



Bore V. Jegdić^{1*}, Biljana M. Bobić¹, Behar Alić²

INFLUENCE OF WELDING CURRENT INTENSITY ON SUSCEPTIBILITY TO INTERGRANULAR CORROSION IN WELDED JOINTS OF STAINLESS STEEL

UTICAJ JAČINE STRUJE ZAVARIVANJA NA SKLONOST PREMA INTERKRISTALNOJ KOROZIJI ZAVAREN OG SPOJA NERĐAJUĆEG ČELIKA

Originalni naučni rad / Original scientific paper

UDK / UDC: 621.791.052:669.14.018.8

Rad primljen / Paper received:

Oktober 2017.

Ključne reči: nerđajući čelici, zavareni spoj, interkristalna korozija, metode ispitivanja

Izvod

Ispitana je sklonost prema interkristalnoj koroziji zavarenog spoja austenitnog nerđajućeg čelika X5Cr-Ni18-10. Zavareni spoj je formiran pri različitim jačinama struje zavarivanja (110 A, 130 A i 150 A). Ispitivanja su vršena metodom elektrohemijske potenciokinetičke reaktivacije sa dvostrukom petljom (DL EPR metoda), na osnovnom metalu i u zoni uticaja toplote (ZUT). Osnovni metal je otporan prema interkristalnoj koroziji. Zona uticaja toplote formirana pri zavarivanju strujom jačine 150 A pokazuje najveću sklonost prema interkristalnoj koroziji. Sklonost prema interkristalnoj koroziji je znatno niža pri zavarivanju manjim jačinama struje. Pokazatelj sklonosti prema interkristalnoj koroziji (Q_r/Q_p)_{GBA} je ~ 6 puta veći za zonu uticaja toplote (pri jačini struje zavarivanja od 150 A) nego za osnovni metal. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da jačina struje zavarivanja u velikoj meri utiče na sklonost zavarenog spoja nerđajućeg čelika X5CrNi18-10 prema interkristalnoj koroziji.

UVOD

Interkristalna korozija je vid lokalne korozije koji se manifestuje rastvaranjem oblasti granica zrna. Pri laganom hlađenju ili zagrevanju austenitnih nerđajućih čelika, u temperaturnom intervalu od 420 °C do 820 °C, po granicama zrna se izdvajaju karbidi bogati hromom, prvenstveno $M_{23}C_6$ [1-3]. Izdvajanje karbida hroma izaziva osiromašenje prigraničnih oblasti zrna hromom. To je posledica spore difuzije hroma u austenitu u navedenom

Adresa autora / Author's address:

¹Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, IHTM, Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

²Metalurški institut „Kemal Kapetanović“, Travnička cesta 7, 72000 Zenica, Bosna i Hercegovina

*Autor za prepisku: borejegdic@yahoo.com

Key words: stainless steels, welded joints, intergranular corrosion, test methods

Abstract

Susceptibility to intergranular corrosion in welded joints of austenitic stainless steel X5Cr-Ni18-10 was tested. The welding was performed with different intensity of welding current (110 A, 130 A and 150 A). The tests were performed using electrochemical potentiokinetic reactivation method with double loop (DL EPR method) on the base metal and in the heat affected zone. The results obtained by the DL EPR method show that the heat affected zone formed by welding with 150 A has the highest susceptibility to intergranular corrosion. The susceptibility to intergranular corrosion is considerably lower when applying smaller welding current. The base metal is resistant to intergranular corrosion. The indicator of susceptibility to intergranular corrosion (Q_r/Q_p)_{GBA} is ~ 6 times higher for the heat affected zone (at 150 A welding current intensity) than for the base metal. Obtained testing results show that the welding current intensity greatly influences the susceptibility to intergranular corrosion in welded joints of stainless steel X5Cr-Ni18-10.

temperaturnom intervalu. Ako je sadržaj hroma manji od sadržaja koji je neophodan za održavanje zaštitnog pasivnog filma, oblast neposredno uz granicu zrna postaje senzibilizovana i podložna interkristalnoj koroziji. Prigranične zone, siromašne hromom, imaju veću brzinu rastvaranja u odnosu na ostale oblasti zrna [1].

Senzibilizacija nerđajućeg čelika prema interkristalnoj koroziji se najčešće javlja u



zavarenim spojevima, u zoni uticaja toplote (ZUT-u) koja je paralelna metalu šava, ili prilikom žarenja u cilju smanjenja zaostalih napreznja. Senzibilizacija se češće javlja pri zavarivanju debelih ploča, što je posledica unesa toplote i različitih brzina hlađenja [4, 5].

Jačina struje zavarivanja je u direktnoj korelaciji sa unetom količinom toplote u zavareni spoj, odnosno sa pojavom različitih strukturnih transformacija u zavarenom spoju (zoni uticaja toplote i metalu šava). Pri većim jačinama struja zavarivanja dolazi do intenzivnijih strukturnih transformacija u zavarenom spoju, odnosno do senzibilizacije zavarenog spoja [5].

Ispitivanje sklonosti nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji se često izvodi primenom metode elektrohemijske potenciokinetičke reaktivacije sa dvostrukom petljom, DL EPR [6-8]. Ispitivanje se vrši u rastvoru sumporne kiseline i kalijum tiocijanata. Potencijal uzorka, koji se nalazi u rastvoru, se postepeno pomera od korozionog potencijala E_{kor} u pozitivnu oblast do pasiviranja, a zatim u povratnom smeru do korozionog potencijala. Ako je nerđajući čelik sklon interkristalnoj koroziji dolazi do aktiviranja granica zrna u povratnom delu petlje (reaktivacija). Odnos količine naelektrisanja koje je utrošeno prilikom reaktivacije (tj. pri rastvaranju oblasti neposredno uz granicu zrna, Q_r) i količine naelektrisanja utrošenog pri aktivaciji (tj. pri rastvaranju zrna i granice zrna, Q_p), predstavlja merilo sklonosti prema interkristalnoj koroziji $(Q_r/Q_p)_{GBA}$:

$$\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)_{GBA} = \frac{Q_r}{Q_p \cdot (10^{-3} \cdot \sqrt{2^{G+5}})} \quad (1)$$

G je veličina zrna prema standardu ISO 643 [9].

Prema standardu ASTM G108 [10], širina senzibilizovane oblasti osiromašene hromom, sa svake strane granice zrna je $\sim 0,5 \mu\text{m}$. Ukupna površina senzibilizovanih oblasti uz granice svih zrna na površini uzorka S_{GBA} , koja figuriše u jednačini 2, izračunata je iz sledećeg izraza, u saglasnosti sa ISO 12732 [11]:

$$S_{GBA} = A_S \cdot (10^{-3} \cdot \sqrt{2^{G+5}}) \quad (2)$$

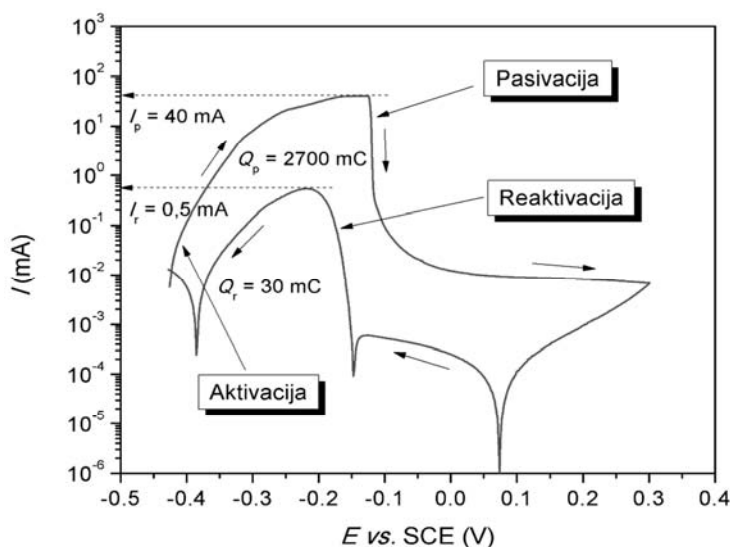
A_S je površina uzorka.

Prema standardu ISO 12732 [11], osim pokazatelja $(Q_r/Q_p)_{GBA}$, kao merilo sklonosti prema interkristalnoj koroziji može se uzeti odnos veličina strujnog pika pri reaktivaciji I_r (tj. pri rastvaranju oblasti neposredno uz granicu zrna) i strujnog pika pri aktivaciji I_p (tj. pri rastvaranju zrna i granice zrna), $(I_r/I_p)_{GBA}$:

$$\left(\frac{I_r}{I_p}\right)_{GBA} = \frac{I_r}{I_p \cdot (10^{-3} \cdot \sqrt{2^{G+5}})} \quad (3)$$

Takođe, navedeni standard [11] dozvoljava određivanje sklonosti nerđajućeg čelika prema interkristalnoj koroziji samo na osnovu odnosa I_r/I_p . U tom slučaju nije neophodno određivanje veličine zrna G. Za sve navedene postupke, u ISO standardu [11] su navedeni odgovarajući kvantitativni kriterijumi sklonosti nerđajućeg čelika prema interkristalnoj koroziji. Takođe, uspostavljena je korelacija rezultata ispitivanja, dobijenih DL EPR metodom, sa rezultatima dugotrajnih ispitivanja klasičnim hemijskim metodama u ključalim rastvorima kiseline [11].

Na slici 1 je prikazan tipičan dijagram koji se dobija pri ispitivanju sklonosti prema interkristalnoj koroziji austenitnih nerđajućih čelika DL EPR metodom. Nerđajući čelik na slici 1 je u znatnoj meri senzibilizovan, odnosno sklon prema interkristalnoj koroziji.



Slika 1. Primer ispitivanja sklonosti prema interkristalnoj koroziji austenitnog nerđajućeg čelika pomoću DL EPR metode. Prikazane vrednosti parametara I_r , I_p , Q_r i Q_p su direktno očitane sa instrumenta u toku izvođenja ispitivanja.



DL EPR metodu je razradio V. Čihal [6, 12] i našla je primenu za ispitivanje sklonosti prema interkristalnoj koroziji ne samo austenitnih čelika [13], već i feritnih [7], duplex nerđajućih čelika [14], itd.

DL EPR metoda se primenjuje za ispitivanje sklonosti zavarenih spojeva nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji, kao i za ispitivanje sklonosti prema naponskoj koroziji [11]. Ako je nerđajući čelik sklon prema interkristalnoj koroziji on je sklon i prema naponskoj koroziji.

U ovom radu ispitan je uticaj primenjene jačine struje tokom zavarivanja TIG postupkom niskougleničnog (0,04 mas. % C) austenitnog nerđajućeg čelika X5CrNi18-10 na njegovu sklonost prema interkristalnoj koroziji. Cilj rada je

da se odredi uticaj jačine struje zavarivanja na strukturne promene u zavarenom spoju i na sklonost zavarenog spoja nerđajućeg čelika prema interkristalnoj koroziji.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal

Uzorci od nerđajućeg čelika X5CrNi18-10, debljine 6 mm, zavareni su TIG postupkom. Jačina struje tokom zavarivanja je bila 110 A, 130 A i 150 A. Kao zaštitni gas za zavarivanje korišćen je argon. Hemijski sastav nerđajućeg čelika i dodatnog materijala (prema EN 12072 [15]) prikazan je u tabeli 1.

Oznaka	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
X5CrNi18-10	0,04	0,34	1,20	0,007	0,006	18,8	9,5	0,22	0,05
MW 308 LSi	0,03	0,80	1,90	0,007	0,007	20,1	9,90	0,07	0,06

Tabela 1. Hemijski sastav nerđajućeg čelika i elektrode za zavarivanje, mas. %

Pre ispitivanja, uzorci su brušeni brusnom hartijom finoće 400, zatim sve finijom hartijom do finoće 1000, dok se nisu uklonili risevi od predhodnih brušenja. Nakon toga uzorci su polirani vodenom suspenzijom Al₂O₃ (granulacije 5 μm) na tkanini za poliranje. Uzorci su zatim odmašćeni etanolom, isprani destilovanom vodom i osušeni na vazduhu.

Elektrohemijska potenciokinetička reaktivacija sa dvostrukom petljom (DL EPR)

Ispitivanje DL EPR metodom je izvršeno na osnovnom metalu i u zoni uticaja toplote (ZUT) zavarenog spoja nerđajućeg čelika, posle zavarivanja različitim jačinama struje. Za ispitivanje je korišćen rastvor: 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ + 0,01 mol dm⁻³ KSCN [11]. Na elektrohemiju ćeliju je postavljen uzorak od ispitivanog nerđajućeg čelika (radna elektroda), tako da je površina izložena dejstvu rastvora bila 0,785 cm². U ćeliju je postavljena referentna (zasićena kalomelova elektroda, ZKE) i pomoćna elektroda (Pt mreža). Ispitivanja su vršena uz primenu potencijostata BIOLOGIC SP 200.

U rastvoru za ispitivanje, na uzorku je uspostavljen relativno stabilan E_{kor} koji se nalazio u zahtevanoj oblasti korozionih potencijala [11]. Uzorak je držan 5 min na E_{kor}, a zatim je potencijal pomeran u pozitivnom smeru do pasivacije (+300 mV), pri brzini promene potencijala od 1,67 mV s⁻¹. Neposredno po dostizanju potencijala pasivacije promenjen je smer polarizacije i potencijal uzorka je vraćen do korozionog potencijala.

Metalografska ispitivanja

Veličina zrna G, koja je potrebna za proračun stepena senzibilizacije nerđajućeg čelika prema interkristalnoj koroziji (jednačina 1), određena je pomoću optičkog mikroskopa. Određivanje veličine zrna izvršeno je u osnovnom metalu i u zoni uticaja toplote. Veličina zrna u osnovnom metalu i u ZUT-u je iznosila 18 – 20 μm (~ G9).

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Morfologija površine nerđajućeg čelika posle ispitivanja interkristalne korozije DL EPR metodom analizirana je primenom skening elektronskog mikroskopa JEOL JSM-5800, koji radi na 20 keV.

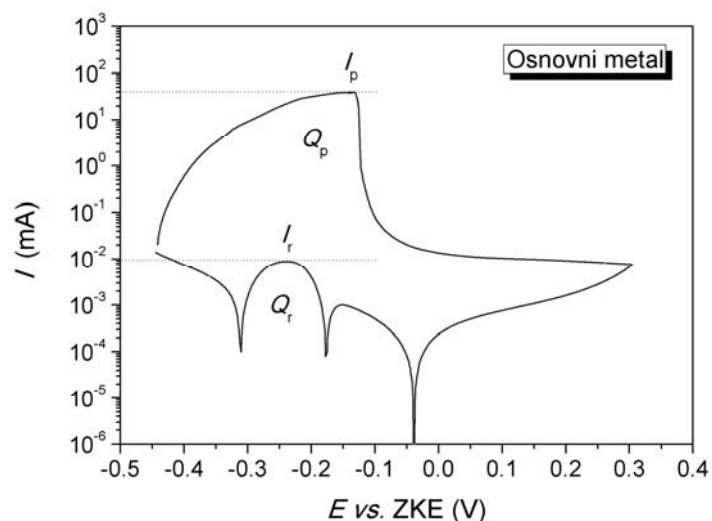
REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanja sklonosti prema interkristalnoj koroziji DL EPR metodom

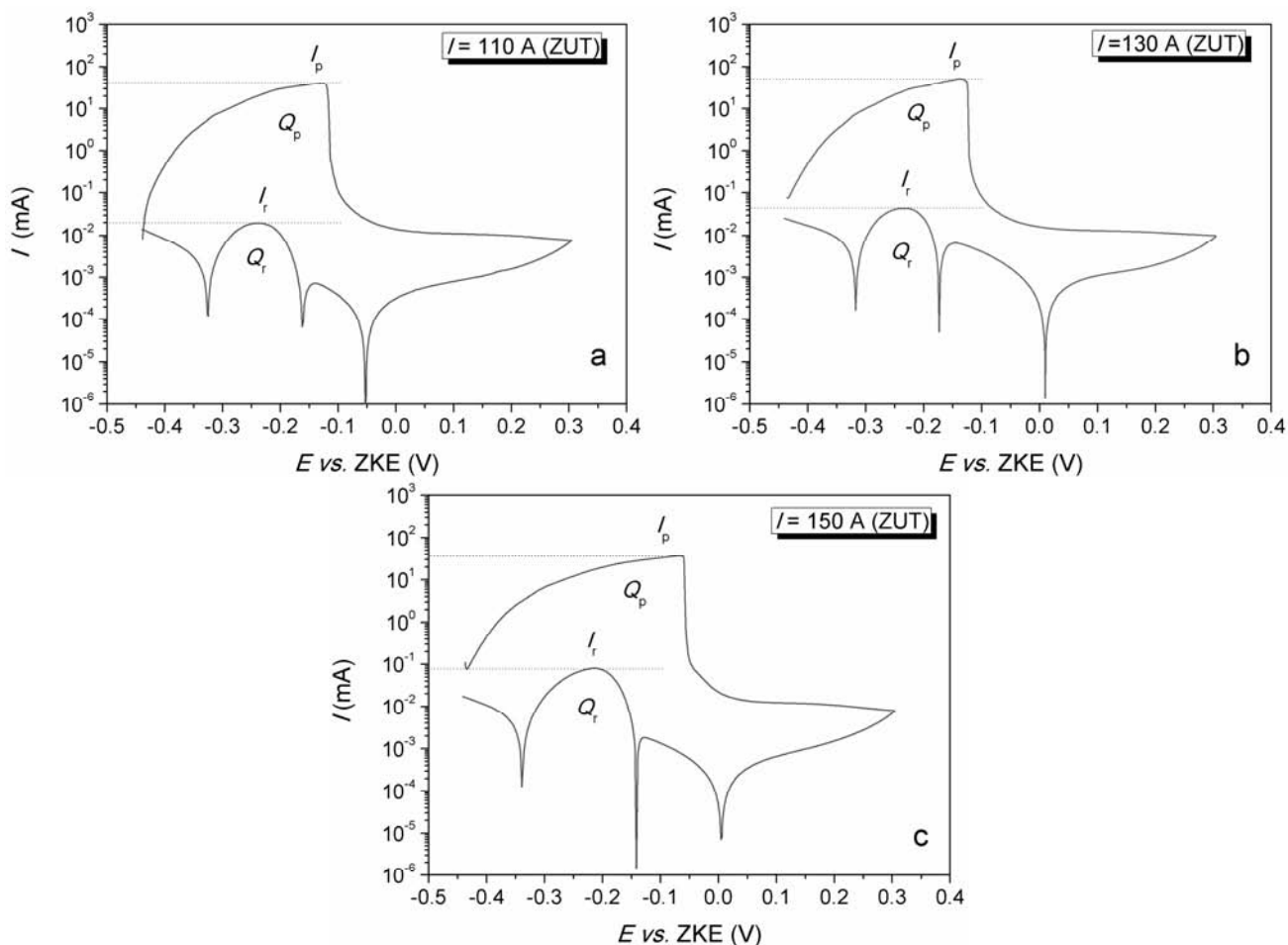
Na slikama 2 i 3 prikazani su rezultati ispitivanja sklonosti prema interkristalnoj koroziji nerđajućeg čelika X5CrNi18-10, primenom DL EPR metode. Vidi se da je vrednost reaktivacionog naelektrisanja Q_r najmanja van zone uticaja toplote (osnovni metal, slika 2). Veće vrednosti Q_r su dobijene u ZUT-u zavarenog spoja (slika 3 a-c). Najveća vrednost Q_r dobijena je za ZUT posle zavarivanja jačinom struje od 150 A. Vrednost reaktivacionog naelektrisanja Q_r je ~ 7 puta veća za ZUT formiran pri jačini struje zavarivanja od 150 A nego za osnovni metal. Kao što je ranije rečeno, sklonost prema interkristalnoj koroziji se može proceniti i na osnovu odnosa maksimalne struje reaktivacije I_r i



maksimalne struje pasivacije I_p (jednačina 3). (pri zavarivanju strujom jačine 150 A) za ZUT nego
Maksimalna struja reaktivacije I_r je ~ 9 puta veća za osnovni metal.



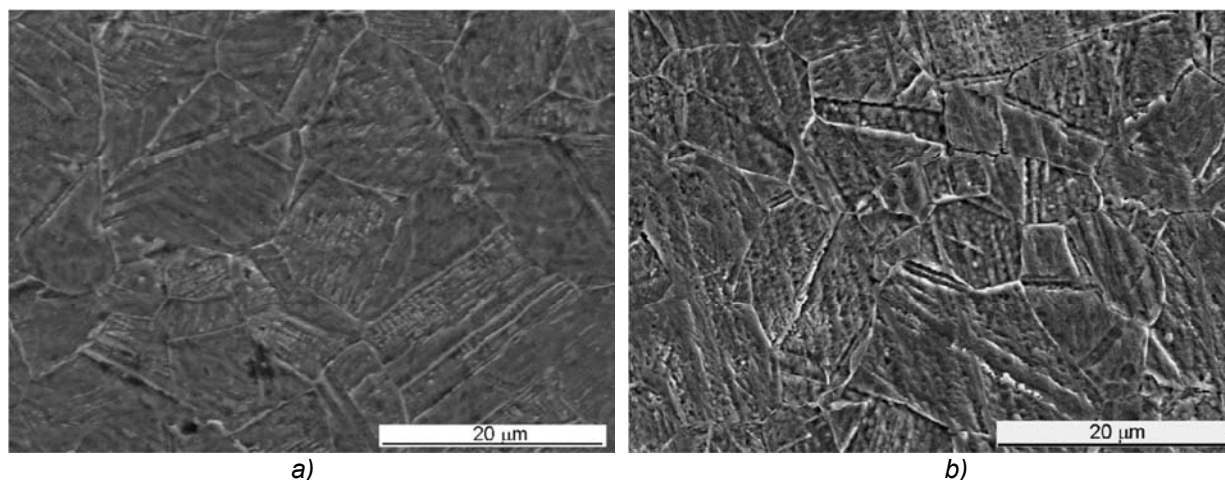
Slika 2. Rezultati ispitivanja DL EPR metodom osnovnog metala.



Slika 3. Rezultati ispitivanja DL EPR metodom ZUT-a, formiranog pri različitim jačinama struje zavarivanja: a) 110 A, b) 130 A i c) 150 A.

Na slici 4 su prikazani karakteristični SEM snimci površine nerđajućeg čelika posle ispitivanja DL EPR metodom. Na slici 4a prikazan je SEM snimak osnovnog metala, a na slici 4b prikazan je SEM

snimak zone uticaja toplote formirane pri struji zavarivanja od 150 A. Može se uočiti da je rastvaranje oblasti granica zrna veće u ZUT-u, nego u osnovnom metalu.



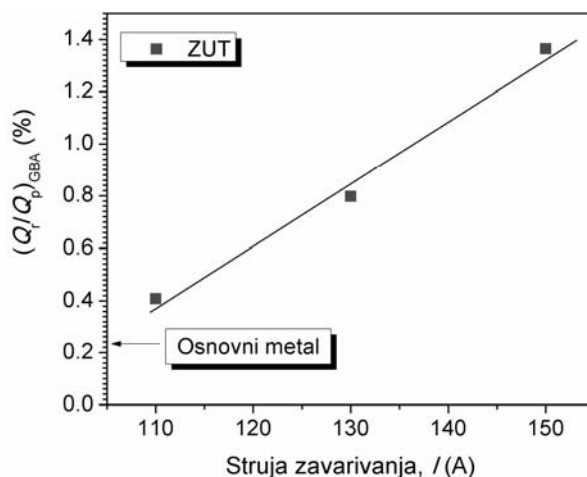
Slika 4. Karakteristični SEM snimci površine nerđajućeg čelika posle ispitivanja DL EPR metodom: a) osnovni metal i b) ZUT.

OZNAKA UZORKA	E_{kor} (mV)	I_p (μA)	I_r (μA)	Q_p (mC)	Q_r (mC)	$(Q_r/Q_p)_{GBA}$ (%)
Osnovni metal	-442	38961	8,7	2954	0,728	0,229
ZUT (110 A)	-440	39369	19,6	3064	1,345	0,408
ZUT (130 A)	-436	38409	43,5	2984	2,560	0,797
ZUT (150 A)	-436	35839	80,7	3364	4,940	1,364

Tabela 2. Rezultati ispitivanja DL EPR metodom

Vrednosti $(Q_r/Q_p)_{GBA}$ za sve ispitivane uzorke izračunate su primenom jednačine 1. Niska vrednost $(Q_r/Q_p)_{GBA}$, dobijena za nerđajući čelik van zone uticaja toplote (osnovni metal) ukazuje da osnovni metal nije sklon prema interkristalnoj koroziji. Veće vrednosti $(Q_r/Q_p)_{GBA}$ ukazuju da je ZUT blago senzibilizovan prema interkristalnoj

koroziji. Najveću sklonost prema interkristalnoj koroziji ima ZUT formiran strujom zavarivanja od 150 A. Vrednost pokazatelja $(Q_r/Q_p)_{GBA}$ je ~ 6 puta veća za ZUT formiran pri toj jačini struje zavarivanja, nego za osnovni metal. Na slici 5 je prikazana zavisnost stepena senzibilizacije ZUT-a od jačine struje zavarivanja.



Slika 5. Zavisnost stepena senzibilizacije ZUT-a od jačine struje zavarivanja.

Stepen senzibilizacije ZUT-a za sve jačine struje zavarivanja je manji od stepena senzibilizacije pri kojem dolazi do interkristalne korozije u realnim uslovima eksploatacije. Prema standardu ISO 12732 [11] do interkristalne korozije dolazi ako je pokazatelj $(Q_r/Q_p)_{GBA}$ veći od 5 %. Kod nerđajućih čelika sa većim sadržajem ugljenika (većim od 0,04 mas. % C), dolazi do značajne senzibilizacije ZUT-a tokom zavarivanja, tako da se može očekivati značajno povećanje sklonosti prema interkristalnoj

koroziji ZUT-a, naročito pri većim jačinama struje zavarivanja.

U oblasti ZUT-a došlo je do delimičnog izdvajanja hromom bogatih karbida $M_{23}C_6$. Stvarna formula karbida $M_{23}C_6$ je $(Cr,Fe)_{23}C_6$ jer se određeni broj atoma Cr zamenjuje atomima Fe u hrom-karbidu. Usled izdvajanja karbida došlo je do osiromašnja hromom prigraničnih oblasti zrna. To je najviše izraženo u ZUT-u koji je formiran pri zavarivanju jačinom struje od 150 A.



ZAKLJUČCI

Ispitana je sklonost zavarenog spoja austenitnog nerđajućeg čelika X5CrNi18-10 prema interkristalnoj koroziji. Ispitivanja su vršena na osnovnom metalu, van uticaja toplote zavarivanja i u ZUT-u koji je formiran tokom zavarivanja različitim jačinama struje (110 A, 130 A i 150 A). Ispitivanje sklonosti prema interkristalnoj koroziji izvršeno je DL EPR metodom.

Osnovni metal nije sklon prema interkristalnoj koroziji.

Struja zavarivanja utiče na sklonost zavarenog spoja nerđajućeg čelika X5CrNi18-10 sa 0,04 % C prema interkristalnoj koroziji. Uticaj jačine struje zavarivanja na sklonost prema interkristalnoj koroziji bio bi izraženiji pri zavarivanju čelika sa većim sadržajem ugljenika.

ZUT formiran pri zavarivanju strujom od 150 A pokazuje najveću sklonost prema interkristalnoj koroziji. Pokazatelj sklonosti prema interkristalnoj

koroziji u ovom slučaju $(Q_r/Q_p)_{GBA}$ je ~ 6 puta veći za ZUT nego za osnovni metal.

Sklonost prema interkristalnoj koroziji ZUT-a se približno linearno povećava sa povećanjem jačine struje pri zavarivanju.

Primenjena elektrohemijaska metoda omogućava brzo određivanje sklonosti zavarenih spojeva nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji. Nerđajući čelik koji je sklon interkristalnoj koroziji istovremeno je sklon i naponskoj koroziji, tako da se DL EPR metoda može koristiti i u cilju procene sklonosti nerđajućeg čelika prema naponskoj koroziji.

Zahvalnica

Rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja republike Srbije, projekti TR 34028 i TR 34016.

LITERATURA

[1] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, Mater Sci Eng R 65 (2009) 39–104.

[2] Corrosion of Austenitic Stainless Steel Weldments in Corrosion of Weldments, J.R. Davis, editor, 2006, ASM International, Materials Park, Ohio, p 43-75

[3] Corrosion of Stainless Steel Weldments, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 301–316.

[4] R.A. Jarman, Desing in Relation to Welding and Joining, Corrosion, Ed. L.L. Shreir, R.A. Jarman and G.T. Burstein, Oxford, Great Britain, 2000., 9:85-9:106.

[5] T. Prošek, P. Novak and J. Bystriansky, Influence of heat flux and surface temperature on the intergranular corrosion of stainless steel, Mater Corros 2005, 56, No. 5 312-317.

[6] V. Čihal, S. Lasek, M. Blahetova, E. Kalabisova and Z. Krhutova, Trends in the Electrochemical Polarization Potentiodynamic Reactivation Method-EPR, Review, Chem Biochem Eng Q 21 (2007) 47-54.

[7] H. Sidhom, T. Amadou, and C. Braham, Evaluation by the Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test of Aged Ferritic Stainless Steel Intergranular Corrosion Susceptibility, Metal Mater Trans A, 41A (2010) 3136-3150.

[8] Pedro de Lima-Neto, Jesualdo P. Farias, Luis Flávio G. Herculano, Hélio C. de Miranda, Walney S. Araújo, Jean-Baptiste Jorcin, Nadine Pébère,

Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques, Corros Sci 50 (2008) 1149–1155.

[9] Micrographic determination of the apparent grain size-ISO 643.

[10] Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels – ASTM G 108

[11] Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Čihal's method) - ISO 12732.

[12] B.V. Jegdić, A.B. Alil, Z.R. Milutinović, Z.D. Odanović, B.R. Gligorijević, B.T. Katavić, Application of Electrochemical Methods for the Investigation of Intergranular Corrosion of Welded Joint of Austenitic Stainless Steel 19Cr–9Ni, Hem Ind 65 (2011) 179–186.

[13] C. Garcia, M.P. de Tiedra, Y. Blanco, O. Martin, F. Martin, Intergranular corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell, Corros Sci 50 (2008) 2390–2397.

[14] 23] Jia Gong, Y.M. Jiang, B. Deng, J.L. Xu, J.P. Hu and Jin Li, Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method, Electrochim Acta 55 (2010) 5077-5083.

[15] Welding Consumables -Wire Electrodes, Wires and Rods for Arc Welding of Stainless and Heat-resisting Steels – Classification - EN 12072.