

**Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу
Војна академија Универзитета одбране у Београду**



Назив студијског програма: Војноиндустријско инжењерство
Ниво студија: Основне академске студије
Модул: Конструкција пројектила и упаљача
Предмет: Машински материјали
Број индекса: 516/2012

Ивана М. Ризнић

КОРОЗИЈА И МЕТОДЕ ЗАШТИТЕ МЕТАЛА

Дипломски рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. **др Нада Ратковић – ментор**
2. _____
3. _____

Датум одбране: _____

Оцена: _____

У оквиру овог рада кандидат треба да опише процес корозије, као и узроке настанка исте. Да представи и објасни типове корозије према механизму настанка. Затим, треба да да класификацију корозије према облику разарања материјала. Исто тако, рад треба да садржи и мере заштите од корозије; што обухвата опис општих и посебних метода за заштиту метала од различитих видова корозије.

Препоручена литература:

[1] Јовановић М., Адамовић Д., Лазић В., Ратковић Н., : Машински материјали, Машински факултет, Крагујевац 2003.

[2] Вујичић, Владимир: Корозија и технологија заштите метала, Војна академија, Београд, 2002.

Крагујевац, септембар 2017.

Ментор:
др Нада Ратковић, доцен

Резиме

У овом раду су обрађене две области: Корозија и заштита метала. Корозија је разарање конструкционих материјала услед хемијског и електрохемијског разарања корозионе средине. Она доводи до неповратног губитка метала и изазива огромне штете, јер и пре истека уобичајног радног века, постају неупоребљиви многи уређаји, постројења, машине, транспортна средства и различите конструкције. Смањењем корозије, смањује се могућност губитака многих производа, а тиме се постиже повећање њихове економичности. У раду су приказани облици корозије, њихов утицај на метал и основне методе заштите метала од корозије.

Кључне речи: *корозија, разарање метала, заштита*

Abstract

In this paper two sheets are processed: Corrosion and metal protection. Corrosion is the destruction of structural materials due to chemical and electrochemical destruction of the corrosion environment. It leads to irreversible loss of metal and causes enormous damage, because even before the expiration of the normal working life, many devices, plants, machines, vehicles and various structures become unmanageable. By reducing corrosion, the likelihood of losing many products is reduced, thereby increasing their economy. The paper presents forms of corrosion, their influence on metal and basic methods of protecting metals against corrosion.

Keywords: *corrosion, metal destruction, protection*

САДРЖАЈ

1. Увод	5
2. Класификација корозионих појава	6
2.1. Електрохемијска корозија	7
2.1.1. Електрохемијски сиситеми	8
2.2. Хемијска корозија	15
3. Облици корозије према облику разарања метала	17
3.1 Општа корозија	17
3.2. Локална корозија	19
3.3. Селективна корозија	20
3.4 Интеркристистална корозија	21
3.5 Корозија у зазорима	23
3.6. Напонска корозија	23
3.7. Ерозиона корозија	25
3.8. Водонична корозија	26
3.9. Контактна корозија	28
4. Заштита метала од корозије	31
4.1 Заштита променом састава метала	31
4.1.1. Легирање	31
4.1.2. Рафинација	32
4.1.3. Топлотна обрада	32
4.2. Рационално конструисање	32
4.2.1. Избор конструкционог материјала	33
4.2.2. Утицај облика и положаја елемената у конструкцији	33
4.2.3. Технологија израде	35
4.2.4. Начин спајања	35
4.3. Електрохемијска заштита	37
4.3.1. Анодна заштита	37
4.3.2. Катодна заштита	40
4.4. Заштитне превлаке	42

4.4.1. Припрема површине за заштиту.....	42
4.4.2. Металне превлаке.....	45
4.4.3. Неорганске неметалне превлаке.....	51
4.4.4. Органске превлаке.....	55
4.4.5. Обрада корозионе средине.....	58
5. Закључак.....	61
Литература.....	62

1. Увод

Корозија је нежељено разарање материјала, услед хемијског, електрохемијског, физичког и биолошког деловања корозионе средине. Израз „*корозија*“ потиче од латинског глагола *corrodere* што значи нагризати.

Корозија метала је обрнут процес од поступка добијања метала, и она представља природну појаву повратка метала у почетно равнотежно стање, при чему систем смањује слободну енергију.

При корозији метал губи карактеристична својства, као што су: електрична и топлотна проводљивост, ковност, механичка чврстоћа, сјај и сл.

Корозија штетно утиче на сировине, полупроизводе и производе. Штете настале корозијом су огромне и представљају један од важних фактора светске кризе материјала и енергије. Установљено је да годишњи трошкови због корозије метала износе приближно од 4,2 до 4,5 % бруто националног дохотка. Резултати студија која је урађена у SAD 2002. године, указала је да директни трошкови корозије износе 276 милијарди US\$ годишње, што чини 3,1% БДП-а.

Директни трошкови изазвани корозијом настају услед:

- смањења масе металних производа,
- скраћења века употребе металних производа и поскупљења њиховог одржавања,
- претварања скупих чистих метала у безвредне продукте,
- трошкова поправке и замене кородираних опреме.

Индиректни трошкови изазвани корозијом настају услед:

- губитка производа,
- заустављања производње,
- смањења степена искоришћења,
- трошкова заштите,
- нечистоће/ контаминације производа и околине ...

Нема привредне гране у којој корозија не изазива штете. Корозија се јавља у војној, хемијској, енергетској и металној индустрији, металургији, бродоградњи, рударству, саобраћају, домаћинству, грађевинарству итд.

2. Класификација корозионих појава

Корозија се јавља као последица физичко хемијских процеса при додиру конструкционог материјала и агресивне средине, при додиру разнородних метала или на додирној површини два метална зрна са различитим саставом или различитим напонским стањем.

Корозију узрокују бројни фактори, као што су:

- атмосферски узрочници попут снега, магле, влаге...
- издувни гасови и честице из мотора које садрже хемијски активне супстанце попут бромоводоничне киселине, сулфитне киселине, угљене киселине итд.,
- недовољна и непрописна заштита премазима,
- недовољно и непрописно чишћење металних делова,
- неправилно спајање различитих метала,
- примена воде за прање која садржи недозвољену количину хлорида итд.

Корозионе појаве могу се класификовати на следећи начин:

- према материјалу који кородира,
- према механизму одвијања процеса,
- према средини у којој се метал налази,
- према индустријској грани или врсти постројења,
- према геометрији корозионог разарања.

Према материјалу који кородира основна подела корозије је на корозију метала и корозију неметала.

Код метала, корозија се према механизму одвијања процеса дели на електрохемијску и хемијску корозију. У оба случаја долази до оксидације, при чему метал услед корозије губи своје основне карактеристике. Под оксидацијом се подразумева реакција при којој нека материја или група материја ствара електроне. Супротно оксидацији, редукција је реакција при којој нека материја или група материја везује електроне.

Код електрохемијске корозије процеси оксидације и редукције се не одвијају на истом делу металне површине, већ могу бити на знатној међусобној удаљености. Хемијска корозија се одвија у неелектролитима. Процеси оксидације и редукције одвијају се на истом месту и истовремено.

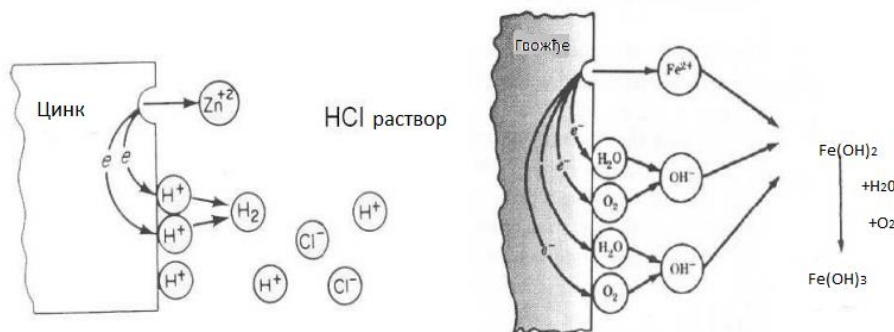
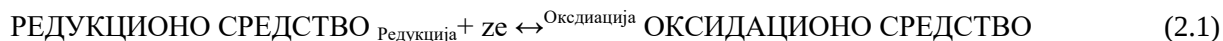
Према карактеру разарања метала, корозија може бити:

- општа;
- локалана;
- селективна и
- интеркристална.

Према индустријској грани корозија може бити на пример: корозија у саобраћају, металургији, прехранбеној, текстилној, хемијској индустрији итд. Према врсти постројења у којима се одвија корозија на пример: корозија у системима за хлађење и грејање итд.

2.1. Електрохемијска корозија

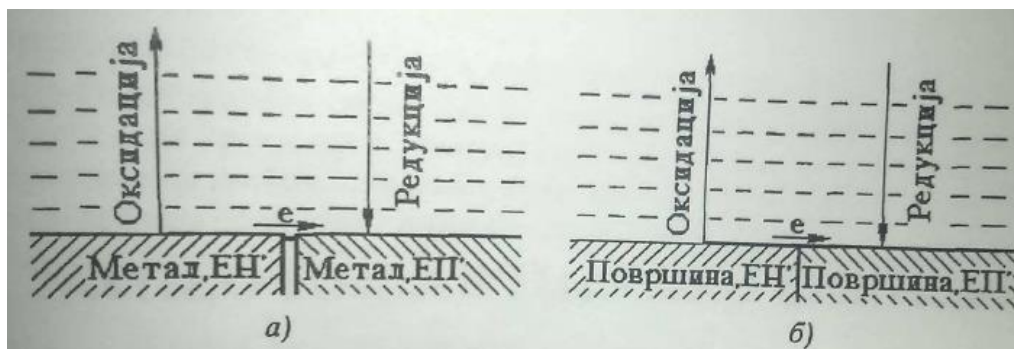
Електрохемијска корозија је најчешћи облик корозије метала. Више од 95% корозије метала узрокована је електрохемијским реакцијама. Електрохемијска корозија настаје стварањем галванских елемената између два различито проводљива метала, који се налазе у електролиту. Процес се састоји од истовремених реакција оксидације и редукције (слика 1).



Слика 1: Шема електрохемијских реакција (оксидације и редукције) које изазивају корозију [14]

Код електрохемијске корозије реакције оксидације и редукције су потпуно или делимично просторно одвојене. Због тога је остваривање ових процеса могуће само у системима који имају електричну проводљивост као што су раствори киселина, база и соли, језерска, речна и морска вода, влажна земља и слој влаге на површини метала у атмосферским условима.

Процеси оксидације код електрохемијске корозије одвијају се на анодним – електронегативнијим, а процеси редукција на катодним – електропозитивнијим површинама (слика 2).



Слика 2: Шематски приказ процеса електрохемијске корозије при споју два метала различитог потенцијала (а) или површина различитих електродних потенцијала (б), ЕН- електронегативнији; ЕП-електропозитивнији [1]

2.1.1. Електрохемијски системи

Електрохемијски системи се састоје од следећих елемената: електролита, електрода и електронског проводника.

Електролит чине реагујуће материје, које су јонизоване. Електролит омогућује пролаз електричне струје помоћу јона као носиоца наелектрисана.

Електроде су у контакту са електролитом. Оне омогућавају измену електрона с учесницима реакције.

Електронски проводници су метални проводници помоћу којих се спајају електроде и чиме се затвара струјно коло електроде - електролит.

Електрохемијски системи могу бити у равнотежном и неравнотежном стању.

2.1.1.1. Равнотежни електрохемијски системи

Равнотежни електрохемијски систем подразумева да се на металној електроди одиграва само повратна реакција растварања и редукције јона метала. Струје растварања и редукције су једнаке, а потенцијал је једнак равнотежном.

Равнотежни електрохемијски систем можемо објаснити на примеру спрега који се састоји од електрода бакра и цинка уроњених у раствору својих јона, а које су спојене волтмером великог унутрашњег отпора.

У сваком одељку спрега одвијају се реакције, тј. успоставља се равнотежа:



Ове реакције показују да се на граници метал раствор одвија оксидоредукција тј. одређена количина метала са сваке електроде у облику јона прелази кроз двослој у раствор, а истовремено се еквивалентна количина јона редукује и таложи на метал.

2.1.1.2 Неравнотежни електрохемијски систем

Неравнотежни електрохемијски систем је систем у којем реакције теку у одређеном смеру коначном брзином. Неравнотежни систем се разликује од равнотежног у следећем:

- брзине електрохемијске реакције у катодном и анодном смеру нису једнаке: $i_a \neq i_k \neq i_0$. У неравнотежном систему једна од две електрохемијске реакције тече брже од друге и
- потенцијал електроде у неравнотежном електрохемијском систему назива се стационарни систем.

Неравнотежни електрохемијски систем може настати од равнотежног када се електроде, уместо волтметром, споје металним проводником или за негативан и позитиван пол извора истовремене струје.

2.1.1.3. Фактори електрохемијске корозије

Фактори електрохемијске корозије могу се сврстати у две групе: унутршњи и спољни фактори корозије.

Унутрашњи фактори корозије:

- стандардни електродни потенцијал метала (табела 2.1),
- обрада површине,
- склоност метала према пасивацији,
- легирајуће примесе и
- спољна и унутрашња напрезања у металу и деформације.

Спољни фактори корозије:

- отпорност електролита,
- рН – вредност,
- дифузија,
- састав и концентрација соли,
- присуство гасова,
- температура и
- мешање.

Табела 2.1. Стандардни и равнотежни потенцијал метала према стандардној водоничној електроди:

Реакција	Стандардни потенцијал метала (V) ($a_{\text{M}}^{z+}=1\text{mol/dm}^3$)	Равнотежни потенцијал метала (V) ($a_{\text{M}}^{z+}=10^{-6}\text{mol/dm}^3$)
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1,498	+1,300
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+1,229	+1,141
$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1,200	+0,800
$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,987	+0,813
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0,799	+0,455
$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	+0,401	+0,313
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,337	+0,163
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+0,000	-0,354
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,126	-0,300
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,136	-0,310
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,250	-0,424
$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,277	-0,451
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,403	-0,577
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,440	-0,614
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,744	-0,620
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,760	-0,937
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1,622	-1,780
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,363	-2,540
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2,714	-3,068

2.1.1.4. Врсте електрохемијске корозије

На основу средине у којој се одвија електрохемијска корозија, разликујемо:

- корозија у слаткој води,
- корозија у мору,
- корозија у земљи и
- атмосферска корозија.

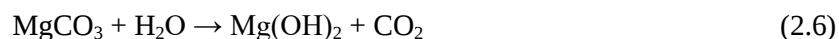
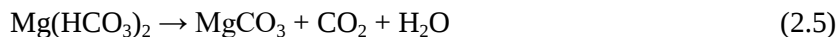
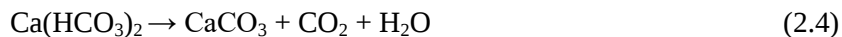
Корозија у слаткој води је погодна за корозију метала зато што садржи:

- растворене гасове: CO_2 , SO_2 , O_2 , H_2S ,
- соли NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,
- растворене честице муља, прашине, земље,
- детерџенте, органске материје,
- киселине, алкалије.

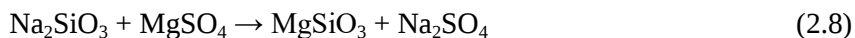
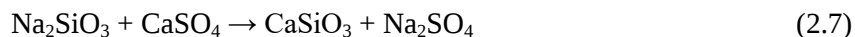
У води се налазе соли магнезијума и калцијума које чине воду тврдом. Са порастом температуре опада растворљивост ових соли. Услед тога се на површини метала ствара талог, познатог под именом каменац.

Каменац настаје услед:

- термичког распадања бикарбоната



- међусобне реакције између соли



- презасићености раствора због повећања концентрације соли или повећања температуре.

Каменац је нерастворени слој који добро штити метал од корозије, али са друге стране он је и топлотни изолатор. Због тога доводи до повећане потрошње енергије, прегревања грејача, а на местима где пукне нерастворени слој долази до додира хладне воде са врућим грејачем, што доводи до пуцања грејача или површине котла. Такође, каменац омета правила ток воде услед смањења попречног пресека цевовода, смањује степен корисности и век трајања постројења (слика 3).



Слика 3: Појава каменца услед твроче воде [6]

На **корозију у мору** утичу:

- садржај соли, око 3,5% , тако да је она веома проводљив електролит,
- висока концентрација кисеоника због мешања,
- рН – вредност морске воде је 7,2 – 8,6,
- биолошки организми,
- температура,
- брзина кретања морске воде веома утиче на брзину корозије. Повећањем брзине кретања морске воде повећава се и брзина крозије. Интезитет разарања зависи од дубине урањања конструкције у морску воду.

У морској води метални стубови највише кородирају у зони контакта површине морске воде и метала. На слици 4 приказан је пример корозије у морској води.



Слика 4: Корозија у морској води [7]

Корозија у земљи

Разне металне конструкције у земљи, као што су цевоводи, нафтоводи, гасоводи, цеви канализације и грађевинске конструкције, подлежу корозији (слика 5).

На брзину корозије у земљи највише утичу следећи фактори:

- влажност,
- рН – вредност,
- специфична отпорност,
- порозност,
- температура земље,
- присуство микроорганизама,
- присуство страних материја,
- лутајуће струје.

Брзина корозије у земљи највише зависи од *влажности*. Повећањем влажности, земља постаје проводљив електролит у којем се одвија електрохемијска корозија. Ако у земљи нема влаге метали неће кородирати.

рН – вредност незнатно утиче на корозију метала у земљи. Кисела земљишта имају већу концентрацију водоничних јона, па је катодна реакција водонична деполаризација.

Корозивност земљишта се најлакше може оценити на основу *специфичне отпорности* земљишта. Она опада са повећањем садржаја соли и влажности. У срединама са мањом специфичном отпорношћу, брзина корозије се повећава (табела 2.2).

Табела 2.2. Оцена агресивности земље

Специфична отпорност (Ωm)	До 5	5 - 10	10 – 20	20 - 100	>100
Агресивност земље	Врло висока	Висока	Повишена	Средња	Ниска



Слика 5: Корозија метала у земљи [7]

У порозној земљи корозиони процеси се одвијају брже, због олакшаног одвијања катодног процеса.

Температура утиче директно и индиректно на брзину корозије у земљишту. Директан утицај се односи на повећање брзине хемијске реакције колико се повећа температура. Нагли пораст брзине корозије настаје при одмрзавању земље, а смањење при смрзавању.

Микроорганизми у земљишту својим метаболизмом стварају кисеоник чиме убрзавају корозију. Највећа опасност су анаеробне бактерије које се развијају у глини, муљу и мочварној земљи и које редукују сулфиде и сулфате, при чему се ствара кисеоник.

Стране материје у земљишту су отпадни продукти рударских, прерађивачких и металуршких индустрија. Оне се растварају у води и тако доспевају у шире слојеве земљишта.

При лутајућим струјама, метални део који се понаша као анода подлеже растварању, што узрокује знатну корозију метала у земљи.

Атмосферска корозија

Најраспрострањенији облик корозије је атмосферска корозија. Атмосферској корозији подлежу мостови, аутомобили, авиони, цевоводи, бродови, возови, грађевинске конструкције, војна опрема... Одвија се на ваздуху, испод танког слоја влаге или продуката корозије, на затвореном или отвореном простору.

Губици усле атмосферске корозије су огромни. Процењује се да више од 90% корозионих губитака је узроковано атмосферском корозијом.

Атмосферска корозија углавном се одвија уз редукцију кисеоника раствореног у опни влаге.

Метали стабилни при атмосферској корозији су: алуминијум, цинк, олово, калај, бакар и легуре од бакра, нерђајући челик и племенити метали. На слици 6 приказана је појава атмосферске корозије на мосту.



Слика 6: Пример моста захваћеног атмосферском корозијом [8]

На брзину атмосферске корозије утичу многи фактори, од којих су најбитнији:

- влажност ваздуха,
- састав атмосфере,
- температура ваздуха.

Најважнији фактор који утиче на брзину атмосферске корозије је *влажност ваздуха*. Ваздух је смеша сувог ваздуха и водене паре. Количина водене паре зависи од температуре, поднебља, близине водених токова, површина са бујном вегетацијом итд. Повећањем температуре повећава се и количина водене паре у ваздуху. Хлађењем, ваздух постаје све више засићенији воденом паром услед чега се у одређеном тренутку достиже вредност засићења и долази до кондензације водене паре. Та вредност температуре се назива тачка росе.

Зависно од садржаја водене паре у ваздуху, атмосферска корозија може бити:

- сува, која се одвија при релативној влажности од 60% ,
- влажна, која се одвија при релативној влажности од 60 % до 99% и
- мокра, која се одвија при релативној влажности од 100 % .

Сува корозија се одвија у сувом ваздуху, где кондензација водене паре на површини материјала није могућа. Корозиони процес је веома спор, а продукт корозије је слој оксида чија је дебљина неколико микрометара.

Сува атмосферска корозија, при већем садржају влаге у ваздуху, прелази у влажну, односно у мокру атмосферску корозију.

Влажна атмосферска корозија се одвија испод слоја влаге на површини метала. Настаје услед адсорпционог деловања металне површине на водену пару у ваздуху и кондензације водене паре на површину метала.

Мокра атмосферска корозија се одвија испод видљивог слоја влаге на површини метала а настаје услед деловања кише, снега и ваздуха.

Састав атмосфере доста утиче на брзину атмосферске корозије. У атмосфери се налазе многи загађивачи који се по хемијским и електрохемијским особина деле на неутралне, киселе, оксидоредукционе и мешовите.

Неутрални загађивачи се састоје од компонената у чијем саставу су соли морске воде у облику хлорида, сулфата, брома и јодида.

Киселе загађиваче сачињавају кисели гасови пара киселина које су саставни делови продуката индустријских гасова.

Оксидоредукциони загађивачи су оксиди сумпора и азота.

Мешовите загађиваче представљају једињења чврсте, течне и гасовите фазе, које се налазе у природи.

Температура ваздуха је важан фактор атмосферске корозије. Са повећањем температуре, повећава се и брзина атмосферске корозије, јер се повећава кинетика електрохемијске корозије. Брзина атмосферске корозије се мења и при промени агрегатног стања електролита, где при замрзавању електролита долази до смањења брзине корозије, а при топљењу повећава се брзина атмосферске корозије.

2.2. Хемијска корозија

Хемијска корозија се јавља као последица хемијских реакција између атома метала из кристалне решетке и атома неког елемента или једињења из околине.

Процес хемијске корозије може се приказати следећом једначином:



где су:

n и m – цели бројеви који представљају стехиометријске коефицијенте;

Me – симбол за атом метала;

X – симбол за атом агенса корозије.

Хемијска корозија се одвија у неелектролитима и сувим гасовима.

У неелектролите спадају течности које немају способност да проводе електричну струју, као што су : течна горива, нафта, растворени сумпор, течни бром итд.

Нафта разара метал зависно од садржаја присутног сумпора. Сумпор у нафти може бити у облику елементарног сумпора, сумпор – водоника и угљен – дисулфида. Уколико је присутна већа количина воде повећава се дејство сумпорних једињења на метал.

У присуству течног брома долази до корозије угљеничног челика, олова, платине, титана и злата.

Присуство раствореног сумпора проузрокује крозију калаја, олова, бакра и угљеничног челика.

Гасна корозија се одвија на високим температурама у атмосфери кисеоника, азота, водоника, хлора, угљеника и других гасова. Она настаје на металним деловима који су приликом технолошког процеса изложени дејству гасова на високим температурама. Продукти гасне корозије су сулфиди, хлориди, оксиди и друга хемијска једињења.

Гасна корозија се може објаснити на примеру оксидације метала у присуству кисеоника.

Овај процес се састоји из следећих поступака:

- пренос кисеоника до површине метала,
- адсорпција кисеоника на површини метала,
- стварање оксида и
- одвођење продукта корозије из реакционе зоне.

На брзину хемијске корозије утичу следећи фактори:

- утицај хемијског састава и структуре метала

Хемијски састав битно утиче на својства продукта корозије. Отпорност челика се повећава легирањем са хромом, алуминијумом и силицијумом. Такође и структура метала значајно утиче на на брзину корозије. Једнофазне легуре су постојаније од двофазних.

- утицај састава гасне смеше

На процес гасне корозије знатно утиче и састав гасне смеше. На повишеним температурама метали реагују са кисеоником, угљен – диоксидом, воденом паром и сумпор – водоником.

- утицај парцијалног притиска

Брзина оксидације расте са повећањем парцијалног притиска кисеоника, а потом знатно опада и одржава се на одређениј ниској вредности када се постигне одређена концентрација кисеоника.

- утицај температуре

Ниска температура може потпуно да спречи одвијање хемијске корозије. Повећањем температуре повећава се и брзина хемијске реакције, што је приказано једначином Аренијуса:

$$K = k \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2.10)$$

Где су:

K – константна брзина реакције;

E_a – енергија активације;

T апсолутна температура;

R – општа гасна корозија;

k – константа

- утицај продукта корозије

Продукти корозије могу знатно смањити хемијску корозију уколико су испуњени следећи услови:

- продукти корозије не смеју се растварати, разграђавати и реаговати са металом или средином у којој су настали,
- продукти корозије треба добро да приањају за површину метала,
- потребно је да коефицијент термичке дилатације метала и продукта корозије буде подједнак и
- продукт корозије мора бити компактан.

- утицај механичких напрезања и деформације у металу

Напрезања и деформације у металу се јављају при ударима, употреби предмета, променљивом оптерећењу и другим механичким оптерећењима којима се предмет излаже приликом рада.

3. Облици корозије према облику разарања метала

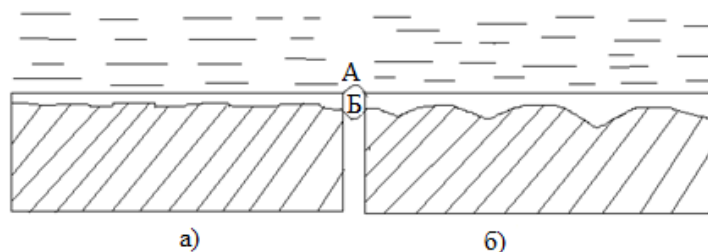
Према облику разарања метала разликује се следећи облици корозије:

- општа,
- локална,
- селективна,
- интеркристална,
- корозија у зазорима,
- напонска,
- ерозиона,
- водонична и
- контактна корозија.

3.1 Општа корозија

До опште корозије долази у случајевима када је читава површина метала захваћена корозионим процесима. При општој корозији долази до замене анодних и катодних места, услед чега је разарање метала приближно једнако по читавој површини метала. Разарање може бити равномерно и неравномерно (слика 7).

Равномерно разарање се одиграва паралелно са површином метала, међутим, посматрано микроскопски, површина метала је хрпава тако да разарање није равномерно.



Слика 7: Шематски приказ равномерне а) и неравномерне б) корозије; А – Површина метала пре корозионог напада, Б – Површина метала након корозионог напада [1]

Општа корозија се јавља код метала и легура са малим садржајем легирајућих елемената, где елементи имају приближно исти потенцијал у електролиту у који су уроњени.

Овај облик корозије је најмање опасан, јер омогућава лако праћење и предвиђање века трајања конструкција.

При општој корозији нагризање може да буде брзо и споро.

Брзина опште корозије се најчешће прати следећим методама:

- визуелно,
- мерење губитка масе (g/m^2h),
- мерење дебљине узорка (mm/god).

Према брзини развијања опште корозије, метали се деле у следеће групе:

- метали чија брзина корозије не прелази $0,15 mm/god$,
- метали чија се брзина креће од $0,15$ до $1,3 mm/god$ и
- метали чија је брзина корозије већа од $1,5 mm/god$.

Примери опште корозије су: атмосферско рђање челика, гасна корозија, пантинирање Cu и легуре Cu , Ni , Ag на отвореном простору итд. На слици 8 приказан је изглед опште корозије.



Слика 8: Изглед опште корозије [9]

3.2. Локална корозија

При локалној корозији разарању су подлежни само одређени делови површине материјала. Настаје при образовању одвојених корозионих спрегова на површини метала, а могу се препознати по одвојеним анодним и катодним реакцијама. Код ове врсте корозије оксидација метала тече на једном, редукција на другом, а стварање продуката корозије на трећем месту, због чега продукти не штите метал од даље корозије.

Код локалне корозије анодна површина је знатно мања од катодне, па је губитак масе мали али је корозија доста опасна.

Главни узрок одвијања локалне корозије је неједнака концентрација кисеоника и присуство племенитијих елемената на површини метала.

Локална корозија може бити ограничена на веома малим и на већим површинама метала. Корозија која је локализована на површини приближно кружног пресека се назива **тачкаста корозија**.

Тачкаста корозија напада само поједине делове одређене површине метала, и образује мале јамице на површини (слика 9).

На отпорност метала према тачкастој корозији утичу начин обраде површине, стање површине метала и присуство активатора корозије.

Метали који су склони тачкастој корозији су алуминијумске легуре и нерђајући челици а може је јавити и код бакра и његовим легурама у слаткој води.

Као резултат разарања метала при тачкастој корозији јавља се облик корозије који се назива **питинг корозија**. Питинг корозија има облик полулоптастих рупица, чији је пречник мањи од дубине. Најчешће се јавља у порама и пукотинама катодних превлака.

Питинг корозију је веома тешко открити, јер су рупице, које настају на површини, прекривене слојем корозионих продуката који не штите метал од корозије. Зато овај облик корозије представља велику опасност, а најлакше се може открити на попречном пресеку.



Слика 9: Различити облици јамица на попречном пресеку [10]

Питинг корозија се најчешће јавља на алуминијуму, бакру, гвожђу и њиховим легурама када се налазе у морској води.

3.3. Селективна корозија

Селективна корозија је редак облик корозије, при којој је нападнут један елемент металне легуре, при чему долази до промене структуре. У растворима сумпорне и хлороводоничне киселине селективну корозију узрокују карбиди у челику, графит у сивом ливеном гвожђу и интерметално једињење CuAl_2 . Такође, селективна корозија се јавља и код сивог лива у води и земљи, и код месинга у разблаженим киселинама (табела 3.1).

Селективна корозија је опасан облик јер претвара чврст метал у слаб и крт, и нема већих промена у димензији па ју је веома тешко приметити (слика 10). На слици 11 приказано је растварање гвожђа при селективној корозији.



Слика 10: Шематски приказ селективне корозије [11]



Слика 11: Растварање Fe при селективној корозији [11]

Табела 3.1. Комбинација легуре и средине када се јавља селективна корозија

Легура	Корозиона средина	Елемент који се раствара
Месинг (Cu-Zn)	Воде, посебно стајаћа и морска вода	Zn (децинкација)
Сиво ливено гвожђе (Fe-C)	Земљиште, морска вода, слабе киселине	Fe (графитизација)
Алуминијумска бронза (Cu-Al)	Киселине које садрже Cl - јоне	Al
Силицијум бронза (Cu-Si)	Паре на високој температури, разне киселине	Si
Калајна бронза (Cu-Sn)	Паре на високој температури	Sn
Cu-Ni легура	Висока температура и вода мале брзине (кондензаторске цеви)	Ni
Средњеугљенични и високоугљенични челици	Оксидујућа атмосфера, H ₂ на високој температури	C (разугљеничен)
Fe-Cr легуре	Оксидујућа атмосфера на високој температури	Cr

3.4. Интеркристална корозија

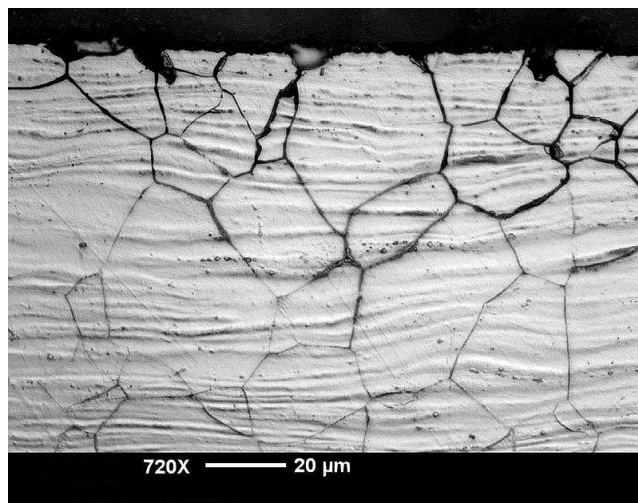
Интеркристална или интергрануларна корозија одвија се дуж границе кристалних зрна у унутрашњости материјала, при чему долази до разарања зрна или кристала (слика12). Настаје као последица разлике потенцијала између ивице зрна и самих зрна због присуства страних материја.

Овај облик корозије је најопаснији, јер не оставља видљиве трагове на површини материјала. Интеркристална корозија јавља се у легурама бакра, цинка, хрома, алуминијума, никла и калаја. Легуре бакра са алуминијумом подлежне су интеркристалној корозији због издвајања интерметалних једињења. На слици 13 приказана је појава интеркристалне корозије код CrNi челика.

Последица интеркристалне корозије је лом, а може доћи чак и до распада материјала у зрна.

Смањење склоности интеркристалне корозије постиже се:

- жарењем (1050 до 1100°C, 10 до 40 мин.) при чему се Cr_{23}C_6 раствара,
- стабилизацијом карбидотворним металима: Ti, Nb, Ta. На тај начин се између зрна излучује TiC, NbC, TaC а не карбиди хрома и
- снижавањем удела C испод 0,03% што онемогућује излучивање карбида.



Слика 12: Шематски приказ интеркристалне корозије [12]



Слика 13: Појава интеркристалне корозије по границама зрна легираног CrNi челика [12]

3.5. Корозија у зазорима

Корозија у зазорима настаје на месту спајања два дела који могу бити истих или различитих материјала или код незадовољавајућег заваривања (слика 14).

Корозија у зазорима је облик локалне корозије, сличан тачкастој, само што анодно место није у јамицама, већ у зазорима.

У зазоре врло споро или никако не доспева кисеоник, па је отежано одвођење јона метала из зазора, због чега површина метала у зазору постаје анодна у односу на површину око зазора.



Слика 14: Пример корозије у зазорима [12]

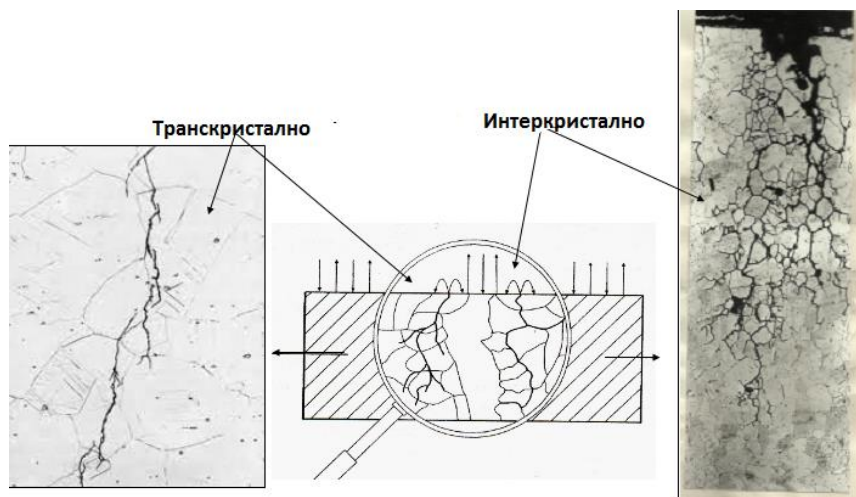
На корозију у зазорима највише су осетљиви нерђајући челици и легуре алуминијума, јер је појава њиховог пасивног стања условљена присуством кисеоника. У растворима хлорида најинтезивније је разарање метала у зазорима.

3.6. Напонска корозија

Напонска корозија настаје у условима истовременог деловања затезног напрезања и корозионе средине. Најчешће се сусреће у хемијској индустрији, на металним конструкцијама, апаратима и машинама итд. Напрезања настају при дејству унутрашњих и спољашњих затезних сила које су последица заваривања, механичке или термичке обраде.

Може се јавити код скоро свих метала и легура, што зависи од њиховог састава, структуре, термичке и површинске обраде, начина израде и карактеристика средине у којима се легуре и метали примењују.

Напонска корозија узрокује појаву пукотина и доводи до лома метала. Почетак пукотине је у жаришту тачкасте корозије, а ширење тече интеркристално или транскристално (слика 15).



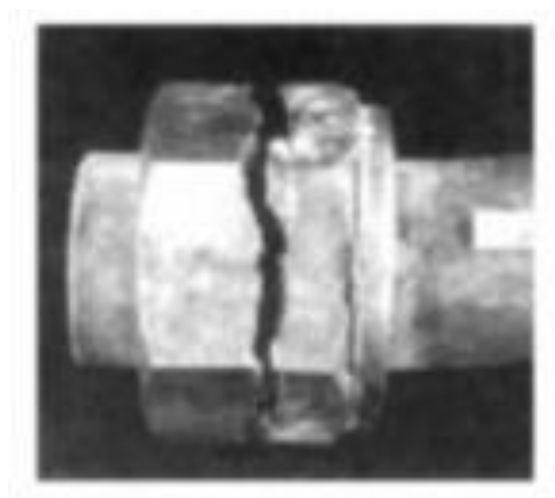
Слика 15: Простирање прсLINE при напонској корозији [13]

Напонску корозију могу да проузрокују разна механичка деловања као што су притисак, трење и вибрације. Уколико је дејство притиска довело до напонске корозије онда се она назива *стрес корозија*. Притисак може доћи од споља али и од унутрашњих напрезања у металу која могу настати при хладној обради или услед неједнаке температуре при термичкој обради. Стрес корозија се може јавити код скоро свих метала, а класичан пример стрес корозије је сезонско пуцање месинга.

Корозиони замор је облик напонске корозије који се јавља при истовременом дејству променљивих затезних сила и корозионе средине (слика 16).

Као последица корозионог замора јавља се лом метала, који може бити узрок многих катастрофа. Лом се најчешће одвија транскристално.

Овај облик корозије се најчешће јавља на авионским моторима, лежајевима аутомобилских точкова, осовинама возова итд.



Слика 16: Лом метала услед дејства напонске корозије [14]

3.7. Ерозиона корозија

Ерозиона корозија доводи до повећаног трошења метала које је резултат деловања кретања корозионе средине дуж површине метала. Оштећење метала изазива електролит који се креће великом брзином и суспендоване чврсте честице. Флуид односи продукте корозије услед чега се чист метал излаже корозији.

При ерозионој корозији страдају сви уређаји који служе за провођење флуида, као што су: славине и млазнице, турбине, бродски пропелери, радна кола пумпи итд.

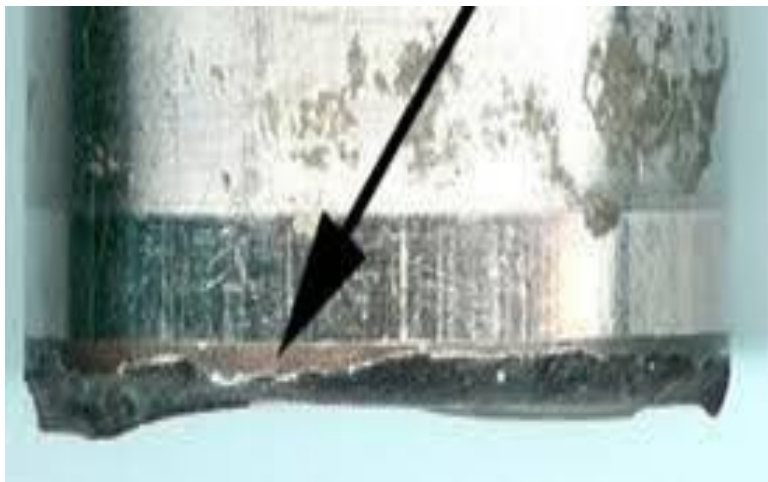
Постоје две посебне врсте ерозионе корозије:

- *Кавитацијска корозија* јавља се при брзом кретању метала у електролиту, када је притисак електролиту толико смањен да проузрокује појаву мехурова у течном слоју на површини метала, а затим се притисак у мехуровима повећава и долази до њиховог пуцања и оштећења површине метала. На слици 17 дат је пример кавитационе корозије



Слика 17: Пример кавитационе корозије [7]

- „Fretting“ корозија је други облик ерозионе корозије, која се јавља при смицању. Оштећења настају због вибрација између кородирајућег и другог метала у контакту. Код овог облика корозије абразија убрзава деловање корозије јер повећава храпавост, а трењем се скидају продукти корозије. На слици 18 приказана је појава „fretting“ корозије.



Слика 18: Пример „fretting“ корозије [7]

Начини спречавања ерозионе корозије:

- смањити вибрације – ерозиона корозија је директно везана са брзином и вибрацијама па је редукција истих онда прави избор. Вибрације је могуће смањити спречавањем наглих измена тока флуида и осигуравањем ефективне проточности у цевима и опреми, смањивањем или уклањањем препрека протока флуида, употребом равних аеродинамичких и хидродинамичких површина и избегавањем грубих површина,
- користити отпорније метале – отпорност према ерозионој корозији имају: бакар, месинг, алуминијумски месинг, угљенични челик,
- смањити количину чврстих честица у флуиду – то се може постићи коришћењем филтера,
- спречити загађење,
- користити корозијске инхибиторе,
- користити отпорне премазе и облоге и
- користити катодну заштиту.

3.8. Водонична корозија

Водоничну корозију узрокују молекулски водоник (H_2), зато се ова корозија јавља на постројењима за хидрирање нафтних деривата, за синтезу амонијака, постројења за галаванизацију, за електролизу воде итд.

Корозију изазивају атоми водоника, који због малог пречника лако улазе у унутрашњост метала. Процес продирања водоника састоји се из неколико фаза: долазак молекула H_2 до метала, адсорпција водоника на површини метала, распадање молекула на атоме H , дифузија атома H у унутрашњости метала и поновно спајање атома H у молекул H_2 .

Молекула H_2 има већу запремину од атома H и зато ствара напрезање у металу.

Оштећења која настају при водоничној корозији су:

- *Водонични пликови (слика 19)*

Атом H дифундује ка грешкама у структури и укључцима, након чега долази до спајања

$H + H \rightarrow H_2$. Молекули H_2 проширују материјал и стварају пликове. Јавља се у легурама ниже чврстоће као што су челици, легуре алуминијума, легуре бабра.



Слика 19: Водонични пликови [15]

- *Водонична крост*

Водонична крост се јавља у облику пластичне деформације легура које су у контакту са водоником. Изазвана је дифузијом насетног водоника у метал. При водоничној крости смањује се пластичност материјала, односно повећава се крост.

- *Декарбонизација*

На температурама изнад $200^\circ C$ атоми водоника ступају у реакцију са карбидима гвожђа:



Разликује се површинска и унутрашња декарбонизација. Површинска декарбонизација настаје услед миграције угљеника према спољној површини метала, где реагује са водоником, а унутрашња због реакције угљеника и атомског водоника који је дифундовао у челик, уз образовање метана на граници зрна.

3.9. Контактна корозија

Појачана корозија једног метала при контакту са другим металима назива се контактна корозија. При контакту два метала, метал који има негативнији електродни потенцијал ће кородирати, док племенитији метал тиме бити заштићен и понашаће се као катода.

Контактна корозија се јавља код опреме од разнородних метала, када је у контакту са електролитом или кондензованом воденом паром. Један метал постаје анода и кородира брзином која је већа од оне брзине којом би иначе кородирао да није спојен у корозиони спрег, а други постаје катода и кородира мањом брзином него да није спојен у корозиони спрег (слика 20).

Овај облик корозије најчешће је јавља код лимова спојених закивком од других метала, конструкција спојених заваривањем са електродом чији се потенцијал разликује од потенцијала метала који се спаја, у аутомобилима, грађевинама итд.



Слика 20: Пример контактне корозије; угљенични челик – анода, нерђајући челик – катода [17]

Контактна корозија се може јавити уколико:

- електролит је у контакту са оба метала. Електролит може бити вода у којој су уроњени метали, кондензована водена пара, влажна земља итд.,
- постоји довољна разлика потенцијала између два метала и
- својство катодних реакција се одвија на племенитијем металу.

Брзина контактне корозије зависи од следећих фактора:

- разлике потенцијала,
- отпорности електролита и
- величине анодне и катодне површине.

Утицај разлике потенцијала

Може се рећи да уколико је већа разлика потенцијала катодне и анодне полуреакције онда је и брзина контактне корозије већа. У случају да је на некој конструкцији или опреми неопходна комбинација различитих метала, који ће бити у додиру са електролитом, онда се мора избегавати контакт метала са великом разликом потенцијала.

Метали који се могу наћи у међусобном контакту, а да не изазову већу опасност, приказани су у табели 3.2.

Табела 3.2. Расподела метала по групама

Групе				
I	II	III	IV	V
Магнезијум	Алуминијум Цинк Кадмијум	Гвожђе Угљенични челици Олово, Калај	Никал, Хром Нерђајући челици	Злато Сребро Бакар Месинг

На овој табели је приказано да метали из две групе могу бити у контакту, онда метал из наредне групе појачава корозију метала из претходне групе.

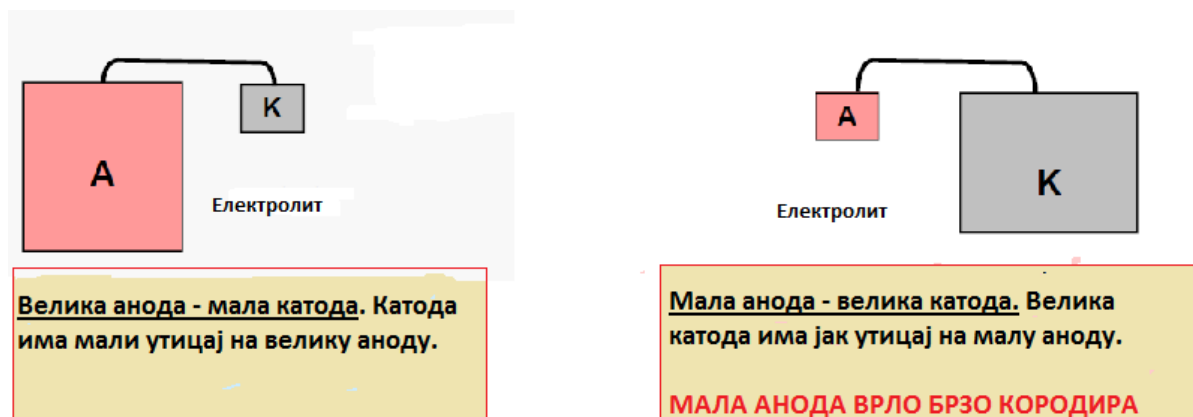
Утицај отпорности електролита

Брзина контактне корозије зависи и од проводљивости електролита и метала, тј. од отпорности струјног кола. Проводљив електролит убрзава укупну корозију аноде, међутим са друге стране, уколико је проводљивост мала, корозија се ограничава само на узак део око споја са катодом.

Утицај односа анодне и катодне површине

Однос анодне и катодне површине има велики утицај на брзину корозионог разарања мање племенитог метала.

Корозионо разарање је веће ако је анодна површина знатно мања од катодне (слика 21). Према томе, треба омогућити да површина аноде буде далеко већа од површине катоде.



Слика 21: Утицај величине аноде и катоде на контактну корозију

4. Заштита метала од корозије

Постоје пет начина заштите метала од корозије:

1. промена састава метала,
2. рационално конструисање,
3. промена потенцијала метала (електрохемијска заштита),
4. заштитне превлаке и
5. обрада корозионе средине.

4.1. Заштита променом састава метала

Заштита метала од корозије променом састава метала подразумева: легирање, рафинацију и топлотну обраду.

4.1.1. Легирање

Легирање се изводи ради побољшања механичких и физичких својстава и повећања корозионе постојаности метала. Са аспекта корозије, легирање може бити повољно и неповољно.

Повољно легирање је само у случају када легирајућа компонента повећава термодинамичку стабилност метала или успорава анодну, односно катодну реакцију при одвијању корозионих процеса у електролиту. Примери повољног легирања:

- легирање челика са Ni, Cr;
- легирање Zr, Mg са Hg, Pb, Mn чиме се успорава катодно издвајање водоника.

Легирање је неповољно ако је разлог легирања побољшање само механичких својстава метала, као што је случај са дуралуминијумом. Код дуралуминијума, алуминијум се очвршћује са 3 до 5% бакра, али му се тада погоршавају корозионе карактеристике.

У великом броју случаја, при легирању важи *Таманово правило* према коме се корозионо понашање скоковито побољшава када однос броја атома основног и легирајућег метала пређе вредност $1/8$, $2/8$, $3/8$ и $4/8$. То пре свега важи код легура које имају у свом саставу метале различите племенитости, као што су: Cu–Au, Cu–Pd, Ag–Au.

4.1.2. Рафинација

Рафинација је процес супротан легирању, а састоји се у уклањању одређених метала из легуре. А тиме се уклањају катодни укључци односно смањује се активна површина катоде, и чистији метал се лакше пасивира.

Типичан пример, рафинирани алуминијум чистоће 99,99% је више склон пасивирању од алуминијума 99,5% чистоће, а разлог томе је то што је при рафинацији уклоњено гвожђе, које је врло активно као катода корозионог спрега.

4.1.3. Топлотна обрада

Топлотном обрадом, односно хлађењем и загревањем метала, по потреби се врши пластична деформација и мењају физичко – механичке карактеристике материјала променом структуре и хемијског састава. То може, као и код легирања, да повољно или неповољно утичне на корозиону стабилност.

Каљањем се може добити хомогенија легура са мањим бројем катодних укључака. Пример је каљени дуралуминијум који има хомогенију структуру и хемијски је постојанији од жареног алуминијума.

Код неких метала након топлотне обраде долази до излучивања елемената по границама зрна што доводи до интеркриталне корозије, или појаве унутрашњих напрезања, што узрокује напонску корозију.

4.2. Рационално конструисање

Рационално конструисање је мера заштите од корозије која се врши у фази пројектовања, односно конструисања.

Рационалним конструисањем се може избећи:

- задржавање влаге на појединим елементима конструкције,
- нагомилавање електролита на појединим деловима опреме или конструкције и
- различито загревање појединих делова метала у електролитима.

Рационално конструисање обухвата:

- а) избор конструкционих материјала;
- б) утицај облика и положаја елемената у конструкцији;
- в) избор технологије израде;
- г) избор начина спајања.

4.2.1. Избор конструкционог материјала

Критеријуми за избор конструкционог материјала:

- састав корозионе средине (Sn и Al се користе код амбалажа у прехранбеној индустрији, Zn и Cu се користе у слаткој води, Pb се користи у кадама са сумпорном киселином итд.);
- максимална радна температура;
- очекивани век трајања производа;
- спој са другим металом;
- унутрашња напрезања у конструкцији;
- спољашња механичка напрезања (алуминијум се користи у изради авиона због мале густине, челик има високу чврстоћу и отпорност на вибрације па се користи у изградњи мостова.);
- економски фактор (цена легуре или метала).

Правилан избор метала и легуре одређен је њиховим физичко – хемијским. својствима у условима експлоатације, па се морају узети у обзир корозионе карактеристике.

4.2.2. Утицај облика и положаја елемената у конструкцији

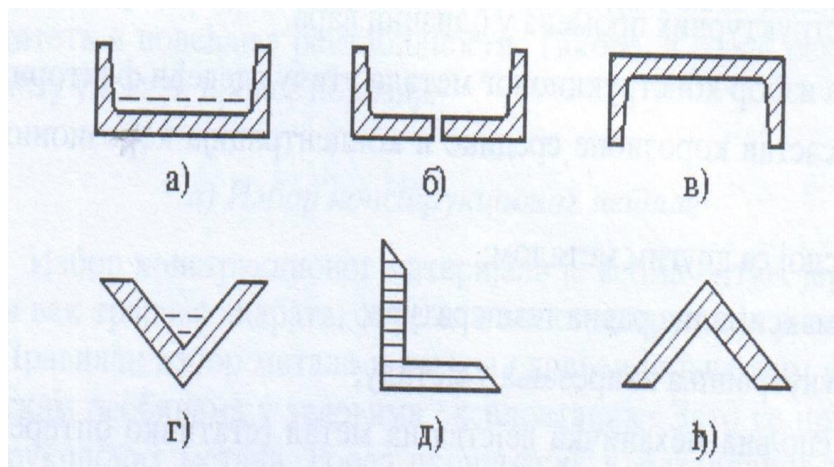
Облик конструкције битно утиче на дужину трајања конструкције. Положај и облик дела уређаја мора да омогући:

- спречавање задржавања влаге, честица соли, прашине и других нечистоћа,
- брзо сушење,
- без оштрих ивица, због којих може доћи до пуцања заштитног слоја,
- да се избегне нагла промена тока флуида и притиска,
- приступачност ради контроле, обнове премаза, чишћења, замена делова...
- једнак распоред температура.

Корозији су мање подложне једноставније конструкције кружног профила. Такви профили равномерно кородирају, једноставнији су за одржавање, најмања је додирна површина са електролитом и омогућују бољу заштиту од корозије.

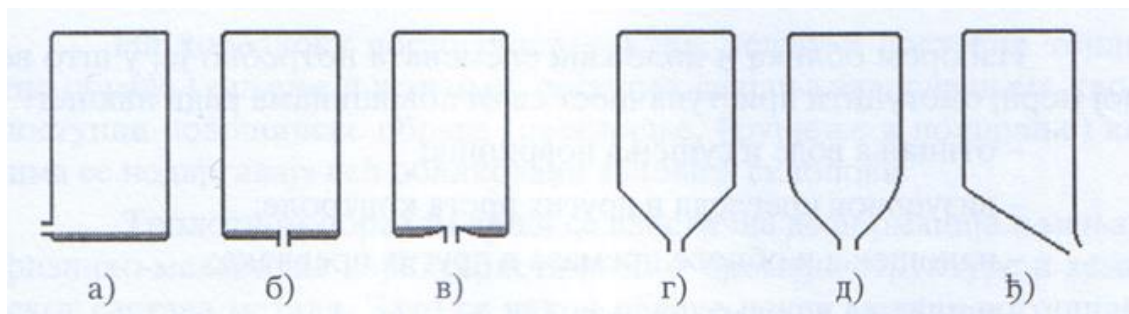
Конструкције се теже одржавају уколико су кутијастог облика, имају пуно шупљина и углова или спојева метал – дрво, метал – текстил итд.

Уколико на некој конструкцији није могуће избећи задржавање воде, онда је потребна израда специјалних отвора или канала за отицање воде, или променити њихов положај (слика 22).



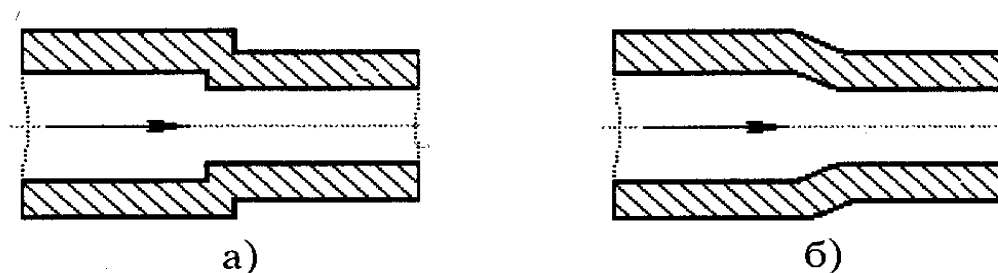
Слика 22: Лоша и добра решења за водоравне челичне носаче; а) и г) су лоша због задржавања воде; б), в), д) и ж) добра решења, након постављања отвора или промене положаја [1]

Код резервоара за агресивне електролите постојаност се побољшава погодним обликовањем унутрашњих површина и положаја вентила за истицање воде (слика 23).



Слика 23: Добра (г, д и ж) и лоша (а, б и в) решења положаја вентила на резервоарима [1]

Приликом спајања цеви, потребно је избегавати нагло смањење пресека цеви јер то доводи до турбуленција и удара на месту налог смањења пресека (слика 24).



Слика 24: Лоша (а) и добара (б) решења при смањењу пресека цеви [1]

4.2.3. Технологија израде

Технологија израде има велики утицај на корозиону постојаност елемената и конструкција. Од одабира технологије израде зависи текстура, структура и стање површине метала. Због тога је потребно одабрати ону технологију израде којом се добијају хомогеније структуре и текстуре производа.

На корозиону постојаност утичу поступци као што су топлотна обрада, ливење, пластична деформација, површинска обрада итд.

Корозија се може смањити уколико се при конструисању избегавају нагле температурске промене и динамичка оптерећења материјала.

4.2.4. Начин спајања

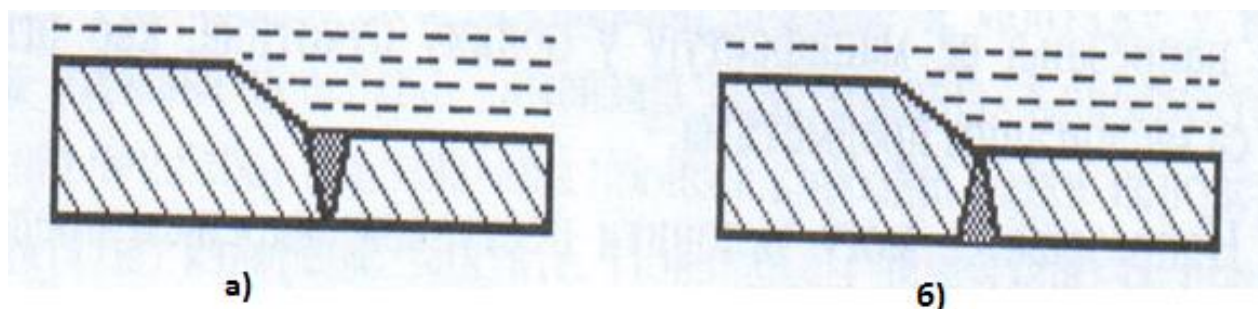
Спајање метала се најчешће врши заваривањем. Заваривање треба извести са електродом која има електропозитивнији потенцијал од метала који се спаја. При таквом заваривању неће доћи до појаве корозије на завареном месту, када је конструкција у додиру са електролитом (слика 25).



Слика 25: Лоше (а) и добро (б) решење спајања метала заваривањем; А – анодни део површине и
К – катодни део површине [1]

Заварена места морају бити што равнија, и мора се водити рачуна да не додје до површинске промене материјала.

Када је у питању V – вар, тањи део вара треба да буде окренут према електролиту (слика 26).

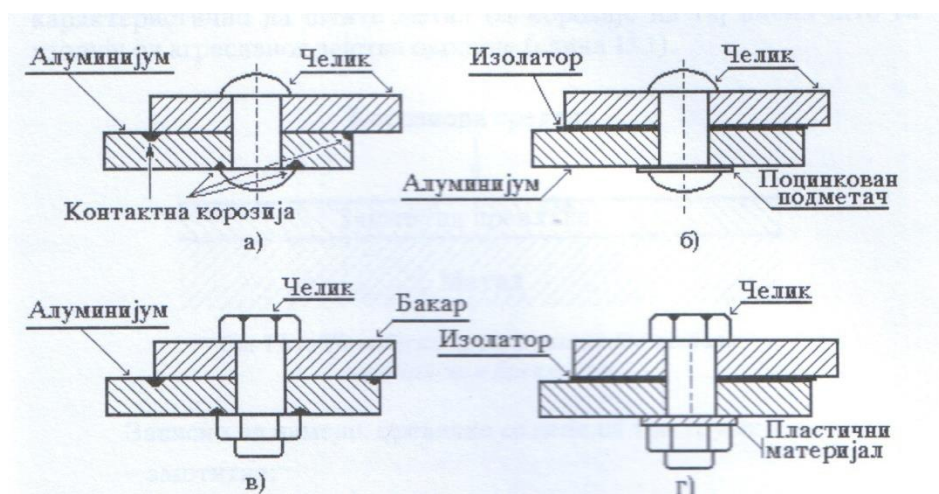


Слика 26: Лоше (а) и добро (б) решење V – вара [1]

Уколико се на некој конструкцији комбинују разни метали који ће бити у контакту са електролитом, у том случају треба избегавати метале који имају велику разлику потенцијала. Међутим, уколико се то не може избећи, онда је потребно бирати катодне метале који имају високу склоност за издвајање водоника или редукцију кисеоника, или анодне који се под истим околностима пасивирају.

Контактна корозија се може избећи уколико се метал изолије премазом или облогом која мора бити од изолационог материјала (слика 27).

Премази и нису толико погодни за коришћење јер изазивају појаву тачкасте корозије. Због тога их је потребно наносити на обе контактне површине.



Слика 27: Примери контактне корозије (а и б) и њено спречавање постављањем изолационог материјала (в и г) [1]

4.3. Електрохемијска заштита

Темеље електрохемијске заштите први је поставио Деви (Humphry Davy), који је употребио цинк траке које су спојене бакром, као заштиту од корозије бакрених облога на бродовима у морској води. Данас се електрохемијска заштита користи као заштита металних конструкција које нису лако приступачне за одржавање, а које су у контакту са електролитом, као што су: слатка и морска вода, влажна земља, разни раствори и итд.

За примену електрохемијске заштите морају бити испуњени следећи услови:

- око површине металне конструкције мора постојати средина која има јонску електричну проводљивост, као што је влажно земљиште, течност и слично,
- конфигурација штићене конструкције треба да буде што једноставнија, јер сложен облик конструкције не обезбеђује добру расподелу струја,
- продукти електрохемијских процеса не смеју корозионо деловати на метал и
- потрошња једносмерне струје за заштиту од корозије не сме бити велика.

У зависности од начина поларизације електрохемијска заштита метала може бити анодна и катодна.

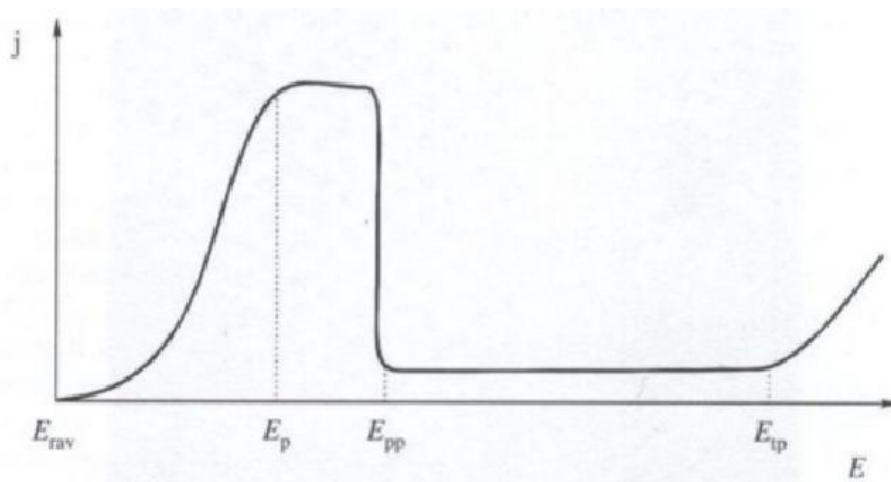
4.3.1. Анодна заштита

Анодна заштита металних конструкција заснива се на анодној поларизацији при чему долази до пасивизације.

Анодна заштита метала остварује се на два начина:

1. спајањем са позитивним полом једносмерне струје и
2. спајањем са електропозитивнијим металом.

Везивањем металне конструкције за позитиван пол једносмерне струје, метал може да се преведе из активног стања у пасивно или транспасивно стање зависно од анодне поларизације. У циљу реализације анодне заштите метала најважније је одредити област потенцијала у којој се метал налази у пасивном стању и преко спољнег извора једносмерне струје, метал одржава у области пасивног стања. Слика 28 приказује анодну поларизацију метала са јасно видљивим подручјем пасивности метала.



Слика 28: Анодна поларизациона крива; j – густина струје, $E_{гав}$ – равнотежни потенцијал, E_p – потенцијал почетка пасивирања, E_{pp} – потенцијал потпуног пасивирања, E_{tp} – потенцијал транспасивирања [1]

Анодна заштита се може остварити и везивањем металне конструкције која се заштићује за електропозитивнији метал. Метал помоћу којег се остварује заштита назива се *катодни протектор*. Улога катодног протектора је да штићени метал преведе у пасивно стање. Као катодни потектори за челик користе се титан, паладијум, платина, сребро и бакар.

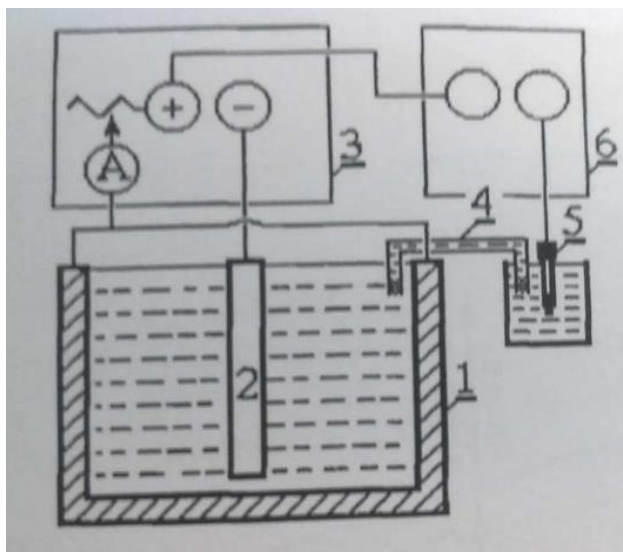
Опрема за анодну заштиту састоји се из:

- потенциостата;
- инструмента за мерење потенцијала (волтметар);
- катоде;
- референтне електроде.

Потенциостат спаја у струјном колу објекат који се штити и катоду.

Катода се израђује од метала који је постојан у корозионој средини у којој се остварује анодна заштита.

Потенцијал се мери према *референтној електроди* која може бити метална, каломелова, сребро/сребро – хлоридна, сулфатна итд. Слика 29 приказује анодну заштиту спољним извором струје.



Слика 29: Шематски приказ анодне заштите спољним извором струје:

1—опрема која се штити, 2—катода, 3—потенциостат,

4—електролитски мост,

5—референтна електрода, 6— волтметар [1]

Анодном заштитом се штите угљенични челици у растворима соли на бази нитрата и сулфата, челици у алкалним растворима, нерђајући хромни и хром – никал челици у контакту са фосфорном и сумпорном киселином и нерђајући челици у сумпорној и азотној киселини.

4.3.2. Катодна заштита

Катодна заштита је један од најзначајнијих метода заштите од корозије у електролитима. Примењује се за заштиту металних конструкција у земљи, језерима, рекама и морима.

Катодна заштита се заснива на успоравању корозије катодном поларизацијом метала, тј. помаком електрохемијског потенцијала метала према негативном смеру.

Катодна заштита може да се изведе на два начина:

- заштита помоћу спољнег извора једносмерне струје и
- анодна протекторна заштита

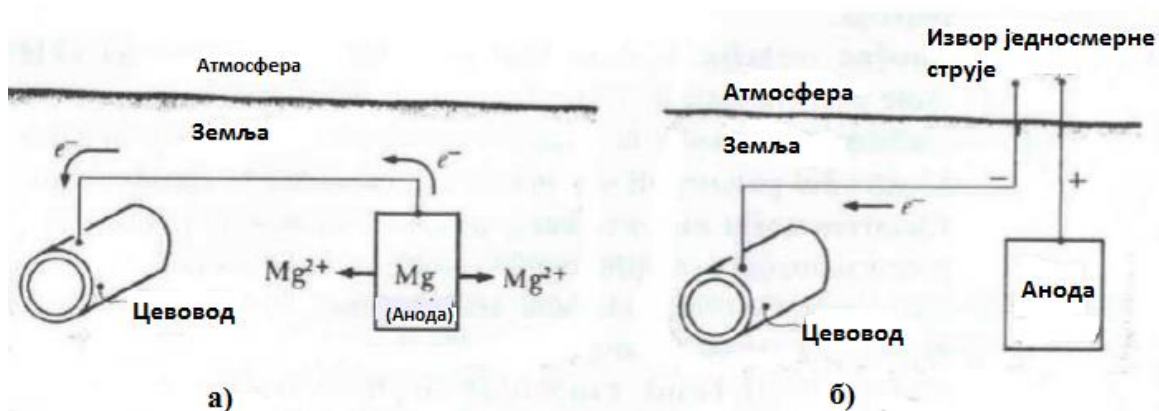
Код заштите помоћу спољнег извора струје метал се споји са негативним полом извора једносмерне струје, а са позитивним полом тзв. помоћна анода.

Анодна протекторна заштита подразумева да се метал споји са мање племенитим металом, при чему настаје галвански спрег у којем је заштићени предмет катода, а мање племенити метал „жртвована“ анода.

Протекторна заштита се не користи у следећим случајевима:

- уколико је мала разлика потенцијала између „жртвоване“ аноде и метала који се заштићује,
- уколико је јако негативан потенцијал метала који се штити и
- ако је специфични отпор тла већи од $4000\Omega\text{cm}$.

На слици 30 је дат шематски приказ катодне заштите подземних цевовода.



Слика 30: Шематски приказ катодне заштите подземних цевовода:

- а) протекторном заштитом са анодом од магнетијума,
 б) коришћењем спољног извора једносмерне струје [14]

Опрема за катодну заштиту се састоји из:

- извора једносмерне струје,
- аноде,
- електричних водова,
- мерног стуба и
- референтне електроде.

Као *извор једносмерне струје* највише се користе исправљачи који се напајају из мреже наизменичне струје. Они се постављају у металне ормане који их штите од прашине, валге и атмосферског електрицитета. Поред исправљача, користе се и генератори једносмерне струје. Напон генератора се остварује помоћу мотора са унутрашњим сагоревањем, природног гаса или ветра. Они се користе уколико на теренима нема електричне мреже.

Аноде омогућују да се оствари коло заштитне струје. Постављају се на одређеној удаљености од конструкције и везују се за позитиван пол извора једносмерне струје. Аноде се могу поделити на растворене и нерастворене. Растворене се израђују од гвожђа, а нерастворене од графита, платине и платинираног титана.

Електрични водови повезују објекат који се штити са негативним, а аноду са позитивним полом извора једносмерне струје.

Мерни стуб се састоји од контролног – мерног уређаја за контролу величине заданог заштитног потенцијала. Они се постављају изнад штићене конструкције и имају два кабла, један који заварен за металну конструкцију, а други је везан за референтну электроду.

Референтна електрода омогућује контролу заштитног потенцијала на заштићеном објекту. Електроду је најбоље постављати уз површину метала, међутим у великом броју случаја то није могуће, па се поставља на површину земље, изнад самог штићеног објекта.

Катодна заштита има широку примену, што је омогућено због следећих предности:

- могућност заштите металних конструкција различите величине, у срединама са различитом отпорношћу,
- висок степен искоришћења струје,
- могућност подешавања заштитне струје и заштитног потенцијала променом напона и
- могућност аутоматизације процеса заштите.

Катодна заштита има и одређене недостатке, као што су:

- високи инвестициони трошкови
- систематска контрола процеса и
- метални објекти који се налазе у ближој околини подлежни су корозији због лутајућих струја.

4.4. Заштитне превлаке

Заштитне превлаке штите метал од корозије тако што га изолују од дејства агресивне околине (слика 31).



Слика 31: Шематски приказ заштите метала заштитном превлаком [1]

Заштитне превлаке могу бити:

- металне,
- неорганске (неметалне) и
- органске.

4.4.1. Припрема површине за заштиту

Припрема површине подразумева уклањање нечистоћа, старих премаза и добијање површине одређеног квалитета.

За уклањање нечистоћа примењују се следећи поступци обраде:

- механички поступци,
- хемијски поступци,
- електрохемијски поступци,
- термички поступци и
- обрада ултразвуком.

А пре наношења превлака проводе се и поступци одмашћивања.

4.4.1.1. Механички поступци

Механички поступци обухватају:

- четкање,
- песарење,
- брушење и полирање,
- обрада у бубњевима.

Четкање је скидање корозијских продуката са површине метала, четкама од металне жице, длаке, фибера или перлона. Металне четке се израђују од месингане или челичне жице или жице од новог сребра, а дебљина жице се креће од 0,05 до 0,5 mm. За машинску обраду користе се четке у облику котура које ротирају на осовини машина за брушење.

Пескарење је обрада којом се уклањају продукти корозије и старе металне и неметалне превлаке, млазом абразива (песка). Код пескарења млаз абразива са компримованим ваздухом се усмерава кроз млазницу на површину метала, при чему млаз отклања нечистоће и равномерно храпави површину, на коју добро приањају органски премаз, превлаке од гуме итд. Као абразив користи се: кварцни песак, силицијум – карбид, шљака, челична сачма. Када се као абразив користи песак, стварају се ситне честице које оштећују опрему и улазе у плућа радника при чему се јавља болест силикоза која је слична туберкулози. Зато се овај поступак изводи на отвореном простору, уз заштиту радника и опреме.

Брушење и полирање подразумева добијање глатких површина на које се касније наносе металне или органске превлаке. Брушење подразумева уклањање удубљења већих од 0,1 mm, док је полирање финија обрада и надовезује се на брушење. Техника се састоји у трењу између предмета и материјала за брушење и полирање док се не добије релативно глатка површина. За брушење и полирање примењују се зрна абразивног материјала различите величине. Материјал за брушење и полирање је: електрокорунд, силицијум – карбид, природни корунд, оксид хрома, оксид гвожђа и бечки креч.

Обрада у бубњевима примењује се за ситне предмете који се накнадно заштићују галванским поступком. Обрада се састоји у међусобном трењу предмета уз присуство абразивног материјала, у бубњу који врши окретање. Као абразив користи се уситњено стакло, кварцни песак, опилци од челика, челичне куглице, струготина од дрвета итд.

4.4.1.2. Хемијски поступци

Хемијски поступци се употребљавају за уклањање продуката корозије, каменца и других нечистоћа. Овај поступак се обавља на два начина, поступком нагризања киселином и декапирање.

Нагризање киселином се најчешће употребљава за обраду црних и обојених метала. При нагризању киселином, истовремено се одвијају два процеса: растварање продуката корозије и растварање метала. Најважнија средства која се користе за нагризање су сумпорна и хлороводонична киселина.

Предности хлороводоничне киселине у односу на сумпорну:

- при нагризању мање се водоника раствара,
- брже нагриза оксиде гвожђа а спорије метал и
- нагризањем се добија светлија површина.

Недостатак хлороводоничне киселине је велика испарљивост услед чега долази до корозије металних конструкција у просторијама за нагризање.

Декатирање је поступак урањања металних предмета у киселину у трајању од неколико десетина секунди, при чему се уклања танак слој оксида и активира се површина метала.

4.4.1.3. Термички поступак

Термички поступак са састоји у уклањању продуката корозије и старих премаза коришћењем кисеоничног и ацетиленског пламена.

Предности овог поступка:

- нема кондензације влаге,
- основни премаз се брже суши, уколико се одмах након чишћења нанесе премазно средство,
- уз чишћење се врши одмашћивање површине.

4.4.1.4. Обрада ултразвуком

Обрада ултразвуком се примењује за уклањање продуката корозије и масноће са површине метала. Обрада се састоји од тога да се од високофреквентног генератора ултразвук шири кроз течност за чишћење према површини предмета на којој ствара привлачне и одбојне силе које поспешују ефекат чишћења.

4.4.1.5. Електрохемијски поступци

Електрохемијски поступци укључују:

- електрохемијско нагризање и
- електрохемијско полирање.

Електрохемијско нагризање је уклањање оксида и других продуката корозије са површине метала, урањањем у електролит, под утицајем једносмерне струје. Примењује се само у специјалним случајевима за обраду предмета од челика. Нагризање може бити анодно и катодно.

Код анодног нагризања се услед растварања метала испод оксидног слоја механички одваја оксид од површине метала:



Добри резултати се постижу код предмета који немају веће избочине или удубљења због равномерније расподеле густине струје.

Код катодног нагризања нагризање се врши у растворима киселина. На металу се при катодном нагризању ослобађа водоник:



Настали водоник механички одстрањује оксиде са површине метала. Код катодног нагризања постоји опасност од водоничне корозије која се може спречити комбиновањем анодног и катодног нагризања.

Електрохемијско полирање је поступак којим се добијају глатке површине, и код којих, за разлику од механичког полирања, не долази до промене металне структуре услед топлоте ослобођене трењем. Метални делови код којих се врши електрохемијско полирање, спојени су као аноде у електролиту одређеног састава и концентрације. Електрохемијско полирање се највише примењује за предмете од алуминијума, бакра, легуре бакра и нерђајућег челика.

4.4.1.6. Одмашћивање

Одмашћивање је поступак уклањања масноћа са површине метала, и неопходно је код припреме површине за квалитетно наношење превлака, како би превлака добро приањала на металну површину.

Одмашћивање може бити хемијско, електрохемијско и ултразвуком.

Хемијско одмашћивање може се обавити алкалним растворима, детерџентима, емулзионим растворима и органским растварачима.

Електрохемијско одмашћивање је завршна операција одмашћивања, и врши се након грубог уклањања масноће органским растварачима или алкалним растворима.

Одмашћивање ултразвуком се врши у купатилу у којем је уграђен ултразвучни вибратор. Вибратор производи таласе који својом снагом одвајају масноћу од површине метала.

4.4.2. Металне превлаке

Металне превлаке се наносе на површину другог метала и имају двоструко дејство. Оне не само што штите метал од корозије већ и мењају карактеристике површине метала, као што су тврдоћа, отпорност, електрична проводљивост, декорација итд. Металне превлаке имају своје предности и недостатке. Предности су те што су отпорне на механичка оштећења, омогућавају високу електричну и топлотну проводљивост и спајање метала лемљењем. Недостаци су то што се тешко поправљају када су оштећене и висока цена.

Металне превлаке могу бити анодног и катодног карактера у односу на супстрат.

Катодне превлаке имају позитивнији електродни потенцијал од електродног потенцијала који се заштићује. То су најчешће превлаке од племенитијих метала као што су Cu и Ni, или од метала који се лако пасивирају као што су Cr и Ti. Основни недостатак катодних превлака је порозност. Оне су у предности над анодним превлакама само када су потпуно непорозне, у противном, оне не пружају заштиту на местима која су оштећена и на местима на којима постоје поре.

Анодне превлаке имају електронегативнији потенцијал од потенцијала основог метала. Оне су поузданије од катодних, јер њихова порозност и оштећења не узрокују корозију основног метала. Анодне превлаке су најчешће превлаке од цинка и кадмијума.

Поступци наношења металних превлака:

- хемијско таложење метала,
- галванска техника (електрохемијско таложење метала и легура),
- метализација врућим поступцима и
- облагање.

4.4.2.1. Хемијско таложење метала

Хемијско таложење метала је процес таложења компактних металних превлака услед узајамног дејства катјона метала и редукционог средства из раствора. Овим поступком се добијају металне превлаке униформне дебљине по површини и легирање метала са неметалима.

Хемијско таложење се највише користи за добијање превлака гвожђа, бакра, никла, сребра, злата, кобалта, платине, паладијума итд.

Као редукционо средство користе се: натријум–борхидрид, натријум–хипофосфит, хидразин и хидразин–боран.

У растворе за хемијско таложење додају се и супстанце посебне намене, као што су лиганди, пуфери, стабилизатори и убрзивачи.

Лиганди утичу на концентрацију слободних катјона и спречавају таложење хидроксида метала. Као лиганди користе се аминокиселине, амонијак и амин, карбонске и дикарбонске киселине.

Као пуфери користе се цитрати, ацетати, оксиацетати, соли млечне киселине итд. Они служе да одржавају скоро константну концентрацију водоничних јона.

Стабилизатори успоравају или онемогућавају саморазлагање раствора и тиме омогућају добијање квалитетних површина. Као стабилизатори користе се соли тешких метала, органска и неорганска једињења сумпора, селена итд.

Убрзивачи доводе до убрзаног таложења превлаке. Користе се растворни флуориди, ћилибарна киселина и сл.

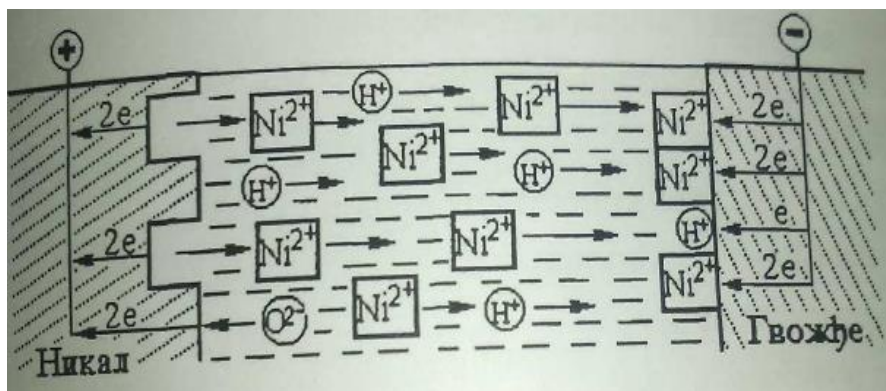
4.4.2.2. Галванска техника

Галванска техника је најраширенији поступак добијања металних превлака. Предности галванске технике је висока економичност, наношење превлака од разних метала и легура, једноставно регулисање процеса и добро приањање превлаке на основни метал. Галванска техника се дели на галваностегију и галванопластику.

Галваностегија је поступак стварања заштитног слоја електрохемијским путем од једног или више метала на површини другог метала.

Галванопластиком се добијају дебеле металне превлаке које се могу употребити након уклањања од подлоге, која може бити метална и неметална.

Галванска техника се састоји у обради металних предмета у електролиту применом електричне струје. Предмети се вешају као катодe за носач који је спојен за негативан пол извора једносмерне струје. За позитиван пол извора струје везује се анода, која може бити растворна и нерастворна. На слици 32 приказано је стварање галванске превлаке никла на гвожђу.



Слика 32: Шематски приказ стварања галванске превлаке никла на гвожђу [1]

На стварање и квалитет металне превлаке утичу следећи фактори:

- састав електролита,
- густина струје,
- концентрација јона метала,
- стање површине катодe,
- мешање електролита,
- температура електролита и
- додаци за промену особине металне превлаке.

За процес галванске технике потребна је следећа опрема:

- каде,
- куке и вешалице
- бубњеви,
- аноде,
- уређај за хлађење и загревање раствора,
- уређаји за мешање и филтрирање електролита,
- држачи за вешање катодних предмета и
- исправљач.

Каде су израђене од материјала који је отпоран према електролиту који се у њима налази. Најчешће су израђене од керамике, стакла, пластичних маса и челика.

Куке и вешалице су држачи који служе за вешање предмета у току наношења галванске превлаке. Куке се користе за предмете већих димензија, а вешалице за предмете малих димензија.

За обраду веће количине различитих ситних предмета користе се специјални апарати који ротирају. Најчешће су то бубњеви. Они су најчешће шестоугаоног облика, дужине 75cm и унутрашњег пречника 35cm. У бубњевима се могу обрађивати предмети масе до 450g и запремине до 400cm³.

Аноде утичу на расподелу густине струје по површини катоде а тиме и на униформност дебљине превлаке. Оне могу да буду растворне и нерастворне. А најчешће се употребљавају растворне. Растворне аноде се производе: ливењем, пресовањем, ваљењем и електролитичким таложењем.

Загревање и хлађење раствора врши се са измењивачем топлоте. За загревање се користе водена пара, електрична енергија и гас, врела вода, а за хлађење хладна текућа вода.

Уређаји за мешање служе да спрече локалне промене у концентрацији састојка раствора и да се изједначи температура у целом раствору. Најједноставнији начин мешања је мешање компримованим ваздухом ниског притиска. Филтриери служе да спрече појаву муља у раствору. Као филтриери се највише користе памучне и синтетичке тканине.

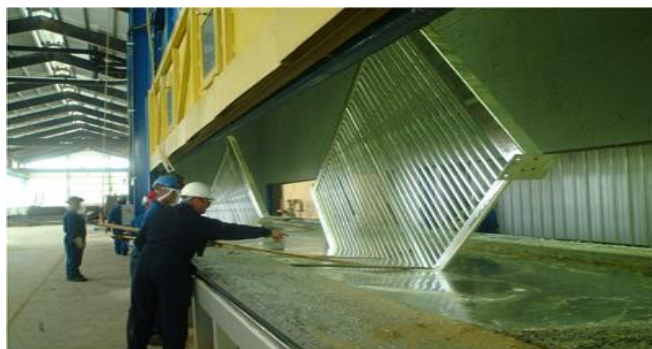
За стварање галванске превлаке потребна је једносмерна струја малог напона од 1 до 25 V и јачине до неколико хиљада ампера. Да би се добила жељена струја примењују се исправљачи од силицијума, чији је степен искоришћења електричне струје око 99,5%.

4.4.2.3. Метализација

Метализацијом се добијају металне превлаке следећим путем:

- потапањем предмета у растоп метала и
- прскањем предмета растопом метала.

Потапање предмета у растоп метала (слика 33) је поступак који се користи за наношење дебелих превлака, само оних метала који имају ниску тачку топљења, као што су: Zn - 419°C, Sn - 232°C и Pb - 327°C.

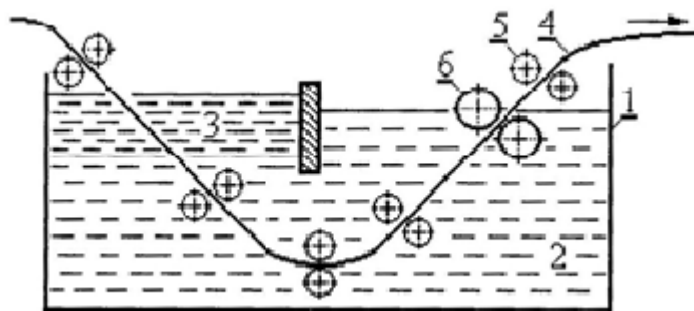


Слика 33: Потапање предмета у растоп метала [16]

Поступак потапања у растоп метала најчешће се користи у добијању дебелих превлака цинка на челику. Око 60% челика је заштићено на овај начин од атмосферске корозије.

Поступак се доста користи за заштиту жица, лимова, вијака, ланаца, арматура за хладну и топлу воду итд.

Да би се добиле добре превлаке, растоп цинка треба да има температуру од 480°C , и да време задржавања предмета у растопу буде око 2 минута. Добијене превлаке имају дебљину око 50 микрометара. Поступак провлачења предмета кроз растоп цинка приказано је на слици 34.



Слика 34: Шема апаратуре за наношење превлака цинка; 1 – када, 2 – растоп цинка, 3 – топио, 4 – лим-трака, 5 – усмеривачи лима, 6 – ваљак. [1]

Прскање предмета растопом метала је поступак који се састоји у распршивању растопљеног метала помоћу компримованог ваздуха по површини коју треба заштитити. Растопљен метал напушта пиштољ у облику млаза врло ситних честица. Најбољи резултат при метализацији се добија када се пиштољ налази на удаљености од око 100 mm од подлоге. На слици 35 приказан је пиштољ за распршивање растопљеног метала.



Слика 35: Приказ пиштоља за метализацију [18]

Предности поступка прскања растопом метала:

- стварање превлака на неметалима,
- заштита великих конструкција,
- рад на терену,
- једноставан начин рада и
- регулисање дебљине превлаке.

Међутим, овај поступак има и неколико недостатака:

- велики губици при прскању мрежастих предмета,
- велика порозност код танких превлака,
- претходно је потребна обрада пескарењем и
- веза површине предмета и превлаке није увек довољно јака.

4.4.2.4. Облагање

Облагање је поступак механичког покривања једног материјала другим, првенствено обојених метала црним или јефтинијим и мање ретким. Сврха облагања је заштита од корозије и да се промене неке карактеристике метала који се облаже.

Према начину на који се постиже притисак разликује се:

- обично облагање и
- експлозионо облагање

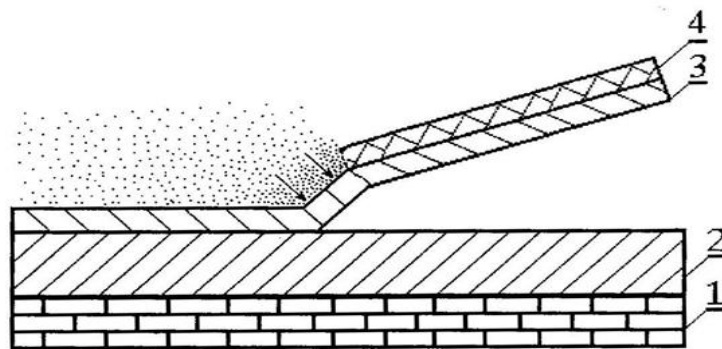
Обично облагање се се највише примењује код полупроизвода, као што су: шице, лимови, цеви, профили, плоче, траке, фолије и сл. Добијене превлаке имају дебљину од 0,05 до 10 *mm*. Лимови се облажу једнострано и двострано, с тим што при једностраном облагању облога чини 30% од укупне масе.

Поступак облагања се састоји у томе да се облога и основни метал добро очисте, затим повежу у пакет, унесу у пећ и загреју до одређене температуре. Загрејани пакет се провлачи између два ваљка, где под притиском долази до заваривања метала.

Главна карактеристика овог поступка јесте да се метали не могу физички одвојити један од другог, и да добијена превлака представља непорозан и хомоген слој.

Експлозионо облагање врши се ударним деловањем изазваним детонацијом слоја прашкастог или пластичног бризантног експлозива нанетог на лим облоге, који је смештен на металну облогу. Експлозијом се добијају једнослојне и вишеслојне металне конструкције неограничених површина. Најчешће се облажу плоче, цеви, разне посуде за процесну индустрију.

Експлозионим облагањем добијају се материјали отпорни на корозију и на врло висока термичка напрезања са високом специфичном чврстоћом. На слици 36 приказано је спајање метала експлозијом.



Слика 36: Шематски приказ спајања метала експлозијом; 1 – полога, 2 – језгро, 3 – облога, 4 – експлозивна материја [1]

4.4.3. Неорганске неметалне превлаке

Неорганске неметалне превлаке представљају слој неког хемијског једињења на површини метала, који настаје реакцијом метала са околином, природним путем који је спонтан, или механичким путем. По хемијском саставу једнаке су продуктима корозије.

Превлаке се добијају тако што се чиста површина метала урања у реагенс и држи веома кратко на повишеним температурама, или се реагенс прска по површини метала.

Осим што служе за заштиту од корозије, ове превлаке се користе и у декоративне сврхе, а најчешће као подлога за наношење других превлака, као што су уље и органске боје, у том погледу најбоља својства показале су фосфатне и оксидне превлаке.

По правилу, неорганске неметалне превлаке су порозне и танке и служе да кратак временски период, штите метал од корозије, док се на њих не нанесе следећа превлака.

4.4.3.1. Оксидне превлаке на челику

Оксиди гвожђа који природно настају у процесу корозије, слабо приањају за површину, и веома су хигроскопни и порозни, тако да пружају слабу заштиту од корозије. Међутим, оксиди гвожђа могу се добити и вештачким путем, при чему су веће дебљине а мање порозности, па пружају мало бољу заштиту од корозије. Али се ове превлаке више користе у декоративне сврхе, него у заштитне сврхе.

Најшири поступак добијања ових превлака је хемијски поступак, познат под називом *брунирање*. Добијена превлака се састоји од фери и фероксида. Оксидни слој се до површине метала састоји од FeO , међуслој од Fe_2O_3 , а спољни слој од Fe_3O_4 . Брунирањем се могу добити превлаке црне, зелене и смеђе превлаке, чија је дебљина $2\ \mu\text{m}$. Црне превлаке садрже највише Fe_3O_4 .

Брунирањем се спречава рефлексија светлости, зато се највише користи за обраду површина артиљеријског и стрељачког наоружања ради бољег нишањења и прикривања положаја. Користе се и у обради ручног алата, ради декорације и стварања основе за премазна средства.

Заштитна својства слоја су мала, постојан је једино у сувој атмосфери, зато се такве површине премазују слојем уља.

Најважнији поступак брунирања је обрада у алкалним растворима, који садрже NaOH и неки одоксиданс, нитрат или нитрит (табела 4.1). Током брунирања потребно је одржавати температуру кључања, чиме је регулисана радна температура.

Табела 4.1. Састав раствора и услови брунирања

Раствор	Састав раствора (g/dm^3)				Температура ($^{\circ}\text{C}$)	Време обраде (min)
	NaOH	NaNO_2	NaNO_3	H_2O		
I	700 – 800	200 - 250	60 – 70	1	137 – 142	20 - 160
II	1100	130 – 140	-	1	142 – 157	60 – 90
III	1500	25 – 50	5 – 10	0,5	137 – 147	15 – 30
IV	400	10	10	0,6	157 – 177	20 – 50
V	650 - 700	30 – 35	16 - 15	1	137 - 142	40 – 60

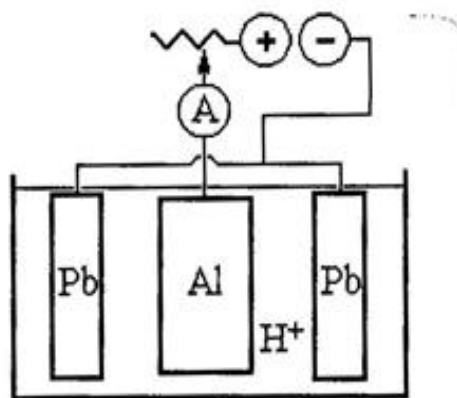
У алкалним растворима брунирање се заснива на узајамној реакцији гвожђа и оксиданаса, при чему настају фери и фериоксидне киселине.

4.4.3.2. Оксидне превлаке на алуминијуму

Алуминијум има велики афинитет према кисеонику, услед чега долази до формирања слоја оксида на његовој површини. Природни оксидни слој је дебљине око 100 nm, а вештачким, електрохемијским путем, може се добити слој дебљине до 5 μm .

Електрохемијски поступак се састоји у анодној обради површине предмета у електролиту. Овај поступак се назива *анодизација* због анодне обраде (слика 37 и 38).

Поступак анодизације се изводи у растворима оксалне, сумпорне и хромне киселине. Највише се користи обрада у сумпорној киселини, јер је најјевтинија, најбезбеднија и добијају се тврди слојеви које се могу накнадно бојити. Обрада у оксалној киселини се користи када се жели задржати природна жућкаста боја анодног слоја. Обрада са хромном киселином се ретко користи јер је доста сложена, због посебног режима промене напона.



Слика 37: Шематски приказ апаратуре за анодизацију [1]

Анодизирани слој се састоји од Al_2O_3 , који садржи малу количину алуминијумоксихидраната. Садржај воде се креће од 2 до 6%, а структура слоја је кристална.

Оксидни слој је је веома порозан, због тога се након анодизације врши обрада у кључалој води, при чему оксид бубри и затварају се поре. Тај процес се назива *силирање*. Овим поступком оксидни слој добија максималну постојаност према корозији.



Слика 38: Поступак анодизације [16]

4.4.3.3. Фосфатирање

Разне врсте обраде у раствору који садржи фосфате или слободну фосфорну киселину назива се фосфатирање. За разлику од превлака добијених брунирањем, фосфатне превлаке су отпорније на утицај атмосфере и знатно смањују корозију цинка, алуминијума, магнезијума и челика, а служе и као добра подлога органским премазима.

Због једноставности и економичности овај поступак се све више користи и потискује остале неорганске превлаке. Фосфатирају се ситни машински делови и алати, сви делови који се лакирају у индустрији возила, лежачеви, нарезе, разни делови у металопрерађивачкој индустрији итд.

Фосфатирање најширу примену има за обраду предмета од челика и гвожђа, а код лаких и обојених метала највише се фосфатирају предмети од цинка и његових легура.

Фосфатирање може бити *електрохемијско* и *хемијско*. Електрохемијско фосфатирање се ретко користи, јер је овај поступак доста скупљи од хемијског, а не представља никакво побољшање у погледу квалитета. Превлаке добијене на овај начин су тање од хемијских и имају фину кристалиничну структуру.

Хемијско фосфатирање се обавља у кадама од челичног лима, која је обложена пластиком или тврдом гумом. Каде имају косо дно, при чему се скупља муљ. Грејачи су постављени са стране како на њима не би дошло до скупљања муља.

Фосфатирање може бити на *хладно* или *топло*. Хладно фосфатирање се изводи на собној температури, и има низ предности у односу на топло, као што су: опада потрошња енергије за загревање и одржавање радне температуре, век трајања опреме и прибора је доста дужи и атмосфера у погону је пријатнија јер нема испаравања. Превлаке добијене хладним фосфатирањем светлије су од превлака добијених врућим поступком, и имају фину кристалну структуру.

Топло фосфатирање се врши у растворима чија се температура креће од 60 до 90°C у времену од 10 до 15 минута. Недостатак топлог фосфатирања је велика потрошња топлотне енергије и компликовано одржавање раствора, јер вода која испари треба да се надокнади, а топла вода не сме да се долива током фосфатирања.

4.4.4. Органске превлаке

Заштита металних површина органским превлакама је поступак заштите који је најраспрострањенији. Чак 3/4 укупних металних површина заштићено је органском превлаком.

Органске превлаке се деле на:

- превлаке на бази премазних средстава,
- органске превлаке за привремену заштиту и
- термопластичне масе.

4.4.4.1. Премазна средства

У премазна средства спадају вишекомпонентна средства, као што су емајли и лакови, док се налазе у течном стању или у облику праха. Када се они нанесу на основу називају се премазима.

Премазна средства на површини материјала стварају изолациони слој, против деловања спољних фактора, и тиме га заштићује од корозије.

Премази имају следеће предности, у односу на друге превлаке:

- једноставан поступак добијања заштитног слоја,
- лака је регенерација оштећеног дела премаза,
- омогућено је добијање превлаке одређене дебљине и
- омогућено је комбиновање са другим поступцима заштите, нпр. електрохемијска заштита и заштита на бази неорганских превлака.

Основне компоненте за добијање премаза су везива, растварачи и пигменти. А могу да садрже разређивање и додатке као што су пластификатори, омекшивачи, очвршћивачи итд.

Везива су органске материје, најчешће у течном стању, а у новије време производе се и у облику праха, које повезују све компоненте премазног средства, а након наношења ствара се тврди заштитни слој.

За добијање премазних средстава користе се следећа везива и њихове комбинације:

- масна уља,
- нитроцелулоза,
- битуменски материјал,
- алкидне смоле,
- циклокаучук,
- хлоркаучук,
- силиконске смоле,
- винилне смоле,
- епоксидне смоле,
- полиуретан,
- алкилне смоле и
- силикатне смоле.

Пигменти су природне или вештачке прашкасте материје, најчешће неорганског порекла, које се не растварају у везиву и заштитном слоју дају боју.

Улога пигмената у премазу је да:

- повећају приањање премаза за метал,
- повећају хемијску и термичку постојаност премаза, повећају механичка и заштитна својства премаза и
- повећају рефлексију светлости и смање загревање и деструкцију премаза.

Заштитно дејство пигмената може бити пасивизирајуће, инхибиторско, неутрализационо и протекторно.

Пасивизирајуће дејство на метал имају пигменти са оксидационим својствима, који на металној површини стварају пасиван слој. Највеће пасивизирајуће дејство на гвожђе имају оловни минијум и оловни хромат.

Инхибиторско дејство се базира на реакцији између пигмената и везива или између пигмената и околине при чему настаје инхибитор корозије.

Неутрализационо дејство су пигменти који повећавају рН – вредност непосредне околине или неутрализују киселину која долази из околине.

Протекторно дејство имају само пигменти чији је електродни потенцијал негативнији од потенцијала метала који се штити.

Пигменти се према улози деле на пигменте за основне и покривне премазе.

Пигменти за основне премазе потпомажу заштиту и због тога морају бити у непосредном контакту са металом. Најважнији пигменти за основне премазе су на бази цинка, олова и stronцијума.

Пигменти за покривне премазе премазу дају боју и повећавају покривну моћ, постојани су према светлу и дејству околине. Најважнији пигменти за покривне премазе су: прах нерђајућег челика, прах алуминијума, титан – диоксид, цинк – оксид, чађ и графит, бакарне и живине соли итд.

Растварачи су органске испарљиве материје у којима се растварају везива, а при чему не долази до хемијских промена. Употребљавају се за постизање одређене конзистенције премазних средстава, тако да се растварачи могу лако нанети на површину која се штити.

Према хемијском саставу деле се на:

- алифатичне угљоводонике,
- терпентинске угљоводонике,
- хлориране угљоводонике,
- ароматске угљоводонике,
- естре,
- алкоhole и гликоле и
- кетоне.

4.4.4.2. Органске превлаке за привремену заштиту

Привремена заштита служи да у одређеном временском периоду заштити метал од атмосферске корозије.

Највише се користе две групе заштитних средстава:

- заштитна уља, заштитне масти и заштитни солвенти и
- термопластичне масе.

Заштитна уља су на бази високорафинираних минералних уља којим одређени додаци побољшавају заштитна својства. Постоје две групе додатака. У прву групу спадају сапуни, ланолин, воскови и водоотпорна органска једињења, који својим присуством повећавају заштитно деловање. Другу врсту додатака чине тзв. адитиви, који имају директно инхибиторско или антиоксидативно деловање. Инхибиторски адитиви спречавају корозију адсорпцијом на површини метала и повећавају анодну односно катодну поларизацију, а антиоксидативни адитиви спречавају оксидацију уља у киселине, која настаје деловањем кисеоника из ваздуха.

Заштитна уља пружају заштиту од неколико месеци до неколико година, а највише се користе код наоружања и војне опреме у току складиштења и у међуоперацијској производњи.

Заштитне масти су вазелини, битумени и конзистентне масти за подмазивање које садрже антикорозионе адитиве. Заштитна уља стварају дебеле слојеве (до 0,5 mm) који обезбеђују добру заштиту у лошијим условима складиштења.

Заштитни солвенти су раствори заштитних уља и масти у лакоиспарљивом органском растварачу. Зависно од састава заштитни солвенти дају мекше и тврђе заштитне слојеве, који су постојани и добро приањају за површину метала. Садрже антикорозионе адитиве и додатке који потискују воду. Примењују се за дугорочну заштиту.

Термопластичне масе се примењују за дуготрајну заштиту резервних делова и алата једноставне конструкције. Најчешће се као термопластичне масе користе естри и етри целулозе, које су тврде и круте материје па им се додају воскови, омекшивачи и инхибитори минералних уља. На површини се ствара провидан слој од жућкасте до светло мрке боје који је непропустан за влагу и гасове.

Поступак заштите се састоји у урањању предмета у масу загрејану на 160°C у трајању од 15 секунди, а затим се ваде и држе изнад каде док се заштитни слој не охлади и оцеди. Дебљина добијеног слоја је од 1 до 2 mm.

Основни недостаци примене термопластичне масе су висока цена материјала и висока радна температура заштите.

4.4.5. Обрада корозионе средине

Обрада корозионе средине се користи за заштиту металних предмета у току транспорта, експлоатације и складиштења. Примењује се у условима ограниченог обима корозионе средине као што је случај код измењивача топлоте, хемијских апарата, парних котлова, цистерни, за заштиту војне и друге опреме.

Обрада корозионе средине може се извршити:

- уклањањем агенаса корозије,
- употребом инхибитора корозије и
- променом корозионе средине у целини.

4.4.5.1. Уклањање агенаса корозије

Корозиона средина може бити електропроводљива и гасовита.

У *електропроводљивој средини* корозија се успорава смањењем концентрације агенаса, а зауставља након њихове елиминације. Најпознатији агенси корозије су кисеоник и водонични јон. Они се редукую на катодним површинама и узрокују јонизацију метала који имају равнотежни потенцијал негативнији од њихове електроде.

Брзина атмосферске корозије може се смањити или зауставити постављањем металне опреме у простор или амбалаже које се могу учинити херметичним. Херметизацијом се агресивна средина ограничава на простор који се налази између предмета који се херметизује и омотача. У том простору се налази незнатна количина гасова и других агенаса корозије, који могу узроковати појаву корозије. Корозионим процесима смањује се концентрација агенаса корозије, тако да атмосфера у омотачу постаје све више инертнија.

За израду омотача примењују се пластичне и металне фолије, такође и пластична и метална амбалажа.

Пластичне фолије се често користе, а примењују се фолије од полипропилена, полиетилена и полиуретана. Оне се испоручују на тржиште у облику ролни, дебљине од 0,1 до 0,3 mm. Недостаци пластичних фолија су ти што су склоне оштећењу па тако пропуштају влагу

Металне фолије нису пропусне за влагу и остале гасове, али немају широку примену због високе цене. Највећу примену имају само алуминијумске фолије, чија је дебљина до 0,1 mm.

Металне и пластичне амбалаже или тзв. контејнери обезбеђују најбољу херметичност. Због велике масе и цене па се примењују за заштиту само скупе и осетљиве електронске опреме.

4.4.5.2. Инхибитори корозије

Инхибитори корозије су материје органског и неорганског порекла, које у врло малим концентрацијама и под одређеним условима смањују или заустављају корозију. У инхибиторе корозије спадају материје које могу да:

- редукују оксидациона средства метала,
- пасивирају површину метала,
- повећају пренапетост редукције агенса корозије и
- смање површину електрода микро и макрокорозионих спрегова.

Инхибитори се користе за заштиту метала у растворима и просторима ограничене запремине.

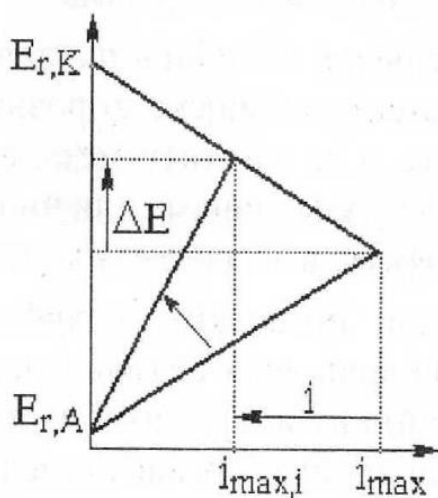
Инхибитори се по саставу могу поделити на органске и неорганске, а према начину деловања на анодне, катодне и мешовите.

Анодни инхибитори успоравају корозију на начин да изазивају пасивизацију метала. У анодне инхибиторе корозије спадају пре свега оксидациона средства као што су: нитрати, нитрити, хромати, фосфати, карбонати и други, вишевалентни катјони метала, а могу бити и кисеоник, водоник – пероксид и друга једињења. Примењују се само за заштиту метала који се у датим условима могу пасивизирати.

Најпознатији анодни инхибитори су челик, гвожђе, легуре бакра, цинк и алуминиум у воденим срединама су: нитрити, хромати и бихромати.

Анодни инхибитори блокирају део анодне површине, због чега се повећава густина струје, што се у Евансовом дијаграму манифестује у (слика 39):

- повећаном нагибу анодне поларизационе криве,
- смањењу вредности корозионе струје и
- померању корозионог потенцијала у позитивну страну.



Слика 39: Евансов дијаграм [1]

Катодни инхибитори су супстанце које редукују кисеоник или неки други агенс корозије, смањују катодну површину метала и повећавају пренапетост издвајања водоника. Они се адсорбују на катодним површинама и тиме смањују брзину катодних реакција. Ефикасност ових инхибитора оцењује се према њиховој способности да поларизују катоду.

Катодни инхибитори су мање ефикасни од анодних, али су сигурнији, јер при малим концентрацијама безопасни су за метал. Најпознатији катодни инхибитори су хидразин, кацијум – карбонат, натријум–сулфат и цинк–сулфат.

Мешовити инхибитори корозије у већој или мањој мери утичу на анодну и катодну реакцију корозионог процеса метала. У мешовите инхибиторе спадају неоргански инхибитори на бази силиката и полифосфата и многи органски. Такође и бензотиазол који се користи као заштита код бакра, олова, гвожђа и цинка.

5. Закључак

Корозија је разарање метала услед хемијског и електрохемијског деловања корозионе средине. Основна карактеристика корозије је да се она јавља на површини метала одакле се брже или спорије шири у дубину метала при чему долази до промене састава метала и њихових својства. Последице корозије су разлагање метала, појава талоба на површини или промена механичких и физичких карактеристика метала, што може да изазове лом и хаварију.

Врста корозије и њено дејство могу бити различити, што зависи од врсте нападнутог метала, састава агресивне средине и механизма настанка и развоја корозије.

Економско значење корозије расте с индустријализацијом и механизацијом привреде.

Штете које настају од корозије су огромне, а утолико су веће уколико кородирају читаве конструкције или опреме, јер су оне обично скупље од самог материјала. Не постоји грана индустрије која не трпи последице од корозије. Међутим, поред материјалних губитака узрокује и велике губитке када је реч о људским жртвама, јер многе несреће догодиле су се због корозије авиона, аутомобила, мостова, реактора и сл. Због тога је веома битно да корозију уочимо на време и санирамо, јер ће тиме последице бити много мање него ако се она открије у некој фази када је метал већ уништен.

Најбољи увид у карактеристике губитака и штете од корозије стиче се на примерима из привреде. У хемијској, прехранбеној и фармацеутској индустрији јављају се огромне штете због специфичности услова рада њихове опреме. Опрема у оваквим индустријама споља је изложена влажној атмосфери а изнутра агресивним хемикалијама, уз високе притиске и температуре.

У рударству корозиона оштећења се јављају на јамским и спољним постројењима.

У металуршкој индустрији корозија изазива велика оштећења опреме и производа. Велике количине метала нестају због оксидације при обради на високим температурама, при нагризању у киселинама, у току складиштења, монтаже и превоза.

У грађевинарству опрема и објекти изложени су киши, сунцу, ветру и многим другим факторима, који доводе до појаве корозије.

У саобраћају корозија проузрокује штете на аутомобилима, авионима, на пругама, сигналним уређајима, бродовима итд.

Корозија се такође јавља и у домаћинствима, где напада машине за прање рубља и посуђа, бојлере, пећи, расхладне уређаје и разне друге апарате.

Корозија се може успорити, а у неким случајевима и потпуно зауставити правилним избором материјала, правилном припремом површине, правилним одабиром метала који ће бити у контакту, применом заштитних превлака, електрохемијском заштитом и контролом корозионе средине. Зато је веома важно да конструктор познаје својства материјала који кородира, физичке, хемијске и биолошке факторе који делују на процес корозије и механизме корозионих процеса.

Литература

- [1] Вујичић, Владимир: Корозија и технологија заштите метала, Војна академија, Београд, 2002.
- [2] Јовановић М., Адамовић Д., Лазић В., Ратковић Н., : Машински материјали, Машински факултет, Крагујевац 2003.
- [3] Есих И., Дуги З.: Технологија заштите од корозије, „Школска књига“, Загреб, 1990.
- [4] Младеновић, С.: Корозија материјала, Технолошко – металуршки факултет, Београд, 1978.
- [5] Ђорђевић, С.: Металне превлаке, “Техничка књига“, Београд, 1970.

- [6] http://www.waterline.hr/kinetico/tvrdoca_vode.php
- [7] <http://www.paluba.info/smf/index.php?topic=9767.0>
- [8] <http://www.gradjevinarstvo.rs/tekstovi/5644/820/podvodno-ispitivanje-i-popravka-mostovskih-konstrukcija>
- [9] <http://keywordsuggest.org/content/549472-metal-corrosion.html>
- [10] <https://www.coursehero.com/file/p1pv8ac/6-JAMI%C4%8CASTA-KOROZIJA-PITTING-Jami%C4%8Dasta-korozija-je-mjestimi%C4%8Dna-korozija-kod/>
- [11] <http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/III%20semestar/Tehnologija%20materijala/Predavanja/predavan-je%20IV.ppt>
- [12] https://www.wuerth-industrie.com/web/de/wuerthindustrie/produkt/produkte_verbindungstechnik/edelstahl/korrosion/korrosio nsarten_ohne_mechanische_beanspruchung/inhaltsseite_zweispaltig_9.php
- [13] <http://divk.inovacionicentar.rs/ivk/pdf/089-IVK2-2007-DD-BJ.pdf>
- [14] https://www.mfkv.kg.ac.rs/index.php/dokumenti/doc_download/956-predavanje-14
- [15] <https://sites.google.com/site/metroforensics3/hydrogen-sulfide-h2s-gas-release-from-piping-corrosion-failure-near-a-weld-at-an-oil-platform>
- [16] <http://www.pptmo.rs/galvanska-zastita.php>
- [17] https://corrosion.ksc.nasa.gov/corr_forms.htm
- [18] <http://www.plasmapowders.com/wirejet-96-combustion-wire-spray-gun.htm>