

MEHANIČKA I KOROZIJSKA SVOJSTVA ZAVARENOG NEHRĐAJUĆEG ČELIKA AISI 316L

MECHANICAL AND CORROSION PROPERTIES OF WELDED STAINLESS STEEL AISI 316L

Stjepan KOŽUH ¹⁾, Mirko GOJIĆ ¹⁾, Zoran MANDIĆ ²⁾

Ključne riječi: austenitni nehrđajući čelik, zavarivanje, mikrostruktura, prijelomna površina, korozija

Key words: austenitic stainless steel, welding, microstructure, surface fracture, corrosion

Sažetak: U radu su prikazani rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava, mikrostrukture, fraktografske analize i elektrokemijskih mjerena austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316L nakon zavarivanja ručnim elektrolučnim postupkom. Ispitivanja mikrostrukture su provedena optičkim (OM) i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) opremljenim sustavom za energetsko disperzijsku (EDS) analizu. Utvrđeno je da se mikrostruktura osnovnog materijala i zone taljenja sastoji od poligonalnih zrna austenita i delta ferita. Prijelomne površine uzoraka nakon ispitivanja vlačne čvrstoće i žilavosti sadrže primarno sitnojamičasti duktilni prijelom s određenim područjima transkristalnog prijeloma. Prijelom je započeo na međupovršinama nemetalni uključak/metalna osnova. Elektrokemijsko ponašanje elektrodi iz osnovnog materijala i zone taljenja u 3,5% otopini NaCl (pH=4,99) je istraživano cikličkom polarizacijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Primjećeno je da su korozionska svojstva zone taljenja nešto bolja nego osnovnog materijala.

Abstract: In this work the results of mechanical and microstructural testing, fractographic analysis and electrochemical measuring of austenitic stainless steel AISI 316L after welding using manual electric arc technique are shown. Testing of microstructure was carried out using light (LM) and scanning electron microscopies (SEM) equipment with device for energy dispersive spectrometry (EDS) analysis. It is found that microstructure of both base and weld metals consisted from polygonal austenite grains and delta ferrite. The surface fracture of specimens after tensile and toughness testing primarily consisted of the dimple ductile fracture with some field of the transgranular fracture. Fracture initiated at nonmetallic inclusion/metallic matrix interface. The electrochemical behaviour of the electrodes from base and weld metals in 3.5% NaCl solution (pH=4.99) was studied by cyclic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Something better corrosion properties of weld metal than base metal was observed.

¹⁾ Metalurški fakultet Sisak, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak

²⁾ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16/l, 10000 Zagreb

1. UVOD

Austenitni nehrđajući čelici su materijali koje se veoma često koriste u konstrukcijama za mnoga kritična područja primjene u kemijskoj, petrokemijskoj, naftnoj i prehrambenoj industriji zbog odlične korozijske otpornosti i adekvatnih mehaničkih svojstava [1]. Tijekom zavarivanja ovih čelika nastaje veoma heterogena zona taljenja zbog prisutnosti segregiranih nečistoća na međufaznim granicama delta ferit/austenit dendritne mikrostrukture i prisutnosti sekundarnih precipitata kao što su $M_{23}C_6$ karbidi, chi i sigma faze itd. [2]. Poznato je da tijekom zavarivanja austenitnih nehrđajućih čelika nastaje delta ferit koji je poželjan do sadržaja s feritnim brojem 8 zbog sprječavanja topnih pukotina. Tijekom starenja takvih zavara za vrijeme uklanjanja naprezanja ili izlaganja spoja na visokotemperaturnim uvjetima primjene dolazi do nastajanja mikrostrukture sa veoma složenim sekundarnim precipitatima. Delta ferit se transformira u sigma fazu, karbide, R-fazu, chi fazu i druge slične faze za vrijeme izlaganja na visokoj temperaturi.

Kao što je poznato sadržaj ferita u zoni taljenja je veoma važan jer je na neki način indikator skrućivanja zavara a u vezi s tim i otpornosti na pojavu pukotina. U ovom je radu za mjerjenje sadržaja ferita korištena tehnika koja uzima u obzir činjenicu da je ferit za razliku od austenita feromagnetičan kod sobne temperature.

Brojna istraživanja su pokazala da su lošija korozijska i mehanička svojstva zone taljenja, u usporedbi s osnovnim materijalom, primarno nastala zbog dominantnog koroziskog ataka na segregacijama, dendritnim jezgrama, međupovršinama austenit/delta ferit i drugim međupovršinama sekundarnih precipitata u zoni taljenja.

Premda su nehrđajući austenitni čelici koroziski otporni materijali oni su u određenim sredinama i uvjetima skloni koroziskom oštećenju, npr. pitting korozija. Posebno stoga što zavarivanje dovodi do različitih mikrostrukturnih promjena a time i do veće osjetljivosti na koroziju.

U ovom su radu navedeni rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava, mikrostrukture, prijelomnih površina i koroziske otpornosti u 3,5% NaCl otopini kod sobne temperature.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za istraživanje je korišten lim austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316L debljine 15 mm koji je za zavarivanje pripremljen u obliku V-spoja. Zavarivanje je provedeno ručnim elektrolučnim (REL) postupkom uz primjenu elektrode Böhler FOX SAS-4A. Korijen zavara provaren je elektrodom promjera 2,5 mm a popuna je ostvarena elektrodom promjera 3,25 mm. U tablici 1 naveden je kemijski sastav osnovnog materijala i zone taljenja istraživanog čelika AISI 316L.

Tablica 1. Kemijski sastav osnovnog materijala (OM) i zone taljenja (ZT), mas. %

	C	Mn	Si	Cu	Mo	Cr	Ni	Nb
OM	0,026	1,49	0,45	0,35	2,04	16,75	10,80	0,016
ZT	0,024	0,85	0,74	0,11	2,44	19,15	10,86	0,289

Nakon zavarivanja provedena su ispitivanja mehaničkih svojstava, mikrostrukture i prijelomnih površina optičkom mikroskopijom (OM) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) s mogućnošću uporabe energetsko disperzijske spektrometrije (EDS). Uzorci su prije mikrostrukturnih ispitivanja pripremljeni (brušenje i poliranje) i elektrolitički nagriženi u otopini 60 ml HNO_3 + 40 ml H_2O pri naponu od 1V u trajanju 20 sekundi. Sadržaj delta ferita u osnovnom materijalu i zoni taljenja izmјeren je pomoću feritoskopa na osnovi činjenice da je ferit magnetičan a austenit nije.

Ispitivanje mehaničkih svojstava provedeno je na standardnim okruglim uzorcima na Instron kidalici tipa 1196 shodno ASTM standardu [6]. Ispitivanje žilavosti provedeno je pri sobnoj temperaturi Charpy metodom (10x10x55 mm) s V-zarezom dubine 2 mm u sredini zone taljenja.

Elektrokemijska korozijska mjerena su provedena uporabom potenciostat/galvanostata (“EG&G“-PAR, Model 263A, SAD) i “lock-in“ pojačala (“EG&G“-PAR, Model 5210, SAD) koji su bili povezani s osobnim računalom. Za elektrokemijska ispitivanja korištena je standardna troelektrodna korozijska čelija. Radne elektrode u obliku valjka, izrađene od osnovnog materijala i zone taljenja, utisnute su u teflonski nosač za rotiranje. Rotacija radne elektrode kod svih mjerena je iznosila 1500 rpm. Površina elektrode izložena djelovanju elektrolita iznosila je $A=0,2 \text{ cm}^2$. Prije svakog mjerena radna elektroda je mehanički očišćena brusnim papirom granulacije 800 i 1200 te polirana s otopinom glinice ($0,3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$). Nakon brušenja i poliranja elektroda je odmašćena metanolom u ultrazvučnoj kupelji u trajanju 30 sekundi. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda dok je protuelektroda bila Pt-žica.

Elektrokemijska mjerena su provedena pri sobnoj temperaturi u 3,5% otopini NaCl (pH=4,99). Prije svakog ispitivanja otopina je 600 sekundi deaerirana dušikom. Krivulje cikličke polarizacije snimljene su u širem području potencijala od -1,0V do +2,0V i u užem području potencijala od -1,0V do +0,6V, pri brzini promjene potencijala od 10 mVs^{-1} . Impedancijska mjerena su provedena u granicama potencijala od -1,0V do +0,2V u području frekvencija od 40 mHz do 50 kHz pri naponskoj amplitudi AC signala od $\pm 5\text{mV}$.

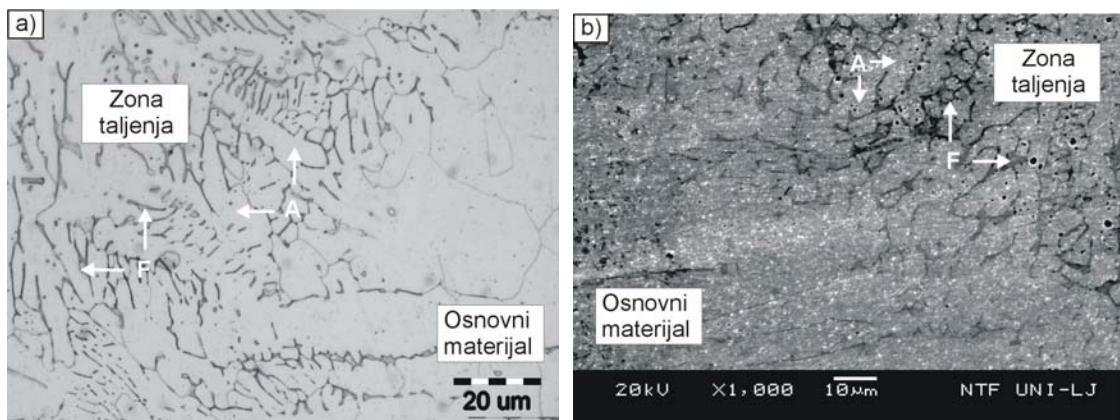
Vrijeme stabilizacije elektrode prije ispitivanja iznosilo je 900 sekundi. U svim slučajevima radna elektroda je prije ispitivanja katodno polarizirana pri -1,0V u trajanju 300 sekundi.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati mehaničkih svojstava i sadržaja delta ferita osnovnog materijala i zone taljenja čelika AISI 316L navedeni su u tablici 2. Vlačna čvrstoća zone taljenja je 17,3% veća od čvrstoće osnovnog materijala. Nasuprot tome, osnovni materijal karakterizira izrazito visoka kontrakcija (75%). Žilavost zone taljenja je skoro trostruko manja od žilavosti osnovnog materijala ($301,7 \text{ J/cm}^2$). Uslijed temperturnog i kemijskog gradijenta tijekom zavarivanja može doći do nastanka nehomogene strukture koja je gotovo uvijek metastabilna. Idealna mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika sastojala bi se samo od poligonalnih zrna austenita koji je stabilan u širokom temperturnom području. Međutim, takva mikrostruktura je izrazito osjetljiva na pojavu toplih pukotina pa se zahtjeva i određeni udio delta ferita, slika 1. Može se primjetiti da zona taljenja sadrži znatno viši udio delta ferita od osnovnog materijala, tablica 2. Optičkom mikroskopijom i SEM analizom nije zamijećena pojava intermetalnih faza (npr. sigma faza, chi faza) koje se često mogu javiti kao neželjena posljedica visokotemperurnih procesa (zavarivanje, žarenje).

Tablica 2. Mehanička svojstva i sadržaj delta ferita osnovnog materijala i zone taljenja nehrđajućeg čelika AISI 316L

	Mehanička svojstva			Sadržaj δ -ferita, %
	Vlačna čvrstoća, N/mm ²	Kontrakcija, %	Žilavost, J/cm ²	
Osnovni materijal	606,3	75	301,7	3,4
Zona taljenja	732,7	52	103,8	14,2



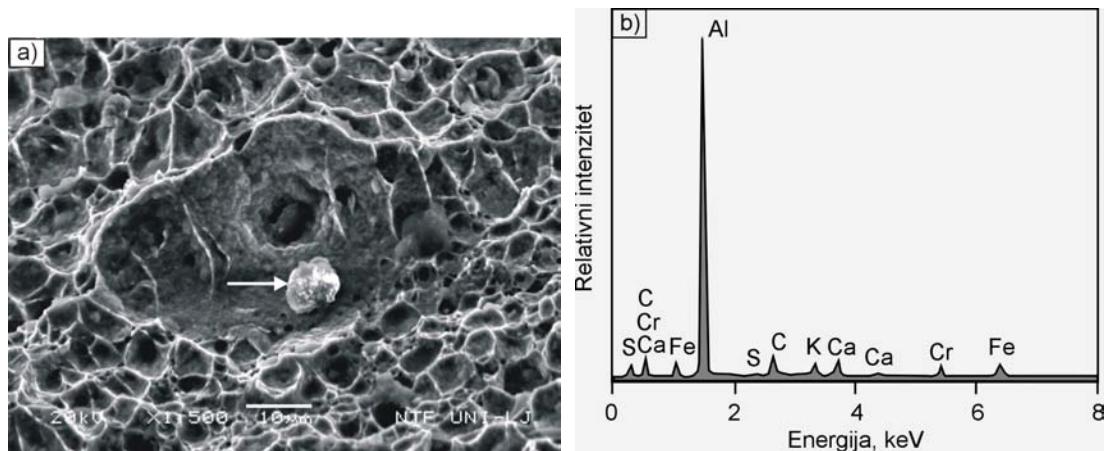
Slika 1. Mikrografije na granici osnovni materijal/zona taljenja A - austenit; F - δ -ferit
 a) Optička mikrografija, b) SEM mikrografija

Utvrđivanje ekvivalenta kroma i nikla nužno je za karakterizaciju mikrostrukture austenitnih nehrđajućih čelika. Ekvivalenti kroma (Cr_{eq}) i nikla (Ni_{eq}) određuju se pomoću jednadžbi [7]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1.5\%Si + \%Mo + 0.5\%(Ta+Nb) + 2\%(Ti) + \%W + \%V + \%Al \quad (1)$$

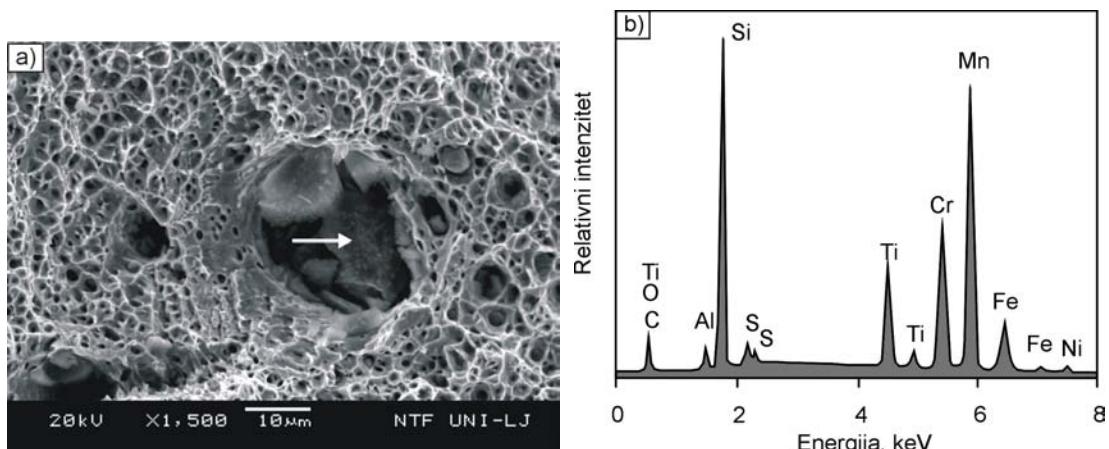
$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\%C + 0.5\%Mn + 0.5\%Co \quad (2)$$

Omjer Cr_{eq} / Ni_{eq} za osnovni materijal AISI 316L korišten u ovom radu iznosio je 1,59 a za zonu taljenja 1,91. Prema literaturi [8] za nehrđajuće čelike serije 300 tip skrućivanja zone taljenja može se odrediti na osnovi omjera Cr_{eq} / Ni_{eq} . S obzirom na fazni dijagram Fe-Cr-Ni razlikujemo potpuno austenitno (A), austenitno-feritno (AF), feritno-austenitno (FA) i potpuno feritno (F) skrućivanje zone taljenja. U slučaju istraživanog čelika zona taljenja skrućuje FA načinom ($1.48 \leq Cr_{eq} / Ni_{eq} \leq 1.95$). FA skrućivanje podrazumijeva da uz primarni dendritni ferit na kraju skrućivanja nastaje i austenit [1]. Pritom austenit nastaje peritektičko-eutektičkom reakcijom.

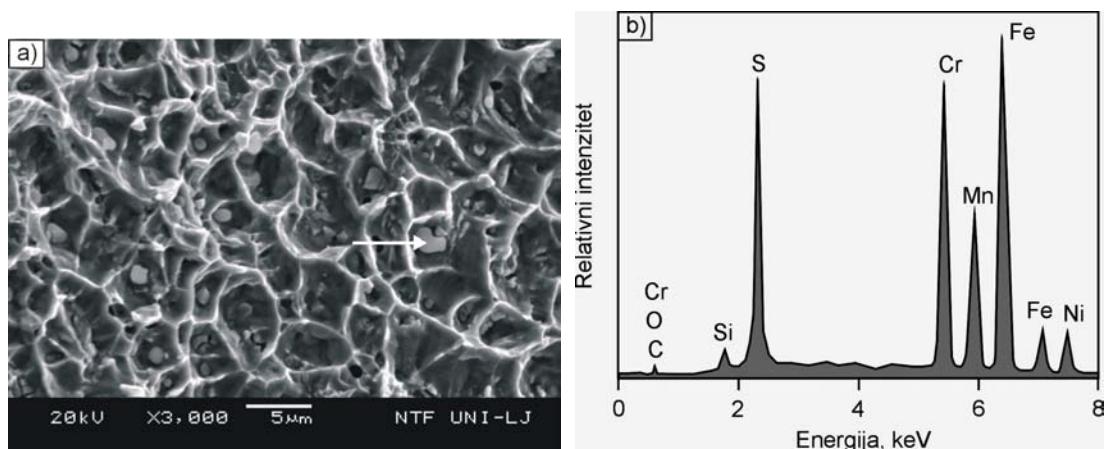


Slika 2. SEM mikrofraktografija (a) s odgovarajućim EDS spektrom uključka (b) na prijelomnoj površini uzorka osnovnog materijala nakon ispitivanja vlačne čvrstoće

Fraktografskom analizom se opisuje proces prijeloma te se može ponuditi pouzdani dokaz o načinu prijeloma čeličnog proizvoda. Prijelomne površine su analizirane nakon ispitivanja vlačne čvrstoće i žilavosti. Reprezentativne mikrofraktografije snimljene u slici sekundarnih elektrona prikazane su na slikama 2-4. Može se primijetiti postojanje područja transkristalnog (ravne plohe) i sitnojamičastog duktilnog prijeloma. Sitnojamičasta morfologija uglavnom prevladava na svim ispitivanim uzorcima. Na mikrofraktografijama se može primijetiti postojanje uključaka i čestica unutar jamica. EDS analizom sastava uključaka primjećeno je da se uglavnom radi o Al-Mn-Cr-Si-Ti uključcima.



Slika 3. SEM mikrofraktografija (a) s odgovarajućim EDS spektrom uključka (b) na prijelomnoj površini uzorka zone taljenja nakon ispitivanja vlačne čvrstoće



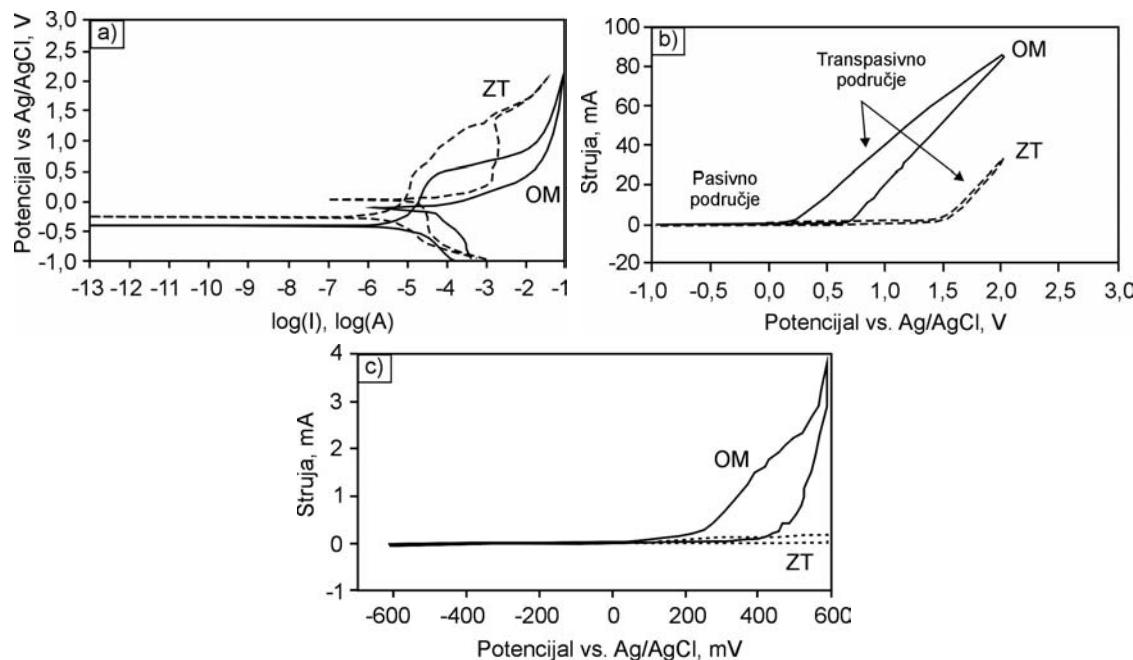
Slika 4. SEM mikrofraktografija (a) s odgovarajućim EDS spektrom uključka (b) na prijelomnoj površini uzorka zone taljenja nakon ispitivanja udarne radnje loma

Mogućnost nastanka jamičaste korozije na površini osnovnog materijala i zone taljenja čelika AISI 316L provjerena je snimanjem krivulja cikličke polarizacije u 3,5%-tnoj otopini NaCl. Slika 5 prikazuje krivulje cikličke polarizacije snimljene u području razlike potencijala između -1,0V do +2,0V i -1,0V do +0,6V pri brzini promjene potencijala od 10 mVs^{-1} u anodnom i katodnom smjeru. Na krivuljama se jasno može uočiti pasivno i transpasivno područje. Parametri koji se mogu očitati iz krivulja cikličke polarizacije su navedeni u tablici 3. Potencijal početka jamičaste korozije ("pitting") označen je simbolom E_{pit} i za osnovni materijal njegova vrijednost je za 0,114V manja nego za zonu taljenja. Poznato je da je otpornost

površine metala ili slitine prema jamičastoj koroziji veća što je vrijednost E_{pit} pozitivnija ili ukoliko je razlika koroziskog (E_{kor}) i pitting potencijala veća. Koroziski potencijal se može odrediti iz točke na krivulji cikličke polarizacije gdje anodni i katodni doprinos ukupnoj struji poprimaju jednake vrijednosti. Sposobnost repasivacije odnosno stvaranja pasivnog filma na koroziski oštećenoj površini se karakterizira pomoću potencijala repasivacije, E_{rp} . Ukoliko je $E_{rp} > E_{pit}$ ne dolazi do pojave jamičaste korozije [9]. Ciklička polarizacija u 3,5%-tnej otopini NaCl je pokazala da se zavarivanjem uspijelo dobiti zonu taljenja koja ima nešto bolju otpornost prema jamičastoj koroziji od osnovnog materijala, što se očituje pozitivnijim vrijednostima E_{pit} i E_{rp} te manjom koroziskom strujom i_{kor} . Bolja koroziskska svojstva zone taljenja u odnosu na osnovni materijal mogu se povezati s višim sadržajem molibdena i kroma [10, 11].

Tablica 3. Rezultati mjerjenja koroziskog potencijala i struje, potencijala početka jamičaste korozije i potencijala repasivacije osnovnog materijala i zone taljenja

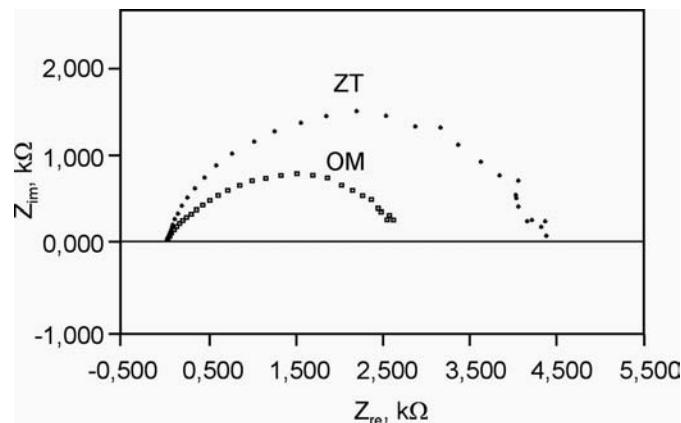
	E_{kor} , [V]	i_{kor} , [μ A]	E_{pit} , [V]	E_{rp} , [V]
Osnovni materijal	-0,410	7,36	0,472	-0,103
Zona taljenja	-0,264	6,39	0,586	0,032



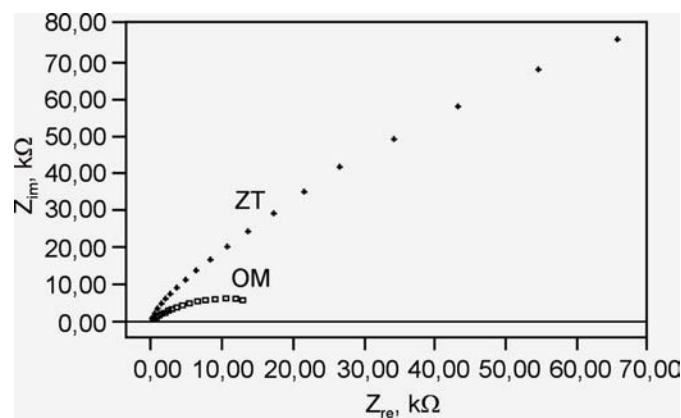
Slika 5. Krivulja cikličke polarizacije elektroda iz osnovnog materijala i zone taljenja čelika AISI 316L uronjenih u 3,5% NaCl u području razlike potencijala od -1,0 do +2,0V (a, b) i od -0,6 do +0,6V (c) prema Ag/AgCl referentnoj elektrodi

Utjecaj zavarivanja na korozisksku otpornost čelika AISI 316L u 3,5%-tnej otopini NaCl također je istraživan i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Impedancijski spektri snimljeni su u području potencijala od -1,0V do +0,2V na nekoliko različitih potencijala u pasivnom području. Slikama 6-8 prikazani su Nyquistovi impedancijski spektri snimljeni kod potencijala razvijanja vodika (-1,0V), u pasivnom području (-0,2V) i u području početka transpasivnog otapanja (+0,2V) radne elektrode. Reakcija razvijanja vodika pri -1,0V je karakterizirana vrlo malim vrijednostima otpora prijelazu naboja. Snimljeni impedancijski

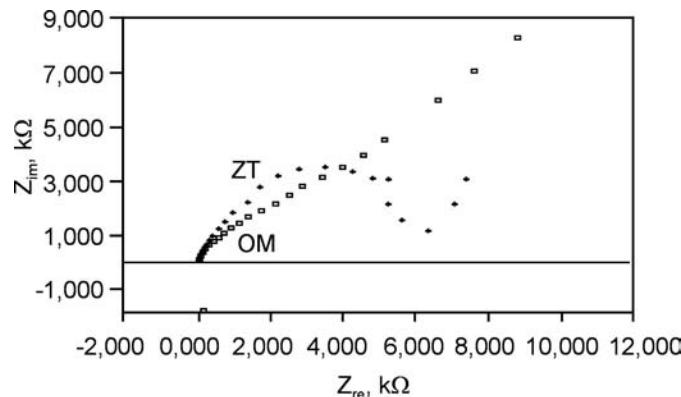
spektri jasno pokazuju da je otpor prijelazu naboja veći kod uzorka zone taljenja nego osnovnog materijala. Navedena razlika je posebice značajna u pasivnom području, slika 7. Na taj način su potvrđeni rezultati cikličke polarizacije koji se odnose na bolja koroziska svojstva zone taljenja.



Slika 6. Nyquistovi impedancijski spektri elektroda iz osnovnog materijala i zone taljenja čelika AISI 316L uronjenih u 3,5% NaCl kod potencijala -1,0V prema Ag/AgCl referentnoj elektrodi



Slika 7. Nyquistovi impedancijski spektri elektroda iz osnovnog materijala i zone taljenja čelika AISI 316L uronjenih u 3,5% NaCl kod potencijala -0,2V prema Ag/AgCl referentnoj elektrodi



Slika 8. Nyquistovi impedancijski spektri elektroda iz osnovnog materijala i zone taljenja čelika AISI 316L uronjenih u 3,5% NaCl kod potencijala +0,2V prema Ag/AgCl referentnoj elektrodi

4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih mehaničkih, mikrostrukturalnih, fraktografskih i elektrokemijskih istraživanja na zavarenom austenitnom nehrđajućem čeliku AISI 316L može se zaključiti slijedeće:

- Vlačna čvrstoća zone taljenja je za 17,3% veća od čvrstoće osnovnog materijala. Nasuprot tome, osnovni materijal karakterizira izrazito visoka kontrakcija (75%) i žilavost ($301,7 \text{ J/cm}^2$).
- Osnovni materijal se sastoje od poligonalnih austenitnih zrna i manjeg udjela delta ferita (3,4%). Sadržaj delta ferita u zoni taljenja je znatno viši (14,3%).
- Prijelomne površine na ostacima uzorka nakon ispitivanja vlačne čvrstoće i žilavosti dominantno karakterizira sitnojamčasti duktilni prijelom s prisutnošću uključaka i čestica unutar jamica. EDS analizom sastava uključaka primijećeno je da se uglavnom radi o Al-Mn-Cr-Si-Ti uključcima.
- Ciklička polarizacija u 3,5% NaCl otopini je pokazala da se zavarivanjem uspjelo dobiti zonu taljenja koja ima nešto bolju otpornost prema jamičastoj koroziji od osnovnog materijala, što se očituje pozitivnjim vrijednostima E_{pit} i E_{tp} te manjom koroziskom strujom i_{kor} .
- Snimljeni impedancijski spektri pokazuju da je otpor prijelazu naboja veći kod uzorka zone taljenja nego osnovnog materijala. Navedena razlika je posebice značajna u pasivnom području.

5. LITERATURA

- [1] Lippold, J. C., Kotecki, D. J., "Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels", John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, 2005.
- [2] Kožuh, S., Gojić, M., "Mikrostruktura austenitnih i dupleks nehrđajućih čelika nakon zavarivanja", Zavarivanje, Vol. 49, No. 5., 2006, pp. 177-185.
- [3] Mudali, U. K., Dayal, R. K., "Pitting Corrosion Resistance of as Welded and Thermally Aged Nitrogen Containing Type 316 Stainless Steel Weld Metal", Materials Science and Technology, Vol. 16, No. 4., 2000, pp. 392-398.
- [4] Pardo, A., Merino, M. C., Carboneras, M., Coy, A. E., Arrabal, R., "Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels with Cu and Sn Additions", Corrosion Science, Vol. 49, No. 2., 2007, pp. 510-525.
- [5] Ševčíková, J., Tuleja, S., Kocich, J., "Corrosion Resistance of Stainless Steel Welds", Proc. of the Int. Welding Conference Welding Science&Technology, ed. Ivan Hrivňák, Faculty of Metallurgy Technical University of Košice, Košice, 1996, pp. 279-282.
- [6] ASTM E370 E8: Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, ASTM Committee 1994.
- [7] Gojić, M., "Tehnike spajanja i razdvajanja materijala", Metalurški fakultet Sisak, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2003.
- [8] Woo, I., Kikuchi, Y., "Weldability of High Nitrogen Stainless Steel", ISIJ International, Vol. 42, No. 12., 2002, pp. 1334-1343.
- [9] Rotnik, U., Tandler, M., Vehovar, A., Vehovar, L., "Brake Operation of Interstitially Dissolved Nitrogen on the Corrosion of Austenitic Stainless Steel", Kovové Materiály, Vol. 41, No. 4., 2003, pp. 213-222.
- [10] Bastidas, J. M., Torres, C. L., Cano, E., Polo, J. L., "Influence of Molybdenum on Passivation of Polarised Stainless Steels in a Chloride Environment", Corrosion Science, Vol. 44, No. 3., 2002, pp. 625-633.
- [11] Hashimoto, K., Asami, K., Kawashima, A., Habasaki, H., Akiyama, E., "The Role of Corrosion-Resistant Alloying Elements in Passivity", Corrosion Science, Vol. 49, No. 1., 2007, pp. 42-52.