

KOROZIJA POCINČANIH CIJEVI IZLOŽENIH VODI

Ključne riječi:

- zavarene pocinčane cijevi
- rovna korozija
- topla voda

Key words:

- welded galvanized steel pipes
- Grooving corrosion
- hot water

Schlüsselwörter:

- geschweißte verzinkte Rohre
- Grabenkorrosion
- Warmwasser

Adrese autora (Author's address):

prof. dr. sc. Ivan Esih*
 doc. dr. sc. Ivan Stojanović, dipl. ing.
 doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing.
 prof. dr. sc. Vesna Alar, dipl. ing.
 Katedra za zaštitu materijala
 Fakulteta strojarstva i brodogradnje
 Sveučilišta u Zagrebu
 Ul. Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb

Primljeno (Received):

2017-12-04

Prihvaćeno (Accepted):

2017-12-29

Prof. Ivan Esih u međuvremenu je preminuo.

Prethodno priopćenje

Vruće pocinčane zavarene (šavne) cijevi od ugljičnog čelika koriste se u razvodnim mrežama za potrošnu slatku vodu, tj. za hladnu pitku vodu te za hladnu i toplu sanitarnu vodu. Pritom, na cinku nastaju slojevi korozivskih produkata (npr. bazičnog Zn-karbonata) koji štite i cink i čelik od daljnje korozije. Ipak, u vruće pocinčanim cijevima koje su uzdužno zavarene elektrootpornim postupkom dosta često javljaju se duboka lokalna oštećenja tzv. *rovnom korozijom*, i to u obliku isprekidanih „rovova“ uz središnju liniju zavora. Stoga su istraživane okolnosti koje pogoduju rovnoj koroziji pa je ustanovljeno da intenzivnosti te pojave pridonose:

- heterogena struktura čelika u zavanu, osobito ispod središnje linije
- prisutnost rasejkanog srha unutar cijevi poslije zavarivanja elektrootpornim postupkom i
- izravni ili neizravni kontakt vode, pocinčanih cijevi i elemenata od plemenitijeg metala (npr. Cu-cijevi u bojlerima za potrošnu vodu), što izaziva *bimetalnu koroziju* Zn, odnosno Fe-anoda u galvanskim člancima, ako se pocinčane cijevi nalaze nizvodno u odnosu na plemenitiji metal ili u recirkulacijskoj instalaciji s njim.

Heterogenost zavora se smanjuje korištenjem čelika sa što nižim udjelom sumpora, primjerenom toplinskom obradom (npr. normalizacijom) i alternativnim postupcima zavarivanja. Srh valja ukloniti mehaničkim čišćenjem unutrašnjosti cijevi, a bimetalnu koroziju izbjeći odgovarajućom konstrukcijom. Posebno je obrađen učinak mehanički ili korozivski oštećenih Zn-prevlaka na ponašanje vruće pocinčanih čeličnih cijevi u slatkoj vodi. Taj učinak znatno ovisi o temperaturi i sastavu vode. Deblje i kvalitetnije Zn-prevlake produžuju razdoblje *inkubacije* do pojave opasne rovne korozije u slatkoj vodi.

Preliminary note

CORROSION OF HOT DIP GALVANISED PIPES IN FRESH WATERS

Hot dip galvanised welded carbon steel pipes are used in distribution networks for consumable fresh water, ie for cold potable water as well as for cold and warm sanitary water. Thereby, layers of corrosion products (like basic Zn-carbonate) are formed on Zn-surface. They protect Zn and steel substrate from further corrosion. However, deep local damages by *grooving corrosion* appear rather frequently. They form discontinuous grooves near the central line of the weld. Therefore, an investigation of circumstances stimulating grooving corrosion is carried out. To the intensity of that phenomenon are contributing:

- heterogeneous structure of steel in the weld, particularly under the central line,
- presence of rugged bur inside the pipes after welding by electric resistance technique and
- direct or indirect contact of water, galvanised pipes and parts of more noble metal (such as Cu-pipes in boilers for consumable water) that provokes *bimetallic corrosion* of Zn- or Fe-anodes in galvanic cells, if galvanised pipes are used downstream in relation to more noble (cathodic) metal or in recirculation systems with it.

Heterogeneity of the weld is decreased by application of steel with very low sulphur content, by appropriate heat treatment (eg normalisation) or by alternative welding procedure. Deburring of the inside of pipes by mechanical cleaning is indispensable and bimetallic corrosion has to be avoided by proper construction. The effect of mechanically or chemically damaged Zn-coating on the behaviour of hot dip galvanised steel pipes in fresh water is separately discussed. This effect depends significantly on temperature and composition of water. The period of *incubation* up to serious grooving corrosion in fresh water increases with thickness and quality of Zn-coating.

Vorläufige Mitteilung

KORROSION DER VERZINKTEN ROHRE BEI RIKNWASSERROHRLEITUNGEN

Feuerverzinkte zusammengeschweisste Rohre aus Kohlestoffstahl werden in Trinkwasserleitungsrohren, für kaltes und warmes Sanitärwasser, verwendet. Dabei entstehen an der Zink Oberfläche Korrosionsprodukte (z.B. Zink-Karbonat) die Zink eine Schutzbarriere geben und von weiteren Korrosionsprozessen beschützen. Aber, bei feuerverzinktem zusammengeschweissten Rohren bilden sich an der Schweißnaht sehr tiefe Korrosionsschaden, *Graben Korrosion* genannt. Graben entsteht in getrennten Rillen an der Zentrallinie der Schweißnaht. Deswegen wurden die Sachlagen untersucht die zu so einer Korrosion führen können:

- Heterogene Struktur an der Schweißnaht, vor allem unter der zentralen Linie,
- Schweissmaterialüberfluss an der Innenseite der Schweißnaht die bei Widerstandsschweißtechnologie entsteht und
- der direkte Einfluss vom Wasser, der verzinkten Rohre und der Elemente der edleren Metallen (z.B. Cu Rohre in Wasserkesseln), was eine *Bimetalle Korrosion* verursacht Zn – Fe-Anode im Galvanischen-Paar, falls sich die verzinkte Rohre auf der Auslaufstrecke befinden im Gegensatz zu den edleren Metallen oder in der Zirkulation.

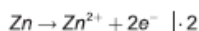
Heterogene Eigenschaften der Schweißnaht werden mit niedrigeren Schwefelanteil, thermischen Behandlung (z.B. Normalisation) und alternativen Schweißtechnologien vermindert. Es wurde speziell der Einfluss von mechanischen und korodisch Beschädigten Zn-Beschichtung auf das Verhalten von feuerverzinkten Stahlrohren in Süßwasser analysiert. Dieser Einfluss hängt von der Temperatur und Wasserzusammensetzung ab. Die dickeren Zn-Beschichtungen verlängern die Inkubationszeit bis sich die Graben Korrosion in Süßwasserleitungsrohren entwickelt.

1. UVOD

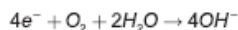
U sustavima za opskrbu pitkom i sanitarnom vodom koriste se uz kvalitetne polimerne materijale kao što su polipropilen i polietilen – dijelovi od *vruće pocinčanoga ugljičnog čelika*, i to najčešće za cijevi u razvodnoj mreži i za različite spremnike. Prije svega, primjenjuju se šavne (zavarene) cijevi s *uzdužnim zavarom* (za manje promjere), odnosno sa spiralnim zavarom (za šire promjere). Pocinčavanje se obavlja uranjanjem u rastaljeni cink, pri čemu se dobiju prevlake debele 50 –120 µm koje izvrsno prijanjaju na čeličnu podlogu jer su s njom metalurški povezane intermetalnim fazama od Fe i Zn. Takva Zn-prevlaka u većini slučajeva osigurava dugotrajnu i pouzdanu zaštitu cijevi od korozije i onemogućuje onečišćivanje vode teškim metalima. Ipak, u specifičnim okolnostima javljaju se oba štetna učinka, tj. korozija metala i onečišćenje vode, što se nastoji spriječiti ili barem ublažiti raznovrsnim mjerama.

2. ZAŠTITNO DJELOVANJE VRUĆEG POCINČAVANJA NA UGLJIČNI ČELIK

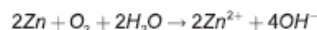
Zaštitni učinak vrućeg pocinčavanja u odnosu na koroziju ugljičnog čelika u slatkoj vodi temelji se prvenstveno na tvorbi *zaštitnih slojeva korozijskih produkata cinka* tako da njegova neplemenitost (tj. niski elektrodni potencijal) ne može doći do izražaja, iako postoji velik afinitet za koroziju Zn u aeriranoj slatkoj vodi koja zbog kontakta sa zrakom (a on u praksi redovito postoji) sadrži otopljeni kisik. Zn bi, dakle, pod tim uvjetima trebao brzo korodirati prema shemi:



(ionizacija Zn, anodna oksidacija)

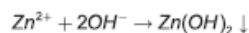


(katodna redukcija kisika)



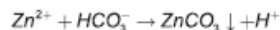
(sumarni proces korozijskoga galvanskog članka)

Međutim, sekundarnom reakcijom dolazi do taloženja slabo topljivog Zn-hidroksida:

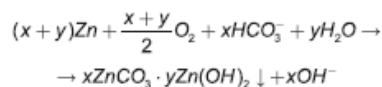


u obliku sloja koji koči daljnju koroziju Zn, a time i osnovnog metala, tj. čelika.

Dodatna se zaštita postiže ako voda sadrži hidrogenkarbonate (bikarbonate), HCO_3^- jer se tada taloži i slabo topljivi Zn-karbonat:

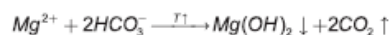
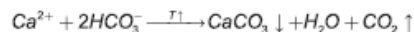


Tada nastajanje zaštitnog sloja na Zn-prevlaci odgovara jednadžbi:



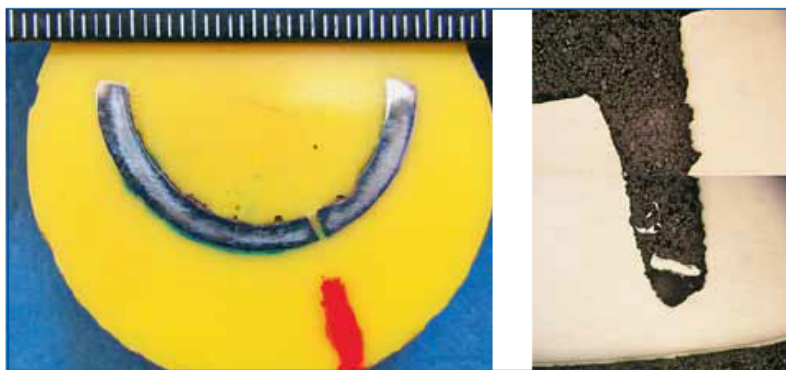
pri čemu koroziju bitno usporava bazični Zn-karbonat (Zn-hidroksid-karbonat) varijabilnog sastava.

U toploj tvrdoj vodi zaštiti pridonose i slojevi kamenca koji se, primjerice, izlučuju grijanjem iz Ca i Mg hidrogenkarbonata (bikarbonata) u obliku CaCO_3 odnosno $\text{Mg}(\text{OH})_2$ prema jednadžbama:



Prema tome se *zaštitni slojevi* korozijskih produkata Zn-prevlaka u slatkoj vodi najčešće sastoje od *bazičnih Zn-karbonata* koji su uz povišenu temperaturu obično pokriveni karbonatnim kamencem, što pridonosi antikorozijskom učinku, ali može ugroziti funkcionalnost tehničkog sustava (u prvom redu smanjenjem toplinske vodljivosti i transportnoga kapaciteta cijevi).

U povoljnim uvjetima zaštita Zn-prevlake produktima vlastite korozije može biti djelotvorna nekoliko desetljeća u sustavima sa slatkom potrošnom vodom. Međutim, nepovoljne okolnosti katkad iniciraju vrlo brzu



Slika 1. Rovna korozija
Figure 1. Grooving corrosion

lokalnu koroziju vruće pocinčanog čelika (brzine do 10 mm/god., pa i više) koja ima katastrofalne posljedice za sustave za opskrbu potrošnom slatkom vodom, a i za obližnje građevinske konstrukcije.

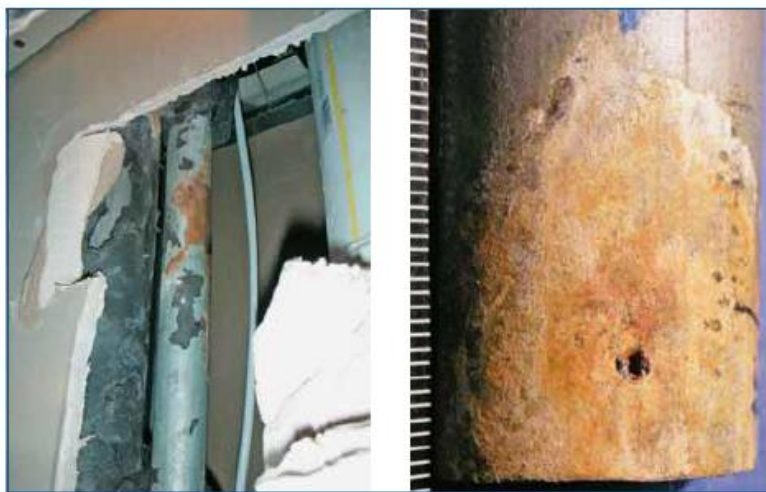
3. LOKALNA KOROZIJA VRUĆE POCINČANOG ČELIKA

Opasna lokalna korozija vruće pocinčanog čelika javlja se obično u unutrašnjosti šavnih cijevi s uzdužnim zavarom, i to kao tzv. *rovna korozija* (engl. *grooving corrosion*, njem. *Grabenkorrosion*) (slika 1.) uzduž samog zavara koji može biti izveden različitim inačicama elektrootpornog postupka. Korozija prodire kroz Zn-prevlaku i uništava čelik isključivo u zavaru izazivajući ko-

načno perforaciju stijenke cijevi. Oštećenje se, dakle, prije perforacije ne primjećuje izvana, a uočava se tek poslije perforacije ili čak određeno vrijeme nakon nje, ako je cijev bila instalirana unutar građevinske konstrukcije (npr. uzidana) (slika 2.).

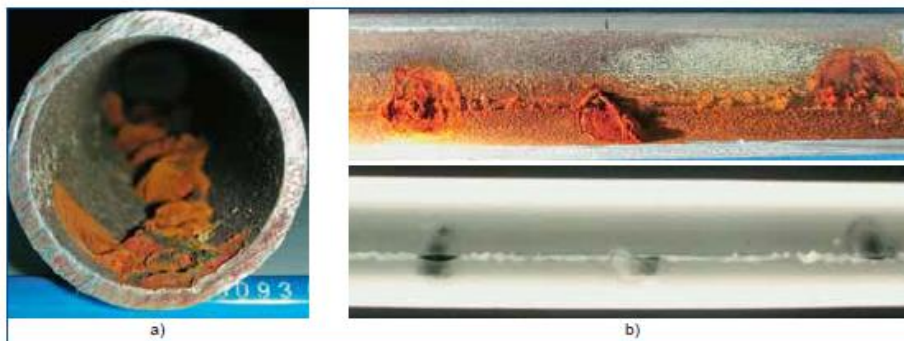
Rovna korozija oštećuje unutrašnjost cijevi u svim položajima, tj. u horizontalnim, vertikalnim i kosim cijevima, ali jedino u smjeru uzdužnog zavara.

Na poprečnom presjeku (slika 3.a) rabljenih uzdužno zavarenih pocinčanih cijevi iz sustava za opskrbu slatkom vodom vidljiva je hrđa, nastala lokalnom korozijom čelika isključivo u području zavara. Podalje od njega sačuvana je, potpuno ili djelomično, Zn-prevlaka. Uzduž zavara na međusobnoj udaljenosti od nekoliko cm nalaze se veće nakupine (čvorići) hrđe. Ispod tih nakupina otkrivaju se uklanjanjem hrđe u inhibiranoj HCl



Slika 2. Oštećenja zbog rovne korozije i propuštanje ojevovoda

Figure 2. Failure and water leakage on galvanized steel piping caused by grooving corrosion



Slika 3. Rovna korozija uzduž zavara ispod nakupina hrđe

Figure 3. Grooving corrosion of longitudinal welds under the rust tuberoles

duboka oštećenja čelika rovnom korozijom, duga nekoliko mm do 2 i više cm (slika 3.b). Takva oštećenja izazivaju i perforacije stijenke cijevi.

3.1. Uzroci rovne korozije vruće pocinčanog čelika

Iz dosadašnjeg izlaganja proizlazi da je rovna korozija cijevi od vruće pocinčanog ugljičnog čelika zapravo lokalno razaranje tog čelika u slatkoj aeriranoj vodi u području uzdužnog zavora, ostvarenog elektrootpomnim postupkom. Do toga može doći samo nakon lokalnog uništenja Zn-prevlake, čime se mediju izlaže čelični zavar. Prema tome, rovna korozija nastupa tek poslije razdoblja tzv. *inkubacije*, tijekom kojega korodira uglavnom Zn-prevlaka na zavaru.

Inkubacija je to duža što je sporije trošenje Zn na zavaru i što je prevlaka deblja. Stoga je razumljivo opažanje da je za rovnu koroziju opasnije brže strujanje vode kroz cijevi i povišena temperatura. Zato ne iznenađuje činjenica da je rovna korozija najprije opisana u japanskoj literaturi (1) koja se odnosila na nepocinčane čelične cijevi proizvedene uzdužnim elektrootpomnim zavarivanjem.

U literaturi se kao najvažniji uzrok sklonosti vruće pocinčanih čeličnih cijevi, zavarenih uzdužnim zavarivanjem elektrootpomnim postupkom, redovito navodi (2) heterogenost zavora zbog *segregacije sulfida* (prvenstveno MnS) pri hlađenju i njihovo gomilanje uz središnju liniju zavora. Stoga se preporučuje zavarivanje na mjeru i primjena čelika s < 0,008 % S, odnosno zavarivanje na mjeru i normalizacijsko žarenje iznad 930 °C, uz korištenje čelika s < 0,012 % S. Povećana otpornost prema rovnoj koroziji postiže se i reduciranjem promjera cijevi na mjeru razvlačenjem nakon uzdužnoga elektrootpomnog zavarivanja uz naknadno normalizacijsko žarenje. Rovnu je koroziju moguće izbjeći i zamjenom uzdužnoga elektrootpomnog zavarivanja drugim postupcima (npr. zavarivanjem u peći, Fretz-Moonovim postupkom vrućeg prešanja i sl.). Ipak, izgleda da te mjere ne mogu osigurati potpuno homogenu strukturu u zavaru, čime bi se sasvim isključila vjerojatnost rovne korozije.

Kao čimbenik koji može bitno pogodovati rovnoj koroziji vruće pocinčanih šavnih cijevi s uzdužnim zavarom izvedenim elektrootpomnim zavarivanjem često se zanemaruje loša kvaliteta unutrašnje površine čelika koja onemogućuje i kvalitetno pocinčavanje. U tom je pogledu osobito štetan *rascjepkani srh od zavarivanja* (slika 4.) na kojem je nemoguće dobiti kompaktnu Zn-prevlaku. Usto je takav srh geometrijski vrlo povoljan za pojavu lokalnih korozijskih galvanskih članaka diferencijalne aeracije zbog različite pristupačnosti kisika na pojedinim mjestima (tzv. koroziju u procjepima). Na slici 4. je vidljiva i heterogenost na središnjoj liniji zavora.

Visoku kvalitetu unutrašnje površine zavarenih čeličnih cijevi valja, naravno, osigurati prije vrućeg pocinčavanja. Zato se prema normi EN 12502-3 (2004), odlomak 4.3.2., zahtijeva što glađa unutrašnja površina šavnih čeličnih cijevi, koje se vruće pocinčavaju, a redovito i *mehaničko uklanjanje srha* od zavarivanja kako bi

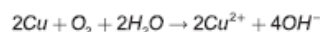


Slika 4. Mikrostrukturni prikaz elektrootpomno zavarenog spoja
Figure 4. Microstructural view of ERW weld joint

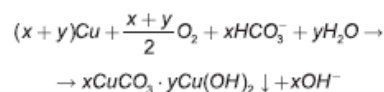
se dobila što kompaktnija i trajnija Zn-prevlaka. Time se istodobno koči rovna korozija i smanjuje opasnost onečišćenja vode korozijskim produktima Zn (u početnoj fazi) i Fe (3).

U tehničkoj praksi rovnu koroziju često uzrokuje primjena *„miješanih“ instalacija* u kojima se osim vruće pocinčanog Fe koriste metali s plemenitijim korozijskim potencijalom (npr. bakar), čime je povišena vjerojatnost lokalne korozije Zn-prevlake i čelika zbog anodne polarizacije.

Miješane instalacije od bakra i vruće pocinčanog čelika koriste se u kombiniranim sustavima za hladnu pitku vodu i toplu sanitarnu vodu koji se napajaju iz vodovodne mreže, a voda se grije u izmjenjivačima topline od bakra smještenima „uzvodno“ od razvodne mreže s vruće pocinčanim čeličnim cijevima, pri čemu se često recirkulacijom dio vode vraća u grijače od bakra radi poboljšanja energetske bilance. Bakar, doduše vrlo sporo, korodira u aeriranoj toploj vodi uz redukciju kisika:



a zatim Cu^{2+} -ioni sudjeluju u reakcijama taloženja produkata korozije bakra. U vodi s karbonatnom tvrdoćom ukupni proces odgovara shemi:



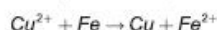
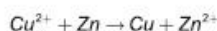
čime nastaje bazični Cu-karbonat (Cu-hidroksid-karbonat) varijabilnog sastava. Dio bazičnoga karbonata tvori na bakru sloj (zelenkastu patinu), što dodatno koči koroziju bakra koja je ionako spora zbog visokoga korozijskog potencijala tog metala. Drugi dio bazičnoga karbonata suspendira se u vodi koja ga odnosi nizvodno, tj. u



Slika 5. Istaložene čestice bakra na površini pocinčanih cijevi
Figure 5. Metallic copper deposited on the surface of galvanized pipes

razvodnu mrežu s pocinčanim čeličnim cijevima. Doduše, bazični Cu-karbonat vrlo je slabo topljiv, ali to je ipak dovoljno da u blizini suspendiranih čestica dođe do zamjetnog povećanja koncentracije Cu^{2+} . Neke od tih čestica talože se na površini pocinčanih cijevi (npr. na rascjepkanom srhu), a do nje dolaze i ioni Cu^{2+} nastali direktnom korozijom bakra iz grijača (slika 5.).

U kontaktu sa Zn-prevlakom odnosno s čelikom zbivaju se tada reakcije ionske zamjene uz taloženje čestica bakra (tzv. *cementacija*):



Te čestice u kontaktu sa Zn ili s čelikom uzrokuju opasnu *bimetalnu koroziju* djelovanjem korozivnih članaka s anodom od Zn ili Fe i s katodom od Cu na kojoj se reducira kisik. Pritom se, osobito u sustavima s *recirkulacijom*, javlja brza rovna korozija pocinčanih cijevi, a voda se onečisti velikim količinama teških metala (prije svega željeza i cinka). Te pojave svakako valja spriječiti bitnim izmjenama konstrukcije sustava za opskrbu pitkom i sanitarnom vodom. Nikako se ne smije dopustiti nizvodna ili recirkulacijska primjena vruće pocinčanih cijevi s Cu-cijevima u protočnim sustavima za opskrbu potrošnom slatkim vodom (u skladu s EN 12502-3).

Treba još istaknuti da brzu lokalnu koroziju pocinčanog čelika izazivaju oštećenja Zn-prevlake nastala prilikom *montaže*. Prevlaka, naime, nije otporna na deformacije koje je teško izbjeći.

4. UTJECAJ PREVLAKE I PODLOGE NA KOROZIJU POCINČANOG ČELIKA U VODI

Kompaktna Zn-prevlaka onemogućuje utjecaj čelične podloge na koroziju jer do nje uopće ne dopire vodeni medij. Međutim, različita oštećenja prevlake dovode do istodobnoga kontakta prevlake i čelika (ili barem intermetalnih FeZn-faza između njega i čiste prevlake) s vodom, što neizbježno utječe na daljnju koroziju, bez obzira na to je li prevlaka oštećena mehanički ili korozijski. Nakon toga za proces su mjerodavni čimbenici *sastav* i *temperatura* vode. Oni djeluju i na sklonost rovnoj koroziji. Razumije se da se analogno oštećenoj Zn-prevlaci ponaša i prevlaka koja nije kompaktna zbog pogreške u tehnologiji nanošenja.

Ispod -50°C oštećene Zn-prevlake, na kojima više nema zaštitnog sloja (npr. ni bazičnog Zn-karbonata ni karbonatnog kamenca, CaCO_3) u kontaktu s ogoljenim čelikom u slatkoj vodi djeluju redovito kao žrtvovane anode:



sprečavajući katodnom zaštitom ionizaciju (tj. koroziju) Fe. Pritom se, naravno, ubrzava trošenje Zn ionizacijom. Ovaj učinak često se gubi grijanjem iznad -60°C , pri čemu Zn počinje djelovati kao katoda korozivnog članka (4, 5), dok čelik ili intermetalna ZnFe-faza postaje anoda. Ta se pojava u literaturi tumači na nekoliko načina pa valja zaključiti da još nije egzaktno objašnjena, ali je sigurno da na nju zamjetno utječe sastav vode.

LITERATURA

- [1] C. Kato, Y. Otaguru, S. Kado, Y. Hisamaru: Corrosion Science 18 (1978) 61-74.
- [2] W. Stichel: Materials and Corrosion 47 (1996), 452-458.
- [3] EN 12502-3: Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe – Hinweise zur Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeit in Wasserverteilungen – und – speichersystemen, Teil 3: Einflussfaktoren für schmelztauchverzinkte Eisenwerkstoffe (2005).
- [4] H. Kaesche: Die Korrosion der Metalle, Zweite Auflage, Springer-Verlag, 1979.
- [5] H. H. Uhlig, R. W. Revie: Corrosion and Corrosion Control, Third Edition, John Wiley & Sons, 1985.

DOMEKO d.o.o.

za usluge i zastupanja
Dienstleistungen und Vertretungen
Services & Company Representing
CROATIA, Zagreb, Ugljanska 28
E-mail: domeko@zg.t-com.hr

**Projektiranje tehnologija zavarivanja
Nadzor i kontrola u zavarivanju**

tel. +385 1 61 55 900; faks +385 1 61 55 901
GSM 098 279 483

