

**Факултет инжењерских наука
Универзитета у Крагујевцу**



Назив студијског програма: Машинско инжењерство

Ниво студија: Мастер академске студије

Модул: Машинске конструкције и механизација

Предмет: Увод у механику лома

Број индекса: 380/2012

Мирослав С. Стојковић

Корозија и напонска корозија

-Мастер рад-

Комисија за преглед и одбрану:

1. Проф. Др Весна Марјановић

Датум одбране: _____

2. _____

Оцена: _____

3. _____

У оквиру овог мастер рада треба да буду обрађене следеће теме:

1. Основи појмови механике лома
2. Напони и померања у телу са прслином
3. Појам напонске корозије
4. Концепт напонске корозије
5. Примери и начини спречавања напонске корозије

Препоручена литература:

- [1] Шумарац Д., Крајчиновић Д., „*Основи механике лома*“, Научна књига, Београд, 1990.
- [2] Ђулафић, В.Б., „*Увод у механику лома*“, Универзитет Црне Горе, Машински факултет, Подгорица, 1999.
- [3] Милосављевић М., Радојковић М. и Кузмановић Б., *Основи челичних конструкција*, Грађевинска књига, Београд, 1986.
- [4] Хедрих Стевановић К., Јовановић Д.Б., *Механика лома и оштећења – Математичка теорија – Речник појмова и прилози*, Машински факултет, Ниш, 2003.
- [5] Седмак, С., Радаковић З., „*From Fracture Mechanics to Structural Integrity Assessment, Monograph of IFMASS*“ 8, Београд, 2004.

САДРЖАЈ

1. Увод	7
1.1 Основи механике лома	8
2. Напони и померања у телу са прслином	10
2.1 Линеарно - еластична механика лома	10
2.1.1 Анализа напрезања у близини врха прслине.....	13
2.2 Еластично-пластична механика лома	15
2.2.1 Ирвинова апроксимација пластичне зоне.....	16
2.2.2 Основни параметри еласто-пластичне механике лома	16
3. Корозија и напонска корозија	23
3.1 Класификација корозионих процеса	23
3.1.1 Механизми корозионих процеса	24
3.1.2 Геометријска класификација корозије.....	25
3.2 Напонска корозија	33
3.2.1 Појава напонске корозије.....	35
3.2.2 Електрохемијске основе напонске корозије.....	36
3.2.3 Манифестација и механизми настајања напонске корозије	41
4. Материјали склони напонској корозији и методе испитивања исте.....	45
4.1 Материјали склони напонској корозији	45
4.1.1 Нерђајући челици.....	45
4.1.2 Нискоугљенични нисколегирани челици	46
4.1.3 Челици високе чврстоће и мартензитно старени челици.....	46
4.1.4 Алуминијумске легуре	47

4.1.5 Легуре бакра	47
4.2 Методе испитивања напонске корозије	48
4.2.1 Испитивања малом брзином прираштаја силе затезања	48
4.2.2 Испитивања методама механике лома	49
4.2.3 Потенциодинамичка метода	49
5. Начини спречавања напонске корозије	50
5.1 Утицајни фактори напонске корозије	50
5.2. Заштита машинских конструкција од корозије	54
5.2.1 Електрохемијске методе заштите	54
5.2.2 Заштита од корозије обрадом корозионе средине	57
5.2.3 Заштита обликовањем и конструкцијским мерама	59
5.2.4 Заштита превлакама	62
6. Закључак	66
ЛИТЕРАТУРА	68

Резиме

Овај мастер рад састоји се од теоријских делова у којима се обрађују основни појмови механике лома, напони и померања у телу са прслином, појам напонске корозије, примери и начин спречавања исте. Сви делови су уско повезани јер је неретко напонска корозија узрок настанка и пропагације прслина, касније и настанка самог лома материјала. Кроз прва два поглавља дате су теоријске основе механике лома, односно напона и померања у телу са прслином (што је за напонску корозију врло уобичајно). У трећој глави овог рада, детаљно је објашњен појам, као и процес настанка напонске корозије која је уједно и главна тема овог рада. У четвртој глави описани су учестали конструкциони материјали који су склони напонској корозији као и методе испитивања исте. У петом делу, приказани су начини спречавања напонске корозије и корозије уопште и самим тим су дата решења за могућу превенцију напонске корозије још у фази конструисања.

Кључне речи: *Корозија, напонска корозија, механика лома, заштита материјала, прслина.*

Abstract

This paper consists of theoretical parts in which the basic concepts of fracture mechanics, stresses and displacements in the body with cracked, the concept of stress corrosion, examples and the way of preventing it, are handled. All parts are closely connected, as it is often a stress corrosion cause of the formation and propagation of the cracks, and later the formation of the fracture of material itself. The first two parts give the theoretical basics of fracture mechanics, that is, the stress and displacement in the body with the crack (which is very common for stress corrosion). In the third chapter of this paper, the term is explained in detail, as is the process of the generation of stress corrosion, which is also the main topic of this paper. The fourth chapter describes the frequent construction materials that are prone to stress corrosion as well as the methods of testing it. In the fifth part, methods for preventing stress corrosion and corrosion in general are shown, and therefore solutions for possible prevention of stress corrosion are provided at the design stage.

Keywords: *Corrosion, stress corrosion, fracture mechanics, material protection, crack.*

1. Увод

Процена понашања елемената конструкције подвргнуте оптерећењу у реалним експлоатационим условима најважнији је проблем при процесу конструисања, посебно због утврђене зависности феномена замора од карактеристика материјала, геометрије делова, оптерећења и утицаја околине.

Истраживање у циљу осигуравања функционисања елемената конструкције без лома, као његових компоненти посебно, тако и целокупног састава, са дефинисаним условима рада, трајношћу, уводи концепт поузданости и концепт вероватности. У том смеру, уводи се проучавање ширења и развоја прслине у материјалу све до лома конструкције. Појава таквих ломова би се могла избећи проналажењем свих критичних прслина. У експлоатацији се детекција истих показала као врло захтеван и тешко остварљив задатак. Због тога је потребно окренути се рационалном начину проналаска утицаја присутности микро или макропрслина које је врло тешко детектовати. Тим задатком се бави механика лома, тј. успостављањем квантитативних величина које карактеришу понашање материјала у присутности прслина.

Механичка својства материјала, као и сва остала својства, последица су структурног стања материјала. Структурно стање неког материјала добија се обрадом материјала одређеног (хемијског) састава одређеним технолошким поступком. Тако се избором материјала и одговарајућег технолошког поступка постиже циљано (микро) структурно стање које ће дати жељена (механичка) својства. Утицајем корозије на материјал, механичка својства материјала се погоршавају, чиме се омогућава бржи настанак развоја прслине, односно лома материјала. Такође, са настајањем прслина у материјалу, повећава се брзина корозије и површина захваћена истом што даље имплицира да су дејство корозије у комбинацији са одговарајућим интензитетом напрезања међусобно у корелацији и рекурзивно утичу један на другог.

Несрећом, са корозионим процесима се свакодневно срећемо и они су у суштини спонтани процеси између метала и компонената околине при чему метали прелазе у термодинамички стабилније стање. Корозија има више облика а већина њих често представљају почетак стварања прслине, мада прслина може бити већ присутна због механичког оштећења површине. Због тога превенција појаве корозије код делова изложених напрезању представља често и превенцију напонске корозије. Да би се боље разумели начини превенције, односно спречавања напонске корозије, потребно је разумети материјале који су подложни истој као и који све фактори имају утицај на њу и како делују. Састав материјала (легуре), микроструктура и термичка обрада такође утичу на развој напонске корозије. Утицај околине један је од основних услова за појаву напонске корозије. Оптерећење материјала, односно напон, један је од најутицајнијих чиниоца у напонској корозији. Чест је случај да је величина измереног напрезања при лому мања од величине напрезања које може изазвати лом. Електродни потенцијал материјала може имати важан утицај на настанак напонске корозије. Нпр. код челика високе тврдоће већи негативни потенцијал придоноси већој абсорпцији водоника у металу што даље смањује пластичност, односно повећава крутост материјала и тиме поспешује напонску корозију.

Машинске конструкције могу се заштитити од процеса корозије различитим методама: електрохемијске методе, заштита обрадом корозионе средине, обликовањем

и конструкцијским мерама, заштита избором корозионо постојаних материјала, заштита превлакама итд. Познавање механике лома и утицаја корозије на исту један је од видова превенције.

1.1 Основи механике лома

Механика лома проучава настанак прслине, затим праћење ширења и развоја прслине у материјалу све док она не узрокује лом, а њен темељ лежи у томе да ниједан материјал није у потпуности идеалан, већ да је кроз све процесе добијања материјала и његове обраде морало доћи до појаве грешака у истом, које су облика прслина, "мехура" или се могу поистоветити с њима [1],[2],[3].

Осим тога, обухвата и део науке о отпорности материјала који се односи на завршну фазу процеса деформисања под дејством оптерећења. Класичан приступ отпорности материјала је да у близини отвора, жлебова и сл. може доћи до појаве напрезања које прелазе напон на граници течења, односно напон на граници еластичности, али да у таквим случајевима долази до једноставне пластичне деформације и прерасподеле напона. Такав приступ се у великом броју случајева показао нетачним, јер једноставно у појединим врстама материјала не долази до прерасподеле непона, због чега се приликом повећања концентрације напона у близини прслина појављује нестабилно ширење саме прслине што може узроковати лом и код већина напрезања мањих од границе течења.

Појава таквих ломова би се могла избећи проналажењем свих критичних прслина. У експлоатацији се детекција истих показала као врло захтеван и тешко остварљив задатак. Због тога је потребно окренути се рационалном начину проналаска утицаја присутности микро или макропрслина које је врло тешко детектовати. Тим задатком се бави механика лома, тј. успостављањем квантитативних величина које карактеришу понашање материјала у присутности прслина.

Према механици лома напрезање које метал може поднети, а да не дође до лома, обрнуто је пропорционално величини прслине. Упрavo због овог својства прво се проверава да ли материјал садржи прслине које су критичних величина или веће од њих. Уколико их нема, може се рећи да неће доћи до лома конструкције при дејству предвиђених оптерећења.

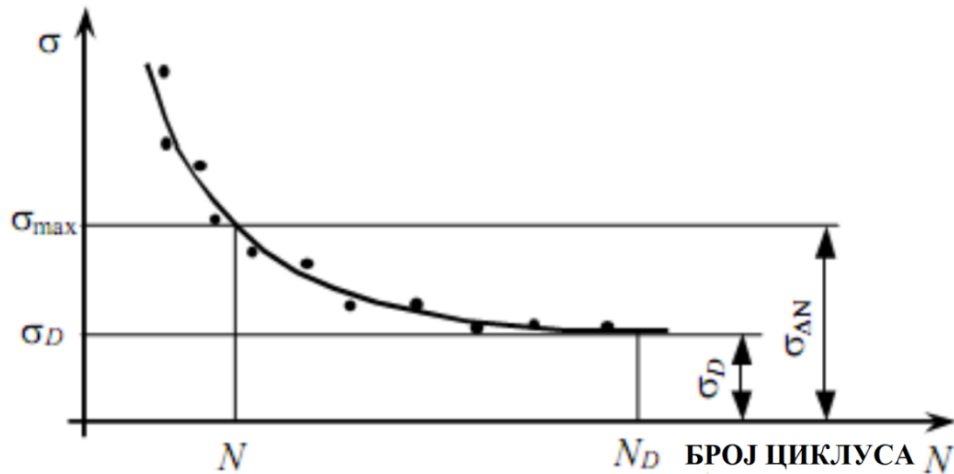
Развој механике лома започиње почетком 20. века када је запажено да се делови машинских конструкција, који су подвргнути временски променљивим оптерећењима, ломе при напрезањима која су знатно мања од саме статичке чврстоће материјала. Овакви ломови, за разлику од ломова при статичком оптерећењу, у већини случајева настају без претходне пластичне деформације и то без обзира на врсту напрезања, карактеристике материјала.

Темеље механике лома је 1920-их поставио А.А. Griffith који се бавио кртим ломом, тј. ломом коме само претходи еластична деформација. Касније, немачки инжењер Вилер (*Wöhler*) уочивши проблем при лому вагонских осовина при вишеструко мањим напрезањима од затезне чврстоће а при дејству статичког оптерећења, извршио је анализу и закључио:

- ✓ осовине вагона су уз статичко оптерећење биле подвргуте временски променљивим напрезањима која су узроковала стварање и ширење прслине замором материјала.

- ✓ издржљивост осовина, изражена у броју остварених циклуса напрезања већа је што је мањи интензитет напрезања. При томе постоји вредност максималног напрезања циклуса за коју је трајност практично неограничена. Та вредност је названа трајном динамичком чврстоћом.

На **слици 1.1** приказана је Вилерова крива динамичке чврстоће настала као продукт испитивања издржљивости материјала на променљива динамичка оптерећења.

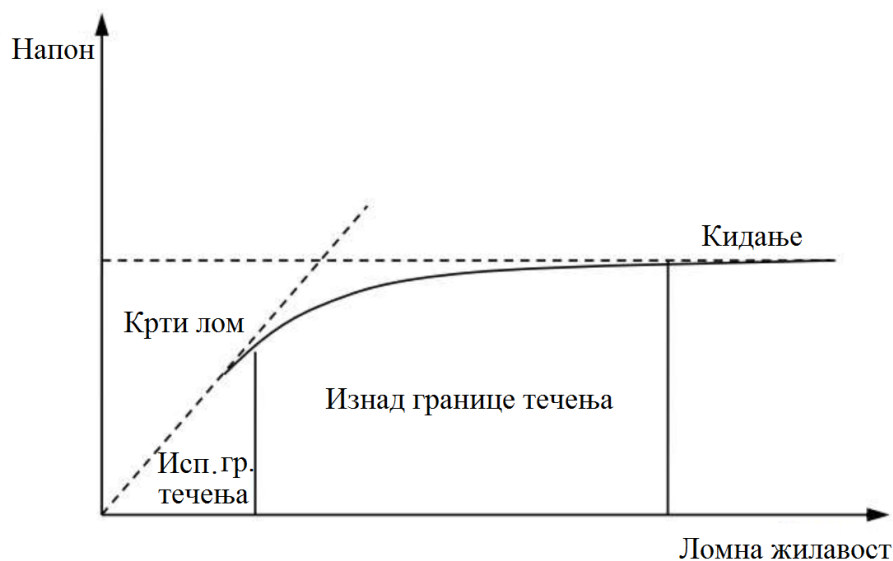


Слика 1.1 Вилерова књига динамичке чврстоће [1]

Механика лома се данас дели на две основне гране:

- механика лома при линеарној еластичности (појава лома након еластичних деформација) –LEFM (*eng. Linear Elastic Fracture Mechanics*)
- механика лома изнад границе течења материјала (појава лома након еласто-пластичних деформација) –EPFM (*eng. Elastic-Plastic Fracture Mechanics*)

Са обзиром на таква механичка понашања материјала могуће је помоћу дијаграма приказати каква ће се врста лома појавити па самим тим које је принципе потребно користити приликом израде прорачуна (**Слика 1.2**).



Слика 1.2 Дијаграм утицаја својства ломне жилавости и напона на врсту лома [3]

Осим њих, обухвата и појаве лома као последице деловања променљивог оптерећења (заморни лом) и лома који настаје услед дејства корозионих утицаја на елементе конструкција (нпр. напонске корозије), а укључује и посебне случајеве лома (нпр. лом костију).

Такође, механика лома има важну примену како у пројектовању нових конструкција, провери поузданости постојећих, тако и у провери поузданости и процени преосталог века трајања конструкција у којима су се појавиле иницијалне прслине.

2. Напони и померања у телу са прслином

2.1 Линеарно - еластична механика лома

Линеарно еластична механика лома се темељи на предпоставци да је материјал изотропан и линеарно еластичан. Осим тога, за развој прслине и појаву лома, веома битна расподела напрезања на месту зачећа прслине [4],[5],[6].

Др. Грифит (*Griffith*) је први показао да постојање прслина у материјалу доприноси концентрацији напона као и смањењу отпорности материјала. У својим истраживањима се бавио проблемом укупне енергије плоче с прслином, као и проблемом кртог лома те је поставио решење које за нестабилан раст прслине, тј. за крти лом гласи:

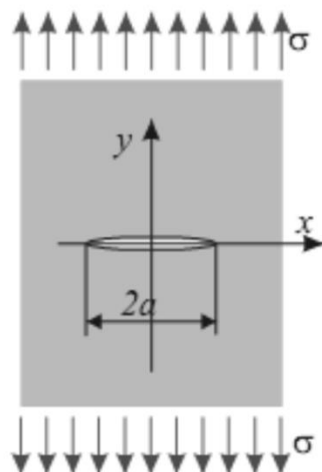
$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot a}} \quad (2.1)$$

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{(1 - \nu^2) \cdot \pi \cdot a}} \quad (2.2)$$

где је:

- a - ширина прслине,
- E - модул еластичности,
- γ - енергија површинске напетости по јединици дебљине плоче (потребна енергија да се створе две нове површине прелома),
- ν - поасонов коефицијент,
- σ_c - критична затезна чврстоћа при којем се лом даље одвија без додатног утрошка енергије.

Наведене једначине (2.1) и (2.2) служе за одређивање критичне величине напона на затезање при којем се лом и даље одвија без додатног утрошка енергије. До решења задатка бесконачне еластичне плоче са елиптичним отвором, која је напрегнута у бесконачности једнолико распоређеним напрезањем σ (слика 2.1). Грифит је дошао на начин тако да мања оса елипсе тежи ка нули. Тако се добија расподела напрезања у бесконачној плочи са зарезом дужине $2a$.



Слика 2.1 Грифитова прслина -прслина ширине $2a$ у бесконачној плочи, оптерећеној управно на смер прслине [4]

Грифитова теорија је дала добро објашњење за чврстоћу кртих материјала, али њена примена на материјале са израженом пластичношћу захтева модификацију коју даје Ирви (*Irwin*). Према њему, критична вредност напрезања за материјале са средишњим прслинама:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E \cdot G}{\pi \cdot a}} \quad (2.3)$$

при чему је:

$$G = \frac{K^2}{E} \quad (2.4)$$

$$G = \frac{K^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (2.5)$$

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (2.6)$$

где је :

- G - јединица повећања дужине прслине,
- K - фактор интензитета напона,
- ν - поасонов коефицијент,
- E - модул еластичности.

У експерименту који је извео Ирвин, закључено је да се значајна енергија троши на развој пластичне деформације око прслине, где је локално прекорачена граница течења па укупна енергија при лому мора бити значајно већа од површинске енергије. Енергија пластичне деформације и енергија површинске деформације карактеришу отпорност материјала на лом и не зависе од почетне дужине прслине. Уколико је при томе подручје пластичне деформације малено, према дужини прслине и ширини плоче, могуће је користити релације линеарне еластичности. То значи да је Грифитов критеријум могуће проширити увођењем енергије потребне за рад пластичне

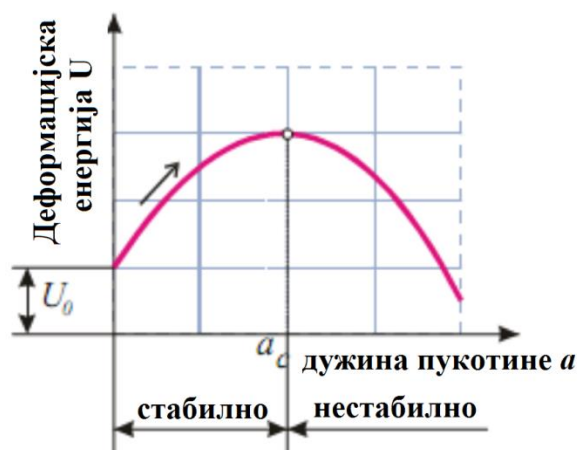
деформације која претходи нестабилном развоју прслине (слика 2.2). Израз (2.7) представља укупну потенцијалну енергију плоче с прслином.

$$U = U_0 - U_a + U_\gamma \quad (2.7)$$

где је:

- U_0 - енергија деформације плоче пре почетка стварања прслине,
- U_a - губитак енергије настао релаксацијом напрезања,
- U_γ - пораст енергије, настао стварањем површинске напетости на новим слободним површима

$$U = U_0 - (1 - \nu^2) \frac{\pi a^2 \sigma^2}{E} 4a\gamma \quad (2.8)$$



Слика 2.2 Енергија деформисања плоче с прслином у зависности од дужине прслине [5]

Услов преласка између стабилног и нестабилног ширења прслине гласи:

$$\frac{\partial U}{\partial a} = 0 \quad (2.9)$$

где је:

- U - укупна потенцијална енергија плоче са прслином,
- a - дужина прслине.

Последице кртог лома на конструкције су често катастрофалне, што је показало познавање механичких својстава конструкцијских материјала, те је ради тога потребно пронаћи могућности избегавања кртог лома.

Из тог разлога се проучавају услови који одговарају настанку кртог лома:

1. Велике брзине деловања оптерећења, што узрокује онемогућавање настанка пластичне деформације;
2. Изражена концентрација напрезања на местима геометријских дисконтинуитета;
3. Употреба конструкционих материјала на температурама нижим од температуре пластичности.

Пошто су проблем кртог и квази кртог лома засновани на глобалном приступу и не могу се применити на анализу локалног понашања, било је потребно усмерити механику лома на анализу напрезања око врха прслине.

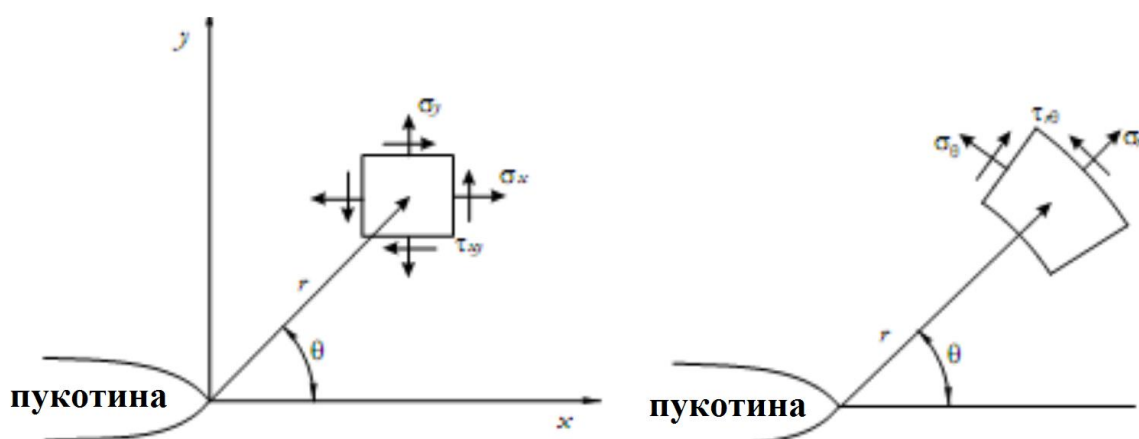
2.1.1 Анализа напрезања у близини врха прслине

Ако се постави поларни координатни систем са центром у врху прслине тада се поље напона линеарно еластичног тела с прслином може описати изразом:

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{k}{\sqrt{r}}\right) f_{ij}(\theta) + \sum_{m=0}^{\infty} A_m r^{\frac{m}{2}} g_{ij}^{(m)}(\theta) \quad (2.10)$$

где је:

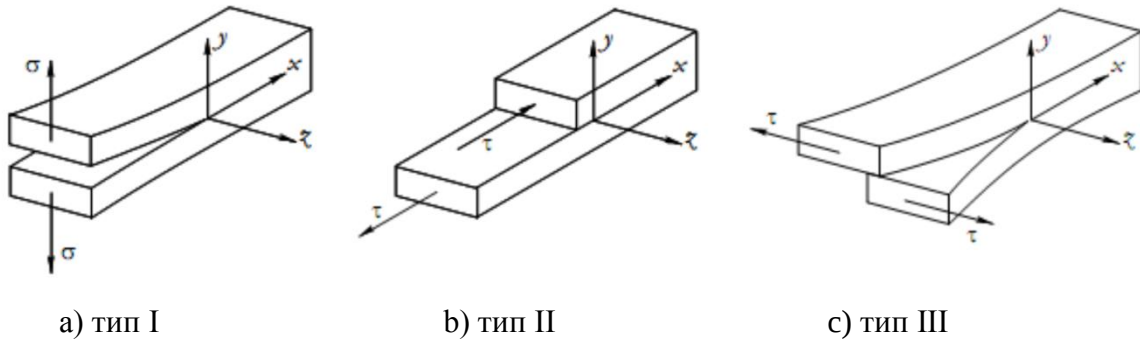
- σ_{ij} - тензор напрезања,
- r - координата у поларноцилиндричном координатном систему дефинисаном у врху прслине (слика 2.3)
- θ - координата у поларноцилиндричном координатном систему дефинисаном у врху прслине (слика 2.3)
- k - константа,
- f_{ij} и g_{ij} - бездимензијске функције зависне од θ .



Слика 2.3 Постављање координатног система [2]

Делови израза вишег реда зависе од геометрије. Решење за било коју геометрију увек садржи израз пропорционалан $1/\sqrt{r}$.

Када $r \rightarrow 0$ први део израза (2.10) тежи у бесконачност, а остали делови израза су константни или теже нули. Дакле, израз (2.10) описује сингуларност напрезања, будући да је $r = 0$ асимптота напрезања. Позната су три главна типа отварања прслине, приказана на слици 2.4. То су тип I или одцепљени тип (облик оптерећења – истезање), тип II или клизни тип (облик оптерећења – клизајући-смичући облик у равни), и тип III или расцепљени тип (облик оптерећења – клизајући-смичући облик ван равни) [3].



Слика 2.4 Основни типови оптерећења са одговарајућим типовима прслине [3]

Сваки начин отварања прслине производи $1/\sqrt{r}$ сингуларитет у врху прслине, а константа k и функција f_{ij} зависе од начина отварања прслине. Константа k се замењује са фактором интензитета напона K .

$$K = k\sqrt{2\pi} \quad (2.11)$$

Фактору интензитета напона додају се индекси тако да се назначи начин отварања прслине. Сада се поље напрезања око врха прслине за изотропни линеарно еластични материјал може описати следећим изразима:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \sigma_{ij}^{(I)} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^{(I)}(\theta) \quad (2.12)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \sigma_{ij}^{(II)} = \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^{(II)}(\theta) \quad (2.13)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \sigma_{ij}^{(III)} = \frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^{(III)}(\theta) \quad (2.14)$$

У случају кад постоји више начина отварања прслине, тада се збрајањем добија поље напрезања

$$\sigma_{ij}^{(ukupno)} = \sigma_{ij}^{(I)} + \sigma_{ij}^{(II)} + \sigma_{ij}^{(III)} \quad (2.15)$$

Аналитичко решење расподеле напрезања око врха прслине додано је изразима:

$$\sigma_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \left\{ \left[K_I \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \right] - \left[K_{II} \sin \frac{\theta}{2} \left(2 + \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \right) \right] \right\} \quad (2.16)$$

$$\sigma_y = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \left\{ \left[K_I \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \right] + \left[K_{II} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \right] \right\} \quad (2.17)$$

$$\tau_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \left\{ \left[K_I \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \right] + \left[K_{II} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \right] \right\} \quad (2.18)$$

За стање раванске деформације:

$$\sigma_z = \vartheta(\sigma_z + \sigma_z) \quad (2.19)$$

у поларном координатном систему стање напона око врха прслине је:

$$\sigma_\vartheta = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} K_I \cos^2 \frac{\theta}{2} \left(K_I \cos \frac{\theta}{2} - 3K_{II} \sin \frac{\theta}{2} \right) \quad (2.20)$$

$$\sigma_r = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \left[K_I \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + 3 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + K_{II} \sin \frac{\theta}{2} \left(1 - 3 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \right] \quad (2.21)$$

$$\tau_{r\vartheta} = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left[K_I \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} + K_{II} \left(1 - 3 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \right] \quad (2.22)$$

Претходни изрази вреде у околини блиској врху прслине. Ова могућност описивања стања око врха прслине само с једним параметром важна је карактеристика механике лома. Помаци су такође у потпуности описани фактором интензивног напрезања:

$$u = \frac{1}{2G} \sqrt{\frac{r}{2\pi} \left[K_I \cos \frac{\theta}{2} \left(\kappa - 1 + 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + K_{II} \sin \frac{\theta}{2} \left(\kappa + 1 + 2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) \right]} \quad (2.23)$$

$$v = \frac{1}{2G} \sqrt{\frac{r}{2\pi} \left[K_I \sin \frac{\theta}{2} \left(\kappa + 1 - 2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) - K_{II} \cos \frac{\theta}{2} \left(\kappa + 1 + 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \right]} \quad (2.24)$$

$$\kappa = \frac{3 - \nu}{1 + \nu} \quad (2.25)$$

$$\kappa = 3 - 4\nu \quad (2.26)$$

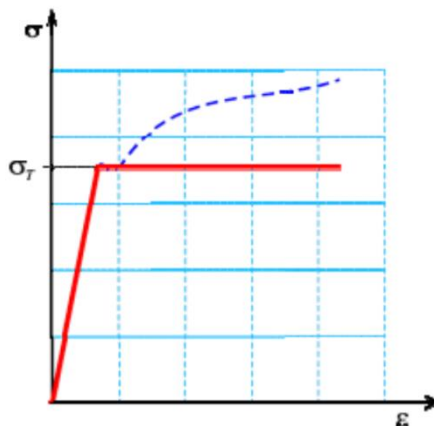
2.2 Еластично-пластична механика лома

Појава великих пластичних деформација око врха прслине онемогућује описивање појаве око врха прслине линеарном механиком лома. Зато је потребно увести параметре који нису ограничени линеарно еластичним понашањем материјала, као што су отварање врха прслине и J интеграл [2], [3], [4].

Другим речима, целокупна анализа сингуларног поља код еласто-пластичних материјала заснована је на идеализованој претпоставци да је радијус заобљења врха прслине једнак нули, тј. да врх прслине атомски оштар. Оваква претпоставка доводи до теоријски бесконачно великих вредности напона на самом врху прслине, што се не може тумачити и на начин да код тела ослабљених прслином, долази до лома и при малим вредностима оптерећења. У реалним конструкцијама јавља се коначна оштрина (затупљеност) врха прслине па самим тим и напони у тој области морају бити коначни. Јасно је да материјали поседују коначну чврстоћу и да увек постоји нека зона пластификације око врха прслине.

2.2.1 Ирвинова апроксимација пластичне зоне

Ирвин је 1961.године предложио да се дужина зоне пластификације у смеру ширења прслине апроксимира тако да се претпостави да њена величина зависи од расподеле еластичних напрезања око врха прслине (слика 2.5).

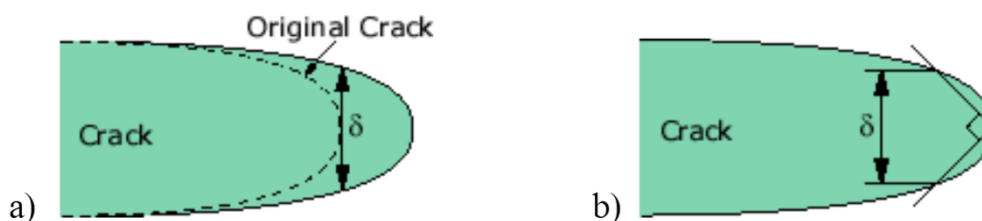


Слика 2.5 Дијаграм напрезање-дилатација (σ - ϵ)
идеално еласто-пластични материјал [4]

2.2.2 Основни параметри еласто-пластичне механике лома

2.2.2.1 Отварање врха прслине CTOD

Најважнија карактеристика прслине са широм пластичном деформацијом је постојање коначног отвора при врху прслине за разлику од „тачкастог отвора” код еластичне прслине. Тај је отвор, према Burdekinu и Wellsu назван CTOD помаком (енг. *Crack Tip Opening Displacement*). Постоје две заједничке дефиниције отварања прслине CTOD које су еквивалентне ако прслина отупљује у полукругу (Слика 2.8).



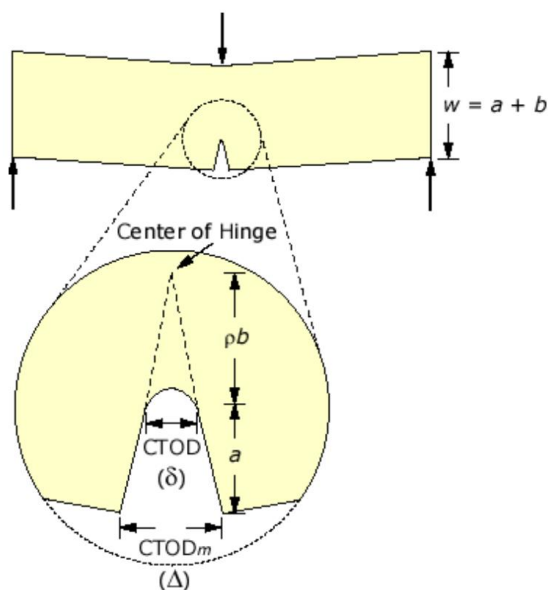
Слика 2.6 Приказ модела проширења врха прслине [4]

а) Изворни облик отварања врха прслине (Слика 2.6-а)

б) Отварање врха прслине у тачки где линије бокова прслине заклапају угао од 90° (Слика 2.6-б)

Један од начина да се при процени интегритета конструкције узме у обзир пластичност материјала, је одређивање параметра отварања врха прслине CTOD. CTOD нема чврсту теоријску основу, али има велику практичну примену јер се једноставно одређује, било да се ради о аналитичком или нумеричком приступу.

Отварање прслине (CTOD) код савијања узорка у три тачке (Слика 2.7)



Слика 2.7 Отварање врха прслине код савијања епрувете у три тачке [2]

$$CTOD = \frac{\rho b}{a + \rho b} CTOD_m \equiv \delta = \frac{\delta b}{a + \rho b} \Delta \quad (2.27)$$

где је:

- $CTOD_m$ - измерена вредност отварања врха прслине близу руба узорка ради лакшег приступа,
- $CTOD$ - прави помак отварања прслине,
- a - дужина прслине,
- B - ширина узорка,
- ρ - бездимензиони фактор.

Поједностављено:

$$\delta \approx \frac{b}{2a + b} \Delta \quad (2.28)$$

Изнад спојница модел можда неће бити тачан јер је помак углавном еластичан. Тачнији приступ је раздвајање $CTOD$ у пластични и еластични део:

$$\delta = \delta_{elastic} + \delta_{plastic} = \frac{K_I^2}{m \sigma_{ys} E} + \frac{\rho_{plastic} b}{a + \rho_{plastic} b} \Delta \quad (2.29)$$

где је:

- σ_{ys} - напон,
- m - бездимензиона константа која зависи од својства материјала и стања напрезања.

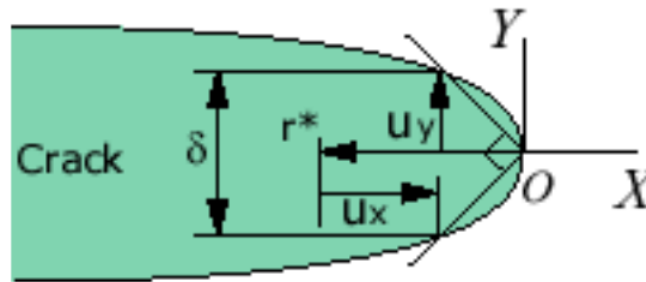
Веза између J и CTOD

Узму ли се у обзир линеарно-еластично тело с прслином, J-интеграл и CTOD (слика 2.7), могуће је написати везу:

$$J = \frac{K^2}{E} = m\sigma_{yz}\delta \quad (2.30)$$

σ_{yz} и m су дефинисани након израза (2.29). За раванско напрезање и $m=1$, за прслину у бесконачној плочи помак отварања прслине, δ дефинисан је изразом (2.31)

$$\delta = \frac{K_1^2}{E\sigma_y} = \frac{\pi a \sigma^2}{E\sigma_y} = \frac{G}{\sigma_y} = \frac{J}{\sigma_y} \quad (2.31)$$



Слика 2.8 Отварање врха прслине - веза J-интеграла и CTOD [7]

Ших, (Shih, CF) 1981. године, отишао је корак даље и показао да постоји јединствени однос између J и CTOD изван граница LEML [7],[8].

Поље помака је дато изразом

$$u_i = \frac{\alpha\sigma_{ys}}{E} = \left(\frac{EJ}{\alpha\sigma_{ys}^2 I_n r} \right)^{\frac{n}{n+1}} r \tilde{u}_i(\theta, n) \quad (2.32)$$

CTOD се оцењује од u_x и u_y до $r = r^*$ и $\theta = \pi$

$$\frac{\delta}{2} = u_y(r^*, \pi) = r^* - u_x(r^*, \pi) \quad (2.33)$$

$$r^* = \left(\frac{\alpha\sigma_{ys}}{E} \right)^{\frac{1}{n}} \{u_x(\pi, n) + u_y(\pi, n)\}^{\frac{n+1}{n}} \frac{J}{\sigma_{ys} I_n} \quad (2.34)$$

Следи CTOD, δ у облику

$$\delta = \frac{d_n}{\sigma_{ys}} J = \frac{2\tilde{u}(\pi, n) \left\{ \frac{\alpha\sigma_{ys}}{E} [\tilde{u}_x(\pi, n) + \tilde{u}_y(\pi, n)] \right\}^{\frac{1}{n}}}{I_n \sigma_{ys}} J \quad (2.35)$$

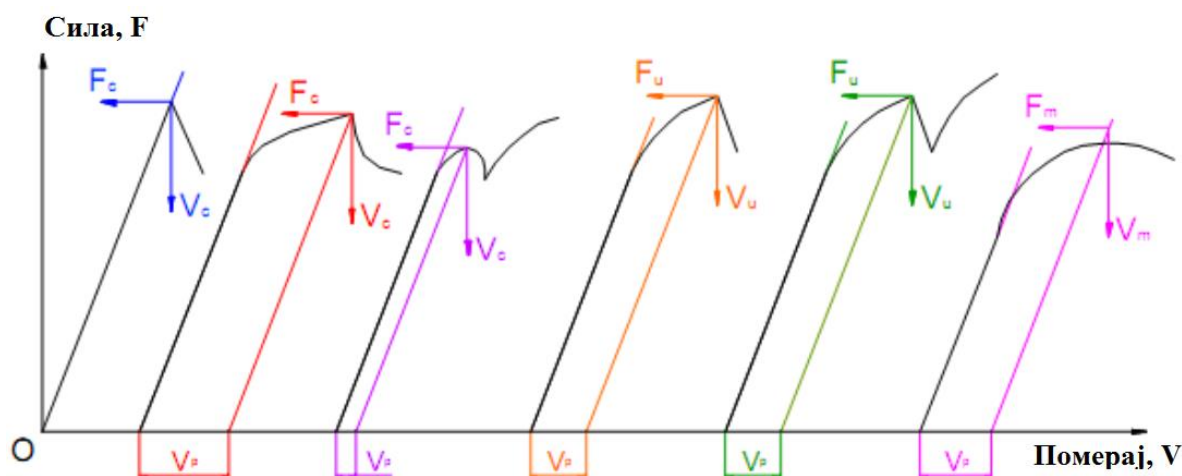
2.2.2.2 Одређивање критичног отварања прслине

Да би одредили критично отварање врха прслине потребно је утврђивање почетка раста прслине тј. потребно је утврдити вредност δ_t користећи дефиниције према BS 7448.

δ_c – вредност δ_t при иницијацији нестабилног раста или скока прслине $\Delta a < 0,2\text{mm}$,

δ_u – вредност δ_t при иницијацији нестабилног раста или скока прслине $\Delta a > 0,2\text{mm}$,

δ_m – вредност δ_t при достизању највећег оптерећења у зони пластичности.



Слика 2.9 Отварање врха прслине - веза J-интеграла и CTOD [7]

За прорачун меродавне вредности отварања врха прслине δ_t потребно је одредити одговарајуће вредности силе F и померај нападне тачке q или V.

За дијаграме од 1-5 приказане на слици 2.9 вредности одговарајуће вредности силе и помака нападне тачке су (F_c , V_c) или (F_u , V_u) зависно од тога да ли је Δa мање, веће или једнако $0,2\text{mm}$, а које одговарају једној од следеће три варијанте лома прве појаве скока прслине:

- првом већем скоку прслине пре лома, према дијаграмима 3 или 5 приказаним на слици 2.9, или пре првог достизања максималне силе, при смањењу најмање за 5%;
- лому, када се вредности скока прслине пре лома одговарају смањењу силе мањем од 5%.

За дијаграм 6 са слике 2.9 одређују се вредности (F_m , V_m) које одговарају максимално достигнутој величини силе, ако се пре тога не појави лом или скок прслине.

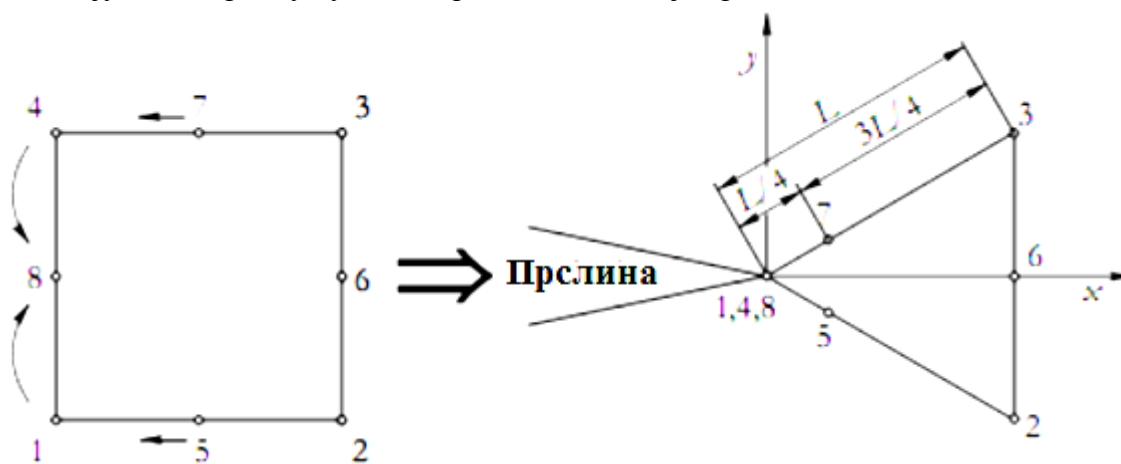
Осим као критична вредност параметра лома, отварање врха прслине може се користити за одређивање криве отпорности материјала на раст прслине.

2.2.2.3 Фактор интензитета напона

Фактор интензитета напона је зависан од дужине и оријентације прслине, геометрије машинског дела, расподеле оптерећења, и уопштено има облик:

$$K = \sigma \sqrt{\pi a Y} \quad (2.36)$$

где је Y фактор облика, којим се узима у обзир утицај геометрије елемената, дужине прслине и типа оптерећења. Фактор облика $Y=1$ за прслину у бесконачној плочи оптерећену једносмерно. У литератури се налазе аналитички и емпиријски изрази за израчунавање фактора интензитета напрезања за узорке једноставне геометрије са различитим облицима прслина, те за различита оптерећења. Како машински делови најчешће нису једноставне геометрије, те су најчешће подвргнути сложеном стању напрезања, развијене су методе израчунавања фактора интензитета напона методом коначних елемената (МКЕ). Како је код еластичних материјала немогуће постићи " $1/\sqrt{r}$ сингуларност" стандардним елементима, развијени су хибридни елементи, тј. сингуларни изопараметарски квадратни елементи. Сингуларни изопараметарски квадратни елемент је добијен из изопараметарског 8 - чворног квадратног елемента, на начин да се чворови 1,4 и 8 групишу у врху прслине, а чворови са средине странице премештају на четвртину дужине странице као што је приказано на **слици 2.10**.



Слика 2.10 Изопараметарски 8-чворни квадратни елемент и сингуларни изопараметарски четвртински елемент [8]

Постоји низ метода за израчунавање фактора интензитета напрезања коришћењем методе коначних елемената, а најчешће су коришћене следеће методе:

- Метода корелација помака (*en. Displacement Correlation Technique - DCT*);
- Фактор ослобођене потенцијалне енергије добијен методом модификованог интеграла затварања прслине (*en. Modified Crack Closure Integral Technique - MCC*);
- Метода J интеграла добијеног помоћу еквивалентног површинског интеграла (*en. Equivalent Domain Integral - EDI*)

2.2.2.4 Брзина ширења прслине

Уколико је пластична зона испред врха прслине релативно мала у односу на дужину прслине, стање око врха прслине може се описати само с једним параметром - фактором интензитета напона [9].

Примена механике лома при израчунавању брзине ширења прслине заснована је на принципу сличности. Према принципу сличности две прслине оптерећене променљивим оптерећењем, са циклусом једнаког константног распона фактора интензитета напона, имају једнако поље напона и деформација око врха прслине, из

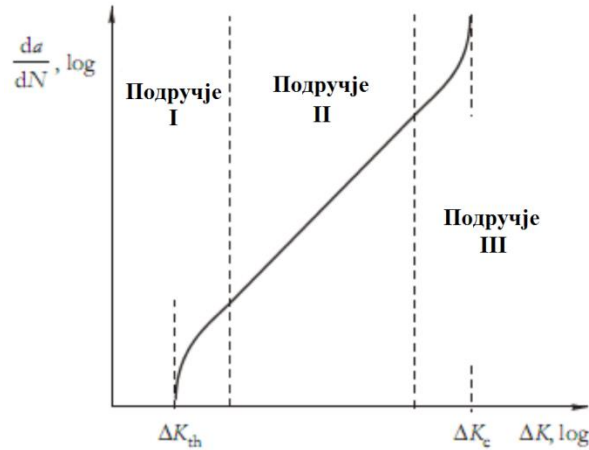
чега произилази да ће се и брзина ширења те две прслине бити једнака. Дакле, пораст дужине прслине по циклусу је функција распона фактора интензитета напрезања.

$$\frac{da}{dN} = f(\Delta K, R) \quad (2.37)$$

где је:

$$\Delta K = K_{max} - K_{min}$$

$$R = K_{min}/K_{max}$$



Слика 2.11 Крива раста прслине у металима [9]

Уочљиво је да ширење прслине на почетку убрзано (подручје I), затим прелази у фазу стабилног раста (подручје II), да би коначно прешло у фазу критичног ширења прслине (подручје III). У подручју I брзина ширења прслине тежи нули како се распон фактора интензитета напона приближава прагу ширења прслине:

$$\Delta K_{th} = K_{th,max} - K_{th,min} = \Delta \sigma \sqrt{\pi a_{th} Y} \quad (2.38)$$

где је a_{th} - дужина зачећа прслине.

У подручју II прслина расте линеарно у log-log дијаграму, па се може описати једначином:

$$\frac{da}{dN} = C \Delta K^m \quad (2.39)$$

где су C и m константе материјала које се експериментално одређују.

У подручју III прслина убрзано расте како се распон фактора интензивности напрезања приближава ΔK_c

$$\Delta K_c = K_{IC} - K_{c,min} = \Delta \sigma \sqrt{\pi a_c Y} \quad (2.40)$$

где је:

a_c - критична дужина прслине,
 K_{IC} - ломна жилавост.

McEvily је развио израз који важи за читаву криву раста прслине и који, за разлику од претходних емпиријски добијених једначина, заснован на једноставном физичком моделу:

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K - \Delta K_{th})^2 \left(1 + \frac{\Delta K}{K_{IC} - K_{max}} \right) \quad (2.41)$$

Из свих ових једначина интеграцијом се може добити време потребно за раст прслине од неке произвољне дужине до критичне дужине. Такође, сви наведени изрази важе у случају оптерећења типа I.

Испитивање оптерећењем мешовитог типа (тип I и тип II) уочено је да и мали распон фактора интензивности напрезања типа II значајно повећава брзину ширења прслине. Због тога су развијени модели који узимају у обзир и допринос оптерећења типа II коришћењем еквивалентног фактора интензивности напрезања у Парисовој једначини

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K_{eq})^m \quad (2.42)$$

Идеја коришћења еквивалентног фактора интензитета напона је погодна јер је већина података о материјалима подвргнутих промењивом оптерећењу добијена испитивањима оптерећењима константне амплитуде типа I, те би било од велике важности кад би се ти подаци могли користити у конструисању с обзиром на умор и у случају оптерећења мешовитог типа.

За одређивање еквивалентног фактора интензитета напона може се користити критеријум максималног циклусног напрезања, те је у том случају израз:

$$\Delta K_{eq} = \cos^2 \frac{\theta_0}{2} \left(\Delta K_I \cos \frac{\theta_0}{2} - 3 \Delta K_{II} \sin \frac{\theta_0}{2} \right) \quad (2.43)$$

где је θ_0 - смер ширења прслине добијен из MCN-критеријума.

Танака је развио модел заснован на претпоставци да пластичне деформације због промењивог оптерећења на истезање не утичу на пластичне деформације због променљивог смицајућег напрезања и обрнуто, те да је резултујуће поље помака збир помака услед оба типа оптерећења.

$$\Delta K_{eq} = \sqrt[4]{\Delta K_I^4 + 8 \Delta K_{II}^4} \quad (2.44)$$

Мешовити тип оптерећења се, осим еквивалентним фактором интензитета напона, може узети у обзир и помоћу фактора густине енергије деформисања, па се у том случају модификује Парисова једначина и гласи

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta S)^n \quad (2.45)$$

при чему је

$$\Delta S = 2[a_{11}(\theta_0)\Delta K_I \overline{K_I} + a_{12}(\theta_0)(\Delta K_I \overline{K_{II}} + \Delta K_{II} \overline{K_I}) + a_{22}(\theta_0)\Delta K_{II} \overline{K_{II}}] \quad (2.46)$$

где су:

- θ_0 - смерови ширења прслине;
- a_{11}, a_{12}, a_{22} - фактори добијени заменом угла θ_0 у изразе;
- ΔK_I и ΔK_{II} - распони,
- K_I и K_{II} - средње вредности.

3. Корозија и напонска корозија

Корозиони процеси, са којима се свакодневно срећемо и који представљају претварање великог броја корисних метала у некорисне слојеве, па и штетне корозијске продукте, у суштини су спонтани процеси између метала и компонената околине при чему метали прелазе у термодинамички стабилније стање [10],[11].

Корозија се дели на различите начине. Нпр. према механизму настајања дели на: електрохемијску и хемијску. По спољњем изгледу се дели на различите облике, а од посебног значаја су тачкаста корозија, корозија у зазорима, интеркристална корозија и напонска корозија. Већина облика корозије често представљају почетак стварања прслине, мада прслина може бити већ присутна због механичког оштећења површине. Због тога превенција појаве корозије код делова изложених напрезању представља често и превенцију напонске корозије.

Челик је материјал који се највише употребљава код израде разних конструкција, па је његово корозионо понашање и антикорозивну заштиту потребно добро познавати. Корозија смањује употребну вредност челика, скраћује век трајања конструкција, поскупљује њихово одржавање, узрокује губитке у производњи, застоје у раду, хаварије, несреће и др. Економско значење корозије челика је велико и оно расте са индустријализацијом привреде. Стварну штету насталу због корозије на челичним конструкцијама је тешко израчунати јер осим директних штета укључује и индиректне које су велике.

Да би дошло до појаве корозије или процеса оштећења челичне конструкције, мора у проматраном саставу постојати хемијска, механичка, биолошка или нека друга покретачка сила. Она је узрок штетне појаве или процеса, а њеном деловању се опирају физички и хемијски отпори. Коришћењем разних технологија антикорозивне заштите, управо се ти отпори повећавају и успоравају век хемијских процеса.

Из наведеног произилази велики значај правовремене и квалитетне заштите од корозије, а истраживања показују да се четвртина штета од корозије може спречити применом савремених технологија заштите.

Најзаступљенија метода заштите челичних конструкција од корозије је применом премаза. Технологија заштите применом премаза врло је захтевна и значајан је чинилац у осигурању квалитета конструкција у целини. Данашњи тренд су водотопиви и водоразредиви премази, прашкасти премази, премази који отврдњавају зрачењем

3.1 Класификација корозионих процеса

Корозиони процеси се могу поделити према механизму процеса корозије и са обзиром на појавни облик корозије. Корозија се јавља и код металних и код неметалних конструкцијских материјала, па се користи и подела на корозију метала и корозију неметала [12].

Како су у данашњој индустрији машинских конструкција метали основни материјали, потребно је нарочиту пажњу посветити корозионом понашању управо њих. Према механизму процеса корозије метала, разликујемо хемијску и електрохемијску корозију. С обзиром на појавни облик корозија може бити општа, локална, селективна и интеркристална. Корозија неметала у свим медијима редовно је сродна корозији метала у неелектролитима јер неметали, углавном, нису електропроводљиви па не могу електрохемијском реакцијом прећи у јоне.

3.1.1 Механизми корозионих процеса

3.1.1.1 Хемијска корозија

Хемијска корозија метала збива се у неелектролитима, тј. у медијима који не проводе електричну струју, при чему настају спојеви метала с неметалним елементима (најчешће оксиди и сулфиди). Најважнији неелектролити који у пракси изазивају хемијску корозију метала свакако су врели гасови и органске течности [12],[13].

Хемијска корозија метала састоји се у реакцији атома метала из кристалне решетке са молекулама неког елемента или споја из околине.

Хемијска корозија у врућим гасовима се одвија само уз услов да су ти гасови суви, тј. да због високе температуре на металу не могу се кондензовати течност нити водена пара јер чим дође до једне од тих појава, одвија се електрохемијска корозија. Хемијска корозија најчешће се одвија у врућем ваздуху и у сагореваним гасовима. До ње може доћи код вруће обраде метала, у металуршким и термоенергетским постројењима, у индустријским пећима, у моторима са унутрашњим сагоревањем и сл.

Органске течности могу изазвати хемијску корозију само ако су безводне јер иначе долази до електрохемијске корозије. Најважније су безводне течности, нафта и њени деривати, средства за одмашћивање и разређивање боја.

Додатни примери неелектролита поред загрејаних гасова, органске течности попут нафте, горива, мазива, одмашћивача, разређивача боја и лакова и др.

3.1.1.2 Електрохемијска корозија

Електрохемијска корозија метала збива се у електролитима, тј. у медијима са јонском проводљивошћу. То је редукциони процес при коме долази до оксидације атома метала као редуценса (донора електрона) у слободни катјон уз истодобну редукцију неког оксиданса, тзв. деполаризатора (акцептора електрона). Електрохемијска корозија се одвија у природној и техничкој води, киселинама, алкалима, солима, влажном тлу, соковима биолошког порекла итд. Атмосферска корозија се одвија уз оборине, односно у воденом адсорбату или кондензату који због влажности ваздуха настају на површини метала и имају карактер електролита. Електрохемијска је корозија врло раширена јер је велик број металних конструкција и постројења изложен води, влажном тлу или влажној атмосфери. Посебно добри услови за развој ових процеса постоје у енергетским и металуршким постројењима те у хемијској, прехранбеној, текстилној и металопрерађивачкој индустрији [13].

3.1.2 Геометријска класификација корозије

Према геометријском облику корозионог разарања, корозија се дели на општу, локалну, селективну и интеркристалну [12],[13].

Подела према облику разарања метала:

- Општа (униформна)
- Локална
- Селективна
- Итергрануларна (интерклистарна)
- Напонска
- Ерозиона (ударна)
- Водонична
- Контактна

У пракси се више облика корозије може појавити заједно. Тако се нпр. уз питинг корозију, под одрађеним околностима појављују општа и/или пегаста корозија.

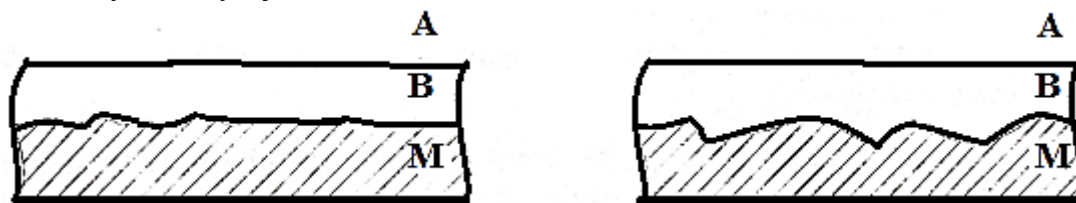
3.1.2.1 Општа корозија

Општа корозија захвата читаву површину материјала, а може бити равномерна или неравномерна. Равномерна општа корозија технички је најмање опасна јер се процес може лако пратити и предвидети када треба одређени део поправити или га заменити новим. Неравномерна општа корозија је пуно опаснија. До опште корозије долази када је читава површина материјала изложена агресивној средини под приближно једнаким условима с обзиром на унутрашње и спољне факторе корозије. При одабиру материјала отпорних на општу корозију, треба узети у обзир околину у којој ће се поједини метал налазити те његову подложност општој корозији у предвиђеним условима. Овај облик корозије контролише се коришћењем органских или металних превлака [13].

Битније карактеристике опште корозије:

- До опште корозије долази када је читава површина материјала изложена „агресивној“ средини под приближно једнаким условима.
- Током одигравања овог вида корозије долази до замене анодних и катодних места, услед чега је растварање метала приближно једнаким условима с обзиром на унутрашње и спољашње факторе корозије.
- Овај облик корозије је знатно мање опасан од локалних видова корозије јер омогућава лако предвиђање века трајања конструкције.
- Јавља се обично на лимовима великих површина.
- Јавља се код метала и легура са малим садржајем легирајућих елемената (елементи имају приближно исти потенцијал у електролиту у који су уроњени).
- Процес корозије се може пратити :
 - визуелно,
 - мерењем губитка маса ($\text{g/m}^2 \text{ dan}$) i
 - мерењем дебљине узорка (mm/god).

Кородирање материјала може бити равномерно и неравномерно. На **слици 3.1** приказана су оба случаја.



Слика 3.1 Типови кородирања материјала при равномерној (лево) и при неравномерној (десно) општој корозији [12]
А - пре корозије; В - након корозије; М - метал.

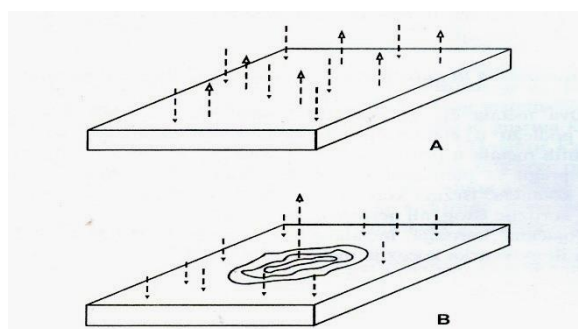
3.1.2.2 Локална корозија

Локална корозија напада само неке делове изложене површине, те је уједно и најраширенији појавни облик корозије. Локална корозија се може поделити на пегасту, рупичасту, потповршинску и контактну. Пегаста корозија ограничена је на поједине веће делове површине [13],[14].

Карактеристике локалне корозије:

- Настаје при образовању одвојених корозионих спрегова на површини метала - одвојене анодне и катодне реакције. Оксидација метала тече на једном, редукција агенса корозије на другом, а стварање продуката корозије на трећем месту. Зато продукт не штити метал од корозије.
- Анодна површина је знатно мања од катодне: губитак масе је мали, али је корозија опасна.
- Изазива је неједнака концентрација кисеоника и присуство племенитијег елемента на површини метала, хемијска нехомогеност.
- Често настаје на микроскопском нивоу и делује убрзано само на малом локалном подручју.

Разлика између опште и локалне корозије илустративно је приказана на **слици 3.2**.



Слика 3.2 Разлика између опште и локалне корозије [13]

За део А **слике 3.2** важи да су:

- Анодне и катодне парцијалне струје су хомогено распоређене,
- Корозиони потенцијал једнак је на било ком месту на површини,

За део Б **слике 3.2** важи да:

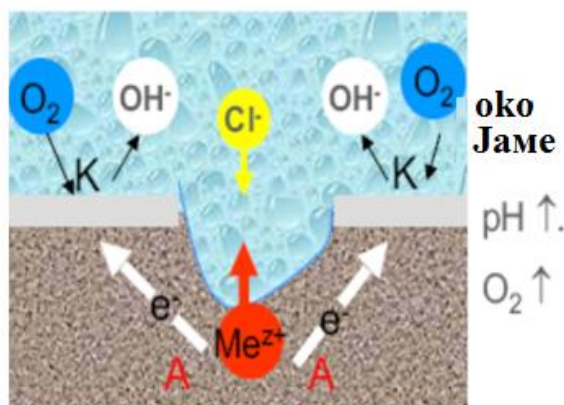
- Реакција оксидације је локализована,
- није могуће дефинисати корозиони потенцијал за целу површину метала.

Примери локализоване корозије су: влакнаста, јамичаста (енг. pitting) , корозија у зазорима.

3.1.2.3 Рупичаста (јамичаста) корозија

Рупичаста корозија је уско локализовани облик корозије који се догађа када електролит који узрокује корозију напада материјал и узрокује настајање малих рупа. То се обично догађа на местима где је заштитна превлака пробијена услед механичког оштећења или хемијске деградације. Рупичаста корозија је један од најопаснијих облика корозије јер ју је врло тешко предвидети и спречити, догађа се врло брзо те продире у метал без узроковања видљивог губитка масе. Често може доћи до изненадних хаварија мада је губитак материјала незнатан. То се обично догађа на конструкцијама **које су механички оптерећене**. Рупичасту корозију је тешко мерити и предвидети јер се појављује у облику многих рупица са различитим дубинама и пречницима, које се не појављују под одређеним специфичним условима. Нерђајући челици су најподложнији рупичастој корозији међу металима и легурама. Рупице се на нерђајућем челику појављују у морској води, у околини која садржи високе концентрације хлора и брома. Полирањем површине нерђајућег челика може се повећати отпорност рупичастој корозији. Такође, добар учинак на отпорност рупичастој корозији постиже се легирањем са Cr, Mo и Ni. Исправан избор материјала је изузетно важан у превенцији појаве рупичасте корозије. Један од начина провере одабраног материјала је и тестирање, односно излагање материјала околини. Такође, могуће је постићи смањење склоности рупичастој корозији, смањењем агресивности корозионе околине [13],[15].

На **слици 3.3** приказана је шема образовања и раста јамица.



Слика 3.3 Шема образовања и раста јамица [13]

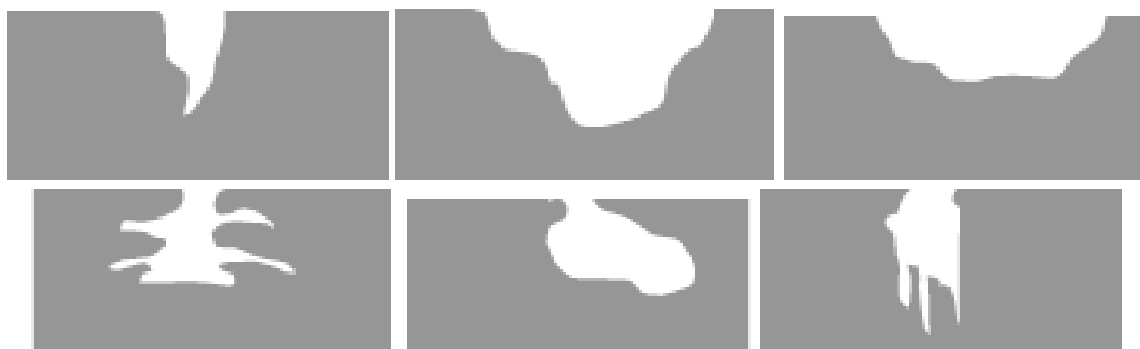
Унутар јамица дешава се убрзано растварање метала (анодни процес) док се ван јамице врши редукција O_2 (катодни процес). Карактеристике рупичасте корозије:

- Овакав тип корозије је тешко детектовати (мале јамице на површини а дубоке испод површине и могу бити покривене).
- Рупице које настају на површини обично су скривене слојем корозионих продуката који не штите метал од корозије. Зато, понекад, оваква корозија остаје неоткривена све док не дође до перфорације металног дела.
- Рупице се лакше детектују на попречном пресеку.

Пример изгледа јама на површини метала приказан је на **слици 3.4** док су различити облици јама на попречном пресеку приказани на **слици 3.5**



Слика 3.4 Шема образовања и раста јамица [12]



Слика 3.5 Различити облици јамица на попречном пресеку [12]

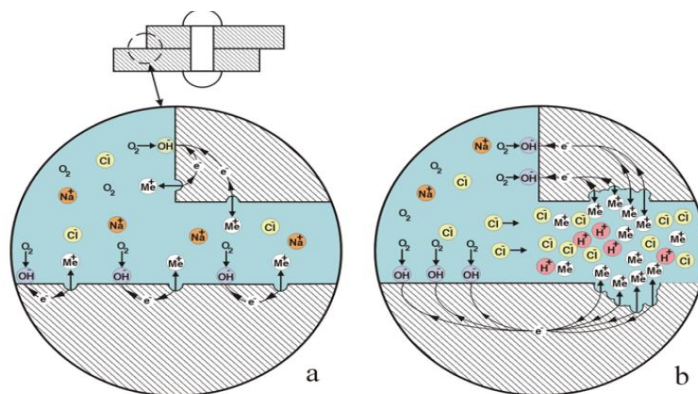
Раширеност тачкасте корозије:

- Јавља се у порама племенитих превлака, на површини прекривеној честицама прашине, каменцем, продуктима корозије, алгама, металима склоним пасивирању.
- Овој корозији су склони нерђајући челици, легуре Al и легуре Cu. Код нерђајућих челика, за смањење тачкасте корозије се додају Cr, Mo и Ni, а код легура Al, додаје се Mg и Mn.

3.1.2.4 Корозија у зазорима

Корозија у зазорима настаје на месту спајања два дела који могу бити од истог или различитог материјала или код заварених спојева (нестручно изведених).

То је вид локалне корозије сличан рупичастој корозији, само што анодно место није у јамици већ у зазору. У почетку, на свим деловима метала се једнако редукује кисеоник. Али врло брзо се смањи довод кисеоника и инхибитора корозије до места у зазору, и отежа се одвођење јона метала из зазора. Зато површина метала у зазору постаје анодна у односу на површине око зазора. Пример настанка и прогресије корозије у зазорима приказан је на **слици 3.6** [12].

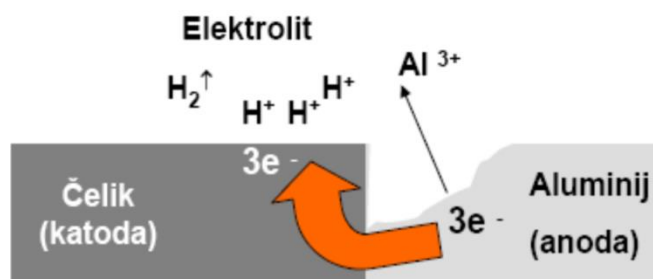


Слика 3.6 Настанак и прогресија напонске корозије [12]

3.1.2.5 Контактна корозија

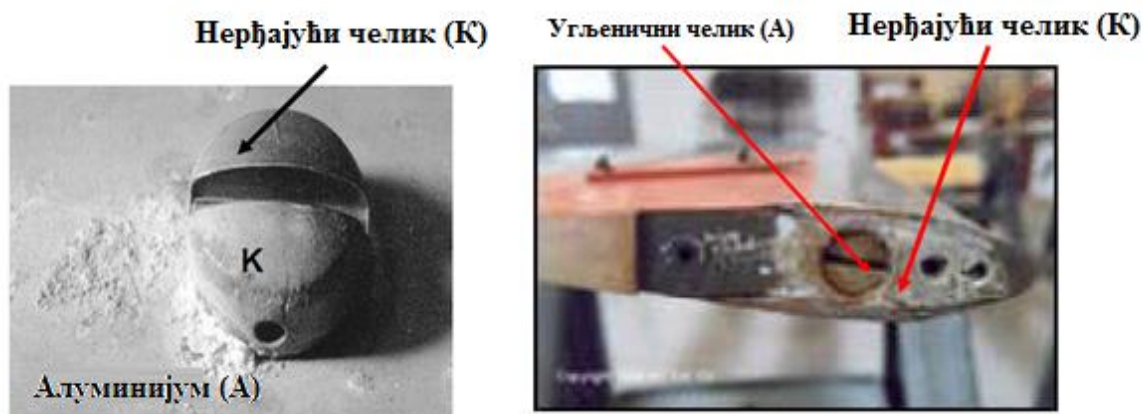
Контактну корозију можемо поделити на галванску контактну корозију која се јавља при додиру два различита метала, потом на прслинску контактну корозију при додиру два дела од истог метала или метала и неметала. Галванска корозија се јавља када су два метала са различитим **електричним потенцијалима** електрично повезани, било физичким контактом или кроз медију који проводи електрицитет. Састав који задовољава наведене услове формираће електрохемијску ћелију која ће проводити електрицитет. Индуцирана електрична енергија тада одвлачи електроне од једног метала, који се понаша као анода, супротан метал, катода, прима електроне. Галванска корозија је највећа у близини површине где су два метала у контакту. Смањење склоности галванској корозији постиже се одабиром материјала који имају релативно блиске корозијске потенцијале, изолацијом контакта различитих метала, изолацијом анодног метала од корозионе околине [13].

Корозија у процепу слична је рупичастој корозији. Смањење склоности корозији у процепу постиже се избегавањем уских процепа при конструисању, избегавање наслага, катодном заштитом, избегавањем стагнације медија, омогућавањем дренаже. На **слици 3.7** приказан је пример контактне корозије.



Слика 3.7 Шема деловања контактне корозије [13]

Јавља се код лимова, конструкција са закивцима, заварених спојева, у аутомобилима, грађевинама... На **слици 3.8** дат је пример контактне корозије.



Слика 3.8 Пример контактне корозије између алуминијума и нерђајућег челика (лево) и између угљеничног и нерђајућег челика (десно) [12]

Брзина контактне корозије зависи од:

- Разлике потенцијала,
- Отпорности електролита,
- Величине анодне и катодне површине површине.

Понашање метала при контактної корозији у атмосферским условима приказано је на **слици 3.9**.

Ред. бр.	Метал	У контакту са металом										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Ti	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
2	Cr	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
3	Ni	С	С	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
4	Cu (легури Cu)	С	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
5	Нерђајући челици	Н/С	Н	Н	Н/С	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н
6	Нелегирани челици	J	С	С	С	С	–	Н	С	С	Н	Н
7	Cd	J	С	С	С	С	С	–	С	Н	Н	Н
8	Pb и Sn	С	С	Н	С	С	Н	Н	–	Н	Н	Н
9	Al (легури Al), без Cl ⁻	J	Н	С	J	Н	С	Н	Н	–	Н	С
9a	Al (легури Al), са Cl ⁻	J	С	J	J	С	J	Н	С/J	–	Н	С
10	Zn (легури Zn)	J	С	J	J	С	J	С	С	С	–	Н
11	Mg (легури Mg)	J	J	J	J	J	J	J	J	С	С	–

Н - нема корозије

С - Слаба контактна корозија

J - јака контактна корозија

Слика 3.9 Јачина корозије у зависности од споја материјала [12]

На основу табеле са **слике 3.9** и истраживања извршена је расподела метала по групама компатибилности (**слика 3.10**).

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

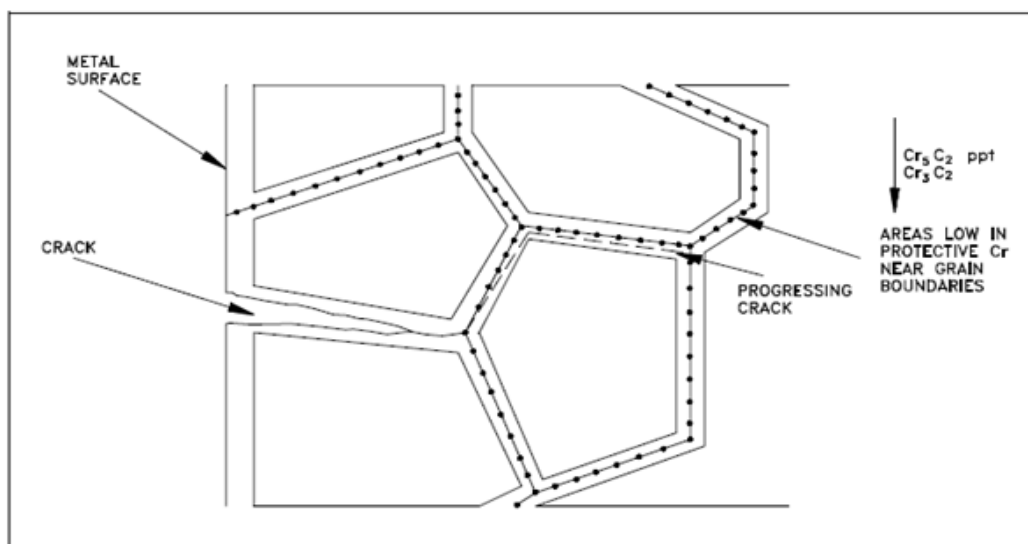
Слика 3.10 Расподела метала по групама [12]

3.1.2.7 Интеркристална (интергрануларна) корозија

Интеркристална корозија разара материјал на границама зрна ширећи се на тај начин у дубину. Та врста корозије углавном се појављује на легурама. Интеркристална корозија је најопаснији облик корозије јер може дуго остати непримећена а нагло смањује чврстоћу и жилавост материјала. Коначна последица интеркристалне корозије је лом или чак распад материјала у зрна. Најчешће захвата нерђајуће челике, легуре на бази никла и алуминијума [13].

Границе зрна представљају потенцијална места за издвајање талога, интерметалних фаза и нечистоћа. Оне се хемијски и физички разликују од унутрашњости зрна (најчешће су анодна места). Зато долази до селективног раздвајања границе зрна и уске зоне око границе зрна.

Интеркристална корозија код нерђајућих челика (Cr-Ni) се одиграва зато што ивице кристала отпуштају карбиде Cr. Тиме ивице постају аноде, зато што имају мање Cr у односу на средину зрна. На **слици 3.11** приказан је пример такве корозије.



Слика 3.11 Интеркристална корозија нерђајућих челика [13]

Овај тип корозије је веома опасан, зато што се тешко примећује јер не изазива промене на површини метала. Корозија продире у дубину дуж граница зрна, чиме се смањује чврстоћа и жилавост метала.

Коначна последица интеркристалне корозије је лом или чак распад материјала у зрна. Услови настајања интеркристалне корозије су:

- материјал у осетљивом стању (топлотном обрадом, врућим обликовањем, заваривањем...);
- излучивање талога по границама зрна.

Смањење склоности интеркристалној корозији код нерђајућих челика постиже се:

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

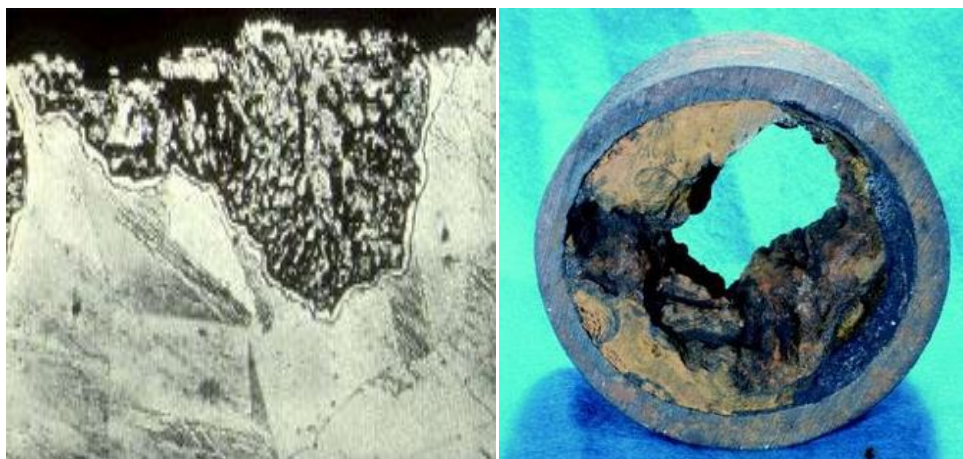
3.1.2.8 Селективна корозија

Селективна корозија је редак облик корозије при којој је нападнут један елемент металне легуре при чему настаје промењена структура. Најчешћи облик селективне корозије је децинкација, када је цинк извучен из месинга или било које друге легуре која садржи значајан садржај цинка. Код тако новонасталих структура није дошло до значајне промене димензија али је легура ослабљена, порозна и крта. Селективна корозија је опасан облик корозије јер претвара чврст и дуктилан метал у слаб и крт, самим тим подложен лому. Како нема великих промена у димензијама, селективна корозија може проћи неопажено те изазвати изненадну хаварију [13],[15].

Укратко, селективну корозију карактеришу:

- Селективно растварање једне или више фаза у легури.
- Фазе имају различите позиције у галванском низу.
- У присуству електролита, мање племенита (анодна) фаза бива селективно растворена.
- У растворима, растопима соли и метала, гасовима на високој температури легура постаје порозна и губи своја својства (механичка, физичка, морфологију површине, итд.).
- Дубина растварања се може мерити на попречном пресеку узорка (микроскопом).
- **Селективна корозија може бити довољан услов за почетак напонске корозије.**

Типични примери селективне корозије приказани су на слици 3.12.

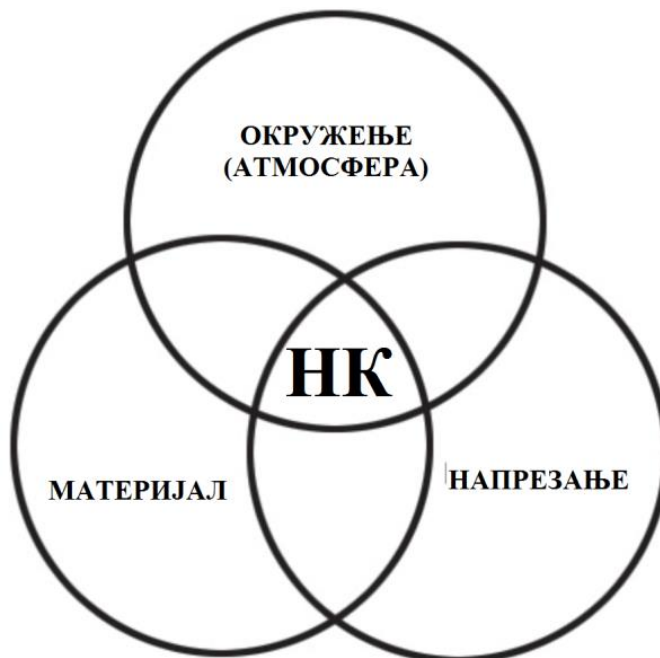


Растварање Zn из месинга Раств. Fe из сивог ливеног гвожђа (3%C)

Слика 3.12 Типични примери селективне корозије [12]

3.2 Напонска корозија

Напонска корозија (**НК**) (енг. *SCC – Stress Corrosion Cracking*) је селективни облик корозије који настаје у техничким материјалима због истовремених ефеката околине, експлоатације, механичких напрезања и корозионих реакција [10],[15],[16].

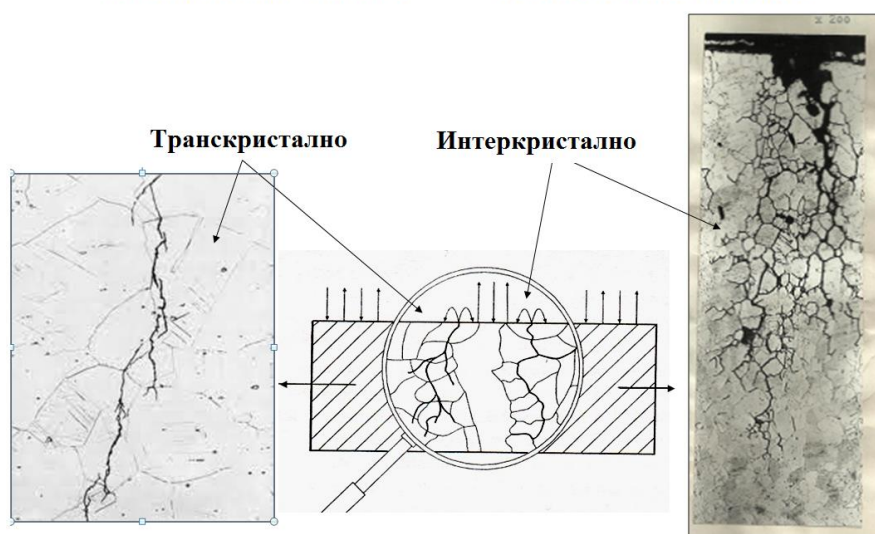
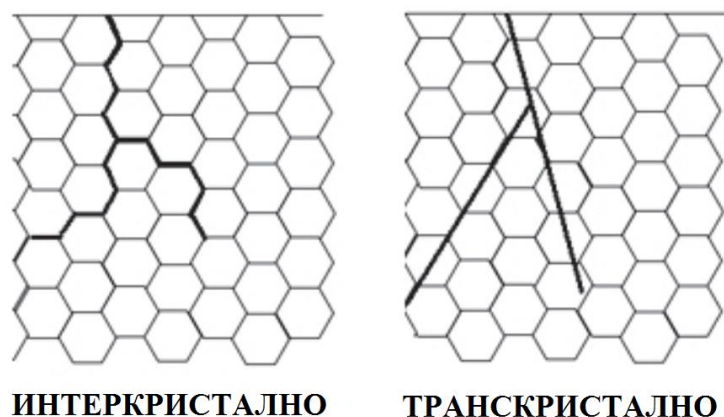


Слика 3.12. Фактори који утичу на појаву напонске корозије [10]

Генерално, корозија изазвана комбинованим утицајем средине и напрезања може се гледати као напонска корозија, корозиони замор и водонична корозија.

Напонска корозија представља вероватно најсложенији појавни облик корозије јер истовремено укључује неколико независних фактора (Слика 3.12), а као резултат често доводи до катастрофалних ломова и великих штета. Напонска корозија и ломови проузроковани напонском корозијом најчешће настају истовременим деловањем, на материјал који је склон напонској корозији, два утицаја, механичког и електрохемијског, а често и трећег фактора, водоника, када настаје водонична кртост. Генерално, корозија изазвана комбинованим утицајем средине и напрезања може се гледати као напонска корозија, корозиони замор и водонична корозија.

Напонску корозију изазивају затезна напрезања која су чешће унутрашња (преостала) него спољна (наметнута) и углавном су последица заостатка напона због хладне деформације или заваривања у околини повишене температуре, притиска и опасних раствора који садрже халогене, хлориде алкалних метала, водоник сулфид и слично. Прслине напредују управно у односу на смер затежуће силе, а шире се интеркристално и транскристално (Слика 3.13).



Слика 3.13. Начин ширења прслине код напонске корозије [12]

Иако се напонска корозија најчешће везује за нерђајући челик, ова врста корозије се јавља и у другим материјалима и њиховим легурама као и у техничким материјалима као што су полимери, стакло, керамика итд.

Везано уз материјале код којих се појављује као и уз механизме у којима настаје, напонска корозија је добила и посебна имена као што је нпр. *SSC-Sulphide Stress Cracking*, за напонску корозију која настаје истовременим деловањем сумпорводоника (H_2S) и затежућих напона; "Сезонско пуцање" - назив за напонску корозију у агресивној околини амонијака. На слици 3.14 приказани су примери ломова материјала услед напонске корозије.



Слика 3.14 Примери ломова материјала услед напонске корозије [10]

3.2.1 Појава напонске корозије

Корозиони процеси који изазивају напонску корозију тешко су уочљиви, а најчешће се јављају током експлоатације. Резултирају великим губитком механичке чврстоће, касније и ломом а све то уз мали губитак масе материјала. За појаву и настанак напонске корозије морају се испунити три услова:

1. Материјал склон напонској корозији,
2. Агресивна околина која у комбинацији са материјалом одговара настанку напонске корозије,
3. Напрезање.

Напонска корозија је релативно ретка појава (због услова истовременог деловања споменутих фактора), али штете које настају њеним деловањем могу бити великих размера. На **слици 3.15** приказани су чиниоци напонске корозије на примеру дејства исте у зони утицаја топлоте [15], [16], [17].



Слика 3.15 Чиниоци напонске корозије [16]

Процес напонске корозије можемо подијелити у 4 главне фазе:

1. Инкубација
2. Иницијација прслине
3. Продирање (пропација) прслине
4. Лом

Много је механизма који утичу на настанак и развој напонске корозије, али их можемо поделити у две главне групе:

1. Анодни механизми
2. Катодни механизми

У самом процесу напонске корозије оба механизма настају, а резултат ширења прслине повезујемо с једним од њих. Механизми који у интеракцији с материјалом узрокују напонску корозију, а тиме и коначан лом као последњу фазу овог типа корозије, могу бити следећи:

- апсорпција електролита у материјал,
- реакција површине материјала,
- реакције у прслини материјала.

Споменути механизми засебно нису довољни за настанак и пропацију напонске корозије. Они захтевају међуделовање са разним хемијским процесима и реакцијама који директно утичу на брзину ширења прслине. Појавом већег броја механизма као и процеса и реакција које погодују напонској корозији, брзина пропације напонске корозије ће бити већа независно од постојеће.

Споменуте реакције и процеси којима је одређена вредност и брзина пропагације прслине у напонској корозији су:

- напрезање,
- реакције раствора у близини раствора,
- површинска апсорпција на прслини или у близини прслине,
- површинска дифузија,
- површинске реакције,
- волуменска апсорпција,
- волуменска дифузија у пластичној зони пре настанка прслине,
- хемијске реакције,
- величина међуатомских шупљина.

Из ових процеса и реакција видљиво је да околина експлоатације има велики утицај на настанак и ширење напонске корозије преко следећих параметара:

- температура,
- притисак,
- врста раствора,
- концентрација раствора и њена активност,
- рН вредност,
- електродни потенцијал,
- вискозност раствора,
- мешање.

Мењајући било који од споменутих параметара, процес настанка и ширења напонске корозије могуће је убрзавати, успоравати или зауставити. Од механизма важно је истакнути 3 који су најчешћи узрок напонске корозије:

1. Активно подручје разарања,
2. Водонична кртост,
3. Распуцавање површинског слоја (филма).

Напонска корозија није неизбежан процес, а за већину метала у већини окружења неће се ни појавити. Из тог разлога могуће је идентификовати специфичне комбинације метала и околине (окружења) које могу бити проблем напонске корозије.

Водонична кртост се јавља као пластична деформација легура које су у контакту са водоником. Изазвана је дифузијом атомског водоника у метал чиме се смањује пластичност, односно повећава се кртост материјала. Дифузија истог се може спречити легирањем челика са Сг.

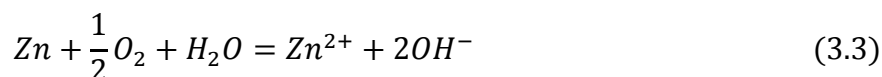
3.2.2 Електрохемијске основе напонске корозије

Најчешћи узрочник појаве корозије у воденој средини су електрохемијске реакције које се одигравају на додиру кородирајућег метала и корозијски агресивне средине (нпр. водени раствори киселина, база или соли, као и присуство кисеоника). Обична сува батерија од 9 V која се користи у разним преносним уређајима је практичан пример контролисане корозије, код које се кисеоничном корозијом цинка добија струја. Ако би се крајеви батерије кратко везали жицом добили би практично исти корозијски ефект као кад би комад цинка уронили у

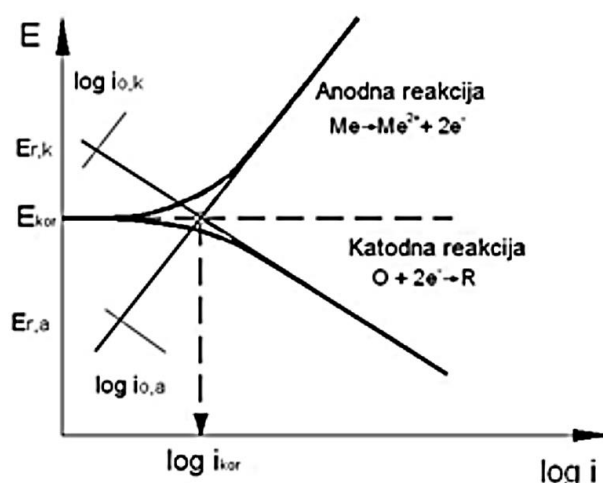
електролит батерије и кроз њега проводили ваздух, односно кисеоник. У батерији се контролисаном корозијом део хемијске реакције корозије цинка може употребити као корисна електрична енергија, а у другом случају укупна хемијска енергија реакције корозије се губи као топлота [18],[19].

Све се ово дешава на идентичан начин и ако се комад цинка стави у аерирани раствор цинкових јона. Уместо макроспрега са одвојеним електродама ови процеси ће се дешавати на истој тој површини цинка, али статистички распоређени по читавој површини. Уместо тзв. макро галванског спрега јавља се кородирајућа површина на којој се једновремено одигравају оба корозијска електрохемијска процеса.

Цинк се анодно раствара у цинкове јоне, а кисеоник катодно редукује хидроксилних јона. Укупна реакција при корозији је збир две електрохемијске реакције:



Ова корозиона реакција збирно написана изгледа као и све друге обичне хемијске реакције, али је важно што се она одиграва као две истовремене електрохемијске реакције и да брзина сваке од њих појединачно може да утиче на брзину укупне реакције корозије. У случају спонтане равномерне корозије, нпр. цинка у електролиту у присуству кисеоника, када се обе корозијске електрохемијске реакције одигравају на истој површини кородирајућег цинка, електрохемијске зависности се могу приказати Тафеловим дијаграмом поларизацијских кривих (сл. 3.16). Криве се добијају када се цинкова електрода поларизује катодном или анодном струјом и електродни потенцијал помера у смеру E_k или E_a у односу на ситуацију када је спољна струја једнака нули, и када се електродни потенцијал успоставља на вредности корозијског потенцијала. Пресечна тачка појединих поларизацијских кривих је у ствари једнака брзини анодног растварања цинка и корозијске струје цинка у тим условима. Јасно је да се ова корозијска струја може одредити експерименталним одређивањем поларизацијских Тафелових правих и њиховом екстраполацијом до пресечне тачке.



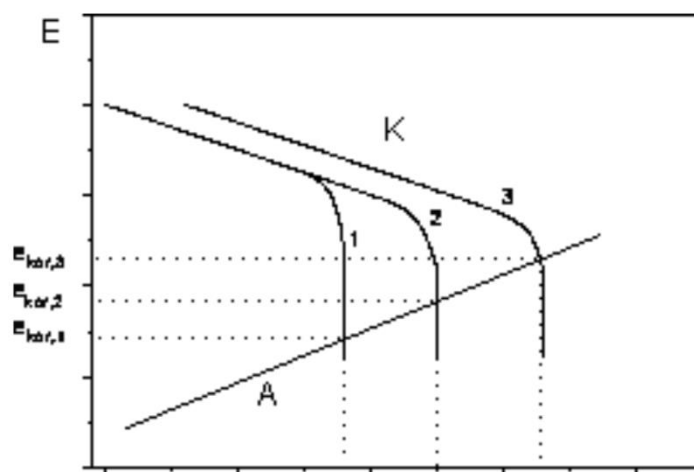
Слика 3.16 Парцијалне поларизационе криве за анодну реакцију растављања метала и катодну реакцију редукације оксидационог средства [19]

Важан електрохемијски закључак је да су корозијски потенцијал и корозијска струја одређени пресечним тачкама поларизацијских кривих, и да свако померање потенцијала у односу на спонтано успостављен корозијски потенцијал на кородирајућој површини намеће било анодну било катодну електрохемијску реакцију, са свим последицама које из тога проистичу. Оне могу бити врло разноврсне и у неким случајевима опасне за стабилност материјала (нпр. водонична кртост, питинг). Поларизацијски дијаграми приказани на сл. 3.16 одговарају само ситуацији када је електрохемијска реакција зависна од брзине преноса електроне или јона кроз гранични слој метал-раствор, или како се то обично зове електрични двојни слој. У реалним условима, од посебног значаја за корозију су две специфичне ситуације.

У првој може доћи до проблема у допремању корозијског агенса, у овом случају кисеоника, до металне површине. Најчешће се ради о спором допремању раствореног кисеоника до металне површине, што је одређено комбиновано конвекцијом и Фиковим законима дифузије. На сл. 3.17 су приказани поларизацијски дијаграми за случај када је приступ кисеоника до површине метала одређен брзином допремања дифузијом. Карактеристично за поларизацијске криве са ограниченим допремањем реагујуће супстанце је прелаз од Тафелове праве у граничну струју, што је приказано на сл. 3.17.

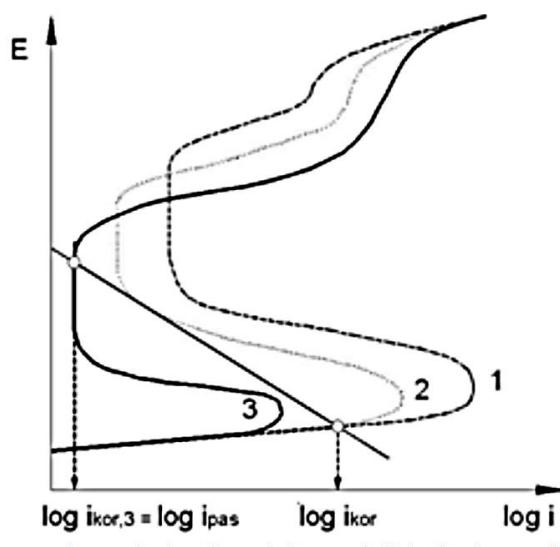
И у овом случају брзина корозије је одређена пресеком поларизацијских кривих, а такође и корозијски потенцијал. Цинк би могао и брже да кородира када би допремање кисеоника било брже, односно када би дифузијска струја кисеоника била већа. То се може постићи на два начина.

Први је (сл. 3.17, крива 2) смањењем дебљине дифузијског слоја мешањем, а други (крива 3) повећањем концентрације раствореног кисеоника нпр. повећањем његовог парцијалног притиска или смањењем температуре раствора. У оба случаја се каже да је корозија контролисана дифузијом, односно, транспортом реактивног агенса, а корозијски потенцијал је изразито зависан од хидродинамике раствора.



Слика 3.17 Парцијалне криве за три граничне дифузионе струје и једна анодна права [19]

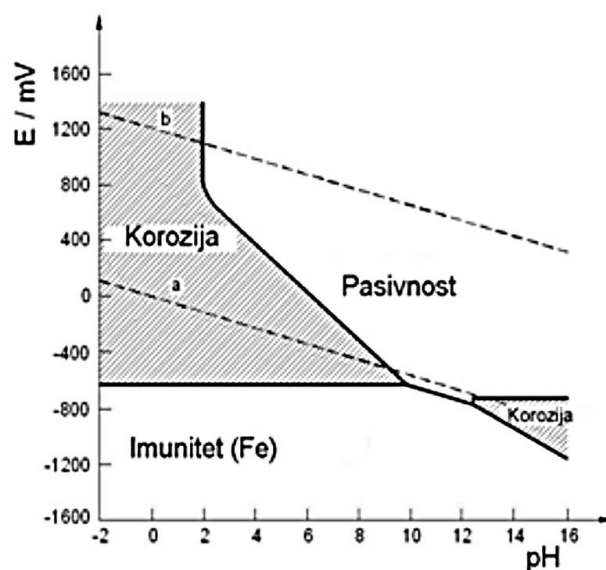
Друга значајна, појава је приказана на сл. 3.18. При анодном растварању већег броја технички значајних метала (гвожђе, никл, хром, титан, алуминијум), анодна поларизацијска крива има праволинијски Тафелов део који одговара активном растварању метала и један максимум, после којег струја растварања опада до врло малих вредности. Узрок томе је појава пасивације површине метала стварањем оксидног пасивног филма, који блокира површину за директан контакт са електролитом. Померањем потенцијала метала у анодном правцу после пасивне области може се ући у област такозване транспасивности, као код хрома када се метал поново активно раствара стварајући растворне јоне више валенце, хромате. Даљим померањем потенцијала метала у анодном правцу долази до разлагања воде из електролита и издвајања гасовитог кисеоника.



Слика 3.18 Анодне поларизационе криве у случају кад се при корозији метал активно раствара (1) и када се пасивира (3) [19]

За корозију су од посебног значаја два случаја: у првом случају струја пасивације је релативно висока па катодна крива редукције кисеоника има пресек са анодом у области активног растварања (крива 1), када долази до велике брзине корозије метала. У другом случају (крива 3) због мале вредности струје пасивације пресек анодне и катодне криве је у области пасивног стања и брзина корозије је врло мала, обично свега неколико микроампера по квадратном центиметру. У том случају у присуству кисеоника метал је спонтано у пасивном стању, тј. корозијски потенцијал је у области пасивног дела парцијалне анодне криве. Овакво стање се постиже погодним легирањем, нпр. гвожђа са хромом и никлом (нерђајући челици), или вештачким одржавањем потенцијала метала у области његовог пасивног стања, као код такозване анодне заштите задатом спољном струјом. Ова област потенцијала пасивног понашања метала је од посебног значаја и код питинг корозије, и код напонске корозије и пропагације прелина код катастрофалних ломова.

Код многих реакција важну улогу игра и концентрација водоничних јона, односно рН раствора, од кога може да зависи њихов електродни потенцијал. Такву међузависност концентрације одговарајућих јона, производа растворљивости тешко растворних талоба, и рН, начинио је Пурбе за различите метале и публиковао у Атласу корозијских дијаграма. Пример таквог дијаграма дат је на сл.3.19 за гвожђе на 25°C.



Слика 3.19 Пурбеов дијаграм за гвожђе [12]

Пурбеов дијаграм представља корелацију потенцијала метала, у овом случају гвожђа, рН раствора, производа растворљивости тешко растворивих хидроксида односно, оксида и концентрације слободних јона метала. Једновременно испрекиданим линијама су назначене вредности потенцијала кисеоничне и водоничне реакције. Поједина назначена поља означавају вредности потенцијала и рН при којима је назначен облик метала или једињења стабилан. На пример, хоризонтална линија означава вредност електродног потенцијала електроде од гвожђа у растворима феро јона за целу област рН у којима су феро јони стабилни. При вишим вредностим рН или позитивнијим потенцијалима, стабилан је хидроксид гвожђа или његов оксид, што прекрива металну површину и гвожђе прелази у пасивни облик. Коса линија а означава водоничну электроду, која у спрегу са гвожђем образује корозијски спрег, па стога област између ове линије и хоризонталне линије потенцијала гвожђа обухвата област активне водоничне корозије гвожђа. Слично овоме, област између линије б и хоризонталне линије за потенцијал гвожђа означава област активне кисеоничне корозије гвожђа. Ове области нестабилног понашања гвожђа означене су шрафуром. Шрафирана је и мала област при рН већим од 12, због тога што се у тим условима као растворна јонска врста јавља комплексни јон ферата. Овај дијаграм јасно показује да ће у присуству кисеоника у области потенцијала метала и рН раствора, означеној шрафираном површином, гвожђе да кородира, док ће у одсуству кисеоника кородирати, ако је потенцијал у области између водоничне линије и потенцијала гвожђа. Овакви дијаграми постоје за све метале у воденим растворима за различите температуре, као и за корозију у случају када су други корозијски агенси у питању, нпр. водоник-сулфид, угљен-диоксид. Утабели 1 приказане су средине погодне за настанак напонске корозије у зависности од материјала.

Табела 1.Средине погодне за развој напонске корозије у зависности од материјала [12]

Материјал	Средина
Легуре Cu	Раствор и паре амонијака (NH_3) Вода, водена пара
Легуре Al	Раствор $\text{NaCl-H}_2\text{O}_2$ Раствор NaCl Морскавода Ваздух, водена пара
Конструкциони челици	Раствор NaOH , Раствори нитрата ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{NaNO}_3$) Киселине - сумпорна (H_2SO_4), азотна (HNO_3) Раствор HCN , Раствор H_2S Морскавода
Нерђајући челик	Раствор $\text{NaCl-H}_2\text{O}_2$; Морскавода, H_2S ; HCl ; Раствор $\text{NaOH-H}_2\text{S}$
Легуре титана	Азотна киселина (HNO_3); Морскавода, N_2O_4 Метанол- HCl

3.2.3 Манифестација и механизми настајања напонске корозије

Као што је поменуто, напонско корозиони лом настаје као последица истовременог деловања неколико фактора, првенствено електрохемијске корозије и унутрашњих или споља наметнутих затезних напрезања на метал склон напонској корозији. Ток појаве се може временски поделити у три фазе:

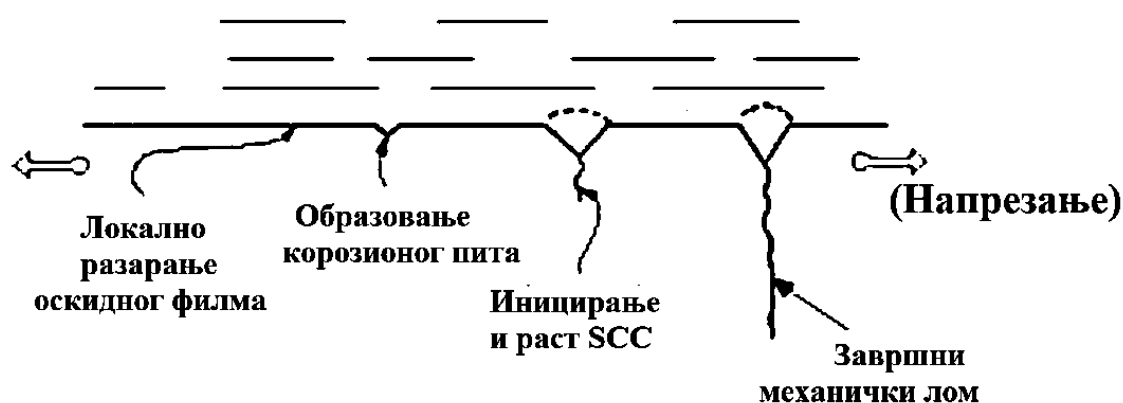
- ✓ иницијација;
- ✓ пропагација (ширење) прслине;
- ✓ лом [21],[25].

Фаза иницијације је период или процес који доводи до стварања мале, почетне прслине на површини метала. Узроци могу бити различити, али су најчешћи механички и електрохемијски. Механички се прслина иницира неадекватном механичком обрадом тупим алатом, неадекватном брзином обраде или једноставно механичким оштећењем површине. Електрохемијски иницијација најчешће представља појаву рупичасте (јамасте- *енг. pitting*) корозије на материјалима који се електрохемијски пасивирају. Сам по себи "питинг" не мора да буде опасан јер се под одређеним условима процес развоја јамица сам зауставља, односно, продубљавање рупица престаје ако је брзина пасивације дна рупице већа од брзине њеног растварања. Међутим, оштећење пасивне површине појавом јамица комбиновано са затезним напрезањем доводи до убрзаног повећавања дубине јама, па је само за лечење јама онемогућено. Слично делује и присуство халогених јона, најчешће хлоридних јона, који стимулишу разарање пасивног оксидног филма.

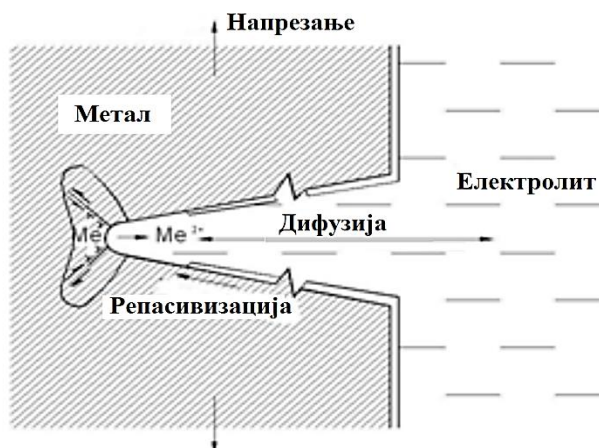
Нагли пораст струје после пасивне области (сл.3.3) показује нагло повећање растварања гвожђа због повећања броја јамица, као и њихове величине. Ефект је врло значајан код свих лако и самопасивирајућих метала, као што су нерђајући челици, алуминијум и његове легуре, титан и његове легуре. Не треба сметнути са ума да повећање температуре олакшава појаву јамица и помера потенцијал истих ка негативнијим вредностима потенцијала. Метал на дну јамице се активно електрохемијски раствара и представља аноду спрега, а пасивне површине у околини "уста" јамице, на којој је могућа катодна реакција редукције молекула кисеоника или чак и воде је локална катода. Треба имати на уму да је пасивни филм непропустан за јоне метала, али тунелским ефектом је пропустан за излазак електрона потребних катодној реакцији (видети слику 3.3 и 3.21). Временом се на дну јамице акумулирају јони метала, јер споро дифундују у околни раствор, па се због њихове хидролизе рН на дну јамице може смањити и на 2 до 3, и када је рН спољњег електролита неутралан, тј. око 7.

Код корозије са затезним напрезањем, метал на дну јамице трпи веће напрезање него што је просечно напрезање по попречном пресеку. Наравно, што је јамица дубља то је повећање локалног напрезања веће. При достизању напона течења долази локално до проклизавања кристалних равни и појаве нових металних површина на дну јамица изложених корозији, односно, анодном растварању.

Експерименталним испитивањем је утврђено да су свеже формиране површине анодно активније и до 10 пута, тј. лакше се анодно растварају. При сталној сили затезања локална брзина деформације метала на дну јамице постаје све већа, даље се убрзава растварање у један лавински процес преласка јамице ("пита") у прслину, и евентуално у катастрофални лом. Јасно је такође, да повећање концентрације соли у електролиту пита повећава електричну проводност раствора и смањује отпор електролита R_{el} , па тиме и стимулативно делује на појаву и пропагацију питинга и напонске корозије. На сл. 3.20 и 3.21 дати су шематски прикази настајања "пита" и развој корозионе прслине.



Слика 3.20 Развој пита у напонско корозијску прслину [12]



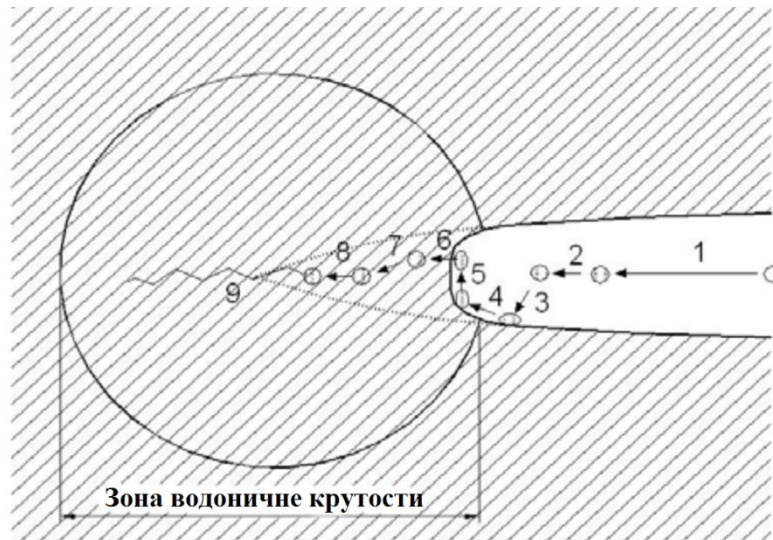
Слика 3.21 Шема механизма анодног развоја прслине [12]

Наведени развој пита у прслину и коначни лом је пример механизма напонске корозије уз анодно растварање метала на дну прслине. Овакав механизам деловања напонске корозије најчешће се среће код аустенитних нерђајућих челика.

Водонични механизам развоја напонске корозије (сл. 3.22), јавља се као комбиновано дејство анодног растварања метала на дну пита, али и као последица присуства водоника на дну прслине који слаби материјал због водоничне кртости. Под дејством напона материјал попушта, а прслина расте у дубину. За овај механизам је неопходно присуство апсорбованог водоника и склоност материјала ка водоничној кртости.

За то неопходан водоник не би требало да се јавља као последица примарне електрохемијске реакције на дну прслине, јер је она анодна, и наравно доприноси продубљавању прслине. Међутим, код овог механизма напредовања прслине важнија улога је присуство водоника од анодног растварања. Водоник се у металу може наћи као апсорбован током претходне технолошке обраде метала, при заваривању и разлагањем влаге из ваздуха.

Постоје различите претпоставке како се и електрохемијски може генерисати водоник на дну прслине, али и озбиљне примедбе на ове претпоставке, имајући на уму да је дно прслине анодно поларизовано у значајној мери и тиме заштићено од електрохемијског издвајања водоника. Резултати показују да поред електрохемијске реакције корозије метала, код неких метала, као што су гвожђе и хром, до корозије може доћи и директном хемијском реакцијом молекула воде са металом, без посебног удела слободних електрона, и према томе независно од електродног потенцијала.



1. Транспорт масе до врха прслине, 2. Реакције у близини врха прслине, 3. Апсорпција
4. Површинска дифузија, 5. Реакције на површини, 6. Апсорпција у масу метала,
7. Дифузија до пластичне зоне испред врха прслине, 8. Хемијске реакције у маси метала
9. Раскидање међуатомских веза

Слика 3.22 *Шема механизма водоничне кртости [21]*

Ако је ова хипотеза од значаја и за растварање дна прслине код овог вида корозије, присуство водоника који изазива овај вид раста прслине има логично објашњење. Међутим, ову хипотезу тек треба доказати и на конкретним примерима пропагације прслине. Овом механизму појаве напонске корозије подложни су у првом реду челици високе чврстоће.

4. Материјали склони напонској корозији и методе испитивања исте

4.1 Материјали склони напонској корозији

4.1.1 Нерђајући челици

Најпознатији аустенитни нерђајући челик је 18-8 Cr-Ni челик. Држањем овог челика у температурном интервалу од 500 до 800°C, или спорим хлађењем кроз тај температурни интервал, долази до издвајања карбида хрома по границама зрна и осиромашења у хрому уског приграничног слоја испод нивоа потребног за образовање пасивног слоја на том челику. Тако сензибилизовани челици су склони интеркристалној корозији, а у неким срединама и напонској корозији. Смањењем садржаја угљеника у челику (испод 0,03% C) или додатак челику Ti или Nb (који вежу C у одговарајуће карбиде) сензибилизација се у знатној мери уклања. Сензибилизовани 18-8 Cr-Ni аустенитни челици подлежу напонској корозији у растворима хлорида, при чему прелина расте интеркристално. Додатак Молибдена (Mo) овим челицима појачава корозиону отпорност пасивног слоја, па су тако легирани челици отпорнији према питинг корозији и корозији у зазорима. До напонске корозије аустенитних челика долази у хлоридним растворима на повишеним температурама, у присуству кисеоника, чак иако су ти челици стабилизовани. Отпорност према напонској корозији се повећава повећањем садржаја легирајућих елемената. Код неких аустенитних Cr-Ni челика који не садрже довољну количину елемената за стабилизацију аустенитне структуре (нпр. Ni), под одређеним условима долази до трансформације аустенитне у мартензитну структуру, на пример, због пластичне деформације. Мартензитна структура је подложна напонској корозији по механизму локалне водоничне кртости. До напонске корозије аустенитних нерђајућих челика долази и у концентрованим растворима натријум-хидроксида на повишеним температурама. При томе прелина расте транскристално. Уопште, до напонске корозије ових челика (како у раствору хлорида, тако и хидроксида) не долази на температурама испод 60 до 80°C. Сензибилизовани аустенитни Cr-Ni челици су склони напонској корозији у политинским киселинама $H_2S_xO_6$ ($x = 3,4,5$) на собној температури. У тим растворима је олакшано растварање граничних области осиромашених у Cr, а ствара се и H_2S , који олакшава апсорпцију водоника у челик [26].

Феритни нерђајући челици су структурно најједноставнији нерђајући челици. Хром стабилизује феритну просторно центрирану кубну структуру. Они су високо отпорни према напонској корозији у растворима хлорида. Међутим, додатак Ni овим челицима (>2% Ni) чини их склоним напонској корозији. Неки феритни нерђајући челици су подложни сензибилизацији у одређеном интервалу температура, што их чини склоним интеркристалној корозији.

Мартензитни нерђајући челици садрже хром (мин. 13%Cr) и угљеник. После високотемпературног жарења (аустенитна област) и каљења, код ових челика долази до трансформације аустенитне структуре у мартензитну. Ови челици су склони напонској корозији у различитим корозионим срединама по механизму локалне водоничне кртости. Прелина се креће по границама претходних аустенитних зрна. Присуство H_2S и неких других једињења појачава склоност ових челика према водоничној кртости. Отпуштањем мартензитних челика долази до

трансформација у структури, што доводи до смањења чврстоће и повећања пластичности. Отпуштени мартензит је такође склон напонској корозији, али знатно мање. Феритно-аустенитни нерђајући челици (Fe-Cr-Mo), имају добре механичке особине и високу отпорност према напонској корозији у растворима хлорида. При појави напонско корозионе прслине у аустенитној структури она расте све до судара са феритном структуром, где се зауставља због високе отпорности феритне структуре према напонској корозији. Такође, ови челици су отпорни према сензибилизацији.

4.1.2 Нискоугљенични нисколегирани челици

До напонске корозије ових челика долази у специфичним корозионим срединама као што су кључали раствори хидроксида, нитрата или карбоната. У тим растворима челик се налази у пасивном стању, а уколико су границе зрна у активном стању може доћи до напонске корозије, при чему се прслина креће интеркристално. Утврђено је да су за напонску корозију ових челика одговорне сегрегације на границама зрна атома С и атома Н, а не издвојени карбиди Fe_3C . Веома су склони напонској корозији челици који садрже мање од 0,1% С. Ниско температурно жарење нискоугљеничних челика доводи до равномерног издвајања карбида, што смањује концентрацију угљеника на границама зрна, па према томе повећава отпорност челика према напонској корозији. Дуже жарење, или повећање температуре жарења такође изазивају склоности ових челика према напонској корозији. У хлоридним растворима, нарочито у присуству једињења која спречавају рекомбинацију водоника (нпр. H_2S) долази до напонске корозије механизмом локалне водоничне кртости. При том повећање чврстоће челика изазива смањење отпорности према напонској корозији [26].

4.1.3 Челици високе чврстоће и мартензитно старени челици

Ови челици су веома склони напонској корозији у различитим срединама (чак и у дестилованој води), при чему је механизам локална водонична кртост. Повећањем чврстоће ових челика повећава се њихова склоност према напонској корозији [27].

При чврстоћи челика већој од 1400MPa, утицај нивоа чврстоће је толико изражен да у знатној мери прекрива утицај других фактора, као што су састав челика и његова структура. При истом нивоу чврстоће, најмању отпорност према напонској корозији има структура неотпуштеног мартензита, а највећу структура настала високотемпературним отпуштањем мартензита када се образују сфероидни карбиди. Перлитна структура у погледу отпорности према напонској корозији се налази негде између наведених структура. Интересантан је утицај температуре на отпорност челика високе чврстоће према водоничној кртости (гасовити водоник). Највећа склоност челика је на собној температури. То се објашњава смањеном брзином дифузије водоника кроз челик на нижим температурама, а смањеном растворљивошћу водоника на вишим температурама. Брзина раста прслине напонске корозије се повећава са повећањем температуре у воденим срединама. Мартензитно старени челици су високо легирани челици који се после каљења подвргавају високо температурном старењу (жарењу на 480–500°C) ради повећања чврстоће. При старењу, издвојени талози повећавају чврстоћу ових челика. При истом нивоу чврстоће ови челици имају знатно већу отпорност према напонској корозији него угљенични челици.

4.1.4 Алуминијумске легуре

Чист алуминијум није склон напонској корозији. Од свих легура алуминијума, према напонској корозији су склоне легуре серије 2000 (Al-Cu-Mg, Al-Cu-Li), серије 5000 (Al-Mg) и серије 7000 (Al-Zn-Mg-Cu). У серију 2000 (Al-Cu-Mg) спадају алуминијумске легуре високе чврстоће (нпр. дуралуминијум), које су најмање отпорне према напонској и другим видовима корозије. Са повећањем садржаја Cu отпорност према корозији се смањује. Повећање чврстоће ових легура се остварује у првом реду термичким таложењем (старењем). Највећу склоност према напонској корозији има легура непосредно пре достизања максималне чврстоће (подстарено стање), а највећу отпорност у престареном стању, када је присутна стабилна фаза Al_2Cu . При недовољно брзом каљењу са температуре хомогенизацијског растворног жарења, по границама зрна може доћи до издвајања честица стабилне фазе Al_2Cu , што те легуре чини склоним према интеркристалној, а тиме и напонској корозији. Раст прслине при напонској корозији се одвија интеркристално, при чему се отпорност према напонској корозији повећава смањењем величине зрна. Повећање отпорности према напонској корозији се огледа у померању вредности критичног фактора, K_{ISCC} , према вишим вредностима [26-32].

Код серије 5000 (Al-Mg, Al-Mg-Mn) при садржају Mg до 3%, све легуре су високоотпорне према свим видовима корозије. При већем садржају Mg долази до издвајања по границама зрна β' фазе (Al_8Mg_5) чинећи те легуре склоним према интеркристалној и напонској корозији. Ове легуре не ојачавају термичким таложењем већ пластичном деформацијом. Повећање отпорности према напонској корозији се огледа у спречавању издвајања континуалног слоја β' фазе (која је анодна односу на чврсти раствор Al-Mg) по границама зрна. Равномерно издвајање β' фазе и у зрну и на границама зрна даје легури високу отпорност према напонској корозији. То се постиже на више начина (нпр. стабилизацијским жарењем).

Серија 7000 ((Al-Zn-Mg(-Cu))). У ову серију спадају алуминијумске легуре највеће чврстоће. Висока чврстоћа се остварује термичким таложењем. Као и код алуминијумских легура серије 2000, подстарено стање се одликује најмањом отпорношћу према напонској крозији, а престарено стање највећом отпорношћу. Најбоља комбинација механичких особина и отпорности према напонској корозији се остварује двостепеним термичким таложењем. За разлику од алуминијумских легура серије 2000, код ове серије легура отпорност према напонској корозији се огледа у смањењу брзине раста прслине на платоу v_{pl} , а не у повећању критичног коефицијента K_{ISCC} .

4.1.5 Легуре бакра

Од легура бакра, највећу примену има месинг (Cu-Zn), код кога до напонске корозије долази у присуству амонијака и кисеоника раствореног у води. Месинг са већим садржајем цинка (преко 15% Zn) нарочито је склон према напонској корозији. У условима експлоатације, до напонске корозије месинга често долази у присуству заосталих унутрашњих напрезања, па се као мера заштите месинга од напонске корозије она уклањају, нпр. жарењем на 300°C [32].

Напонско корозијски лом је некад интеркристалан, а некад транскристалан, што зависи од рН вредности амонијачног раствора. Највећа брзина напонско корозијског лома месинга је у неутралном амонијачном раствору и при том лом је интеркристалан, при вишим и нижим рН вредностима лом је транскристалан, а при рН мањем од 4 месинг је практично отпоран према напонској корозији. До напонске корозије месинга у неким условима може доћи и у присуству других једињења, као што су једињења азота (нитрати, аминии оксиди азота), или једињења сумпора (сумпор-диоксид).

4.2 Методе испитивања напонске корозије

У даљем тексту су приказане најчешће коришћене методе испитивања. Испитивања статички оптерећених глатких узорка. Ова испитивања се користе за одређивање максималног напрезања R_{cr} , које се може применити без ризика од напонско-корозионог лома и за одређивање утицаја металуршких промена и промена састава раствора за испитивање склоности легура према напонској корозији. Обично се примењују при различитим фиксним нивоима напрезања и мери се време до лома узорка у одговарајућој корозионој средини. Критично напрезање R_{cr} , се одређује за бесконачно дуго време до лома, односно у пракси за довољно дуг период испитивања [32].

При оваквим испитивањима треба имати у виду да процеси образовања и раста прслине и нестабилног завршног лома узорка нису раздвојени. Време до формирања прслине зависи од великог броја фактора, као што су стање површине или предисторија легуре. **Уколико су у легури присутни дефекти, који могу играти улогу прслине, време до лома је знатно краће.** Нека се испитивања изводе при константној деформацији. Тада се мери време до образовања прве видљиве прслине или време до лома.

4.2.1 Испитивања малом брзином прираштаја силе затезања

Испитивања напонске корозије овом методом се изводе уз благи прираштај оптерећења или деформације на кидалици, са глатким узорцима или зарезаним узорцима, који су у контакту са корозијском средином [32].

Ово је квалитативна метода за одређивање релативне склоности различитих метала и легура према напонској корозији, чија је основна предност брзо добијање резултата. Погодна је за испитивање утицаја металуршких фактора, као што су структура, термичка обрада, заостала напрезања, или утицаја корозионе средине (састав и концентрација раствора за испитивање), на склоност неке легуре према напонској корозији. Често се користи за рангирање различитих легура у погледу њихове склоности према напонској корозији. Количник издужења до лома у корозионој средини и издужења до лома на ваздуху се даје у односу на брзину затезања. Постоји критични интервал брзина затезања при којем долази до напонске корозије. При већим брзинама затезања долази до механичког лома пре успостављања корозионих реакција, па је услов мала брзина затезања узорка. Међутим, при исувише малим брзинама затезања не долази до напонске корозије, зато што је брзина пасивирања свеже, корозионо активне површине на врху прслине већа од брзине њеног формирања.

4.2.2 Испитивања методама механике лома

Примена механике лома за испитивање напонске корозије се заснива на претпоставци да материјал садржи прслину (или сличну грешку) тако да је потребно дефинисати критичне услове при којима постојећа прслина почиње да расте (иницијација), као и брзину њеног даљег раста (пропагација). Иницијација и пропагација прслине зависе не само од величине делујућег напрезања, већ и од дужине прслине и облика конструкције. Да би дошло до раста напонско корозијске прслине фактор интензитета напона на врху прслине K_I мора да буде већи од критичне вредности K_{ISCC} , која се назива критични фактор интензитета напона за раст напонско корозијске прслине [32].

Израчунавање времена до лома је могуће ако је позната брзина раста прслине $v = da/dt$ у функцији фактора интензитета напона K_I , у распону интензитета напона од K_{ISCC} до K_{IC} . Крива зависности брзине раста прслине од K_I се може поделити на три стадијума. У првом стадијуму брзина раста прслине изразито зависи од K_I . Када је $K_I < K_{ISCC}$, не долази до раста напонско корозијске прслине или је брзина раста толико мала да се може занемарити. У другом стадијуму брзина раста прслине практично не зависи од K_I , али је зато утицај корозијске средине веома изражен и огледа се у померању нивоа другог стадијума (платоа брзине) према већим или мањим вредностима. У оквиру трећег стадијума v се брзо повећава са повећањем K_I , док се не достигне критична вредност K_{IC} , при којој долази до брзог квазистатичког лома.

Основна предност испитивања методама механике лома се састоји у томе што се директно добијају квантитативни подаци о склоности легуре према напонској корозији, преко K_{ISCC} , или $v = da/dt$, који се могу користити за инжењерске прорачуне, нпр. прорачун радног века конструкције. Основни захтев за примену механике лома је да дебљина узорка за испитивање буде већа од минималне вредности, која се прорачунава на основу познате жилавости лома на ваздуху K_{IC} и напона течења $R_{0,2}$ испитиване легуре.

4.2.3 Потенциодинамичка метода

Потенциодинамичка метода је електрохемијска метода која се примењује при изучавању напонске корозије и то обично за одређивање области потенцијала напонске корозије [32].

Радна електрода се подвргава најпре брзим, а затим спорим променама потенцијала у анодном смеру, уз мерење одговарајућих вредности струје, односно регистровање потенциодинамичких кривих поларизације. Брзом променом потенцијала формирање филма на површини електроде се своди на минимум, тако да се измерене вредности струје односе на услове без филма или на услове танког филма. При спорој промени потенцијала, временски фактор омогућује формирање филма на површини метала. Поређење кривих анодне поларизације при великој и малој брзини промене потенцијала открива области потенцијала минималне анодне активности. То је област критичних потенцијала у којој је вероватан лом металног материјала у одређеној корозијској средини услед напонске корозије (област потенцијала напонске корозије).

5. Начини спречавања напонске корозије

Да би се боље разумели начини спречавања напонске корозије, потребно је разумети који све фактори имају утицај на њу и како делују.

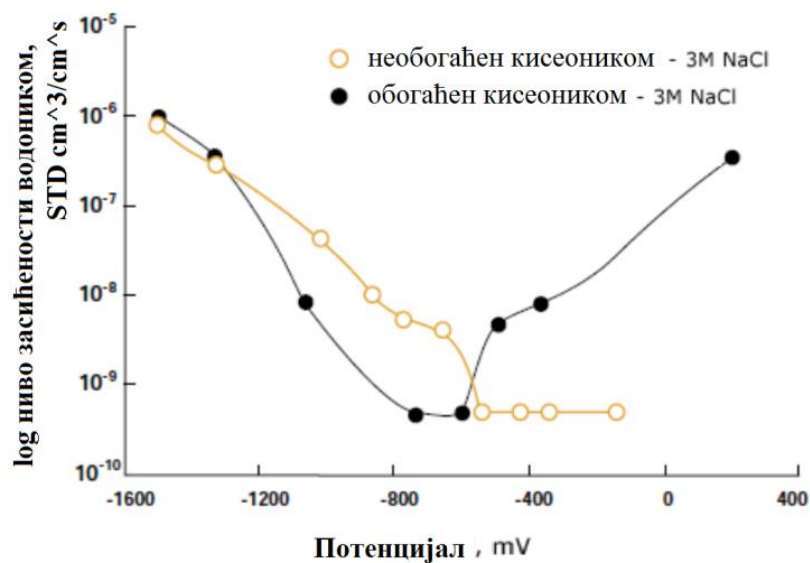
5.1 Утицајни фактори напонске корозије

Утицај околине

Појава водоничне кртости је процес који није чврсто везан уз утицај околине (околине која изазива напонску корозију), већ се сматра катодном корозионом реакцијом. За разлику од водоничне, друга два механизма настајања напонске корозије (активно подручје разарања и распуцавање површинског слоја) зависе од утицаја околине (окружења), те је она основни услов за појаву напонске корозије. То је зато што настајање и ширење напонске корозије директно зависи од специфичних реакција околине у самом врху прслине и реакцијама унутар прслине. Са само малим променама околине једну од ових реакција могуће је избећи, а самим тиме можемо избећи настанак или ширење напонске корозије. Стога ове захтеве сматрамо кориснима јер показују да напонска корозија није чест облик корозије, али такође отежавају њено откривање [12],[33].

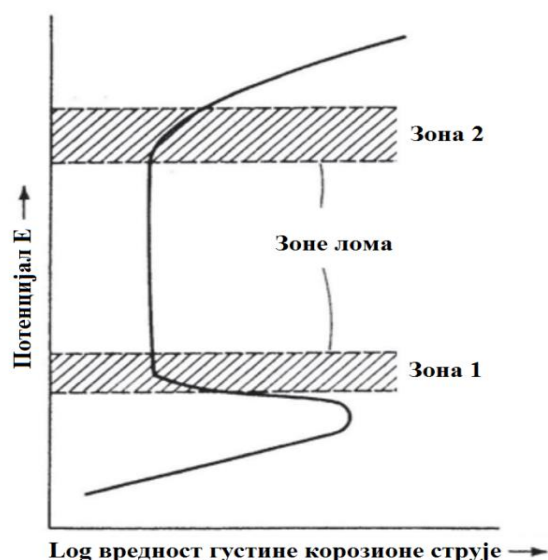
Утицај електродног потенцијала

Електродни потенцијал може имати важан утицај на настанак напонске корозије. Код челика високе тврдоће већи негативни потенцијал придоноси већој апсорпцији водоника у металу. Мање је познато, да и потенцијал већи од типичног слободног корозионог потенцијала такође може повећати апсорбљивост водоника. Зависност вредности електродног потенцијала и могућности примања водоника у кристалној решетки приказана је **сликом 5.1** [36], [33], [34] .



Слика 5.1 Утицај електропотенцијала на улазак водоника у кристалну решетку [34]

Електродни потенцијал има такође значајан утицај код материјала који сами формирају заштитни слој (нпр. нерђајући челици, алуминијум). Код таквих процеса корозију може поспешити електродни потенцијал веће вредности од граничне. Прслина тада настаје у зонама прелаза потенцијала (**слика 5.2**). Зоне 1 и 2 су зоне у којима настаје транскристална напонска корозија док интеркристална напонска корозија може настати у ширем распону вредности потенцијала. Зона 1 је зона прелаза активне корозије у формирање пасивног слоја (филма), док је зона 2 зона прелаза из пасивног слоја у подручје где прслина може бити иницирана "питингом"

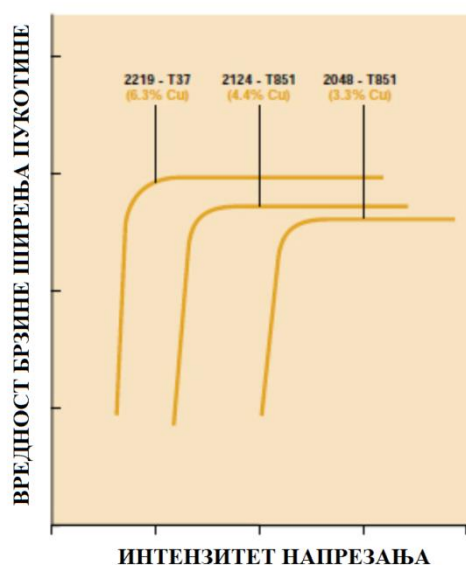


Слика 5.2 Утицај електропотенцијала на осетљивост према напонској корозији [12]

Утицај електродног потенцијала у пракси најчешће се не контролише директно, већ његов утицај смањујемо посредно, утицајем на околину.

Утицај материјала

Састав материјала (легури), микроструктура и термичка обрада такође утичу на развој напонске корозије. Постоји неколико општих правила која одређују утицај чврстоће материјала на напонску корозију. Када је механизам настанка напонске корозије водонична крстост, тада с повећањем чврстоће материјала расте и осетљивост на напонску корозију. На материјалима код којих се примењује пластична деформација, осетљивост на напонску корозију већа је ако је чврстоћа материјала мања. Сасвим мале промене у хемијском саставу материјала могу имати значајан утицај на осетљивост према напонској корозији. **Слика 5.3** приказује утицај бакра (Cu) на вредност раста прслине у Al-Cu-Mg легури. Мале промене у проценту концентрације бакра имаће за последицу промену осетљивости легуре према корозији, али важно је напоменути да ће се исто тако променити реакција легуре приликом термичке обраде.



Слика 5.3 Утицај садржаја бакра (Cu) на вредност брзине ширења прслине [16]

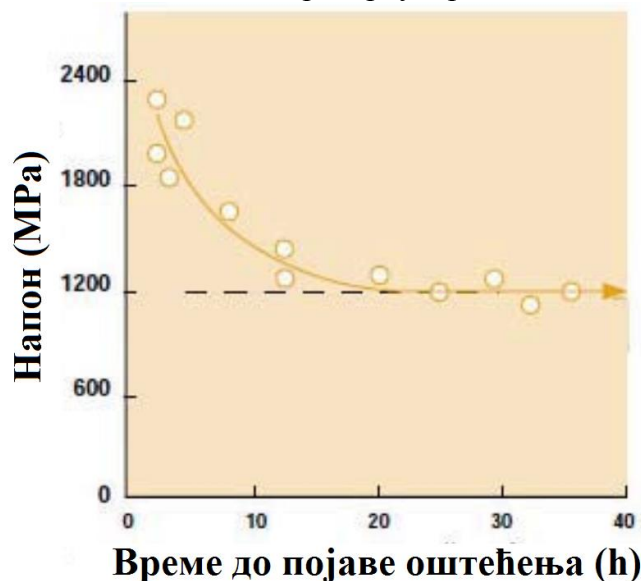
Исто тако, примена појединих легирних елемената не значи нужно бољу отпорност на корозију, јер додавање појединих елемената може повећати осетљивост према неком другом облику корозије (нпр. легирање молибденом нисколегирних челика повећава склоност према напонској корозији, а смањује осетљивост према карбонатној/бикарбонатној напетосној корозији).

На напонску корозију утиче и термичка обрада. Најбољи пример за то је аустенитни нерђајући челик који је подложен настанку напонске корозије у хлоридним окружењима. Зависно од термомеханичких промена које су изазване на овом материјалу, у истом агресивном окружењу лом може бити транскристални (нормални термомеханички третман), интеркристални (сензибилизација) или појава водоничне крстости (ваљање).

Утицај напона

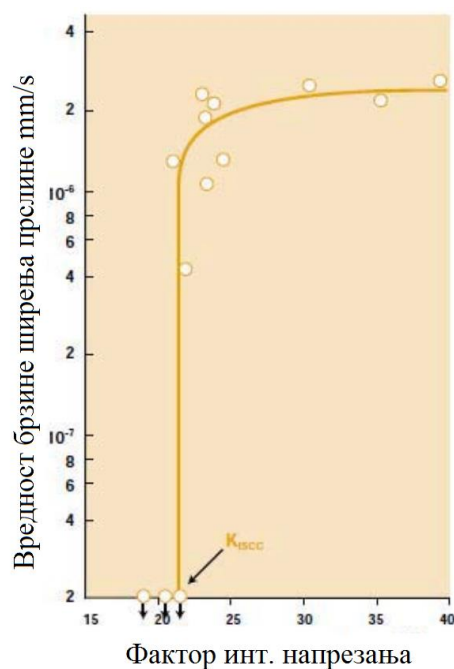
Напон је један од нужних чиниоца у напонској корозији. Чест је случај да је величина измереног напрезања при лому мања од величине напрезања које може изазвати лом. На **слици 5.4** приказан је резултат испитивања на примеру "maraging"

челика у окружењу 3,5% NaCl раствора. У примеру је приказана вредност времена у којем ће доћи до појаве оштећења зависности од напона. Код великог броја челика и код знатно нижих вредности напона долази до напонске корозије. Разлог томе су реални материјали који садрже грешке у структури, лоше конструкцијске детаље, заостала напрезања због хладне деформације или заваривања као и остале грешке које могу изазвати концентрацију напрезања. У тим зонама локално ће ниво напрезања бити много већи од номиналне вредности истог која изазива настанак и пропацију прлина. Због тога, уместо мерења и одређивања времена до настанка квара (прлине) на неком примеру, одређујемо вредност раста прлине (постојеће) у функцији фактора интензитета напона при врху прлине.



Слика 5.4. Утицај напона на време до појаве оштећења за "Maraging" у 3,5% раствору NaCl [16]

На слици 5.5 су приказани резултати таквог поступка. Резултат графика је граница испод које се прлина неће ширити. Ту границу називамо фактор интензитета напрезања и означавамо је K_{ISSC} . Једном када вредност напона премаши вредност K_{ISSC} , вредност раста прлине нагло се повећава све до горње граничне вредности (енг. *The plateau crack growth of velocity*) раста прлине које се даљим напрезањем прлина шири мањом брзином. Када напон пређе границу (критична интензивност напона), појаву више не сматрамо корозионом реакцијом већ чистим механичким процесом.



Слика 5.5 Однос брзине ширења прслине и фактора интензитета напрезања [16]

У принципу K_{ISSC} пружа врло добру основу за управљање напонском корозијом. Осигуравањем да комбинација вредности напона и величине грешке (прслине) у материјалу не прелази K_{ISSC} резултује стагнацијом ширења прслине и спречавањем напонске корозије. Међутим, ваља бити опрезан код одабира вредности K_{ISSC} јер треба узети у обзир и окружење у којем се налази материјал.

5.2. Заштита машинских конструкција од корозије

Машинске конструкције могу се заштитити од процеса корозије различитим методама.

Најчешћи начини заштите су:

- електрохемијске методе заштите,
- заштита од корозије обрадом корозионе средине,
- обликовањем и конструкцијским мерама,
- заштита избором корозионо постојаних материјала,
- заштита превлакама.

5.2.1 Електрохемијске методе заштите

Методе се темеље на томе да се метал одржава или у пасивном стању (у подручју потенцијала пасивације) или у имуном стању (при потенцијалима нижим од стационарних) када не кородира. Електрохемијске методе заштите се употребљавају као антикорозиона заштита челичних конструкција првенствено у конструкцијама које су укопане и уроњене (цевоводи, бродови, лучка постројења, резервоари, кондензатори, измјењивачи топлоте и др.). Зависно од начина поларизације електрохемијска заштита може бити катодна и анодна [35].

Катодна заштита

Катодна заштита је једна од најзначајнијих метода заштите од корозије у електролитима. Темељи се на успоравању корозије катодном поларизацијом метала тј. помаком електрохемијског потенцијала метала у негативном смеру. У пракси се употребљавају два начина катодне заштите:

- Катодна заштита у којој је заштићени предмет катодно поларизован деловањем спољног извора једносмерне струје.
- Катодна заштита у којој се катодна поларизација остварује контактом заштићеног метала с неплеменитијим металом - жртвованом анодом (протектором).

Између два наведена поступка катодне заштите нема битне теоријске разлике јер се оба темеље на истим електрохемијским темељима. Успостављањем састава катодне заштите са спољним извором, метал се спаја на негативни пол извора једносмерне струје, тако да се на граници фаза конструкције и електролита, успоставља разлика потенцијала (електродни потенцијал), при којој се на целој површини конструкције одвија катодна реакција, док се анодна реакција одвија на аноди. Аноде за овај систем заштите могу бити топлјиве и нетопљиве. Топљиве су најчешће од конструкцијског угљеничног челика, а нетопљиве се израђују од феросилицијума, графита, никла, олова, платинираног титана итд. Потпуно су нетопљиве само платиниране, док се остале, ипак, полако троше. Предност челичних анода је економске са стране, а недостатак топлјивост, док су графитне и угљеничне аноде трајније, али лако ломљиве. Графитне се ради своје ломљивост импрегнирају ланеним уљем. За заштиту подземних конструкција са спољним извором струје, аноде се редовно укопавају у која су довољно проводљива тако да и сама учествује у преносу струје на тло, чиме битно смањује потрошак анода. Аноде могу бити укопане и више од 500 m далеко од заштићене конструкције. Код укопавања анода у градовима и у круговима са много подземних инсталација постоји опасност да део заштитне струје из спољног извора као лутајућа струја изазове корозију оближње незаштићене металне конструкције (тзв. интерференција). Зато се често изводи заједничка катодна заштита две или три блиске инсталације (нпр. гасовода и водовода). Век трајања анода требао би бити најмање 10 до 20 година. Критеријум катодне заштите су заштитни потенцијал и заштитна густина струје. Њихове се вредности за различите услове експлоатације знатно разликују. Стационарни потенцијал челика у природној средини је у просеку око $-0,55V$, а 1928 године утврђена је вредност потенцијала од $-0,85 V$ као критеријум за потпуну катодну заштиту.

Заштитни потенцијал челика је негативнији ($-0,95V$) само у анаеробним срединама, у којима бактерије редукују сулфате у сулфите. Ове се вредности достижу одређеним густинама струја које се крећу од $20-40mA/m^2$ за угљенични челик. Потребне густине струја врло јако падају превлачењем челичних конструкција изолационим превлакама (за угљични челик испод $0,3mA/m^2$), па се зато катодна заштита врло често комбинује са наношењем таквих превлака, што смањује велики утрошак енергије који би постојао код катодне заштите без превлаке. Као извори наизменичне струје служе исправљачи од 10-20 V који омогућују фину регулацију заштите. То се лако проводи и аутоматски помоћу потенциометра.

Будући да је заштитни потенцијал критеријум катодне заштите, треба повремено мерити потенцијал између конструкције и референтне $Cu/CuSO_4$ електроде

на тлу. Из пада потенцијала конструкција/тло процењује се ниво заштите, а само мерење током примене катодне заштите је доста сложено.

Код састава катодне заштите жртвујућом анодом (протектором), конструкција се спаја са електродом од материјала који је електронегативнији него што је материјал конструкције. Жртвована се анода након спајања почиње отапати, а на конструкцији се успоставља електродни потенцијал при којем се одвија катодна реакција – површина конструкције постаје катода. Приликом рада оваквог састава, аноде се троше те их је потребно повремено мењати (слика 5.6.).



Слика 5.6 Примери истрошених анода [12]

За заштиту челичних конструкција израђују се протектори од цинка, магнезијума, алуминијума и њихових легура. Технички се цинк лако пасивира корозионим продуктима, што битно смањује заштитну струју. Зато се као протектор бира рафинирани цинк или његове легуре са мало алуминијума или магнезијума. Магнезијум се превише троши властитом корозијом, па је повољније користити се протекторима од магнезијумових легура (нпр. са 6 % алуминијума и 3 % цинка). Алуминијум је склон пасивацији тако да су протектори обично његове легуре активирани додатком Zn, Cd, Sn, Hg итд. Оне су (слично цинку) примењиве за заштиту челика само у врло проводљивим срединама. Протектори се постављају појединачно или у групама и то због смањења отпора што ближе објекту који штите. У води се постављају директно на конструкцију коју штите (заваривањем, лемљењем или помоћу завртња), а у тлу на удаљености од 3-4m од објекта и на дубини 2-4m. Протектори се смештају у лежишта пуњена врло проводљивим смешама фине глине, воде, евентуално уз додатак Na_2SO_4 , Mg_2SO_4 , MgSO_4 и NaCl .

Предности ове методе су:

- независност од извора струје,
- једноставност уградње,
- не пречесто контролисање,
- незнатни утицај на суседне конструкције.

Недостаци методе су:

- неповратни губитак материјала аноде и потреба за повременим мерењем
- загађивање околине од стране продуката корозије анода,
- непримењивост у срединама са већим отпором,
- релативно мале заштитне струје.

Протекторима се успешно штите цевоводи (спољне стране), укопани резервоари, и цистерне за гориво, расхладни уређаји, танкови за нафту с морском водом као баластом, бушотинске цеви на нафтним пољима, подводни делови брода,

подводни стубови, лучки уређаји итд. У пракси нема оштре границе подручја примене заштите спољним извором струје и заштите протекторима. Најчешће се избор поступка заштите разматра појединачно за сваки случај заштите, узимајући у обзир економске факторе, техничке могућности, као и предности и недостатке оба поступка. Уопштено, поступак заштите спољним извором струје има веће могућности па тиме и ширу примену.

Анодна заштита

Анодна заштита се темељи на успоравању корозије анодном поларизацијом метала тј. помаком електрохемијског потенцијала метала у позитивном смеру [12], [35]. У пракси секористе два начина анодне заштите:

- извором једносмерне струје (спајањем са позитивним полом једносмерне струје),
- протектором (спајањем са електропозитивнијим металом).

Код анодне заштите извором једносмерне струје корозија челика се смањује одржавањем у подручју пасивирања. Анодна заштита делује управо у том ограниченом подручју потенцијала, па је при постављању исте најзначајније одређивање подручја потенцијала у којем се метал налази у пасивном стању. Код угљеничног челика мора се у првој фази анодне заштите пасивирати са већом густином струје (реда величине A/m^2), што се обавља најчешће током 15-60 min помоћу посебног исправљача, генератора или акумулаторске батерије, а затим се прелази на нормални режим анодне заштите, при којем је густина струје далеко мања него при катодној заштити.

Заштита метала протектором постиже се спајањем с металом чији је потенцијал позитивнији од потенцијала метала који се заштићује. Електропозитивнији метал назива се катодним протектором.

Заштита метала применом катодног протектора може се остварити уколико је корозиони потенцијал протектора позитивнији од потенцијала пасивирања метала. За челик се могу као катодни протектори користити племенити метали (платина, паладијум, сребро, бакар) или графит. За анодну заштиту није довољно спајањем са катодним протектором учинити корозиони потенцијал позитивнијим, него је неопходно помакнути корозиони потенцијал метала у подручје пасивног стања.

Пре извођења анодне заштите потребно је лабораторијски одредити густину струје пасивирања и подручје пасивирања у зависности од услова корозионе средине (рН, температура, састав и концентрација, брзина струјања електролита итд.).

Добре карактеристике анодне заштите су потребна мала густина струје ($15 - 100 mA/m^2$) и смањење брзине корозије чак и до 100 000 пута, но због својих ограничења са обзиром на склоност метала пасивацији и скупе инсталације (потенциостат) не употребљава се често.

5.2.2 Заштита од корозије обрадом корозионе средине

Брзина корозије металних конструкција у растворима који се не обнављају или се само повремено обнављају, може се смањити обрадом корозионе средине. Ове методе примењују се највише за заштиту измењивача топлоте, парних котлова, кондензатора, када за декапирање, те разних цистерни намењених за транспорт разних агресивних раствора [35], [36], [37].

Смањење утицаја корозионе средине која делује на метале и легуре може се спровести на два начина:

- уклањањем активатора корозије из агресивне средине и
- увођењем инхибитора корозије у агресивну средину.

Активатори корозије и састојци који повећавају агресивност корозионе средине могу се уклонити на више начина:

- неутрализацијом киселина,
- уклањањем кисеоника из воде,
- уклањањем соли из воде,
- снижењем релативне влажности зрака,
- уклањањем чврстих честица.

Неутрализација киселина у воденим растворима се обавља помоћу вапна или натријум хидроксида. С обзиром на зависност брзине корозије гвожђа од рН вредности корозионе средине, за његову заштиту довољна је неутрализација киселог раствора до вредности $\text{pH}=5$, при чему се нагло смањује агресивност корозионе средине.

Уклањање кисеоника односно деаерација воде или водених раствора постиже се загревањем, десорпцијским уклањањем кисеоника (уз помоћ инертноггаса), хемијским поступком (додавањем редукцијских средстава у воду или пропуштањем воде кроз филтере напуњене челичним струготинама) и др.

Соли присутне у води уклањају се јонским измењивачима. Уклањање влаге из ваздуха у малим затвореним просторима спроводи се силикагелом (нпр. сушење ваздуха уинструментима). Снижење релативне влажности околног ваздуха у складишним просторима спроводи се повишењем температуре за $6-7^{\circ}\text{C}$ у односу на спољну температуру. Уклањање чврстих честица из воде, ваздуха или дима спроводи се филтрирањем.

Инхибитори су супстанце анорганског или органског порекла које у врло малим концентрацијама смањују брзину корозије до технолошки прихватљивих вредности. Према механизму деловања деле се на:

- анодне,
- катодне и
- мешовите (аноднокатодне).

Анодни инхибитори спречавају јонизацију метала односно на анодним местима стварају слојеве оксида или слабо растворљивих соли и тако чине баријеру која изолује метал. Код анодних инхибитора је потребно нарочито водити рачуна о њиховој концентрацији јер при одређеној нижој концентрацији стимулишу нпр. рупичасту корозију па се зато називају и "опасни" инхибитори. Најважнији су анодни инхибитори - пасиватори, тј. растворљиве соли оксидативних јона, какви су хромати, нитрати, молибдати, волфрамати и ванадати. Због отровности настоје се хромати и нитрити заменити молибдатима. Међу анодне инхибиторе се убрајају и тзв. таложни инхибитори. Међу тим се инхибиторима истиче водено стакло (На-силикат) које на анодама ствара слој силикагела и металног силиката. Премала концентрација наталожених инхибитора не може узроковати јамичасту корозију, а примењују се за заштиту од корозије конструкција које се налазе у слабо киселим, неутралним и слабо алкалним срединама. Катодни инхибитори једнако коче катодну

реакцију (редукцију водика или кисеоника) или делују као таложни инхибитори, стварајући на локалним катодама нерастворљиве продукте. Најважнији катодни инхибитори су спојеви са арсеном, бизмутом, антимоном, те као таложни, силикати и полифосфати. Мешовите тј. анодно-катодне инхибиторе чине органски спојеви који теже гомилању на металној површини. Најважнији су мешовити инхибитори амини, амиди, сумпорни спојеви и фосфорни спојеви. Највећи нивои инхибиције постижу се сумпорним и фосфорним спојевима, али су они отровнији од осталих, па се требају користити са повећаним опрезом. Потребно је напоменути да као инхибитори служе и природне макромолекуле колоидног карактера (скроб, декстрин, желатин, танин и сл.). Код инхибитора се врло често заједно примењују два или више инхибитора који повећавају степен инхибиције односно делују тзв. синергетски. Заштиту челичних конструкција приликом транспорта или складиштења могуће је користити инхибиторе корозије VCI (*енг. Volatile Corrosion inhibitor*). Они се користе за заштиту од атмосферске корозије. То су органске супстанце у чврстом стању које имају довољно висок притисак пара, да би сублимацијом учиниле некорозивним околни ваздух или неки други гас. Користе се у праху или се њиховом алкохолном раствору натапају папири, односно сунђерасте супстанце (најчешће сунђерасте полипласти). Механизам деловања им се темељи на томе да испаравају и путују према свим деловима металне површине, те је покривају. Када пара дође у додир са металном површином кондензује се и ствара танки мономолекуларни слој који путем јонског деловања штити метал.

Код машинских конструкција инхибитори могу се користити током складиштења и транспорта различитих профила, а посебно добијају на важности као адитиви у премазима за привремену или трајну заштиту. Такође се употребљавају у средствима за одмашћивање и чишћење, као и у одстрањивачима корозије и премаза. Предности у примени којима се истичу код коришћења су:

- Дуготрајна заштита од корозије и у екстремним условима:
 - велика влажност,
 - високе температуре (могуће и до 500 °C),
 - слана атмосфера,
 - агресивна атмосфера (SO₂, H₂S, Cl)
- У већини случајева није потребно уклањање средстава са површине пре склапања, инсталације или примене. Није потребна посебна или дуготрајна припрема површина пре примене заштитног средства.
- Делују и на неприступачним местима која су средишта појаве јаке корозије.
- Делотворни су у спречавању галванске корозије.
- Делотворни су у спречавању питинг корозије.

5.2.3 Заштита обликовањем и конструкцијским мерама

Покретање многих корозионих процеса могуће је уклонити или барем успорити правилно обликовањем челичних конструкција, разним пројектним решењима и технологијом израде [37].

Овим мерама може се знатно утицати првенствено на корозију у процепу, галванску корозију, ерозиону и **напонску корозију**. Код конструисања је препоручљиво придржавати се следећих смерница:

- Заварени спојеви, ако су добро изведени, имају првенство пред завојним спојевима или закивцима код којих је честа појава корозије у процепу.

- Конструкцију треба обликовати тако да се на њој не задржава вода, односно треба осигурати отицање воде
- Код конструкције треба бирати материјале који су корозионо што отпорнији у предвиђеним условима. Материјали за заптивање, термичку, електричну и звучну изолацију не смеју садржавати агресивне састојке и не смеју апсорговати воду.
- Резервоари, spremници и др. требају се тако конструисати да се лако празне и чисте.
- Пројектним решењима осигурати једноставно и јефтино одржавање.
- Осигурати да се компоненте у саставу код којих се очекује бржа корозија могу лако и једноставно заменити.
- Избегавати механичка напрезања због смањења опасности од напонске корозије.
- Избегавати оштре прелазе у цевоводним саставима ради смањења опасности од ерозионе корозије.
- Избегавати додир различитих метала удаљених у галванском низу ради спречавања галванске корозије.
- Избегавати локална интензивна загревања јер се корозија јако убрзава порастом температуре
- Избегавати контакт с агресивним честицама кад год је то могуће.
- Избегавати сваку хетерогеност (локална напрезања, температурне разлике, места где се скупља влага и сл.)

Све наведене конструкционе мере треба користити што је могуће више у циљу успоравања корозионих процеса и продужавања века трајања конструкција, као и постизање пројектоване корозионе постојаности.

Корозија у процепу је појавни корозиони облик на који се јако може утицати конструкцијским мерама. Јавља се у близини прслина, процепа, размака између површина, испод наслага нечистоћа, на местима где се дуго задржава агресивни медијум итд. Може бити иницирана корозионим електролитом у прслини иако је околна површина сува. Ако се конструкција налази у раствору, онда се као резултат електрохемијске реакције у унутрашњем делу прслине мењају услови (расте киселост, пада рН, повећава се концентрација агресивних чиниоца). Услед тога унутрашњи део процепа постаје анода, а на спољном делу се одвија катодна реакција. Приликом заваривања конструкција врло се лако остварују предуслови за развој овог облика корозије, па је потребно припазити на правилну припрему и избор споја и да се само заваривање изведе без грешке. Предуслови за развој корозије у процепу могу бити и непроварени корен завара, наштрцане металне капљице, лош избор подлога за заваривање итд. Да би се смањила могућност појаве корозије у процепу потребно је изводити континуалне и правилно прокаљене заваре (посебно коренски део) и дати предност сучељеним спојевима над преклопним.

Код израде машинских конструкција употребљују се разни профили као основни конструкцијски елементи. Профиле је потребно поставити тако да се омогући отицање воде и накупљање наслага нечистоћа испод којих се накупља влага стварајући идеалне услове за настанак корозије. Наслаге ће мање настајати ако се избегавају оштре ивице. Често се на основне профиле стављају разна ребра ради повећања чврстоће и носивости. Ребра треба конструисати тако да се омогући отицање воде јер са становишта корозионе заштите задржавањем воде стварамо идеалне услове за

иницирање почетка корозије. Вода и влага се могу задржавати и испод материјала који апсорбују воду, а употребљавају се за пакирање и заптивање, па је потребно и о томе водити рачуна. Код стопа носача треба избегавати употребу ребара и користити друге облике ојачања (нпр. дебљу плочу).

Када је приликом израде конструкције немогуће избећи процеп, потребно га је "отворити", односно оставити довољан размак између делова да агресивни електролити могу слободно отицати. Галванска корозија се јавља када код израде конструкција није могуће користити све делове израђене од истог материјала. Тада услед контакта материјала који имају различити корозиони потенцијал долази до појаве галванске корозије. Када су у неком електролиту у контакту два метала различитих корозионих потенцијала, више ће кородирати материјал с вишим корозионим потенцијалом. Код тог процеса више отпоран материјал је катода, а мање отпоран материјал који се брже троши је анода. Због свега тога потребно је спречити међусобни контакт два метала различитих потенцијала. То се спроводи коришћењем разних изолационих материјала и превлака које спречавају непосредни додир. Када је електролит изузетно агресиван или су присутне високе температуре коришћења, такве изолације често није могуће поставити јер би биле уништене. Код таквих случајева треба користити племенитији метал за спајање делова мање племенитог метала. При томе је потребно јако пазити на правилан однос анодне и катодне површине у галванском пару. Анодно подручје треба бити пуно веће од катодног, па је на тај начин могуће спајати и "неспојиве" материјале са корозионог становишта, без угрожавања корозионе постојаности. Код одвајања материјала превлакама потребно је придржавати се правила да се никада не сме употребити превлака само на аноди, или се превлачи анода и катода или само катода.

Напонска корозија, као што је написано у претходним поглављима, узрокује разарање метала које настаје као последица статичког напрезања на истезање делова конструкција у корозионој агресивној средини [38].

На овај тип корозије нарочито су осетљиви аустенитни Cr-Ni челици који се накнадно хладно обликују и она представља велики проблем у петрохемијској индустрији. Код пројектовања технологије израде потребно је обратити пажњу на елиминисање у највећој могућој мери места локалних напрезања због крутости и облика конструкције. Заостала напрезања се јављају и приликом заваривања, па је и на то потребно обратити посебну пажњу. Кад је конструкција изложена агресивном електролиту који садржи хлориде, прслине напонске корозије појављују се најчешће у ЗУТ-у. Испупчени облик вара уобичајно има мању склоност ка појави прслина од удубљеног, па варове првенствено код сучеоних спојева треба изводити с ужим и испупчаним слојевима, а не са широким издубљеним. Заштита избором корозионо постојаних материјала, при пројектовању неког објекта, без обзира да ли производног, транспортног, грађевине или другог типа или намене, потребно је узети у обзир све чињенике од којих ће зависити његова трајност и употребна вредност. Објекат треба током предвиђеног времена употребе задржати своја физичка и хемијска својства. Једноставније речено, објекат током предвиђеног трајања не сме мењати своја употребна својства више него што је предвиђено пројектом. До смањења увек долази, али при пројектовању треба користити материјале и конструкцијска решења којима ће се осигурати његова технолошка употребљивост и економска оправданост. Применом корозионо постојаних материјала настоји се смањити афинитет за настајање корозије. Избор одговарајућег материјала зависи од низа фактора, као што су: механичка својства, очекивани век трајања, естетски изглед, корозиона постојаност и

цена. Најчешће примењивани корозионо постојани материјали који се користе код машинских конструкција су:

- полимерни материјали и њихови композити,
- титан и његове легуре,
- алуминијум и његове легуре –нпр. технички чисти Al,
- Mg, Al-Mn, Al-Cu-Mg, Al
- Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu,
- бакар и његове легуре,
- никл и његове легуре – Ni-Cu, Ni-Mo,
- племенити метали или легуре – Ag, Au, Pt, Zr, Ta,
- високолегирани племенити челици и челични ливови,
- феритни, аустенитни мартензитни, дуплекс челици и ливови,
- порцулан,
- стакло,
- бетон,
- емајл,
- техничка керамика,
- графитни (угљенични материјали).

5.2.4 Заштита превлакама

Наношење превлака на површину челичних конструкција најраширенија је метода заштите од корозије. Притом је потребно осигурати такву технологију која омогућује довољну постојаност саме превлаке, њену трајност и поузданост. Примарни задатак наношења превлака на челичне конструкције је заштита од корозије, а секундарни може бити нпр. поправљање естетике, постизање одређених физикалних својстава, поправак лоших производа и др. [35],[39],[40].

Основна подела превлака је на анорганске и органске. Анорганске могу бити металне и неметалне, а органске су неметалне. Металне анорганске превлаке се према заштитним својствима могу поделити на катодне и анодне. Катодне превлаке имају позитивнији електродни потенцијал од потенцијала метала који заштићују. Катодне превлаке су од никла, хрома, олова на угљичном и нисколегираном челику. Катодне превлаке заштићују метал механички, а добре су само ако су компактне. Комбинацијом велике катодне површине и микроскопски малих анодних површина концентрише се корозиони утицај на темељни метал у овом случају челик. Корозиони продукти могу зачепити поре и тако смањити електричну проводљивост електролита у порама (слика 5.7)



Слика 5.7 Катодна превлака никла на челику [39]

Анодне превлаке имају негативнији електродни потенцијал од електродног потенцијала челика. Пример за ову врсту превлака на угљеничном челику су превлаке цинка и кадмија.

Анодне превлаке заштићују од корозије штићени метал не само механички, већ и електрохемијски. Механизам заштите је једнак механизму катодне заштите анодним протектором. Корозија темељног материјала престаје при успостављању потенцијала који је негативнији од равнотежног потенцијала штићеног метала. Пример су превлаке цинка на челику где се у порама не разграђује штићени метал него анодна превлака (слика 5.8).



Слика 5.8 Анодна превлака цинка по челику [39]

Металне превлаке се наносе физичким, хемијским и електрохемијским путем односно поступцима.

Физички поступци наношења су:

- вруће ураћање,
- метализација прскањем,
- платирање,
- натаљивање,
- наваривање,
- облагање,
- лемљење, лепљење.

Хемијски поступци су:

- јонска замена
- каталитичка редукција

Електрохемијски поступак је галванотехника.

За заштиту делова машинских конструкција или комплетних конструкција највише се примењују галванизација, добијање превлака врућим урањањем и прскањем метала, док се остале методе примењују првенствено за ситније предмете.

Галванизација или електроплатирање је најраширенији поступак наношења металних превлака, назива се још и галванотехника. Предности електроплатирања су економичност, могућност спајања метала различитих механичких својстава, једноставност регулисања процеса, добро спајање превлака са штићеним материјалом, висока чистоћа превлака, ниске температуре обраде и др. Недостаци су неједнака дебљина превлаке на профилисаним површинама, слаба микрорасподела, механичке напетости, галвански питинг који изазива порозност тањих превлака. Поступак се темељи на обради металних предмета у електролиту уз примену електричне струје. Предмети на које се жели нанети превлака, спајају се са негативним полом једносмерне струје, тј. као катодe. Са позитивним полом извора једносмерне струје спаја се друга електрода (анода). Као анода најчешће се користи метал који ствара металну превлаку. Електролит садржи један од спојева метала који даје превлаку (метални спој, најчешће у облику комплексне соли). Стварање металне превлаке је резултат електрохемијске реакције редукције метала јона на катоди и њиховог уклапања у кристалну решетку превлаке.

Добијање металне превлаке врућим урањањем је поступак који се темељи на краткотрајном држању предмета у растопу неког метала. Поступак се примењује за добијање превлака металима релативно ниске температуре растопа: цинком (420 °C), оловом (327 °C), као и, у задње време и алуминијумом (720°C). Превлаке добијене овим поступком су дебље од превлака које се добију галванизацијом, па се и користе када је потребна дебља превлака, јер је галванизација у том случају неекономична.

Вруће цинковање је пример овог поступка. Превлаке цинка на челичним конструкцијама добијене урањањем у растоп цинка представљају најраширенији поступак заштити од атмосферске корозије и од корозије у неутралном тлу. Превлака цинка може трајати у атмосфери која није јако агресивна и преко 50 година, али ако је у атмосфери присутно CO₂, CO₃ и HCl ове превлаке брзо подлежу корозији. Цинк делује заштитно јер се пасивира стварањем властитих продуката корозије (цинков хидрокси карбонат). Осим тога, превлака цинка делује као заштитна анода(протектор) у корозионом пару цинк-електролит-челик.

Добијање металне превлаке прскањем растопљеног метала је поступак насприцавања растопа метала помоћу компримованог ваздуха по површини коју треба заштитити. Растопљени метал излази из млазнице у облику врло ситних честица и ствара слој превлаке у којем су честице повезане без икаквог реда. Због тога је у таквој превлаци велики број пора. Кад се подлога на коју ударају честице претходно загрева повећава се пријањање, јер честице дуже задржавају своју топлину и пластичност. Овај поступак се спроводи ради заштите од атмосферске корозије, повећања декоративности површине, репаратуре истрошених делова, као и добијања специјалних карактеристике површине.

Предности овог поступка су:

- могућност заштите великих конструкција и предмета у склопљеном, завршном стању,
- релативно једноставан начин рада,
- могућност заштите на терену,
- могућност регулисања дебљине превлаке.

Недостаци ове методе су:

- велика порозност превлаке код тањих слојева,
- велики губитак материјала код прскања,
- ниска чврстоћа спајања превлаке за површину предмета.

Најчешће примењиване аноrganске неметалне превлаке су оксидне и фосфатне превлаке. За добијање оксидних превлака на челику примењују се термички, хемијски и електрохемијски поступци. Термички и електрохемијски поступци врло се ретко користе, а хемијски поступци стварања оксидних превлака на челику познати су под називом брунирање. Брунирање се првенствено користи за обраду оружја и нема значајније примене код челичних конструкција. Фосфатирање је процес обраде метала у отопинама фосфата и фосфорне киселине ради повећања отпорност према атмосферској корозији или предобраде за бојење и лакирање. Фосфатирање може бити хемијско и електрохемијско. Електрохемијско нема већу примену јер је скупо, а не даје квалитетне превлаке. Хемијски поступци фосфатирања се проводе или потапањем у отопини или распршивањем. Могу бити врући и хладни.

Вруће фосфатирање се спроводи на температури од приближно 100 °C и траје 30-60 минута. Уз додатак оксиданса радна температура се смањује на 60 до 80°C, а трајање фосфатирања на 10-15 минута. Недостатак врућег фосфатирања је велики утрошак енергије изложено одржавање купатила због честог надокнађивања испарене воде. Вода се не може доливати током фосфатирања јер се при томе узбурка муљ с дна купатила и постоји опасност његовог уласка у превлаку.

Хладно фосфатирање се спроводи при собној температури и оно омогућује заштиту предмета помоћу млазнице. Предност хладног фосфатирања пред врућим је што се може примењивати за фосфатирање великих површина. Фосфатни слојеви су порозни и из тог разлога не пружају потпуну заштиту од корозије, али су зато одлична подлога за наношење органских превлака.

6. Закључак

Истраживање у циљу осигуравања функционисања елемената конструкције без лома, као његових компоненти посебно, тако и целокупног састава, са дефинисаним условима рада, трајношћу, уводи концепт поузданости и концепт вероватности. У том смеру, уводи се проучавање ширења и развоја прслине у материјалу све до лома конструкције. Појава таквих ломова би се могла избећи проналажењем свих критичних прслина. У експлатацији се детекција истих показала као врло захтеван и тешко остварљив задатак. Због тога је потребно окренути се рационалном начину проналаска утицаја присутности микро или макропрслина које је врло тешко детектовати. Тим задатком се бави механика лома, тј. успостављањем квантитативних величина које карактеришу понашање материјала у присутности прслина. Корозија као један од основних узрока настајања прсина у уској је спрези са механиком лома, тј. са развојем и ширењем прслине у материјалу.

Корозиони процеси, са којима се свакодневно срећемо и који представљају претварање великог броја корисних метала у некорисне слојеве, па и штетне корозијске продукте, у суштини су спонтани процеси између метала и компонената околине при чему метали прелазе у термодинамички стабилније стање.

Корозија се дели на различите начине. Нпр. према механизму настајања дели на: електрохемијску и хемијску. По спољњем изгледу се дели на различите облике, а од посебног значаја су тачкаста корозија, корозија у зазорима, интеркристална корозија и напонска корозија.

Напонска корозија је селективни облик корозије који настаје у техничким материјалима због истовремених ефеката околине, експлоатације, механичких напрезања и корозионих реакција. Генерално, корозија изазвана комбинованим утицајем средине и напрезања може се гледати као напонска корозија. Она представља вероватно најсложенији појавни облик корозије јер истовремено укључује неколико независних фактора, а као резултат често доводи до катастрофалних ломова и великих штета. Напонску корозију изазивају затезна напрезања која су чешће унутрашња (преостала) него спољна (наметнута) и углавном су последица заостатка напона због хладне деформације или заваривања у околини повишене температуре, притиска и опасних раствора који садрже халогене, хлориде алкалних метала, водоник сулфид и слично. Утицајем корозије на материјал, механичка својства материјала се погоршавају, чиме се омогућава бржи настанак развоја прслине, односно лома материјала. Такође, са настајањем прслина у материјалу, повећава се брзина корозије и површина захваћена истом што даље имплицира да су дејство корозије у комбинацији са одговарајућим интензитетом напрезања међусобно у корелацији.

Већина облика корозије често представљају почетак стварања прслине, мада прслина може бити већ присутна због механичког оштећења површине. Због тога превенција појаве корозије код делова изложених напрезању представља често и превенцију напонске корозије. Генерално, машинске конструкције могу се заштитити од процеса корозије различитим методама. Најчешћи начини заштите су: електрохемијске методе заштите, заштита од корозије обрадом корозионе средине, обликовањем и конструкцијским мерама, заштита избором корозионо постојаних материјала и заштита превлакама. Најбоља превенција је знање, односно познавање склоности материјала напонској корозији (дато у поглављу 4) и спречавање настанка напонске корозије још у фази пројектовања (обликовањем и конструкцијским мерама).

Код конструисања је препоручљиво придржавати се следећих смерница:

- Заварени спојеви, ако су добро изведени, имају првенство пред завојним спојевима или закивцима код којих је честа појава корозије у процепу.
- Конструкцију треба обликовати тако да се на њој не задржава вода, односно треба осигурати отицање воде
- Код конструкције треба бирати материјале који су корозиони што отпорнији у предвиђеним условима. Материјали за заптивање, термичку, електричну звучну изолацију не смеју садржавати агресивне састојке и не смеју апсорговати воду.
- Резервоари, spremници и др. требају се тако конструисати да се лако празне и чисте.
- Пројектним решењима осигурати једноставно и јефтино одржавање.
- Осигурати да се компоненте у саставу код којих се очекује бржа корозија могу лако и једноставно заменити.
- Избегавати механичка напрезања због смањења опасности од напонске корозије.
- Избегавати оштре прелазе у цевоводним саставима ради смањења опасности од ерозионе корозије.
- Избегавати додир различитих метала удаљених у галванском низу ради спречавања галванске корозије.
- Избегавати локална интензивна загревања јер се корозија јако убрзава порастом температуре
- Избегавати контакт с агресивним честицама кад год је то могуће.
- Избегавати сваку хетерогеност (локална напрезања, температурне разлике, места где се скупља влага и сл.)

Све наведене конструкционе мере треба користити што је могуће више у циљу успоравања корозионих процеса и продужавања века трајања конструкција, као и постизање пројектоване корозионе постојаности.

Што се тиче познавања склоности материјала, на напонску корозију нарочито су осетљиви аустенитни Cr-Ni челици који се накнадно хладно обликују (заостали напони). Код пројектовања технологије израде потребно је обратити пажњу на елиминисање у највећој могућој мери места локалних напрезања због крутости и облика конструкције. Заостала напрезања се јављају и приликом заваривања, па је и на то потребно обратити посебну пажњу. Кад је конструкција изложена агресивном електролиту који садржи хлориде, прслине напонске корозије појављују се најчешће у ЗУТ-у. Испупчени облик вара уобичајно има мању склоност ка појави прслина од удубљеног, па варове првенствено код сучеоних спојева треба изводити с ужим и испупчаним слојевима, а не са широким издубљеним.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шумарац Д., Крајчиновић Д., „Основи механике лома“, Научна књига, Београд, 1990.
- [2] Скупина аутора: Инжењерски приручник - ИП1 - темељи инжењерских знања, Загреб: Школска књига, 1996.
- [3] Јовичић Г., Живковић М., Вуловић С., „Прорачунска механика лома и замора“, Машински факултет у Крагујевцу, Крагујевац, 2002.
- [4] Frantz M.: *Mehanička svojstva materijala*, FSB, Zagreb, 1988
- [5] Husnjak M.: *Mehanika loma*, Zagreb, 2009.
- [6] Ђулафић, В.Б., „Увод у механику лома“, Универзитет Црне Горе, Машински факултет, Подгорица, 1999.
- [7] Седмак С., Радаковић З, „From Fracture Mechanics to Structural Integrity Assessment, Monograph of IFMASS“ 8, Београд, 2004.
- [8] Claudio Ruggieri, *Significance of J and CTOD estimation procedures for common fracture specimens: the SE(T) configuration revisited*, Italia, Giugno 2011
- [9] Хедрих Стевановић, К., Јовановић Д.Б., *Механика лома и оштећења – Математичка теорија – Речник појмова и прилози*, Машински факултет, Ниш, 2003.
- [10] Filetin, T., Kovačićek, F., Indolf J., *Svojstva i primena materijala*, FSB, Zagreb, 2002.
- [11] Marcus P., Oudar J., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practise*, New York, 1995.
- [12] Михаил Б., *Корозија - Скрипта*, Војна академија, Београд 2016.
- [13] Петровић З., *Корозија у ваздухопловним конструкцијама*, Војнотехнички гласник, Београд 2016.
- [14] Richard E., Ricker, Mark R., Stoudt, James F. Dante, James L., Carlos R., *Corrosion of metals*, Materials Science and Engineering Laboratory, 2011.
- [15] Banboan R., *Nace Corrosion Engineer's Reference Book, Third Edition*, NACE International, Huston, 2002.
- [16] Jones R.H., *Stress corrosion cracking*, ASM, International, Materials Park ,1992.
- [17] Marcus P., Oudar, J. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practise*, New York, 1995.
- [18] Деспић А.Р., *Основи Електрохемије*, Завод за издавање уџбеника, Београд 2003.
- [19] Деспић А.Р., *Електрохемијске технике и технологије*, Српска академија наука и уметности, Београд, 2005. .
- [20] Brown B.F., *Stress Corrosion Cracking Control Measures*, NBS Monograph 156, NACE, Huston, 1981.
- [21] Дражић Д.М., Попић Ј.П., *Chemical dissolution of iron in aqueous solutions*, Russian J. Electrochemistry 36 (2000) pp.1043-1049
- [22] Дражић Д.М., Попић Ј.П., *Тачкаста корозија алуминијума*, Глас ССCLXXXVII САНУ, стр. 25-32. ,Београд, 2009.

- [23] Дражић Д.М., Попић Ј.П., *Electrochemistry of active chromium: Part 1–Anomalous corrosion and products of chromium dissolution in deaerated sulphuric acid*, Corrosion 60 (2004), pp. 297-303., Београд, 2004.
- [24] Дражић Д.М., Јегдић Б., Попић Ј.П., Утицај структуре металног хрома на његову електрохемијску корозију, Заштита материјала 46 (2005), стр. 29-34, Београд, 2005.
- [25] Дражић Д.М., Јегдић Б., Попић Ј.П., *Influence of chloride ions on the open circuit potentials of chromium in deaerated sulphuric acid solutions*, J.Serb.Chem.Soc. 71 (2006), pp. 1187-1194., Београд, 2006.
- [26] Uhlig H.H., Revie R.W., *Corrosion and Corrosion Control – An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1985.
- [27] Marsh P.G., Gerberics W., Stress-Corrosion Cracking of High-Strength Steels (Yield Strengths Greater than 1240 MPa), in Stress-Corrosion Cracking, R.H. Jones Ed, ASM, Ohio, 1992, Chapter 3, pp.41-63., Ohio, 1992.
- [28] Hertzberg R.W., *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, J. Wans Sons, New York, 1983.
- [29] Davis J.R., *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM, Ohio, 1999.
- [30] Speidel M.O., *Stress corrosion cracking of aluminum alloys*, Metall. Trans. A, Vol. 6A, 1975, pp.631-651., New York, 1975.
- [31] Fontana M.G., Steahle R.W., *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 2, Vol. 3, and Vol. 7, Plenum Press, New York, 1972, 1973, 1980.
- [32] *Corrosion Metals Handbook*, Vol. 13, 9th Ed., ASM, Ohio, 1997.
- [33] National Physical Laboratory; *Stress Corrosion Cracking – guides to good practise in corrosion control*, Queens Road, Teddington, 2007.
- [34] ASM International, (2000), *Corrosion fundamentals, testing, and protection*, ASM handbook – Volume 13, Materials Park, 2005.
- [35] Stupnišek-Lisac E.: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb, 2007.
- [36] Esih I.: *Osnove površinske zaštite*, Zagreb, 2003.
- [37] Sastri V.S., Ghali E., Elboujdaini M.: *Corrosion Prevention and Protection, Practical Solutions*, John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [38] Filetin T.: *Izbor materijala pri razvoju proizvoda*, FSB, Zagreb, 2000.
- [39] Juraga I., Alar V., Stojanović I., Šimunović V.: *Korozija i metode zaštite od korozije*, skripta, FSB, 2013.
- [40] Esih I., Dugi Z., *Tehnologija zaštite od korozije I*, Školska knjiga, Zagreb, 1990