

Zmiany mikrostruktury w połączeniach spawanych różnoimiennych materiałów stosowanych w energetyce

Microstructure changes in dissimilar metal joint for power plants

Streszczenie

W pracy przedstawiono zmiany mikrostruktury w połączeniach spawanych materiałów o różnej strukturze krystalicznej. Opisano materiały stosowane do budowy kotłów energetycznych. Omówiono tworzenie się struktury podczas krzepnięcia stali austenitycznych. Zwracając szczególną uwagę na wpływ składu chemicznego na fazy tworzące się bezpośrednio z cieczy oraz na zmiany w mikrostrukturze podczas chłodzenia z temperatury krzepnięcia do temperatury pokojowej. Przedstawiono ponadto wykresy umożliwiające przewidywanie tworzącej się mikrostruktury w spoinie materiałów różnoimiennych w oparciu o skład chemiczny łączonych stali i zastosowanego spoiwa.

Abstract

The work deals with microstructure in welded joints of materials with different crystal structures. The materials used for construction of power plant boilers were investigated. The development of microstructure during solidification of austenitic stainless steels was discussed. In particular, an emphasis was put on the influence of chemical composition on phases forming directly from the liquid state and changes in microstructure occurring during cooling from solidification temperature to room temperature. In addition, diagrams allowing for the prediction of microstructure forming in welded joint between dissimilar materials were presented. The prediction was based on the chemical composition of the welded steels and applied filler metal.

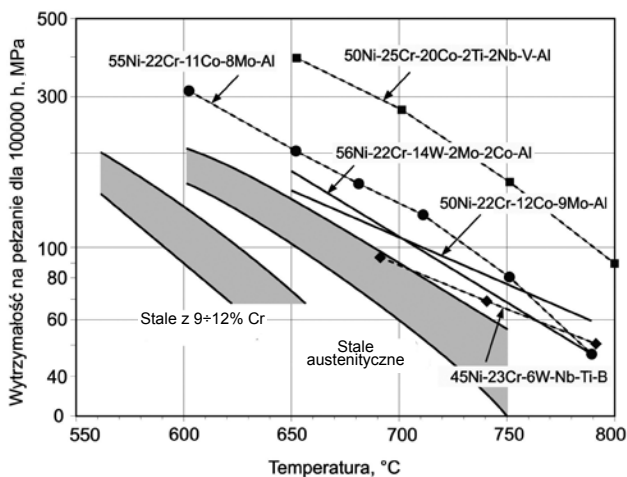
Wstęp

W elektrowniach i elektrociepłowniach możliwość stosowania pary wodnej o wyższej temperaturze i ciśnieniu przekłada się na większą sprawność cieplną, a zatem na tańsze wytwarzanie energii. Zwiększenie temperatury pary z 540 do 650°C oraz jej ciśnienia z 18 do 30 MPa umożliwi 10% wzrost sprawności urządzeń elektroenergetycznych. Temperatura i ciśnienie pary wynikają z wytrzymałości na pełzanie oraz odporności na korozję i utlenianie materiałów stosowanych na najbardziej obciążone elementy kotła [1-6]. Odporność na korozję zapewnia stalom głównie chrom. Dlatego ze wzrostem temperatury pracy elementu stalowego konieczne jest zwiększenie w stali jego zawartości. Wytrzymałość na pełzanie metali zwiększają pierwiastki substytucyjne w roztworze oraz stabilne cząstki innej fazy. Szybkość dyfuzji pierwiastków substytucyjnych jest w austenicie ok. 100 razy mniejsza

niż w ferrycie. Dlatego stale o osnowie austenitycznej mają większą wytrzymałość na pełzanie niż stale ferrytyczne. Ich wadą jest wysoki koszt ze względu na dużą zawartość Ni oraz duży współczynnik rozszerzalności cieplnej i mała przewodność cieplna, a rury kotłowe są wymiennikami ciepła. Elementy kotłów elektroenergetycznych są łączone przez spawanie, a trwałość kotła jest zwykle warunkowana jakością połączeń spawanych [7]. Dlatego podstawową właściwością technologiczną materiałów stosowanych na kotły elektroenergetyczne jest ich spawalność.

Wytrzymałość na pełzanie wybranych stali ferrytycznych i austenitycznych oraz stopów Ni stosowanych na rury kotłowe przedstawiono na rysunku 1 [6]. Widać, że w kotłach elektroenergetycznych stale ferrytyczne mogą być stosowane do temperatury nieprzekraczającej 625°C, a stale austenityczne do temperatury 675°C. Dlatego na elementy kotłów pracujące w temperaturze powyżej 675°C niezbędne są stopy na osnowie Ni. Z badań wynika, że umacniany wydzieleniowo nadstop na osnowie Ni, Inconel 740, może być stosowany do temperatury pary 760°C i ciśnienia 35 MPa [6].

Prof. dr hab. inż. Marek Blicharski – AGH Akademia Górnictwo-Hutnicza.



Rys. 1. Wytrzymałość na pełzanie stali z zawartością 9÷12% Cr, stali austenitycznych i wybranych stopów na osnowie Ni [6]

Fig. 1. Creep strength of steels with 9 to 12% Cr, austenitic stainless steels and some Ni based alloys [6]

Często wymagania stawiane poszczególnym elementom konstrukcji nie są takie same. Na przykład w kotłach elektroenergetycznych rury na wymienniki ciepła pracujące w najwyższej temperaturze i z parą o największym ciśnieniu są wykonywane ze stali odpornych na korozję austenitycznych lub ze stopów na osnowie Ni, a rury eksploatowane w niższej temperaturze – ze stali niskostopowej lub niestopowej. Rury ze stali ferrytycznych są spawane z rurami z materiałów austenitycznych. Ponadto coraz częściej elementy kotłów pracujące w najbardziej agresywnych środowiskach są wykonywane ze stali niestopowej lub niskostopowej, a w celu ochrony przed korozją lub korozjoerozją są powlekane przez napawanie nadstopami na osnowie Ni [8]. Wytwarzanie powłok przez napawanie jest metodą spawania materiałów różnoimiennych. Czas zniszczenia takich połączeń podczas pracy zależy m.in. od warunków pracy, parametrów spawania i rodzaju łączonych materiałów. Ogólnie przyczyną ich zniszczenia jest duża różnica współczynników rozszerzalności cieplnej spowodowana składem chemicznym i mikrostrukturą oraz różnica wytrzymałości na pełzanie łączonych materiałów.

Stale odporne na pełzanie

Stale odporne na pełzanie, ze względu na strukturę, dzieli się zwykle na stale ferrytyczne (martenzytyczne) i stale austenityczne.

Stale ferrytyczne

Stale ferrytyczne charakteryzują się dobrymi wysokotemperaturowymi właściwościami wytrzymałościowymi przy umiarkowanym koszcie – Ich skład chemiczny zmienia się w szerokim zakresie od stali niestopowych do stali zawierających 9÷12% Cr oraz

w mniejszych ilościach wiele innych pierwiastków stopowych, takich jak: Mo, W, V, Nb, Ti, Cu, Co, B i N.

Odporność na korozję i utlenianie w podwyższonej temperaturze zależy głównie od zawartości Cr w stali. Dużą wytrzymałość na pełzanie uzyskuje się natomiast dzięki mikrostrukturze wysoko odpuszczonego martenzytu z równomiernie rozmieszczonymi drobnymi wydzieleniami o dużej gęstości i małej skłonności do koagulacji.

Głównymi stalami stosowanymi od ponad pięćdziesięciu lat na elementy kotłów elektroenergetycznych, których temperatura pracy nie przekracza 565°C, są stale o składzie: 2,25% Cr i 1% Mo (10CrMo9-10) oraz 1,0% Cr i 0,5% Mo (13CrMo4-5). W warunkach wymagających większej odporności na korozję stosowane są stale zawierają 5% Cr lub 9÷12% Cr. Jednak stal wysokochromowa ma mniejszą wytrzymałość na pełzanie i granicę pełzania niż stal niskochromowa [2]. Do stali z dodatkiem Cr i Mo dodawany jest często V, a niekiedy również Nb i Ti. Pierwiastki te tworzą węgliki i węglikoazotki powodujące zwiększenie wytrzymałości na pełzanie.

Stale z dodatkiem 9÷12% Cr

Odporność na pełzanie stali zawierających 9÷12% Cr najbardziej efektywnie zwiększają pierwiastki o dużym powinowactwie do węgla, tj. V, Nb, Mo i W. Pierwiastki te stabilizują ferryt. Dlatego, aby uzyskać w pełni austenityczną mikrostrukturę w temperaturze przemiany, należy zrównoważyć ich ferrytotwórczy wpływ przez dodanie pierwiastków o działaniu przeciwnym, tj. stabilizujących austenit, takich jak: Ni, Mn, Co, Cu lub N. Innymi czynnikami determinującymi skład chemiczny stali zawierających 9÷12% Cr są temperatura M_s i temperatura tworzenia się austenitu (maksymalna temperatura odpuszczania). W przypadku zbyt niskiej temperatury M_s przemiana austenitu nie jest pełna po ochłodzeniu stali do temperatury pokojowej. Natomiast temperatura odpuszczania powinna być wyższa od temperatury, do jakiej stal się nagrzewa podczas eksploatacji.

Stale odporne na korozję

Ze względu na mikrostrukturę wyróżnia się stale odporne na korozję: austenityczne, ferrytyczne, martenzytyczne, ferrytyczno-austenityczne i umacniane wydzieleniowo. Natomiast ze względu na zastosowanie – stale: nierdzewne, żarowytrzymałe (odporne na pełzanie) i żaroodporne. Zawartość węgla w stalach żarowytrzymałych jest, ogólnie biorąc, większa niż w stalach odpornych na korozję, gdyż tworzące się węgliki zwiększają odporność na pełzanie. Jednak w celu zapewnienia odpowiedniej spawalności zawartość węgla nie przekracza zwykle 0,2%. W energetyce stosowane są głównie stale odporne na korozję austenityczne i znacznie rzadziej ferrytyczne.

Dlatego tylko te dwie grupy stali odpornych na korozję zostaną omówione.

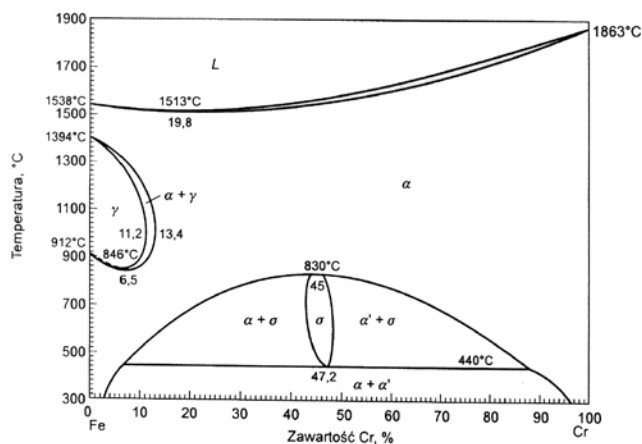
Podstawowym pierwiastkiem stali odpornych na korozję jest chrom, który w obecności tlenu tworzy na powierzchni stali szczelną i niewidoczną warstwę, nazywaną warstwą pasywną, tlenku bogatego w chrom. Warstwa tlenku, oddzielając podłoże od otoczenia, chroni je przed utlenianiem. Ponadto charakteryzuje się zdolnością do odtwarzania w wielu środowiskach. Ze wzrostem zawartości chromu w stali zwiększa się jej odporność na korozję. Dlatego przyjęto, że do stali odpornych na korozję zalicza się stale zawierające co najmniej 10,5% chromu [9].

Przy omawianiu mikrostruktury i przemian fazowych w stali pożyteczne są wykresy fazowe, pozwalające przewidzieć fazy występujące w stali. Przy korzystaniu z nich należy jednak być świadomym tego, że liczba pierwiastków występujących w stali jest zwykle większa niż liczba składników, dla których dotychczas opracowano wykresy fazowe. Ponadto w stalach nie osiąga się stanu równowagi ze względu na powolną kinetykę przemian fazowych, szczególnie w niskiej temperaturze.

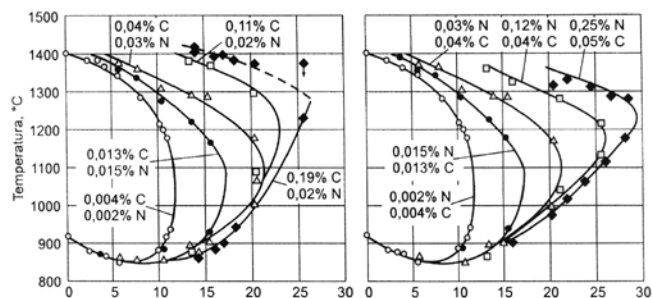
Wykres Fe-Cr

Układ żelazo-chrom należy do typu wykresów z zamkniętym polem austenitu, a zakres austenitu zamyka się przy 11,2 % Cr (rys. 2) [10]. Pierwiastki C, N, Ni, Mn, Cu i Co rozszerzają zakres występowania austenitu do większej zawartości Cr. Szczególnie duży wpływ mają tu węgiel i azot (rys. 3) [11].

W ferrycie chromowym poniżej temperatury 830°C wydziela się krucha faza σ zawierająca ok. 45% Cr (rys. 2). Faza σ , o umownym wzorze FeCr, ma tetragonalną strukturę krystaliczną z 30 atomami na komórkę elementarną i stosunkiem c/a ok. 0,52. Twardość fazy σ w stopach Fe-Cr wynosi ok. 68 HRC. Na wykresie fazowym po obu stronach fazy σ znajdują się szerokie obszary dwufazowe. W stopach Fe-Cr zawierających powyżej 14% Cr, w zakresie temperatury 400÷550°C, tworzy się faza α' o dużej zawartości



Rys. 2. Wykres fazowy Fe-Cr [10]
Fig. 2. The Fe-Cr phase diagram [10]

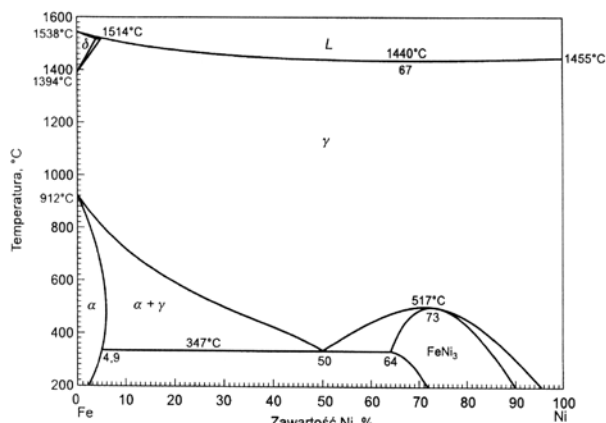


Rys. 3. Wpływ zawartości C i N na zakres występowania austenitu na wykresie fazowym Fe-Cr [11]
Fig. 3. Effect of C and N on gamma Loop in the Fe-Cr alloys [11]

chromu, strukturze krystalicznej RPC i parametrze komórki tylko nieznacznie większym niż parametr komórki osnowy ferrytycznej bogatej w żelazo. Obecność fazy α' w stali powoduje jej kruchość, nazywaną *kruchością 475°C*, ponieważ faza α' wydziela się najszybciej w tej temperaturze.

Wykres Fe-Ni

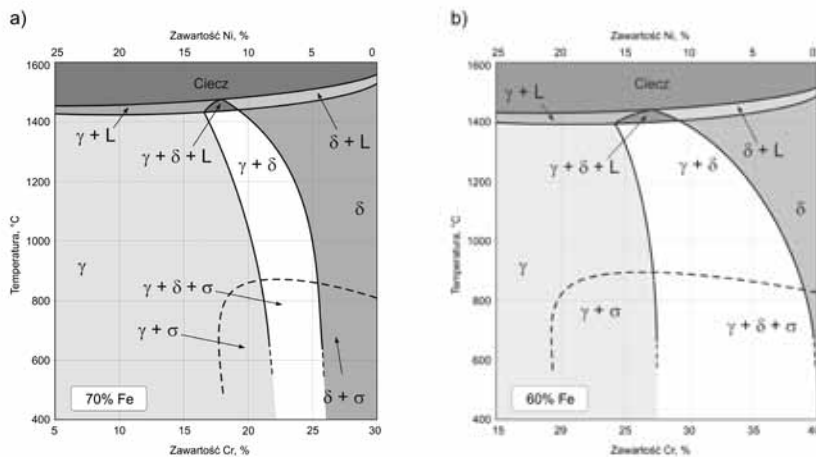
Wykres Fe-Ni jest wykresem z otwartym polem austenitu (rys. 4) [10]. Nikiel bardzo obniża temperaturę A_3 , przy czym zakres dwufazowy $\alpha + \gamma$ jest dość szeroki. Przemiana austenitu w ferryt podczas chłodzenia jest bardzo powolna, dlatego można łatwo uzyskać znaczne przechłodzenie austenitu.



Rys. 4. Wykres fazowy Fe-Ni [10]
Fig. 4. The Fe-Ni phase diagram [10]

Wykres Fe-Cr-Ni

Przekroje pionowe przez wykres potrójny Fe-Cr-Ni dla wybranych zawartości Fe zamieszczono na rysunku 5 [12]. Maksymalna temperatura występowania fazy σ w stopach Fe-Cr-Ni jest wyższa niż w stopach Fe-Cr i wynosi ok. 950÷960°C.



Rys. 5. Przekrój pionowy przez wykres potrójny Fe-Cr-Ni dla: a) 70% Fe, b) 60% Fe [12]
Fig. 5. Vertical selection through the Fe-Cr-Ni ternary system for: a) 70% Fe b) 60% Fe [12]

Pierwiastki stopowe w stalach odpornych na korozję

Chrom jest jedynym pierwiastkiem koniecznym do wytworzenia na stali pasywnej warstwy tlenku Cr_2O_3 . Inne pierwiastki mogą zwiększać efektywność chromu w tworzeniu i utrzymywaniu warstwy pasywnej, ale nie mogą bez chromu zwiększyć jej odporności na korozję. Większa zawartość Cr w stali pogarsza jednak jej właściwości mechaniczne i wytwórcze, w tym spawalność.

Nikiel do stali odpornych na korozję jest dodawany głównie w celu otrzymania mikrostruktury austenitycznej. Zwiększa przyczepność warstwy tlenku Cr_2O_3 do podłoża metalowego i zmniejsza szybkość dyfuzji kationów w warstwie tlenku. Korzystnym efektem dodatku Ni jest zwiększanie odporności na pękanie zarówno stali martenzytycznych, jak i ferrytycznych. Dodatek 2% Ni do stali ferrytycznej o dużej zawartości Cr obniża znacznie temperaturę przejścia stali w stan kruchy. Niestety zmniejsza jednocześnie odporność na pękanie naprężeniowo-korozyjne, której minimum występuje przy zawartości 8÷12% Ni.

Molibden w połączeniu z Cr i N jest bardzo efektywny w stabilizowaniu warstwy pasywnej w obecności chlorków. Szczególnie efektywnie zwiększa odporność na korozję wżerową i szczelinową, a ponadto zwiększa wytrzymałość wysokotemperaturową stali austenitycznych.

Węgiel zwiększa wytrzymałość stali martenzytycznych. Z wyjątkiem tych stali i stali do zastosowań wysokotemperaturowych jest szkodliwy, gdyż zmniejsza ich odporność na korozję międzykrystaliczną. Znacznie zmniejsza też odporność na pękanie stali ferrytycznych.

Azot stabilizuje austenit i umacnia go zarówno roztworowo, jak i wydzieleniowo dzięki tworzeniu azotków. Dlatego, dodając do stali austenitycznych N, można w nich zmniejszyć zawartość Ni i jednocześnie zwiększyć wytrzymałość. Do stali jest dodawany zwykle z molibdenem w celu zwiększenia odporności na korozję

wżerową i szczelinową w roztworach chlorków. Zwiększa spawalność stali dwufazowych (ferrytyczno-austenitycznych, dupleks), ponieważ przyspiesza tworzenie się austenitu. W stalach austenitycznych i dwufazowych jest pożądanym pierwiastkiem stopowym, natomiast w stalach ferrytycznych jest szkodliwy, ponieważ pogarsza ciągliwość i odporność na pękanie. Zwiększa skłonność stali ferrytycznych do korozji międzykrystalicznej, gdyż ze względu na małą rozpuszczalność w ferrycie tworzy azotki chromu na granicach ziarn. W stalach austenitycznych i stalach dupleks problemem może być utrata azotu podczas spawania. W celu zapewnienia wymaganej zawartości azotu w spoinie, podczas

spawania stali dupleks azot może być dodawany do gazu osłonowego.

Tytan i **niob** są pierwiastkami o dużym powinowactwie do węgla i azotu. Do stali odpornych na korozję są dodawane głównie w celu związania C i N w trwałe związki, co eliminuje lub ogranicza skłonność stali do korozji międzykrystalicznej. Stale zawierające Ti i Nb są nazywane stalami stabilizowanymi. Pierwiastki te nie zmieniają istotnie właściwości mechanicznych stali w temperaturze otoczenia, jednak tworząc węglikoazotki, charakteryzujące się dużą stabilnością, zwiększają odporność stali na pełzanie. Jeżeli stal nie zawiera Nb i Ti, to tworzą się tylko duże węgliki $Cr_{23}C_6$, głównie na granicach ziarn austenitu, które jednak w warunkach pełzania szybko koagulują, powodując utratę przez stal odporności na pełzanie i pogorszenie ciągliwości. Rozpuszczalność Nb w austenicie w temperaturze przesycaenia stali, wynoszącej często powyżej 1100°C, jest większa niż Ti. Dlatego w stalach odpornych na pełzanie korzystniejszy jest Nb, który dzięki większej gęstości wydzieleni zwiększa odporność na pełzanie.

Inne pierwiastki. W stalach odpornych na korozję austenitycznych zawartość **manganu** wynosi zwykle 1÷2%, natomiast w stalach ferrytycznych i martenzytycznych poniżej 1%. Mangan zapobiega kruchości na gorąco stali powodowanej przez S, gdyż wiąże S w MnS o wysokiej temperaturze topnienia. W stalach niezawierających Mn siarka z żelazem tworzy niskotopliwe eutektyki. Mn w niskiej temperaturze stabilizuje austenit (zapobiega jego przemianie w martenzyt).

W stalach odpornych na korozję zawartość **krzemu** wynosi 0,3÷0,6%. Pierwiastek ten jest dodawany w celu odtlwienia stali. W przypadku stali odpornych na korozję Al jest rzadko stosowane do tego celu. Krzem w ilości 4÷5% zwiększa odporność na korozję, a do niektórych stali żaroodpornych jest dodawany w ilości 1÷3% w celu zwiększenia odporności na utlenianie. Zmniejsza lepkość ciekłej stali. Dlatego jest niekiedy dodawany do spoiw. Aluminium i krzem zwiększają znacznie żaroodporność stali, jednak ich dodatki

zwykle nie przekraczają 2% ze względu na obniżanie ciągliwości i podatności na kształtowanie.

Korzystnym pierwiastkiem stali austenitycznych odpornych na pełzanie jest bor, który hamuje wydzielenie węgliku $M_{23}C_6$ i fazy σ na granicach ziarn i w ten sposób zapobiega przedwczesnemu tworzeniu się pęknięć na granicach ziarn podczas pełzania. Ponadto bor rozpuszcza się w węgliku $M_{23}C_6$, zastępując atomy węgla, i powoduje jego stabilizację.

Zagrożenia dla stali odpornych na korozję

Największe zagrożenie dla stali odpornych na korozję stanowią następujące rodzaje korozji:

- wżerowa,
- szczelinowa,
- międzykrystaliczna,
- naprężeniowa (pękanie naprężeniowo-korozyjne),
- korozjo-erozja.

Korozja wżerowa jest zlokalizowanym ogniskiem korozyjnym powodującym penetrację stali odpornej na korozję przy bardzo małej utracie ogólnej masy i jest związana z przerwaniem pasywnej warstwy tlenku. Wżery tworzą się najczęściej na cząstkach innej fazy, wtrąceniach, granicach ziarn lub w miejscach uszkodzeń powierzchni. Po utworzeniu się wżeru jego środowisko staje się z czasem coraz bardziej agresywne chemicznie.

Odporność na korozję wżerową zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości Cr, Mo, W i N w osnowie stali. Zależność empiryczna określająca liczbowo odporność stali na korozję wżerową ma postać:

$$\text{Równoważnik odporności na korozję wżerową} = \% \text{ Cr} + 3,3 [\% \text{ Mo} + 0,5 (\% \text{ W})] + 16 (\% \text{ N})$$

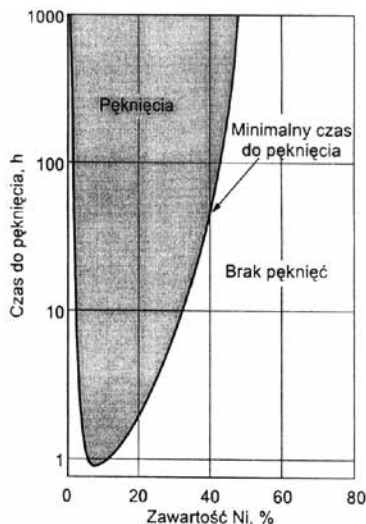
Korozja szczelinowa. Jakakolwiek szczelina, np. tworząca się w miejscu styku połączonych części metalowych, pod uszczelką lub osadem, ogranicza dostęp tlenu, co sprzyja powstawaniu korozji.

Korozja międzykrystaliczna następuje wzdłuż granic ziarn stali odpornych na korozję. Na ten rodzaj korozji narażone są stale ferrytyczne i austenityczne, natomiast stale ferrytyczno-austenityczne są na ten rodzaj korozji odporne.

Pękanie naprężeniowo-korozyjne występuje wówczas, gdy są spełnione jednocześnie następujące warunki:

- stal jest podatna na tego rodzaju korozję,
- występują naprężenia rozciągające,
- otoczenie jest agresywne.

Często korozja naprężeniowa występuje pod wpływem naprężeń własnych tworzących się podczas wytwarzania konstrukcji lub podczas cykli cieplnych. Rozwojowi korozji sprzyja również środowisko chlorków, nawet przy ich niskim stężeniu. Stale ferrytyczne odporne na korozję i ferrytyczno-austenityczne nie są podatne (są nawet bardzo odporne) na pękanie



Rys. 6. Wpływ zawartości Ni na podatność stali austenitycznych na pękanie naprężeniowo-korozyjne [13]

Fig. 6. Influence of Ni on the austenitic stainless steels to stress-corrosion cracking sensitivity [13]

naprężeniowo-korozyjne. Wszystkie gatunki austenityczne, a szczególnie zawierające ok. 8% Ni, są podatne na korozję naprężeniową (rys. 6) [13]. Większość stali martenzytycznych i umacnianych wydzieleniowo również wykazuje małą odporność na korozję naprężeniową.

Korozjo-erozja. Korozja metali ulega przyspieszeniu, jeżeli ochronna warstwa tlenku jest usuwana z powierzchni wyrobu przez ścieranie. Ten rodzaj korozji ma szczególnie istotne znaczenie wówczas, gdy grubość warstwy tlenku jest czynnikiem określającym odporność korozyjną stali.

Uczulenie

Określenie *uczulenie* dotyczy stanu mikrostruktury stali odpornej na korozję, w którym strefy wokół granic ziarn są względem wnętrza zubożone w Cr w roztworze. Przyczyną zubożenia są wydzielenia węglików $Cr_{23}C_6$, a w przypadku stali ferrytycznych również azotków. Głównymi miejscami zarodkowania wydzieleni są granice ziarn. Ze względu na znacznie mniejszą szybkość dyfuzji Cr niż pierwiastków międzywęzłowych, chrom do wydzieleni dyfunduje tylko z obszarów bezpośrednio przyległych do granic ziarn, natomiast C i N również z wnętrza ziarn. Wydzielanie prowadzi zatem do znacznego zubożenia obszarów wokół granic ziarn w Cr, a mniejsza zawartość Cr w roztworze oznacza mniejszą odporność na korozję. Wówczas obszary granic ziarn są miejscami anodowymi względem wnętrza ziarn. Ponieważ obszary anodowe stanowią mały ułamek obszaru powierzchni wyrobu, to szybkość korozji międzykrystalicznej jest duża.

Między uczuleniem na korozję międzykrystaliczną stali ferrytycznych i stali austenitycznych są spore różnice:

- Rozpuszczalność azotu w austenicie jest na tyle duża, że tworzenie się azotków chromu nie jest istotną przyczyną korozji międzykrystalicznej w stalach austenitycznych, chociaż jest istotną przyczyną w stalach ferrytycznych.

- Rozpuszczalność węgla w ferrycie jest znacznie mniejsza niż w austenicie, a szybkość dyfuzji węgla i chromu w ferrycie jest dużo większa niż w austenicie.

Różnice te powodują, że odporność na korozję stali austenitycznych i ferrytycznych jest odmienna. Uczulenie stali austenitycznej występuje w zakresie temperatury 480÷815°C podczas ich wytrzymywania po przesycaniu lub podczas powolnego chłodzenia w tym zakresie temperatury. W typowych stalach ferrytycznych zjawisko to występuje, jeżeli stal jest nagrzana powyżej temperatury 900°C, a następnie ochłodzona, bo wtedy nawet podczas chłodzenia w wodzie następuje wydzielanie węglików chromu na granicach ziarn i zubożenie obszarów wokół granic ziarn w chrom.

Mikrostruktura stali o dużej skłonności do korozji międzykrystalicznej tworzy się szczególnie często podczas spawania stali. Zdarza się to w strefie wpływu ciepła, a szerokość obszaru zagrożonego zwiększa się wraz z ilością ciepła dostarczanego podczas spawania na jednostkę długości spoiny. Tworzeniu się tej strefy podczas spawania w stalach austenitycznych odpornych na korozję można zapobiegać w następujący sposób:

- stosując przesycanie po spawaniu z temperatury 1000÷1100°C,
- zmniejszając zawartość C w stali do poniżej 0,03%,
- stosując stale stabilizowane (dodatek Ti i Nb).

Ze względu na szybką dyfuzję Cr w ferrycie wytrzymywanie stali ferrytycznej w temperaturze 650÷850°C przez 10÷60 min prowadzi nie tylko do związania węgla w węgliki $M_{23}C_6$, ale również do usunięcia stref zubożonych w Cr wokół granic ziarn w wyniku dyfuzji do nich atomów Cr z wnętrza ziarn. Dlatego wyżarzona stal ferrytyczna nie jest podatna na korozję międzykrystaliczną. Dodatek Ti i Nb do stali ferrytycznych również zapobiega korozji międzykrystalicznej. Innym rozwiązaniem jest ograniczenie zawartości C – do poniżej 0,002%.

W strefie wpływu ciepła stali austenitycznej występuje niekiedy szczególny rodzaj korozji wzdłuż granic ziarn nazywany *atakami na linii noża* (ang. *knife-line attack*) [14]. Od korozji międzykrystalicznej w strefie wpływu ciepła różni się tym, że dotyczy tylko wąskiego obszaru strefy wpływu ciepła w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni wtopienia oraz tym, że występuje tylko w stalach stabilizowanych.

Przyczyny występowania tego zjawiska są złożone. Podczas spawania obszar strefy wpływu ciepła bezpośrednio sąsiadujący z powierzchnią wtopienia nagrzewa się do temperatury bliskiej temperatury topnienia, a ze względu na duży gradient temperatury jest po spawaniu szybko chłodzony. Temperatura nagrzewania jest zatem wyższa niż temperatura rozpuszczania węglików MC, czas przebywania w wysokiej temperaturze jest wystarczający do ich rozpuszczenia, a szybkość chłodzenia na tyle duża, że węgliki nie wydzielają się podczas chłodzenia po spawaniu. Podgrzanie stali po spawaniu do temperatury 600÷850°C prowadzi do wydzielania się w obszarze przesyconym węglików $M_{23}C_6$ na granicach ziarn

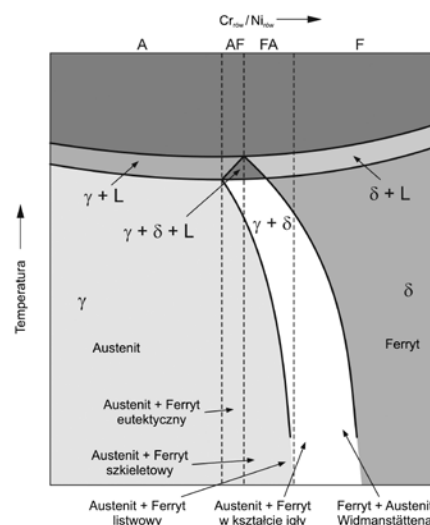
i utworzenia wokół granic stref zubożonych w Cr, a zatem do zwiększenia podatności na korozję. Ze względu na małą przewodność cieplną stali austenitycznych szerokość obszarów, w których podczas spawania następuje rozpuszczenie węglików MC, jest mała. Dlatego szerokość obszaru, w którym podczas podgrzewania wydzielają się węgliki $M_{23}C_6$ na granicach ziarn i tworzą się wokół granic ziarn strefy zubożone w Cr, jest również wąska. Stąd nazwa *atak na linii noża*. Struktura podatna na to zjawisko może się również utworzyć w spoinie wielościęgowej podczas wykonywania następnego ścięgu.

Tworzeniu się takiej mikrostruktury zapobiega się, stosując po spawaniu wyżarzanie prowadzące do związania węgla w węgliki MC (nagrzewanie do temperatury 1000÷1100°C) oraz stosując stale o małej zawartości C, a także przez dobór odpowiednich parametrów spawania lub dodatek pierwiastków ziem rzadkich.

Mikrostruktura spoin stali odpornych na korozję

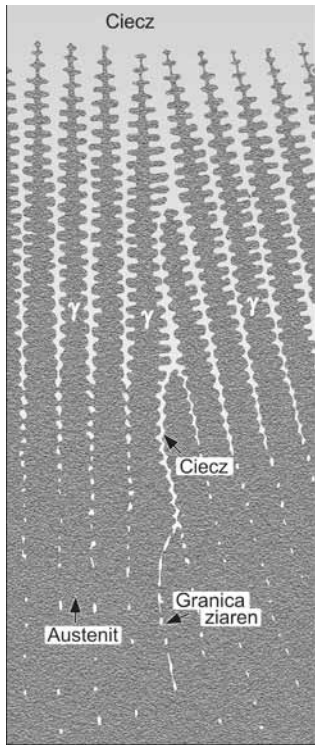
Stale austenityczne

W spoinach stali austenitycznych bezpośrednio po zakrzepnięciu można wyróżnić cztery podstawowe rodzaje mikrostruktur: austenityczną A, austenityczno-ferrytyczną AF, ferrytyczno-austenityczną FA i ferrytyczną F (rys. 7) [12]. W stalach o małej wartości ilorazu Cr_{row} / Ni_{row} struktura austenityczna powstaje bezpośrednio z cieczy (rys. 8) [12]. Cechą charakterystyczną spoiny z takiej stali jest struktura dendrytyczno-komórkowa. Ze względu na małą szybkość dyfuzji pierwiastków w austenicie tworząca się podczas krzepnięcia segregacja dendrytyczna utrzymuje się do temperatury pokojowej.



Rys. 7. Zależność tworzącej się mikrostruktury podczas krzepnięcia stali austenitycznej od wartości ilorazu Cr_{row} / Ni_{row} [12]

Fig. 7. Dependence of microstructures forming during solidification of austenitic stainless steel to the value of the quotient Cr_{row} / Ni_{row} [12]

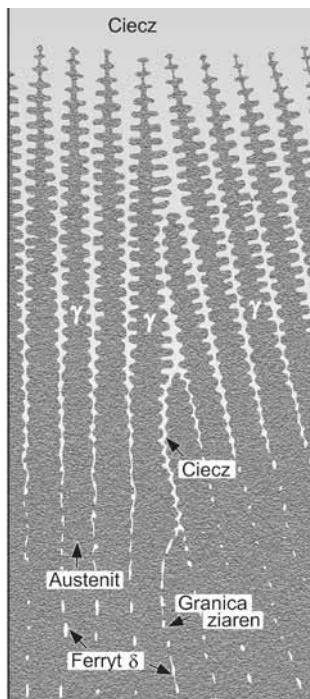


Rys. 8. Tworząca się podczas krzepnięcia mikrostruktura austenityczna przy małej wartości ilorazu $Cr_{r\acute{o}w}/Ni_{r\acute{o}w}$ [12]

Fig. 8. Forming the austenitic microstructure during solidification, when the ratio $Cr_{r\acute{o}w}/Ni_{r\acute{o}w}$ is low [12]

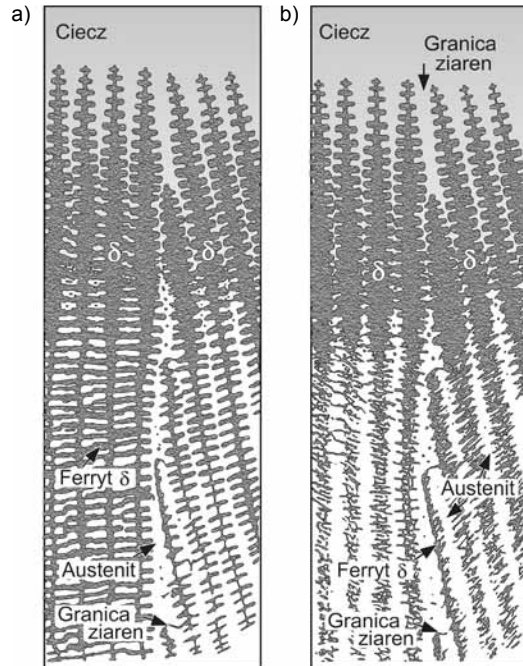
Podczas krzepnięcia spoiwa o strukturze austenityczno-ferrytycznej bezpośrednio po zakrzepnięciu z cieczy początkowo tworzą się dendryty lub komórki austenitu, a dopiero po wzbogaceniu cieczy w Cr i Mo, w wyniku segregacji dendrytycznej, na granicach dendrytów z cieczy tworzy się ferryt (rys. 9) [12].

Krzepnięcie spoiwa, gdy jej struktura bezpośrednio po zakrzepnięciu jest ferrytyczno-austenityczna, rozpoczyna tworzenie się dendrytów ferrytu, a dopiero pod koniec krzepnięcia w przestrzeniach międzydendrytycznych powstaje z cieczy austenit (rys. 10) [12]. Ilość tworzącego się austenitu zależy od wartości ilorazu



Rys. 9. Mikrostruktura strefy przetopionej, gdy z cieczy tworzy się austenit, a w końcowym etapie krzepnięcia ferryt dendrytami austenitu [12]

Fig. 9. Microstructure of the melted zone where from the liquid is austenite formed, and in the final stage of the coagulation ferrite dendrites [12]



Rys. 10. Mikrostruktury spoin, gdy pierwszą tworzącą się fazą z cieczy jest ferryt, a następnie austenit: a) ferryt szkieletowy, b) ferryt listwowy [12]

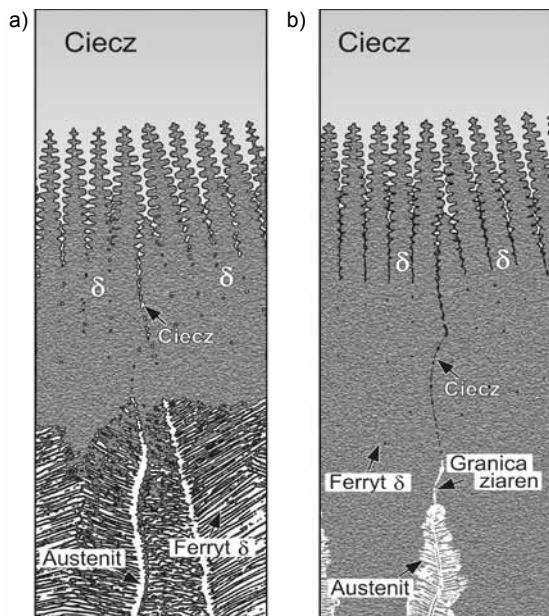
Fig. 10. Microstructures of welds, when the first phase of forming from the liquid is ferrite, than austenite: a) skeletal, b) lathy ferrite [12]

$Cr_{r\acute{o}w}/Ni_{r\acute{o}w}$ i warunków krzepnięcia. Z obniżaniem temperatury już w stanie stałym ferryt utworzony podczas krzepnięcia stali austenitycznej staje się coraz bardziej niestabilny i zaczyna się przemieniać w austenit. Dlatego wraz z obniżaniem się temperatury ilość austenitu zwiększa się kosztem ferrytu. Chłodzenie z umiarkowaną szybkością spoiwa o małej wartości ilorazu $Cr_{r\acute{o}w}/Ni_{r\acute{o}w}$ prowadzi do powstania w mikrostrukturze ferrytu szkieletowego (rys. 10a). Przy dużej szybkości chłodzenia i większej wartości ilorazu $Cr_{r\acute{o}w}/Ni_{r\acute{o}w}$ w spoinie tworzy się struktura z ferrytem listwowym (rys. 10b).

Jeżeli podczas krzepnięcia spoiwa tworzy się tylko ferryt (duża wartość ilorazu $Cr_{r\acute{o}w}/Ni_{r\acute{o}w}$), to ze względu na dużą szybkość dyfuzji pierwiastków w ferrycie jego skład chemiczny zostaje ujednorodniony nawet przy szybkości, z jaką stygnie spoina (wyeliminowana zostaje segregacja dendrytyczna). Podczas chłodzenia już w stanie stałym na granicach dendrytów ferrytu tworzy się austenit, a w jeszcze niższej temperaturze, ze względu na przesylenie i ograniczoną dyfuzję od austenitu utworzonego na granicach dendrytów ferrytu rosną równoległe listwy austenitu. Tworzące się mikrostruktury są nazywane ferrytem iglastym (rys. 11a) lub austenitem Widmannstättena (rys. 11b) [12].

W przypadku spoiw austenitycznych podczas krzepnięcia bardzo rzadko tworzy się tylko ferryt. Ze względu na skład chemiczny większości spoiw austenitycznych podczas krzepnięcia spoiwa tworzy się natomiast mikrostruktura ferrytyczno-austenityczna. Liczba ferrytu dla spoiw austenitycznych wynosi zwykle 5÷20 FN.

Mikrostruktura strefy wpływu ciepła jest w stalach austenitycznych zależna od składu chemicznego



Rys. 11. Tworzenie się mikrostruktury spoiny, gdy z cieczy powstaje tylko ferryt, a dopiero w stanie stałym część ferrytu przemienia się w austenit: a) ferryt w kształcie igły, b) austenit Widmannstättena [12]
Fig. 11. The formation of the microstructure of the weld, where from the liquid is formed ferrite only, and in the solid state the ferrite into austenite is transformed: a) the needle-shaped ferrite, b) Widmannstättén austenite [12]

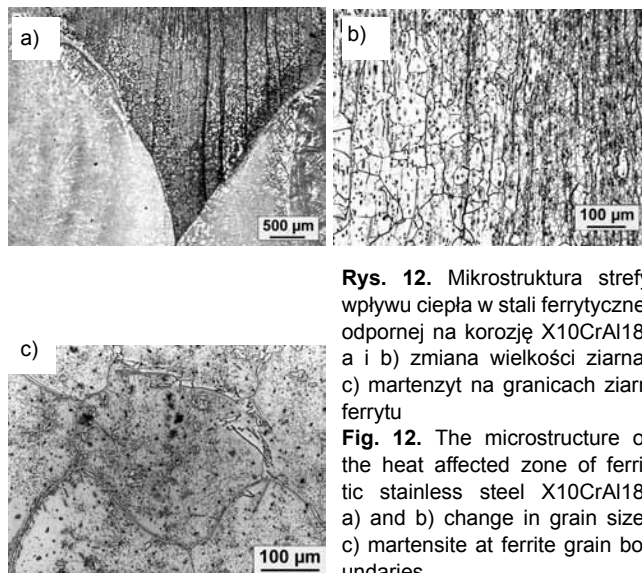
i mikrostruktury materiału spawanego. Zmiany strukturalne w strefie wpływu ciepła polegają na rozroście ziarna, tworzeniu się ferrytu i wydzieleń oraz tworzeniu się nadtopień na granicach ziarn austenitu.

Tworzenie się fazy σ w stalach austenitycznych przyspiesza znacznie ferryt, a także pierwiastki Mo, Nb, Si, W, V, Ti i Zr, natomiast C i N opóźniają zwiększanie się jej objętości.

Stale ferrytyczne

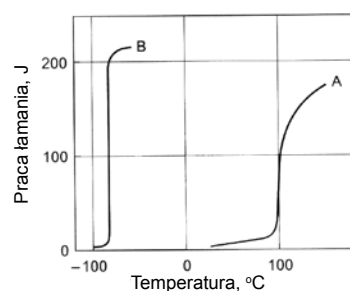
Tworzenie się w spoinie lub w strefie wpływu ciepła austenitu na granicach ziarn ferrytu podczas chłodzenia po spawaniu prowadzi do tego, że mikrostruktura w temperaturze otoczenia składa się z ferrytu, martenzytu na granicach ziarn ferrytu oraz wydzieleń węglikoazotków $M_{23}(C,N)_6$ lub azotków chromu Cr_2N zarówno na granicach ziarn, jak i w ich wnętrzu (rys. 12). Wokół granic ziarn tworzą się natomiast szerokie strefy wolne od wydzieleń. Przyczyną ich tworzenia jest oddyfundowanie C i N do wydzieleń tworzących się na granicach ziarn oraz do austenitu, gdyż rozpuszczalność tych pierwiastków jest w austenicie dużo większa niż w ferrycie, a ponadto ich szybkość dyfuzji w ferrycie jest duża.

Do stali ferrytycznych nie dodaje się zwykle niklu i miedzi, chociaż Ni znacznie zwiększa ich odporność na pękanie. Molibden, tytan i niob sprzyjają występowaniu kruchości 475°C. Wzrost zawartości węgla, azotu i tlenu w ferrytycznej stali odpornej na korozję intensyfikuje kruchość (rys. 13) [4], natomiast Ti i Nb ją zmniejszają.



Rys. 12. Mikrostruktura strefy wpływu ciepła w stali ferrytycznej odpornej na korozję X10CrAl18: a i b) zmiana wielkości ziarna, c) martenzyt na granicach ziarn ferrytu

Fig. 12. The microstructure of the heat affected zone of ferritic stainless steel X10CrAl18: a) and b) change in grain size, c) martensite at ferrite grain boundaries



Skład chemiczny stali, %

	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	N
A	0,019	0,49	0,84	0,006	0,010	21,22	0,02	2,02	0,038
B	0,004	0,01	0,01	0,006	0,007	20,32	0,01	2,10	0,004

Rys. 13. Wpływ czystości na temperaturę przejścia w stan kruchości stali ferrytycznych [14]

Fig. 13. Effect of purity on the ductile-brittle transition temperature of ferritic steels [14]

Strefy w spoinie

Spoiny pomiędzy różnoimiennymi stopami składają się z czterech stref mikrostrukturalnych (rys. 14). W strefie przetopionej występuje podczas spawania wyraźny przepływ cieczy wymuszony działaniem sił [14]:

- wyporu hydrostatycznego (różnicami w gęstości – ze wzrostem temperatury gęstość maleje);
- siły pochodzącej od naprężenia stycznego indukowanego gradientem napięcia powierzchniowego



Rys. 14. Strefy w spoinie materiałów różnoimiennych
Fig. 14. Zones in the dissimilar welds

na powierzchni jeziorka spawalniczego. W przypadku materiałów niezawierających składników powierzchniowo aktywnych napięcie powierzchniowe ciekłego metalu maleje ze wzrostem temperatury. Konwekcja powodowana napięciem powierzchniowym jest również nazywana konwekcją termokapilarną lub konwekcją Marangoniego;

- siły pochodzącej od spowodowanego łukiem plazmy naprężenia stycznego działającego na powierzchni jeziorka;
- siły Lorentza.

Skład chemiczny strefy przetopionej ze względu na intensywne mieszanie materiału w stanie ciekłym jest makroskopowo jednorodny. We wnętrzu strefy przetopionej występuje warstwa graniczna, w której wymieszanie materiału nie jest całkowite. Warstwa ta jest nazywana strefą częściowego wymieszania. W większości warunków spawania szerokość strefy częściowego wymieszania jest wąska (< 100 μm). W przypadku dużej szybkości dostarczania spoiwa szerokość tej strefy może wynosić nawet 3 mm. Skład chemiczny strefy częściowego wymieszania zmienia się od składu warstwy przetopionej do składu materiału łączonego lub podłoża. Do strefy częściowego wymieszania przylega obszar, którego temperatura podczas spawania zmienia się od temperatury likwidusu do temperatury solidusu materiału spawanego. Obszar ten jest nazywany strefą częściowo przetopioną. Ilość cieczy tworzącej się w tej strefie podczas spawania maleje w miarę oddalania się od granicy ze strefą materiału częściowego wymieszania. Skład chemiczny w tej strefie nie zmienia się i jest taki sam jak materiału spawanego. Zwykle w tym obszarze stopienia ulegają fazy wtórne. Następną strefą jest strefa wpływu ciepła obejmująca obszar materiału spawanego, w którym podczas spawania następuje wzrost temperatury aż do temperatury solidusu materiału rodzimego.

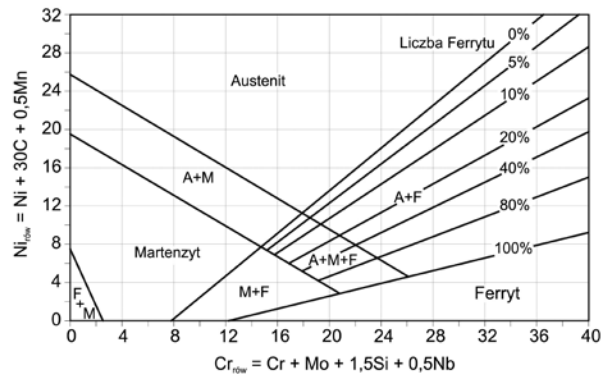
Przewidywanie mikrostruktury spoin

Wiele badań poświęcono opracowaniu wykresów i równań umożliwiających przewidywanie mikrostruktury spoiny na podstawie jej składu chemicznego. W wykresach tego typu wpływ pierwiastków ferrytotwórczych jest zwykle ujęty w wyrażeniu na równoważnik Cr, a austenitotwórczych w wyrażeniu na równoważnik Ni. Wykresy przedstawiają obszary występowania poszczególnych mikrostruktur we współrzędnych: równoważnik Cr na osi odciętych i równoważnik Ni na osi rzędnych. W wersji wykresu opracowanej przez Schaefflera w 1949 r. (rys. 15) [15] wyrażenia na równoważniki Cr i Ni są następujące:

$$Cr_{\text{rów.}} = Cr + Mo + 1,5 Si + 0,5 Nb$$

$$Ni_{\text{rów.}} = Ni + 30 C + 0,5 Mn$$

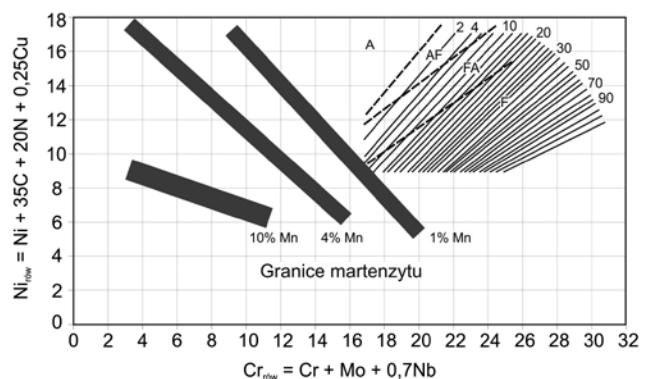
Liczby w równaniach oznaczają zawartości pierwiastków w procentach masy.



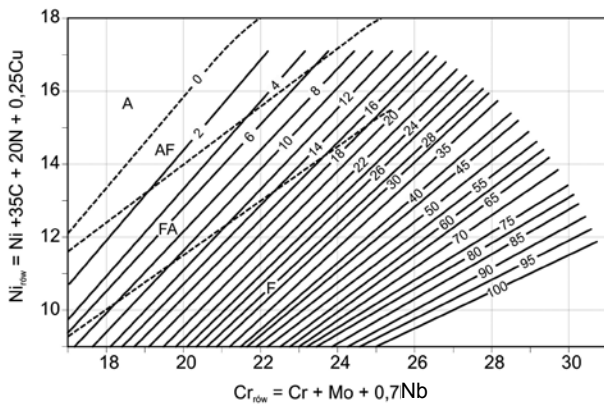
Rys. 15. Wykres Schaefflera [15]
Fig. 15. The Schaeffler diagram [15]

Podstawową wadą wykresu Schaefflera jest to, że nie uwzględniono w nim N_x , który jest pierwiastkiem mocno stabilizującym austenit kosztem ferrytu, a obecnie w wielu stalach jest on pierwiastkiem stopowym. Ponadto uwzględnienie Mn nie jest właściwe, gdyż mangan nie sprzyja wysokotemperaturowemu tworzeniu austenitu kosztem ferrytu, tak jak uwzględniono to na wykresie. Stabilizuje natomiast austenit w niskiej temperaturze przy jego przemianie w martenzyt (rys. 16) [16]. Innym utrudnieniem jest to, że wykres Schaefflera umożliwia określenie ułamka objętości ferrytu w spoinie, natomiast obecnie ilość ferrytu w spoinie jest określana liczbą ferrytu FN (ang. *ferrite number*), którą wyznacza się z pomiarów magnetycznych. Liczba ferrytu nie jest identyczna z ułamkiem objętości ferrytu w stali.

Wspomniane wyżej niedogodności wykresu Schaefflera uwzględniono przy opracowaniu wykresu WRC-1992 (rys. 17) [17]. Wykres Schaefflera obejmuje zakres $Cr_{\text{rów.}}$ od 0 do 40 i $Ni_{\text{rów.}}$ od 0 do 32, natomiast wykres WRC-1992 jest ograniczony do zakresu $Cr_{\text{rów.}}$ od 17 do 31 i $Ni_{\text{rów.}}$ od 9 do 17. Jednak do analizy mikrostruktury spoiny w połączeniach spawanych stali o równoważnikach spoza podanego powyżej zakresu wykres WRC-1992 można rozszerzyć. Obliczenia rozcieńczenia spoiwa przez materiał lub materiały łączone oparte są wówczas na liniowej kombinacji składów, a wydłużenie osi układu do zera umożliwia



Rys. 16. Wykres WRC-1992 z granicami tworzenia martenzytu dla 1, 4 i 10% Mn [16]
Fig. 16. The WRC-1992 diagram with the martensite boundaries for 1, 4, and 10% Mn [16]



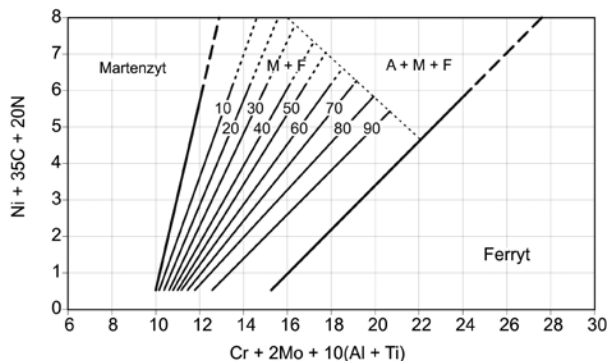
Rys. 17. Wykres WRC-1992 z naniesionymi obszarami faz tworzących się podczas krzepnięcia spoiwy [17]

Fig. 17. The WRC-1992 diagram with marked areas of the phases formed during solidification of the weld [17]

wizualizację koncepcji poszerzenia wykresu. Postępowanie przy analizie jest takie samo jak w przypadku zastosowania wykresu Schaefflera. Przewidywanie liczby ferrytu spoiwy z jej składu chemicznego z wykorzystaniem wykresu WRC-1992 jest dokładniejsze, ale tylko wówczas, gdy jej skład chemiczny mieści się w zakresie równoważników $Cr_{row} - 17 \div 31$ i $Ni_{row} - 9 \div 17$. Dokładniejsze niż wykres Schaefflera określenie składu fazowego spoiwy o strukturze ferrytyczno-martensytycznej umożliwi wykres Balmfortha obejmujący większość stali ferrytycznych i martensytycznych (rys. 18) [18].

Mikrostruktura spoin materiałów różnoimiennych

Podczas eksploatacji zniszczenie połączeń spawanych materiałów różnoimiennych następuje zwykle wcześniej, niż wynosi trwałość zmęczeniowa materiałów łączonych. Przyczyną zniszczenia są występujące



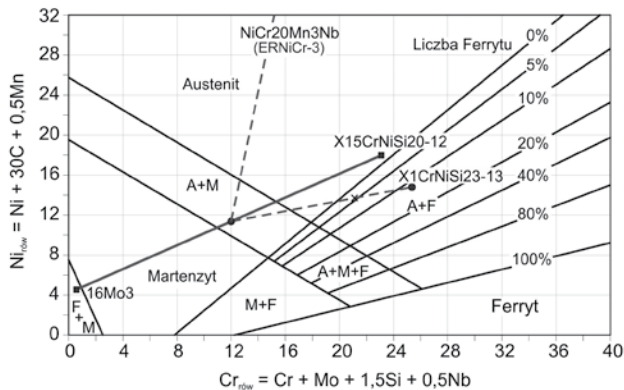
Rys. 18. Wykres Balmfortha dla stali ferrytycznych i martensytycznych odpornych na korozję; wykres opracowano dla zakresu składu chemicznego: 11÷30% Cr; 0,3÷1% Si; 0,3÷1,8% Mn; 0÷0,3% Al; 0,1÷3% Ni; 0,07÷0,2% C; 0÷0,2% Mo; 0÷0,5% Ti i 0÷0,25% N [18]

Fig. 18. The Balmforth diagram for ferritic and martensitic steels, the diagram developed for a chemical composition range: 11÷30% Cr, 0.3÷1% Si, 0.3÷1.8% Mn, 0 to 0.3% Al; 0.1 to 3% Ni, 0.07÷0.2% C, 0 to 0.2% Mo, 0 to 0.5% Ti and 0 to 0.25% N [18]

w spoinach strome gradienty składu chemicznego i mikrostruktury, a ponadto duże różnice współczynników rozszerzalności cieplnej różnoimiennych materiałów. Niekorzystny wpływ mają również węgliki tworzące się w strefie częściowego wymieszania, sprzyjające zarodkowaniu porów podczas pełzania, oraz, w przypadku gdy jednym z materiałów łączonych jest stal ferrytyczna, jej szybkie utlenianie.

Przy łączeniu przez spawanie stali odpornej na korozję ze stalą niestopową lub niskostopową podstawowe znaczenie ma mikrostruktura warstwy graniowej (pierwszego ściegu). W zależności od składu chemicznego łączonych materiałów i spoiwa oraz warunków spawania jej mikrostruktura może być całkowicie martensytyczna, austenityczna lub może składać się z austenitu, ferrytu i martensytu. Ponadto w strefie częściowego wymieszania następuje zmiana składu chemicznego od składu materiału spawanego do składu spoiwy. Właściwości i mikrostruktura tego wąskiego obszaru są zasadniczo odmienne od obszarów sąsiednich. Mikrostruktura strefy częściowego wymieszania ma duże znaczenie, gdyż rozcieńczenie spoiwa przez materiał łączony jest w niej największe. Zwykle pożądanym jest taki dobór spoiwa, aby mikrostruktura warstwy graniowej przy łączeniu stali austenitycznej ze stalą kotłową była austenityczna z małą ilością ferrytu. W przypadku takiej mikrostruktury tworzenie się pęknięć krystalizacyjnych jest mało prawdopodobne. Ponadto spoiwo o takiej mikrostrukturze ma znaczną ciągliwość.

Do przewidywania mikrostruktury strefy przetopionej i strefy częściowego wymieszania w połączeniach różnoimiennych metali stosowany jest także wykres Schaefflera i jego modyfikacje, np. WRC-1992. Jako przykład może posłużyć analiza mikrostruktury połączenia stali niskostopowej 16Mo3 ze stalą X15CrNiSi20-12 przy zastosowaniu spoiwa ze stali X1CrNiSi23-13 (LNT309LSi) lub stopu NiCr20Mn3Nb (ERNiCr-3). Analizę przeprowadzono na podstawie wykresu Schaefflera (rys. 19). Punkt w połowie odcinka linii łączącej punkty odpowiadające łączonym przez spawanie stalom odpowiada równemu udziałowi poszczególnych stali w spoinie (równemu rozcieńczeniu). Punkt ten można przyjąć za skład syntetyczny materiałów łączonych. Skład chemiczny ściegu graniowego znajduje się na linii przerywanej łączącej ten punkt z punktem odpowiadającym składowi spoiwa. Jeżeli przyjmie się, że łączny udział materiałów łączonych (rozcieńczenie) w pierwszym ściegu wynosi 30%, to jego skład znajduje się na linii przerywanej w punkcie odpowiadającym 30% jej długości od punktu odpowiadającego składowi spoiwa. Mikrostruktura ściegu graniowego jest w przypadku spoiwa X1CrNiSi23-13 austenityczna z ok. 5% ferrytu. Z analizy wynika, że w przypadku tego spoiwa i przy typowych rozcieńczeniach spoiwy przez materiały spawane mikrostruktura spoiwy jest austenityczna z pewną ilością ferrytu. Taka mikrostruktura jest zwykle odporna na tworzenie się pęknięć krystalizacyjnych.



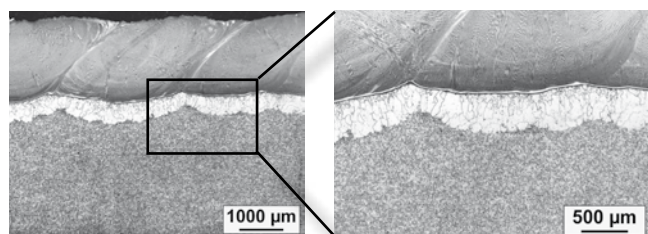
Rys. 19. Analiza mikrostruktury tworzącej się w spoinach stali różniamiennych wg wykresu Schaefflera

Fig. 19. Prediction of the microstructure formed in the joints of dissimilar steels based on the Schaeffler diagram

Stosując takie samo postępowanie do przewidywania mikrostruktury połączenia stali 16Mo3 ze stałą X15CrNiSi20-12 wykonanego spoiwem stopu NiCr20Mn3Nb wynika, że mikrostruktura warstwy granicznej jest całkowicie austenityczna.

W stalach mikrostruktura strefy częściowego wymieszania znacznie różni się zarówno od mikrostruktury strefy wpływu ciepła, jak i od mikrostruktury wnętrza spoiny. Zgodnie z wykresem Schaefflera w połączeniu spawanym niskostopowej stali ferrytycznej z materiałem austenitycznym w strefie częściowego wymieszania występuje ferryt, martenzyt i austenit. Jeżeli spoiwem był stop na podstawie Ni, to szerokość warstwy martenzytycznej była mała. Szerokość warstwy martenzytycznej, gdy spoiwem była stal X1CrNi23-13, wynosiła 30÷37 µm, a gdy Inconel 625 – tylko 1÷3 µm [8].

Gradienty stężeń w strefie częściowego wymieszania oraz duża szybkość dyfuzji C i dużo większa rozpuszczalność C w austenicie niż w ferrycie prowadzą do dużych zmian jej mikrostruktury podczas obróbki cieplnej po spawaniu i podczas eksploatacji. W stalach kotłowych stężenie C jest większe niż w materiałach austenitycznych. Ponadto chrom zmniejsza potencjał chemiczny C, a zarówno stale austenityczne odporne na korozję, jak i nadstopy na podstawie Ni zawierają więcej Cr niż stale ferrytyczne kotłowe. Nie bez znaczenia jest też to, że szybkość dyfuzji C w ferrycie jest znacznie większa niż w austenicie, a rozpuszczalność mniejsza. Dlatego podczas spawania, obróbki cieplnej po spawaniu i eksploatacji, węgiel dyfunduje



Rys. 20. Strefa o dużym ziarnie ferrytu utworzona w stali P235GH napawanej Inconelem 625 i wyżarzanej w 750°C przez 10 h

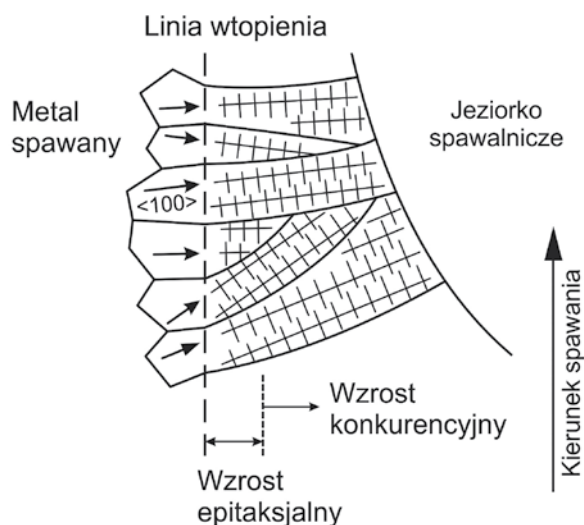
Fig. 20. The zone of large ferrite grains formed in the steel P235GH pad welded by Inconel 625 and annealed at 750°C for 10 h

ze stali ferrytycznej do materiału austenitycznego, tj. ze strefy wpływu ciepła do strefy częściowego wymieszania. Prowadzi to do utworzenia strefy odwęglonej po stronie ferrytu, cechującej się małą wytrzymałością i twardością, a w strefie częściowego wymieszania może się tworzyć wąski obszar martenzytyczny o dużej twardości (skłonny do tworzenia pęknięć wodnorodowych) (rys. 20).

Granice II typu

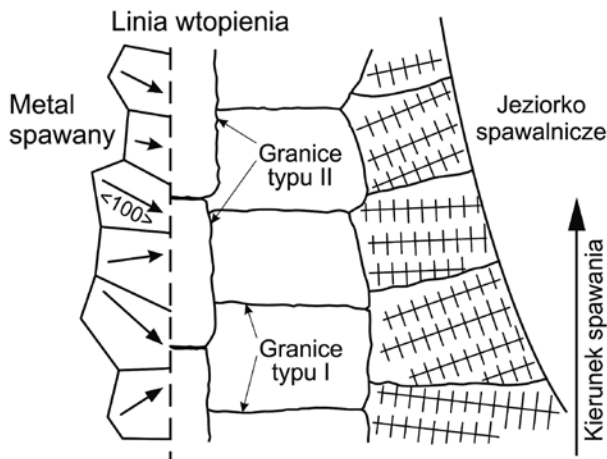
Mikrostruktura wokół powierzchni wtopienia w połączeniach spawanych różniamiennych stali zależy od struktury krystalicznej strefy wpływu ciepła i struktury krystalicznej krzepnącej spoiny. Jeżeli podczas krzepnięcia struktura materiału spawanego jest ferrytyczna, a spoiny austenityczna, to normalny epitaksjalny wzrost kryształów podczas krzepnięcia spoiny nie jest możliwy. Wówczas podczas krzepnięcia spoiny tworzą się granice w przybliżeniu równoległe do powierzchni wtopienia. Granice takie są nazywane granicami II typu. Ich położenie jest zasadniczo inne niż granic będących rezultatem wzrostu kolumnowego kryształów od materiału spawanego w spoinę (granice I typu). Tworzące się granice ziarn w rezultacie wzrostu epitaksjalnego, tj. wówczas, gdy podczas krzepnięcia struktura krystaliczna materiału spawanego i spoiny jest taka sama, są w przybliżeniu prostopadłe do powierzchni wtopienia. Taki wzrost kryształów i położenie granic ziarn przedstawiono schematycznie na rysunku 21 [19]. Wzrost kryształów, gdy podczas krzepnięcia ich struktury krystaliczne są różne, tj. struktura materiału spawanego jest RPC, a spoiny RSC, przedstawiono schematycznie na rysunku 22 [19].

Szczególne znaczenie granic ziarn w przybliżeniu równoległych do powierzchni wtopienia i położonych w spoinie w niewielkiej od niej odległości wynika stąd,



Rys. 21. Schematyczne przedstawienie tworzenia się granic I typu podczas wzrostu epitaksjalnego [19]

Fig. 21. Schematic formation of the boundaries (I) in the epitaxial growth [19]



Rys. 22. Schemat tworzenia się granic II typu [19]
Fig. 22. Diagram of boundaries (II) formation [19]

że często wzdłuż nich rozprzestrzeniają się pęknięcia. Zwykle pęknięcia rozprzestrzeniające się po tego typu granicach występują w przypadku powłok ze stali austenitycznych odpornych na korozję naniesionych przez napawanie na stal niestopową.

Granice II typu, w powłokach ze stali austenitycznych nanoszonych przez napawanie na podłoże ze stali niestopowej, tworzą się w temperaturze, w której podłoże jest ferrytyczne, a warstwa napawana zaczyna krzepnąć i tworzącą się fazą jest austenit. W tych warunkach normalny wzrost epitaksjalny na granicy wtopienia nie jest możliwy. Konieczne jest zatem w napoinie heterogeniczne zarodkowanie kryształów o strukturze RSC. Bezpośrednio po utworzeniu się warstwy fazy RSC na podłożu, ze względu na obniżanie się temperatury, następuje w podłożu przylegającym do napoiny

przemiana ferrytu w austenit. Prowadzi to do tego, że granica wtopienia dotychczas ferrytyczno-austenitczna staje się granicą austenityczno-austenitczną o znacznej dezorientacji i ruchliwości. Granica wtopienia jest zatem wysokoenergetyczną, mobilną granicą ziarn. Dlatego migruje na niewielką odległość w napoinę, a siłą pędzą migracji jest gradient temperatury oraz gradient składu i energia odkształcenia wytworzona przez różnice parametrów struktury RSC w napoinie i w podłożu. Dalsze krzepnięcie spoiny następuje w wyniku zarodkowania i wzrostu dendrytów.

Chłodzenie napoiny po zakrzepnięciu prowadzi do przemiany austenitu w strefie wpływu ciepła w ferryt lub martenzyt, natomiast cały austenit lub jego część w strefie częściowego wymieszania przemienia się w martenzyt. Ze względu na znaczne różnice we współczynnikach rozszerzalności cieplnej podłoża (ferryt) i napoiny (austenit) cykle cieplne prowadzą do odkształceń na granicy wtopienia. Granice II typu są płaskie i równoległe do kierunku odkształcenia głównego, dlatego są uprzywilejowanymi miejscami zarodkowania i rozprzestrzeniania się pęknięć. Ponadto martenzyt w strefie częściowego wymieszania sprzyja tworzeniu się pęknięć wodorowych.

Charakter struktury ziarnowej spoiny w pobliżu powierzchni wtopienia jest określony wzrostem epitaksjalnym, jeżeli materiał spawany i spoiwo mają podczas krzepnięcia taką samą strukturę krystaliczną. Jeżeli ich struktury krystaliczne są różne, to struktura jest zdeterminowana zarodkowaniem nowych ziarn. Z dala od powierzchni wtopienia na strukturę ziarnową wpływa natomiast zależna od orientacji szybkość wzrostu dendrytów.

Literatura

- [1] Gemmill M. G.: Materials Science and Technology, red. Cahn R.W., Haasen P. i Kramer E.J.: Constitution and Properties of Steels, t. 7 red. Pickering F.B.: rozdz. 11, s. 489, VCH, Weinheim, Niemcy 1992.
- [2] Llewellyn D. T., Hudd R. C.: Steels Metallurgy & Applications, wydanie trzecie, Butterworth Heinemann, s. 291, Oxford 2000.3.
- [3] Pickering F. B.: Physical Metallurgy and the Design of Steels, Applied Science Publishers, Londyn 1978.
- [4] Blicharski M.: Inżynieria materiałowa – Stal, wyd. 2 zmien. i rozsz. s. 457, Warszawa, WNT 2010.
- [5] Masuyama F.: History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steels, ISIJ International 41 (2001) 612-625.
- [6] Sridhar S., Rozzelle P., Morreale B. i Alman D.: Materials Challenges for Advanced Combustion and Gasification Fossil Energy Systems, Metall. Mater. Trans. A 42A (2011) 871-877.
- [7] DuPont J. N.: Microstructural Evolution and High Temperature Failure of Ferritic to Austenitic Dissimilar Welds, International Materials Reviews 54 (4) (2012), 208-234.
- [8] DuPont J. N., Lippold J. C. i Kiser S. D.: Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Based Alloys, Wiley, New Jersey 2009.
- [9] PN-EN10020:2000.
- [10] Massalski T.B.: (red.) Binary Alloy Phase Diagrams, wyd. 2, ASM, Metals Park, OH 1996.
- [11] Krauss G.: Steels, Processing, Structure, and Performance, ASM International, Metals Park, OH 2005.
- [12] Lippold J. C., Kotecki D. J.: Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, Wiley-Interscience, New Jersey 2005.
- [13] Davis J.R.: (red.) Stainless Steels, ASM Specialty Handbook, ASM International, Metals Park, OH 1994.
- [14] Sindo Kou: Welding Metallurgy, wyd. 2, Wiley-Interscience, New Jersey 2003.
- [15] Schaeffler A. L.: Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metal, Metal Progress 56 (11) (1949) 680.
- [16] Kotecki D.J.: A Martensite Boundary on the WRC-1992 Diagram: the Effect of Manganese, Welding Journal 79(12) (2000)346-354.
- [17] Kotecki D. J., Siewert T. A.: WRC-1992 Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metals: A Modification of the WRC-1988 Diagram, Welding Journal 71 (5) (1992), 171-178.
- [18] Bolmforth M. C., Lippold J. C.: A New Ferritic-Martensitic Stainless Steel Constitution Diagram, Welding Journal 79 (12) (2000), 339-345.
- [19] Nelson T. W., Lippold J. C., Mills M. J.: Nature and Evolution of the Fusion Boundary in Ferritic-Austenitic Dissimilar Metal Welds, 1: Nucleation and Growth, Welding Journal 78 (10) (1999), 329-337.

Praca została zrealizowana jako część projektu badawczego nr PBS1/B5/4/2012 finansowanego przez NCBiR w latach 2012-2015