



B.V. Jegdić, B.M. Bobić, A.B. Alil

## NAPONSKA KOROZIJA METALA I LEGURA I NJIHOVIH ZAVARENIH SPOJEVA, DEO I: USLOVI NASTANKA NAPONSKE KOROZIJE

### STRESS CORROSION CRACKING OF METALS AND ALLOYS AND THEIR WELDED JOINTS, PART I: CONDITIONS OF STRESS CORROSION CRACKING OCCURENCE

**Stručni rad / Professional paper**

**UDK / UDC:** 620.194.2:621.791.0522

**Rad primljen / Paper received:**

10.01.2012.

**Ključne reči:** metali i legure, zavareni spojevi, naponska korozija.

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

Dr Bore V. Jegdić, dipl.ing.

Ana B. Alil, dipl.ing.

Institut GOŠA, Milana Rakića 35, Beograd, Srbija.

Dr Biljana M. Bobić, dipl.ing.

IHS Tehno-eksperts d.o.o, Batajnički put 23, Zemun, Beograd, Srbija.

**Key words:** metals and alloys, welded joints, stress corrosion cracking.

#### Izvod

Opisani su osnovni mehanizmi naponske korozije različitih metala i legura i njihovih zavarenih spojeva. Detaljnije su razmotreni metalurški i korozioni uslovi nastanka naponske korozije ugljeničnih i niskolegiranih čelika, a posebno njihovih zavarenih spojeva. Najveća pažnja u ovom radu je posvećena razmatranju naponske korozije nerđajućih čelika (austenitnih, martenzitnih, feritnih i dupleks nerđajućih čelika) i posebno njihovih zavarenih spojeva. Značajna pažnja je takođe posvećena naponskoj koroziji aluminijumskih legura serije 2000 (Al-Cu-Mg), 5000 (Al-Mn, Al-Mg-Mn) i 7000 (Al-Zn-Mg-(Cu)), dok je naponska korozija zavarenih spojeva kod legura bakra, legura titana i legura nikla samo ukratko razmotrena.

#### Summary

Basic mechanisms of stress corrosion cracking (SCC) of metals and alloys and their welded joints were described. Metallurgical and corrosion conditions of SCC occurrence on carbon and low alloy steels, particularly in their welded joints, were discussed in detail. In this paper the greatest attention was devoted to the consideration of SCC of stainless steels (austenitic, martensitic, ferritic and duplex stainless steels), especially their welded joints. Considerable attention is also paid to SCC of aluminum alloys series 2000 (Al-Cu-Mg), 5000 (Al-Mn, Al-Mg-Mn) and 7000 (Al-Zn-Mg-(Cu)), while SCC of welded joints of copper alloys, titanium alloys and nickel alloys was briefly discussed.

#### Uvod

Naponska korozija (Stress-Corrosion Cracking, SCC) je proces tokom koga se odvija vremenski zavisani rast prsline, kada su ispunjeni neophodni elektrohemijski, mehanički i metalurški uslovi. Kada se kao proizvod korozionih reakcija na vrhu prsline izdvaja vodonik, rast prsline se može odvijati procesom lokalne vodonične krtosti. Osobina navedenih procesa je subkritični rast prsline, do veličine pri kojoj nastaje brzi, iznenadni lom. Druga osobina je da se svi pomenuti procesi odvijaju mehanizmima koji su lokalizovani u oblasti vrha prsline. Takvi procesi su često glavni uzrok eksploatacionih lomova.

Sredine koje izazivaju naponsku koroziju su obično vodene i mogu biti rastvori ili adsorbovani slojevi vlage. Naponska korozija se najčešće odvija pod dejstvom specifičnih jona koji su prisutni u korozionoj sredini. Na primer, kod  $\alpha$ -mesinga naponsku koroziju, koja se tradicionalno naziva sezonski lom, obično izazva prisustvo  $\text{NH}_4^+$  jona.  $\text{Cl}^-$  joni izazivaju lom aluminijumskih legura i nerđajućih čelika. Uopšte, naponska korozija se redovno odvija kod metala koji na površini obrazuju zaštitni film, u određenoj korozionoj sredini.

Naponska korozija obično započinje na mestima defekata (oblika prsline), koji nastaju pri mašinskoj obradi, zavarivanju itd. Takođe, može početi na površinskim defektima stvorenim u toku procesa korozije, kao što je piting, interkristalna korozija itd. Obrazovanje prsline može da se odvija prema jednom mehanizmu, a njen dalji rast po drugom. Na primer, često se dešava da prsline nastaju mehanizmom lokalnog anodnog rastvaranja, a njen dalji rast teče po mehanizmu lokalne vodonične krtosti. Vodonik se obično javlja kao produkt korozionih elektrohemijskih i hemijskih reakcija na vrhu prsline.



### Mehanizmi naponske korozije

Prema savremenim shvatanjima, rast naponsko-korozione prsline objašnjava se, zavisno od vrste metala ili legure, pomoću najmanje tri različita mehanizma: anodno rastvaranje, lokalna vodonična krtost ili adsorpcioni mehanizam [1-8].

Mehanizam anodnog rastvaranja je u suštini isti kao mehanizam rasta pita, osim što je brzina anodnog rastvaranja znatno veća, usled prisustva sveže površine na vrhu prsline [2]. Ta površina nastaje razaranjem zaštitnog pasivnog filma pri kretanju dislokacija (trake klizanja).

Mehanizam lokalne vodonične krtosti se zasniva na činjenici da većina metala na bazi gvožđa može da apsorbuje značajnu količinu vodonika koji izaziva njihovu krtost. Postoji niz modela koji objašnjavaju vodoničnu krtost kao što su: model pritiska (akumulacija molekulskog vodonika u šupljinama unutar metala), "dekohezioni" model (dekohezija metalne rešetke izazvana prisustvom vodonika), model lokalne plastične deformacije (atomske vodonične povećava pokretljivost dislokacija u oblasti vrha prsline) i model stvaranja hidrida. U toku procesa naponske korozije vodonik nastaje katodnom reakcijom na vrhu ili u blizini vrha prsline, a često i hemijskom reakcijom, kao u slučaju nerđajućih čelika, aluminijumskih legura itd. [5].

Uhlig [3] smatra da u osnovi procesa naponske korozije leži slabljenje kohezionih veza između površinskih atoma metala na vrhu prsline, usled specifične adsorpcije komponenata sredine. Da bi došlo do adsorpcije, mora biti dostignut određen kritični potencijal, karakterističan za određenu komponentu korozione sredine. Time se objašnjava činjenica da do naponske korozije dolazi samo u specifičnim korozionim sredinama.

### Ugljenični i niskolegirani čelici

Do naponske korozije ovih čelika dolazi u specifičnim korozionim sredinama kao što su ključali rastvori hidroksida, ključali rastvori nitrata ili karbonata itd. [1,9-15]. U tim rastvorima čelik se nalazi u pasivnom stanju, a ukoliko su granice zrna u aktivnom stanju može doći do naponske korozije. Prsline se kreću interkristalno. Utvrđeno je da su za naponsku koroziju ovih čelika odgovorne segregacije na granicama zrna atoma C i atoma N, a ne izdvojeni karbidi  $Fe_3C$ . Čelici koji sadrže manje od 0,1% C veoma su skloni naponskoj koroziji. Niskotemperaturno žarenje niskougljeničnih čelika dovodi do ravnomernog izdvajanja karbida, što smanjuje koncentraciju ugljenika na granicama zrna, pa prema tome povećava otpornost čelika prema naponskoj koroziji. Duže žarenje, ili povećanje temperature žarenja ponovo izaziva sklonost ovih čelika prema naponskoj koroziji. Mehanizam naponske korozije nije jednoznačno utvrđen.

U hloridnim rastvorima, naročito u prisustvu jedinjenja koja sprečavaju rekombinaciju vodonika (npr.  $H_2S$ ), dolazi do naponske korozije mehanizmom lokalne vodonične krtosti. Pri tome, povećanje čvrstoće čelika izaziva smanjenje otpornosti prema naponskoj koroziji.

Ugljenični i niskolegirani čelici se obično lako zavaruju, s obzirom da su osnovni metal i dodatni metal sličnog hemijskog sastava [1,12-15]. Međutim, tip elektrode može značajno da utiče na otpornost prema koroziji, naročito u morskim uslovima eksploatacije. Zaostala naprezanja prilikom zavarivanja mogu da izazovu naponsku koroziju u određenim korozionim sredinama. Mehanizam naponske korozije može biti anodno rastvaranje vrha prsline ili lokalna vodonična krtost. U slučaju lokalne vodonične krtosti do loma dolazi pri niskom unosu toplote u zavareni spoj, jer se pri tome formiraju strukture sa većom čvrstoćom (npr. martenzitna struktura), koje su osetljive na taj vid loma.

Najveći broj ispitivanja naponske korozije ugljeničnih i Mn-ugljeničnih čelika je izvršen u prisustvu  $H_2S$ . Detaljno je ispitan uticaj nivoa čvrstoće na otpornost prema naponskoj koroziji ovih čelika dok uticaj mikrostrukture nije jednoznačno određen [12]. U nekim slučajevima otpornost prema naponskoj koroziji se povećava sa povećanjem čvrstoće, kada se naponska korozija odvija mehanizmom anodnog rastvaranja. Tada se može očekivati da su mikrostrukture manje čvrstoće, koje se obrazuju u ZUT-u, manje otporne prema naponskoj koroziji.

Kao što je rečeno, kod ugljeničnih i niskolegiranih čelika do naponske korozije dolazi u rastvorima koji sadrže nitrata, karbonate, hidrokside itd. U slučaju rastvora nitrata naponska korozija se može u znatnoj meri eliminisati uklanjanjem zaostalih unutrašnjih naprezanja. Drugi način je zamena ugljeničnog čelika nerđajućim čelikom 18Cr-10Ni sa niskim sadržajem ugljenika (AISI 304L). U naftnoj i hemijskoj industriji često dolazi do lomova usled naponske korozije zavarenih spojeva niskougljeničnih čelika u prisustvu karbonata. Efikasan način sprečavanja loma je uklanjanje  $CO_2$  iz radne sredine. U naftnoj industriji se za uklanjanje kiselog gasova ( $CO_2$  i  $H_2S$ ) koristi organski inhibitor monoetanolamin (MEA) [12]. U prisustvu hidroksida do naponske korozije dolazi i u prisustvu pomenutog inhibitora, ako su zaostala naprezanja dovoljno visokog nivoa. Značaj uklanjanja unutrašnjih zatezanih naprezanja, u cilju sprečavanja pojave kombinovane naponske korozije i niskocikličnog zamora, se vidi i u slučaju zavarenih spojeva na posudama za deaeraciju, koje su izrađene od niskougljeničnih čelika. Ovo je detaljno prikazano u literaturi [15].



## Nerđajući čelici

### Austenitni nerđajući čelici

Do naponske korozije austenitnih nerđajućih čelika dolazi na povišenim temperaturama (ključali  $MgCl_2$ ), u prisustvu kiseonika [1-8,13-20]. Visoke temperature omogućavaju povećanje koncentracije jona hlora na metalnoj površini. Mehanizam procesa je verovatno anodno rastvaranje vrha prslina, pri čemu su zidovi prslina prekriveni pasivnim slojem. Kod nekih austenitnih Cr-Ni čelika, koji sadrže nedovoljnu količinu elemenata koji stabilizuju austenitnu strukturu, pod određenim uslovima dolazi do transformacije austenitne u martenzitnu strukturu. Na primer, usled plastične deformacije metala dolazi do obrazovanja martenzita. Martenzit ima tetragonalnu, jako napregnutu strukturu, koja je podložna odvijanju naponske korozije po mehanizmu lokalne vodonične krtosti [3]. Do naponske korozije austenitnih nerđajućih čelika dolazi i u koncentrovanim rastvorima natrijum hidroksida, na povišenim temperaturama. Pri tome, prslina raste transkristalno. Mehanizam procesa naponske korozije je verovatno anodno rastvaranje vrha prslina. Uopšte, do naponske korozije ovih čelika (kako u rastvoru  $MgCl_2$ , tako i  $NaOH$ ) ne dolazi na temperaturama ispod 60 do 80°C [3]. Senzibilizovani austenitni Cr-Ni čelici su skloni naponskoj koroziji u politionskim kiselinama  $H_2S_xO_6$  ( $x = 3, 4, 5$ ) na sobnoj temperaturi. Mehanizam naponske korozije je anodno rastvaranje senzibilizovanih prigraničnih oblasti ili lokalna vodonična krtost. U navedenim rastvorima se obrazuje  $H_2S$ , koji olakšava apsorpciju atomarnog vodonika u čeliku [3].

Zavareni spoj je zbog svoje heterogene mikrostrukture pogodno mesto za formiranje naponsko-korozivne prslina. Poznato je da su senzibilizovani austenitni nerđajući čelici skloni interkristalnoj koroziji. Ako se smanji sadržaj ugljenika u čeliku (ispod 0,03 % C), ili se dodaju Ti ili Nb (koji vežu C u odgovarajuće karbide), senzibilizacija se u znatnoj meri umanjuje. Senzibilizovani 18Cr-8Ni austenitni nerđajući čelici podležu naponskoj koroziji u ključalom  $MgCl_2$ , pri čemu prslina raste interkristalno [1]. Pri većim sadržajima  $MgCl_2$  i na višim temperaturama, prslina raste transkristalno, nezavisno od toga da li je čelik senzibilizovan ili ne. Stabilizovani austenitni čelici su otporni prema naponskoj koroziji u različitim sredinama. Dodatak Mo ovim čelicima povećava otpornost pasivnog sloja prema koroziji, pa su ti čelici otporniji prema piting koroziji i koroziji u zazorima [3].

Austenitni nerđajući čelici su skloni pojavi toplih prslina, što se može prevazići uravnotežavanjem sastava metala šava, tako da se omogući formiranje male količine delta ferita u zavarenom spoju. Optimalna otpornost prema stvaranju prslina postiže se pri sadržaju delta ferita od 5 do 10 %. Pri većoj koncentraciji delta ferita povećava se verovatnoća stvaranja sigma faze na povišenoj temperaturi, što prouzrokuje pogoršanje mehaničkih osobina i smanjenje otpornosti prema naponskoj koroziji [1,13-19].

Zaostala naprezanja nastala tokom zavarivanja austenitnih nerđajućih čelika su često dovoljno visoka da stvore potreban nivo naprezanja za odvijanje naponske korozije. Pri tome, korozivne sredine koje sadrže hloridne jone prouzrokuju transkristalne razgranate prsline u austenitnim nerđajućim čelicima. Uticaj različitih korozivnih sredina (npr. hloridi, jedinjenja sumpora, hidroksidi itd.) na odvijanje procesa naponske korozije senzibilizovanih austenitnih nerđajućih čelika prikazan je u [15]. Smanjenje rizika od pojave naponske korozije se može postići termičkom obradom (žarenje), u cilju uklanjanja zaostalih naprezanja, ili primenom čelika koji sadrže Mo. U oba slučaja nerđajući čelici moraju biti stabilizovani, jer se potrebna termička obrada izvodi u temperaturnom intervalu senzibilizacije.

Ako se zavarivanje austenitnih nerđajućih čelika izvodi sa dodatnim materijalom od dupleks nerđajućeg čelika, otpornost zavarenog spoja prema hloridnoj naponskoj koroziji se znatno povećava. To se objašnjava većom otpornošću feritne faze prema rastu naponsko-korozivne prslina, u odnosu na austenitnu fazu [15]. Naponska korozija austenitnih nerđajućih čelika u vrelinim rastvorima hidroksida, koja je posledica prisustva unutrašnjih zatezних naprezanja u ZUT-u, se može sprečiti zaštitom zavarenih spojeva prevlakom nikla.

### Martenzitni nerđajući čelici

Martenzitni nerđajući čelici sadrže hrom (min. 13 % Cr) i ugljenik. Martenzit ima napregnutu tetragonalnu strukturu koja mu daje visoku čvrstoću, proporcionalnu sadržaju ugljenika. Rastvorljivost vodonika u martenzitu je relativno mala, ali je brzina difuzije mnogo veća nego kod austenitnih čelika. Ovi čelici su skloni naponskoj koroziji u različitim korozivnim sredinama. Korozivni proces se odvija po mehanizmu lokalne vodonične krtosti. Prslina se kreće po granicama bivših austenitnih zrna. Prisustvo  $H_2S$  i nekih drugih jedinjenja pojačava sklonost ovih čelika prema vodoničnoj krtosti. Prilikom otpuštanja martenzitnih čelika dolazi do određenih transformacija u strukturi, što dovodi do smanjenja čvrstoće i povećanja plastičnosti. Opušteni martenzit je takođe sklon naponskoj koroziji, ali znatno manje. Pojava naponsko-korozivnih prslina u zoni uticaja toplote se može otkloniti primenom uobičajenih postupaka koji se koriste za sprečavanje vodonične krtosti, kao što je žarenje u cilju uklanjanja zaostalih zatezних naprezanja itd. [15].

### Feritni nerđajući čelici

Feritni nerđajući čelici su najjednostavniji nerđajući čelici, koji se sastoje samo od Fe i Cr. Ovi čelici su visokootporni prema naponskoj koroziji u rastvorima hlorida (npr. ključali  $MgCl_2$ ). Međutim, dodatak Ni (> 2 % Ni) čini da pomenuti čelici budu skloni naponskoj koroziji u ključalom rastvoru  $MgCl_2$ . Neki feritni nerđajući čelici su podložni senzibilizaciji



u određenom intervalu temperatura, što ih čini sklonim interkristalnoj koroziji [5]. Tokom zavarivanja feritnih nerđajućih čelika može doći do obrazovanja krutih zavarenih spojeva usled formiranja krupnozrnog ferita [15]. Problem se može prevazići upotrebom austenitnog nerđajućeg čelika kao dodatnog materijala, primenom predgrevanja i termičke obrade posle zavarivanja. Termičku obradu posle zavarivanja je teško izvesti kada su zavarene konstrukcije velikih dimenzija.

### Dupleks nerđajući čelici

Feritno austenitni (dupleks) nerđajući čelici imaju dobre mehaničke osobine i visoku otpornost prema naponskoj koroziji u rastvorima hlorida (ključali  $MgCl_2$ ). Kada se pojavi naponsko-koroziona prslina u austenitnoj strukturi, ona raste sve do sudara sa feritnom strukturom, gde se zaustavlja, usled visoke otpornosti feritne strukture prema naponskoj koroziji. Takođe, ovi čelici su otporni prema senzibilizaciji.

Dupleks nerđajući čelici su pogodni za upotrebu zbog visoke otpornosti prema hloridnoj naponskoj koroziji, interkristalnoj i piting koroziji. Odnos i raspodela austenita i ferita u znatnoj meri utiče na mehaničke i korozione karakteristike čelika uopšte, kao i zavarenog spoja. Autogeno zavarivanje dupleks nerđajućih čelika se ne preporučuje, jer se pri tome obrazuje krta feritna faza. Da bi se postigla uravnotežena struktura zavarenog spoja, potrebno je primeniti dodatni materijal od dupleks nerđajućeg čelika (sa azotom i niskim sadržajem C). Nizak sadržaj ugljenika svodi na minimum efekte senzibilizacije. Azot usporava kinetiku taloženja karbida bogatih hromom i molibdenom i utiče na povećanje sadržaja austenita u zavarenom spoju tokom hlađenja [15].

Da bi se obezbedila visoka otpornost zavarenih spojeva prema hloridnoj naponskoj koroziji sadržaj ferita treba da bude veći od 25 %, a da bi se očuvale mehaničke karakteristike njegov sadržaj ne treba da pređe 60 %.

### Aluminijum i legure aluminijuma

Čist aluminijum nije sklon naponskoj koroziji. Od svih legura aluminijuma prema naponskoj koroziji su sklone legure serije 2000, 5000 i 7000 [1,11,21-26].

**Serija 2000 (Al-Cu-Mg).** U ovu seriju spadaju aluminijumske legure visoke čvrstoće (npr. duraluminijum), koje su najmanje otporne prema naponskoj i ostalim vidovima korozije. Sa povećanjem sadržaja Cu otpornost prema koroziji se smanjuje. Posle visokotemperaturnog homogenizacionog žarenja, 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). Pri starenju dolazi prvo do izdvajanja koherentnih GP zona, zatim polukoherentnih taloga i na kraju posle dužeg vremena starenja, dolazi do izdvajanja stabilnih nekoherentnih taloga ( $Al_2Cu$ ). Paralelno se menjaju mehaničke karakteristike legure. Najveću sklonost prema naponskoj koroziji ima legura neposredno pre dostizanja maksimalne čvrstoće (podstareno stanje), a najveću otpornost u prestarenom stanju, kada je prisutna stabilna faza  $Al_2Cu$ . Takođe, pri nedovoljno brzom kaljenju sa temperature homogenizacionog žarenja, po granicama zrna može doći do izdvajanja čestica stabilne faze  $Al_2Cu$ , što te legure čini sklonim prema interkristalnoj, a verovatno i naponskoj koroziji. Rast prslina pri naponskoj koroziji se odvija interkristalno, pri čemu se otpornost prema naponskoj koroziji povećava sa smanjenjem veličine zrna. Povećanje otpornosti prema naponskoj koroziji se ogleda u pomeranju vrednosti kritičnog koeficijenta  $K_{ISCC}$  prema višim vrednostima. Brzina rasta prslina na platou se praktično ne menja [11].

**Serija 5000 (Al-Mg, Al-Mg-Mn).** Pri sadržaju Mg do 3%, ove legure su visokootporne prema svim vidovima korozije. Pri većim sadržajima Mg dolazi do izdvajanja  $\beta$ -faze ( $Al_3Mg_5$ ) po granicama zrna čineći te legure sklonim prema interkristalnoj i naponskoj koroziji. Ove legure ne ojačavaju termičkim taloženjem već plastičnom deformacijom. Povećanje otpornosti prema naponskoj koroziji se ogleda u sprečavanju izdvajanja kontinualnog sloja  $\beta$ -faze (koja je anodna u odnosu na čvrsti rastvor Al-Mg) po granicama zrna. Ravnomerno izdvajanje te faze i u zrnu i na granicama zrna daje leguri visoku otpornost prema naponskoj koroziji. To se postiže na više načina (npr. stabilizacionim žarenjem) [11].

**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. Prvi stupanj se izvodi obično žarenjem na  $120^\circ C$ , a drugi žarenjem na  $160^\circ C$ . Objašnjenje za ovu pojavu se zasniva na karakteru plastične deformacije (klizanja). Turbulentno klizanje stvara ravnomerno raspoređene dislokacije u zrnu i visoku otpornost prema naponskoj koroziji. Planarnim klizanjem dolazi do nagomilavanja dislokacija na granicama zrna i to daje nisku otpornost legure prema naponskoj koroziji. Za razliku od aluminijumskih legura serije 2000, kod ove serije legura otpornost prema naponskoj koroziji se ogleda u smanjenju brzine rasta prslina na platou  $v_{pl}$ , a ne povećanju kritičnog koeficijenta  $K_{ISCC}$ . Takođe, interesantan je uticaj Cu na otpornost prema naponskoj koroziji kod ovih legura. Legure bez Cu (Al-Zn-Mg) su manje otporne prema naponskoj koroziji od legura sa Cu (Al-Zn-Mg-Cu) [1,11,21-26].



Predloženo je više mehanizama naponske korozije ovih legura. Anodno rastvaranje i lokalna vodonična krtost se smatraju najverovatnijim mehanizmima [22,24].

Aluminijumske legure su osetljive na pojavu toplih prslina. Da bi se prevazišao ovaj problem najveći broj legura se mora zavarivati pomoću dodatnog materijala čiji je sastav različit od sastava osnovnog metala. Međutim, ova razlika u hemijskom sastavu može dovesti do pojave galvanske korozije [21,25,26].

Otpornost prema koroziji mnogih aluminijumskih legura se ne smanjuje prilikom zavarivanja. Kod legura visoke čvrstoće, pojava korozije se može značajno smanjiti odgovarajućom termičkom obradom posle zavarivanja, posebno u slučaju legura koje sadrže Cu. Korišćenje čistog aluminijuma kao dodatnog materijala obezbeđuje najbolju otpornost prema koroziji, mada su pogodni i materijali na bazi legura Al-Mg i Al-Mg-Si. Dodatni materijali koji sadrže Cu nisu pogodni za primenu, kada se zavarena konstrukcija koristi u agresivnim sredinama [21].

Zona uticaja toplote može postati osetljiva prema naponskoj koroziji, posebno kod legura visoke čvrstoće. Osetljivost prema naponskoj koroziji kod Al-Zn-Mg legura je najviše izražena pri izdvajanju finih taloga unutar zrna i formiranju zona bez taloga u neposrednoj blizini granica zrna. U tom slučaju naponska korozija se pojavljuje usled lokalne deformacije zona bez taloga i anodnog karaktera čestica taloga [21, 25].

Defornabilne aluminijumske legure imaju najveću otpornost prema naponskoj koroziji u uzdužnom pravcu, nešto manju otpornost u poprečnom pravcu, a najmanju otpornost u kratkom poprečnom pravcu. Pri zavarivanju aluminijumskih legura, na ivicama osnovnog metala, u blizini metala šava, može doći do pojave zatezних naprežanja u kratkom poprečnom pravcu, odnosno do pojave naponske korozije. Prekrivanje ivica rastopljenim metalom izaziva formiranje pritisnih naprežanja na ivicama, čime se otklanja opasnost od pojave naponske korozije [21].

### Bakar i legure bakra

Od legura bakra najveću primenu ima mesing (Cu-Zn). Do naponske korozije mesinga najčešće dolazi u prisustvu amonijaka i kiseonika rastvorenog u vodi. Mesting sa većim sadržajem cinka (preko 15% Zn) naročito je sklon naponskoj koroziji. U uslovima eksploatacije, do naponske korozije mesinga često dolazi u prisustvu zaostalih unutrašnjih naprežanja, pa se kao mera zaštite mesinga od naponske korozije navodi uklanjanje tih naprežanja, npr. žarenjem na 300°C. Najveća brzina naponsko-korozionog loma mesinga je u neutralnom amonijačnom rastvoru i pri tome, lom je interkristalan. Do naponske korozije mesinga može doći i u prisustvu drugih jedinjenja, kao što su jedinjenja azota (nitrati, amini i oksidi azota), ili jedinjenja sumpora (sumpor dioksid).

Zbog visoke termičke provodljivosti bakra i bakarnih legura potrebno je primeniti predgrevanje, kako bi se sprečio gubitak toplote tokom zavarivanja. Međutim, neke bakarne legure koje imaju nižu toplotnu provodljivost, kao Cu-Ni legure, mogu se zavarivati topljenjem bez predgrevanja [28]. Kod legura bakra koje ojačavaju termičkim taloženjem, npr. Cu legure sa malim sadržajem Be ili Cr, može doći do pojave prslina u ZUT-u. Te prsline mogu biti mesta formiranja i rasta naponsko-korozionih prslina.

Kod legura bakra i cinka tokom zavarivanja može doći do pojave poroznosti u zavarenom spoju usled isparljivosti Zn. Na mestima pora olakšano je odvijanje piting korozije. Samo legure sa niskim sadržajem Zn su pogodne za zavarivanje topljenjem, primenom TIG i MIG postupka, uz predgrevanje. Iako predgrevanje nije neophodno pri zavarivanju legura sa većim sadržajem Zn, sporo hlađenje smanjuje opasnost od pojave prslina. Termičkom obradom ovih legura posle zavarivanja (žarenje u cilju uklanjanja unutrašnjih naprežanja) smanjuje se mogućnost pojave naponske korozije. Za legure Cu sa većim sadržajem Zn karakteristična je pojava selektivne korozije, poznata kao decinkacija [25-27].

U opštem slučaju bronze se mogu zavarivati autogeno ili uz primenu odgovarajućeg dodatnog materijala. Dodatni materijal treba da obezbedi potrebnu otpornost prema koroziji. Legure Cu sa Ni su relativno lako zavarljive, obično uz primenu odgovarajućeg dodatnog materijala. Pri tome, predgrevanje nije neophodno. Kao dodatni materijal najčešće se koristi legura Cu-Ni (70/30), uz dodatak Ti u cilju sprečavanja poroznosti [25,26].

### Legure titana

Titan i njegove legure (npr. Ti-6Al-4V) se mogu zavarivati topljenjem, sa ili bez primene odgovarajućeg dodatnog materijala, u atmosferi zaštitnog gasa. Defekt koji se najčešće javlja prilikom zavarivanja legura titana je poroznost. Poroznost se javlja tokom očvršćavanja, usled smanjene rastvorljivosti vodonika u čvrstoj fazi u odnosu na rastopljeni metal šava. Iz tih razloga velika pažnja se posvećuje uklanjanju svih izvora vodonika [27]. Tokom zavarivanja titana treba obratiti pažnju da ne dođe do kontaminacije zavarenog spoja česticama Fe. Čestice Fe se rastvaraju u metalu šava izazivajući krtost, kao i formiranje džepova u ZUT-u, usled lokalnog formiranja eutektikuma Ti-Fe. Ova mesta predstavljaju potencijalna koroziona žarišta i mesta stvaranja mikroprslina, odnosno naponsko-korozionih prslina. Da bi se izbegla kontaminacija Fe česticama, zavarivanje titana se mora izvoditi u posebno čistim uslovima [28].



## Legure nikla

Otpornost prema koroziji zavarenih spojeva nikla i njegovih legura zavisi od mikrostrukturnih i hemijskih promena koje se dešavaju tokom zavarivanja. Te promene su slične promenama kod austenitnih nerđajućih čelika [15]. Na primer, kod legura nikla sa molibdenom (Hastelloy B), kao i kod Ni-Mo-Cr legura (Hastelloy C), javlja se, kao posledica senzibilizacije, interkristalna korozija (nožasta korozija i "weld decay"). Postupci sprečavanja navedenih vidova korozije su slični postupcima koji se primenjuju kod austenitnih nerđajućih čelika. Strukturne promene koje dovode do pojave navedenih vidova korozije, kao i postupci za njihovo sprečavanje detaljnije su prikazani u literaturi [15]. Zavarljivost, defekti pri zavarivanju i njihov uticaj na otpornost prema koroziji različitih legura nikla, opisani su u [28].

Više podataka o nekim aspektima zavarivanja i zavarenih spojeva od značaja za naponsku koroziju dato je u radovima [29-32].

## Zaključci

Prema savremenim shvatanjima, rast naponsko-korozione prsline objašnjava se, zavisno od vrste metala ili legure, pomoću najmanje tri različita mehanizma: anodno rastvaranje, lokalna vodonična krtost ili adsorpcioni mehanizam.

Ugljenični i niskolegirani čelici se obično lako zavaruju, s obzirom da su osnovni metal i dodatni metal sličnog hemijskog sastava. Međutim, tip elektrode može značajno da utiče na otpornost prema koroziji, naročito u morskim uslovima eksploatacije. Zaostala naprezanja prilikom zavarivanja mogu da izazovu naponsku koroziju u određenim korozionim sredinama. Kod ugljeničnih i niskolegiranih čelika do naponske korozije dolazi u rastvorima koji sadrže nitrata, karbonate, hidrokside itd.

Do naponske korozije austenitnih nerđajućih čelika (kako u rastvoru  $MgCl_2$ , tako i  $NaOH$ ) ne dolazi na temperaturama ispod 60 do 80°C. Senzibilizovani austenitni Cr-Ni čelici su sklони naponskoj koroziji u politionskim kiselinama  $H_2S_xO_6$  ( $x = 3, 4, 5$ ) na sobnoj temperaturi. Optimalna otpornost prema stvaranju prsline postiže se pri sadržaju delta ferita u metalu šava od 5 do 10%. Kod martenzitnih nerđajućih čelika naponska korozija se javlja u zoni uticaja toplote. Opasnost od njene pojave se može smanjiti npr. žarenjem u cilju uklanjanja zaostalih zateznih naprezanja. Tokom zavarivanja feritnih nerđajućih čelika može doći do obrazovanja krtih zavarenih spojeva usled formiranja krupnozrnog ferita. Problem se može prevazići upotrebom austenitnog nerđajućeg čelika kao dodatnog materijala, primenom predgrevanja i termičke obrade posle zavarivanja. Termičku obradu posle zavarivanja je teško izvesti kada su zavarene konstrukcije velikih dimenzija. Da bi se obezbedila visoka otpornost zavarenih spojeva kod dupleks nerđajućih čelika prema hloridnoj naponskoj koroziji sadržaj ferita treba da bude veći od 25%, a da bi se očuvale mehaničke karakteristike njegov sadržaj ne treba da pređe 60%.

Čist aluminijum nije sklon naponskoj koroziji. Od svih legura aluminijuma prema naponskoj koroziji su sklone legure serije 2000 (Al-Cu-Mg), 5000 (Al-Mg-Mn) i 7000 (Al-M-Zn-Mg-(Cu)). Anodno rastvaranje i lokalna vodonična krtost se smatraju najverovatnijim mehanizmima procesa naponske korozije.

Kod mesinga tokom zavarivanja može doći do pojave poroznosti u zavarenom spoju usled isparljivosti Zn. Na mestima pora olakšano je odvijanje piting korozije. Samo legure sa niskim sadržajem Zn su pogodne za zavarivanje topljenjem, primenom TIG i MIG postupka, uz predgrevanje.

Titan i njegove legure (npr. Ti-6Al-4V) se mogu zavarivati topljenjem, sa ili bez primene odgovarajućeg dodatnog materijala, u atmosferi zaštitnog gasa. Defekt koji se najčešće javlja prilikom zavarivanja legura titana je poroznost.

Otpornost prema koroziji zavarenih spojeva nikla i njegovih legura zavisi od mikrostrukturnih i hemijskih promena koje se dešavaju tokom zavarivanja. Te promene su slične promenama kod austenitnih nerđajućih čelika.

## Zahvalnica

Rad je finansiran od strane Ministarstva za obrazovanje i nauku Republike Srbije, projekti TR No. 34028 i TR No. 34016.

## LITERATURA

- [1] J.R. Davis, Corrosion of Weldments, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2006.
- [2] D. Dražić and B. Jegdić, Corrosion and Stress Corrosion Cracking, in IFMASS8, From Fracture Mechanics to Structural Integrity Assessment, Ed. S. Sedmak and Z. Radaković, Belgrade, 2004, pp. 255-276.
- [3] H.H. Uhlig and R.W. Revie, Corrosion and Corrosion Control, An Introduction to Corrosion Science and Engineering, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York, 2008.
- [4] R.H. Jones and R.E. Ricker, Mechanisms of Stress-Corrosion Cracking, Stress-Corrosion Cracking; Ed. R.H. Jones, ASM International, Ohio, 1993, pp. 1-40.



- [5] R.H. Jones, Stress-Corrosion Cracking, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, pp. 346–366.
- [6] S.P. Lynch, Mechanistic and fractographic aspects of stress-corrosion cracking (SCC), Stress corrosion cracking, Theory and practice, Edited by: V.S. Raja and T. Shoji, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2011, pp. pp. 3-89.
- [7] H. Kaesche, Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [8] K. Sadananda and A.K. Vasudeven, Review of Environmentally Assisted Cracking, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 42A, February (2011) 279-295.
- [9] U.K. Chatterjee and R.K. Singh Raman, Stress corrosion cracking (SCC) in low and medium strength carbon steels, Stress corrosion cracking, Theory and practice, Edited by: V. S. Raja and Tetsuo Shoji, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2011, pp. 169-198.
- [10] C.W. Ciaraldi, Stress-Corrosion Cracking of Carbon and Low-Alloy Steels, Stress-Corrosion Cracking; Ed. R.H. Jones, ASM International, Ohio, 1993, pp. 41-61.
- [11] M.G. Fontana and R.W. Staehle, Ed., Advances in Corrosion Science and Technology, vol.2, vol.3 and vol.7, Plenum Press, New York, 1972, 1973 and 1980 (Russian translation).
- [12] B. Bobić i B. Jegdić, Korozija zavarenih spojeva, Deo II: Ugljeni i niskolegirani čelici, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, No. 2, Beograd, 2005., 111-115.
- [13] A. Wahid, D. L. Olson and D. K. Matlock, Corrosion of Weldments, in ASM Handbook, Vol. 6, Welding, Brazing and Soldering, Ohio, 1997, 1065-1069.
- [14] S. Bond, Corrosion of Carbon Steel Weldments, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 294–300.
- [15] K.F. Krysiak, Corrosion of Weldments, in ASM Handbook Vol. 13, Corrosion, Ohio, 1987, 344-368.
- [16] A.J. Sadriks, Stress-Corrosion Cracking of Stainless Steels, STRESS-CORROSION CRACKING; Ed. R.H. Jones, ASM International, Ohio, 1993, pp. 91-130.
- [17] V. Kain, Stress corrosion cracking (SCC) in stainless steels, Stress corrosion cracking, Theory and practice, Edited by: V. S. Raja and Tetsuo Shoji, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2011, pp.199-244.
- [18] B. Bobić i B. Jegdić, Korozija zavarenih spojeva, Deo III: Nerđajući čelici, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, No. 4, Beograd, 2005., 217-223.
- [19] Corrosion of Stainless Steel Weldments, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 301–316.
- [20] H. Shaikh, T. Anita, A. Poonguzhali, R.K. Dayal and B. Raj, Stress corrosion cracking (SCC) of austenitic stainless and ferritic steel weldments, Stress corrosion cracking, Theory and practice, Edited by: V. S. Raja and Tetsuo Shoji, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2011, pp. 427-484.
- [21] J.R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, Ohio, 1999.
- [22] T.J. Summerson and D.O. Sprowls, Corrosion Behavior of Aluminum Alloys, Vol. III, Conference Proceedings, Aluminum Alloys-Physical and Mechanical Properties, Ed. E.A. Starke and T.H. Sanders, Virginia, June 1986, pp. 1576-1662.
- [23] J.G. Kaufman, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM Handbook, Volume 13B: Corrosion: Materials, ASM International, 2005, pp. 95-124.
- [24] V.S. Sinjavskij, V.D. Valjkov, V.D. Kalinin, Korozija i zaštita aluminijevih splavov, Moskva, Metalurgija, 1986.
- [25] B. Bobić i B. Jegdić, Korozija zavarenih spojeva, Deo IV: Aluminijum, Bakar i drugi metali, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, No.1, Beograd, 2006., 25-31
- [26] Corrosion of Nonferrous Alloy Weldments, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, pp. 317–321.
- [27] J.A. Beavers, Stress-Corrosion Cracking of Copper Alloys, Stress-Corrosion Cracking; Ed. R.H. Jones, ASM International, Ohio, 1993, pp. 211-231.
- [28] P. R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 2000.
- [29] S. Cvetkovski, P.L. Karjalainen, Određivanje karakterističnih mikrostruktura ZUT-a kod simuliranih i realnih spojeva austenitnog nerđajućeg čelika 301LN, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, vol. 56, br. 2, str. 53-62, 2011.
- [30] D.J. Kotecki, Neke klopke pri zavarivanju dupleks nerđajućih čelika, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, vol. 56, br. 2, str. 63-69, 2011.
- [31] J. Cankar, M. Bregant, M. Šolar, Novine kod zavarivanja i navarivanja pod praškom, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, vol. 55, br. 3, str. 97-100, 2010.
- [32] Ž. Blečić, D. Blečić, D. Čabarkapa, D. Martinović, Raspodela legirajućih elemenata u strukturnim komponentama šava niskolegiranog čelika u funkciji baziciteta obloge, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, vol. 55, br. 2, str. 75-79, 2010.