

KOROZIJA ZAVAREN OG SPOJA – PRIMERI IZ PRAKSE

CORROSION OF WELDED JOINTS – CASE STUDIES

B. Bobi , B. Jegdi , A. Alil, M. Radosavljevi

Institut GOŠA , Milana Raki a 35, 11000 Beograd, Srbija

Rezime: Interkristalna, naponska, galvanska, piting korozija i korozija u zazorima se esto javljaju u zavarenim spojevima. Opisani su uslovi pri kojima dolazi do pojave navedenih oblika korozije. Posebno su razmatrani slu ajevi korozije zavarenih spojeva u praksi. Za svaki pojedina an slu aj korozije objašnjeni su uzroci nastanka i uslovi odigravanja procesa korozije. Navedeni su postupci i mere koje treba preduzeti u cilju spre avanja korozije zavarenog spoja u konkretnom slu aju, kao i u slu aju zavarenih spojeva razli itih metala i legura uopšte.

Ključne reči: metali i legure, zavareni spojevi, korozija, spre avanje korozije, primeri iz prakse

Abstract: Intergranular corrosion, stress corrosion cracking, galvanic corrosion, pitting and crevice corrosion usually takes place in the welded joints. The occurrence of these forms of corrosion was described. Cases of welded joints corrosion in practice were discussed in particular. For each individual case causes and conditions of the corrosion appearance were explained. Procedures that should be taken to prevent corrosion of the welded joints of different metals and alloys were specified.

Key words: metals and alloys, welded joints, corrosion, prevention of corrosion, case studies

1. UVOD

Zavarivanje je jedan od najvažnijih procesa spajanja pri proizvodnji metalnih konstrukcija. Prou avanjem razli itih aspekata zavarivanja bave se nau no-istraživa ke i istraživa ko-razvojne institucije, dok se prakti na primena ste enih znanja naj eš e ostvaruje u raznim granama industrije. Korozija dovodi do propadanja metalnih konstrukcija, pa su obimna istraživanja posve ena izu avanju uslova u kojima dolazi do pojave razli itih oblika korozije metalnih materijala. Cilj prou avanja korozije zavarenih spojeva je da utvrdi kako postupak zavarivanja uti e na ponašanje zavarenog spoja u korozionoj sredini, kao i da definiše mere koje treba preduzeti da bi se spre ila korozija zavarenog spoja.

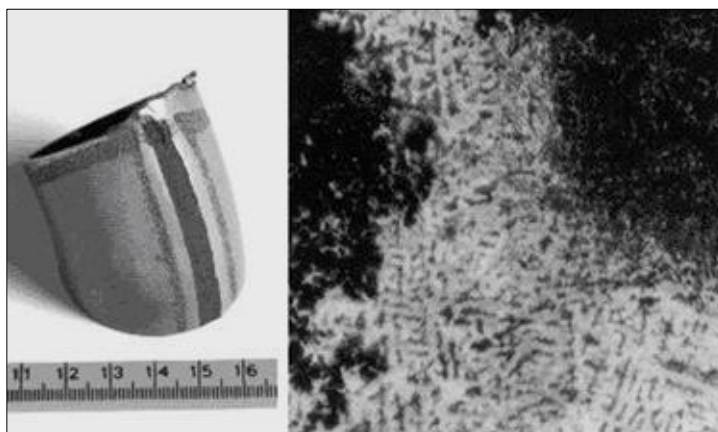
2. PRAKTI NI PRIMERI KOROZIJE ZAVAREN OG SPOJA

2.1 Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je vid lokalne korozije koji se manifestuje rastvaranjem oblasti granica zrna. Interkristalna korozija se naj eš e javlja kod austenitnih ner aju ih elika. Na visokim temperaturama (> 1030 °C) karbidi hroma su potpuno rastvoreni. Me utim, pri laganom hla enju ili zagrevanju, u temperaturnom intervalu od 420 do 820 °C, izdvajaju se karbidi hroma po

granicama zrna, što dovodi do osiromašenja prigrani nih oblasti zrna hromom. Ako sadržaj hroma opadne ispod 12 %, što je neophodno za održavanje zaštitnog pasivnog filma, ova oblast postaje senzibilizovana i podložna interkristalnoj koroziji. Prigrani ne oblasti, siromašne hromom, imaju ve u brzinu rastvaranja u odnosu na ostale oblasti zrna [1–7]. Osetljivost austenitnih ner aju ih elika prema interkristalnoj koroziji može se smanjiti žarenjem ovih elika na temperaturi na kojoj su karbidi hroma potpuno rastvoreni, uz brzo hla enje kroz kriti ni temperaturni interval. Tako e, senzibilizacija se može izbe i ako se smanji sadržaj ugljenika u ner aju em eliku (obi no ispod 0,03 %C), ili ako se dodaju elementa koji grade stabilnije karbide od hroma. To su naj eš e titan ili niobijum.

Primer 1: Interkristalna korozija u zavarenom spoju ner aju eg elika AISI 304 [8]



Slika 1. Propadanje zavarenog spoja u ZUT-u

Obavljeno je zavarivanje kolenastog dela cevi od ner aju eg elika AISI 304. Cev je koriš ena za transport vodene pare (T_{\max} 190 °C). Posle nekoliko godina eksploatacije zapaženo je propadanje zavarenog spoja u blizini metala šava (~ 1 cm od metala šava), odnosno u oblasti ZUT-a. U ovoj oblasti došlo je do pojave interkristalne korozije. Uzrok je zadržavanje ner aju eg elika AISI 304 u kriti noj temperaturnoj oblasti (600 do 650 °C) tokom zavarivanja, usled ega je došlo do taloženja karbida hroma (Cr_{23}C_6) po granicama zrna. Zbog smanjenja lokalnog sadržaja hroma u austenitnoj matrici ner aju eg elika, smanjila se otpornost prema interkristalnoj koroziji.

Pojava interkristalne korozije u opisanom slu aju može se spre iti na nekoliko na ina: primenom bešavnih cevi; termi kom obradom, odnosno žarenjem posle zavarivanja; koriš enjem ner aju eg elika sa niskim sadržajem ugljenika (0,03 %C), ili stabilizovanog ner aju eg elika (sa Ti ili Nb).

2.2 Piting korozija i korozija u zazorima

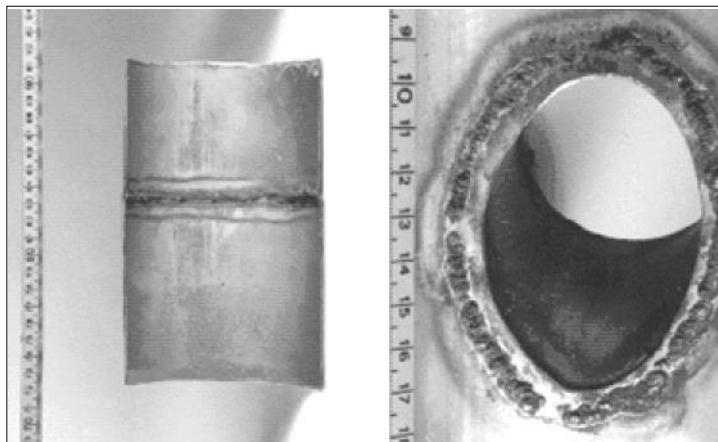
Piting korozija se definiše kao izrazito lokalizovan korozioni napad, pri kome dolazi do stvaranja korozionih jamica (pitova). Utvr eno je da se pitovi formiraju na mestima razaranja pasivnog filma na površini metala. U slu aju ner aju ih elika obrazovanje pitova se odvija skoro isklju ivo u zonama neposredno oko MnS uklju aka. Sa pove anjem temperature, raste sklonost metala i legura prema obrazovanju pitova. Do obrazovanja stabilnih pitova na ner aju em eliku ne e do i ukoliko je temperatura niža od neke kriti ne vrednosti koja se naziva kriti na temperatura pitinga.

U slučaju zavarenih spojeva pitovi se lakše obrazuju na mestima metalurške heterogenosti metala. Na primer, hromom osiromašene oblasti, koje nastaju kada se austenitni neraju i elik zagreva do temperature na kojoj se odvija senzibilizacija, su podložne pitingu. Pitovi tako e mogu da se obrazuju na granicama faza austenit-ferit u zavarenim spojevima neraju ih elika. Verovatno a obrazovanja pitova u metalu šava je velika, zbog postojanja mikrosegrecija u dendritnoj strukturi. Danas se proizvode dodatni materijali koji imaju ve u otpornost prema piting koroziji nego osnovni metal [3].

U osnovi korozije u zazorima nalazi se pojava diferencijalne aeracije. U oblastima sa ve om koncentracijom kiseonika odvija se katodna reakcija, a na mestima sa manjom koncentracijom kiseonika anodna reakcija (korozija). Tako se, usled otežanog pristupa kiseonika, elik unutar zazora depasivira i ubrzano anodno rastvara. Tako e, usled hidrolize jona metala u zazorima se formira kisela sredina, odnosno smanjuje se vrednost pH, što dodatno ubrzava proces razaranja metala. Ovaj vid korozije podleže sli nim zakonitostima kao i piting korozija.

Fizi ki i mehani ki defekti u zavarenom spoju, kao što su mikroprslina, tople i hladne prslina, zazoru nastali nepotpunim provarom, ili mesta prekrivena troskom, su mesta na kojima može do i do zadržavanja elektrolita. Ta mesta su pogodna za odvijanje korozije u zazorima, naro ito u sredinama koje sadrže hloridne jone. Neraju i elici sa ve im sadržajem hroma, a naro ito molibdena, znatno su otporniji prema ovom vidu korozije [6].

Primer 2: Piting i korozija u zazorima u zavarenom spoju neraju eg elika AISI 316 [8]



Slika 2. Piting i korozija u zazorima u oblasti zavarenog spoja

Obavljeno je zavarivanje cevi od neraju eg elika AISI 316. Kroz cev prolazi vrela voda (T_{\max} 90 °C), koja je dealkalizovana (pH = 7,2) i sadrži 30 ppm Cl^- jona. Posle 5 godina eksploatacije, u oblasti zavarenog spoja zapažena je pojava pitinga i korozija u zazorima. Uzrok korozije je loš kvalitet zavarenog spoja, jer su pri zavarivanju ostali zazoru, a zavarivanje je vršeno bez zaštitnog gasa.

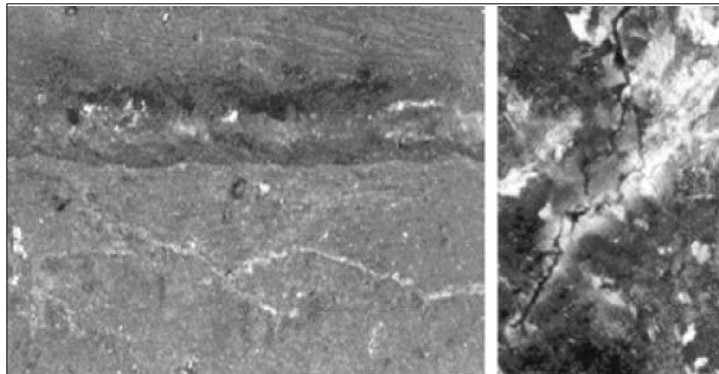
Pojava korozije u opisanom primeru može se spre iti kvalitetnim zavarivanjem, odnosno zavarivanjem u zaštitnom gasu i primenom elektroda za zavarivanje od neraju eg elika 316 L.

2.3 Naponska korozija

Naponska korozija (Stress-Corrosion Cracking, SCC) je proces tokom koga se odvija rast naponsko-korozione prsline, kada su ispunjeni neophodni elektrohemijski, mehanički i metalurški uslovi. Naponska korozija se najčešće odvija pod dejstvom specifičnih jona koji su prisutni u korozionoj sredini. Na primer, kod mesinga naponsku koroziju, koja se tradicionalno naziva sezonski lom, obično izaziva prisustvo NH_4^+ jona. Hloridni joni izazivaju lom aluminijumskih legura i neretko ih eliki, a hidroksidni joni naponsku koroziju ugljeničnih elika (kausti na krtost). 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 pitting, interkristalna korozija itd.

Zavareni spojevi mogu biti osetljivi prema naponskoj koroziji u specifičnoj korozionoj sredini, jer su često izloženi dejstvu zaostalim ili spolja nametnutim zateznim naprezanja, relativno visokog nivoa. Zaostala naprezanja su značajna za iniciranje i širenje naponsko-korozione prsline. Parametri zavarivanja utiču na veličinu i raspodelu zaostalim naprezanja. Primena šavova malih dimenzija smanjuje naprezanje i tako smanjuje osetljivost prema naponskoj koroziji. Poznato je, takođe, da se termičkom obradom posle zavarivanja može smanjiti nastajanje naponsko-korozivnih prsline tokom eksploatacije, zbog preraspodele i smanjenja unutrašnjih zateznih naprezanja u zavarenom spoju [9,10].

Primer 3: Interkristalna naponska korozija u zavarenom spoju ugljeničnog elika [8]



Slika 3. Prsline u zavarenom spoju

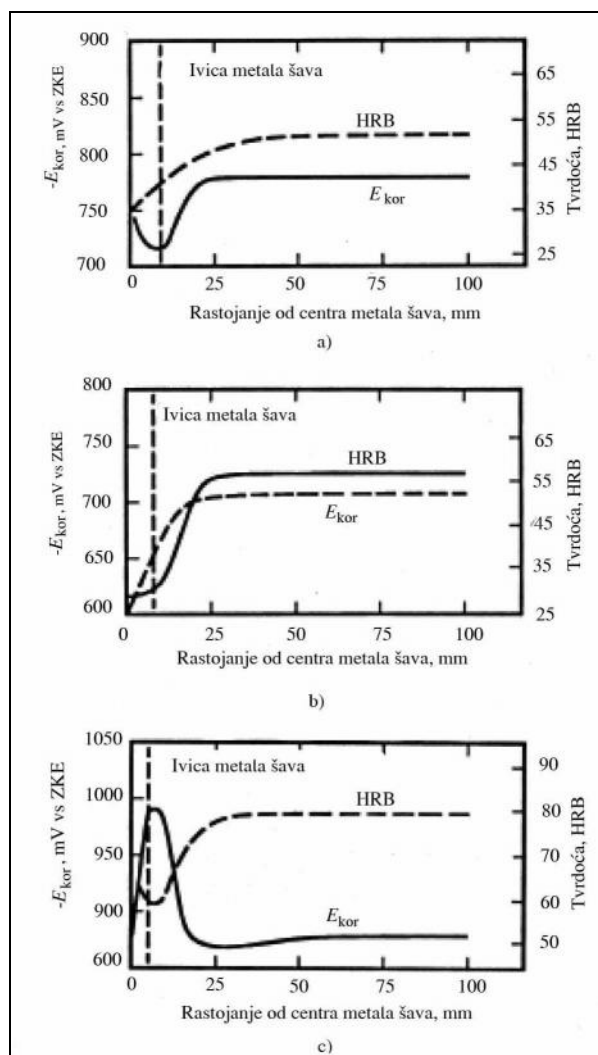
Obavljeno je zavarivanje cevi od ugljeničnog elika. Cev je korišćena u parovodu niskog pritiska (0,35 MPa). Posle izvesnog vremena pojavile su se prsline u zavarenom spoju (ZUT). Uzrok ove pojave je interkristalna naponska korozija, odnosno tzv. kausti na krtost. Zbog curenja u proizvodnom procesu, kausti na soda dospela je u parovod preko kondenzata za rashlađivanje. U prisustvu OH^- jona, visoke temperature i zateznih naprezanja, u blizini zavarenog spoja došlo je do pojave kausti na krtost.

Pojava kausti na krtosti u zavarenom spoju može se spremiti tako što se poboljšati kontrola kvaliteta kondenzata, putem merenja njegove provodljivosti (time se kontroliše prisustvo hidroksida u kondenzatu), ili tako što se umesto kondenzata ubrizgavati demineralizovana voda.

2.4 Galvanska korozija

Galvanska (kontaktna ili bimetalna) korozija odigrava se pri kontaktu dva ili više različitih metala ili legura u prisustvu elektrolita. Osnovni uslovi za pojavu galvanske korozije su: električni kontakt između različitih metala, prisustvo elektrolita i razlika potencijala između metala koji su u kontaktu. Ukoliko je razlika potencijala veća, korozija je intenzivnija. Odnos anodnih i katodnih površina pri galvanskoj koroziji ima veliki značaj. Ako je površina metala koji se ponaša anodno manja u odnosu na površinu metala koji se ponaša katodno, korozija anodnog metala je intenzivnija.

Primer 4: Galvanska korozija zavarenih spojeva aluminijumskih legura [11]



Slika 4. Uticaj zavarivanja na korozijski potencijal i tvrdoću u zavarenim spojevima aluminijumskih legura. a) 5456-H321 (Al-Mg), dodatni materijal: 5556 (Al-Mg); b) 2219-87 (Al-Cu-Mg), dodatni materijal: 2319 (Al-Cu-Mg), c) 7039-T651 (Al-Zn-Mg), dodatni materijal: 5183 (Al-Mg).

Mada neki metali i legure mogu da se zavaruju i bez dodatnog materijala, mnogo češće se koriste dodatni materijali pri zavarivanju. Kada je sastav dodatnog materijala različit od sastava

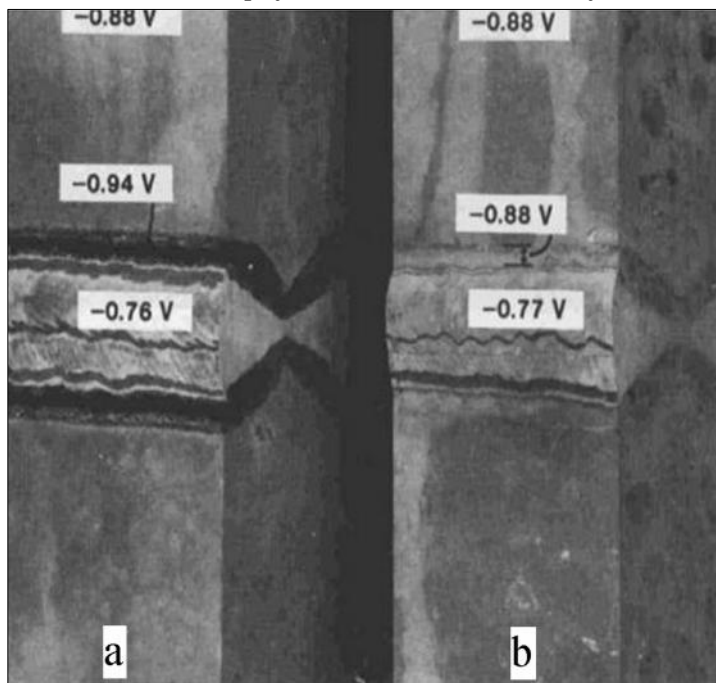
osnovnog metala, u prisustvu elektrolita dolazi do galvanske korozije, usled razlike elektrohemijskih potencijala. Neke oblasti u zavarenom spoju postaju anodne i ubrzano se rastvaraju.

Galvanska korozija se esto javlja u zavarenim spojevima aluminijumskih legura, ukoliko nije upotrebljen odgovaraju i dodatni materijal [4]. Galvanski spregovi koji prouzrokuju koroziju obrazuju se izme u osnovnog metala, dodatnog metala i ZUT-a, usled razli itih korozionih potencijala ovih oblasti. Otpornost prema koroziji zavarenih spojeva zavisi od sastava legure koja se zavaruje i sastava dodatnog metala, kao i od postupka zavarivanja. Uopšte, postupak zavarivanja kojim se unosi najmanja koli ina toplote u metal, ima najmanji uticaj na mikrostrukturu, odnosno najmanje uti e na otpornost prema koroziji zavarenih spojeva.

Na slici 4 prikazan je uticaj zavarivanja na korozioni potencijal E_{kor} (puna linija) i tvrdo u (isprekidana linija) zavarenih spojeva, za aluminijumske legure iz serije 5000 (Al-Mg), 2000 (Al-Cu-Mg) i 7000 (Al-Zn-Mg). Kod legura serije 5000 i 2000 ZUT je katodan u odnosu na osnovni materijal, pa nije došlo do galvanske korozije. Kod legure serije 7000 ZUT je anodan u odnosu na osnovni materijal. U ovom slu aju došlo je do galvanske korozije, a usled male površine metala šava (koji se ponaša anodno) i velike okolne površine osnovnog metala, korozija je još intenzivnija.

Da bi se spre ilita galvanska korozija kod zavarenih spojeva aluminijumskih legura serije 7000, obi no se vrši bojenje oblasti zavarenog spoja, a u nekim slu ajevima i metalizacija ove oblasti drugom aluminijumskom legurom.

Primer 5: Uticaj termi ke obrade na pojavu lokalizovane korozije kod Al-legure 7005 [11]



Slika 5. Korozija zavarenog spoja aluminijumske legure 7005 (dodatni materijal je Al-legura 5356) posle jedne godine izlaganja dejstvu morske vode. a) Znatan stepen lokalizovane korozije u ZUT-u. b) Manji stepen lokalizovane korozije u ZUT-u.

Pri zavarivanju aluminijumske legure 7005 (Al–Zn–Mg), kao dodatni materijal koristi se legura 5356 (Al–Mg). Posle jedne godine eksploatacije u morskoj vodi u ovoj leguri je izražena lokalizovana korozija u ZUT-u. Izvršeno je merenje vrednosti E_{kor} metala šava, ZUT-a i osnovnog metala, u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). Može se uočiti značajna razlika vrednosti E_{kor} na navedenim mestima u zavarenom spoju (slika 5a). ZUT ima najnižu (najnegativniju) vrednost korozionog potencijala, usled čega se ponaša anodno i podleže lokalizovanoj koroziji. Pored toga, anodna površina je mala u odnosu na ostalu površinu, usled čega je proces korozije još intenzivniji.

Poznato je da se kod aluminijumskih legura serije 7000 radi termička obrada da bi se postigla maksimalna otpornost prema koroziji [11]. Opisan zavareni spoj podvrgnut je termičkoj obradi posle zavarivanja. Nakon jedne godine eksploatacije u morskoj vodi, na tom zavarenom spoju zapažen je znatno manji stepen lokalizovane korozije u ZUT-u (slika 5b). Merenje korozionih potencijala pokazalo je da su razlike vrednosti E_{kor} metala šava, ZUT-a i osnovnog metala znatno manje, što je posledica homogenizacije sastava i strukture zavarenog spoja tokom termičke obrade (žarenje) koja je izvršena posle zavarivanja.

3. ZAKLJUČAK

Kod razmatranih primera iz prakse navedeni su odgovarajući i postupci za sprečavanje pojave korozije u zavarenom spoju. Postoji više takvih postupaka i mera, koje treba primeniti kod različitih metala i legura, a najvažniji su sledeći [3]:

✓ *Pravilan izbor osnovnog metala i dodatnog materijala.* Pažljivim izborom osnovnog i dodatnog materijala mogu se smanjiti makro i mikro razlike u sastavu zavarenog spoja, odnosno smanjiti opasnost od pojave galvanske korozije.

✓ *Projektovanje zavarenog spoja.* Šav zavarenog spoja treba da bude ravnog profila, sa ravnim ivicama. Nepravilno projektovanje zavarenog spoja može da izazove pojavu zazora u kojima dolazi do zadržavanja elektrolita, odnosno do obrazovanja pitova i pojave korozije u zazorima. Takođe, nepravilan oblik šava može u cevima da izazove turbulentan protok fluida, odnosno pojavu eroziona korozije.

✓ *Postupak zavarivanja.* Tokom zavarivanja potrebno je ostvariti potpun provar, da ne bi došlo do stvaranja grešaka tipa prokapina. Pri višeslojnom zavarivanju trosku treba uklanjati posle svakog prolaza. Ako se pri zavarivanju upotrebljava topitelj, geometrija zavarenog spoja mora biti takva da omogući jednostavno uklanjanje topitelja, zato što neki njegovi sastojci mogu da budu hidrofilni ili mogu da se ponašaju kao agensi korozije.

✓ *Površinska obrada zavarenog spoja.* Maksimalna otpornost prema koroziji se postiže ako je površina metala šava glatka, ravnomerno oksidisana, bez stranih nečistoća i drugih nepravilnosti. Površinska hrapavost šava se obično smanjuje naknadnim brušenjem. Za glatke šavove dovoljna je primena metalnih četkica. Međutim, u slučaju neravne površine, etkanje može da naruši postojeći i pasivni sloj i tako omogući intenzivniji korozioni napad.

✓ *Termička obrada.* Termička obrada posle zavarivanja je isto tako efikasna na način da povećava otpornost prema koroziji. Termičkom obradom se postiže smanjenje gradijenta unutrašnjih naprezanja, koji utiče na rast naponsko-koroziona prslina. Naknadna termička obrada (žarenje) olakšava uklanjanje vodonika iz zavarenog spoja i smanjuje opasnost od pojave vodonikne krhkosti. Naknadna termička obrada može takođe da smanji razlike u sastavu, tj. mikrosegregacije, što sprečava obrazovanje mikrogalvanskih spregova.

✓ *Predgrevanje i me uslojna temperatura.* Primena odgovarajućeg predgrevanja i održavanje me uslojne temperature može da spreči pojavu vodonične krtosti kod ugljeničnih i niskolegiranih elika.

✓ *Sprečavanje obrazovanja zajeđi.* Pravilnim izborom dodatnog materijala (elektroda), postupka zavarivanja i pažljivim uklanjanjem troske posle zavarivanja može se izbjeći obrazovanje zazora, odnosno pojava nekog od lokalnih vidova korozije.

✓ *Uklanjanje izvora vodonika.* Pažljivim izborom dodatnih materijala, njihovim sušenjem, kao i eliminisanjem neistota i vlage sa površina koje se zavaruju, može se znatno smanjiti rizik od pojave vodonika odnosno vodonične krtosti (hladne prsline).

ZAHVALNOST

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

LITERATURA

- [1] Davis, J. R., Corrosion of Weldments, ASM International, Materials Park, Ohio, 2006.
- [2] Kou, S., Welding Metallurgy, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, pp. 431–454.
- [3] Wahid, A., D. L. Olson, D. K. Matlock, Corrosion of Weldments, in ASM Handbook, Vol. 6, Welding, Brazing and Soldering, ASM International, Ohio, 1997, 1065–1069.
- [4] Bobi M. B., B. V. Jegdi, Korozija zavarenih spojeva, Deo I: Vidovi korozije zavarenih spojeva, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, 50 (2005), 1, pp. 33–39.
- [5] Bobi M. B., B. V. Jegdi, Korozija zavarenih spojeva, Deo III: Nerastojivost i elici, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, 50 (2005), 4, pp. 217–223.
- [6] Revie, R.W., H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008.
- [7] Jegdi V. B., A. B. Alil, Z. R. Milutinovi, Z. D. Odanovi, B. R. Gligorijevi, B. T. Katavi, Primena elektrohemijskih metoda za ispitivanje interkristalne korozije zavarenog spoja austenitnog nerastojivog elika 19Cr-9Ni, Hemijska industrija, 65 (2011), 2, pp. 179–186.
- [8] Durrant D. D. E., Corrosion Atlas – A Collection of Illustrated Case Histories, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [9] Bobi M. B., B. V. Jegdi, Korozija zavarenih spojeva, Deo II: Ugljenični i niskolegirani elici, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, 50 (2005), 2, pp. 111–115.
- [10] Jegdi, V. B., B. M. Bobi, A. B. Alil, Naponska korozija metala i legura i njihovih zavarenih spojeva, deo I: Uslovi nastanka naponske korozije, Zavarivanje i Zavarene konstrukcije, 57 (2012), 1, pp. 35–41.
- [11] Davis, J. R., Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, Materials Park, Ohio, 1999.