



Bore V. Jegdić<sup>1</sup>, Biljana M. Bobić<sup>1</sup>, Bojana M. Radojković<sup>1</sup>

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

### **Relationship between corrosion potential and different corrosion forms of metals, alloys and their welded joints - Part II**

**Originalni naučni rad / Original scientific paper**  
**UDK / UDC: 620.193:621.791.05**

**Rad primljen / Paper received:**  
Maj 2018.

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

#### **Izvod**

U ovom radu opisana je zavisnost vrednosti korozionog potencijala i različitih vidova korozije metala i legura i njihovih zavarenih spojeva. Pokazano je kako se primenom metode elektrohemijškog šuma, na osnovu vrednosti korozionog potencijala, može predvideti sklonost metala i legura i njihovih zavarenih spojeva prema različitim vidovima lokalizovane korozije, kao što je pitting korozija. Takođe je pokazano da se na osnovu vrednosti korozionog potencijala može predvideti sklonosti aluminijumskih legura prema naponskoj koroziji. Ilustrovana je povezanost vrednosti korozionog potencijala i tipa inhibitora korozije. Razmatrana je povezanost korozionog potencijala sa sklonošću nerđajućeg čelika prema pitting koroziji, kao i sklonošću hirurških implantanata prema galvanskoj koroziji. Kriterijumi protektorske i aktivne katodne zaštite se zasnivaju na merenju korozionog potencijala. Takođe, stanje armature u betonu se može proceniti na osnovu vrednosti korozionog potencijala. Sklonost metalnih (čeličnih) konstrukcija i njihovih zavarenih spojeva prema pojavi vodonične krtosti u značajnoj meri zavisi od vrednosti korozionog potencijala čelika u datoj korozionoj sredini. 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 i dejstva naponskog i termičkog gradijenta, često javlja i hemijska nehomogenost. Navedene promene u znatnoj meri utiču na mehaničke karakteristike i koroziono ponašanje

**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](mailto:borejegdic@yahoo.com) (Bore V. Jegdić)

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

#### **Abstract**

This paper describes the correlation between the value of the corrosion potential and various types of corrosion of metals and alloys and their welded joints. It is shown that using the method of electrochemical noise is possible to predict the tendency of metals and alloys and their welded joints to different forms of localized corrosion (e.g. pitting corrosion), on the basis of the corrosion potential value. Also, there is a correlation between the value of corrosion potential and the tendency of aluminum alloys to stress corrosion cracking. The correlation between the value of the corrosion potential and the type of corrosion inhibitor is presented. In addition, the correlation between corrosion potential and tendency of stainless steels to pitting corrosion, as well as the tendency of surgical implants to galvanic corrosion was considered. Criteria for sacrificial and active cathodic protection are based on the measurements of corrosion potential. Also, the corrosion behaviour of steel armature in concrete depends on the value of corrosion potential. The susceptibility of metal (steel) constructions and their welded joints to hydrogen embrittlement depends to a considerable extent on the corrosion potential of steel in the given corrosion environment. Due to a large number of applications of corrosion potential measurements, this study is divided into two parts (Part I and Part II).

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. Hemijska heterogenost je često uzrok pojave lokalnih vidova korozije. U zoni uticaja toplote (ZUT), pri zagrevanju i hlađenju tokom zavarivanja, dolazi do različitih faznih i strukturnih transformacija. Na primer, kod nerđajućih čelika i aluminijumskih legura često dolazi do izdvajanja određenih faza po granicama zrna i pojave interkristalne korozije.

Pri koroziji metala 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. 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 kome je brzina anodne reakcije jednaka brzini katodne reakcije. Vrednost  $E_{kor}$  zavisi od prirode metala, stanja njegove površine, sastava i koncentracije elektrolita, temperature itd.

U ovom radu opisana je primena merenja korozionog potencijala  $E_{kor}$  za određivanje sklonosti metala i legura i njihovih zavarenih spojeva prema različitim vidovima korozije. Na osnovu vrednosti  $E_{kor}$  metala u nekoj korozionoj sredini može se proceniti koroziono ponašanje metala i njihovih zavarenih spojeva, tj. proceniti opasnost od galvanske, piting, interkristalne i naponske korozije, kao i sklonost prema vodoničnoj krtosti. Takođe, na osnovu vrednosti  $E_{kor}$  može se proceniti kompatibilnost metalnih implantata koji su u električnom kontaktu, a koji se ugrađuju u ljudski organizam, mogu se odrediti strukturna i druga metalurška stanja aluminijumskih legura, proceniti opasnost od korozije čelične armature u betonu, proceniti pravilno funkcionisanje anoda za protektorsku katodnu zaštitu itd. Navedene primene merenja  $E_{kor}$  su ilustrovane eksperimentalnim rezultatima autora rada, kao i primerima iz literature. Zbog velikog broja primena merenja  $E_{kor}$ , ovaj pregledni rad je podeljen na dva dela (deo I i deo II).

## Postupak merenja korozionog potencijala

Apsolutnu vrednost korozionog potencijala nije moguće izmeriti, već se korozioni potencijal meri u odnosu na neku drugu elektrodu koja se naziva referentna elektroda. Za merenje korozionog potencijala nije potrebna skupa i sofisticirana oprema. Dovoljno je imati neku od referentnih elektroda i uređaj za merenje potencijala, kao što su komercijalni multimetri.

U svojstvu referentne elektrode može se upotrebiti neka od referentnih elektroda navedenih u I delu ovog rada [1]. U laboratorijskim uslovima najčešće se koristi zasićena kalomelova elektroda (SCE) ili srebro/srebro-hloridna elektroda (AgCl), a za terenska merenja korozionog potencijala najčešće se koristi zasićena bakar-sulfatna elektroda ( $CuSO_4$ ). Referentna elektroda uvek ima konstantan i stabilan potencijal, nezavisno od sastava i koncentracije rastvora u koji je uronjena.

Vrednost korozionog potencijala je merilo 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 legura cinka (čelici imaju pozitivniju vrednost korozionog potencijala nego legure cinka). Međutim, u realnim uslovima legure cinka korodiraju znatno sporije (nego čelici) zbog obrazovanja stabilnog kompaktnog sloja korozionih produkata. U slučaju čelika sloj korozionih produkata (rđa) slabije štiti osnovni metal (čelik) od korozije.

Titan je reaktivan metal, ali je zbog obrazovanja pasivnog sloja stabilan u velikom broju korozionih sredina, odnosno veoma je otporan na koroziju. Sličan slučaj je kod legura aluminijuma i nerđajućih čelika.

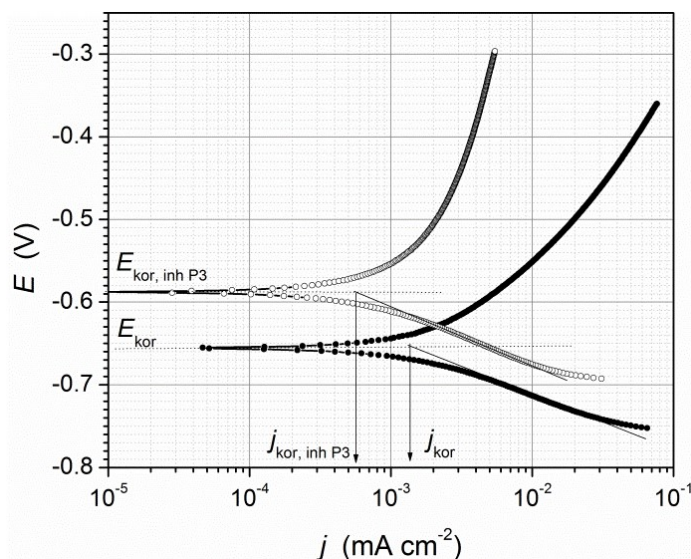
Pri promeni spoljnih uslova, metal može preći iz pasivnog stanja u aktivno stanje. Taj proces se naziva aktivacijom i najčešće se odvija lokalno (piting korozija, korozija u zazorima itd.). Pri tome dolazi do pomeranja  $E_{kor}$  ka negativnijim vrednostima. Sa druge strane, prevođenje metala iz aktivnog u pasivno stanje se može ostvariti dejstvom nekog oksidacionog sredstva ( $HNO_3$ ,  $K_2CrO_4$ ), koje pomera korozioni potencijal ka pozitivnijim vrednostima (pasivna oblast).



## Korozioni potencijal i inhibitori korozije

Najčešća klasifikacija inhibitora korozije je na anodne, katodne i mešovite inhibitore. Anodni inhibitori korozije smanjuju brzinu anodne reakcije u korozionom procesu i pomeraju  $E_{kor}$  ka pozitivnijim vrednostima. Katodni inhibitori korozije smanjuju brzinu katodne reakcije i pomeraju  $E_{kor}$  ka negativnijim vrednostima. Mešoviti inhibitori korozije smanjuju brzinu obe reakcije (anodne i katodne), pri čemu korozioni potencijal  $E_{kor}$  zadržava približno istu vrednost.

Na slici 1 su prikazani Tafelovi dijagrami za niskolegirani ugljenički čelik u rastvoru NaCl, bez inhibitora i u prisustvu inhibitora korozije (komercijalni inhibitor oznake P3). U prisustvu navedenog inhibitora korozioni potencijal  $E_{kor}$  je pomeren ka pozitivnijim vrednostima, a anodna reakcija se odvija manjom brzinom. To znači da je gustina struje korozije  $j_{kor}$ , odnosno brzina korozije  $v_{kor}$ , znatno manja u prisustvu inhibitora.



**Slika 1.** Eksperimentalni Tafelovi dijagrami za niskolegirani ugljenički čelik, bez inhibitora i u prisustvu inhibitora korozije u rastvoru [2].

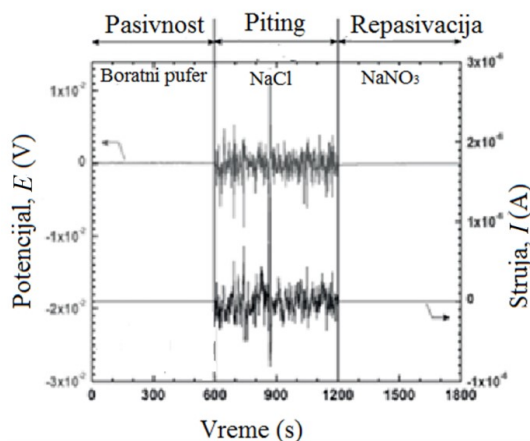
## Korozioni potencijal i elektrohemijski šum

Nova elektrohemijska metoda određivanja sklonosti metala i legura i njihovih zavarenih spojeva prema različitim vidovima korozije zasniva se na merenju elektrohemijskog šuma. Metoda je našla veliku primenu za ispitivanja korozije metala u hemijskoj procesnoj industriji i drugim granama industrije.

Dva identična uzorka od istog materijala se ispituju na korozionom potencijalu, bez nametanja spoljašnjeg potencijala. Registruju se male fluktuacije potencijala i struje, koje su posledica odvijanja katodnih i anodnih reakcija u korozionom procesu. Izmerene fluktuacije potencijala i struje se kompjuterski obrađuju i dobija se vrednost otpornosti šuma  $R_n$ . Otpornost šuma  $R_n$  se izračunava kao odnos standardne devijacije potencijala i standardne devijacije struje. Pokazano je da je vrednost  $R_n$  obrnuto proporcionalna brzini korozije.

Pomoću metode elektrohemijskog šuma lako se mogu otkriti oblici lokalizovane korozije, kao što je piting korozija, naponska korozija itd.

Na slici 2 prikazani su rezultati ispitivanja aluminijuma metodom elektrohemijskog šuma, u skladu sa standardom ISO 17093 [3]. U boratnom puferu, aluminijum se nalazi u pasivnom stanju i fluktuacije potencijala i struje su veoma male (početni deo dijagrama). Posle dodavanja hloridnih jona u boratni puffer pojavljuju se jasno vidljivi pikovi potencijala i struje (središnji deo dijagrama). Ovo ukazuje na pojavu piting korozije aluminijuma u prisustvu hloridnih jona. Kada se u boratni puffer koji sadrži hloridne jone doda natrijum-nitrat (NaNO<sub>3</sub>) dolazi do repasivacije pitova na aluminijumu i fluktuacije potencijala i struje su ponovo veoma male. NaNO<sub>3</sub> je efikasan inhibitor koji sprečava odvijanje piting korozije aluminijuma. Standardi ASTM G199 [4] i ISO 17093 [3] opisuju postupke primene metode elektrohemijskog šuma.



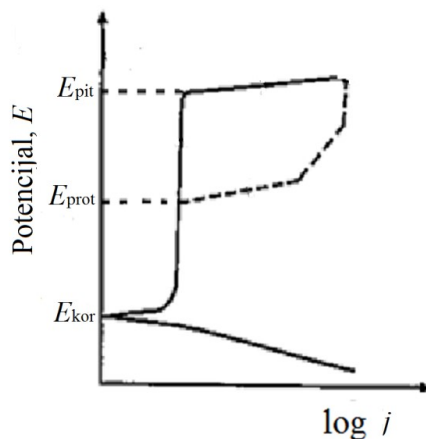
**Slika 2.** Eksperimentalni rezultati dobijeni metodom elektrohemijskog šuma za aluminijum[3].

### Korozioni potencijal i piting korozija zavarenih spojeva nerđajućih čelika

Otpornost nerđajućih čelika i njihovih zavarenih spojeva prema koroziji je posledica formiranja tankog, adherentnog pasivnog filma na površini, koji razdvaja čelik od korozione sredine. U prisustvu halogenih jona (npr. u vodenim rastvorima NaCl), može doći do narušavanja kompaktnosti pasivnog filma i obrazovanja pitova.

Razaranje pasivnog filma u prisustvu NaCl se odvija lokalno, na mestima gde je narušena struktura ili debljina pasivnog filma. Na tim mestima dolazi do obrazovanja pitova. U slučaju zavarenih spojeva pitovi se lakše obrazuju na mestima metalurške heterogenosti metala. Na primer, hromom osiromašene oblasti, koje nastaju kada se austenitni nerđajući čelik zagreva do temperature na kojoj se odvija senzibilizacija, su podložne pitingu. Pitovi takođe mogu da se obrazuju na granicama faza austenit-ferit u zavarenim spojevima nerđajućih čelika. Verovatnoća obrazovanja pitova u metalu šava je velika, zbog postojanja mikrosegregacija u dendritnoj strukturi.

Određivanje otpornosti nerđajućih čelika prema piting koroziji se često vrši elektrohemijском potenciodinamičkom metodom u skladu sa standardima ASTM G 61 [5] i ISO 15158 [6]. Pored vrednosti piting potencijala  $E_{pit}$ , često se određuje vrednost zaštitnog potencijala  $E_{prot}$ , tj. vrednost potencijala kada pitovi prestaju da rastu (slika 3). Na potencijalima pozitivnijim od  $E_{pit}$  obrazuju se pitovi, koji dalje stabilno rastu. U oblasti između  $E_{pit}$  i  $E_{prot}$  ne dolazi do obrazovanja novih pitova, već do rasta postojećih. Pri potencijalima negativnijim od  $E_{prot}$  zaustavlja se rast obrazovanih pitova. Kao merilo otpornosti nerđajućeg čelika prema obrazovanju pitova uzima se vrednost  $E_{pit}$  ili vrednost  $E_{pit}-E_{kor}$ , dok se kao merilo otpornosti nerđajućeg čelika prema koroziji u zazorima često uzima vrednost  $E_{prot}$  ili vrednost  $E_{prot}-E_{kor}$ . Ako se metal ne repasivira pre nego što se dostigne vrednost korozionog potencijala  $E_{kor}$  to znači da je metal veoma osetljiv na pojavu korozije u zazorima.

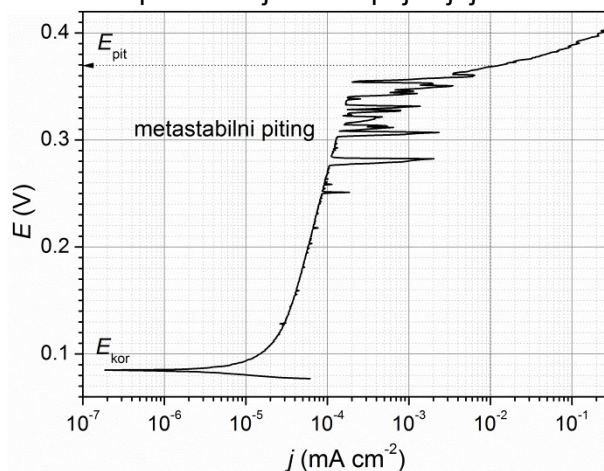


**Slika 3.** Šematski prikaz određivanja parametara piting korozije potenciodinamičkom metodom.



Potenciodinamička metoda primenjena je za ispitivanje piting korozije nerđajućeg čelika u rastvoru NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na sobnoj temperaturi. Po uspostavljanju stabilnog korozionog potencijala  $E_{kor}$  na čeliku snimljene su anodne krive polarizacije

(slika 4). Piting potencijal  $E_{pit}$  određen je kao potencijal koji odgovara gustini anodne struje od 10  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , u oblasti stabilnog rasta pitova (prema ISO 15158). Na slici 4 se takođe vidi oblast u kojoj se pojavljuje metastabilni piting.

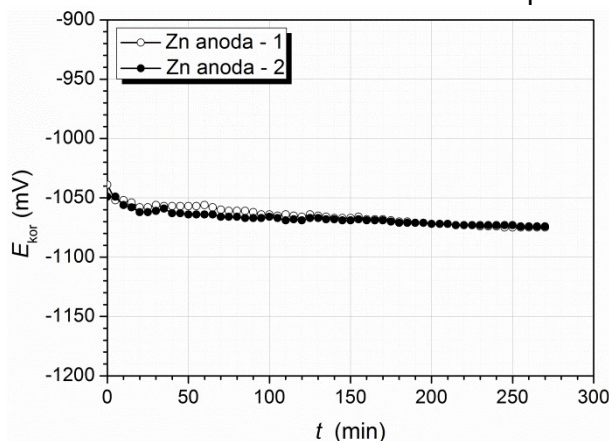


Slika 4. Eksperimentalni potenciodinamički dijagram za određivanje parametara piting korozije nerđajućeg čelika [7]

### Korozioni potencijal i katodna zaštita (protektorska i aktivna)

U nekim uslovima anode na bazi Mg, Al, ili na bazi Zn, za protektorsku katodnu zaštitu (bez spoljašnjeg izvora struje) postaju nedovoljno aktivne, jer je došlo do njihovog pasiviranja. Korozioni potencijal tih anoda se pomera u pozitivniju oblast. Usled nedovoljne razlike korozionih potencijala anoda i metala konstrukcije, efikasnost anoda se znatno smanjuje i one ne uspevaju da u potpunosti katodno zaštite metalnu konstrukciju od korozije.

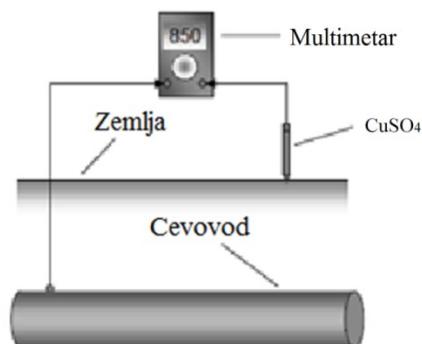
Provera pravilnog rada anode za protektorsku zaštitu se često vrši merenjem vrednosti njenog korozionog potencijala u datoj korozionoj sredini. Na slici 5 su prikazani rezultati merenja  $E_{kor}$  anoda na bazi Zn, u rastvoru NaCl. Posle ~ 10 min, uspostavlja se stabilna negativna vrednost  $E_{kor}$  od ~ -1070 mV. Ta vrednost  $E_{kor}$  ostaje konstantna tokom celog perioda merenja (~ 4,5 h). Standard ASTM G97 [8] opisuje postupke provere pravilnog rada anoda za protektorsku katodnu zaštitu.



Slika 5. Korozioni potencijal  $E_{kor}$  anoda na bazi Zn u NaCl.

Tokom izvođenja aktivne katodne zaštite (sa spoljašnjim izvorom struje) predhodno se vrši merenje korozionog potencijala konstrukcije u zemljištu ili drugoj korozionoj sredini, kao što je beton ili prirodne vode. Na osnovu vrednosti izmerenog  $E_{kor}$  bira se odgovarajući kriterijum za

aktivnu katodnu zaštitu, u skladu sa standardima NACE TM0497, NACE TM0108 i NACE TM0109 [9]. Na slici 6 je šematski prikazan postupak merenja potencijala cevovoda tokom izvođenja katodne zaštite, pomoću bakar-sulfatne referentne elektrode.



Slika 6. Postupak merenja potencijala podzemnog cevovoda.

### Korozioni potencijal čelične armature u betonu

Čelična armatura u betonu je često otporna na koroziju (pasivirana) usled relativno visoke pH vrednosti betona. U takvim uslovima armatura u betonu ima vrednost  $E_{kor}$  koja odgovara pasivnom stanju čelika. Ukoliko dođe do prodora koroziono-agresivnih supstanci iz okolne sredine (kao što su hloridni joni), narušava se pasivno stanje armature u betonu i dolazi do aktivne ravnomerne ili lokalizovane korozije čelične armature. Na tim mestima  $E_{kor}$  postaje znatno negativniji. Standard

ASTM C876 [10] opisuje postupak merenja  $E_{kor}$  čelične armature u betonu (slika 7) i daje kriterijume na osnovu kojih se može proceniti stanje čelične armature u betonu (tabela 1). Merenja  $E_{kor}$  se izvode na prethodno ovlaženoj površini betona, na rastojanjima koja obezbeđuju dobijanje vrednosti  $E_{kor}$  pri uzastopnim merenjima u granicama od 50 mV. Navedeni ASTM standard je definisao kriterijume za verovatnoću pojave korozije čelične armature u betonu (tabela 1). U literaturi postoje precizniji kriterijumi za određivanje pojave korozije čelične armature u betonu (tabela 2).

$E_{kor}$ vs ZKE (mV)	Stanje čelične armature u betonu
$E_{kor} > -200$	Verovatnoća da nema korozije armature u betonu veća je od 90 %
$-200 > E_{kor} > -350$	Koroziona aktivnost armature u betonu je neodređena
$E_{kor} < -350$	Verovatnoća da ima korozije armature u betonu je veća od 90 %

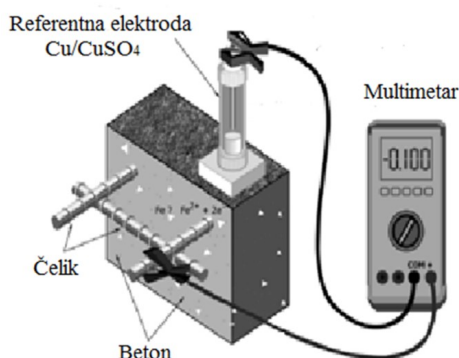
Tabela 1. Kriterijumi za procenu stanja čelične armature u betonu sa stanovišta korozije [10]

$E_{kor}$ vs ZKE (mV)	Skлонost ka pojavi korozije čelične armature u betonu
$E_{kor} > -150$	Nema sklonosti
$-150 > E_{kor} > -250$	Blaga sklonost
$-250 > E_{kor} > -350$	Prilično visoka sklonost
$E_{kor} < -350$	Visoka sklonost

Tabela 2. Kriterijumi za ocenu sklonosti čelične armature u betonu prema koroziji [11]

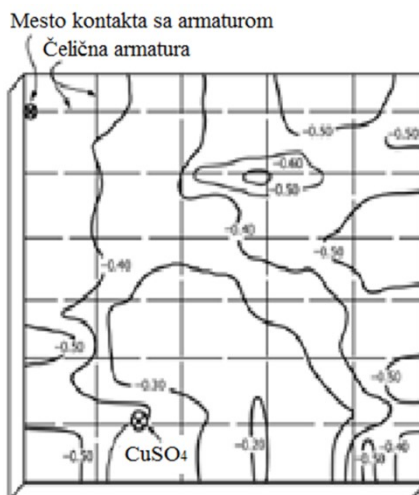
Merenje  $E_{kor}$  se izvode na više mesta na površini betonske konstrukcije u koju je ugrađena čelična armatura. Na osnovu dobijenih rezultata prave se

mape korozionih potencija za čeličnu armature u betonu (slika 8).



Slika 7. Postupak merenja korozionog potencijala čelične armature u betonu.



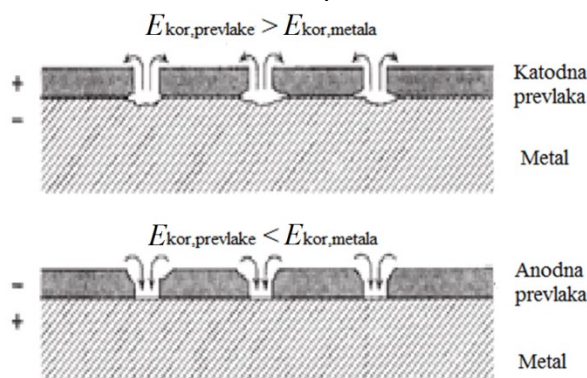


Slika 8. Mapa korozionog potencijala čelične armature u betonu.

### Korozioni potencijal metalnih prevlaka

Za zaštitu od korozije konstrukcija izrađenih od čelika i drugih metala i legura, kao i njihovih zavarenih spojeva često se koriste galvanске i druge metalne prevlake. Metalne prevlake mogu imati korozioni potencijal  $E_{kor}$  pozitivniji ili negativniji od  $E_{kor}$  osnovnog metala, npr. čelika. Prevlake aluminijuma, cinka, cink-nikla, titan-nikla itd. na čelicima imaju negativniji korozioni potencijal od čelika u većini korozionih sredina. Takve prevlake

su anodne u odnosu na osnovni metal-čelik. Te prevlake se postepeno rastvaraju i katodno štite čelik u porama i defektima prevlake. Prevlake bakra, nikla, kalaja, hroma itd. imaju pozitivniji  $E_{kor}$  u odnosu na  $E_{kor}$  čelika. Te prevlake su katodne u odnosu na osnovni metal-čelik. One štite čelik od korozije samo ako nisu porozne. U praksi nije moguće naneti galvanску prevlaku koja je potpuno bez pora. U porama dolazi do rastvaranja osnovnog metala-čelika. Na slici 9 su šematski prikazane anodne i katodne prevlake na čeliku.



Slika 9. Šematski prikaz katodnih i anodnih prevlaka na metalu [12].

Višeslojne prevlake nikla imaju veliku primenu za zaštitu od korozije predmeta od čelika. Potpuna zaštita čelika od korozije pomoću višeslojnih prevlaka nikla se ostvaruje ako pojedini slojevi nikla imaju određenu vrednost  $E_{kor}$  i ako postoji odgovarajuća razlika vrednosti  $E_{kor}$  između pojedinih slojeva nikla. Standard EN 16866 [13] opisuje postupak određivanja  $E_{kor}$  i razlike u vrednostima  $E_{kor}$  pojedinih slojeva nikla, kod višeslojnih prevlaka nikla. Navedeni postupak se naziva STEP postupak.

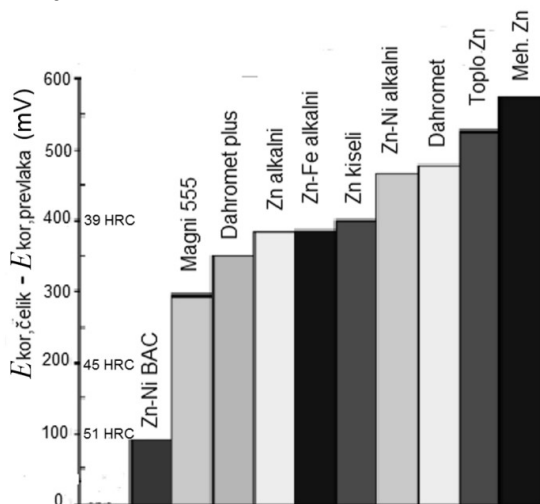
### Korozioni potencijal i vodonična krtost

Utvrđeno je da se u porama i defektima anodnih prevlaka (slika 9), na površini čelika i njegovih zavarenih spojeva odvija intenzivna katodna reakcija, obično uz izdvajanje vodonika iz vode ili usled redukcije vodoničnih jona. Deo nastalog vodonika difunduje u čelik i posle određenog inkubacionog vremena (kada se postigne kritična koncentracija vodonika) dolazi vodonične krtosti čelika. Isto se dešava kada se čelik bez galvanске prevlake katodno polarizuje do potencijala koji odgovara korozionom potencijalu prevlake.



Što je veća tvrdoća čelika, veća je njegova sklonost ka vodoničnoj krtosti. Takođe, što je veća razlika

između  $E_{kor}$  čelika i  $E_{kor}$  prevlake, veća je sklonost čelika prema vodoničnoj krtosti (slika 10).

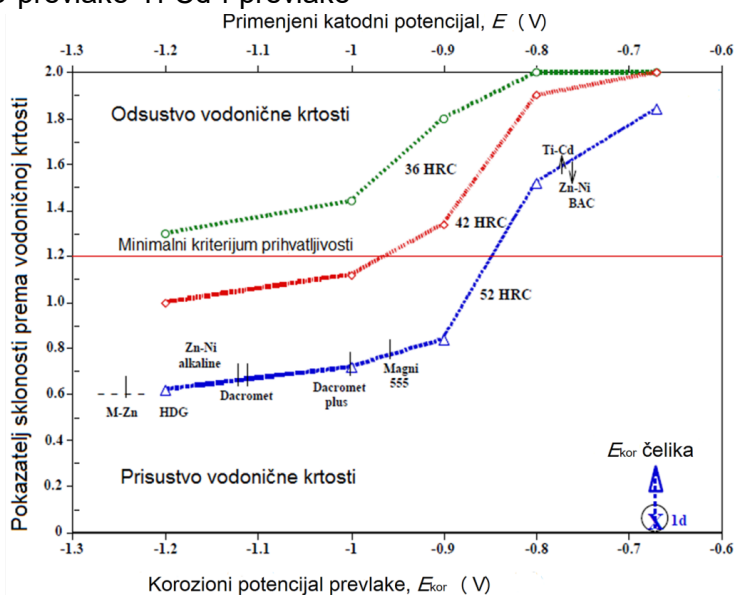


Slika 10. Veza između razlike  $E_{kor}$  čelika i  $E_{kor}$  prevlake u rastvoru NaCl i maksimalno dozvoljene tvrdoća čelika.

Uticaj nivoa tvrdoće čelika na sklonost prema vodoničnoj krtosti prikazana je na slici 11. Na istoj slici prikazan je uticaj  $E_{kor}$  prevlake na sklonost čelika prema vodoničnoj krtosti. Ispitivanje sklonosti prema vodoničnoj krtosti čelika AISI 4340 izvršeno je na epruvetama sa zarezom (koje su slične Šarpijevim epruvetama). Epruvete su imale tvrdoću 52, 42 i 36 HRC. Ispitivanja su izvršena metodom savijanja u tri tačke, u rastvoru NaCl. Na slici 11 se vidi oblast u kojoj ne dolazi do vodonične krtosti, kao i oblast u kojoj dolazi do vodonične krtosti. Može se videti da prevlake cinka najviše katodno polarizuje čelik. U slučaju epruveta sa tvrdoćom 36 HRC sve razmatrane prevlake na čeliku su zadovoljile postavljeni kriterijum za otpornost prema vodoničnoj krtosti (prikazan horizontalnom linijom na slici 11). U slučaju epruveta od čelika sa tvrdoćom 52 HRC, samo prevlake Ti-Cd i prevlake

Zn-Ni su zadovoljile postavljeni kriterijum. Te prevlake imaju  $E_{kor}$  blizak  $E_{kor}$  osnovnog metala-čelika i ne dovode do značajnije polarizacije čelika u porama i defektima prevlake.

Postupak ispitivanja vodonične krtosti čelika je detaljno opisan u standardima ASTM F1624 [14] i ASTM F1940 [15]. Navedeni standardi predviđaju nanošenje veštačkog defekta, koji prodire kroz metalnu prevlaku do osnovnog metala-čelika. Pored toga ovim ASTM standardima predviđeno je ispitivanje vodonične krtosti čelika na katodno polarizovanim epruvetama bez galvanske prevlake, u rastvoru NaCl. Ispitivanja se vrše na uzorcima od čelika koji su katodno polarizovani do potencijala koji odgovara vrednosti  $E_{kor}$  galvanske prevlake. Korozioni potencijal galvanske prevlake se prethodno izmeri.



Slika 11. Uticaj korozionog potencijala prevlake i nivoa čvrstoće čelika na sklonost prema vodoničnoj krtosti.





U aneksu X2 standarda ASTM G215 [9] opisan je postupak merenja  $E_{kor}$  prevlake cinka koja je nanešena toplim postupkom na čelik. U aneksu X3 istog ASTM standarda opisan je postupak određivanja  $E_{kor}$  čelika u nekoj korozionoj sredini, u cilju određivanja sklonosti korozione sredine da izazove vodoničnu krtost.

### Korozioni potencijal i naponska korozija aluminijumskih legura

Čist aluminijum nije sklon naponskoj koroziji. Od svih legura aluminijuma prema naponskoj koroziji su sklone legure serije 2000, 5000 i 7000.

Za legure serije 2000 (kao sto je legura AA 2219) i za legure serije 7000 (kao što su legure AA 7178 i AA 7075) razrađene su ubrzane metode određivanja otpornosti prema naponskoj koroziji, na osnovu merenja korozionog potencijala [16]. Korozioni potencijal se meri u rastvoru metanola ( $CH_3OH$ ) i ugljen-tetrahlorida ( $CCl_4$ ) koji su pomešani u određenom odnosu. U slučaju aluminijumskih legura serije 2000 razlika  $E_{kor}$  za leguru koja je otporna i koja nije otporna prema naponskoj koroziji iznosi više od 200 mV. U slučaju aluminijumskih legura serije 7000 ta razlika je još izraženija i iznosi preko 400 mV. Anodne i katodne korozione reakcije, pri čijem odvijanju dolazi do formiranja  $E_{kor}$  na pomenutim aluminijumskim legurama, razmatrane su u radu [16]. Rezultati merenja  $E_{kor}$  u rastvoru metanola i ugljen-tetrahlorida mogu da zamene ispitivanja otpornosti prema naponskoj koroziji navedenih legura klasičnim metodama. Merenja  $E_{kor}$  traju manje od 1 h, za razliku od klasičnih metoda određivanja sklonosti prema naponskoj koroziji, koja traju duže od 1 meseca.

Legure serije 2000 (Al-Cu-Mg) su aluminijumske legure visoke čvrstoće (npr. duraluminijum) i najmanje su otporne prema naponskoj koroziji i ostalim vidovima korozije. Sa povećanjem sadržaja Cu u ovim legurama otpornost prema koroziji se smanjuje. Posle visokotemperaturnog homogenizacionog žarenja i kaljenja (često i plastične deformacije koja se izvodi neposredno posle kaljenja), legura se podvrgava starenju na sobnoj temperaturi (prirodno starenje), ili na povišenoj temperaturi (veštačko starenje). Najveću sklonost prema naponskoj koroziji ima legura neposredno pre dostizanja maksimalne čvrstoće (podstareno stanje), a najveću otpornost ima legura u prestarenom stanju, kada je u strukturi legure prisutna stabilna faza  $Al_2Cu$ . Takođe, pri nedovoljno brzom kaljenju posle homogenizacionog rastvarajućeg žarenja, po granicama zrna može

doći do izdvajanja čestica stabilne faze  $Al_2Cu$ . Usled toga može doći do pojave interkristalne korozije i naponske korozije.

Serija 7000 (Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu). U ovu seriju spadaju aluminijumske legure najveće čvrstoće. Kao i kod aluminijumskih legura serije 2000 podstareno stanje se odlikuje najmanjom otpornošću prema naponskoj koroziji, a prestareno stanje najvećom otpornošću. Najbolja kombinacija mehaničkih osobina i otpornosti prema naponskoj koroziji se ostvaruje dvostepenim termičkim taloženjem. Objašnjenje za ovu pojavu se zasniva na karakteru plastične deformacije (klizanja). Bakar ima značajan uticaj na otpornost ovih legura prema naponskoj koroziji. Legure bez Cu (Al-Zn-Mg) su manje otporne prema naponskoj koroziji od legura sa Cu (Al-Zn-Mg-Cu).

Kao i kod aluminijumskih legura serije 2000, otpornost prema naponskoj koroziji legura serije 7000 može se proceniti na osnovu merenja korozionog potencijala u rastvoru metanola i ugljen-tetrahlorida.

### Korozioni potencijali korozija metalnih implantanata

Implantanti koji se ugrađuju u ljudski organizam moraju se prethodno detaljno ispitati. Posebno je značajno ispitivanje otpornosti prema različitim vidovima opšte i lokalizovane korozije. Lokalizovana korozija implantanata može dovesti do njihovog oštećenja. Tokom procesa opšte i lokalizovane korozije mogu nastati rastvorni produkti korozije, koji mogu imati štetno dejstvo na ljudski organizam.

Standard ASTM F2129 [17] opisuje postupke ispitivanja izrađenih implantanata na otpornost prema piting koroziji i koroziji u zazorima. Ispitivanja se izvode primenom standardne potenciodinamičke tehnike, u rastvoru koji je po sastavu sličan rastvoru u ljudskom organizmu (na temperaturi 37 °C). Na osnovu potenciodinamičkih merenja određuje se korozioni potencijal  $E_{kor}$ , piting potencijal  $E_{pit}$  i zaštitni potencijal  $E_{prot}$  implantanata. Kao pokazatelj otpornosti prema piting koroziji uzima se vrednost  $E_{pit}$  ili razlika  $E_{pit} - E_{kor}$ , a kao pokazatelj otpornosti prema koroziji u zazorima uzima se vrednost  $E_{prot}$  ili razlika  $E_{prot} - E_{kor}$ .

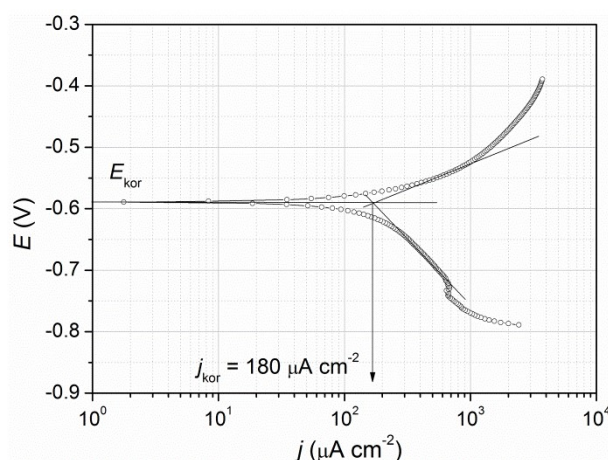
Standard ASTM F3044 [18] razmatra kompatibilnost izrađenih implantanata u sklopu (formiranom zavarivanjem ili na neki drugi način), sa aspekta galvanske korozije. Ukoliko je razlika korozionih potencijala pojedinih komponenata velika može doći do intenzivne galvanske korozije, uz rastvaranje manje plemenite komponente.



Nastali korozioni produkti mogu imati veoma štetno dejstvo po ljudski organizam. Merenja  $E_{kor}$  se izvode u rastvoru koji je po sastavu sličan rastvoru u ljudskom organizmu (na temperaturi 37 °C). Pored korozionog potencijala, kvantitativan pokazatelj sklonosti prema galvanskoj koroziji je struja koja protiče između komponenata implantanta, koje su u električnom kontaktu. Izmerena struja je posledica razlike u korozionim potencijalima komponenata implantanta. Tokom ispitivanja galvanske korozije implantanta koji se sastoji od više komponenata, na ukupnoj površini implantanta u kontaktu sa rastvorom dolazi do formiranja jedinstvenog (zajedničkog) korozionog potencijala. Komponente koje imaju negativniji  $E_{kor}$  polarišu se anodno sve do vrednosti jedinstvenog (zajedničkog)  $E_{kor}$ , pri čemu se dodatno rastvaraju. Sa druge strane, komponente koje imaju pozitivniju vrednost  $E_{kor}$  polarišu se katodno takođe do vrednosti jedinstvenog (zajedničkog)  $E_{kor}$ . Na tim komponentama odvija se katodna reakcija. Opisana ispitivanja pitting korozije i galvanske korozije se izvode na izrađenim originalnim implantantima za kliničku upotrebu.

## Korozioni potencijal i elektrohemijske metode određivanja brzine korozije

Voltometrija sa linearnom promenom potencijala (LSV) primenjena je za dobijanje Tafelovih polarizacionih dijagrama, u skladu sa standardom ASTM G102 [19]. Uzorak od čelika polarizovan je u oblasti potencijala  $E = \pm 0.200$  V u odnosu na  $E_{kor}$ , uz registrovanje odgovarajuće gustine struje  $j$ . Gustina struje korozije  $j_{kor}$  direktno je određena sa Tafelovog dijagrama ekstrapolacijom linearnih delova anodne i katodne polarizacione krive do korozionog potencijala  $E_{kor}$ , kao što je prikazano na slici 12. Kao što se vidi na prikazanom dijagramu,  $j_{kor} = 180 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Gustina struje korozije  $j_{kor}$  preračunata je u brzinu korozije  $v_{kor}$  prema standardu ASTM G102 [18]. Metoda se često koristi za koroziona ispitivanja različitih zona zavarenog spoja (ZUT, metal šava).



Slika 12. Eksperimentalni Tafelov dijagram za srednjelegirani ugljenični čelik [20].

## 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 multimetar). Primena merenja  $E_{kor}$  za procenu korozionog ponašanja metala i njihovih zavarenih spojeva je razmotrena na više primera:

Pokazano je da se, na osnovu merenja promene  $E_{kor}$ , može suditi o tipu inhibitora korozije koji je prisutan u rastvoru.

Primenom metode elektrohemijskog šuma, na osnovu merenja  $E_{kor}$ , može se registrovati pojava lokalizovane korozije metala i legura i njihovih zavarenih spojeva.

Rizik od pojave vodonične krtosti čelika i njegovih zavarenih spojeva može se predvideti na osnovu merenja  $E_{kor}$ . Takođe je pokazano kako se na osnovu merenja korozionog potencijala može predvideti sklonost aluminijumskih legura serije 2000 i 7000 prema naponskoj koroziji.

Na osnovu vrednosti  $E_{kor}$  i  $E_{pit}$  može se odrediti sklonosti zavarenih spojeva nerđajućih čelika prema pitting koroziji.



Na osnovu merenja  $E_{kor}$  čelične armature u betonu može se odrediti da li je došlo do aktivne korozije armature (rastvaranja čelične armature).

Na osnovu vrednosti korozionog potencijala zasnivaju se kriterijumi aktivne i protektorske katodne zaštite.

Na osnovu korozionog potencijala komponenta hirurških implanata može se proceniti opasnost od pojave galvanske korozije implanata.

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.V. Jegdić, B.M. Bobić, M. Bošnjakov, Relationship between corrosion potential and diferent corrosion forms of metals, alloys and theirs welded joints-part I, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, 2 (2017) 65-76.
- [2] B. Bobić, B. Jegdić, J. Stevanović, Ispitivanje zaštitne sposobnosti inhibitora korozijeu razblaženim rastvorima hlorida, Zaštita materijala, 58 (2017) 41 – 46.
- [3] Corrosion metals and alloys-Guidelines for corrosion test by electrochemical noise measurements-ISO 17093.
- [4] Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement-ASTM G199
- [5] Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys-ASTM G61.
- [6] Corrosion of metals and alloys — Method of measuring the pitting potential for stainless steels by potentiodynamic control in sodium chloride solution-ISO 15158
- [7] B. Jegdić, B. Bobić, D. Nedeljković, B. Alić, Uticaj jačine struje zavarivanja na otpornost prema piting koroziji zavarenog spoja nerđajućeg čelika X5CrNi18-10, Zastita Materijala 58 (3) (2017) 297 – 303.
- [8] Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications-ASTM G97.
- [9] Electrode Potential Measurement-ASTM G215.
- [10] Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete-ASTM-C876.
- [11] T. Yamaguchi, Y. Kato, S. Miyazato, M. Kanematsu, H. Minagawa, H. Kobayashi, M. Yamamoto, Technical committee on systematization of electrochemical measurement based on physicochemical theory, Report : JCI-TC134A-2015.
- [12] H.H. Uhlig, R.W. Revie, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering—4th ed., John Wiley and Sons, New Jersey, 2008.
- [13] Metallic and other inorganic coatings - Simultaneous thickness and electrode potential determination of individual layers in multilayer nickel deposits (STEP test)-EN 16866.
- [14] Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique-ASTM F1624.
- [15] Process Control Verification to Prevent Hydrogen Embrittlement in Plated or Coated Fasteners-ASTM F1940.
- [16] Dostizhenija nauki o korrozii i tehnologija zaschiti ot nee. Korroziionoe rastreskivanie metallov, (prevod sa Engleskog), Moskva, Metallurgija, 1985.
- [17] Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices-ASTM F2129.
- [18] Evaluating the Potential for Galvanic Corrosion for Medical Implants-ASTM F3044.
- [19] Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements-ASTM G102.
- [20] B. Bobić, B. Jegdić, M. Burzić, Z. Damjanović, Corrosion Testing of Sa Gr. 91 Steel, Integritet i vek konstrukcija 17 (2017) 15-20.