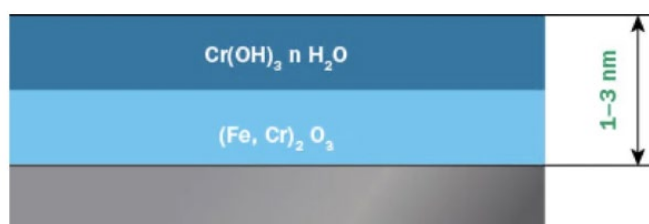


Korozní napadení svařovaných korozivzdorných ocelí

Kateřina Kreislová, Markéta Vlachová, Libor Turek
SVÚOM s.r.o., U Měšťanského pivovaru 934/4, Praha 7

Úvod

Korozivzdorné oceli mají díky svým vlastnostem významné místo mezi konstrukčními materiály, které se v poslední době stále zvyšuje. Korozní odolnost těchto legovaných ocelí je dána pasivní povrchovou téměř pasivní vrstvou oxidů a hydroxidů železa a chromu (Cr_2O_3 , Fe-Cr(OH)_{2-3}) o tloušťce v řádu 10^{-6} až 10^{-5} mm, závislé na druhu, teplotě a době působení korozního prostředí, která chrání ocel proti vlivům koroze – Obrázek 1. Pasivní vrstva zpomaluje, případně zastavuje korozní děje.



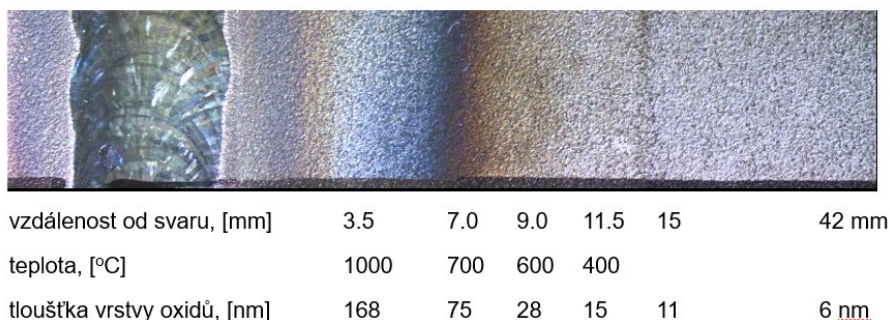
Obrázek 1: Tvorba pasivní vrstvy

Svařování je efektivní proces spojování, ale přísun tepla a místní natavení korozivzdorných ocelí může vést k významným změnám v jejich mikrostruktuře. To může ovlivnit vlastnosti materiálu svarového spoje, zejména pevnost, tažnost/tvarovatelnost a odolnost proti korozi, ve srovnání s nesvařovaným základním materiálem. Proto je zvláště u korozivzdorných ocelí důležité věnovat pozornost výběru metody svařování, výplně a úprav po svařování.

Vliv svařování na korozní odolnost korozivzdorných ocelí

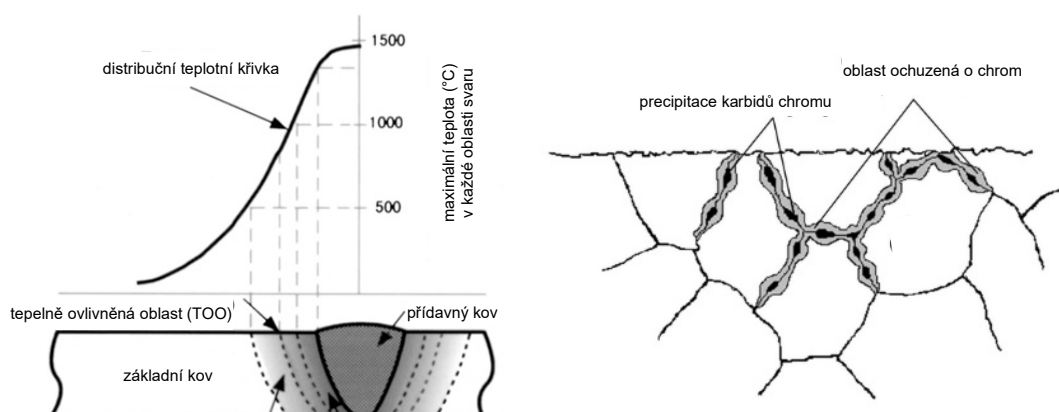
Obvykle používané austenitické korozivzdorné oceli jsou snadno svařitelné, ale svařování může vést ke vzniku řady defektů. K odhadům výsledné struktury Cr-Ni austenitických ocelí byly vytvořeny konstituční diagramy k odhadům obsahu feritu a austenitu, jak v základním materiálu, tak i ve svarových kovech. (Schaefflerův diagram, De Longův diagram, WRC diagram). V oblastech hlavní austenitické krystalizace je více pravděpodobný výskyt krystalizačních tepelných trhlin. Naopak při primární feritické krystalizaci je výskyt krystalizačních tepelných trhlin ve svarovém kovu je méně pravděpodobný. Při výsledné struktuře se doporučuje podle obsah δ feritu menší jak 10 % pro jinak její větší náchylnost na korozi a rizika vzniku zkřehnutí. Např. k praskání jsou nejvíce náchylné právě austenitické korozivzdorné oceli, kdy ve svaru může vzniknout až 75% feritu. Vliv na rychlost svařování a rychlost chlazení (při rychlejším ochlazení vzniká větší množství feritu). Riziko rychlejšího ochlazení a vzniku vyššího obsahu feritu se vyskytuje při svařování tenkých profilů.

Inertní plyn běžně používaný během tavného svařování k ochraně proti oxidaci vyžaduje pečlivou kontrolu – i tak nízký obsah kyslíku jako 50 ppm (0,005 %) v tomto ochranném plynu má negativní vliv na korozní odolnost svaru. Při svařování vzniká na povrchu oceli vrstva oxidů o tloušťce ≤ 200 nm obsahující 50 – 60 hmot. % chromu. Zbarvení povrchu v tepelně ovlivněné oblasti je velmi tenká vrstva oxidu, jejíž barva souvisí s teplotou dosaženou během procesu svařování – čím tmavší barva, tím vyšší je související teplota (Obrázek 2).



Obrázek 2: Příklad svaru a tepelně ovlivněné oblasti

Po svařování vznikají problémy s korozní odolností svarových a tepelně ovlivněných ploch. Korozní odolnost svarových ploch je ovlivněna základním a přídavným materiálem, procesem svařování a následnou povrchovou úpravou [1, 2]. Při teplotách 400 – 700 °C dochází ke vzniku karbidů chromu typu Cr_{23}C_6 a Cr_7C_3 (Obrázek 3) a oblasti hranice zrn ztrácí pasivační odolnost proti korozi. Rozdíl v obsahu chromu mezi dendrity a výplní se pohybuje rozdíl mezi 2 a 3 hm. % Cr, přičemž nejvyšší odmíšení je ve středu návaru. Dalším problémem při svařování austenitických ocelí je jejich náchylnost ke vzniku intermetalických fází v TOO, kde může rovněž dojít v procesu svařování k mikrosegregaci fosforu a síry podél dendritů a hranic zrn [3, 4].



Obrázek 3: Tepelně ovlivněná oblast

V této oblasti ochuzené o chrom vzniká celá řada případů, kdy u korozivzdorných ocelí dochází ke zvýšenému napadení lokálními formami koroze, především důlkovou a štěrbinovou korozi, popř. korozní praskání (Obrázek 4), nebo mikrobiálně indukovaná koroze v případě vodního prostředí, což je mnohem závažnější než rovnoměrné korozní napadení, které je u těchto ocelí zanedbatelné. Případy korozního napadení v oblastech svarů a TOO vznikají obvykle při společném působení více faktorů – konstrukční řešení (např. štěrbinová koroze, erozivní koroze), mikrostruktura oceli (bez povrchové úpravy svarů mořením a pasivací), působením znečištění (např. vysoká koncentrace chloridů) [5]. Na TOO se snižuje kritická koncentrace chloridů pro vznik lokálního korozního napadení z např. 200 mg Cl^-/l pro korozivzdornou ocel 1.4301 až na 50 mg Cl^-/l .

V TOO potrubí s vodním prostředím dochází k mikrobiálně indukovanému koroznímu napadení (MIC), které se projevuje vznikem rozměrných podpovrchových důlků až kaverny a má charakteristickou strukturu korozně napadeného povrchu. V závislosti na typu a

koncentraci bakterií, teplotě, rychlosti proudění a dalších parametrech prostředí, dochází k rozvoji hloubky důlků korozního napadení, např. od 1 do 3,5 mm/rok. V přítomnosti bakterií vyvolávajících MIC dochází k synergetickému působení obou faktorů a již koncentrace 100 mg.l⁻¹ chloridů je kritická pro vznik lokálních forem korozního napadení.



Obrázek 4: Příklady a mechanismus lokálních forem koroze

Případové studie

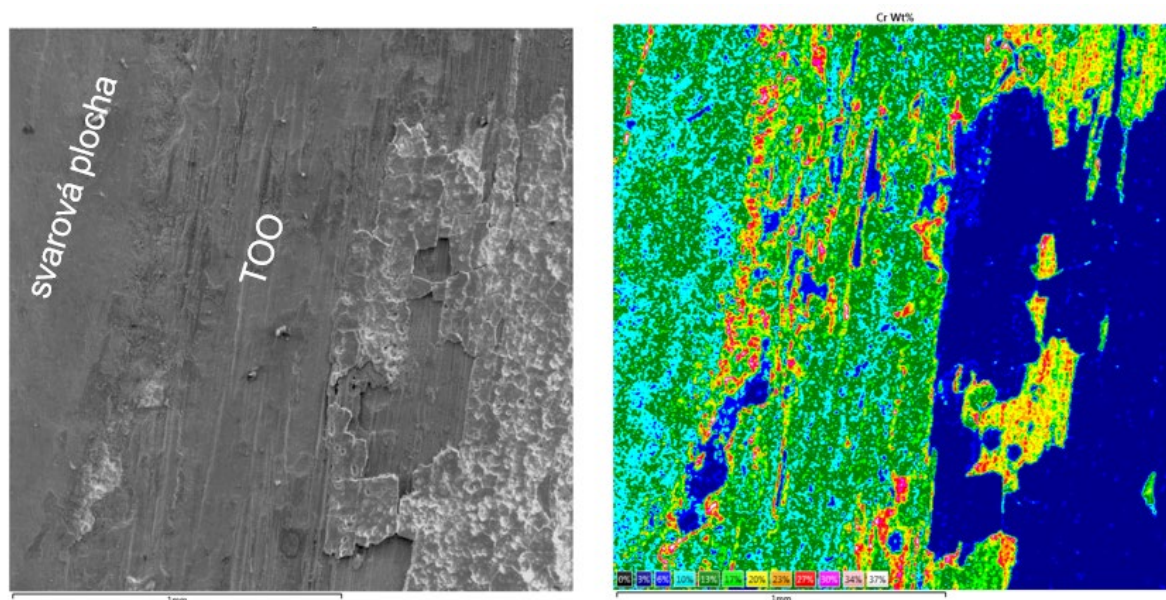
Uvedené případové studie se týkají korozního napadení svarů a tepelně ovlivněných oblastí na řadě příkladů, většinou potrubních tras. Konstrukčním materiálem byla ve všech případech korozivzdorná ocel 1.4301 nebo její ekvivalenty. U potrubí se defekty vyskytly na montážních svarech. Na žádném povrchu nebylo provedeno moření povrchu po svařování.

1. filtrační vana odpadní vody – 3 mm 6 měsíců provozu - přerušované svary - štěrbina mezi plechy - cca 3 g Cl⁻/l - přítomnost bakterií	
2. potrubí chladicí vody – 4,5 mm 2 – 4 roky provozu - převýšení svaru - časté odstávky potrubí - teplota vody 40 - 50 °C - 20 - 100 mg Cl⁻/l - přítomnost bakterií	
3. potrubí teplé vody 1 měsíc provozu - cyklický denní režim – 55 – 60°C a 20°C - teplota vody - přítomnost bakterií – vyšší koncentrace síry	

4. potrubí odpadní vody ČOV - 2,5 mm 2 roky provozu - převýšení svaru - MIC s hloubkou mezi 500 až 2000 μm - 100 mg Cl^-/l	
5. sprinklerové potrubí – 1,5 mm 8 měsíců od instalace - převýšení svaru - stagnace vody - přítomnost bakterií	

Ve všech případech se jednalo k kombinaci několika negativních vlivů. Korozní rychlost se pohybovala od cca 1,5 do 6 mm/r.

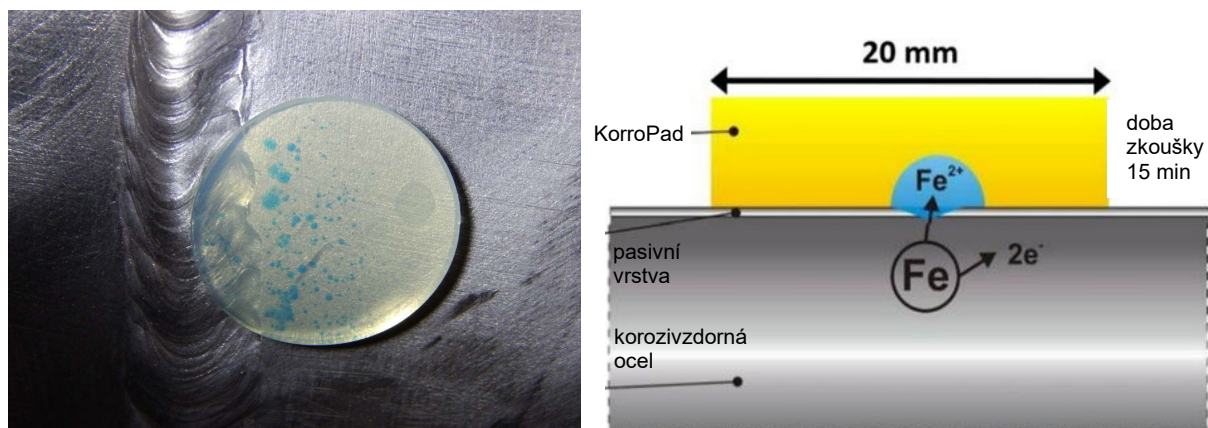
Na příkladu trubky z rozvodu chladicí vody byla sledována koncentrace chromu na vnitřním povrchu svaru a TOO na elektronovém rastrovacím mikroskopu Tescan VEGA II s použitím energiově disperzní analýzy prvků EDX detektorem X-Max 50 SDD, Oxford Instruments.– Obrázek 5. Na TOO se koncentrace chromu pohybovala bezprostředně od svaru do 1 mm až k 27 hmot. %, ale ve vzdálenosti 2 mm byla koncentrace chromu pouze kolem 3 hmot. %.



Obrázek 5: SEM a Cr distribuce na svaru a TOO

Na povrchu svarů a TOO lze provést orientační zkoušku stavu pasivity korozivzdorné oceli s použitím KorroPad testů (reakce Fe^{3+} s hexakynoželeznatem draselným za vzniku modře zbarvených komplexů $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) – Obrázek 6. KorroPad se skládá z indikátorového

roztoku smíchaného s aktivátorem vloženým do gelové podložky. KorroPad má testovací plochu přibližně 300 mm² a téměř konstantní redoxní potenciál 240 mV_{Ag/AgCl}.



Obrázek 6: Kontrola pasivity povrchu KorroPad testy

Závěr

Vzhledem k tomu, že spotřeba korozivzdorných materiálů neustále vzrůstá, vzniká s tím potřeba materiály spojovat a jednou z cest je svařování. Nedostatky ve svarech nebo TOO, které mohou ovlivnit korozní odolnost korozivzdorných ocelí, se zvyšují v případě korozně agresivních prostředí, např. vyšší teplota, výskyt chloridů. Následně pak může dojít k prokorodování materiálu během 1 – 2 let – korozní rychlost se může pohybovat mezi 2 – 6 mm/r. Obecně se uvádí, že maximální kritická hloubka důlkového napadení pro zachování mechanických parametrů oceli je 10 % z tloušťky stěny.

Literatura

1. T. Vollmer, P. Gümpel, M. Blaise, W. Racky, Oberflächenbehandlungsverfahren und deren Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle, Materials and Corrosion, 46 1995, pp. 92 – 97,
2. S. Schultze, Selektive Korrosion von Duplexstahl, 1999,
3. V. Číhal, Mezikrystalová koroze oceli a slitin, 3 vyd., Praha, SNTL, 1984,
4. P Rosemann, C Müller, O Baumann, W Modersohn, T Halle, Influence of the post-weld surface treatment on the corrosion resistance of the duplex stainless steel 1.4062, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 181, 2017,
5. Welding of stainless steels and other joining methods, A designers' handbook series No 9002, Nickel Development Insitute,