

BILJANA BOBIĆ^{1*}, NIKOLA BAJIĆ², ALEKSANDAR JEGDIĆ, MAJA STEVANOVIĆ, BORE JEGDIĆ¹

¹NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, ²Razvojno 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 tehniki

IZVOD

Za određivanje brzine korozije osnovnog metala i metala šava u zavarenom spoju primenjene su elektrohemijiske tehnike: linearna polarizaciona otpornost, voltametrija sa linearnom promenom potencijala i elektrohemijiska impedansna spektroskopija. Uzorci za ispitivanje dobijeni su elektrolučnim zavarivanjem čeličnog kotlovnog lima, uz upotrebu obloženih bazičnih elektroda. Pri zavarivanju je korišćena fabrička elektroda i elektrode koje su proizvedene u laboratorijskim uslovima (tanko obložena i debelo obložena bazična 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 elektrohemijiskim tehnikama, su u saglasnosti.

Ključne reči: zavareni spoj, korozija, brzina korozije, elektrohemijiske metode.

1. UVOD

Elektrolučno zavarivanje obloženom elektrodom primjenjuje se za spajanje velikog broja materijala, kao što su ugljenični, niskolegirani i visokolegirani čelici, livena gvožđa, bakar, nikl, aluminijum i njihove legure. Obložena elektroda za elektrolučni postupak 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 vučena žica od čelika sa niskim sadržajem ugljenika, pri čemu sadržaj sumpora i fosfora mora biti što manji. Elektrolučno zavarivanje obloženom elektrodom je postupak spajanja metala topljenjem obložene elektrode i dela osnovnog metala u električnom luku koji se uspostavlja i održava između 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 prečnika elektrode (uključujući oblogu) i prečnika jezgra, obložene elektrode se dele na tanko obložene, srednje obložene i debelo obložene elektrode [1].

*Autor za korespondenciju: Biljana Bobić,
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

Korozija metala šava u zavarenim spojevima ugljeničnih čelika je primećena u različitim slučajevima; od zavarenih čeličnih ploča 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 toplotne. 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 bazične 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 susedni osnovni metal [2].

Ispitivanje korozije zavarenih spojeva može se vršiti na različite načine: direktnim ispitivanjem test-kupona u realnim uslovima eksploatacije, primenom nedestruktivnih tehnika (ultrazvučna merenja, akustična emisija) ili pomoću elektrohemijskih tehnika. Korozija metala je elektroheminski proces, pa se različite elektrohemijiske tehnike koriste za proučavanje opšte, lokalizovane, galvanske, naponske korozije zavarenih spojeva itd. [2].

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

bazičnih elektroda. Brzina opšte korozije metala šava u ovom radu određena je pomoću sledećih elektrohemiskih tehnika: linearna polarizaciona otpornost (LPR), elektrohemiska impedansna spektroskopija (EIS) i voltametrija sa linearnom promenom potencijala (LSV).

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Materijal

Osnovni materijal je čelični kotlovske lim debljine 10 mm, odnosno toplo valjan čelični lim. Hemski sastav i mehaničko – tehničke osobine definisani su standardom SRPS EN 10028-2: 2010.

Elektrolučno zavarivanje čeličnog lima izvršeno je uz primenu obloženih bazičnih elektroda, sa oblogom različite debljine. Korišćena je fabrička obloženih bazičnih elektroda.

Tabela 1 - Hemski 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					

*Hemski 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 bazičnih elektroda izvršeno je pomoću sledećih elektrohemiskih tehnika: linearna polarizaciona otpornost (LPR), elektrohemiska impedansna spektroskopija (EIS) i voltametrija 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 ($E = \pm 10 \text{ mV}$) u odnosu na korozioni potencijal E_{kor} , polazeći od katodne prema anodnoj oblasti, uz registrovanje odgovarajuće strujej. R_p se određuje kao nagib eksperimentalne krive $E-j$, na korozionom potencijalu. Na osnovu eksperimentalno određene vrednosti R_p izračuna se gustina struje korozije, odnosno brzina korozije metala [3].

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

žena bazična elektroda označe EL E 61 B, sa kontrolisanim sadržajem vodonika, i dve elektrode koje su dobijene u laboratorijskim uslovima (tanko i debelo obložena bazična elektroda). Zavarivanje fabričkom elektrodom izvršeno je pri struji $I = 130 \text{ A}$ i naponu $U = 25 \text{ V}$, dok je zavarivanje pomoću laboratorijskih elektroda izvršeno pri $I = 120 \text{ A}$ i $U = 25 \text{ V}$.

U cilju jednostavnosti, u daljem tekstu korišćene su sledeće oznaće: osnovni metal – OM, tanko obložena elektroda – TOE, debelo obložena elektroda – DOE i fabrička elektroda – FE.

Hemski sastav metala šava (koji je formiran pomoću navedenih obloženih bazičnih elektroda) prikazan je u tabeli 1.

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

Na osnovu poznatih vrednosti polarizacione otpornosti R_p , koje su eksperimentalno određene, gustina struje korozije može se izračunati 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 katalnih i anodnih krivih polarizacije. Metal, koji se nalazi u korozionoj sredini, polarizuje se u oblasti potencijala $E = \pm 0.250 \text{ V}$ u odnosu na E_{kor} , uz registrovanje odgovarajuće struje j . Iz dobijenog grafika $E - \log j$, gustina struje korozije j_{kor} može se dobiti direktno, ekstrapolacijom linearne dela anodne i/ili katodne krive polarizacije do korozionog potencijala E_{kor} .

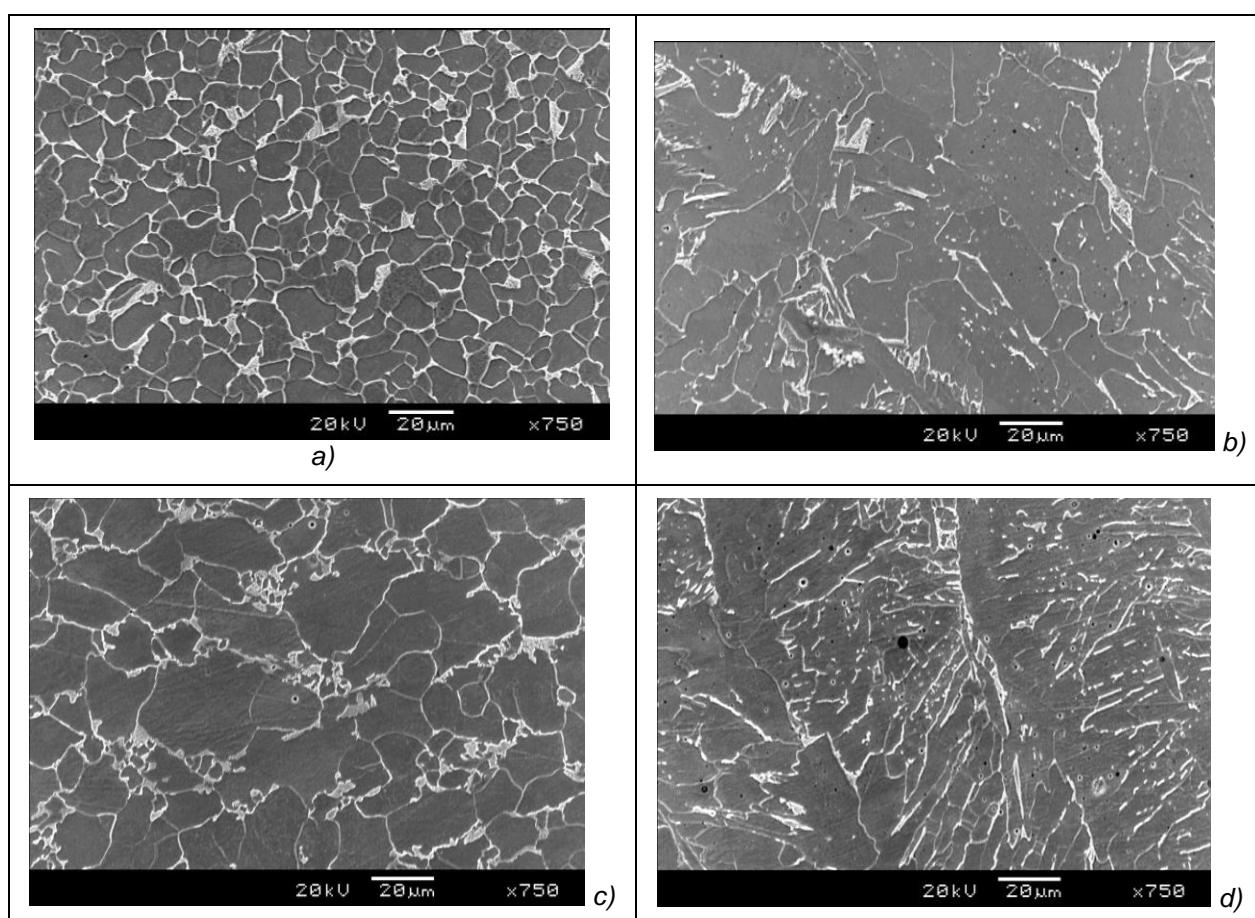
U ovom radu elektrohemiska ispitivanje izvršena su pomoću potencijostata BIOLOGIC SP-200, u rastvoru natrijum sulfata ($0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$, pH 2,5), na sobnoj temperaturi, u prisustvu atmosferskog kiseonika. Sastav rastvora za ispitivanje simulira industrijsku atmosferu, za koju

je karakteristično prisustvo sulfata, hlorida i niska pH vrednost. Korišćena je elektrohemiska ćelija 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 elektrohemisku ćeliju brušeni pomoću brusnih papira sa SiC (do završne finoće 1500), ispirani etanolom i osušeni na vzdahu. 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 brzina 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 korišćenja 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.

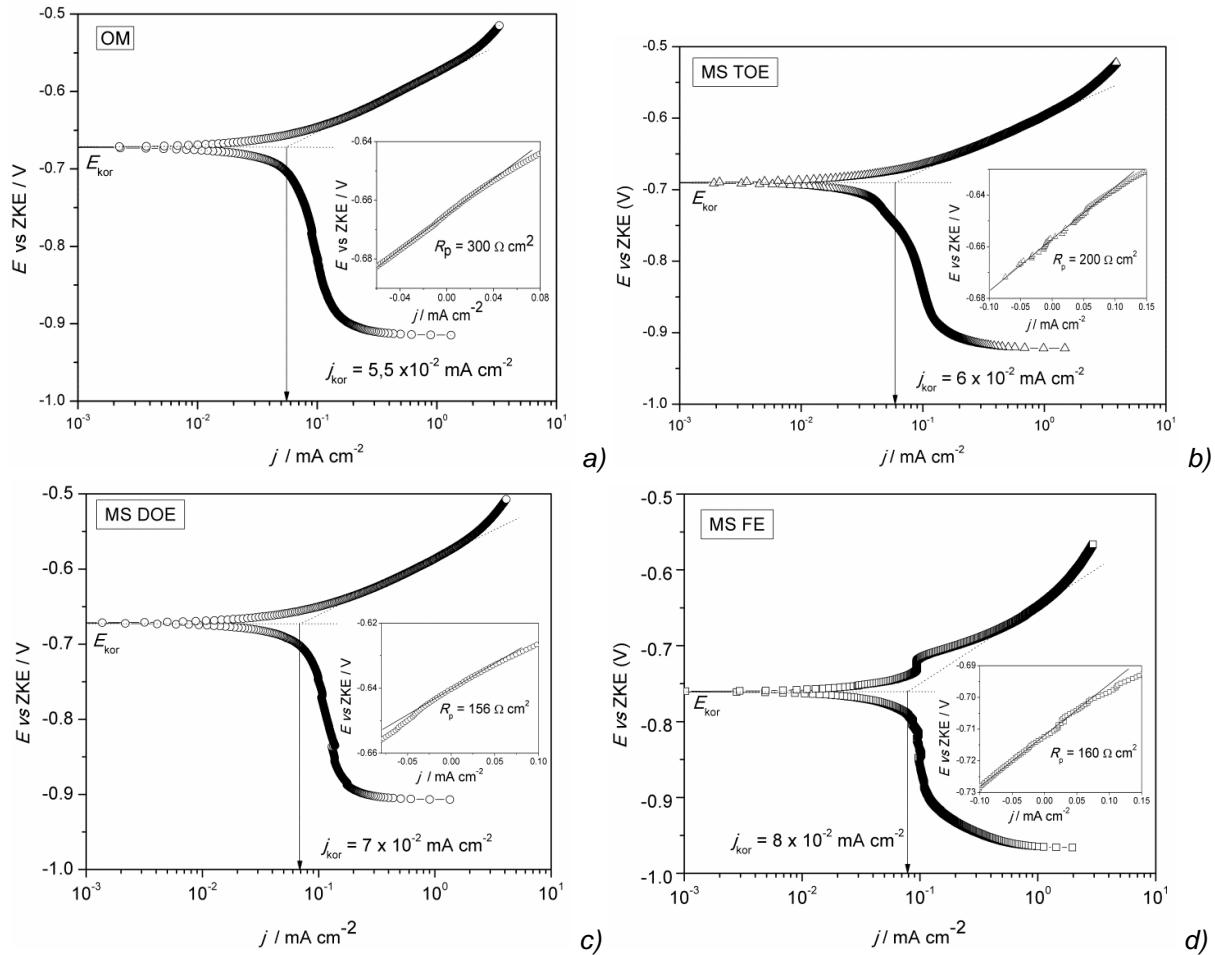


Slika 1 - SEM mikrostofotografije: a) osnovni metal u blizini zavarenog spoja dobijenog uz primenu DOE elektrode, b) osnovni metal u blizini zavarenog spoja dobijenog uz primenu TOE elektrode, c) metal šava dobijen uz primenu DOE elektrode, d) metal šava dobijen uz primenu TOE elektrode

Na slici 2a-d prikazane su krive polarizacije dobijene LSV tehnikom na osnovnom metalu i metalu šava, koji je dobijen primenom različitih obloženih elektroda. Na isećcima 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 .

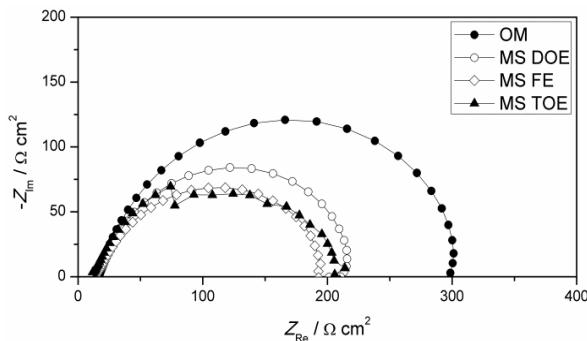
Gustina struje korozije j_{kor} određena je ekstrapolacijom anodnih krivih polarizacije do E_{kor} . Dobi-

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 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$, pH 2,5) katodna reakcija je aktivaciono kontrolisana, sa slabo 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ (pH 2,5). Isečak: zavisnost $E-j$ u blizini E_{kor} i vrednost R_p . 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ (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_p za osnovni metal i metal šava.

R_p vrednosti, određene LPR tehnikom i EIS tehnikom prikazane su u tabeli 2. Na osnovu ovih vrednosti izračunate su odgovarajuće gustine struje korozije j_{kor} (jednačina 1). Vrednost konstante B za gvožđe, odnosno čelik, u dатој korozionoj sredini iznosi ≈ 16 mV, prema [5,6].

Vrednosti za gustinu struje korozije j_{kor} , dobijene LPR, EIS i LSV tehnikom preračunate su u brzinu korozije v_{kor} primenom Faraday-evog zakona, pomoću sledećeg izraza (ASTM 102):

$$v_{\text{kor}} = K_1 \cdot \frac{j_{\text{kor}}}{\rho} \cdot EW \quad (3)$$

gde je: $K_1 = 3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mm g } \mu\text{A}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ god}^{-1}$, $\rho_{\text{Fe}} = 7,86 \text{ g cm}^{-3}$ i $EW_{\text{Fe}} = W_{\text{Fe}}/n_{\text{Fe}} = 56/2 = 28$

Izračunate vrednosti gustine struje korozije j_{kor} i brzine korozije v_{kor} 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 pomoći 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 elektrohemiskim 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 bazičnih elektroda

Metoda	LPR			EIS			LSV	
	Materijal	R_p (Ωcm^2)	j_{kor} (mA/cm^2)	V_{kor} (mm/god)	R_p (Ωcm^2)	j_{kor} (mA/cm^2)	V_{kor} (mm/god)	j_{kor} (mA/cm^2)
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 tehnike, 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 bazičnom elektrodom. Pri tome se rezultati mogu dobiti za naj-kraće vreme pomoću LPR tehnike (oko 15 minuta), dok primena EIS i LSV tehnike zahteva više vremena (30 do 60 minuta).

4. ZAKLJUČCI

- Izvršeno je određivanje brzine korozije osnovnog metala (čelika) i metala šava u zavarenim spajevima koji su dobijeni uz primenu obložene bazične elektrode, sa različitom debljinom obloge.
- Za određivanje brzine korozije korišćene su elektrohemiske metode: linearna polarizaciona otpornost, elektrohemiska impedansna spektroskopija i voltametrija sa linearном 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 elektrohemiske 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.Milotić (2008) Priročnik za zavarivače, 2. Dopunjeno izdanje, Saobraćajni fakultet Dobojski, Dobojski.
- 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