



Bore V. Jegdić<sup>1</sup>, Biljana M. Bobić<sup>1</sup> i Milica Bošnjakov

## Relationship between corrosion potential and different corrosion forms of metals, alloys and their welded joints-part I

### Veza između korozionog potencijala i različitih vidova korozije metala, legura i njihovih zavarenih spojeva-deo I

**Originalni naučni rad / Original scientific paper**

**UDK / UDC: 620.193:621.791.05**

**Rad primljen / Paper received:**

Jun 2017.

**Ključne reči:** korozija, korozioni potencijal, metali i legure, zavareni spojevi

#### Izvod

U ovom radu opisana je veza između korozionog potencijala i različitih vidova korozije metala i njihovih zavarenih spojeva. Pored toga, opisana je priroda korozionog potencijala i postupak njegovog merenja. Na jednostavan način pokazano je kako se na osnovu vrednosti korozionog potencijala može odrediti sklonost zavarenih spojeva aluminijumskih legura i zavarenih spojeva ugljeničnih čelika prema galvanskoj koroziji. Takođe je pokazano kako se na osnovu merenja korozionog potencijala mogu odrediti različita metalurška i koroziona stanja aluminijumskih legura, kao i sklonost zavarenih spojeva nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji. Zbog velikog broja primena merenja korozionog potencijala, rad je podeljen na dva dela (deo I i deo II).

#### UVOD

Kod zavarenih spojeva se, pored strukturnih promena, često javlja i hemijska nehomogenost, što u znatnoj meri utiče na koroziono ponašanje zavarenih spojeva. Kod zavarenih spojeva postoji nekoliko različitih zona. Zona topljenja, ili oblast metala šava, nastaje popunjavanjem prethodno pripremljenog žleba rastopljenim dodatnim materijalom. Po završetku očvršćavanja metal šava ima karakterističnu strukturu livenja. Sloj koji poslednji očvršćava ima izrazito dendritnu strukturu, za koju je karakteristična pojava likvacije, tj. lokalne hemijske nehomogenosti, zbog nedostatka vremena za difuziju atoma legirajućih elemenata. U zoni uticaja toplote (ZUT), pri zagrevanju i hlađenju tokom zavarivanja, dolazi do različitih faznih i strukturnih transformacija. Na

**Adresa autora / Author's address:**

<sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, IHTM, Njegoševa 12.

\*Autor za prepisku: borejegdic@yahoo.com (Bore V. Jegdić)

**Key words:** corrosion, corrosion potential, metals and alloys, welded joints

#### Abstract

This paper briefly describes the relationship between corrosion potential and different corrosion forms of metals and their welded joints. The nature of corrosion potential and the method of its measurement is also described. It is shown in a simple way how the tendency of welded joints to galvanic corrosion can be determined on the basis of the measured corrosion potential value. It is also shown that different metallurgical and corrosion states of aluminum alloys can be evaluated using the measured value of corrosion potential. The tendency to intergranular corrosion in the welded joints of stainless steels can be predicted on the basis of corrosion potential. Due to a large number of corrosion potential measurement applications this work is divided into two parts (part I and part II).

primer, kod nerđajućih čelika i aluminijumskih legura često dolazi do izdvajanja određenih faza po granicama zrna i pojave interkristalne korozije [1]. Korozija je destrukcija metala usled hemijske ili elektrohemijske reakcije sa okolnom sredinom. Pri koroziji, na površini metala teku istovremeno dve ili više elektrohemijskih reakcija. Anodna reakcija je rastvaranje metala, odnosno prelazak metalnih jona u rastvor. Katodna reakcija je redukcija nekog oksidacionog sredstva koje je prisutno u rastvoru. To je najčešće redukcija kiseonika ili razlaganje vode uz izdvajanje vodonika. U kiseloj sredini se istovremeno odvija i reakcija redukcije vodoničnih jona. Tokom odigravanja elektrohemijske korozije na površini metala se uspostavlja korozioni



potencijal  $E_{kor}$  (potencijal otvorenog kola ili mešoviti potencijal), pri kojem je brzina anodne reakcije jednaka brzini katodne reakcije[1]. Vrednost  $E_{kor}$  zavisi od prirode metala, stanja njegove površine, sastava i koncentracije elektrolita, temperature itd.

Izmerena vrednost  $E_{kor}$  može se upotrebiti za procenu korozionog ponašanja metala i legura i njihovih zavarenih spojeva. U ovom radu pokazano je kako se na osnovu vrednosti  $E_{kor}$  može odrediti sklonost metala prema različitim vidovima korozije, kao što su galvanska korozija, piting, interkristalna i naponska korozija, sklonost prema vodoničnoj krtosti itd. Takođe, na osnovu vrednosti  $E_{kor}$  moguće je proceniti kompatibilnost pojedinih komponenata metalnih implantanata koje su u električnom kontaktu, mogu se odrediti strukturalna i metalurška stanja aluminijumskih legura, proceniti opasnost od korozije čelične armature u betonu, proceniti pravilno funkcionisanje anoda za protektorsku katodnu zaštitu itd. Opisane primene merenja  $E_{kor}$  ilustrovane su eksperimentalnim rezultatima autora rada, kao i primerima iz literature.

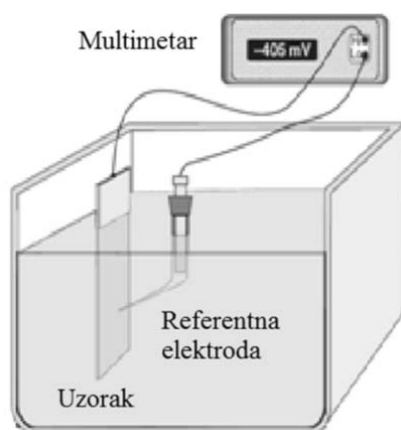
**Priroda korozionog potencijala.** Tokom korozije na površini metala se odvijaju anodni i katodni procesi. Anodni proces je rastvaranje metala, a katodni proces je redukcija molekula ili jona prisutnih u korozionoj sredini. Potencijal koji se pri tome uspostavlja na površini metala se naziva korozioni potencijal  $E_{kor}$ . Vrednost  $E_{kor}$  se ne može termodinamički izračunati, već se određuje eksperimentalno. Na korozionom potencijalu anodna struja rastvaranja metala jednaka je

katodnoj struji redukcije (npr. vodoničnih jona) i istovremeno je jednaka struji korozije. Struja korozije  $j_{kor}$  se može izraziti kao brzina korozije metala  $v_{kor}$ .

Vrednost  $E_{kor}$  zavisi od unutrašnjih i spoljašnjih faktora. Unutrašnji faktori su priroda metala, njegova struktura, stanje površine, prisustvo oksidnih slojeva i dr. U spoljašnje faktore spadaju vrsta i koncentracija jona u korozionoj sredini, pH vrednost, temperatura i dr.

**Postupak merenja korozionog potencijala.** Kada se metal izloži dejstvu korozivne sredine, na njegovoj površini se uspostavlja korozioni potencijal  $E_{kor}$ . U početnom periodu izlaganja fluktuacije vrednosti  $E_{kor}$  su značajne. Stabilan  $E_{kor}$  se uspostavlja na površini metala obično posle ~ 1 h. Nekada je taj period znatno kraći (reda veličine nekoliko minuta), a nekada znatno duži (nekoliko sati ili čak dana). Dužina vremenskog perioda do dostizanja stabilnog  $E_{kor}$  zavisi od brzine uspostavljanja ravnoteže između katodnih i anodnih reakcija. Kada brzine ovih reakcija postanu približno jednake, uspostavlja se stabilan  $E_{kor}$ .

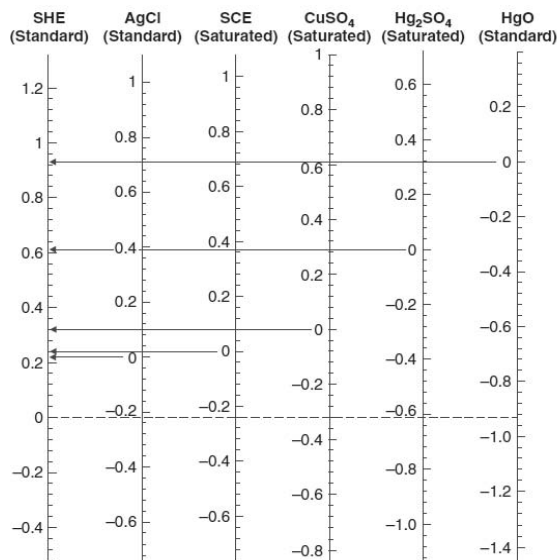
Apsolutnu vrednost korozionog potencijala nije moguće direktno izmeriti, već se  $E_{kor}$  meri u odnosu na neku drugu elektrodu koja se naziva referentna elektroda i koja ima konstantan i stabilan potencijal. Za merenje  $E_{kor}$  dovoljno je imati neku od referentnih elektroda i uređaj za merenje potencijala, kao što je komercijalni multimetar. Na slici 1 prikazana je aparatura za merenje korozionog potencijala.



**Slika 1.** Aparatura za merenje korozionog potencijala[2].

U svojstvu referentne elektrode može se upotrebiti neka od referentnih elektroda navedenih na slici 2. U laboratorijskim uslovima najčešće se koristi zasićena kalomelova elektroda (SCE) ili srebro/srebro-hloridna elektroda (AgCl), a za

terenska merenja  $E_{kor}$  najčešće se koristi zasićena bakar-sulfatna elektroda ( $CuSO_4$ ). Vrednosti potencijala nekih referentnih elektroda kao i međusobno preračunavanje njihovih potencijala je prikazano na slici 2.



**Slika 2.** Vrednosti potencijala nekih referentnih elektroda i međusobno preračunavanje njihovih potencijala [2].

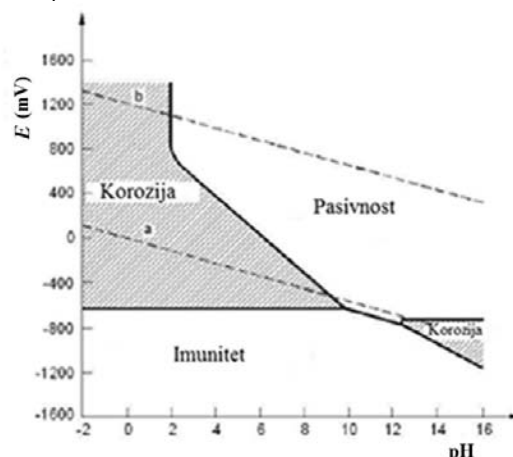
Neki metali mogu pokazivati dve vrednosti korozionog potencijala, u zavisnosti od toga da li se nalaze u aktivnom ili pasivnom stanju. To je slučaj kod nerđajućih čelika, aluminijuma i titana. Pri promeni spoljnih uslova, metal može preći iz pasivnog stanja u aktivno stanje. Taj proces se naziva aktivacijom i često se odvija lokalno, što dovodi do piting korozije, korozije u zazorima itd. Pri tome dolazi do pomeranja vrednosti  $E_{kor}$  ka negativnijim vrednostima. Prevođenje metala iz aktivnog u pasivno stanje se može ostvariti pod uticajem nekog oksidacionog sredstva, koje pomera vrednost  $E_{kor}$  ka pozitivnijim vrednostima (pasivna oblast). Vrednost korozionog potencijala je pokazatelj termodinamičke otpornosti metala prema koroziji. Što je vrednost  $E_{kor}$  pozitivnija, manja je termodinamička pogonska sila za odvijanje procesa korozije. U realnim uslovima brzina korozije metala često nije u skladu sa ovom termodinamičkom tendencijom. Na primer, ugljenični čelici su termodinamički stabilniji od cinka (čelici imaju pozitivniju vrednost  $E_{kor}$  nego cink). Međutim, u

realnim uslovima cink korodira znatno sporije, zbog obrazovanja stabilnog kompaktnog sloja korozionih produkata. U slučaju čelika sloj korozionih produkata (rđa) slabije štiti čelik od korozije.

### 1. Korozioni potencijal i Purbeovi dijagrami

Purbeovi dijagrami predstavljaju dijagrame zavisnosti potencijala metala od pH vrednosti rastvora u kojem se metal nalazi. Na osnovu merenja vrednosti  $E_{kor}$  u rastvoru određenog pH može se sa znatnim stepenom sigurnosti proceniti u kojoj oblasti Purbeovog dijagrama se metal nalazi (oblast stabilnosti, pasivnosti ili korozije).

*Purbeov dijagram za gvožđe*, prikazan na slici 3, pokazuje oblasti imuniteta, pasivnosti i korozije gvožđa, u zavisnosti od potencijala i pH. Na dijagramu se mogu uočiti četiri posebne oblasti. Oblast pri dnu dijagrama odgovara uslovima gde je gvožđe imuno i ne podleže procesu korozije. Za bilo koju kombinaciju potencijala i pH vrednosti u toj oblasti gvožđe je termodinamički stabilno i neće korodirati.



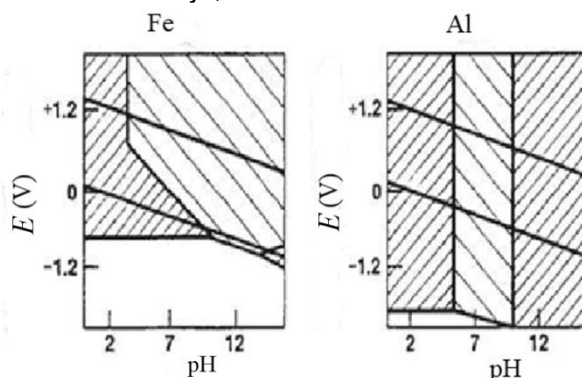
**Slika 3.** Purbeov dijagram za gvožđe na 25 °C[3].



Dve osenčene oblasti na dijagramu odnose se na uslove u kojima gvožđe korodira. U obe oblasti (velika oblast na levoj strani dijagrama i mala oblast krajnje desno) gvožđe podleže koroziji uz formiranje rastvornih produkata korozije. Na dijagramu je takođe prikazana i oblast u kojoj je gvožđe pasivno. U neutralnim i alkalnim rastvorima formiraju se nerastvorni produkti korozije gvožđa, pa je odvijanje korozionih reakcija otežano. Kod Purbeovih dijagrama važi pretpostavka da nerastvorni korozioni produkti štite metal od korozije. U praksi, to nije uvek slučaj. Na primer, nerastvorni korozioni produkti na titanu formiraju stabilan pasivni film, koji štiti titan od korozije, dok

su nerastvorni korozioni produkti na čeliku često porozni i ne predstavljaju zaštitu od korozije.

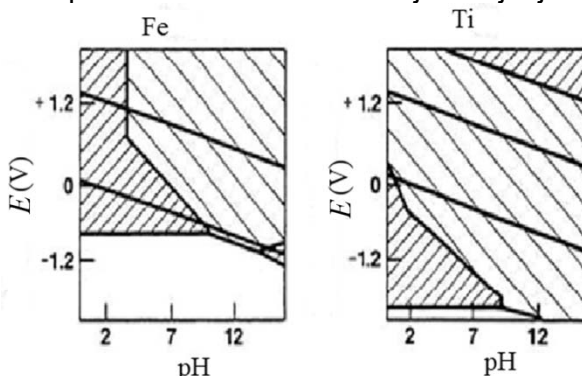
*Purbeovi dijagrami za aluminijum i gvožđe* su prikazani na slici 4. Aluminijum je aktivniji metal nego gvožđe. Njegova oblast imuniteta na Purbeovom dijagramu nalazi se na dnu dijagrama. Aluminijum korodira u umereno kiselim i jako kiselim sredinama, kao i u umereno alkalnim i jako alkalnim sredinama. Nerastvorni korozioni produkti aluminijuma su stabilni u neutralnim sredinama. Oblast pasivnosti aluminijuma omogućava široku primenu aluminijuma i njegovih legura u približno neutralnim sredinama.



**Slika 4.** Purbeovi dijagrami za gvožđe i aluminijum na 25 °C[4].

*Purbeovi dijagrami za titan i gvožđe* su prikazani na slici 5. Titan je izuzetno aktivan metal pa se oblast njegovog imuniteta nalazi na dnu Purbeovog dijagrama. Velika otpornost titana i njegovih legura prema koroziji u velikom broju korozionih sredina može se objasniti postojanjem kompaktnog pasivnog filma na površini. Oblast pasivnosti titana

se proteže preko celog opsega pH vrednosti, od jako kiselih do jako alkalnih sredina. Titan veoma retko korodira, npr. pri uranjanju u zagrejanu, koncentrovanu hlorovodoničnu kiselinu, bez prisustva kiseonika. U toj sredini dolazi do razaranja zaštitnog pasivnog filma na titanu, što rezultuje odvijanjem procesa korozije.



**Slika 5.** Purbeovi dijagrami za gvožđe i titan na 25 °C[4].

Purbeovi dijagrami oformljeni su na osnovu termodinamičkih podataka. Dijagrami ne daju informacije o kinetici korozionih procesa, odnosno o brzini korozije. Osnovni nedostatak ovih dijagrama je u tome što se odnose na čiste metale i legure, u vodenoj sredini. Realne korozione sredine su znatno složenijeg sastava i mogu da sadrže veliki broj različitih supstanci (hloridi, sulfati, nitrati, hromati itd.). Značaj Purbeovih dijagrama je veliki

jer pružaju informacije o ponašanju metala i legura pri različitim uslovima potencijala i pH.

## 2. Korozioni potencijal i galvanska korozija

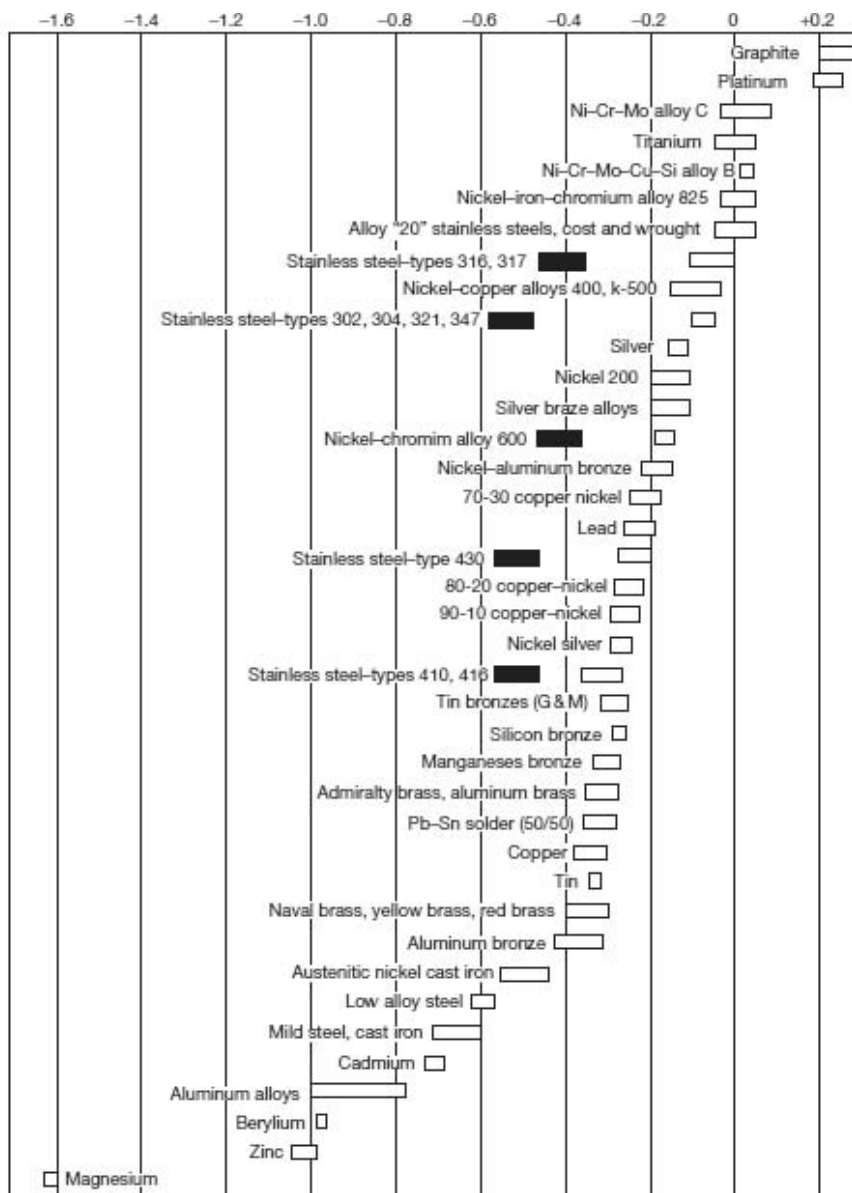
Galvanska (kontaktna ili bimetalna) korozija se javlja pri kontaktu dva ili više različitih metala ili legura u prisustvu elektrolita. Osnovni uslovi pojave kontaktne korozije su: električni kontakt između različitih metala, prisustvo elektrolita i razlika korozionih potencijala među metalima koji su u



kontaktu (ASTM G82) [5]. U nekim slučajevima do galvanske korozije može doći i u odsustvu električnog kontakta, npr. usled kontaktnog izdvajanja Cu na čeliku ili Al-legurama. Pored merenja  $E_{kor}$  metala koji su u kontaktu, za određivanje intenziteta galvanske korozije često se koristi merenje električne struje koja protiče između metala u kontaktu, a koji su uronjeni u neki elektrolit (ASTM G71) [6].

Ulogu elektrolita mogu da igraju i slojevi atmosfere vlage. Veliki uticaj na odvijanje korozionih procesa tokom galvanske korozije ima provodljivost elektrolita. Galvanska korozija je intenzivnija ukoliko je provodljivost veća. Pri maloj provodljivosti elektrolita, galvanska korozija je ograničena na oblasti metala koje su u kontaktu, dok je pri većoj provodljivosti galvanska korozija moguća i na većim rastojanjima između različitih metala.

Za odvijanje galvanske korozije neophodno je da postoji određena razlika  $E_{kor}$  između metala u kontaktu. Ukoliko je razlika  $E_{kor}$  veća, korozija je intenzivnija. Na osnovu galvanskog niza metala (ASTM G 82, slika 6) može se predvideti ponašanje različitih metala u kontaktu. Galvanski niz predstavlja niz metala poređanih po rastućoj vrednosti korozionog potencijala u određenoj korozionoj sredini. Galvanski nizovi su formirani za mnoge legure i njihova različita termička stanja, u različitim korozionim sredinama (ASTM G82, GOST 9.005 itd). Kao što se može videti sa slike 6, neki metali imaju dve vrednosti  $E_{kor}$ . Pozitivnija vrednost  $E_{kor}$  odgovara pasivnom stanju, a negativnija vrednost  $E_{kor}$  (označena na slici 6 crnom bojom) odgovara aktivnom stanju (kada je narušen pasivni sloj i odvija se aktivna korozija metala, odnosno legure).



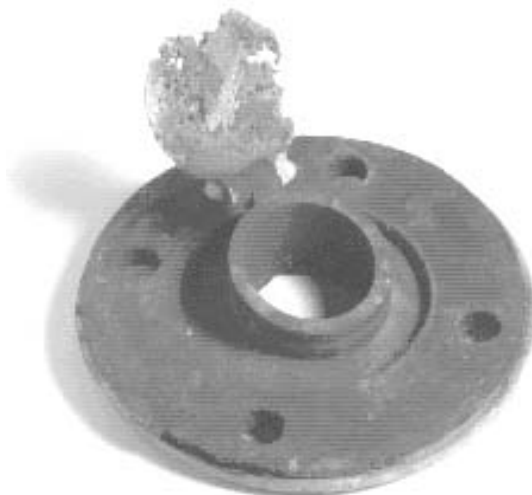
Slika 6. Galvanski niz metala u morskoj vodi prema ASTM G 82 [5].



Pri galvanskoj koroziji veliki značaj ima odnos anodnih i katodnih površina. Ukoliko je površina metala koji se ponaša anodno manja, u odnosu na površinu metala koji se ponaša katodno, utoliko je korozija anodnog metala intenzivnija.

Na slici 7 je prikazan primer galvanske korozija kontrolnog ventila od aluminijuma sa sedištem od bronz. Ventil se koristi u toploj vodi, u sistemu za

centralno grejanje na temperaturi od 70 do 90°C (pH9). Uzrok pojave galvanske korozije u ovom slučaju je velika razlika vrednosti  $E_{kor}$  između aluminijuma i bronz. Galvanska korozija se u ovom slučaju može sprečiti ukoliko se ventil i sedište ventila izrade od istog metala, npr. bronz.



*Slika 7. Primer galvanske korozije.*

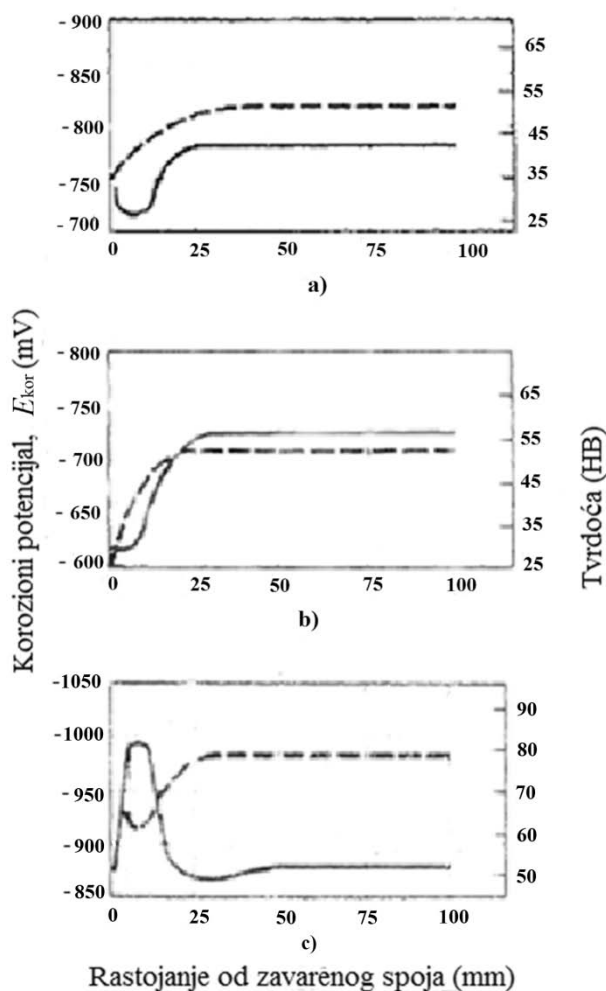
### 3. Korozioni potencijal i galvanska korozija zavarenih spojeva aluminijumskih legura

Kada je sastav dodatnog materijala različit od sastava osnovnog metala, dolazi do galvanske korozije u zavarenom spoju. Neke oblasti u zavarenom spoju postaju anodne i koroziono aktivnije.

Galvanska korozija se često javlja tokom zavarivanja aluminijumskih legura, ukoliko nije upotrebljen odgovarajući dodatni materijal. Aluminijumske legure različitog hemijskog sastava imaju različite korozione potencijale. Metal šava sa negativnijim korozionim potencijalom se brže rastvara. Što je površina metala šava manja u odnosu na površinu osnovnog metala, rastvaranje metala šava je intenzivnije. Optimalna otpornost zavarenog spoja prema galvanskoj koroziji se postiže kada su vrednosti  $E_{kor}$  osnovnog metala i dodatnog metala približno jednake. Kada to nije slučaj, poželjno je da metal šava ima pozitivniju vrednost  $E_{kor}$  u odnosu na  $E_{kor}$  osnovnog metala. U tom slučaju osnovni metal će se sporo rastvarati iako je anodan, zbog njegove znatno veće površine u odnosu na površinu metala šava.

Uticaj zavarivanja na korozioni potencijal i tvrdoću zavarenih spojeva prikazan je na slici 8, za svaku od tri karakteristične aluminijumske legure. Puna linija predstavlja promenu vrednosti  $E_{kor}$ , a isprekidana linija promenu tvrdoće HB.

Kao što se vidi sa slike 8a, osnovni metal (legura serije 5000) je katodan u odnosu na zavareni spoj, ali je razlika vrednosti  $E_{kor}$  relativno mala. Osnovni metal (legura serije 2000) je takođe katodan u odnosu na zavareni spoj, ali je razlika vrednosti  $E_{kor}$  znatno veća (slika 8b). Zavareni spoj kod legure serije 7000 je anodan u odnosu na osnovni metal, pa postoji velika opasnost od pojave galvanske korozije (slika 8c). U takvim slučajevima često se vrši zaštita zavarenih konstrukcija organskim prevlakama. Nekada se površina zavarenog spoja metalizira drugom aluminijumskom legurom, pre nanošenja organske prevlake, da bi se sprečila pojava galvanske korozije na mestima oštećenja organske prevlake. Standard EN 485 daje preporuke za izbor dodatnog materijala za zavarivanje aluminijumskih legura u cilju smanjenja rizika od pojave galvanske i drugih vidova korozije.



**Slika 8.** Uticaj parametara zavarivanja na korozioni potencijal i tvrdoću zavarenih spojeva, za tri aluminijumske legure: a) legura 5456 – H321, dodatni materijal legura 5556, GMAW postupak-trostepeni prolaz, b) legura 2219-T87, dodatni materijal legura 2319, GTAW postupak-dvostepeni prolaz, c) legura 7039-T651, dodatni materijal legura 5183, GTAW postupak-dvostepeni prolaz[7].

#### 4. Korozioni potencijal i galvanska korozija zavarenih spojeva čelika

Do galvanske korozije dolazi u zavarenim spojevima čelika, kada je dodatni materijal različitog sastava u odnosu na osnovni metal. Treba izbegavati da vrednost  $E_{kor}$  metala šava bude negativnija od vrednosti  $E_{kor}$  osnovnog metala-čelika. Međutim, u nekim slučajevima nije poželjno da vrednost  $E_{kor}$  metala šava bude pozitivnija od  $E_{kor}$  osnovnog metala. Na primer, za reparaciju elemenata od niskolegiranih čelika (HSLA steels) obično se koriste elektrode od austenitnog nerđajućeg čelika. Pri tome dolazi do električnog kontakta između nerđajućeg čelika, koji ima pozitivniju vrednost  $E_{kor}$ , sa HSLA čelikom. U prisustvu korozione sredine na nerđajućem čeliku se izdvađa vodonik, koji difunduje u zonu uticaja toplote na HSLA čeliku i izaziva obrazovanje prslina [4].

Pri eksploataciji konstrukcija od niskougljeničnih čelika sa zavarenim spojevima primećeno je da do

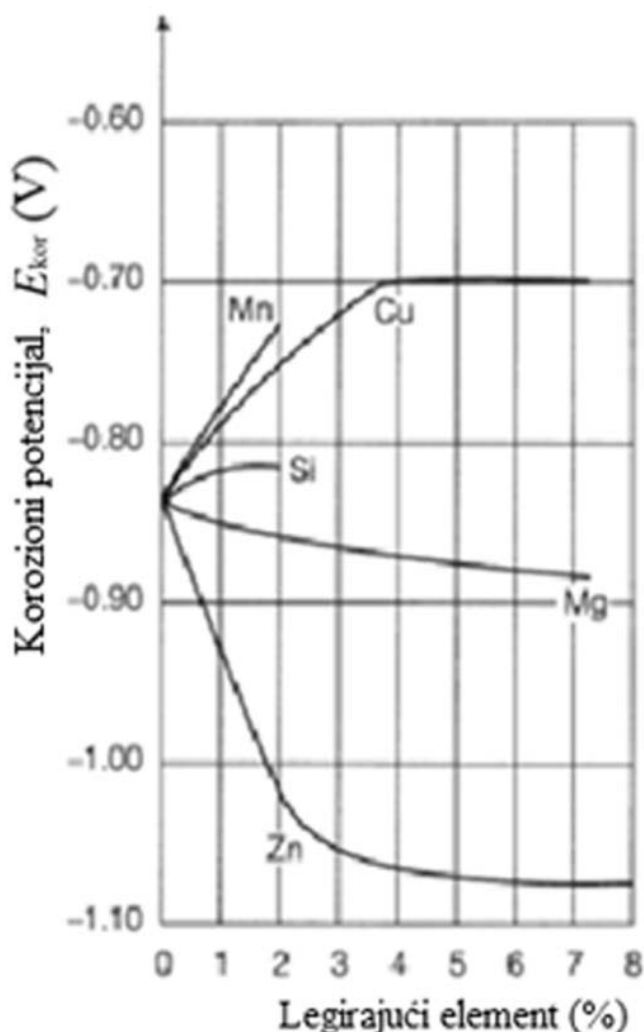
loma najčešće dolazi u ZUT-u, posle relativno dugog vremena (često dužeg od 1 do 2 godine). Tokom tog perioda, vodonik koji se izdvojio na katodnim mestima u zavarenom spoju (usled redukcije  $H^+$  jona ili razlaganja vode uz izdvajanje vodonika), difunduje kroz zavareni spoj i sakuplja se na mestima gde postoje povećana zaostala naprezanja (obično u ZUT-u). Kada koncentracija vodonika pređe neku kritičnu vrednost dolazi do loma zavarene konstrukcije. Prema standardu GOST 9.005 razlika vrednosti  $E_{kor}$  između metala šava, ZUT-a i osnovnog metala ne treba da bude veća od 30 mV, a u izuzetnim slučajevima ne sme da bude veća od 50 mV [8]. Ukoliko je razlika vrednosti  $E_{kor}$  u zavarenom spoju veća od navedene vrednosti potrebno je primeniti odgovarajuće mere zaštite. Zbog toga merenje lokalne vrednosti  $E_{kor}$  u različitim oblastima zavarenog spoja ima veliki značaj.



## 5. Korozioni potencijal aluminijumskih legura

Korozioni potencijal aluminijumskih legura zavisi od sadržaja legirajućih elemenata u čvrstom rastvoru (slika 9). Kao što se vidi sa slike 9, pri legiranju aluminijuma sa Mn, Cu i Si dolazi do pomeranja vrednosti  $E_{kor}$  ka pozitivnijim vrednostima, a pri legiranju sa Zn i Mg dolazi do pomeranja  $E_{kor}$  ka negativnijim vrednostima. Ova zavisnost važi kada se legirajući elementi nalaze u čvrstom rastvoru aluminijuma. Postupak merenja vrednosti

$E_{kor}$  aluminijumskih legura u različitim termičkim stanjima opisan je u standardu ASTM G69 [9]. Izmerene vrednosti  $E_{kor}$  se mogu koristiti za karakterizaciju metalurških stanja pojedinih aluminijumskih legura, kao i za predviđanje njihovog korozionog ponašanja. Takođe, na osnovu vrednosti  $E_{kor}$  mogu se identifikovati pojedine legure i njihova termička stanja. Korozioni potencijali aluminijumskih legura u različitim termičkim stanjima dati su u tabeli 1.



**Slika 9.** Uticaj legirajućih elemenata na korozioni potencijal aluminijuma[10].

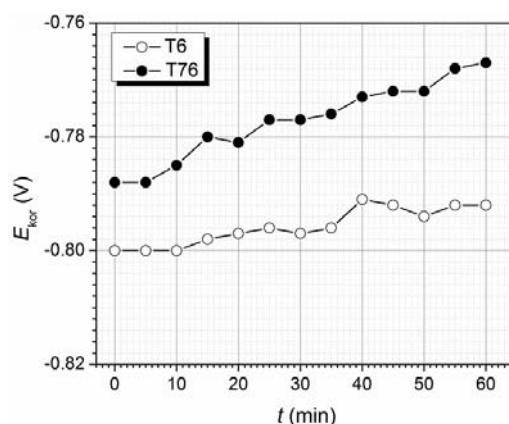
Izmerene vrednosti  $E_{kor}$  aluminijumske legure AA 7049 (Al-Zn-Mg-Cu) koja se nalazi u dva termička stanja (TA i TB) su prikazane na slici 10. Legura u termičkom stanju TB ima veću koncentraciju Cu u čvrstom rastvoru nego legura u termičkom stanju TA, pa je vrednost  $E_{kor}$  pozitivnija za leguru u termičkom stanju TB. Kod legure u oba termička

Legura	Temper	$E_{kor}$ (mV)	Legura	Temper	$E_{kor}$ (mV)
1060		-750	5454		-770
1100		-740	5456		-780
1199		-750	6005A		-710
2008	T4	-600	6009	T4	-710
	T6	-700	6010	T4	-700
2014	T4	-600	6013	T6, T8	-730
	T6	-690	6053		-740
2017	T4, T6	-600	6060		-710
2024	T3, T4	-600	6061	T4	-710
	T8	-710		T6	-740
2090	T3, T4	-650	6063		-740
	T8	-750	7003		-940
2091	T3, T8	-670	7005		-840
2219	T3, T4	-550	7039	T6, T63	-840
	T6, T8	-700	7049	T7	-750
3003		-740	7050	T7	-750
3004		-750	7072		-860
5042		-770	7075	T6	-740
5050		-750		T7	-750
5052		-760	7178	T6	-740
5056		-780	7475	T7	-750
5086		-760	8090	T3	-700
5154		-770		T7	-750
5182		-780			

**Tabela 1.** Korozioni potencijali aluminijumskih legura u različitim termičkim stanjima[10]

stanja može se primetiti povećanje vrednosti  $E_{kor}$  tokom vremena. To je posledica postepenog rastvaranja elektronegativnijih legirajućih elemenata (Mg i Zn) iz čvrstog rastvora legure. Pri tome dolazi do izvesnog povećanja koncentracije Cu u čvrstom rastvoru legure.





**Slika 10.** Korozioni potencijal različitih termičkih stanja aluminijumske legure AA 7049, meren u rastvoru NaCl[11].

## 6. Korozioni potencijal intermetalnih jedinjenja u aluminijumskim legurama

Poznato je da aluminijumske legure sadrže intermetalna jedinjenja različitog sastava, pa je i vrednost  $E_{kor}$  tih intermetalnih jedinjenja različita. U tabeli 2 su navedene vrednosti  $E_{kor}$  nekih

intermetalnih jedinjenja u aluminijumskim legurama. Vrednosti  $E_{kor}$  se eksperimentalno određuju pomoću mikro-elektroda i mikroskopa. Vrednost  $E_{kor}$  može da se odredi i na makro nivou, na laboratorijski sintetizovanim intermetalnim jedinjenjima.

Intermetalno jedinjenje	$E_{kor}$ (mV)
$Al_3Ni$	-430
$Al_2Cu$	-440
$Al_6Mn$	-760
$Al_2CuMg$	-910
$MgZn_2$	-960
$Al_3Mg_2$	-1150
$Mg_2Si$	-1190

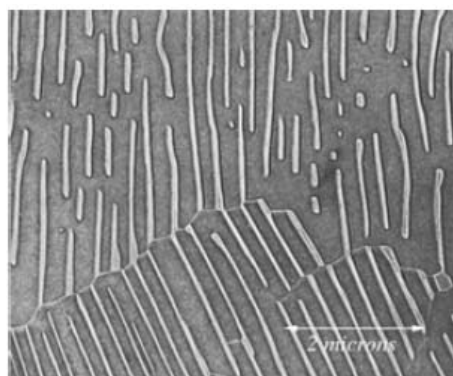
**Tabela 2.** Korozioni potencijal intermetalnih jedinjenja u aluminijumskim legurama[10]

Na osnovu poznavanja sastava i strukture neke aluminijumske legure i podataka navedenih u tabelama 1 i 2, može se u znatnoj meri predvideti koroziono ponašanje te legure.

## 7. Korozioni potencijal mikro-konstituenata čelika i livenog gvožđa

Kod perlitnih čelika razlika vrednosti  $E_{kor}$  između cementita i ferita (sastavnih mikro-konstituenata perlita) je veoma velika.

Na slici 11 prikazana je mikrostruktura perlita. Ferit, kao manje plemenita komponenta perlita, rastvara se u korozionoj sredini, a na cementitu, kao plemenitijoj komponenti, odvija se katodna reakcija.

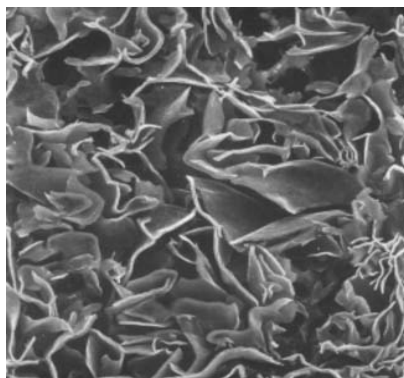


**Slika 11.** Mikrostruktura perlita [12].



Kod livenog gvožđa grafit je plemenitija komponenta i na njemu se, u korozionoj sredini, odvija katodna reakcija. Na preostaloj matrici odvija se anodna reakcija (rastvaranje).

Na slici 12 prikazana je mikrostruktura livenog gvožđa. Grafit ima pozitivniju vrednost  $E_{kor}$  u odnosu na  $E_{kor}$  okolne matrice.

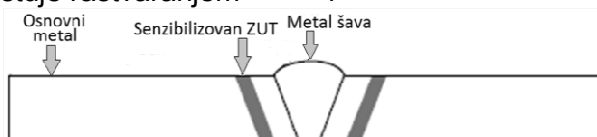


Slika 12. Mikrostruktura livenog gvožđa[12].

## 8. Korozioni potencijal i interkristalna korozija nerđajućih čelika i zavarenih spojeva

Interkristalna korozija nerđajućih čelika je vid lokalne korozije koji se manifestuje rastvaranjem

oblasti granica zrna. Do senzibilizacije nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji najčešće dolazi u zoni uticaja toplote (ZUT-u), u oblasti koja je paralelna metalu šava (slika 13).

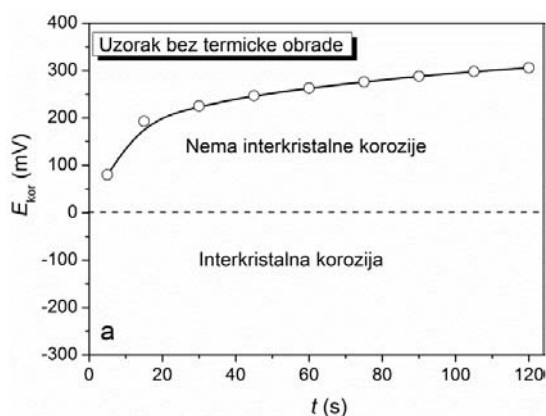


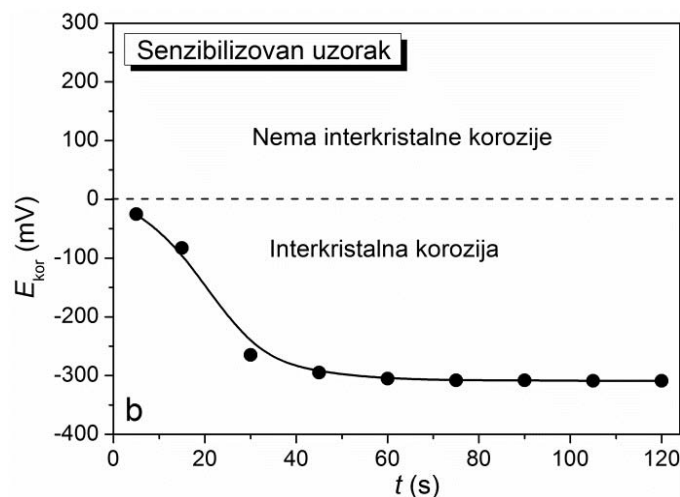
Slika 13. Šematski prikaz zavarenog spoja kod nerđajućeg čelika.

Tradicionalno, ispitivanje stepena senzibilizacije nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji se izvodi hemijskim tretmanom uzoraka u ključalom rastvoru različitih kiselina. Tomašov i saradnici su razvili kvalitativnu metodu za ispitivanje sklonosti nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji. Metoda se zasniva na merenju vrednosti  $E_{kor}$  u kapi rastvora koji ima specifičan hemijski sastav. U toku odvijanja korozionih reakcija na čeliku (ispod kapi rastvora) se uspostavlja određena vrednost  $E_{kor}$ . Ako je izmerena vrednost  $E_{kor}$  negativna ( $E_{kor} < 0$ ) nerđajući čelik je u aktivnom stanju, što znači da je sklon interkristalnoj koroziji. Ako je izmerena vrednost  $E_{kor}$  pozitivna ( $E_{kor} > 0$ ) nerđajući čelik je u

pasivnom stanju i nije sklon interkristalnoj koroziji. Ispitivanja sklonosti prema interkristalnoj koroziji na osnovu merenja vrednosti  $E_{kor}$  se izvode u rastvoru  $HNO_3$ , koji sadrži jako oksidaciono sredstvo ( $FeCl_3$ ) i  $HCl$  kao aktivator.

Rezultati merenja  $E_{kor}$  na nerđajućem čeliku bez termičke obrade i na senzibilizovanom nerđajućem čeliku prikazani su na slici 14. Nerđajući čelik koji nije bio termički obrađen dostiže približno konstantnu pozitivnu vrednost  $E_{kor}$  (+ 300 mV) posle ~ 45 s. Senzibilizovan nerđajući čelik na početku merenja pokazuje nagli pad vrednosti  $E_{kor}$ , a zatim se dostiže konstantna negativna vrednost  $E_{kor}$  (~ -300 mV).





**Figure 14.** Rezultati određivanja sklonosti prema interkristalnoj koroziji nerđajućeg čelika na osnovu merenja  $E_{kor}$  u kapi rastvora: a) uzorak bez termičke obrade, b) senzibilizovan uzorak[13].

U standardu GOST 9.914 opisane su dve metode za određivanje sklonosti nerđajućih čelika prema interkristalnoj koroziji, na osnovu merenja vrednosti  $E_{kor}$ . Kod prve metode, merenje  $E_{kor}$  se vrši na uzorcima od nerđajućeg čelika, u rastvoru određenog sastava. Na osnovu vrednosti  $E_{kor}$  procenjuje se da li je nerđajući čelik (ili zavareni spoj nerđajućeg čelika) sklon ili nije sklon prema interkristalnoj koroziji. Ova metoda je razarajuća. Druga metoda je nerazarajuća i može da se primeni na terenu, na čeličnim konstrukcijama sa zavarenim spojevima. Merenje vrednosti  $E_{kor}$  vrši se u kapi rastvora određenog sastava, kao što je gore opisano.

## ZAKLJUČAK

Pri odvijanju procesa korozije, na površini metala se spontano uspostavlja korozioni potencijal  $E_{kor}$ . Izmerena vrednost  $E_{kor}$  može se upotrebiti za procenu korozionog ponašanja metala i legura i njihovih zavarenih spojeva. Merenje  $E_{kor}$  se izvodi jednostavno, uz pomoć referentne elektrode i uređaja za merenje potencijala (komercijalni multimeter). Primena merenja  $E_{kor}$  za procenu korozionog ponašanja metala i njihovih zavarenih spojeva je razmotrena na više primera:

Pokazano je kako se na osnovu merenja  $E_{kor}$  u rastvoru sa određenom pH vrednošću može proceniti u kojoj oblasti Pourbeovog dijagrama se nalazi ispitivani metal (oblast stabilnosti, pasivnosti ili korozije).

Takođe je pokazano kako se, na osnovu merenja  $E_{kor}$  metala koji su u električnom kontaktu u rastvoru elektrolita, može proceniti rizik od pojave

galvanske korozije. Opisani su primeri merenja  $E_{kor}$  u cilju predviđanja rizika od pojave galvanske korozije i vodonične krtosti zavarenih spojeva.

Korozioni potencijal aluminijumskih legura zavisi od sadržaja legirajućih elemenata u čvrstom rastvoru. Pri legiranju aluminijuma sa Mn, Cu i Si dolazi do pomeranja vrednosti  $E_{kor}$  ka pozitivnijim vrednostima, a pri legiranju aluminijuma sa Zn i Mg dolazi do pomeranja  $E_{kor}$  ka negativnijim vrednostima. Pokazano je da se na osnovu vrednosti  $E_{kor}$  mogu odrediti metalurška stanja aluminijumskih legura.

Neki metali, kao što su nerđajući čelici, pokazuju dve vrednosti  $E_{kor}$ . Pozitivnija vrednost  $E_{kor}$  odgovara pasivnom stanju metala, a negativnija vrednost  $E_{kor}$  odgovara aktivnom stanju (kada je narušen pasivni sloj i odvija se aktivna korozija metala, odnosno legure).

Na osnovu merenja  $E_{kor}$  zavarenih spojeva nerđajućih čelika u rastvoru određenog sastava može se proceniti sklonost čelika prema interkristalnoj koroziji. Ako je izmerena vrednost negativna ( $E_{kor} < 0$ ) nerđajući čelik je u aktivnom stanju i sklon je interkristalnoj koroziji. Ako je izmerena vrednost pozitivna ( $E_{kor} > 0$ ) nerđajući čelik je u pasivnom stanju i nije sklon interkristalnoj koroziji.

Opisane primene merenja  $E_{kor}$  ilustrovane su eksperimentalnim rezultatima autora rada, kao i primerima iz literature.

## Zahvalnica:

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



## LITERATURA

- [1] B. Bobić, B. Jegdić, Korozija zavarenih spojeva, Deo I: Vidovi korozije zavarenih spojeva, *Zavarivanje i zavarene konstrukcije*, No.1, 2005., 33-39.
- [2] P.R. Roberge, *Corrosion Engineering, Principles and Practice*, New York, McGraw-Hill, 2008.
- [3] D. Dražić, B. Jegdić, *Corrosion and Stress Corrosion Cracking*, IFMASS 8, Belgrade, 2004, 255-276.
- [4] *Corrosion: understanding the basics*, Ad. J.R. Davis, ASM International, Ohio, 2000.
- [5] Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance-ASTM G82.
- [6] Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes-ASTM G71.
- [7] *Corrosion of weldments*, Ed. J.R. Davis, ASM International, Ohio, 2006.
- [8] Permissible and impermissible contacts with metals and non-metals-GOST 9.005.
- [9] Measurement of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys-ASTM G69.
- [10] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [11] B. Jegdić, B. Bobić, B. Gligorijević, V. Mišković-Stanković, Corrosion properties of an aluminium alloy 7000 series after a new two step precipitation hardening, *Zaštita materijala*, 55 (2014) 387-394.
- [12] ASM Handbook, Vol. 9: *Metallography and Microstructures*, Ed. G.F. Vander Voort, ASM International, Ohio, 2004.
- [13] B. Jegdić, B. Bobić, J. Stevanović, B. Alić, Metode ispitivanja interkristalne korozije na konstrukcijama od nerđajućih čelika na terenu, *Integritet i vek konstrukcija*, 16 (2016) 87-93.

## “ZAVARIVAČ 2017”

U Lazarevcu, u subotu 20.5.2017. godine, u organizaciji Zajednice mašinskih škola Republike Srbije i TŠ Kolubara Lazarevac, održano je prvenstvo učenika srednjih mašinskih škola Srbije u zavarivanju. U okviru takmičenja vrednovani su test znanja kao i praktičan rad postupcima zavarivanja: REL (111), MAG (135) i TIG (141). Ukupno se takmičilo 42 učenika iz 15 škola: TŠ "Nikola Tesla" Kostolac, STŠ "Mihajlo Pupin" Kula, "Hiljadu trista kaplara" Ljig, TŠ "Ivan Sarić" Subotica, SŠ "17. Septembar" Lajkovac, Tehnička škola Mladenovac, SMS Novi Sad, SŠ "17. Septembar" Lajkovac, Tehnička škola Obrenovac, Politehnička škola – Kragujevac, STŠ "Milenko Brzak Uča" Ruma, Srednja škola "Dragačevo" Guča, Tehnička škola Loznica, Tehnička škola Železnik

Kao gosti takmičenja bila su dva učenika iz mesta Tlmače u Slovačkoj.

Pojedinačno po postupcima, ostvareni su sledeći rezultati:

### Postupak 111:

- |                         |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| 1. Antonijević Mihajlo, | TŠ „Kolubara“-Lazarevac   |
| 2. Nikolić Mihajlo,     | Tehnička škola-Železnik   |
| 3. Petrović Miloš,      | Tehnička škola-Mladenovac |

### Postupak 135:

- |                           |                               |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1. Spasojević Aleksandar, | „Hiljadu trista kaplara“-Ljig |
| 2. Brzovan Danijel,       | TŠ „Ivan Sarić“-Subotica      |
| 3. Sarić Uroš,            | TŠ „Kolubara“-Lazarevac       |

### Postupak 141:

- |                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| 1. Lazić Ivana,     | TŠ „Kolubara“-Lazarevac  |
| 2. Aksentić Miloš,  | Tehnička škola-Obrenovac |
| 3. Jovanović Jovan, | Tehnička škola-Železnik  |



Organizatorima se zahvaljujemo na dostavljenim informacijama.