

BILJANA BOBI<sup>1\*</sup>, NIKOLA BAJI<sup>2</sup>, ALEKSANDAR JEGDI<sup>1</sup>, MAJA STEVANOVI<sup>1</sup>, BORE JEGDI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, <sup>2</sup>Razvojno istraživački centar IHIS, Zemun

Naučni rad

UDC:620.194.4

doi:10.5937/ZasMat1503315B



Zastita Materijala 56 (3)

315 - 319 (2015)

## Određivanje brzine korozije metala šava u zavarenom spoju pomoću elektrohemijских tehnika

### IZVOD

Za određivanje brzine korozije osnovnog metala i metala šava u zavarenom spoju primenjene su elektrohemijske tehnike: linearna polarizaciona otpornost, voltometrija sa linearnom promenom potencijala i elektrohemijaska impedansna spektroskopija. Uzorci za ispitivanje dobijeni su elektrolu nimm zavarivanjem elinog kotlovskog lima, uz upotrebu obloženih bazi nih elektroda. Pri zavarivanju je korišćena fabrička elektroda i elektrode koje su proizvedene u laboratorijskim uslovima (tanko obložena i debelo obložena bazi na elektroda). Utvrđeno je da je brzina korozije metala šava veća od brzine korozije osnovnog metala. Brzina korozije metala šava dobijenog pomoću tanko obložene elektrode je manja od brzine korozije metala šava dobijenog pomoću debelo obložene i fabričke elektrode. Vrednosti za brzinu korozije, određene različitim elektrohemijским tehnikama, su u saglasnosti.

**ključne reči:** zavareni spoj, korozija, brzina korozije, elektrohemijske metode.

### 1. UVOD

Elektrolu nimm zavarivanje obloženom elektrodom primjenjuje se za spajanje velikog broja materijala, kao što su ugljeni nimm, niskolegirani i visokolegirani elici, livena gvoždja, bakar, nimm, aluminijum i njihove legure. Obložena elektroda za elektrolu nimm postupak zavarivanja ima metalno jezgro koje prenosi struju, a istovremeno služi kao dodatni materijal. Metalno jezgro je u obliku žice, čija vrsta i kvalitet zavisi od vrste elektrode. Za nelegirane i niskolegirane elektrode upotrebljava se vulnična žica od elika sa niskim sadržajem ugljenika, pri čemu sadržaj sumpora i fosfora mora biti što manji. Elektrolu nimm zavarivanje obloženom elektrodom je postupak spajanja metala topljenjem obložene elektrode i dela osnovnog metala u električnom luku koji se uspostavlja i održava izmeću radnog komada (osnovnog metala) i elektrode. Topljenjem jezgra elektrode obezbeđuje se dodatni materijal, a topljenjem, sagorevanjem i isparavanjem obloge obezbeđuje se zaštita metalne kupke od okoline. Prema hemijskom sastavu, obloga može biti kisela, bazična, celulozna ili rutilna. U zavisnosti od odnosa ukupnog površinskog elektrode (uključujući i oblogu) i površinskog jezgra, obložene elektrode se dele na tanko obložene, srednje obložene i debelo obložene elektrode [1].

\*Autor za korespondenciju: Biljana Bobi, e-mail: biljanabobic@gmail.com

Rad primljen 22. 04. 2015.

Rad prihvaćen 16. 06. 2015.

Rad je dostupan na sajtu: [www.idk.org.rs/casopis](http://www.idk.org.rs/casopis)

Korozija metala šava u zavarenim spojevima ugljeni nimm elika je primenjena u različitim slučajevima; od zavarenih elinog ploče u brodogradnji, preko cevovoda i posuda pod pritiskom, do opreme u industriji nafte i gasa. Otpornost zavarenog spoja prema koroziji zavisi prevashodno od mikrostrukture metala šava i mikrostrukture u zoni uticaja toplote. Do obrazovanja karakteristične mikrostrukture dolazi usled strukturnih i faznih transformacija tokom zavarivanja. Dodatni materijal, odnosno tip korišćene elektrode značajno utiče na koroziju metala šava [2]. U morskoj vodi brzina korozije metala šava dobijenog primenom obložene bazi ne elektrode može biti tri puta veća od brzine korozije metala šava dobijenog primenom rutilne elektrode. Smanjenje brzine korozije metala šava u nekim slučajevima može se postići dodavanjem legirajućih elemenata tako da metal šava postane katodan u odnosu na susjedni osnovni metal [2].

Ispitivanje korozije zavarenih spojeva može se vršiti na različite načine: direktnim ispitivanjem test-kupona u realnim uslovima eksploatacije, primenom nedestruktivnih tehnika (ultrazvučnim merenjem, akustičnom emisijom) ili pomoću elektrohemijских tehnika. Korozija metala je elektrohemijski proces, pa se različite elektrohemijske tehnike koriste za proučavanje opšte, lokalizovane, galvanske, naponske korozije zavarenih spojeva itd. [2].

Cilj ovog rada je da se pomoću različitih elektrohemijских tehnika odredi brzina korozije osnovnog metala i metala šava, koji je dobijen tokom elektrolu nimm zavarivanja, uz korišćenje obloženih

bazi njih elektroda. Brzina opšte korozije metala šava u ovom radu određena je pomoću sledećih elektrohemijskih tehnika: linearna polarizaciona otpornost (LPR), elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) i voltometrija sa linearnom promenom potencijala (LSV).

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1. Materijal

Osnovni materijal je elin kotlovski lim debljine 10 mm, odnosno toplo valjan elin lim. Hemijski sastav i mehaničke – tehnološke osobine definisani su standardom SRPS EN 10028-2: 2010.

Elektrolu no zavarivanje elinog lima izvršeno je uz primenu obloženih bazi njih elektroda, sa oblogom različite debljine. Korišćena je fabrička obloga.

Tabela 1 - Hemijski sastav metala šava

Element mas. %	C	Si	Mn	S	Cr	P	Cu	Ni	Mo	Ti	Al
TOE*	0,06	0,33	0,410	0,043	0,020	0,023	0,127	0,046	0,005	0,008	0,006
DOE*	0,09	0,34	0,450	0,028	0,016	0,032	0,121	0,054	0,009	0,010	0,006
EL E 61 B	0,070	0,500	0,800	0,020		0,020					

\*Hemijski sastav metala šava za TOE i DOE je određen eksperimentalno, dok je za FE preuzet iz kataloga.

### 2.2. Metode ispitivanja

Određivanje brzine korozije osnovnog metala i metala šava dobijenog primenom navedenih obloženih bazi njih elektroda izvršeno je pomoću sledećih elektrohemijskih tehnika: linearna polarizaciona otpornost (LPR), elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) i voltometrija sa linearnom promenom potencijala (LSV).

Tehnikom LPR određuje se polarizaciona otpornost  $R_p$  metala u korozionoj sredini. Vrednost  $R_p$  je obrnuto proporcionalna gustini struje korozije  $j_{kor}$ , odnosno brzini korozije  $v_{kor}$ . Metal se polarizuje u uskoj oblasti potencijala ( $E = \pm 10$  mV) u odnosu na korozioni potencijal  $E_{kor}$ , polazeći od katodne prema anodnoj oblasti, uz registrovanje odgovarajuće struje.  $R_p$  se određuje kao nagib eksperimentalne krive  $E-j$ , na korozionom potencijalu. Na osnovu eksperimentalno određene vrednosti  $R_p$  izražava se gustina struje korozije, odnosno brzina korozije metala [3].

EIS tehnika takođe omogućava određivanje vrednosti  $R_p$ , na osnovu čega se može izražavati  $j_{kor}$ , odnosno brzina korozije. Naizmenični potencijal male amplitude saopštava se elektrohemijskom sistemu (metal u korozionoj sredini), u širokom opsegu frekvencija  $f$  (od 0.1 Hz do 100 kHz). Regstruje se odgovarajući odziv u obliku naizmenične struje, a zatim određuje elektrohemijska impedansa sistema  $Z$ , u zavisnosti od frekvencije. Na osnovu vrednosti elektrohemijske impedanse pri vrlo visokim i

veoma niskim frekvencijama, dobija se vrednost  $R_p$ , koja dalje služi za izražavanje gustine struje, odnosno brzine korozije metala [4].

Na osnovu poznatih vrednosti polarizacione otpornosti  $R_p$ , koje su eksperimentalno određene, gustina struje korozije može se izražavati pomoću Stern-Geary-jeve jednačine:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

gde je  $B$  konstanta koja zavisi od vrednosti anodnog i katodnog Tafelovog nagiba  $b_a$  i  $b_c$ .

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 \cdot (b_a + b_c)} \quad (2)$$

LSV tehnika primenjuje se za dobijanje katodnih i anodnih krivih polarizacije. Metal, koji se nalazi u korozionoj sredini, polarizuje se u oblasti potencijala  $E = \pm 0.250$  V u odnosu na  $E_{kor}$ , uz registrovanje odgovarajuće struje  $j$ . Iz dobijenog grafikona  $E - \log j$ , gustina struje korozije  $j_{kor}$  može se dobiti direktno, ekstrapolacijom linearnog dela anodne i/ili katodne krive polarizacije do korozionog potencijala  $E_{kor}$ .

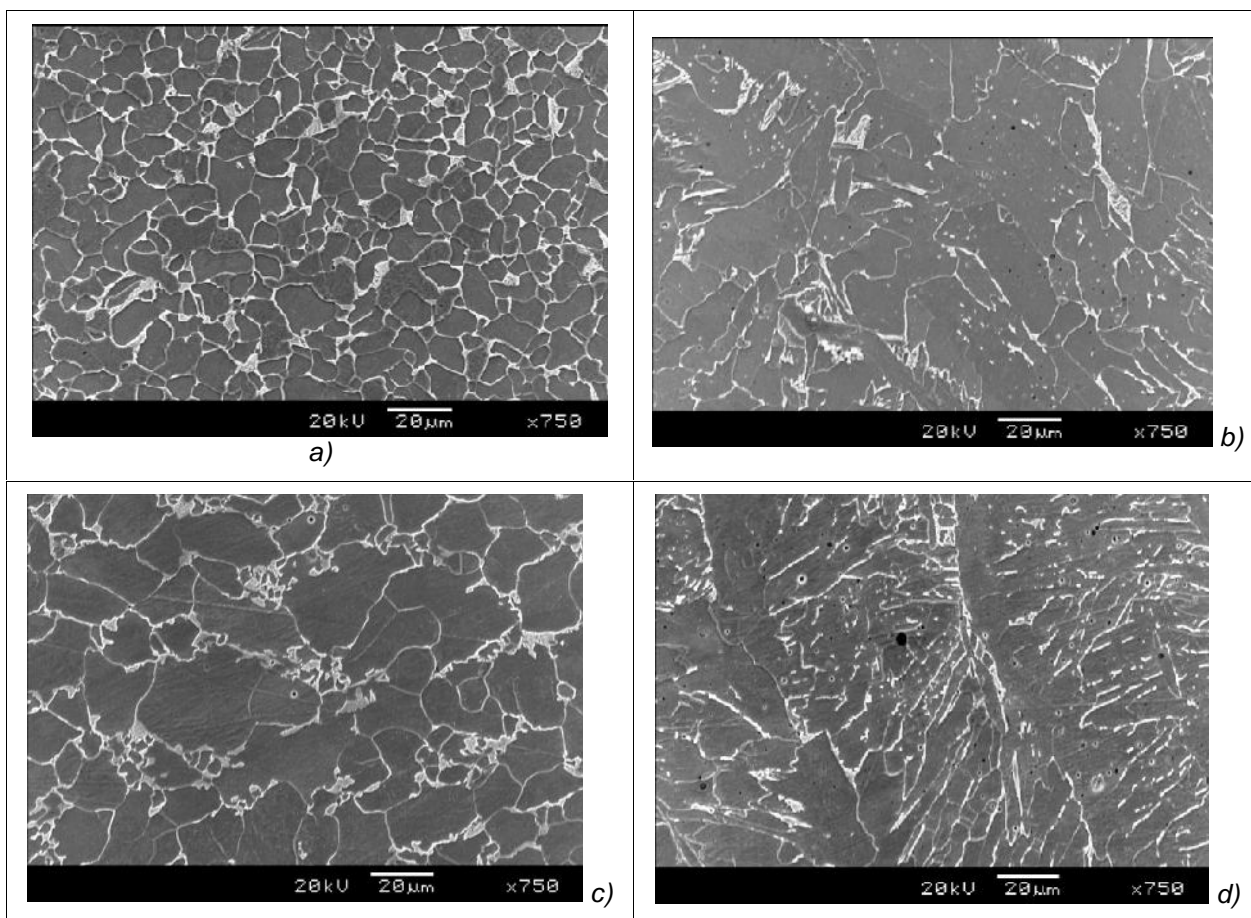
U ovom radu elektrohemijska ispitivanja izvršena su pomoću potencioštata BIOLOGIC SP-200, u rastvoru natrijum sulfata ( $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ , pH 2,5), na sobnoj temperaturi, u prisustvu atmosferskog kiseonika. Sastav rastvora za ispitivanje simulira industrijsku atmosferu, za koju

je karakteristično prisustvo sulfata, hloriga i niska pH vrednost. Korisna je elektrohemijska elija sa zasićenom kalomelovom elektrodom (ZKE) kao referentnom elektrodom i Pt folijom kao pomoćnom elektrodom. Uzorci od osnovnog metala i metala šava predstavljali su radnu elektrodu. Uzorci su pre unošenja u elektrohemijsku eliju brušeni pomoću brusnih papira sa SiC (do završne finoće 1500), ispirani etanolom i osušeni na vazduhu. Pre početka polarizacionih merenja svaki uzorak je držan određeno vreme na potencijalu otvorenog kola, dok se uspostavi relativno stabilan  $E_{kor}$ . LPR

eksperimenti izvedeni su pri brzini promene potencijala 0.166 mV/s, dok su LSV eksperimenti izvršeni pri brzini promene potencijala 1 mV/s.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazane su SEM mikrofotografije strukture osnovnog metala i metala šava pri korišćenju DOE elektrode (slike 1a i b) i TOE elektrode (slike 1c i d). Može se uočiti razlika u veličini kristalnih zrna u osnovnom metalu kao i razlika u strukturi metala šava.

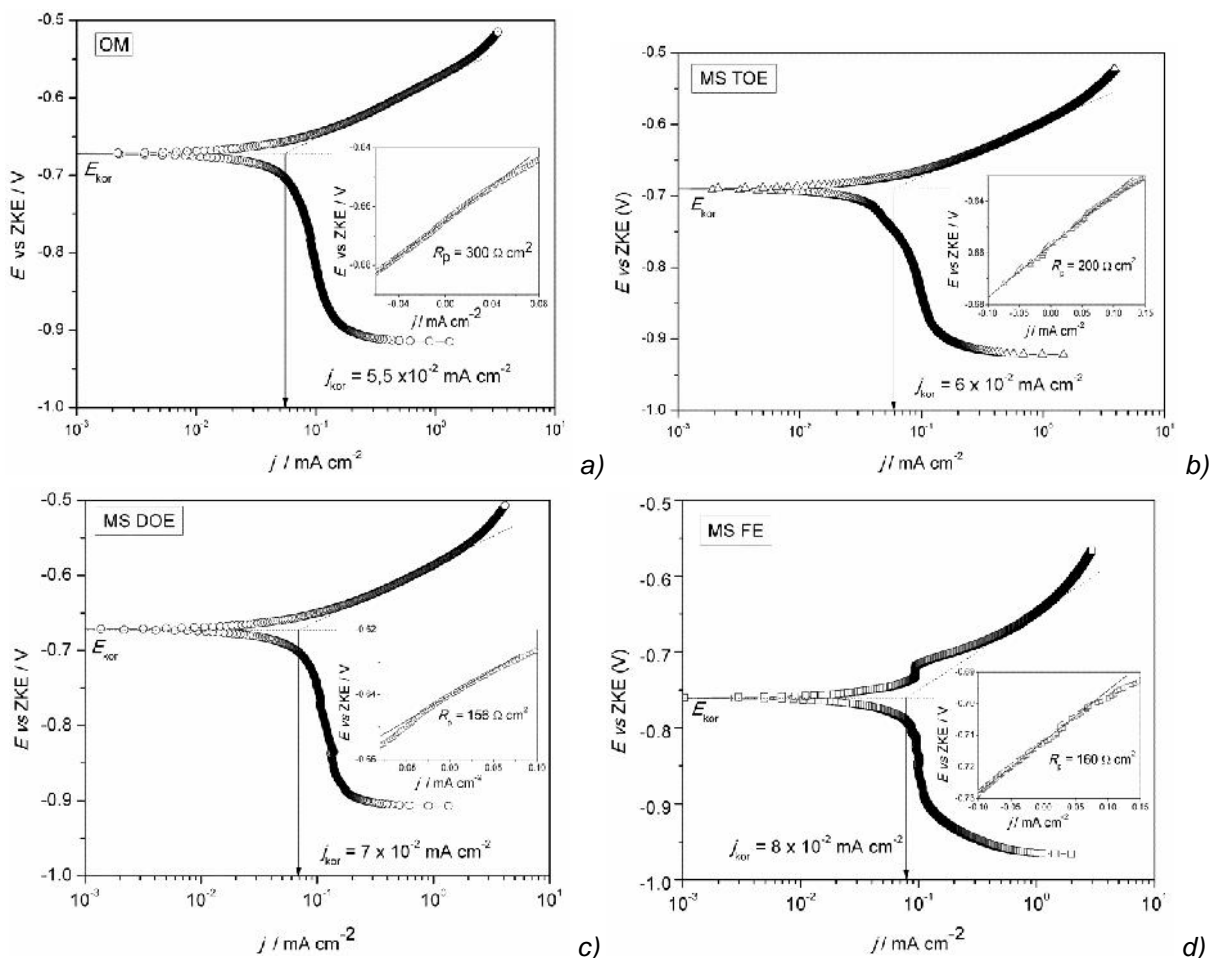


Slika 1 - SEM mikrostofotografije: a) osnovni metal u blizini zavarenog spoja dobijenog uz primenu DOE elektrode, b) osnovni metal u blizini zavarenog spoja dobijenog uz primenu TOE elektrode, c) metal šava dobijen uz primenu DOE elektrode, d) metal šava dobijen uz primenu TOE elektrode

Na slici 2a–d prikazane su krive polarizacije dobijene LSV tehnikom na osnovnom metalu i metalu šava, koji je dobijen primenom različitih obložena elektroda. Na isečcima na slici 2a–d prikazane su odgovarajuće  $E-j$  zavisnosti u blizini  $E_{kor}$ , dobijene primenom LPR tehnike, kao i vrednosti polarizacione otpornosti  $R_p$ .

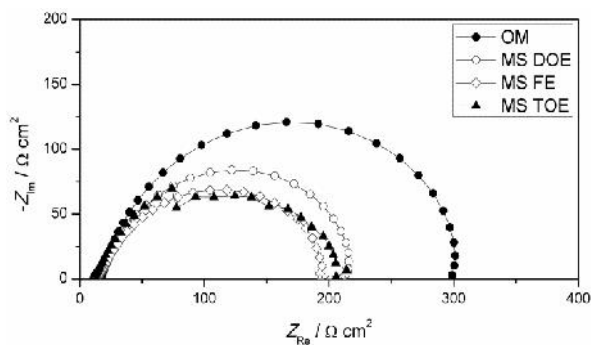
Gustina struje korozije  $j_{kor}$  određena je ekstrapolacijom anodnih krivih polarizacije do  $E_{kor}$ . Dobi-

jene vrednosti za  $j_{kor}$  osnovnog metala i metala šava prikazane su u tabeli 2. Kao što se vidi na slici 2a–d, Tafelov nagib anodne polarizacione krive  $b_a$  je jasno definisan i u skladu je sa literaturnim vrednostima [3]. U rastvoru u kome su vršena ispitivanja ( $Na_2SO_4 + HCl$ , pH 2,5) katodna reakcija je aktivaciono kontrolisana, sa slabom izraženim linearnim delom (kao što se vidi na slici 2b). Pri daljoj katodnoj polarizaciji reakcija redukcije vodonika postaje difuziono kontrolisana [4].



Slika 2 - Krive polarizacije u rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl (pH 2,5). Ise ak: zavisnost E-j u blizini E<sub>kor</sub> i vrednost R<sub>p</sub>. a) osnovni metal b) metal šava (TOE) c) metal šava (DOE) d) metal šava (FE)

Na slici 3 prikazani su Nyquist-ovi dijagrami, dobijeni EIS tehnikom, za osnovni metal i metal šava, dobijen pri zavarivanju fabričkom obloženom elektrodom, tanko obloženom elektrodom i debelo obloženom elektrodom.



Slika 3 - Zbirni Nyquist-ov dijagram u rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl (pH 2,5), za osnovni metal i metal šava, dobijen uz primenu TOE, DOE i FE elektroda

Iz Nyquist-ovog dijagrama određene su vrednosti polarizacione otpornosti R<sub>p</sub> za osnovni metal i metal šava.

R<sub>p</sub> vrednosti, određene LPR tehnikom i EIS tehnikom prikazane su u tabeli 2. Na osnovu ovih vrednosti izražane su odgovarajuće gustine struje korozije j<sub>kor</sub> (jednaka jedna 1). Vrednost konstante B za gvožđe, odnosno elik, u datoj korozionoj sredini iznosi 16 mV, prema [5,6].

Vrednosti za gustinu struje korozije j<sub>kor</sub>, dobijene LPR, EIS i LSV tehnikom prerađene su u brzinu korozije v<sub>kor</sub> primenom Faraday-evog zakona, pomoću sledećeg izraza (ASTM 102):

$$v_{kor} = K_1 \cdot \frac{j_{kor}}{\rho} \cdot EW \tag{3}$$

gde je: K<sub>1</sub> = 3,27 · 10<sup>-3</sup> mm g μA<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> god<sup>-1</sup>,

$$EW_{Fe} = 7,86 \text{ g cm}^{-3} \text{ i } EW_{Fe} = \frac{W_{Fe}}{n_{Fe}} = \frac{56}{2} = 28$$

Izražane vrednosti gustine struje korozije j<sub>kor</sub> i brzine korozije v<sub>kor</sub> za osnovni metal i metal šava date su u tabeli 2.

Iz tabele 2. se vidi da je brzina korozije najmanja na osnovnom metalu (OM). Brzina korozije metala šava je veća od brzine korozije osnovnog metala. Brzina korozije metala šava dobijenog pomoću tanko obložene elektrode (MS TOE) je manja

od brzine korozije metala šava dobijenog pomoću debelo obložene (MŠ DOE) i fabričke elektrode (MŠ FE). Metal šava, dobijen pomoću fabričke elektrode, ima najveću brzinu korozije, određenu različitim elektrohemijskim tehnikama. Ovo može biti

posledica nedostatka legirajućih elemenata (Cr, Ni, itd.) u metalu šava, za razliku od metala šava koji je dobijen pomoću laboratorijskih obloženih elektroda (tabela 1).

Tabela 2 - Brzina korozije osnovnog metala i metala šava koji je dobijen uz primenu obloženih baznih elektroda

Metoda	LPR			EIS			LSV	
Materijal	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$j_{kor}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{kor}$ (mm/god)	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$j_{kor}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{kor}$ (mm/god)	$j_{kor}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{kor}$ (mm/god)
OM	300	0,053	0,62	290	0,055	0,64	0,055	0,64
MŠ TOE	200	0,080	0,93	190	0,084	0,98	0,06	0,70
MŠ DOE	156	0,103	1,20	205	0,078	0,91	0,07	0,81
MŠ FE	160	0,100	1,16	180	0,089	1,04	0,08	0,93

Vrednosti za brzinu korozije osnovnog metala i metala šava, dobijene pomoću LPR, EIS i LSV tehnika, su u saglasnosti. Ovo pokazuje da se sve navedene tehnike mogu primeniti za određivanje brzine korozije metala šava u zavarenom spoju koji je dobijen pri zavarivanju obloženom baznom elektrodom. Pri tome se rezultati mogu dobiti za najkraće vreme pomoću LPR tehnika (oko 15 minuta), dok primena EIS i LSV tehnika zahteva više vremena (30 do 60 minuta).

#### 4. ZAKLJUČCI

- Izvršeno je određivanje brzine korozije osnovnog metala (elika) i metala šava u zavarenim spojevima koji su dobijeni uz primenu obložene bazne elektrode, sa različitom debljinom obloge.
- Za određivanje brzine korozije korišćene su elektrohemijske metode: linearna polarizaciona otpornost, elektrohemijska impedansna spektroskopija i voltametrijia sa linearnom promenom potencijala.
- Brzina korozije je najmanja na osnovnom metalu.
- Brzina korozije metala šava dobijenog pomoću tanko obložene elektrode je manja od brzine korozije metala šava dobijenog pomoću debelo obložene i fabričke elektrode.
- Metal šava, dobijen pomoću fabričke elektrode, ima najveću brzinu korozije, što može biti po-

sledica nedostatka legirajućih elemenata (Cr, Ni, itd.) u metalu šava.

- Sve navedene elektrohemijske tehnike mogu se primeniti za određivanje brzine opšte korozije osnovnog metala i metala šava.

#### Zahvalnica

Ovaj rad je finansijski podržan od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj R. Srbije preko projekata TR 34016 i TR 34028.

#### 5. REFERENCE

- M. Miloti (2008) Priručnik za zavarivača, 2. Dopunjeno izdanje, Saobraćajni fakultet Doboja, Doboja.
- J.R. Davis (2006) Corrosion of Weldments, ASM International, Materials Park, Ohio.
- E. McCafferty (2010) Introduction to Corrosion Science, Springer, New York.
- E.E. Stansbury, R.A. Buchanan (2000) Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International, Materials Park, Ohio.
- F. Mansfeld (1976) The Polarisation Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents, in Advances in Corrosion Science and Technology, Volume 6, Ed. Fontana M.G. and Staehle R.W., Plenum Press, New York and London, pp. 163-262.
- NACE Corrosion Engineer's Reference Book (2002) Ed. Baboian R., NACE International, Houston, Texas, p. 89.

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF THE WELD METAL CORROSION RATE USING ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

To determine corrosion rate of the base metal and weld metal were applied electrochemical techniques: linear polarization resistance, linear sweep voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The samples were obtained by arc welding steel boiler plate using coated basic electrode. Factory electrode and electrodes, which are produced in the laboratory thinly and thick coated basic electrodes, were used for welding. It was found that the corrosion rate of the weld metal was greater than the corrosion rate of the base metal. The corrosion rate of weld metal obtained by thinly coated electrodes is less than the corrosion rate of weld metal obtained by thick coated basic and factory-coated electrodes. The corrosion rates, determined by different electrochemical techniques are in agreement.

**Keywords:** welded joint, corrosion, corrosion rate, electrochemical methods.

Scientific paper

Paper received: 22. 04. 2015.

Paper accepted: 16. 06. 2015.

Paper is available on the website: [www.idk.org.rs/casopis](http://www.idk.org.rs/casopis)