

METODE ISPITIVANJA INTERKRISTALNE KOROZIJE ZAVARENIH SPOJEVA

TEST METHODS FOR THE INTERGRANULAR CORROSION WELDED JOINTS

B. Jegdi , B. Bobi , A. Alil

Institut GOŠA, Milana Raki a 35, Beograd

Rezime: U radu je analizirana pojava i metode ispitivanja interkristalne korozije (IKK) zavarenih spojeva austenitnih, feritnih i dupleks neraju ih elika, kao i zavarenih spojeva aluminijumskih legura i legura nikla. Posebna pažnja posvećena je austenitnim neraju im elicima, s obzirom na njihovu široku primenu u praksi. Klasične metode ispitivanja u ključnim rastvorima kiselina još uvek imaju veliku primenu u praksi. Njihov najvažniji nedostatak je dugo vreme trajanja ispitivanja (do 240 h). Tabelarno su prikazane osnovne karakteristike tih metoda, navedeni metali i legure na koje se metode mogu primeniti, faze u zavarenom spoju na koje deluje rastvor, temperatura i vreme trajanja ispitivanja. Posebna pažnja posvećena je elektrohemijskim metodama za ispitivanje IKK. Ove metode se u novije vreme sve više primenjuju, s obzirom na kvantitativni karakter dobijenih rezultata kao i kratko vreme ispitivanja (od nekoliko minuta do jednog sata).

Ključne reči: metali i legure, zavareni spoj, interkristalna korozija, metode ispitivanja

Abstract: This paper analyzes the occurrence and testing methods of intergranular corrosion (IGC) of welded joints of austenitic, ferritic and duplex stainless steels and welded joints of aluminum alloys and nickel alloys. Special attention was paid to austenitic stainless steels, due to their wide application in practice. Classical methods of testing in boiling acid solutions still have wide practical application. Their main disadvantage is long duration of the tests (up to 240 h). The basic characteristics of these methods, the metals and alloys to which methods can be applied, the phases in the weldment affected by the solution, temperature of the test solutions and duration of the test, presents in the appropriate tables. Special attention was paid to electrochemical methods for the testing IGC. These methods are in recent years increasingly applied, given the quantitative nature of the results during short test time (from several minutes to an hour).

Key words: Metals and Alloys, Welded joint, Intergranular Corrosion, Test Methods

1. UVOD

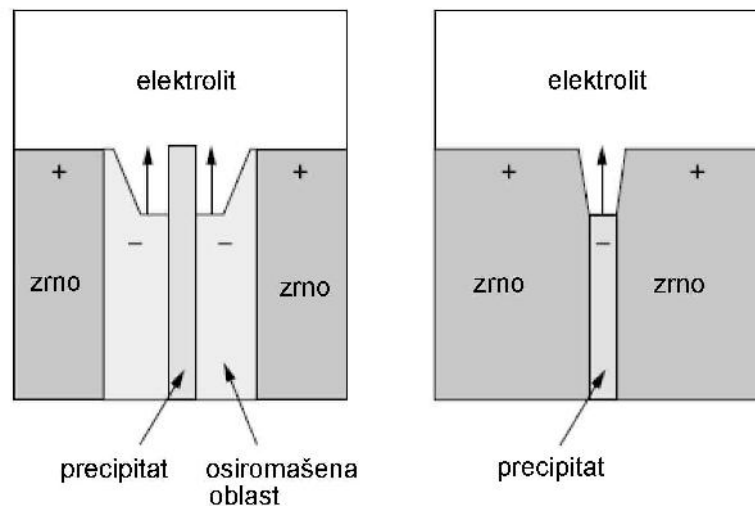
Kod zavarenih spojeva se, pored strukturnih promena i naponskog i termičkog gradijenta, esto javlja i hemijska nehomogenost. Hemijska nehomogenost u znatnoj meri utiče na koroziono ponašanje zavarenih spojeva. Pri zagrevanju i hlađenju tokom zavarivanja, u ZUT-u dolazi do različitih faznih i strukturnih transformacija. Tako, kod neraju ih elika, aluminijumskih legura i legura nikla, esto dolazi do izdvajanja određenih faza po granicama

zrna i pojave strukture koja je podložna interkristalnoj koroziji. Interkristalna korozija je vid lokalne korozije koji se manifestuje rastvaranjem oblasti granica zrna [1-12]. Taj vid korozije dovodi do velikog pogoršanja mehaničkih karakteristika metala.

Poželjno je da se ispitivanja otpornosti prema koroziji zavarenih spojeva izvode u realnim uslovima eksploatacije ili na atmosferskim korozionim stanicama. Ispitivanja u realnim uslovima eksploatacije su praktično neizvodljiva, s obzirom na veliki broj različitih korozivnih sredina i dugotrajnost ispitivanja. Ispitivanja na korozionim stanicama su takođe dugotrajna, pa se za ispitivanje interkristalne korozije zavarenih spojeva često koriste laboratorijske metode. Kod primene ovih metoda dolazi do ubrzavanja procesa korozije, tj. koroziona razaranja u zavarenom spoju javljaju se za relativno kratko vreme.

2. ISPITIVANJE INTERKRISTALNE KOROZIJE

Na slici 1 ilustrovana su dva tipa mehanizma odvijanja interkristalne korozije. Prvi mehanizam: rastvaranje oblasti siromašnih legirajućih elementima (nerđajući i elici, legure nikla, aluminijumske legure serije 2000, itd.). Drugi mehanizam: rastvaranje izdvojenih taloga na granici zrna (aluminijumske legure serije 5000, 7000, itd.).



Slika 1. Dva mehanizma odvijanja interkristalne korozije: a) rastvaranje anodne oblasti uz granicu zrna siromašnu legirajućim elementima, b) rastvaranje izdvojenih anodnih taloga na granici zrna [13].

Za ispitivanje otpornosti prema interkristalnoj koroziji nerđajućih elika primenjuje se veći broj postupaka. Ispitivanje austenitnih i feritno-austenitnih (dupleks) nerđajućih elika može se vršiti u ključnom rastvoru HNO_3 (Huey test), prema standardu ISO 3651-1, (odnosno ASTM A 262, postupak C). Kao kriterijum za određivanje otpornosti prema interkristalnoj koroziji služi gubitak mase uzorka, posle svakog od pet predviđenih perioda ispitivanja od 48 h. U cilju određivanja otpornosti prema senzibilizaciji stabilizovanih elika (sa Ti i Nb) ili elika sa niskim sadržajem ugljenika, potrebno je izvršiti termičku obradu navedenih elika, odnosno senzibilizaciju. Zavarene spojeve pre ispitivanja nije potrebno senzibilizovati.

Za ispitivanje nerđajućih elika koji su namenjeni za korišćenje u blago oksidacionim kiselim sredinama (npr. H_2SO_4 , H_3PO_4), primenjuje se jedna od tri metode navedene u standardu ISO 3651-2, u zavisnosti od sastava i strukture nerđajućeg elika. Metoda A (Monypeny-Strauss test) se sastoji u ispitivanju elika u ključnom rastvoru H_2SO_4 sa dodatkom CuSO_4 . Tokom ispitivanja u navedenom rastvoru uzorci su u kontaktu sa opiljcima Cu. Metoda B, slično kao prethodna metoda, predstavlja ispitivanje elika u ključnom, nešto koncentrovanim rastvoru H_2SO_4 , sa dodatkom CuSO_4 i Cu opiljaka. Ispitivanje po metodi C

se izvodi u klju alom rastvoru H_2SO_4 sa dodatkom $Fe_2(SO_4)_3$, bez opiljaka Cu. Po završetku ispitivanja (koja traju 20 h), uzorci se savijaju pod odgovaraju im uglom i na savijenoj površini posmatra se prisustvo ili odsustvo prslina nastalih usled interkristalne korozije. U aneksu A navedenog standarda ISO 3651-2 definisana je primena odre enog postupka ispitivanja (A, B, C) u zavisnosti od sastava i strukture ner aju eg elika. U standardima ASTM A 262 i A763 opisani su postupci ispitivanja interkristalne korozije ner aju ih elika, od kojih je ve ina identi na sa ISO postupcima (tabela 1).

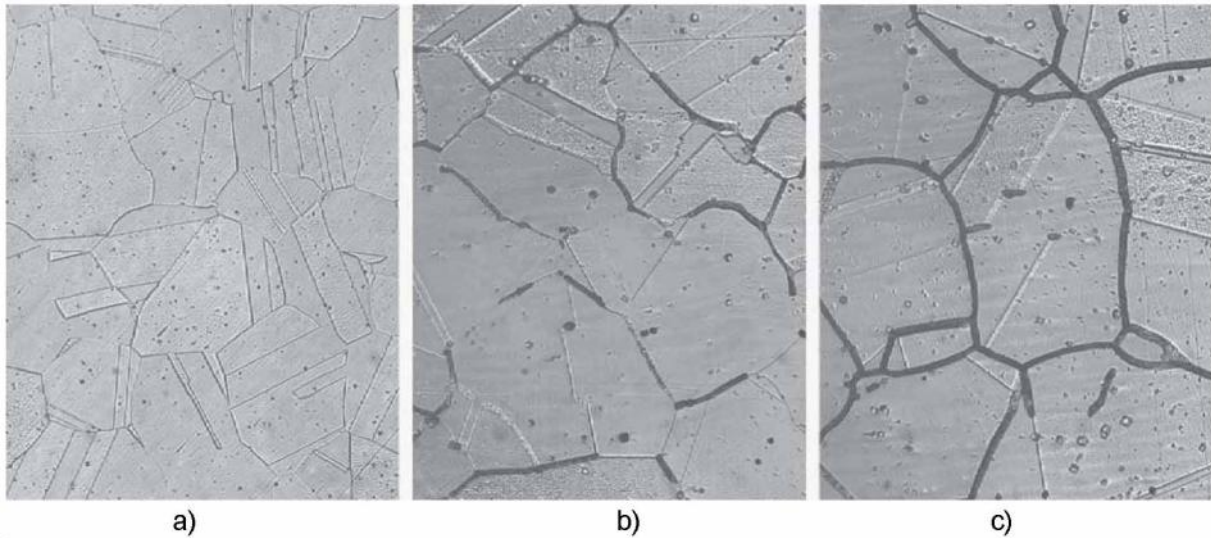
Tabela 1. Metode ispitivanja IKK ner aju ih elika prema ASTM i ISO standardima [4].

Standard	Rastvor za ispitivanje	Legura	Mesta u strukturi na koja deluje rastvor	Trajanje/ temperatura
ASTM A262	metod A: $H_2C_2O_4$ ili $(NH_4)_2S_2O_8$	austenitni ner aju i elici	osiromašenje u Cr i GB*	polarizacija/ sobna
ASTM A262	metod B (Streicher): $Fe_2(SO_4)_3 + 50\% H_2SO_4$	ner aju i elici stabilizovani sa Ti/Nb i oni koji sadrže Mo	osiromašenje u Cr, faza u Ti/Nb stabilizovanim elicima sa Mo	120 h/ klju anje
ASTM A262	metod C: $65\% HNO_3$	ner aju i elici koji sadrže Mo	osiromašenje u Cr faze, GB	240 h/ klju anje
ASTM A262	metod E (Strauss): $CuSO_4 + 16\% H_2SO_4$	zavareni spojevi	osiromašenje u Cr	24 h/ klju anje
ASTM A262	metod F: $CuSO_4 + 50\% H_2SO_4$	liveni ner aju i elici sa Mo	osiromašenje u Cr u elicima sa Mo	120 h/ klju anje
ASTM A262	metod D (izba en): $10\% HNO_3 + 3\% HF$	ner aju i elici sa Mo	osiromašenje u Cr	4 h/70 °C
ASTM A763	metod W: $H_2C_2O_4$	feritni ner aju i elici	osiromašenje sa Cr	polarizacija/ sobna
ASTM A763	metod X: $Fe_2(SO_4)_3 + 50\% H_2SO_4$	feritni ner aju i elici	osiromašenje u Cr i intermetalne faze u Ti/Nb stabil.	24 - 120 h/ klju anje
ASTM A763	metod Y: Cu, $CuSO_4 + 50\% H_2SO_4$	feritni ner aju i elici	osiromašenje u Cr	96 - 20 h/ klju anje
ASTM A763	metod Z: Cu, $CuSO_4 + 16\% H_2SO_4$	zavareni spojevi	osiromašenje u Cr	24 h/ klju anje
ISO 3651-1	$65\% HNO_3$ (Huey)	austenitni i dupleks ner aju i elici	osiromašenje u Cr	240 h/ klju anje
ISO 3651-2	metod A (Strauss): Cu, $CuSO_4 + 16\% H_2SO_4$	austenitni, feritni i dupleks ner aju i elici i zavareni spojevi	osiromašenje u Cr	20 ± 5 h/ klju anje
ISO 3651-2	metod B: Cu, $CuSO_4 + 35\% H_2SO_4$	austenitni i dupleks ner aju i elici	osiromašenje u Cr	20 ± 5 h/ klju anje
ISO 3651-2	metod C: $Fe_2(SO_4)_3 + 40\% H_2SO_4$	austenitni, feritni i dupleks ner aju i elici	osiromašenje u Cr	20 ± 5 h/ klju anje
ISO 21610	metod A: Cu, $CuSO_4 + H_2SO_4$	austenitni, feritni i dupleks ner aju i elici	osiromašenje u Cr	8 h/ klju anje
ISO 21610	metod B: Cu, $CuSO_4 + NaF + H_2SO_4$	austenitni, feritni i dupleks ner aju i elici	osiromašenje u Cr	2-3 h/ 20-30 °C

*GB - granica zrna

Pre ispitivanja otpornosti prema interkristalnoj koroziji, standard ASTM A 262 preporu uje hemijsko nagrizanje austenitnih ner aju ih elika u oksalnoj kiselini, ili u

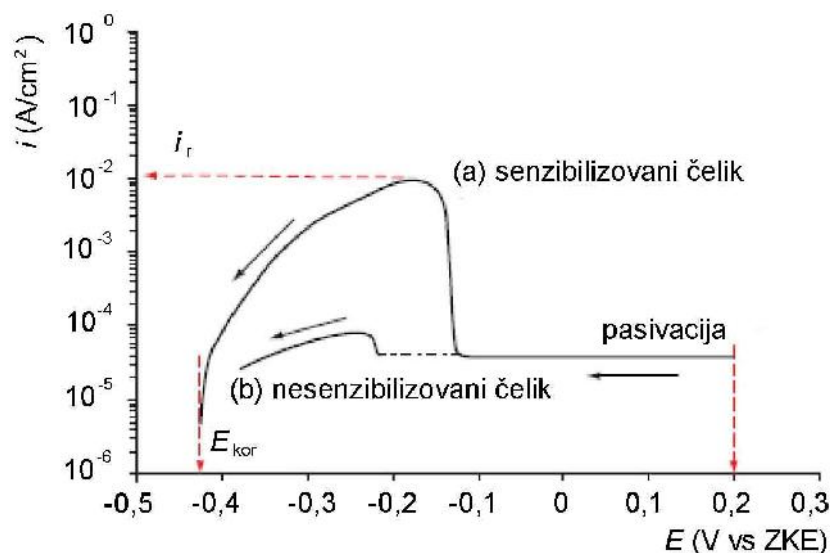
amonijum persulfatu elika koji sadrže Mo, u cilju klasifikacije njihovih struktura. Uzorci neraju eg elika koji imaju prihvatljivu strukturu posle nagrizanja, smatraju se potpuno otpornim prema interkristalnoj koroziji i dalje se ne ispituju. Ako uzorci imaju neprihvatljivu strukturu, to još uvek ne zna i da su neotporni prema interkristalnoj koroziji u odre enim uslovima primene. Ovi uzorci se podvrgavaju daljem ispitivanju, prema nekoj od gore navedenih metoda, u cilju odre ivanja otpornosti prema interkristalnoj koroziji. Primeri prihvatljivih i neprihvatljivih struktura, posle nagrizanja u oksalnoj kiselini, dati su u navedenom standardu ASTM A 262 i na slici 2.



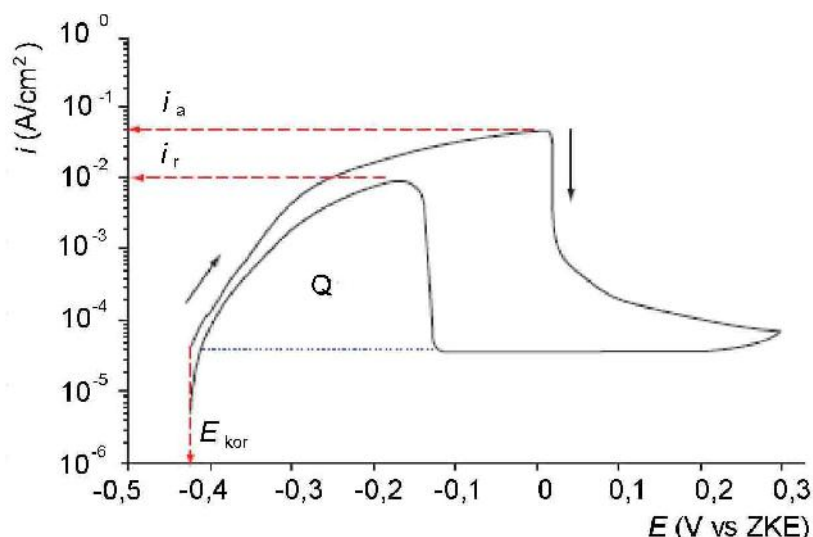
Slika 2. Primeri: a) prihvatljiva struktura, b) struktura prihvatljiva za neke postupke ispitivanja, c) neprihvatljiva struktura, koja se mora dalje ispitivati klasi nim metodama [4].

Pored neelektrohemijskih metoda koje su navedene u tabeli 1, veliku primenu za ispitivanja interkristalne korozije ima metoda elektrohemijske potenciometri ke reaktivacije (EPR metoda). Metoda je opisana u standardu ASTM G 108. Zasniva se na reaktivaciji metala iz pasivnog stanja i odre ivanju koli ine naelektrisanja proteklog u toku reaktivacije. Kao mera sklonosti neraju eg elika prema interkristalnoj koroziji i naponskoj interkristalnoj koroziji (stepen senzibilizacije) uzima se koli ina naelektrisanja generisanog pri korozionom napadu u toku reaktivacije. U toku procesa reaktivacije dolazi do mnogo bržeg rastvaranja metala na senzibilizovanim nego na nesenzibilizovanim površinama. Hromom osiromašene lokalne oblasti generišu mnogo ve u korozionu struju.

Postoje dve varijante EPR metode. Kod prve varijante, koja je opisana u ASTM G 108, promena potencijala zapo inje iz pasivne oblasti (slika 3), a bilo kakvo reaktivaciono naelektrisanje koje se javi u toku ovog procesa uzima se kao merilo stepena senzibilizacije. Kod druge varijante EPR metode, poznate kao DL EPR metoda, promeni potencijala iz pasivne oblasti u katodnu oblast prethodi promena potencijala u obratnom smeru, po ev od korozionog potencijala (slika 4). Kao merilo stepena senzibilizacije koristi se koli nik I_r/I_a , gde I_r i I_a predstavljaju vrednost struje pika, na dijagramu koji je dobijen pri promeni potencijala u anodnom smeru (I_a) i pri reaktivaciji (I_r). DL EPR metoda je opisana u standardu ISO 12732.



Slika 3. Shematski prikaz EPR metode prema standardu ASTM G108, za senzibilizovan (kriva a) i nesenzibilizovan neraju i elik (kriva b) [4].



Slika 4. Shematski prikaz DL EPR metode prema standardu ISO 12732, sa karakterističnim parametrima (E_{kor} - korozioni potencijal, i_a - maksimalna gustina anodne struje, i_r - gustina reaktivacione struje, Q - gustina naelektrisanja) [4].

Prema standardima ASTM G 108 i ISO 12732, ispitivanje interkristalne korozije EPR (DL EPR) metodom se vrši u rastvoru $H_2SO_4 + KSCN$, na temperaturi od $30\text{ }^\circ\text{C}$. U navedenim standardima su dati kriterijumi za otpornost prema IKK, za neraju i elike. Metoda je nerazarajuća, brza i kvantitativna, što su njene osnovne prednosti u odnosu na ostale standardizovane neelektrohemijske metode za ispitivanje interkristalne korozije. Rezultati dobijeni primenom EPR metode su u direktnoj vezi sa otpornošću prema naponskoj koroziji. Obično, ako je elik sklon interkristalnoj koroziji, on je sklon i naponskoj koroziji.

Tomašević i saradnici [14] razradili su kvalitativnu metodu za ispitivanje sklonosti neraju i elika prema interkristalnoj koroziji, na osnovu merenja korozionog potencijala u kapi rastvora $HNO_3 + FeCl_3 + HCl$. Ako elik nije senzibilizovan, izmerena vrednost E_{kor} je pozitivna u odnosu na referentnu elektrodu (zasićena $Ag/AgCl$ elektroda), odnosno neraju i elik je otporan prema interkristalnoj koroziji. Ako je izmerena vrednost E_{kor} negativna u odnosu na navedenu referentnu elektrodu, ispitivani neraju i elik je senzibilizovan i nije

otporan prema interkristalnoj koroziji. Korozioni potencijal neraju eg elika meri se u toku 120 s, pri emu se kontroliše osnovni metal, ZUT i metal šava. Metoda je nerazaraju a, ne zahteva skupu opremu i može se primeniti na terenu. Metoda je opisana i u standardu GOST 9.914.

Za ispitivanje interkristalne korozije aluminijumskih legura i legura nikla i njihovih zavarenih spojeva, mogu se koristiti odgovaraju i ASTM ili ISO standardi (tabele 2 i 3). U tabeli 2 navedeni su i uslovi ispitivanja raslojavaju e korozije, kao specijalnog oblika interkristalne korozije aluminijumskih legura.

Tabela 2. Metode ispitivanja IKK aluminijumskih legura prema ASTM i ISO standardima [4].

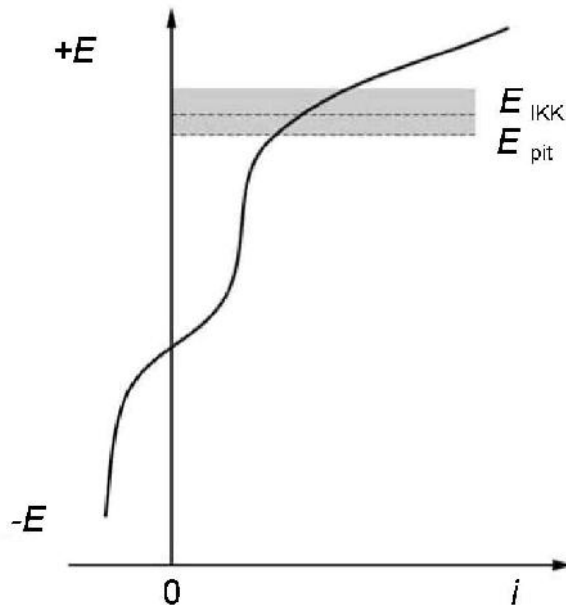
Standard	Rastvor za ispitivanje	Legura	Mesta u strukturi na koja deluje rastvor	Trajanje/ temperatura
ASTM G34	EXCO: NaCl+KNO ₃ +HNO ₃	2000, 7000	raslojavanje	48 - 96 h/25 °C
ASTM G66	ASSET: NH ₄ Cl+NH ₄ NO ₃ + (NH ₄) ₂ C ₄ O ₆ +H ₂ O ₂	5000 (>2% Mg)	raslojavanje	24 h/65 °C
ASTM G67	NAMLT: HNO ₃	5000	GB talozi (Al ₃ Mg ₂)	24 h/30 °C
ASTM G110	NaCl+H ₂ O ₂	2000, 6000, 7000	GB talozi	>6 h/30 °C
ISO 11846	metod A: NaCl+H ₂ O ₂	2000, 6000, 7000	GB talozi	>6 h/30 °C
ISO 11846	metod B: NaCl+HCl	termi ki obradive legure	GB talozi	24 h/sobna
ISO 11846	metod C: anodna polarizacija u NaCl	Al-Li legure	GB talozi	polarizacija/ sobna
ISO 15329	NaCl	2000, 6000, 7000, 8000	GB talozi	polarizacija/ sobna

Tabela 3. Metode ispitivanje IKK legura nikla prema ASTM i ISO standardima [4].

Standard	Rastvor za ispitivanje	Legura	Mesta u strukturi na koja deluje rastvor	Trajanje/ temperatura
ASTM G28	metod A: Fe ₂ (SO ₄) ₃ +50% H ₂ SO ₄	na bazi Ni i Cr	GB talozi	24 - 120 h/ klju anje
ASTM G28	metod B: H ₂ SO ₄ +HCl+FeCl ₃ +CuCl ₂	na bazi Ni i Cr	GB talozi	24 h/ klju anje
ISO 9400	Metod A: Fe ₂ (SO ₄) ₃ +50% H ₂ SO ₄	na bazi Ni i Cr	GB talozi	24 - 120 h/ klju anje
ISO 9400	metod B: Cu, CuSO ₄ +H ₂ SO ₄	na bazi Ni i Cr	GB talozi, osim faze, faze, TiC+TiN	>24 h/ klju anje
ISO 9400	metod C: HCl	na bazi Ni i Cr, sa visokim sadržajem Mo	GB talozi, osiromašenje u Mo	168 h/ klju anje
ISO 9400	metod D: HNO ₃	na bazi Ni i Cr	GB talozi, faza, faza, TiC+TiN	>48 h/ klju anje

Pored neelektrohemijskih metoda navedenih u tabeli 2, ispitivanje interkristalne korozije aluminijumskih legura serije 2000, 6000, 7000 i 8000 može se vršiti elektrohemijom metodom uz primenu anodne polarizacije (ISO 15329). Metoda se zasniva na injenici da se IKK odvija na potencijalima koji su nešto (~ 50 mV) pozitivniji od potencijala obrazovanja

pitinga. Jedan uzorak aluminijumske legure se anodno polarizuje pri maloj brzini promene potencijala (50 mV/min), do potencijala obrazovanja pitinga, i ta vrednost E_{pit} se registruje (slika 14). Drugi uzorak, izrađen od iste legure, polarizuje se do potencijala koji je 50 mV pozitivniji od E_{pit} i drži na tom potencijalu određeno vreme. Ako legura ne sadrži Cu, vreme držanja iznosi 40 min, a ako sadrži 0,25 do 6,6 % Cu, vreme držanja iznosi 10 min. Posle ispitivanja uzorak se metalografski ispituje na prisustvo interkristalne korozije. U standardu su navedeni kvantitativni kriterijumi za otpornost legura prema IKK.



Slika 14. Shematski prikaz postupka ispitivanja sklonosti prema interkristalnoj koroziji aluminijumskih legura, primenom anodne polarizacije [15].

ZAKLJUČAK

- Razmatrane su metode ispitivanja interkristalne korozije zavarenih spojeva nerđajućih elika, kao i zavarenih spojeva aluminijumskih legura i legura nikla. Posebna pažnja posvećena je austenitnim nerđajućim elicima, s obzirom na njihovu široku primenu u praksi.
- Klasične metode ispitivanja u ključnim rastvorima kiselina još uvek imaju veliku primenu u praksi. Tabelarno su prikazane osnovne karakteristike tih metoda, navedeni metali i legure na koje se metode mogu primeniti, faze u zavarenom spoju na koje deluje rastvor, temperatura i vreme trajanja ispitivanja. Najvažniji nedostatak klasičnih metoda je dugo vreme trajanja ispitivanja.
- Elektrohemijske metode ispitivanja interkristalne korozije su detaljno razmatrane. Ove metode se u novije vreme sve više primenjuju, s obzirom na kratko vreme trajanja ispitivanja i kvantitativni karakter dobijenih rezultata.

ZAHVALNICA

Rad je finansiran od strane Ministarstva za obrazovanje i nauku Republike Srbije, projekti TR No. 34028 i TR No. 35021.

LITERATURA

- [1] Davis, J. R., Corrosion of Weldments, ASM International, Materials Park, Ohio, 2006.
- [2] Kou, S., Welding Metallurgy, 2nd ed., Wiley, New Jersey, 2003, pp. 431-454
- [3] Wahid, A., Olson D. L., and Matlock, D. K., Corrosion of Weldments, in ASM Handbook, Vol. 6, Welding, Brazing and Soldering, ASM International, Ohio, 1997, 1065-1069.
- [4] Engelberg, D. L., Intergranular Corrosion, in SHREIR'S CORROSION, Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 810-828.
- [5] Bobi , M. B. i Jegdi , V. B., Korozija zavarenih spojeva, Deo I: Vidovi korozije zavarenih spojeva, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, 50 (2005), 1, str.33-39.
- [6] Bobi , M. B. i Jegdi V. B., Korozija zavarenih spojeva, Deo III: Ner aju i elici, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, 50, (2005), 4, str.217-223.
- [7] Revie, R. W. and Uhlig, H. H., Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008.
- [8] Krysiak, K. F., Corrosion of Weldments, in ASM Handbook Vol. 13, Corrosion, ASM International, Ohio, 1987, pp. 344-368.
- [9] Jegdi , V. B., Alil, B. A., Milutinovi , R. Z., Odanovi , D. Z., Gligorijevi , R. B. i Katavi , T. B., Primena elektrohemijskih metoda za ispitivanje interkristalne korozije zavarenog spoja austenitnog ner aju eg elika 19Cr-9Ni, Hemijska industrija, 65 (2011), 2, str. 179-186
- [10] Bobi , M. B. i Jegdi , V. B., Korozija zavarenih spojeva, Deo IV: Aluminijum, Bakar i drugi metali, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, 51 (2006), 1, str. 25-31
- [11] Bobi , M. B. i Jegdi , V. B., Korozija zavarenih spojeva, Deo V: Metode ispitivanja i postupci spre avanja korozije, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, 51 (2006), 2, str. 77-85
- [12] Davis, J. R., Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, Ohio, 1999
- [13] Landolt, D., Corrosion and Surface Chemistry of Metals, 2007, EPFL Press, Lausanne, Switzerland, 2007.
- [14] , . . , . . , . . , . . , XVIII (1982) . 850-858.
- [15] Roberge, P. R., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 2000.