

# Primena elektrohemijskih metoda za ispitivanje interkristalne korozije zavarenog spoja austenitnog nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni

Bore V. Jegdić<sup>1</sup>, Ana B. Alil<sup>1</sup>, Zlatan R. Milutinović<sup>1</sup>, Zoran D. Odanović<sup>2</sup>, Bojan R. Gligorijević<sup>1</sup>, Boris T. Katavić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut GOŠA, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Institut IMS, Beograd, Srbija

## Izvod

Stepen senzibilizacije zavarenog spoja austenitnog nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni (AISI 304) na koroziju, ispitivan je elektrohemijskim metodama potenciodinamičke reaktivacije sa povratnom petljom (DL EPR) u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + KSCN i merenjem korozionog potencijala u kapi rastvora HNO<sub>3</sub> + FeCl<sub>3</sub> + HCl. Postoji dobra saglasnost rezultata ispitivanja navedenim elektrohemijskim metodama. Pokazano je da su osnovni metal i metal šava otporni prema interkristalnoj koroziji, a zona uticaja toplote (ZUT) senzibilizovana ili na granici visoke sklonosti prema interkristalnoj koroziji.

**Ključne reči:** Nerđajući čelici • Zavareni spojevi • Interkristalna korozija • Metode ispitivanja • Elektrohemija

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Interkristalna korozija je vid lokalne korozije koja se manifestuje rastvaranjem oblasti granica zrna metala. Pri laganom hlađenju ili zagrevanju austenitnih nerđajućih čelika, u temperaturnom intervalu od 420 do 820 °C, na granici zrna se izdvajaju karbidi hroma, prvenstveno (Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [1–4]. Navedeni karbidi su mešoviti karbidi koji u sebi sadrže, osim Cr i C, malu količinu Fe [4]. Izdvajanje tih karbida izaziva osiromašenje prigraničnih oblasti zrna hromom. Ukoliko je sadržaj hroma u ovoj oblasti ispod 12%, što je neophodno za formiranje zaštitnog pasivnog filma, ona postaje senzibilizovana i podložna interkristalnoj koroziji. Brzina difuzije hroma u austenitu je mala u navedenom temperaturnom intervalu, usled čega dolazi do osiromašenja sa hromom oblasti uz granicu zrna, pa čelik postaje senzibilizovan, odnosno sklon interkristalnoj koroziji. Prigranične zone, siromašne hromom, imaju veću brzinu rastvaranja u odnosu na ostale oblasti zrna [1–9].

Senzibilizacija se najčešće javlja u zoni uticaja toplote (ZUT-u), u zavarenim spojevima ili prilikom žarenja u cilju smanjenja zaostalih naprezanja u zoni uz metal šava. Ovaj oblik interkristalne korozije je više izražen pri gasnom nego pri elektrolučnom zavarivanju. Takođe je više izražen pri zavarivanju debelih ploča nego tankih limova [6], što je posledica različitih brzina hlađenja. Pri zavarivanju ploča većih debljina potrebno je, radi sprečavanja pojave interkristalne korozije, izvesti neki od sledećih postupaka [7–9]:

Prepiska: B. Jegdić, Institut GOŠA, Milana Rakića 35, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: borejegdic@yahoo.com

Rad primljen: 22. novembar, 2010

Rad prihvaćen: 25. januar, 2011

STRUČNI RAD

UDK 544.6:669.1.018.8:621.791

Hem. Ind. 65 (2) 179–186 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND101122005J

– termički obraditi zavarene konstrukcije s ciljem razgradnje karbida hroma i ujednačavanja koncentracije hroma. Ovakva obrada je često nepraktična kod konstrukcija većih dimenzija, pa se primenjuje lokalna termička obrada. Međutim, lokalna obrada nije uvek zadovoljavajuća zato što može doći do senzibilizacije zona neposredno uz termički tretiranu oblast;

– primeniti čelik sa izuzetno niskim sadržajem ugljenika (<0,04% C);

– primeniti stabilizovani čelik, tj austenitni čelik legiran sa Ti ili Nb.

Često je potrebno da se sadržaj Ni i Cr poveća u materijalu dodanom zavarivanjem, da bi se nadoknadili gubici ovih metala tokom zavarivanja [3].

Tradicionalno, ispitivanje stepena senzibilizacije prema interkristalnoj koroziji se izvodi hemijskim tretmanom uzoraka u ključalom rastvoru različitih kiselina, kao što je H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> po Straus-ovoj metodi, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> po Streicher-ovom ili HNO<sub>3</sub> po Huey-ovom testu [5,10]. Vreme ispitivanja je dugo i traje zavisno od metode ispitivanja do 10 dana. Povećanjem koncentracije kiseline, metoda A prema ISO standardu [11], ili dodatak ubrzivača kao što je HF, metoda B prema istom ISO standardu [11], vreme ispitivanja se skraćuje.

Znatno kraće ispitivanje postiže se primenom metode elektrohemijske potenciodinamičke reaktivacije, EPR [12–17], pri čemu se u rastvoru sumporne kiseline i rodanida kalijuma uzorku pomera potencijal iz pasivnog stanja ka korozionom potencijalu. Pri tome, dolazi do aktiviranja granica zrna, ukoliko je čelik sklon interkristalnoj koroziji. Količina naelektrisanja koja se pri tome razmeni je merilo sklonosti čelika prema interkristalnoj koroziji. Varijanta ove metode je primena dvostruke petlje (DL EPR), pri čemu se prvo pozitivira potencijal od korozionog potencijala u oblast pasiviranja, a zatim

negativira do korozionog potencijala. Pri tome, pored rastvaranja granica zrna, dolazi i do aktiviranja pitova, ukoliko su prisutni na površini uzorka. Faktori koji utiču na pojavu piting korozije (odnosno vrednost piting potencijala) kod nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni, kao što su prisustvo aktivatora ( $\text{Cl}^-$ ), inhibitora ( $\text{SO}_4^{2-}$  i/ili  $\text{NO}_3^-$ ) i uticaj temperature (kritična temperatura pitinga) razmatrani su u literaturi [18–21]. Kod DL EPR metode, odnos visine strujnog vrha povratnog reaktivacionog dela petlje i visine strujnog vrha pasivacije aktivacionog dela petlje, uzimajući u obzir veličinu zrna, merilo je sklonosti čelika prema interkristalnoj koroziji. Ovu metodu su razradili Čihal i saradnici [13,15], a našla je primenu u ispitivanju sklonosti prema interkristalnoj koroziji ne samo austenitnih čelika, već i feritnih [22] i dupleks nerđajućih čelika [23]. Metoda je kvantitativna, može biti i nerazarajuća, a u izvesnoj meri pruža podatke o sklonosti nerđajućeg čelika prema naponskoj koroziji u odgovarajućoj korozionoj sredini [4].

Tomašev i saradnici [12,16,24] razradili su kvalitativnu metodu ispitivanja sklonosti nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji, merenjem korozionog potencijala čelika u kapi rastvora smeše azotne kiseline, gvožđe(III)-hlorida i hlorovodonične kiseline. Tokom odigravanja elektrohemijske korozije metala uspostavlja se korozioni potencijal,  $E_{\text{kor}}$  (mešoviti potencijal), na kojem je brzina anodnog procesa jednaka brzini katodnog procesa. Vrednost korozionog potencijala zavisi od prirode metala, stanja njegove površine, sastava i koncentracije elektrolita, temperature, itd. Nerđajući čelik u kapi navedenog rastvora i u senzibilizovanom stanju ima negativnu vrednost korozionog potencijala, a u pasivnom stanju pozitivnu vrednost korozionog potencijala. Merenje korozionog potencijala je jednostavna, kvalitativna, nerazarajuća tehnika određivanja sklonosti nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji koja ne zahteva skupu opremu. Može se primeniti na terenu na gotovim proizvodima sa određenim stepenom pouzdanosti. Priroda korozionog potencijala nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni u kiselom rastvoru koji sadrži hloride je razmatrana u literaturi [25,26]. Takođe, opisano je više elektrohemijskih metoda za ispitivanje sklonosti nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji u radovima [12,16].

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Materijal i uslovi zavarivanja

U tabeli 1 dat je hemijski sastav nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni koji je određen spektrofotometrijskom metodom i on približno odgovara nominalnom sastavu čelika AISI 304 [1]. Zavarivanje je vršeno TIG (Tungsten Inert Gas) postupkom u zaštitnoj atmosferi argona. Kao materijal koji se dodaje zavarivanjem korišćena je elektrodna žica G 19 9 L Si (EN 12072).

Tabela 1. Hemijski sastav nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni

Table 1. Chemical composition of the stainless steel 19Cr–9Ni

Element	Cr	Ni	C	Mn	Si	S	Fe
Sadržaj	18.90	9.22	0,07	1,64	0,50	0,006	Ostatak

Elektrolučno zavarivanje ploče debljine 12 mm je izvršeno na pripremljenom žljebu u obliku slova X, prethodno fino brušenom brusilicom, a zatim odmašćenom etanolom i osušenom. Zavarivanje je izvršeno standardnim TIG postupkom u 6 prolaza. Posle zavarivanja ploča je očišćena četkom od nerđajućeg čelika, a zatim mašinski obrađena brušenjem sa obe strane do debljine 5 mm.

Kvalitet zavarenog spoja, odnosno eventualno prisustvo prslina, pora ili sličnih defekata u zavarenom spoju, proveren je radiografskom metodom, primenom X-zraka, na industrijskom rentgenu Baltpost 200 kV, pri naponu 135 kV i struji 5 mA. Snimanje je izvršeno u skladu sa standardom EN 1435 [27]. Uzorci kod kojih nisu primećeni defekti nastali tokom zavarivanja su korišćeni za dalja ispitivanja otpornosti prema interkristalnoj koroziji.

Pre ispitivanja stepena senzibilizacije, uzorci od nerđajućeg čelika su brušeni prvo brusnom hartijom finoće 600, zatim sve finijom hartijom do finoće 4000, dok se nisu uklonili risevi od prethodnih brušenja. Nakon toga, uzorci su odmašćeni acetonom, isprani bidestilovanom vodom i osušeni na vazduhu. Za pripremanje rastvora korišćena je bidestilovana voda i hemikalije analitičke čistoće.

### Elektrohemijska potenciodinamička reaktivacija

Skлонost prema interkristalnoj koroziji je određena metodom elektrohemijske potenciodinamičke reaktivacije sa dvostrukom petljom (DL EPR) u rastvoru  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KSCN}$  [15]. Ispitivanja su vršena neposredno uz metal šava u zoni uticaja toplote, na metalu šava i na osnovnom metalu.

Korišćena je uobičajena elektrohemijska ćelija sa zasićenom kalomelovom elektrodom (ZKE) kao referentnom elektrodom i platinskom mrežom kao pomoćnom elektrodom. Ispitivani uzorak je bio radna elektroda površine  $1 \text{ cm}^2$ , postavljen u specijalni držač. Svi potencijali u ovom radu navedeni su u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). Za ispitivanje korišćen je Gamry Reference 600, potencijostat/galvanostat/ZRA. Brzina promene potencijala je bila  $2 \text{ mV/s}$ , polazeći od korozionog potencijala (između  $-350$  i  $-450 \text{ mV}$ ), na kojem je uzorak držan 5 min, a zatim se potencijal pozitivirao do pasivnog stanja ( $300 \text{ mV}$ ) (pasivacioni deo petlje). Po dostizanju potencijala pasiviranja, promeňen je smer polarizacije ka korozionom potencijalu (reaktivacioni deo petlje).

### Merenje korozionog potencijala

Merenje korozionog potencijala obavljeno je u kapi rastvora  $5\% \text{HNO}_3 + 20 \text{ g dm}^{-3} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 90 \text{ g dm}^{-3} \text{HCl}$ , sobne temperature, stavljenoj na površinu ispitivanog dela površine nerđajućeg čelika (osnovnog metala, ZUT-a i metala šava) [12,16,24]. Površina za merenje korozionog potencijala je odvojena od ostatka uzorka pomoću PVC izolacione trake sa izbušenim otvorima prečnika 6 mm. U otvore na traci pažljivo su stavljene 1–2 kapi rastvora za ispitivanje, postavljena ćelija sa ZKE i priključen multimetar unutrašnjeg otpora od  $10^7 \Omega$ . Uzorak za ispitivanje je priključen za plus pol, a ZKE (koja je preko male ćelije i kapi rastvora u kontaktu sa ispitivanim uzorkom, slika 1), priključena je za minus pol multimetra, a zatim podešena skala multimetra za merenje potencijala.



Slika 1. Fotografija male elektrohemijske ćelije za merenje korozionog potencijala čelika u kapi rastvora  $\text{HNO}_3 + \text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ .  
Figure 1. Photograph of the small electrochemical cell for measuring the corrosion potential of steel in drop of the solution of  $\text{HNO}_3 + \text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ .

Na slici 1 prikazana je mala elektrohemijska ćelija sa duplim plaštom za određivanje korozionog potencijala. Na dnu unutrašnjeg dela ćelije se nalazi fritu od keramičkog materijala, a na dnu spoljašnjeg dela uski otvor prečnika 1 mm. U unutrašnji deo ćelije sipa se zasićeni rastvor KCl, a u spoljašnji deo ćelije rastvor za ispitivanje. Nakon toga u ćeliju se postavlja ZKE. Električni kontakt između kapi rastvora na površini nerđajućeg čelika i ZKE ostvaruje se kroz uski otvor i kroz keramičku fritu.

Korozioni potencijal nerđajućeg čelika meren je tokom 120 s. Kontrolisan je osnovni metal, ZUT i metal šava, svaki posebno na 5 mesta. Nerđajući čelik se smatra otpornim prema interkristalnoj koroziji ako se dobije pozitivna vrednost korozionog potencijala, a neotpornim ako se dobije negativna vrednost korozionog potencijala.

### Metalografska ispitivanja

Radi lakšeg uočavanja metala šava zavarenog spoja, uzorci su tretirani u rastvoru sastava:  $20 \text{ cm}^3$  destilovane vode +  $4 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 20 \text{ cm}^3 \text{HCl}$  ( $\rho = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ ) [28]. Nagrizanje je vršeno na sobnoj temperaturi, u intervalu od 1 do 3 min.

Veličina zrna ( $G$ ) koja se koristi pri proračunu stepena senzibilizacije, određena je optičkim mikroskopom Neophot 30, sa kamerom Sanyo digital color CCD, u saglasnosti sa standardom ISO 643 [29]. Uzorci su posle sečenja brušeni hartijama finoće od 600 do 1500 i polirani sa suspenzijom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  finoće  $1 \mu\text{m}$ , a zatim nagrizeni u rastvoru [28] koji sadrži:  $92 \text{ cm}^3 \text{HCl}$  ( $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$ ) +  $5 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,83 \text{ g/cm}^3$ ) +  $3 \text{ cm}^3 \text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,4 \text{ g/cm}^3$ ) na sobnoj temperaturi. Veličina zrna je određena pri uvećanju  $100\times$ , u zoni uticaja toplote, kao i u osnovnom metalu. Mikrostruktura metala šava, zone uticaja toplote i osnovnog metala je snimana pri uvećanju  $250\times$ .

### REZULTATI I DISKUSIJA

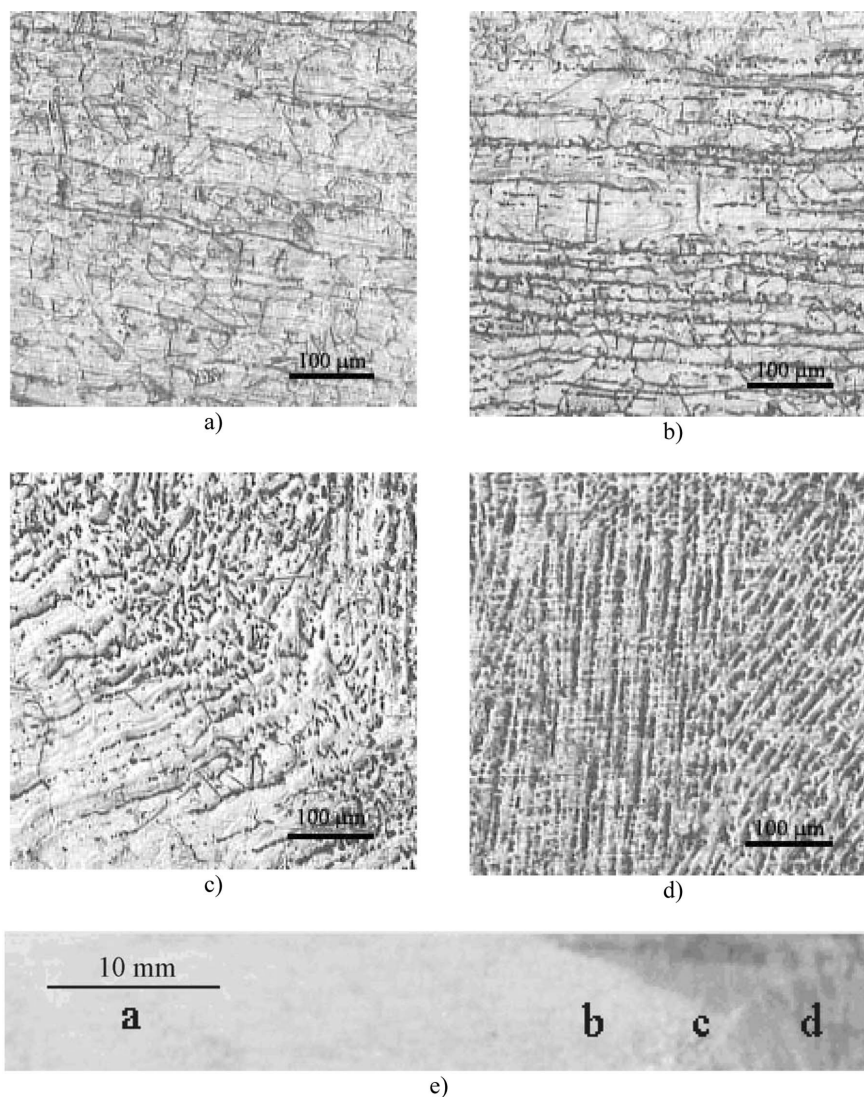
#### Metalografska ispitivanja

Na slici 2 prikazana je struktura zavarenog spoja nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni, kao i struktura osnovnog metala (slika 2a), zone uticaja toplote (slika 2b), linije stanja (slika 2c) i metala šava (slika 2d).

Veličina zrna je određena u skladu sa ISO standardom [29]. U osnovnom metalu veličina zrna je iznosila  $G_8$ , a u ZUT-u orijentaciono  $G_6$ – $G_7$ , s obzirom da se u ZUT-u veličina zrna nije mogla precizno odrediti. U metalu šava veličinu zrna nije bilo moguće odrediti, zbog dendritne strukture metala šava (slika 2d). Prema ISO standardu [29], ukoliko nije moguće odrediti veličinu zrna ( $G$ ), stepen senzibilizacije, posle ispitivanja DL EPR metodom, određuje se na osnovu odnosa visine strujnog vrha povratnog reaktivacionog dela petlje i visine strujnog vrha pasivacije aktivacionog dela petlje ( $I_r/I_p$ ).

#### Elektrohemijska potenciokinetička reaktivacija

Rezultati ispitivanja stepena senzibilizacije nerđajućeg čelika prikazani su na slikama 3–5, za merna mesta u osnovnom metalu (slika 3), zoni uticaja toplote (slika 4) i u metalu šava (slika 5). U prvom delu ciklusa (direktni pasivacioni deo petlje) cela površina uzorka, zrna i granice zrna su se nalazila u aktivnom stanju i rastvarala se. Dostizanjem pika pasivacije uzorak je počeo da se pasivira i daljim pozitiviranjem potencijala uzorak se potpuno pasivirao. Nakon dostizanja potencijala uzorka u pasivnom stanju od 300 mV, promenjen je smer polarizacije. Potencijal uzorka je negativiran (povratni deo petlje-reaktivacija), pri čemu se aktivira i rastvara oblast neposredno uz granicu zrna koja je osiromašena sa hromom, kao i određeni broj pitova obrazovanih na ispitivanoj površini.



Slika 2. Struktura zavarenog spoja: a) osnovni metal, b) zona uticaja toplote, c) linija stapanja, d) metal šava i e) struktura zavarenog spoja sa oznakama mesta snimanja.

Figure 2. Structure of the welded joint: a) base metal, b) heat-affected zone, c) fusion line, d) weld metal and e) structure of the welded joint with places of shooting indicated.

U tabeli 2 date su izmerene vrednosti struja pika pasivacije,  $I_p$ , i struja pika reaktivacije,  $I_r$ , kao i njihovog odnosa,  $I_r/I_p$ , koji je uziman kao merilo stepena senzibilizacije u slučajevima kada nije bilo moguće odrediti veličinu zrna. Stepenn senzibilizacije,  $(I_r/I_p)_{GBA}$ , koji pored  $I_r$  i  $I_p$ , zavisi i od veličine zrna,  $G$ , izračunat je pomoću jednačine (1) [15]:

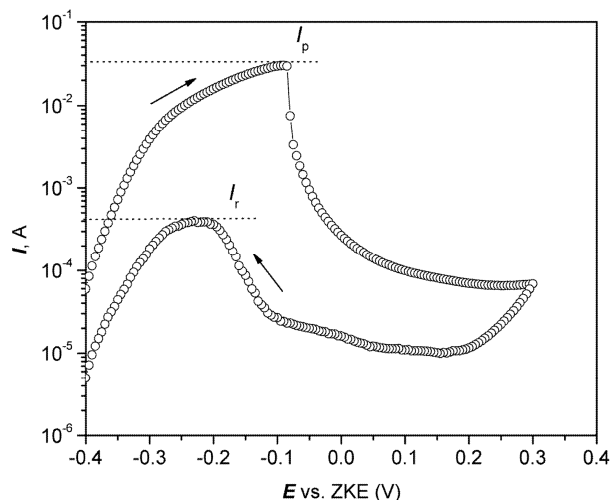
$$(I_r/I_p)_{GBA} = 10^3(I_r/I_p)/2^{(G+5)/2} \quad (1)$$

Pored toga, u tabeli 2 date su vrednosti korozionog potencijala  $E_{kor}$ , koji se uspostavlja na ispitivanoj površini pre početka potenciodinamičkih merenja. Korozioni potencijal je bio stabilan. Tipična kriva promene korozionog potencijala tokom vremena je prikazana na slici 6. Pri kontaktu ispitivanog uzorka (metal šava) sa rastvorom  $H_2SO_4 + KSCN$  dolazi do uspostavljanja negativne vrednosti korozionog potencijala ( $-434$  mV) i aktivi-

ranja uzorka. Korozioni potencijal se tokom vremena malo negativirao, nekoliko mV, nakon čega se uspostavila njegova konstantna vrednost.

Nerđajući čelik je senzibilizovan, odnosno sklon prema interkristalnoj koroziji prema navedenom standardu [15] ako je  $I_r/I_p > 0,05$ , odnosno  $(I_r/I_p)_{GBA} > 20$ . Čelik je potpuno otporan prema interkristalnoj koroziji ako je  $I_r/I_p < 0,01$ . Između tih graničnih vrednosti nerđajući čelik je blago senzibilizovan. Prema GOST standardu [16] nerđajući čelik je senzibilizovan prema interkristalnoj koroziji, u istim uslovima ispitivanja, ako je  $I_r/I_p > 0,11$ .

Dobijeni rezultati (slike 3–5) pokazuju da je nerđajući čelik van zone zavarenog spoja (osnovni metal) praktično potpuno otporan prema interkristalnoj koroziji. Vrednost  $I_r/I_p$  nešto veća od 0,01 (0,0131) verovatno je posledica postojanja određenog broja aktivnih

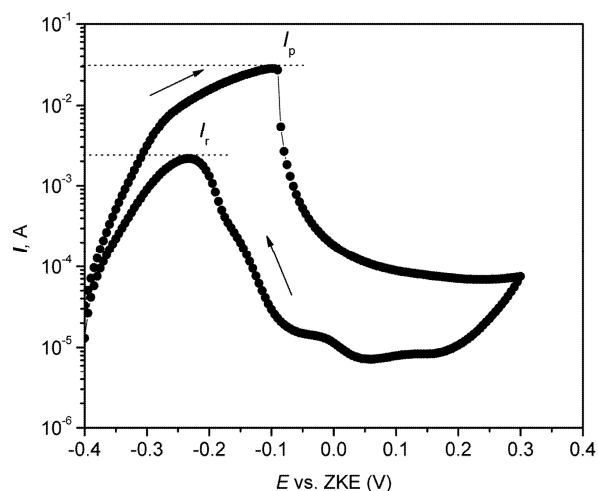


Slika 3. Ispitivanje osnovnog metala metodom elektrohemijske potenciodinamičke reaktivacije.

Figure 3. Electrochemical potentiokinetic reactivation testing of the base metal.

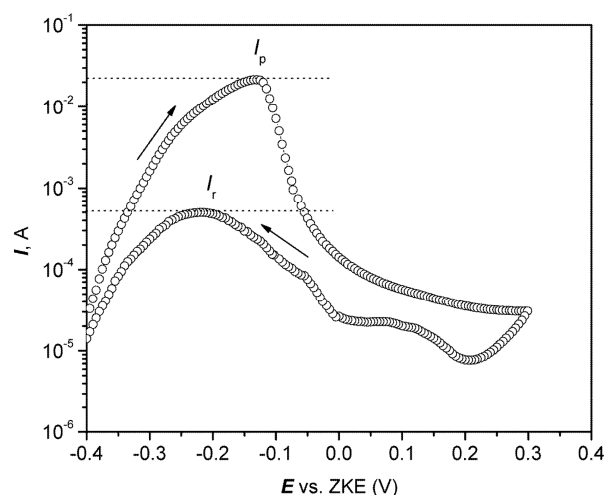
pitova na ispitivanoj površini nerđajućeg čelika, bilo unutar zrna ili na granici zrna. To mogu biti npr. mesta gde MnS uključci presecaju pasiviranu površinu nerđajućeg čelika. Poznato je da se pitovi kod nerđajućih čelika često obrazuju u neposrednoj blizini tih uključaka [4,18]. Zona uticaja toplote je senzibilizovana, odnosno sklona prema interkristalnoj koroziji, u skladu sa ISO standardom [15]. Međutim, prema GOST standardu [16] čelik je još uvek otporan prema interkristalnoj koroziji. Prema tome, može se smatrati da se čelik nalazi na granici sklonosti prema ovom vidu korozije. Metal šava ima  $I_r/I_p$  u granicama blage senzibilizacije prema interkristalnoj koroziji. S obzirom na to da je metal šava usled postojanja strukturne i hemijske heterogenosti (slika 2d) podložniji piting koroziji nego osnovni metal [1,7,8], dobija se nešto veći odnos  $I_r/I_p$ .

Senzibilizovana struktura je više podložna naponskoj koroziji u prisustvu spoljnih i/ili unutrašnjih naprezanja (nastalih tokom zavarivanja) i odgovarajuće korozione sredine ( $\text{Cl}^-$ ). Zbog toga ova ispitivanja istovremeno pokazuju u izvesnoj meri sklonost zavarenog spoja nerđajućeg čelika prema naknadnoj naponskoj i piting koroziji. Dobijeni rezultati ispitivanja interkristalne korozije nerđajućih čelika primenom DL EPR metode su u saglasnosti sa rezultatima ispitivanja naponske korozije SSRT metodom (metoda male brzine zatezanja uzoraka) [4,10].



Slika 4. Ispitivanje zone uticaja toplote metodom elektrohemijske potenciodinamičke reaktivacije.

Figure 4. Electrochemical potentiokinetic reactivation testing of the heat affected zone.



Slika 5. Ispitivanje metala šava metodom elektrohemijske potenciodinamičke reaktivacije.

Figure 5. Electrochemical potentiokinetic reactivation testing of the weld metal.

### Merenje korozionog potencijala

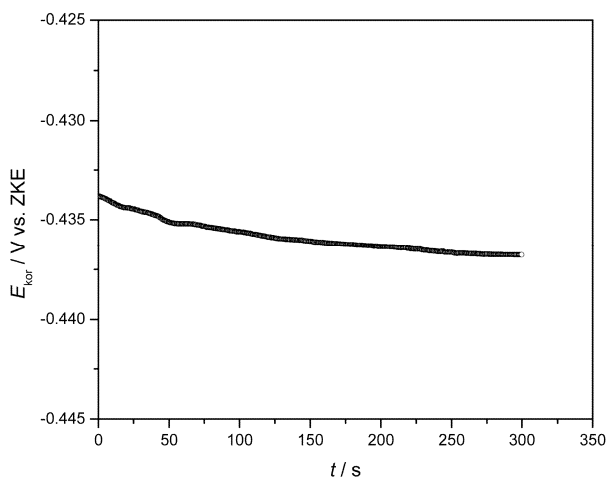
Otkrivanje oblasti uz granicu zrna u kojima je smanjena koncentracija hroma je moguće zbog njihove olakšane aktivacije u rastvoru  $\text{HNO}_3 + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ . Smanjenje koncentracije hroma na granicama zrna u prisustvu aktivatora – hlorida, dovodi do obrazovanja pitinga na tim mestima, pri čemu samo zrno koje ima

Tabela 2. Rezultati ispitivanja nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni DL EPR metodom

Table 2. DL EPR testing of the stainless steel 19Cr–9Ni

Mesto merenja	$E_{\text{kor}} / \text{V vs. ZKE}$	$I_p / \text{A}$	$I_r / \text{A}$	$I_r/I_p$	Veličina zrna	$(I_r/I_p)_{\text{GBA}}$
Osnovni metal	–0,430	0,0320	0,00042	0,0131	G8	1,45
ZUT	–0,420	0,0310	0,00220	0,0710	G6–G7	11,1–15,7
Metal šava	–0,435	0,0240	0,00050	0,0208	–	–

veću koncentraciju hroma ne podleže piting koroziji. Poznato je da nerđajući čelici posle žarenja (senzibilizacije) često imaju nisku otpornost prema piting koroziji [7,8]. Osim aktivatora ( $\text{Cl}^-$ ) rastvor za ispitivanje sadrži i oksidaciono sredstvo ( $\text{HNO}_3$ ), koje omogućava obrazovanje stabilne pasivacije nerđajućeg čelika koji nije sklon interkristalnoj koroziji. Iz tog razloga se ispitivanja izvode u 5% rastvoru  $\text{HNO}_3$  uz dodatak  $20 \text{ g dm}^{-3}$  jakog bezkiseoničnog oksidacionog sredstva ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) i uz dodatak različite količine  $\text{HCl}$ . Ova kombinacija komponenata rastvora omogućava lako variranje aktivnosti rastvora, što je neophodno tokom ispitivanja različitih klasa nerđajućih čelika.



Slika 6. Zavisnost korozionog potencijala od vremena metala šava u rastvoru  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$ .  
Figure 6. The corrosion potential-time dependence of the weld metal in the  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$  solution.

U tabeli 3 dati su rezultati merenja korozionog potencijala nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni u kapi rastvora. Četiri od pet merenja  $E_{kor}$  na osnovnom metalu i u metalu šava posle 120 s dala su pozitivnu vrednost korozionog potencijala. Može se smatrati da su osnovni metal, odnosno metal šava otporni prema interkristalnoj koroziji [16].

Tabela 3. Rezultati merenja korozionog potencijala nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni  
Table 3. The results of corrosion potential measurements on the stainless steel 19Cr–9Ni

Br. merenja	$E_{kor,osn.metal} / \text{mV}$	$E_{kor,ZUT} / \text{mV}$	$E_{kor,metal.šava} / \text{mV}$
1	425	–315	450
2	495	–280	485
3	440	–295	–280
4	–275	–320	475
5	435	–335	445

S druge strane, pet merenja  $E_{kor}$  u zoni uticaja toplote su pokazala negativnu vrednost korozionog poten-

cijala. Prema GOST standardu [16], zona uticaja toplote je senzibilizovana prema interkristalnoj koroziji.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3 može se pretpostaviti da u osnovnom metalu i metalu šava nije došlo do formiranja karbida hroma i osiromašenja oblasti oko tih karbida sa hromom. S druge strane, u zoni uticaja toplote je verovatno došlo do izdvajanja karbida hroma i osiromašenja prigraničnih oblasti sa hromom. To praktično znači da su metal šava zavarenog spoja, kao i osnovni metal (tj. austenitni nerđajući čelik 19Cr–9Ni) otporni prema interkristalnoj koroziji dok je zona uticaja toplote senzibilizovana.

## ZAKLJUČAK

Ispitivan je stepen senzibilizacije zavarenog spoja austenitnog nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni elektrohemijskim metodama: elektrohemijske potenciodinamičke reaktivacije sa povratnom petljom (DL EPR) u rastvoru  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$  i merenjem korozionog potencijala u kapi rastvora  $\text{HNO}_3 + \text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ . Kvalitet zavarenog spoja je kontrolisan radiografskom metodom pomoću X-zraka, a veličina zrna je određivana primenom optičkog mikroskopa.

Rezultati merenja korozionog potencijala u kapi rastvora su pokazali da su osnovni metal i metal šava otporni prema interkristalnoj koroziji, a da je zona uticaja toplote (ZUT) senzibilizovana.

Metoda elektrohemijske potenciodinamičke reaktivacije sa povratnom petljom (DL EPR) jeste kvantitativna metoda ispitivanja stepena senzibilizacije nerđajućih čelika. Primenom ove metode moguće je uočiti male razlike u sklonosti čelika prema interkristalnoj koroziji, naročito ako stepen senzibilizacije nije veliki. Rezultati ispitivanja primenom DL EPR metode su pokazali da su osnovni metal i metal šava neznatno senzibilizovani, a da je zona uticaja toplote (ZUT) na granici visoke sklonosti prema interkristalnoj koroziji.

Postoji značajan stepen saglasnosti rezultata ispitivanja stepena senzibilizacije prema interkristalnoj koroziji nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni DL EPR metodom sa rezultatima ispitivanja merenjem korozionog potencijala u kapi rastvora.

## Zahvalnica

Rad je finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, projekti pod brojevima 19023 i 19205. Autori se zahvaljuju kolektivu Instituta Goša i katedri za Fizičku hemiju i elektrohemiju Tehnološko–metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na pomoći tokom izvođenja eksperimenata.

## LITERATURA

- [1] J.R. Davis, Corrosion of Weldments, ASM International, Materials Park, Ohio, 2006, pp. 43-75.

- [2] В. Чигал, Межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей, Химия, Ленинградское отделение, 1969.
- [3] S. Kou, *Welding Metallurgy*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New Jersey, 2003, pp. 431-454.
- [4] E.E Stansbury, R.A. Buchanan, *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2004, pp. 271-363.
- [5] P. McIntyre, A.D. Mercer, *Corrosion testing, monitoring and inspection*, in: L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (Eds.), *Corrosion*, Vols. 1 and 2, Oxford, 2000, pp. 19.57–19.71.
- [6] R.A. Jarman, *Desing in relation to welding and joining*, in: L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (Eds.), *Corrosion*, Vols. 1 and 2, Oxford, 2000, pp. 9.85–9.106.
- [7] B. Bobić, B. Jegdić, *Korozija zavarenih spojeva, Deo I: Vidovi korozije zavarenih spojeva, Zavarivanje i zavarene konstrukcije* **50** (2005) 33–39.
- [8] B. Bobić, B. Jegdić, *Korozija zavarenih spojeva, Deo III: Nerđajući čelici, Zavarivanje i zavarene konstrukcije* **50** (2005) 217–223.
- [9] B. Bobić, B. Jegdić, *Korozija zavarenih spojeva, Deo V: Metode ispitivanja i postupci sprečavanja korozije, Zavarivanje i zavarene konstrukcije* **51** (2006) 77–85.
- [10] J.D. Fritz, *Effects of Metallurgical Variables on the Corrosion of Stainless Steels*, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol. 13A, ASM Handbook, ASM International, Ohio, 2003, pp. 266–274.
- [11] *Accelerated corrosion test for intergranular corrosion susceptibility of austenitic stainless steels*, ISO 21610, 2010.
- [12] В.М. Княжева, *Разработка и перспективы практического применения ускоренных методов испытания коррозионностойких сталей на устойчивость против межкристаллитной коррозии*, *Итоги науки и техники, Серия: Коррозия и защита от коррозии*, Я.М. Колотыркин, редактор, Том 11, 1985, ст.72–102.
- [13] V. Čihal, S. Lasek, M. Blahetova, E. Kalabisova, Z. Krhutova, *Trends in the electrochemical polarization potentiodynamic reactivation method-EPR*, *Review, Chem. Biochem. Eng. Q.* **21** (2007) 47–54.
- [14] J.R. Scully, R.G. Kelly, *Methods for Determining Aqueous Corrosion Reaction Rates*, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol. 13A, ASM Handbook, ASM International, Ohio, 2003, pp. 68–86.
- [15] *Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Čihal's method)*, ISO 12732, 2006.
- [16] *Стали коррозионностойкие аустенитные. Электрохимические методы определения стойкости против межкристаллитной коррозии*, ГОСТ 9.914, 1991.
- [17] *Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels*, ASTM G 108, 1999.
- [18] B. Bobić, B. Jegdić, *Piting korozija nerđajućih čelika. Deo I: Teoretske osnove i metode ispitivanja, Zaštita materijala* **46** (2005) 23–30.
- [19] B. Jegdić, B. Bobić, *Piting korozija nerđajućih čelika. Deo II: Uticaj nitratnih jona na piting koroziju nerđajućih čelika u rastvoru hlorida, Zaštita materijala* **46** (2005) 25–30.
- [20] B. Bobić, B. Jegdić, *Piting korozija nerđajućih čelika, Deo III: Uticaj sulfatnih jona na piting koroziju nerđajućih čelika u rastvorima hlorida, Zaštita materijala* **47** (2006) 17–22.
- [21] B. Bobić, B. Jegdić, *Pitting Corrosion of stainless Steels in chloride solutions*, *Scientific-Technical Review* **LV** (2005) 3–8.
- [22] H. Sidhom, T. Amadou, 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.
- [23] J. Gong, Y.M. Jiang, B. Deng, J.L. Xu, J.P. Hu, 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.
- [24] Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова, М.Я. Руттен, *Исследование электрохимического поведения нержавеющей сталей в растворе азотной кислоты с добавками хлорного железа и соляной кислоты*, *Защита металлов XVIII* (1982) 850–858.
- [25] B. Jegdić, D. M. Dražić, J. P. Popić, *Open circuit potentials of metallic chromium and 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them*, *Corr. Sci.* **50** (2008) 1235–1244.
- [26] B. Jegdić, D.M. Dražić, J.P. Popić, *Corrosion potential of 304 stainless steel in sulfuric acid*, *J. Serb. Chem. Soc.* **71** (2006) 543–551.
- [27] *Non-destructive examination of welds, Radiographic examination of welded joints*, EN 1435, 1997.
- [28] *Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии*, ГОСТ 6032, 2003.
- [29] *Micrographic determination of the apparent grain size*, ISO 643, 2003.

**SUMMARY****APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METHODS FOR THE INVESTIGATION OF INTERGRANULAR CORROSION OF WELDED JOINT OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL 19Cr–9Ni**Bore V. Jegdić<sup>1</sup>, Ana B. Alil<sup>1</sup>, Zlatan R. Milutinović<sup>1</sup>, Zoran D. Odanović<sup>2</sup>, Bojan R. Gligorijević<sup>1</sup>, Boris T. Katavić<sup>1</sup><sup>1</sup>*Institute GOŠA, Belgrade, Serbia*<sup>2</sup>*Institute IMS, Belgrade, Serbia*

(Professional paper)

The sensitization degree of austenitic stainless steel welded joints was investigated by electrochemical methods of the double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL EPR) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + KSCN solution, and by the measurement of corrosion potential of the steel in the drop of the solution of HNO<sub>3</sub> + FeCl<sub>3</sub> + HCl. The welded joints were tested by X-ray radiographic method in order to check the presence of the weld defects. The grain sizes of the base metal and the welded joints were determined by optical microscopy. Good agreement between the results obtained by different electrochemical methods was obtained. The heat-affected zone (HAZ) of the austenitic stainless steel welded joints has shown a significant degree of sensitization. The double loop electrochemical potentiokinetic method gave quantitative evidence about the susceptibility of stainless steel to intergranular corrosion.

*Keywords:* Stainless steels • Welded joints • Intergranular corrosion • Test methods • Electrochemistry