

Факултет инжењерских наука

Универзитета у Крагујевцу



Назив студијског програма: Машинско инжењерство

Ниво студија: Основне академске студије

Модул: Машинске конструкције и механизација

Предмет: Поузданост машинских система

Број индекса: 130/2009

Милан Ж. Драгутиновић

**Врсте корозионог разарања
елемената машинских система
завршни рад**

Комисија за преглед и одбрану:

1. **Др Добривоје Ћатић, ред. проф. - ментор**

2. _____

3. _____

Датум одбране: _____

Оцена: _____

У оквиру овог завршног рада кандидат треба да обради следеће теме:

- ПОДЕЛА КОРОЗИЈЕ,
- ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА КОРОЗИЈА,
- ХЕМИЈСКА КОРОЗИЈА,
- КОРОЗИЈА ЗАВАРЕНИХ СПОЈЕВА И
- ЗАШТИТА МАТЕРИЈАЛА ОД КОРОЗИЈЕ.

Препоручена литература:

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

[2] Корозија заварених спојева, http://www.duzs.org.rs/casopis_files/abstracts/2005/04-2005/217-04-2005.pdf, преузето 6.10.2013.

[3] Понашање заварених спојева у експлоатацији, http://www.mas.bg.ac.rs/obrazovanje/katedre/teh-materijala/news/data/upimages/III_predavanje_POZSUE_Korozija_2013_63_str.pdf, преузето 6.10.2013.

Крагујевац, октобар 2013.

Ментор:
Др Добривоје Ћатић, ред. проф.

Резиме:

У овом раду су изложени аспекти пропадања материјала услед деловања корозивних процеса. У првом делу је изложено у којој мери корозија наноси економску штету привреди, као и колико велики еколошки проблем ствара. Такође су и изложени фактори који утичу на појаву корозије и њен развој.

Други део рада се односи на корозију металних материјала. Метални материјали подлежу електрохемијској или хемијској корозији. О електрохемијском корозији сам писао о њеним врстама, узроцима и начину настанка у различитим срединама и на различитим материјалима. Хемијска корозија њене поделе, узроци настанак у разним срединама, типови корозије насталих истовременим дејством хемијске и електрохемијске корозије са учешћем водоника и завареним спојевима и његове врсте.

У трећем делу је нешто више речено о настанку, врстама и начинима деловања корозије на неметале и на органске материјале.

Последњи део рада се бави заштитом метала од корозије, изложени су начини и врсте заштита.

Кључне речи: корозија, врсте корозије, електрохемијска корозија, хемијска корозија, корозија заварених спојева, корозија неметалних и органских материјала, заштита од корозије.

Abstract:

This paper presents the aspects of material decay due to the action of corrosive processes. In the first part it is presented to what extent corrosion causes damage to the economy, as well as how major is the environmental problem it creates. Also it presents the factors that influence the occurrence of corrosion and its development.

The second part relates to the corrosion of metallic materials. Metallic materials are subject to electrochemical or chemical corrosion. About electrochemical corrosion I wrote about types, causes and origin in different environments and on different materials. Chemical corrosion of its division, the causes of the emergence of a variety of settings, types of corrosion caused by the simultaneous action of chemical and electrochemical corrosion with the participation of hydrogen and welds and its types .

The third part is a little more said about the origin, type and effects of corrosion on non-ferrous metals and organic materials. The final part deals with the protection of metals against corrosion, are exposed to methods and types of protection .

Keywords: corrosion, types of corrosion, electrochemical corrosion, chemical corrosion, corrosion of welds, corrosion non-metals and organic materials, corrosion protection.

САДРЖАЈ:

1. УВОД.....	1
1.1 Економске штете од корозије.....	2
1.2 Еколошки аспекти корозије и заштите.....	3
1.2 Фактори који утичу на појаву корозије.....	4
2. КОРОЗИЈА МЕТАЛНИХ МАТЕРИЈАЛА.....	6
2.1 Електрохемијска корозија метала.....	6
2.1.1 Галвански пар.....	6
2.1.2 Врсте електрохемијске корозије и електрохемијска корозија у различитим срединама.....	7
2.1.2.1 Подземна корозија метала.....	8
2.1.2.2 Атмосферска корозија.....	9
2.1.2.3 Корозија у морској води.....	10
2.1.2.3.1 Морска вода као електролит.....	10
2.1.2.3.2 Карактеристике корозије у морској води.....	10
2.1.2.4 Напонска корозија.....	12
2.1.2.4.1 Оштећење заштитног слоја – стабилизација.....	13
2.1.2.4.2 Хемијско растварање метала потпомогнуто механичким дејством.....	13
2.1.2.4.3 Апсорпција водоника.....	14
2.1.2.5 Интеркристална корозија.....	16
2.1.2.6 Питинг корозија.....	18
2.1.2.7 Корозија у зазорима.....	19
2.1.2.8 Кавитациона корозија.....	20
2.1.2.9 Заморна корозија.....	21
2.1.2.10 Корозија при трењу.....	22
2.1.2.11 Бактеријска корозија.....	23
2.2. Хемијска корозија метала.....	23
2.2.1 Карактеристике процеса и критеријуми за појаву хемијске корозије метала.....	23
2.2.2 Критеријуми за појаву хемијске корозије метала.....	24
2.2.3 Стварање превлаке на површини метала и њене заштитне особине.....	26
2.3 Типови корозије насталих истовременим дејством хемијске и електрохемијске корозије са учешћем водоника.....	28
2.3.1 Водонична оштећења.....	28
2.3.2 Водонични блистери.....	29
2.3.3 Водонична корозија.....	29

2.4	Корозија заварених спојева.....	31
2.4.1	Општа корозија заварених спојева.....	32
2.4.2.	Галванска корозија заварених спојева.....	33
2.4.3	Корозија са ниским рН вредностима у зони утицаја топлоте (ЗУТ).....	34
2.4.4	Питинг корозија заварених спојева.....	35
2.4.5	Корозија у зазору заварених спојева.....	36
2.4.6	Напонска корозија заварених спојева.....	37
2.4.7	Корозиони замор заварених спојева.....	38
2.4.8	Оксидација заварених спојева.....	39
3.	КОРОЗИЈА НЕМЕТАЛНИХ И ОРГАНСКИХ МАТЕРИЈАЛА.....	40
3.2	Корозија бетона.....	41
3.3	Корозија органских материјала.....	42
3.4	Деградација полимера - пластичних материјала.....	43
3.5	Корозија стакла.....	43
4.	ЗАШТИТА ОД КОРОЗИЈЕ.....	44
4.1	Галванизација.....	44
4.2	Заштита метализацијом.....	44
4.3	Заштита инхибиторима корозије.....	45
4.4	Заштита превлакама и премазима.....	45
4.5	Реактивне превлаке (премази) и ИТ технологије у заштити од корозије.....	45
4.7	Анодна заштита.....	46
4.8	Катодна заштита.....	47
5.	ЗАКЉУЧАК.....	48
6.	ЛИТЕРАТУРА.....	49

1. УВОД

Под корозијом се подразумева нежељено разарање материјала које настаје при физичко-хемијском или електрохемијском дејству са околним средином. Реч корозија потиче од латинске речи, "*corrodere*" што значи нагристи [1]. Поред метала, корозионом разарању подлежу неметали (бетон, керамика, стакло и др.) и материјали органског порекла (дрво, пластичне маса, итд.). Корзија неметела је обично повезана са другим механизмима разарања (старење, дробљење, бубрење) и зове се деградација неметала. Корозионом оштећењу и разарању металних материјала се дуго година посвећује огромна пажња. Откази услед проблема са корозијом су веома значајни, а статистика на светском нивоу показује да је штета која настаје услед деловања различитих облика корозије огромна и да достиже 10% од укупне производње метала, а у индустријски развијеним земљама достиже 4-5% националног дохотка [1].

Услед хемијског или електрохемијског дејства спољашње средине дешава се разарање корозијом, при чему метал/компонента легуре прелази у оксидно (јонско) стање. Као резултат одвијања овог процеса јавља се постепени, а често и нагли губитак основне функције елемената система или система у целини.

Чиниоци и њихове међусобне комбинације који утичу на појаву корозије, шематски су приказани на слици 1.1 [1].

Неповољне комбинације два наведена чиниоца, материјал - радна средина, изазивају појаву и одвијање корозионих процеса. Уколико при томе у систему делују и термомеханички напони, већи од предвиђених, односно дозвољених, онда су створени услови, зависно од учесталости промена оптерећења, за појаву напонске корозије и корозионог замора. Отпорност на корозију неког материјала зависи од много чинилаца и представља један од обавезних улазних података при избору одговарајућег конструкционог материјала, што је шематски приказано на слици 1.2 [1].



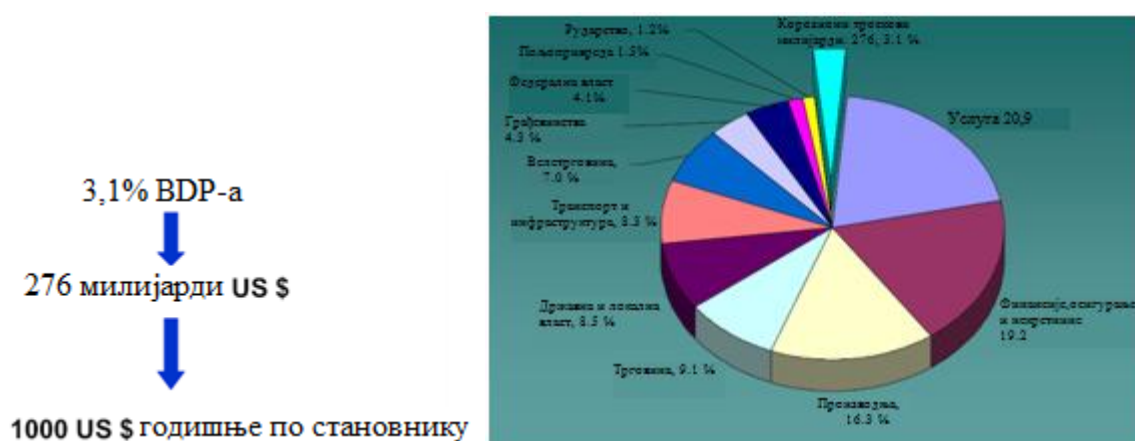
Слика 1.1 Чиниоци који утичу на појаву корозије



Слика 1.2 Шематски приказ чинилаца који утичу на избор одговарајућег конструкционог материјала

1.1 Економске штете од корозије

Економске штете од деловања корозије веома много коштају савремени свет. Трошкови заштите од корозије и уклањање последица су неопходни, јер ако се не предузму, цело постројење или конструкција може да буде у ситуацији да буде неупотребљиво за своју намену. Студије по називом „Трошкови због корозије и стратегије превентиве“ која је урађена у САД 2002. године, указала је да су трошкови због корозије током 1998. године били око 276 милијарди долара, што је око 3,1% бруто националног дохотка у САД. У ове трошкове су урачунати губици настали деловањем корозије као и трошкови заштите материјала од корозије (слика 1.3) [2].



Слика 1.3 Трошкови од корозије

Према проценама светских ауторитета у овој области, испитивања заштите од корозије за годину дана „поједе“ трећину светске укупне производње челика и гвожђа. Из овога је лако уочити колико је значајно ову појаву познавати као детаљ, и колико је значајно стално развијати нове, све ефикасније мере и методе заштите корозије.

1.2 Еколошки аспекти корозије и заштите

Корозија условљава стварање огромног отпада природних богатстава и проузрокује неприхватљиву деградацију животне средине. Познавање процеса корозије помаже у решавању многих еколошких проблема, укључујући оне најакутније. Међу њима су, свакако, проблем цурења штетних материја из подземних резервоара, одлагање нуклеарног отпада, сигурност водоводне инфраструктуре, еколошке карактеристике средстава која се користе у заштити од корозије (посебно хромата), и други. Проучавање и истраживање процеса корозије изводе стручњаци различитих профила (металурзи, хемичари, физичари и други). Неопходно је да стручњак који проучава корозионе појаве треба да усвоји интердисциплинарни приступ због најмање два разлога.

Прво, уколико особа, радећи на конкретном корозионом проблему, треба да размењује сазнања и податке са појединцима из других области, мора да буде упозната са њиховим вероватним приступом одређеном проблему, као и са специфичном терминологијом коју ти стручњаци користе. Друго, сам садржај предмета корозије протеже се преко низа дисциплина као што су електрохемија, физичка хемија чврстог стања и металургија. Несумњиво је дакле да стручњак за корозију, независно од његове основне специјализације мора бити довољно свестран у његовом знању. Исто тако је важно да и стручњаци који се баве заштитом животне средине познају основне принципе деловања корозије и проблематику везану за настанак, развој корозије као и начине заштите од ње.

Код многих случајева, ефекат интерекције метал-околна средина на саму средину је значајнији од актуалне деградације метала. Примера ради, оловне цеви се ни у ком случају не могу користити за провођење воде која садржи честице олова будући да је овај метал при концентрацији већој од 0,1 ppm отрован [3]. Слично, галванизирани челик не би требало користити за конзервисање појединих животних намерница због отровности соли цинка. Наведени примери указују да се и у многим хемијским процесима избор материјала врши узимајући у обзир потребу да се избегне контаминација животне средине честицама нечистоћа метала. Присутне металне нечистоће могу да утичу на боју или укус материјала или могу да катализују нежељне реакције. Слични проблеми прате и бројне подземне резервоаре течних горива, растварача и осталих индустријских супстанци. Постоји приближно пет милиона оваквих резервоара само у САД. На несрећу, земиљиште такође представља корозиону средину, те пре или касније долази до корозије и цурења ускладиштених флуида. Студије показују да само 1,8% резервоара старости од 11 до 25 година имају добру отпорност према корозији. Само мали врој отпорнијих резервоара (11,8%) трају дуже од 25 година.

У циљу избегавања еколошког проблема, генерисаног спонтаним корозионим процесима на подземним резервоарима, у САД донет је закон у овој области (Акт о очувању ресурса и опоравку - *Resource Conservation and Recovery Act.*), који захтева постаљање надземни резервоари. Наиме, да би се избегло загађивање река и језера, у оквиру индустријских постројења мора се спровести регенерација различитих процесних вода у затвореним системима, што за последицу има неповољне корозионе услове услед повећања акумулације растворених материја. Могућност контаминације животне средине јонима метала настаје и у случају када корозиона реакција на једном металу може проузроковати повећану корозију другог метала уколико се метали налазе у истој средини. Примера ради, ако вода из водовода садржи купро јоне (Cu^{+}) неће

значајно деловати корозионо на бакар. Ако та вода доспе у контакт са галванизованим челиком или алуминијумом, може да изазове тачкасту корозију (питинг корозију) [3].

1.3 Фактори који утичу на појаву корозије

Постоји стална потреба да се корозија проучава. Губитак метала као и цена последица корозије су веома високе у свакој индустријској земљи тако да је било које унапређење, које се може спровести у пракси, добро дошло. Сматра се да се услед корозије губи сваке године између 5 и 20% производње црне металургије. Да би дошло до појаве оштећења конструкционог материјала, у посматраном систему мора постојати одређена хемијска, механичка, биолошка или нека друга покретачка сила.

Нека се оштећења могу избећи правилним конструисањем и одржавањем, а деловање других може се умањити и свести на подношљив ниво.

Чиниоци који проузрокују корозију се могу поделити на:

- хемијске,
- физичке,
- биолошке,
- електричне и
- комплексне проузроковане променом климе, тла, воде, услова за рад и осталих не толико релевантних фактора.

У групу *хемијских чинилаца* спадају:

- влага,
- растворени гасови (O_2 , SO_2 , H_2S , CO_2),
- садржај соли,
- равнотежа и топивост карбоната и
- рН вредност.

Концентрација раствореног кисеоника је основни чинилац корозивне активности морске воде. Она зависи од брзине струјања и сланости. Равнотежа карбоната у морској води има велики утицај на интензитет корозије, јер могуће таложње карбоната на катодним деловима површине која кородира може послужити као изолатор од даљег деловања агресивног медија.

У групу *физичких чинилаца* спадају:

- механичка деловања,
- брзина струјања,
- ваздушни мехурићи,
- светлост,
- температура и
- притисак.

Утицај брзине струјања на брзину корозије материјала је сложен и зависи од карактеристика материјала и деловања утицаја околине којима је материјал изложен. Повећавањем температуре, повећава се брзина готово свих хемијских реакција, па тако и корозије.

Групу *биолошких чинилаца* чине:

- директно деловање живих организама који насељавају предмет корозије (микроорганизми, гљивице, буђ, алге, инсекти и др.) и
- индиректно њихова потрошња и производња кисеоника и угљен- диоксида.

Већина метала подложна је насељавању живих микроорганизама, гљивица, буђи, алги, инсеката. Одлучујући елементи интензитета обрастања су топлота и влажност средине. У мору је то топлота морске воде и брзина струјања воденог слоја

уз бродску плату. Тако на пример у топлим морима, при малој брзини, морски организми се брзо размножавају и прихватају за подлогу. Често се догађа да морски организми (због властите тежине) скидају заштитне премазе. То поспешује корозију.

Такође, обрастање има велики утицај на економичност и ефикасност у експлоатацији (гориво, брзина, маневарска својства и друго).

Од *електричних чинилаца* највећи значај треба посветити појавама стварања галванских струја и њиховом утицају на брзину корозије. То су сви хемијски узрочници код којих долази до настајања галванских микроелемената у присуству водених раствора електролита. У пракси је готово немогуће избећи контакт различитих материјала. У таквим случајевима мање племенити материјал поприма улогу аноде и долази до његовог отапања и трошења [3].

2. КОРОЗИЈА МЕТАЛНИХ МАТЕРИЈАЛА

Корозија је процес површинског разарања металних материјала под дејством околне средине, тј. реакција металног материјала са својом околином, која проузрокује мерљиве промене материјала и која доводи до корозионог оштећења. Ова реакција је у већини случајева електрохемијског карактера, а може да настане и услед деловања хемијских и физичких процеса [4].

Према карактеру физичко-хемијских процеса до којих долази при додиру метала и околне средине, разликују се два вида корозије:

- хемијска и
- електрохемијска корозија.

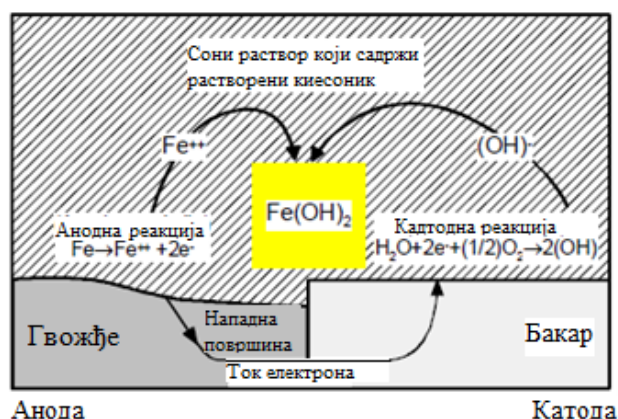
2.1 Електрохемијска корозија метала

Електрохемијска корозија метала настаје када се различити метали, који су у електричном контакту, потопе у електролит. Метал у додиру са електролитом прелази у јонско стање опуштајући електроне и раствара се. Овај вид корозије метала је најраспрострањенији. Процес електрохемијске корозије састоји се од истовремене јонизације (оксидације) и редукције (деполаризације) оксиданса.

2.1.1 Галвански пар

Када се два различита метала доведу у електрични контакт у корозионој средини настаје галванска корозија. Два метала у електричном контакту чине галвански пар. При том електричном контакту настају две главне реакције, једна на аноди, друга на катоди. Када се анода споји у галвански пар она кородира већом брзином од оне којом би кородирала да није спојена. С друге стране катода кородира мањом брзином. Анодне реакције су увек оксидационе и оне доводе до тога да се увек метал у облику јона, оксида или хидроксида раствара у електролиту. То значи да анода кородира или оксидише, што се манифестује губитком метала. За то време се на катоди одвијају редукционе реакције које мање утичу на метал катоде.

На аноди се ослобађају електрони који пролазе кроз метал на путу ка катоди да би учествовали у катодној реакцији. Смер кретања електрона је од аноде ка катоди (слика 2.1 [4]), што је супротно току електричне струје.



Слика 2.1 Шематски приказ типичне електрохемијске корозије

Племенитији метал галванског пара постаје катода. Он је катодно поларизован у односу на свој корозиони потенцијал у истој корозионој околини. Мање племенит метал постаје анода и он је анодно поларизован у односу на свој корозиони потенцијал у својој корозионој околини. Релативна племенитост метала се може одредити мерењем његовог корозионог потенцијала.

Најважнији чиниоци који утичу на галванску корозију су:

- термодинамички чинилац - корозиони потенцијал метала који чине галвански пар,
- кинетички чинилац - анодна поларизација и
- геометријски чинилац - релативне површине једног и другог метала који чине галвански пар (аноду и катоду).

2.1.2 Врсте електрохемијске корозије и електрохемијска корозија у различитим срединама

Место и средине у којима се електрохемијска корозија одвија су различити, па се разликују следеће врсте електрохемијске корозије [1]:

- подземна корозија,
- атмосферска корозија и
- корозија у течности.

Према начину нападања метала, корозија може бити:

- равномерна, која се карактерише готово уједначеним губитком метала по целој површини изложеној корозији и
- неравномерна, кад материјал бива нападан само на одређеним местима.

Врсте корозије могу се погодно класификовати према изгледу кородираног метала и узрока настанка као:

- напонска корозија,
- интеркристална корозија,
- питинг корозија,
- корозија у зазорима,
- кавитациона корозија,
- заморна корозија,
- корозија при трењу и
- бактеријска корозија.

2.1.2.1 Подземна корозија метала

- **Земља као електролит**

Цеви, каблови и друге металне конструкције и предмети који се налазе у земљи подлежу корозији. Влажна земља у којој се одиграва корозија метала представља хетероген капиларни порозни колоидни систем, односно електролит друге врсте. Земљу као корозиону средину карактерише влажност, састав, хетерогена структура и непокретљивост према површини метала који кородира. Ове особине земље као корозионе средине, утичу на карактер процеса електрохемијске корозије. Кисеоник који проузрокује подземну корозију метала доспева до површине метала преко микропорозне земље (електролита). Експерименталним путем је утврђено да дифузија кисеоника у земљи може бити чак и десет хиљада пута већа него у растворима [4].

- **Утицај микроорганизама на подземну корозију**

Анаеробна биокорозија метала настаје обично у земљишту које садржи сулфате. У присуству бактерија сулфати се редукују. Основни физиолошки процес анаеробних бактерија приказује се релацијом:



Насцентни кисеоник не нагомилава се већ се у моменту издвајања користи за метаболизам микроорганизама, а у знатној мери за деполаризацију катоде при електрохемијској корозији метала у земљи која не садржи слободан кисеоник.

Присутни сулфидни јон, који има сама сумпорводонична киселина, условљава корозију метала са издвајањем водоника (сулфидни јон се делимично троши на образовање протоплазме бактерија). После разлагања бактерија, сулфид учествује у секундарној реакцији образовања продукта корозије метала. На основу ових чињеница се закључује да се као продукти анаеробне биокорозије гвожђа образују хидроксиди сулфида гвожђа. Извесне врсте анаеробних бактерија при биолошком процесу оксидишу молекулски или атомски водоник и на тај начин деполарису катоду при електрохемијској корозији метала. При анаеробној корозији гвожђа под дејством бактерија одвијају се хемијске, електрохемијске и биохемијске реакције.

1. Анодни процес $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e$,
2. Биолошки процес: а) $(SO_4)^{2-} S^{2-} + 2O_2$, б) $2H + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$,
3. Катодни процеси: а) $1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2(OH)_2$, б) $H^+ + e \rightarrow H$,
4. Секундарни хемијски процеси: $Fe^{+2} + 2(OH) \rightarrow Fe(OH)_2$, $Fe^{+2} + S^{2-} \rightarrow FeS$.

Биолошки процеси при којима се кисеоник издваја, а водоник оксидише, убрзавају процес корозије гвожђа. Енергија која се издваја при оксидацији водоника троши се при биолошком процесу бактерија.

- **Подземна корозија под дејством лутајућих струја**

У индустријским областима настају обимна разарања металних конструкција под дејством лутајућих струја. Под лутајућим струјама називају се струје које потичу

од разних електричних извора, а протичу кроз земљу и подземне металне конструкције. Под дејством лутајуће струје која потиче од извора једносмерне струје, метали могу јакно да кородирају, што није случај ако лутајућа струја потиче од наизменичне струје. На путу лутајућих струја по цеви разликују се три области:

1. катодна област цеви у коју улази лутајућа струја из земље (у овој области метал се обично не распада),
2. неутрална област цеви у коме нема прелаза струје са цеви у земљу и обрнуто (у овој области метал не кородира),
3. анодна област цеви са које струја одлази у земљу при чему се метал раствара.

За извесне метале као што су олово и алуминијум, катодна област је опасна (у катодној области настају хидроксилни јони који реагују са оловом и алуминијумом градећи растворена једињења).

У близини подземних железница јачина лутајућих струја достиже вредност од 200- 300 А са којом се за годину дана може растворити 1800-2700 kg гвожђа.

Лутајуће струје могу да проузрокују корозију армираног бетона, нарочито у случају ако бетон садржи хлориде. Под дејством лутајуће струје у армираном бетону се стварају пукотине у близини анодне области гвоздене арматуре услед образовања хидроксида Fe , чија је запремина два пута већа од запремине Fe која подлеже корозији.

2.1.2.2 Атмосферска корозија

Атмосферска корозија је најраспрострањенији вид корозије. Највећи број металних конструкција при експлоатацији у ваздуху кородира под дејством влаге настале кондензацијом водене паре. Мостови, вагони, аутомобили, авиони, пољопривредна механизација, војна техничка опрема и многа друга технолошка средства подлежу атмосферској корозији [4].

Атмосферска корозија се јавља као један облик електрохемијске корозије, а разликује се од других по томе што се процес корозије одиграва испод танког слоја електролита на површини метала. При апсорпцији влаге, кондензацији водене паре и атмосферским падавинама образује се на површини метала танак слој електролита.

Овај танак слој електролита (влаге) не представља велику препреку за дифузију кисеоника од површине метала, због чега постоје врло повољни услови за развој корозије са утрошком кисеоника, која се у атмосфери најчешће и одиграва.

Адсорпцијом кисеоника и гасова: угљендиоксида, сумпордиоксида, хлора, оксида, азота и других гасова, влага на површини метала постаје кисела, што може условити и корозију са издавањем водоника. Поред киселих гасова, влага може адсорбовати амонијак и друге агресивне гасове, при чему се повећава електрична проводљивост, а корозија убрзава. На слици 2.2 [4] приказани су примери атмосферске корозије на појединим средствима пољопривредне механизације.



Слика 2.2 Примери атмосферске корозије на појединим средствима механизације

Време је такође један од фактора који на одређен начин утиче на брзину корозије. Брзина корозије гвожђа касније биће бржа него у почетку. Код никла, бронзе, Al и Pb са временом опада брзина корозије.

Температурне промене у току дана и ноћи утичу на брзину корозије. Преко ноћи и ујутру је већа релативна влажност ваздуха због нижих ноћних и јутарњих температура, па према томе тада настају повољнији услови за развој корозије.

2.1.2.3 Корозија у морској води

2.1.2.3.1 Морска вода као електролит

Овој врсти корозије подлежу не само предмети и објекти који се налазе у морској води (труп и елиса брода), већ и предмети које морска вода повремено или периодично кваси (ограда палубе брода) [5].

Морску воду као агресивну средину карактерише знатан садржај соли, као и садржај растворених гасова (азота, кисеоника, угљендиоксида, интерних гасова и других). Поред катјона (Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , K^{+1}) и анјона, у морској води се могу налазити у мањим количинама и друге материје.

Овако висок садржај соли чини морску воду електролитом велике електричне проводљивости. Специфична електрична проводљивост морске воде износи око $2,5 - 3,0 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Садржај кисеоника у води је велики и он се раствара због велике површине додира воде са ваздухом, сталног таласања воде и јаке конвекције морске воде до њених знатних дубина. Велика количина кисеоника раствореног у морској води вредности рН од 7,2-8,6 одређује карактер корозије већине конструкционих метала и легура у морској води. Сви конструкциони метали, сем магнезијума и његових легура кородирају са утрошком кисеоника.

2.1.2.3.2 Карактеристике корозије у морској води

Корозија метала у морској води тече потпуно по законима електрохемијске корозије.

У морској води метали се слабо пасивизирају, због чега је брзина корозије метала знатна. Чак и предмети од нерђајућег челика подлежу тачкастој (локалној) корозији. Отпорност челика према корозији у морској води може се повећати само легирањем челика компонентама које омогућавају образовање превлака постојаних према дејству хлорида. Челик оплемењен молибденом постаје отпорнији према корозији у морској води.

Конструкциони материјали на бази титана, цирконијума, ниобијума и тантала знатно мање кородирају у морској води него други метали и легуре пошто се на површини конструкционих материјала гради превлака постојана према дејству хлорида.

Брзину корозије ливеног гвожђа и челика у морској води одређује брзина редукције кисеоника, односно брзина доласка кисеоника до металних површина.

Брзина корозије једног метала у морској води по правилу се много не разликује.

На брзину корозије највише утиче температура и биолошки фактори. Услед биолошких процеса организама (ситне животиње, алге) вода се обогаћује кисеоником и угљендиоксидом који додатно повећава брзину корозије.

Са повећањем брзине кретања воде расте брзина корозије која се појављује скоро равномерно по целој површини метала. При турбулентном кретању воде појављује се тачкаста корозија (питинг корозија) која настаје услед делимичног пасивизирања површине метала. При даљем повећању брзине кретања челик се потпуно пасивизира, а у вези са појавом пасивизирања јако се смањује брзина корозије метала. Ова појава не може се посматрати у водама са малим садржајем хлорида а добром аерацијом. У морској води са повећањем њене брзине кретања не наступа пасивизирање челика.

При врло великим брзинама кретања воде настаје разарање највећим делом због механичког деловања (ерозије) корозионе средине на заштитне превлаке.

У морској води при додиру два разноврсна метала, интензивно кородира електрохемијски негативнији метал. Електрохемијски позитивнији метал се катодно поларизује и знатно мање кородира. Ова врста корозије позната је под именом контактна корозија.

Интензитет разарања металних конструкција зависи од дубине уроњавања конструкције у воду, односно од површине додира метала са морском водом. Најинтензивније кородирају они делови металних конструкција који се налазе нешто изнад нивоа воде у зони капиларног квашења метала, односно оне металне површине које се квасе при налету таласа. Већа брзина корозије на металним површинама које се повремено и периодично квасе објашњава се продирањем већих количина кисеоника кроз танак слој влаге и механичком снагом таласа који могу скидати продукте корозије који делимично штите површину метала од корозије.

Разматрањем корозије челичних стубова закључује се да брзина корозије на већим дубинама није много већа него на дубини од 2-3 метра. Кисеоник доспева до металних површина на већим дубинама не само дифузијом, већ и услед механичког мешања и конвекције морске воде.

На слици 2.3 [5] је приказан брод који је обрастао биљним и животињским организмима из воде који убрзавају процес корозије.



Слика 2.3 Обрастање трупа брода биљним и животињским организмима

2.1.2.4 Напонска корозија

Напонска корозија је вид разарања материјала у којима се јављају прслине услед заједничког деловања корозије и деформације метала, због заосталих напона или под дејством примењеног напона, што представља дефиницију засновану на ISO [1].

Када се као производ корозионих реакција на врху прслине издваја водоник, раст прслине се може одвијати процесом локалне водоничне кртости. Корозионо напонска прслина, не може да се уочи при контроли стања површине метала, она могу да буду "окидач" брзог механичког лома или разарања компоненти и конструкција.

Прслине и разарања услед напонске корозије могу да се јаве ако су само истовремено остварена три услова [1]:

- средина, која има такве карактеристике, да код конкретног материјала погодује појави напонске корозије,
- који материјал је "осетљив" на појаву напонске корозије и
- довољан затезни напон.

Ови услови морају да се разматрају постепено и са свим његовим детаљима; нпр. ако се разматра материјал, као потребан услов али не као довољан услов, у односи на напонску корозију, он не може да се посматра са станишта хемијског састава већ и са аспекта микроструктуре, која је остварена конкретним термичким третманом.

Напонска корозија прслина зависи од електрохемијских услова на врху површина састава метала, као и напрезања и деформације на дну површине. Образовање прслине може да се одвија према једном механизму, а њен даљи раст по другом. На пример, често се дешава да прслина настаје механизмом локалног анодног растварања, а њен даљи раст тече по механизму локалне водоничне кртости. Водоник се обично јавља као продукт корозионих електрохемијских и хемијских реакција на врху прслине.

Према савременим схватањима, раст напонско корозионе прслине објашњава се, зависно од врсте метала или легуре, помоћу два различита механизма: анодно растварање, локална водонична кртост или адсорпциони механизам.

Напонска корозија, се најчешће јавља на:

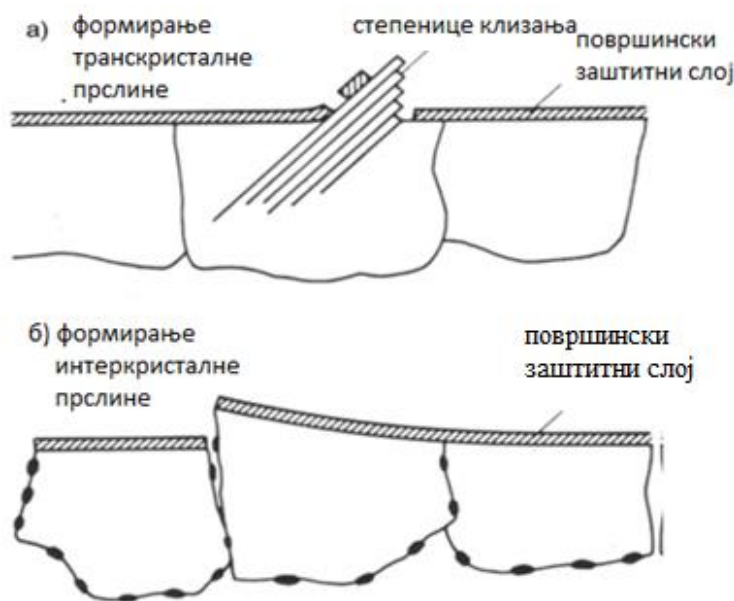
- завареним спојевима,
- цевним луковима и
- на местима наглих прелаза димензија.

Процеси који претходе видљивој појави напонске корозије још су увек недовољно истражени, према данашњим сазнањима, модели корозионог разарања су следећи:

- оштећење заштитног слоја - стабилизација,
- хемијско растварање метала потпомогнуто механичким дејством и
- апсорпција водоника.

2.1.2.4.1 Оштећење заштитног слоја - стабилизација

Постоји неколико варијација оштећења заштитног слоја, карактеристични примери су приказани на слици 2.4 [1]. Узрок разарања површинског, заштитног, оксидног слоја је константни затезни напони. Разарање заштитног слоја могу изазвати клизне траке које формирају клизне степенице на површини метала. Уколико је спречено вишеструко клизање у структури метала због деформационих процеса, слика 2.4 а [1], тада се формирају прслине које се шире транскристално. У осталим случајевима степеницу клизања на површини метала праве појединачна зрна (граница зрна ослабљена таложењем карбида и нитрида), слика 2.4 б [1]. На овај начин, се формирају прслине које се шире интеркристално.



Слика 2.4 Механизам заштитног оксидног слоја

2.1.2.4.2 Хемијско разарање метала потпомогнуто механичким дејством

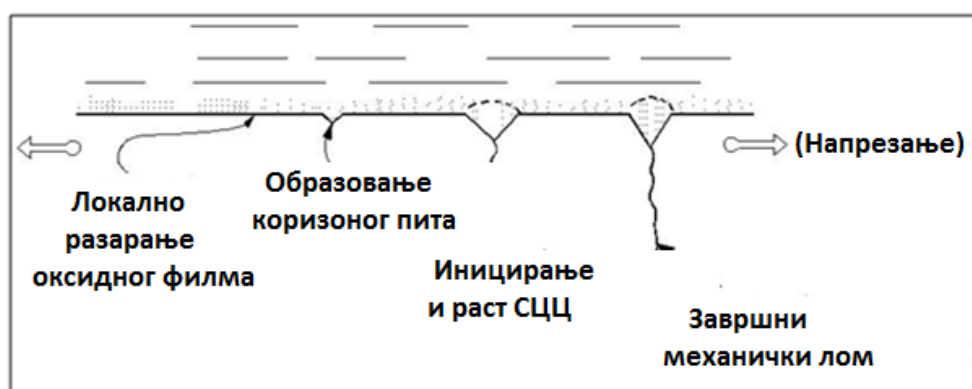
Приказ овог механизма дат је на слици 2.5 [1] разарање металне површине под дејством корозионе средине стварају се празнине, под дејством поља затезних сила, мигрирају и акумулирају, се при врху прслине и доводе до њеног раста [1].



Слика 2.5 Шематски приказ механизма разарања метала потпомогнутог механичким дејством

2.1.2.4.3 Апсорпција водоника

Прслина у металу расте услед апсорпције слободног водоника у врху прслине (водонична кртост), са напоменом да је у случају напонске корозије прслина, увек иницирана на површини, код водоничног оштећења најчешће у запремини материјала. Појавни облик ширења прслина је углавном исти [1]. На слици 2.6 [1] приказан је начин иницијације корозионо напонског оштећења и фазе напредовања напонске корозије [1].

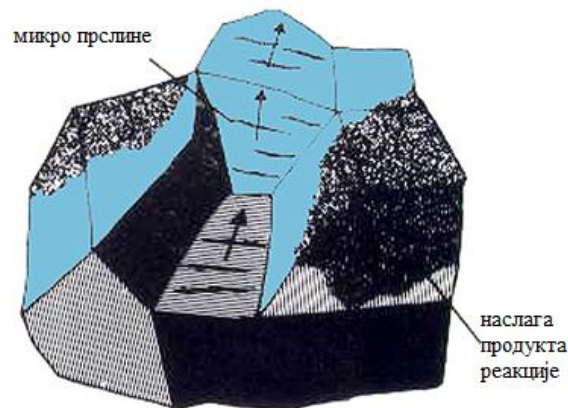


Слика 2.6 Фаза напредовања напонске корозије

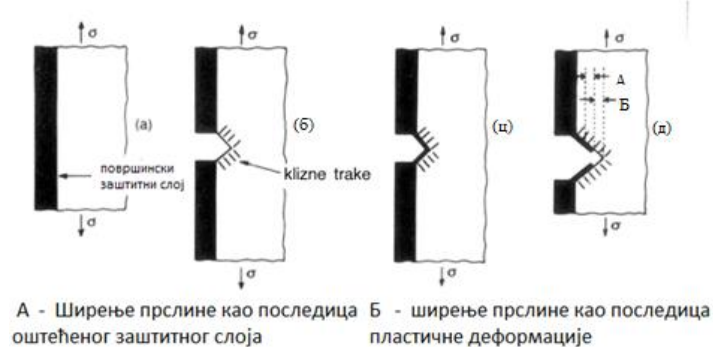
Прслина може да се шири интеркристално (дуж граница кристала) и транскристално (кроз исти кристал) при напонској корозији.

Напонска интеркристална/транскристална корозија настаје углавном код аустенитних $CrNi$ челика у слабо киселим растворима и у присуству хлорида. Напонска корозија са транскристалним ширењем прслина јавља се код нелегираних или ниско легираних челика у растворима база и нитрата.

На слици 2.7 [1] дат је шематски приказ површине прсLINE интеркристалног лома инициране напонском корозијом. На слици 2.8 [1] дат је шематски приказ ширења прсLINE чији је правац ширења нормалан на правац оптерећења. Услед ширење прсLINE дешавају се два истовремена процеса: стварање слоја продуката хемијске реакције на површини прсLINE и пуцање слоја услед процеса пластичне деформације. ПрсLINE, се шири од површине ка унутрашњости метала. На сликама 2.9; 2.10 и 2.11 [1] приказани су примери прсLINE насталих као последица деловања напонске корозије.



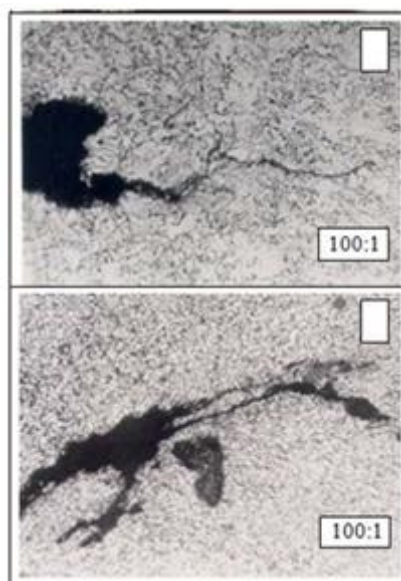
Слика 2.7 Шематски приказ површине интеркристалног лома проузрокованог напонском корозијом



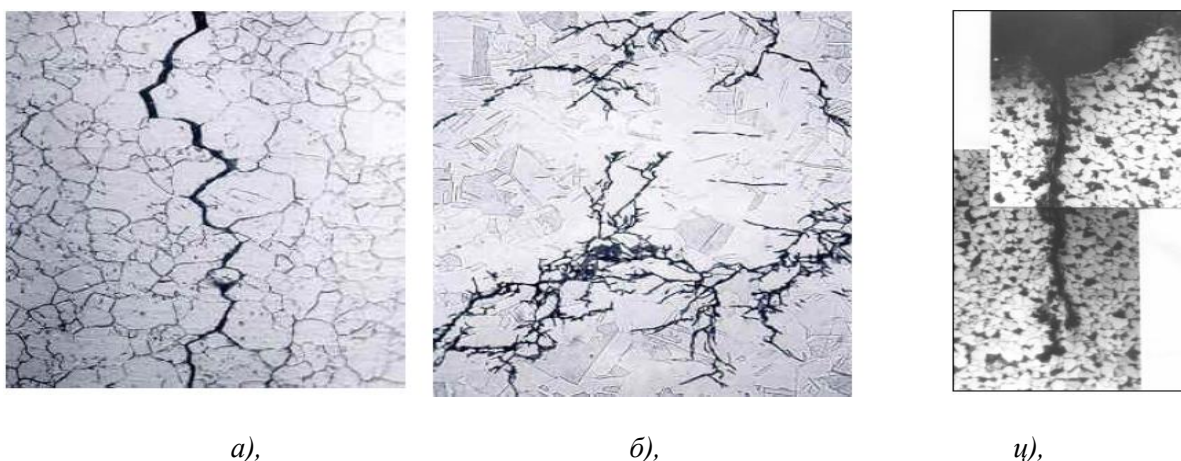
Слика 2.8 Шематски приказ механизма ширења прсLINE



Слика 2.9 ПрсLINE као последица напонске корозије цеви; ПрсLINE је оштра и права - транскристална прсLINE



Слика 2.10 Интеркристално ширење прелина услед напонске корозије нисколегираних челика (области завареног споја, спусне цеви, TENT A1)



а),

б),

ц),

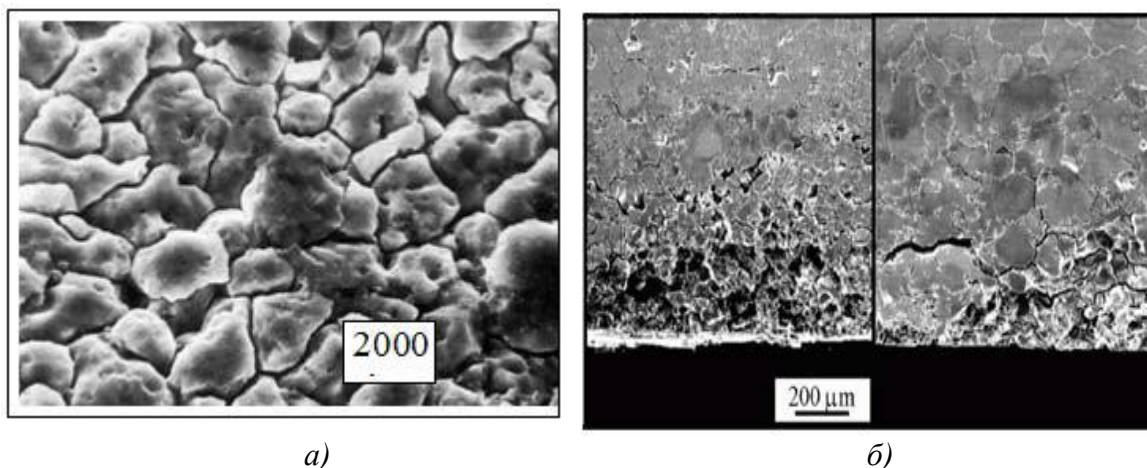
Слика 2.11а) Интеркристална прелина услед напонске корозије (x500 Inscope), б) Напонска корозија у хлориданој средини аустенитног челика 316, Прелина је разграната и транскристална (x300), ц) Напонска корозија нискоугљеничног нисколегираниог челика - место иницијације прелене је пит (x200)

2.1.2.5 Интеркристална корозија

Интеркристална корозија је врста селективне корозије, зато што превасходно долази до растварања само једне области, граница зрна [1]. Овој врсти корозије, слика 2.12 а и б [1], у већем или мањем степену могу да буду подложни корозионо постојани челици свих структурних класа (феритни, мартензитни, аустенитно-феритни и аустенитни) [1].

Интеркристална корозија доводи до појаве корозије у челицима различитих структурних класа, али је појавни облик интеркристалне корозије који се понавља за све класе практично исти долази до селективног растварања граница зрна метала. Тако

да нема видљивих промена спољашњег изгледа метала. Међутим, при напредовању интеркристалне корозије метал постаје крт, па лако може да дође до разарања и при незнатним статичким, а посебно динамичким оптерећењима.



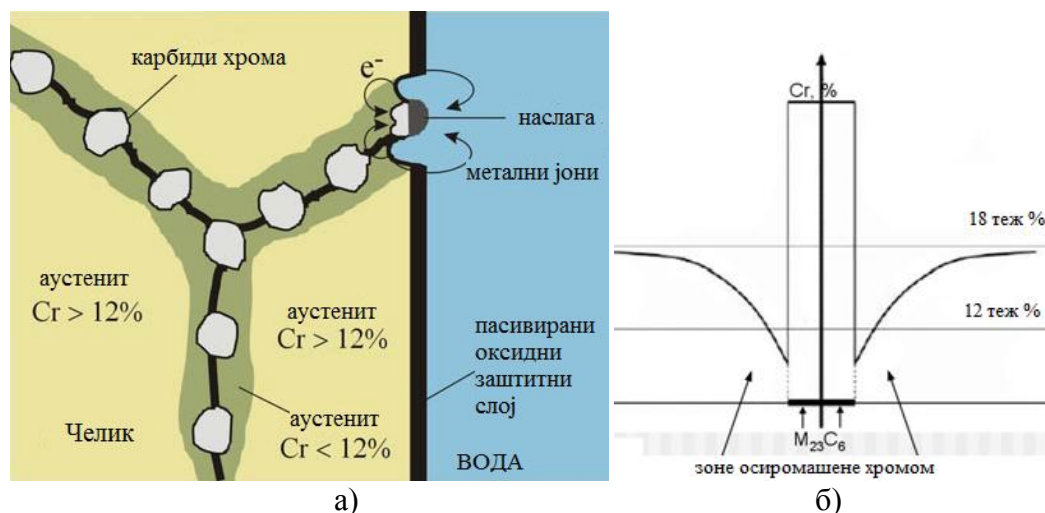
Слика 2.12 а) Интеркристална корозија нерђајућег челика у воденом медију са повећаним садржајем флуорида, б) Декохезија граница зрна због интеркристалне корозије

Склоност челика и металних материјала ка интеркристалној корозији је пре свега условљена електрохемијском нехомогеношћу структуре - границе зрна или пограничне области су електронегативније у поређењу са самим зрном.

Интеркристална корозија је вид локалне корозије који се манифестује растварањем области граница зрна. Неправилна термичка обрада неких алуминијумских легура или аустенитних и феритних нерђајућих челика, изазива издвајање одређених фаза у области граница зрна и брзу интеркристалну корозију. Тај вид корозије доводи до великог погоршања механичких карактеристика метала.

Високолегирани нерђајући челици су осетљиви на интеркристалну корозију, која је посебно заступљена код нерђајућих челика на бази хрома, без обзира на његово повољно дејство на повећање отпорности на корозију ($>12\% \text{ Cr}$), јер се површина ових челика превлачи пасивизирајућим филмом Cr_2O_3 . Међутим, током неодговарајуће термичке обраде ових челика или њихове експлоатације у недозвољеном температурске-временском интервалу, долази до миграције атома хрома из пограничних области у границе зрна где се издвајају у виду карбида Cr_{23}C_6 .

Услед осиромашења пограничних области на хрому ($<12\% \text{ Cr}$) оне више нису заштићене пасивним, оксидним филмом, постају анодне у односу на унутрашњост зрна и склоне ка интеркристалној корозији. Склоност нерђајућих челика ка интеркристалној корозији, односно њихова осетљивост на локалну промену у садржају хрома која се одвија у одређеном температурске интервалу ($450\text{--}480\text{ }^\circ\text{C}$) је позната као сензитизација. Појава сензитизације је честа последица заваривања, слика 2.13 а и б [1].



Слика 2.13 а) Шематски приказ процеса сензитизације, б) Интеркристална прлина настала процесом сензитизације високолегираног нерђајућег челика као додатног материјала једног завареног споја

Ефекат интеркристалне корозије челика и других металних материјала може се одредити из разлике брзина растварања зрна и граница зрна. Ако је ова разлика већа, онда је интензивнија интеркристална корозија. У присуству оксидационих средстава разлика у брзини растварања зрна и граница зрна се нагло повећава. Ако се дода стабилизатор елемента као што су титан и ниобијум и ограничавањем садржаја угљеника у нерђајућим челицима на бази хрома, смањује се склоност ових челика процесу интеркристалне корозије.

2.1.2.6 Питинг корозија

Питинг је облик локализованог облика корозионог напада који ствара рупице или јамице у металу. Овај облик корозије је веома разарајући за техничке конструкције ако проузрокује техничку перфорацију (потпуно пробијање рупица) метала. Међутим, ако не настане, минимални питинг је некад прихватљив. Као последица корозије, питинг због своје локализоване природе може често изазвати нагле, неочекиване ломове. Питинг је у примеру наведен на слици 2.14 [1] био убрзан, али у већини експлоатационих услова, питинг може напредовати месецима и годинама да би настало бушење металног пресека.

Питинг обично захтева иницијални период, али чим започне рупице се увећавају увек растућом брзином. Већина рупица настаје и расте у смеру гравитације и на доњим површинама техничке опреме. Ради избегавања за конструкцију техничке опреме, треба употребљавати материјале које немају тежњу према питинг корозији.



Слике 2.14 Приказ примера питинг нерђајућег челика изложеног агресивној корозионој средини

2.1.2.7 Корозија у зазорима

Током експлоатације металних конструкција, укључујући и конструкције од челика, може да дође до појаве селективне корозије која подразумева интензивно разарање у зазорима [1]. Зазори су у конструкцијама неизбежни, настају при спајању различитих делова који могу да буду од истог или различитог метала. Највећу осетљивост ка појави корозије у зазорима имају пасивни метали (корозионо постојане легуре, *Al*-легуре), јер у зазорима долази до њихове депасивизације.

Растварање већине метала и легура убрзавањем јони хлора и водоника, односно имају исто дејство као и код тачкасте корозије метала. Корозија у зазорима може да се одвија у готово свакој средини, али најинтензивнија је у растворима хлорида. Примери корозије у зазорима слика 2.15 [1].



Слика 2.15 Примери корозије у зазорима

За развој корозије у зазорима, која је у највећем степену одређена дифузионом процесима, важан чинилац представља ширина зазора. Највећи степен корозије метала утврђен је не при најмањој ширини зазора ($< 0,05 \text{ mm}$), када је долазак оксидационих средстава јако отежан, већ при зазорима средње ширине ($0,05 - 0,5 \text{ mm}$). Уколико је ширина зазора мања, нарушавање пасивног слоја се одвија на већој површини, па корозија постаје равномерна. У зазорима средње величине, концентрација оксидационог средства се у мањој мери снижава, пасивност се локално нарушава, а

корозија постаје местимична, ширећи се у дубину. Тако нпр. при испитивању нерђајућег челика са 13% Cr у морској води у присуству зазора величине 0,05 и 0,1 mm, корозија у зазорима се појавила већ после три, односно шест месеци. Када је величина зазора повећана на 0,5 односно 1 mm, корозија у зазорима није откривена.

2.1.2.8 Кавитациона корозија

Под кавитацијом се подразумева стварање удубљења превасходно у површинским слојевима метала [1].

Настајање удубљења при истовременом деловању:

- корозионе средине,
- протицања радног флуида и
- релативног кретања (обртања) металног дела назива се кавитациона корозија.

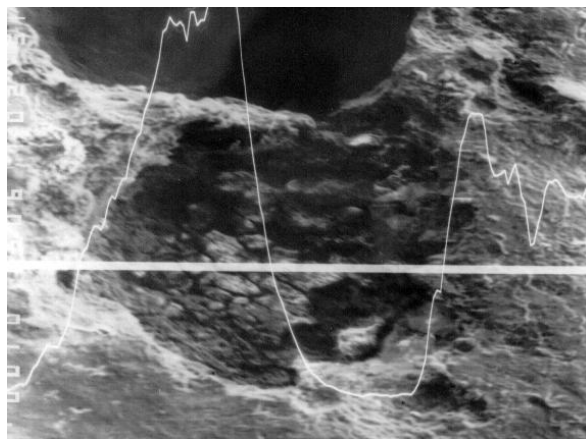
У одређеним хидродинамичким условима површински слој метала може да дође до стварања мехурова гасне фазе и кључања флуида. Имплозијом ових мехурова долази до појаве интензивних механичких удара на површину метала и локалног разарања пасивног филма (слика 2.16) [1].

Кавитационој корозији су подложни највише системи за транспорт флуида, посебно закривљене деонице, славине, цевни лукови, пумпе, млазнице, посуде за мешање, топлотни измењивачи, лопатице турбина, као и уређаји у којима се изводи распршивање (слика 2.17) [1]. Кавитациона корозија зависи од појаве и развоја природног заштитног слоја на површини метала, брзине кретања корозионог флуида и природе метала, односно легуре.

Способност слоја да штити површину метала од кавитационе корозије зависи од: [1]

- брзине стварања слоја при дејству корозионог флуида,
- отпорности слоја према механичком оштећењу или хабању и
- брзине поновног стварања слоја после разарања или оштећења.

Бољу заштиту од кавитационе корозије пружа тврд, густ и непрекидни слој, него слој који се лако механички оштећује. Крт слој који лако пуца или се дроби под дејством напона не може да заштити метал од кавитационе корозије.



Слика 2.16 Кавитациона корозија на лопатицама турбине турбонапојне пумпе (TENT B)



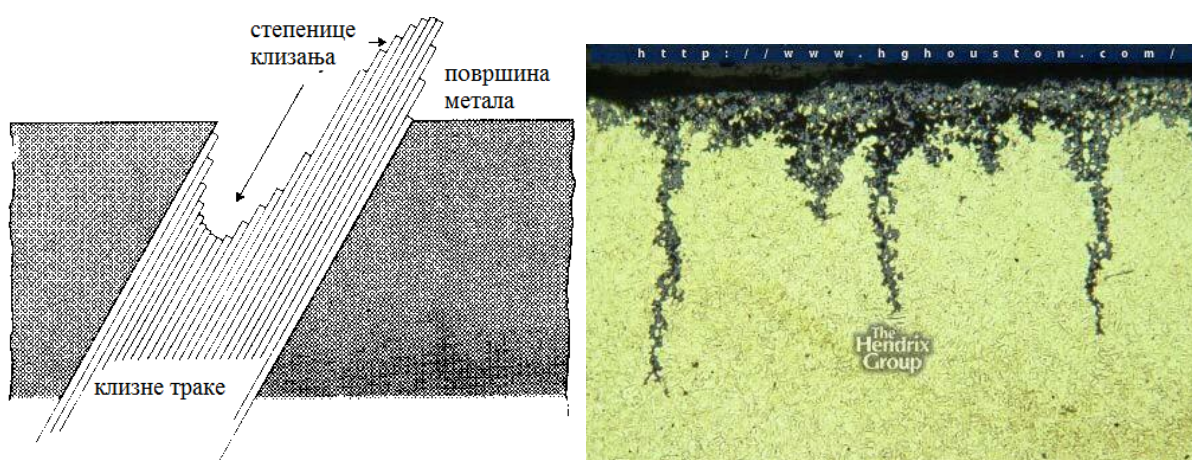
Слика 2.17 Кавитациона корозија лопатице бродске елисе

2.1.2.9 Заморна корозија

Заморна корозија је резултат комбинованог деловања променљивих напона и корозионог окружења [6]. Верује се да услед деловања замора долази до прекида заштитног пасивног слоја, услед чега се корозија интензивира. Присуство корозионог окружења елиминише постојећу границу "заморне чврстоће" челика и креира коначан радни век независно од напона. Корозионо окружење утиче на повећање брзине раста прслине или прслина при нижим напонима него у средини коју чини сув ваздух.

Чак и услови веома слабе атмосферске корозије, нпр. код конструкција израђених од алуминијума, доводе до смањења динамичке чврстоће на 25% од вредности на ваздуху. Ниједан метал, ако се налази у корозионом окружењу, није имун од извесног смањења своје отпорности на деловање променљивих напона. Контрола корозионог замора може да се изведе или смањењем броја циклуса или контролом радне средине.

Искуства указују да не постоје метали/легури који су потпуно отпорни на корозиони замор. Механизам иницирања прслине приказан је на слици 2.18 [1]. На површини метала формирају се степенице клизања. На тај начин се оштећује заштитни слој, чиме започиње електрохемијско анодно растварање метала који је дошао у додир са електролитом, што доводи до појаве микропрслина.



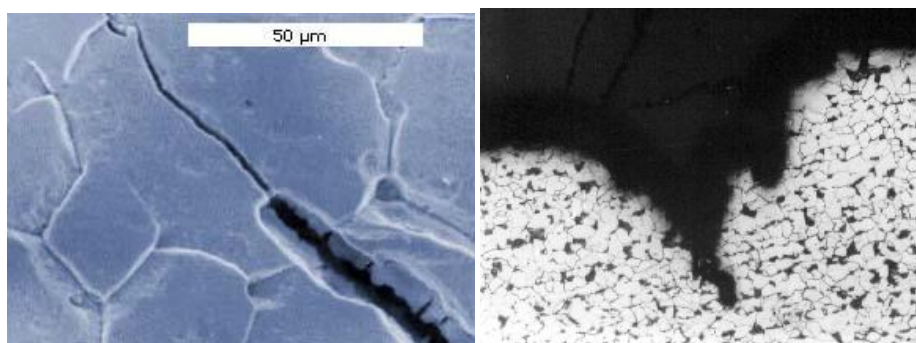
Слика 2.18 Шематски приказ механизма образовање степеница клизања на површини метала

Заморна корозија се код феритних и угљеничних челика јавља у воденој радној средини појавом интеркристалних прелина. Овој врсти разарања посебно су склони високолегирани челици са мартензитном основом (13% Cr).

Најважнији фактор за оцену корозионог замора је однос интензитета корозије и степена деформације услед дејства променљивог оптерећења/напона. Пораст напона проузрокује смањење броја циклуса до лома, а делује обрнуто пропорционално дејству корозионог напада.

На микро нивоу, ово значи да корозија малим делом утиче на настајање прелина, а већим делом она настаје услед механичког оптерећења. Када је оптерећење мањег интензитета, удео механичког ширења прелина постаје сразмерно мањи, док ефекат радне (корозионе) средине постаје значајан.

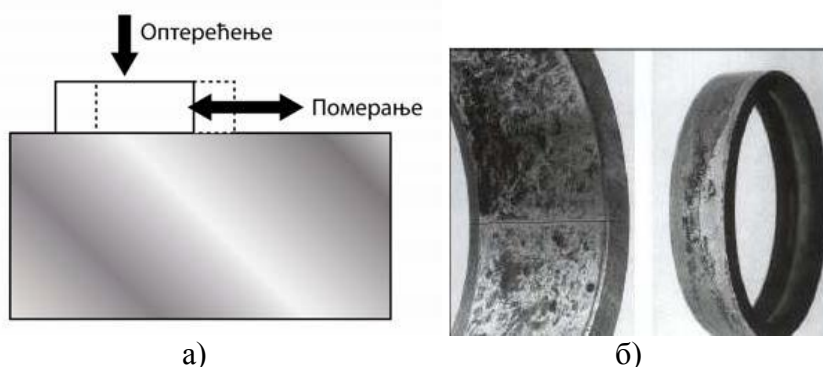
Број циклуса до лома при корозионом замору зависи од учесталости одвијања циклуса. За одвијање је потребно време, па је утицај ефекта корозионе средине већи када фреквенција циклуса постаје нижа, што указује на то да корозиони замор показује свој максимални ефекат ако су и фреквенција и присутно оптерећење ниски. На слици 2.19 [1] приказане су микро и макро манифестације корозионог замора.



Слика 2.19 Пример заморне корозије

2.1.2.10 Корозија при трењу

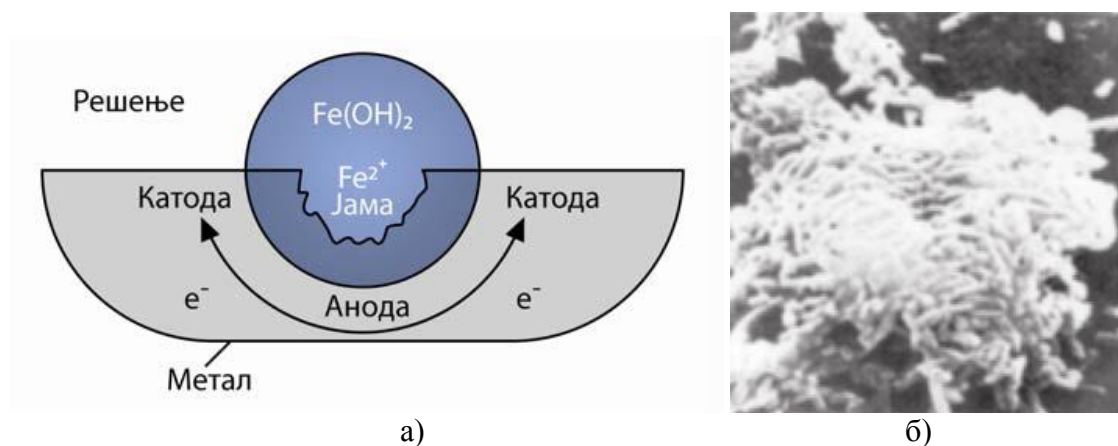
Корозија при трењу настаје на површина између материјала који су под оптерећењем и подвргнути су вибрацијама и клизању (слика 2.20 а) [4]. Корозија при трењу има изглед жлебова и рупица који су опкољени корозионим продуктима. Она обично настаје између чврсто налеглих површина као што су оне које се налазе између осовине и лежишта (слика 2.21 б).



Слика 2.20 а) Шематски приказ корозије при трењу, б) Пример корозије при трењу

2.1.2.11 Бактеријска корозија

На слици 2.21 а приказано је формирање удубљења са биолошком колонијом, а на слици 2.21 б приказано је како бактеријске ћелије прерастају у колонију [4].



Слика 2.21 а) Механизам настајања бактеријске корозије, б) Прерастање бактеријских ћелија у колонију

2.2 Хемијска корозија метала

Хемијска корозија се одвија у неелектролитима, при чему настају једињења метала са неметалима (најчешће оксиди и сулфиди) [4]. Хемијска корозија настаје у врелим гасовима (нпр. у врелом ваздуху или у димним гасовима) и у неводеним растворима (нпр. у нафти и њеним дериватима), који нису проводници. Продукти гасне корозије су оксиди или сулфиди у чврстом стању.

2.2.1 Карактеристике процеса и критеријуми за појаву хемијске корозије метала

Велики број савремених машина, апарата, уређаја и материјала је у току технолошких процеса изложен дејству гасова на високим температурама, па је појава гасне корозије честа [4]. Многи технолошки процеси обраде метала се изводе на високим температурама до 1300°C (загревање пре ваљања и ковања, термичка обрада), мотори са унутрашњим сагоревањем код аутомобила и авиона раде у оксидационој атмосфери при температури од $500-900^{\circ}\text{C}$ и слично. У овим случајевима као продукти корозије могу настати оксиди, хлориди и друга хемијска једињења зависно од гасне атмосфере у којој се збива корозија.

На основу овога се може закључити да у процесу корозије на високим температурама и притисцима настаје самооксидација.

Корозија метала и легура у неелектролитима: растворима неорганских материјала у органским растварачима и течностима органског порекла представља други облик хемијске корозије. Разарање разних метала у нафти зависи од садржаја и карактера једињења сумпора која су растворена у нафти. Сумпорводоник растворен у

нафти делује на гвожђе и обојене метале (олово, антимон, бакар, сребро), образујући сулфиде. Елементарни сумпор из нафте делује агресивно на бакар, живу и сребро. Феноли који у себи садрже једињења сумпора, такође разорно делују на метале. Безводне анхидридне више масне киселине делују на метале успорено.

Хемијска корозија метала обично се познаје по промени спољњег изгледа метала и по образовању опне на површини метала за време корозије. Под дејством сувих пара јода, површина сребра се за кратко време измени. Сличне промене могу произвести сумпордиоксид или сумпорводоник када делују на бакар. При загревању у присуству ваздуха или кисеоника, гвожђе и бакар се превлаче оксидном превлаком.

Карактер и састав створених слојева битно утиче на даљи процес корозије. До контакта метала са корозионом средином долази дифузијом кроз оксидациони слој, па је даља корозија умањена. То значи да створени слој на површини метала који добро приања, није порозан, не љушти се и има заштитну улогу. Унутрашњи чиниоци који утичу на оксидационе слојеве су:

- физичке особине продуката корозије - заштитни карактер слоја зависи од његових дифузионих особина, и то, од могућности преноса јона (дифузије металних катјона у правцу од метала и анјона кисеоника ка металу), и преноса електрона,
- стабилност продуката корозије и
- састав продуката корозије - превлака може бити образована од једног оксида или више оксида са различитим особинама.

Унутрашњи чиниоци који утичу на оксидисани метал су:

- хемијски састав метала - помоћу неких додатних елемената може се утицати на брзину корозије преко брзине дифузионих процеса,
- низак садржај додатка утиче на дифузионе особине оксидних слојева основног метала; при већим садржајима стварају се комплексни оксиди или посебни оксиди. У табли 2.1 [4] је дат механизам деловања најважнијих легирајућих елемената код ватро-постојаних челика,
- структура метала - повољна је хомогена структура (на њу се може утицати претходном термичком обрадом). Лоше је присуство потповршинских укључака који су иницијатори локалне оксидације и
- стање површине метала - полирана површина је отпорнија.

Спољашњи чиниоци који утичу на хемијску корозију су:

- температура, која утиче на стабилност неких оксида. Ако превлаку образује више оксида, њихов релативни удео зависи од температуре,
- притисак, оксидне превлаке не зависе од спољашњег притиска кисеоника све док парцијални притисак кисеоника не падне испод притиска разлагања неког од оксида и
- састав корозионе средине, промену утицаја средине може изазвати и веома мала концентрација њених компонената.

Табела 2.1 Механизам деловања главних легирајућих елемената у ватро постојаним челицима.

Елемент	Деловање
Cr	Мање је племенит него Fe, али лако прелази у пасивно стање. Има предност што при оксидацији ствара заштитни слој који не задржи готово никакве вакансиије, спречава дифузију и тако кочи даљу дифузију. Створена коварина има заштитни карактер само при довољно високом садржају хрома, који расте са температуром.
Ni	Племенитији је од Fe. У површинским слојевима зато првенствено оксидише Fe. Тиме испод таквог слоја оксида расте концентрација Ni који снижава активност Fe и кочи тако даљу корозију. Знатнији учинак никла јавља се при садржају који доводи до појаве атомске структуре.
Si	Има већи афинитет према кисеонику него Fe. Стога настају једињења SiO. FeO, SiO која стварају заштитни слој између метала и коварине (садржај Si у овим челицима је max 25%).
Al	Слично као и Si има висок афинитет према кисеонику. Заштитни међуслој овде образује једињења Al ₂ O ₃ , FeO, Al ₂ O ₃ , Al делује и на високим температурама где је γ - форма Al ₂ O ₃ прелази (при 1000°C) у стабилну α - форму.

2.2.2 Критеријуми за појаву хемијске корозије метала

На основу промене слободне енергије образовања продуката корозије, притисака разлагања и константи равнотеже гасова, могуће је предвидети појаву корозије [4]. У свим случајевима стварања продуката корозије у којима је промена слободне енергије реакције мања од нуле, корозиони процес ће тећи сам од себе. У табли 2.2 су дати примери промене слободне енергије стварања оксида Fe, Cu и Al.

Из табеле 2.2 [4] се види да су промене слободне енергије стварања поменутих оксида мање од нуле па ће према томе корозиони процес тећи спонтано. Једноставнији поступак за оцену појаве корозије је преко притиска разлагања једињења који настају у реакцији метала и гаса. Корозија ће се одвијати само у случају када је парцијални притисак гаса који изазива корозију већи од парцијалног притиска разлагања насталог једињења. Тако, на пример, оксидни слој на површини метала може настати при додиру метала са ваздухом само ако је парцијални притисак кисеоника већи од притиска разлагања оксида.

Табела 2.2 Промене слободне енергије

Метал	Оксид	Температурни интервал (K)	Промена слободне енергије (KJ/mol)
Гвожђе	FeO	298,16-1650	-265+15,47T
	Fe ₃ O ₄	298,16-900	-11116+76,81T
	Fe ₂ O ₂	298,16-950	-821+61,38T
Бакар	Cu ₂ O	298,16-1357	-166+16,15T
	CuO	298,16-1357	-155+20,48T
Алуминијум	Al ₂ O ₃	298,16-931,7	-1678+74,71T

Из табеле 2.3 [4] се види да ће бакар оксидисати са кисеоником из ваздуха на температурама нижим од 2000°C јер је парцијални притисак кисеоника из ваздуха ($2,1 \text{ N/cm}^2$) већи од притиска разлагања купрооксида на овим температурама. На температури од 2000°C оксидација бакра није могућа јер је у овом случају притисак разлагања купрооксида знатно већи од парцијалног притиска кисеоника из ваздуха. Могућност оксидације *Zn* и *Fe* постоји на свим наведеним температурама али је при вишим температурама знатно мања.

Табела 2.3 Притисци разлагања оксида *Cu*, *Fe* и *Zn*.

Температуре (° К)	Притисци разлагања оксида (N / cm^2)		
	$2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu} + \text{O}_2$	$2\text{FeO} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{O}_2$	$2\text{ZnO} \rightarrow 2\text{Zn} + \text{O}_2$
500	$0,56 \cdot 10^{-29}$		$1,3 \cdot 10^{-67}$
600	$8,0 \cdot 10^{-23}$	$5,1 \cdot 10^{-41}$	$4,6 \cdot 10^{-55}$
800	$3,7 \cdot 10^{-15}$	$9,1 \cdot 10^{-29}$	$2,4 \cdot 10^{-39}$
1000	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-21}$	$7,1 \cdot 10^{-30}$
1200	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-23}$
1400	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-13}$	$5,4 \cdot 10^{-19}$
1600	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
1800	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$6,8 \cdot 10^{-13}$
2000	4,4	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-11}$

Као критеријум за појаву корозије користи се и константна равнотежа гасова, која је одређена односом парцијалних притисака гасова за стање равнотеже. Као пример може да послужи оксидација гвожђа помоћу угљендиоксида на високој температури.



Процес оксидације гвожђа одвија се до успостављања равнотеже између угљендиоксида и угљенмоноксида.

Експериментално је утврђено да корозија извесних метала тече по једначини логаритамске криве:

$$y = \ln(kt) \quad (2.3)$$

Оксидација алуминијума и цинка у температурском интервалу од 25-225 °C се одиграва по логаритамској зависности од времена. Образовање превлаке по једначини логаритамске криве објашњава се појавом напрезања са повећањем дебљине превлаке и успостављањем равнотеже између хемијске реакције корозије и дифузије агенса корозије, као и погоршања електричне проводљивости превлаке.

2.2.3 Стварање превлаке на површини метала и њене заштитне особине

При хемијској корозији метала превлака настаје непосредно на оним местима површине метала са којима спољни агенс директно реагује. Даљи пораст превлаке зависи од продирања и дифузије агресивног агенса кроз превлаку.

На површини алкалних и земноалкалних метала образује се порозна превлака, чије образовање тече линеарно у зависности од времена.

Непорозна и компактна превлака која настаје на површини метала поседује заштитне особине, будући да прекрива целу површину.

На основу односа запремине продукта корозије и запремине материје од које се у процесу корозије образује превлака, оцењује се степен непорозности превлаке. Овај однос запремине, дат је изразом:

$$\frac{V_0}{V_M} = \frac{Md_m}{nD_0A}. \quad (2.4)$$

Где је:

V_0 - запремина превлаке,

V_M - запремина материје која кородира,

M - молекулска тежина продукта корозије,

D_0 - специфична тежина продукта корозије,

n - број атома материје који улазе у продукт корозије,

A - атомска тежина масе која кородира и

d_m - специфична тежина материје која подлеже корозији.

Оријентација о заштитним својствима превлаке добија се из величине одоса запремина. Ако је однос запремина мањи од један, превлака ће бити порозна, пропустљива и као таква не може да штити метал од корозије. Уколико је, пак, овај однос запремина већи од један, превлака је компактна, непропустљива, непорозна и може да заштити метал од корозије.

Разматрањем односа запремине оксида метала који настаје у процесу корозије према запремини метала закључује се да поред осталих, оксиди алуминијума, цинка, гвожђа и хрома, могу да заштите метал од даље корозије, пошто је $V_{OKS}/V_{met} > 1$ (табела 2.4).

Однос запремине оксида и метала код натријума, калцијума и магнезијума је мањи од један, и образована оксидна скрама на површини ових метала, као што је познато, не штити метал од даље корозије.

Због појаве унутрашњих напрезања и других фактора, скрама не може да штити метал од корозије и поред тога што њена покривна моћ задовољава у реалним условима рада.

При односу запремина продукта корозије и материје која кородира већем од три, образована превлака не поседује заштитна својства као што је случај са оксидном превлаком на волфраму. Превлака која се образује на површини метала може потпуно да заштити метал, ако је она постојана и према спољним агенсима, и према свим напрезањима за време употребе металних предмета.

Табела 2.4 Постојаност метала

Постојаност метала	Метал	Оксид	V_{oks}/V_{met}
Метали брзо оксидишу уз образовање порозне опне.	K	KO	0,45
	Na	NaO	0,55
	Ca	CaO	0,64
	Ba	BaO	0,67
	Mg	MgO	0,81
Постојани метали који граде непорозну оксидну опну.	Cd	CdO	1,21
	Ge	GeO ₂	1,23
	Al	AlO ₃	1,28
	Pb	PbO	1,31
	Sn	SnO ₂	1,32
	Ti	Ti ₂ O ₃	1,48
	Zr	ZrO ₂	1,48
	Zn	ZnO	1,55
	Zn	ZnO	1,55
	Ni	NiO	1,65
	Be	BeO	1,68
	Cu	CuO	1,64
	Cr	CrO ₃	2,07
	Fe	FeO	2,14
	Si	SiO ₂	1,88

2.3 Типови корозије насталих истовременим дејством хемијске и електрохемијске корозије са учешћем водоника

2.3.1 Водонична оштећења

Водонично оштећење представља општи појам који подразумева механичка оштећења метала изазвана присуством водоника, уз истовремено дејство заосталих или затезних радних напона [1]. Оваква дефиниција, неминовно намеће поређење са напонском корозијом са којом, при нижим и средњим вредностима радних температура, водонична оштећења имају доста сличности. Генерално, водонична оштећења изазивају пад пластичности метала због апсорпције водоника, а овом механизму посебно су подложни челици повишене чврстоће ($R_m > 1240$ МПа).

Могући извори водоника су:

- добијање метала - топљење,
- фабрикации - заваривање / електрополирање,
- експлоатација у средини богатој водоником - кисели гасови и
- експлоатација у условима корозије која као продукт има издвајање водоника.

Велике количине водоника могу да се добију у експлоатацији као резултат корозионих процеса у систему гвожђе-вода у процесу каталитичке дисоцијације воде. Такође, један од значајних извора водоника је процес заваривања, током кога у метал шав може да буде унета знатна количина водоника, посебно при репаратурним заваривању, а извор водоника је влажна атмосфера.

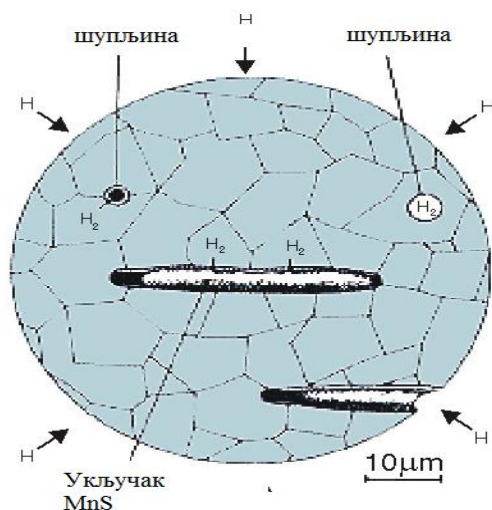
Водоник дифундује у челик у условима када је концентрација дисошованог водоника у спољашњој средини, већа од равнотежне концентрације водоника раствореног у кристалној решетки метала. Кроз кристалну решетку може да дифундује само атомски (насцентни) или јонизовани водоник. Молекуларни водоник не може да дифундује без претходне дисоцијације.

Иако се у литератури често наводе обимније и унеколико различите поделе које укључују и специфичне типове оштећења уско везане за поједине групе легура, водонична оштећења челика се могу поделити на две основне групе:

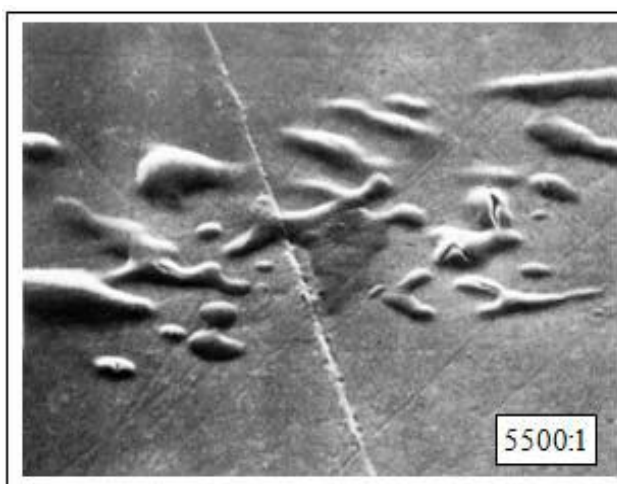
- водонични пликови (блистери) и
- водонични корозија (водонична крстост, разугљеничење).

2.3.2 Водонични блистери

Водонични пликови (блистери) се најчешће јављају на деловима постројења петрохемијске индустрије, обично код резервоара [1]. Настају услед пенетрација водоникових атома у метал и њихове рекомбинације до молекуларног водоника, који се издваја по границама зрна (слика 2.22 а и б) [1]. Парцијални притисак молекуларног водоника је веома висок, и довољан да изазове деформацију зида резервоара/цеви метала у облику појаве локализованог плика (блистера).



а)



б)

Слика 2.22 а) Издвајање молекуларног водоника у појединим областима микроструктуре челика, б) Водонични пликови на површини аустенитног челика

2.3.3 Водонична корозија

Водонична корозија, обухвата пре свега појаву:

- водоничне крстости,
- разугљеничења површинских слојева и
- општег водоничног напада.

Сва три типа појава/оштећења се могу подвести под једно заједничко име: водонична корозија, зато што се могу јавити у комбинованом или појединачном облику на једном истом постројењу [1]. Важно је нагласити да је процес развоја

водоничног напада веома интензиван и да у веома кратком року (нпр. 24 часа) може да доведе до пуцања (слика 2.23 а) [1].

Водонична кртост је изазвана дифузијом атомског или јонизованог водоника у метал, што за последицу има смањење пластичности, односно повећање кртости материјала.

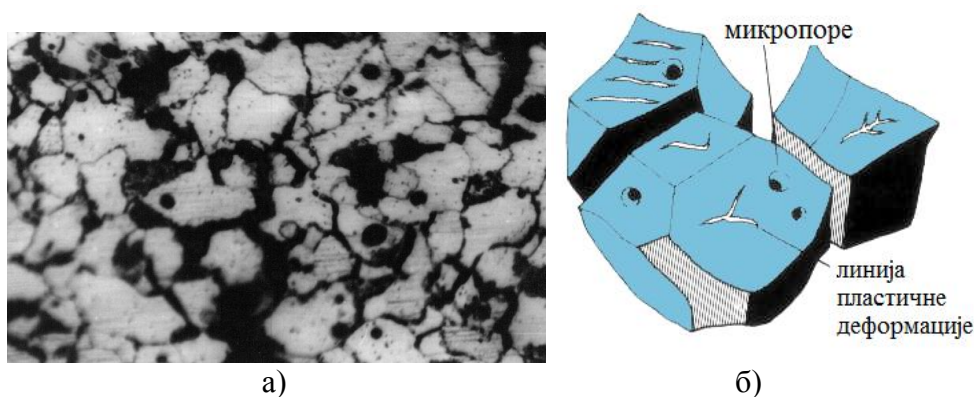
Узроци појаве водоничне кртости су:

- кочење дислокација због присуства атома водоника,
- груписање атома водоника у грешкама решетке и у активним равнима клизања што као последицу има локално смањење пластичности челика и
- издвајања водоника дуж граница зрна, што доводи до смањења кохезионе чврстоће кристалних зрна у односу на чврстоћу самих зрна уз истовремено смањење пластичности (издвајање молекуларног водоника и пораст његовог парцијалног притиска).

Водонична кртост челика може да се одстрани и да се поврате својства пластичности процесом жарења уз услов да је садржај водоника у челику мали ($< 10 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Разугљеничење представља још једну последицу апсорпције и дифузије водоника у метал. При овом процесу атоми водоника ступају у реакцију са карбидом гвожђа (Fe_3C), при чему настаје гасовити метан CH_4 . Разугљеничење је праћено уклањањем угљеника из слоја који се налази непосредно уз реакциона зону.

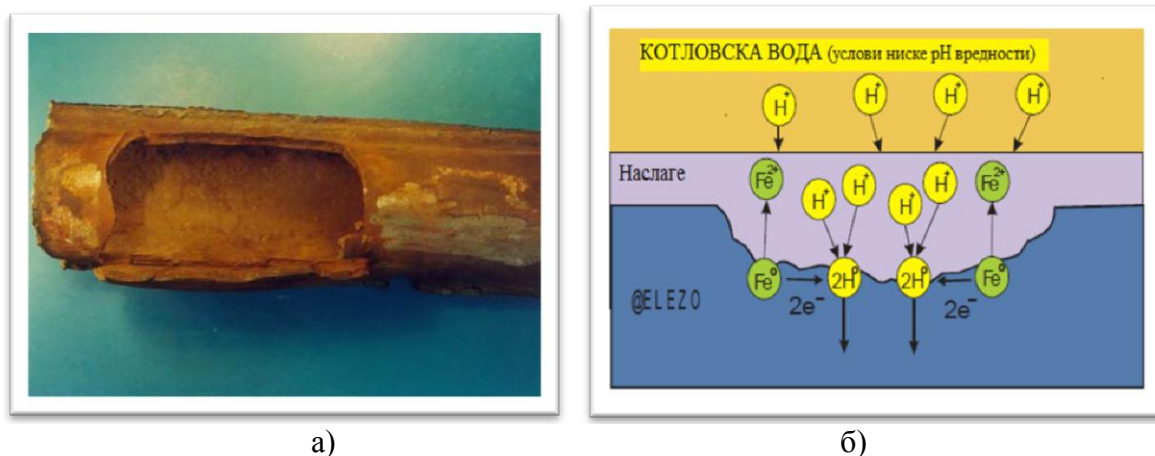
Присуство стабилних карбида код челика, легираних пре свега хромом и молибденом, смањује интензитет разугљеничења у односу на угљеничне челике. Велики и слабо покретљиви молекули метана, издвојени по границама зрна, врше притисак на границе зрна, услед чега долази до појаве интеркристалних микро и макропрслина (слика 2.24 б) [1]. Карактер лома може бити транскристалан и комбинован.



Слика 2.23 а) Разугљеничена структура материјала са интеркристалним микро и макропрслинама изазваним дејством метана, б) Шематски приказ карактеристичног изгледа преломне површине услед водоничне кртости

Водонични напад представља процес деградације материјала који је током експлоатације изложен високом притиску и температури у присуству атомског водоника [1]. Термин водонични напад у петрохемијској индустрији подразумева пре свега реакцију атомског водоника са угљеником из челика, што резултира стварањем гасовитог метана са већ познатим дејством. Међутим, појам водоничног напада понекад има мало шири значај и подразумева водонична корозиона оштећења (пуцања), која се јављају као последица деловања, најчешће као процеса повећања

кртости, разугљеничења и стварања молекуларног водоника у металу у специфичним експлоатационим условима. При овом типу оштећења се јавља карактеристичан крти "прозорски" изглед лома (слика 2.24 а), а сам процес разарања је праћен праском. Важно је нагласити да "прозори" увек настају на страни испаривача која је директно изложена пламену. Макроскопске карактеристике прелома показују готово потпуно одсуство стањења зида, уз карактеристичну крту преломну површину. Ако један од ова два услова није испуњен, мало је вероватно да ће се јавити водонично оштећење. У одређеним условима настали атоми водоника, могу да се отежано одводе од зида цеви због наслага и да дифундују у метал (слика 2.24 б) [1].



Слика 2.24 а) Карактеристичан "прозорски" тип водоничног корозионог разарања цеви, б) Шематски приказ корозионих процеса под наслагама у киселим условима - извор водоника

2.4 Корозија заварених спојева

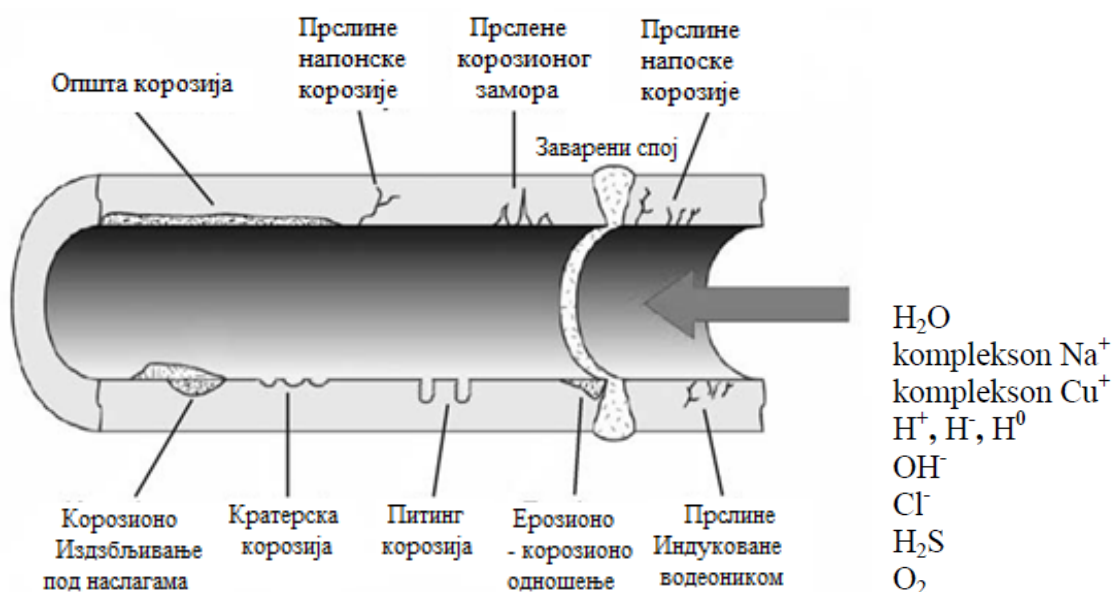
У случају заваривања топљењем, површина метала шава је храпава, наборана и представља место за појаву концентратора напона и место на коме се кондензује влага [6].

Заварени спој може бити прекривен честицама које су често хемијски реактивне, посебно ако је хигроскопна. Физичке грешке настале током процеса заваривања опасне су саме по себи и могу да утичу на појаву корозије (питинг корозија на неметалним укључцима, корозија у зазорима, која се одвија у порама или прслинама). Такође, заштитне превлаке на металима који се спајају током заваривања могу да сагоре, тако да метал шав и основни метал у њиховој близини остану незаштићени.

Наведене појаве утичу на корозионо понашање заварених конструкција. Када се заварује пожељно је да се има равна и глатка површина без зазора, да би се корозиони део могао лакше уклонити са површине завареног споја. Такође, корозија у зони утицаја топлоте код угљеничних и нисколегираних челика је уочена у великом броју водених корозионих средина, при рН вредностима нижим од 8.

Генерално, од облика корозије код заварених спојева се могу наћи:

- општа (равномерна) корозија,
- галванска корозија,
- локализована питинг корозија,
- корозија у зазорима,
- интеркристална корозија,
- напонска корозија,
- селективна корозија,
- корозиони замор и
- водонична кртост.



Слика 2.25 Неки облици корозионих оштећења који могу да се нађу у околини завареног споја

2.4.1 Општа корозија заварених спојева

Општа корозија се карактерише равномерним смањењем дебљине метала, без значајнијег локализованог напада. Када анода и катода замене места одвија се општа корозија, где је растварање метала приближно једнако по целој површини метала, слика (2.26 а и б) [1]. Брзина одвијања овог вида корозије се представља дубином продирања процеса корозије у метал у одређеном временском периоду и најчешће се изражава у $\mu\text{m/god}$, или у mg/dm^2 . Општа корозија је знатно мање опасна од локализованих видова корозије јер омогућава лако предвиђање века трајања конструкције, а у случају заварених спојева, лако се спречава уобичајеним поступцима заштите, као што су наношење органских или неорганских заштитних превлака, примена инхибитора итд. Много опаснији су локализовани видови корозије којима подлежу метали отпорни према општој корозији, као што су нерђајући челици и легуре обојених метала.



Слика 2.26 а) Општа корозија зоне завареног као последица грубе обраде површинског слоја, б) Општа кисеонична корозија заварени спој две цеви прикривен хематитом

2.4.2. Галванска корозија заварених спојева

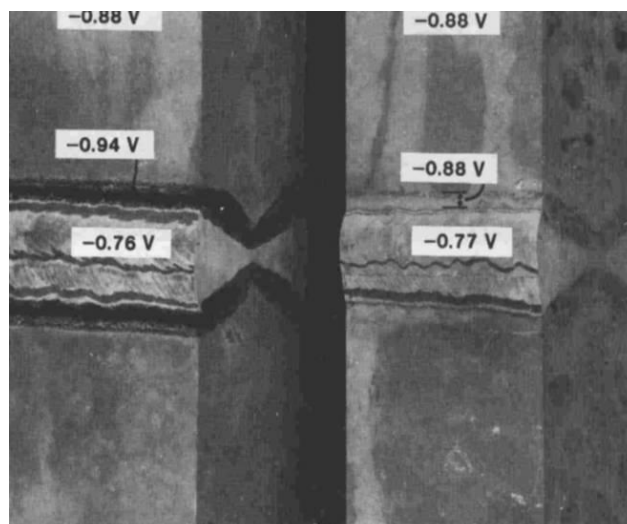
Галванска (контактна или биметална) корозија се јавља при контакту два или више метала различитог електродног потенцијала у присуству електролита. Улогу електролита могу да играју и слојеви атмосферске влаге, као и наслаге присутне на површини метала [7].

Галванска корозија је могућа код заварених спојева. Мада неки метали и легуре могу да се заварују без додатних материјала, много чешће се користе додатни материјали. Када је састав додатног материјала различит од састава основног метала, долази до галванске корозије услед разлике електрохемијских потенцијала. Неке области у завареном споју постају анодне и корозионо активније. Са аспекта метала, уколико је разлика потенцијала између метала у контакту већа, галванска корозија је интензивнија. Такође, код галванске корозије је од великог значаја однос анодних и катодних површина. Уколико је мања површина метала који се понаша анодно у односу на површину метала који се понаша катодно, утолико је корозија анодног метала интензивнија.

Понашање различитих метала у контакту, у одређеној корозионој средини, може се предвидети на основу галванског низа. Галвански низови су формиран за различите корозионе средине, за многе метале и легуре, као и њихове варијације постигнуте термичким обрадама.

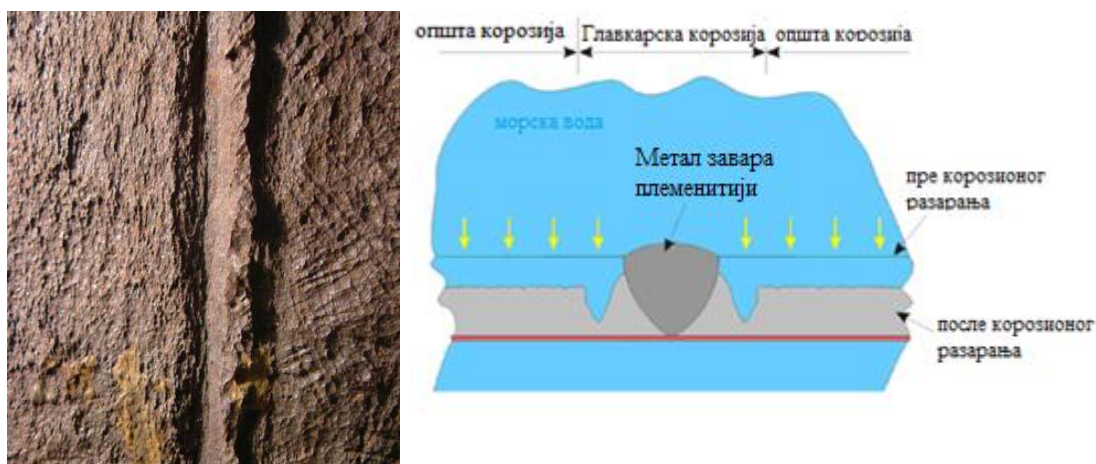
У пракси су запажени бројни случајеви ломова цевовода и посуда под притиском, изазваних галванском корозијом заварених спојева. При томе се заварени спој понаша анодно у односу на основни метал, у датој корозионој средини.

Галванска корозија се често јавља код заварених спојева када је састав додатног метала различит од састава основног метала услед разлике електрохемијских потенцијала, па неке области у завареном споју постају анодне и корозионо активније, (слика 2.27) [1].



Слика 2.27 Разлика електрохемијских потенцијала основног материјала, ЗУТ-а и метал шави

Галванска корозија може да се јави и приликом заваривања угљеничних и нисколегираних челика (слика 2.28) [1]. Да би се избегла њена појава, посебну пажњу треба посветити избору додатног материјала са аспекта електронегативности, што практично значи да је потребно извести испитивање сваког галванског пара основни метал/додатни материјал у конкретној корозионој средини.

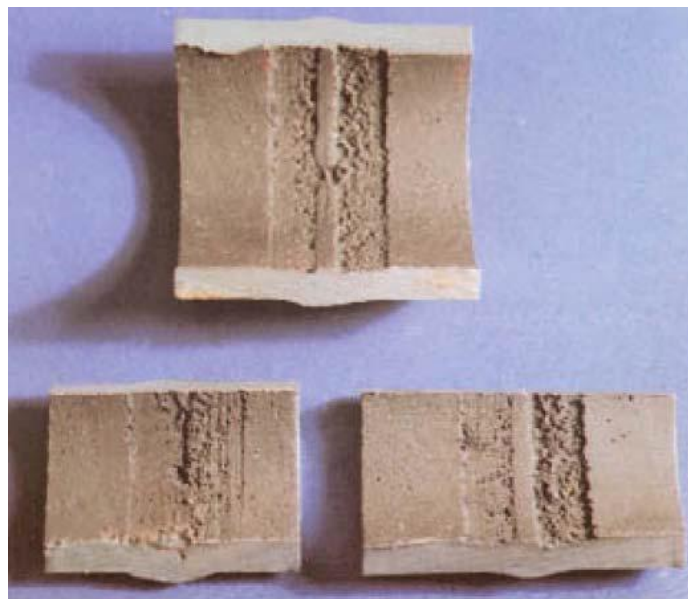


Слика 2.28 Галванска корозија завареног споја

2.4.3 Корозија са ниским рН вредностима у зони утицаја топлоте (ЗУТ)

Под утицајем радне средине могућа је појава корозије услед одступања рН вредности воде [6]. Заостали напони настали током заваривања, чине заварени спој посебно осетљивом, у киселој средини (слика 2.29) [1]. Корозија у ЗУТ-у код угљеничних и нисколегираних челика је уочена у великом броју водених раствора, при рН вредностима нижим од 8. На мартензитној структури, уколико настаје током заваривања, олакшана је катодна реакција издвајања водоника, због чега је убрзана и

анодна реакција растварања челика у непосредној близини те структуре. Овај вид корозије може да се посматра и као једна врста контактне, односно галванске корозије. Повећањем рН вредности раствора, отежано је одвијање катодне реакције и издвајање водоника, а самим тим се елиминише овај вид корозије.



Слика 2.30 Киселинска корозија (низак рН) – ЗУТ је посебно осетљив на ниску рН

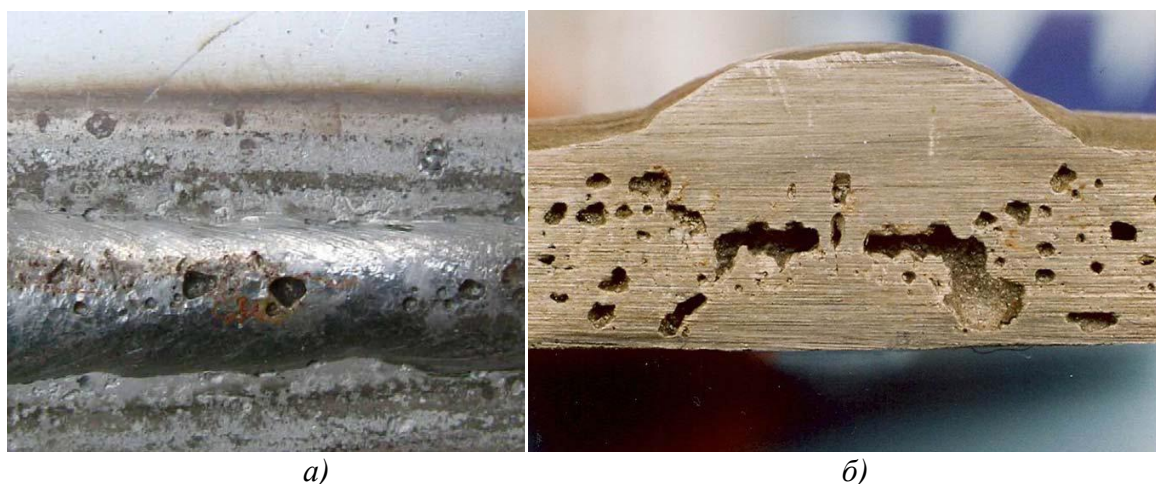
2.4.4 Питинг корозија заварених спојева

У случају заварених спојева питинг корозија се често образују на местима са одређеном микроструктуром, односно на местима металуршке хетерогености метала и њој су посебно подложни заварени спојеви нерђајућих челика. У случају нерђајућих челика образовање питова се одвија скоро искључиво у зонама непосредно око MnS укључака који се формирају у метал шаву током спајања [7].

Присуство MnS укључака је неизбежно, јер је једна од улога мангана у саставу додатног материјала да спречи формирања нискотопивог еутектикума гвожђе сулфида, тако што везује сумпор. Међутим, питингу су подложне и хромом осиромашене области које настају као последица загревања аустенитних челика до температуре на којој се одвија сензитизација, као и границе фаза аустенит-ферит код вишефазних структура. Овај вид корозије се чешће јавља ако се примењују додатни материјали са мањим садржајем легирајућих елемената у односу на основни метал.

У случају заварених спојева, питови се често образују на местима са одређеном микроструктуром. Питови се лакше образују на местима металуршке хетерогености метала. На пример, хромом осиромашене области, које настају када се аустенитни нерђајући челик загрева до температуре на којој се одвија сензибилизација, су подложне питингу. Питови такође могу да се образују на границама фаза аустенита-ферит у завареним спојевима нерђајућих челика. Вероватноћа образовања питова у метал шаву је велика, због постојања микросегрегација у дендритној структури. Данас се производе додатни материјали који имају већу отпорност према питинг корозији него основни метал. Међутим, приликом примене ових додатних материјала може доћи до појаве питинга у зони немешања. Такође, питинг корозија се може спречити уколико су у раствору присутни анјони (на пример NO_3^- , SO_4^{2-} итд.) који отежавају

адсорпцију Cl^- јона, или их истискују са површине метала. При довољно високој концентрацији анјона нерђајући челик постаје потпуно отпоран према питинг корозији, тј. наведени анјони се понашају као инхибитори питинг корозије (слика 2.30 а и б) [1].



Слика 2.30 а) За заваривање Cr-Ni челика E на поступком употребљен је додатни материјал који има мању корозиону постојаност, б) Аустенитни челик AISI 304 реза у агресивној средини, корозија почиње на местима линијских укључака

2.4.5 Корозија у зазору заварених спојева

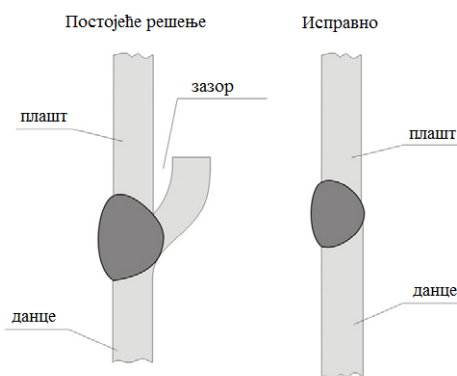
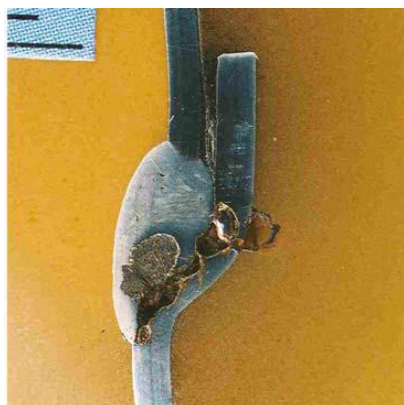
Корозија у зазорима се најчешће јавља на местима додира конструкционих елемената при постојању зазора реда величине 0,1 mm. Основа корозије у зазорима је диференцијална аерација: у областима са већом концентрацијом кисеоника одвија се катодна реакција, а на местима са мањом концентрацијом кисеоника анодно растварање метала [7]. Због отежаног приступа кисеоника у зазоре, челик унутар зазора престаје да буде пасиван (депасивизира се) и убрзано анодно раствара. Што је већа електрична проводљивост електролита и већа катодна површина метала ван зазора, утолико је већа брзина растварања метала у зазору. У процесу корозије у зазорима се смањује рН вредност (услед хидролизе јона метала), односно формира се кисела средина, што додатно убрзава процес разарања метала.

Физички и механички дефекти у завареном споју код угљеничних и нисколегираних челика, као што су микропрслине, топле и хладне прслине, зазори настали непотпуним проваром, или места прекривена троском, су места на којима може доћи до задржавања електролита, (слика 2.31 а и б) [1]. Та места су погодна за одвијање корозије у зазорима, нарочито у срединама које садрже хлоридне јоне.

Нерђајући челици са већим садржајем хрома, а посебно молибдена, знатно су отпорнији према овом типу корозије. Код њих за иницирање и одвијање корозије у зазорима није неопходно присуство хлоридних јона, јер до корозије долази и у растворима сулфата, нитрата, ацетата итд.



а)



б)

Слика 2.31 а) Питинг и корозија у зазорима у завареном споју нердајућег челика 316, у топлој води (90°C , $\text{pH}=7,2$, 30 ppm Cl^-), б) Корозија у зазору изазвана лошим монтажним решењем

2.4.6 Напонска корозија заварених спојева

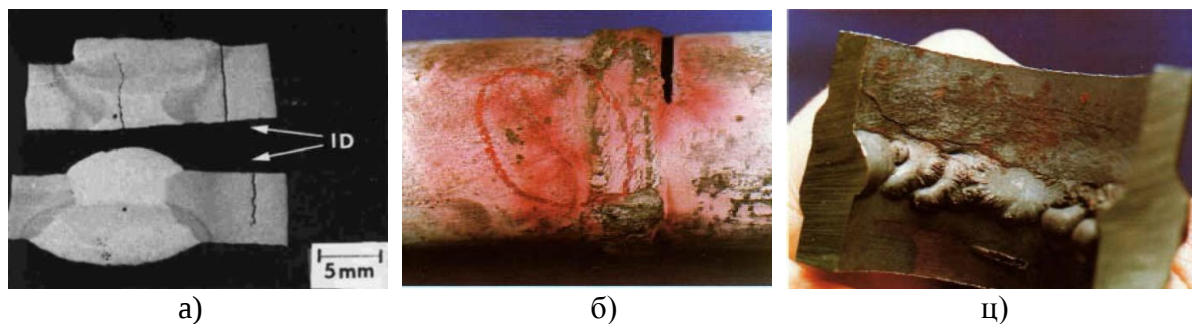
Напонска корозија заварених спојева уобичајено се иницира на местима где је нарушена хомогеност површине или где је разарен заштитни пасивни филм при машинској обради, заваривању, експлоатацији или током хемијског чишћења метала (слика 2.32 и 2.33) [7].

Заварени спојеви, због своје хетерогене микроструктуре, могу да буду осетљиви према напонској корозији у специфичној корозионој средини, јер су често изложени дејству заосталих или радних напона [5]. Као производ корозионих реакција на врху прслине може да се издваја водоник, који помаже раст прслине јер дифундује у области врха прслине и доводи до појаве кртости у тој зони (локална водонична крстост). Овај процес може да буде олакшан, уколико се током заваривања формирају фазе које имају мањи отпор ка ширењу прслина, груба структура зоне прегревања, мартензит, итд. (нпр. у случају ниског уноса топлоте).

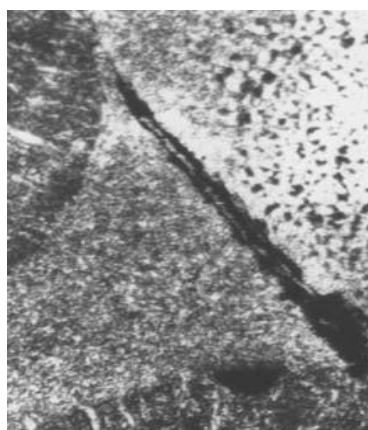
Код аустенитних челика повећањем ферита у металу шави смањује се изложеност према појави напонске корозије (приближно 50% ферита обезбеђује оптималну отпорност према напонској корозији).

Такође, и радна средина има велики утицај на појаву напонске корозије заварених спојева, а средине у којима се уобичајно јавља напонска корозија су водени раствори. Пример је напонска корозија заварених спојева нискоугљеничних челика у присуству карбоната, који настају као последица растварања киселих гасова (CO_2 и

H_2S) где се прслина развија анодним растварањем. У случају одвијања напонске корозије механизмом анодног растварања долази до појаве гранања прслине и на површини лома су видљиви продукти корозије. Генерално, нискоугљенични и челици легирани манганом своју отпорност на напонску корозију дугују чврстоћи, тако да микроструктуре мање чврстоће које се образују у ЗУТ-у имају мању отпорност према напонској корозији.



Слика 2.32 Напонска корозија заварених спојева: а) иницирана на месту геометријских дефеката, б) иницирана на спољашњој површини у ЗУТ-у, ц) иницирана на унутрашњој површини у ЗУТ-у



Слика 2.33 Напонска корозија на месту недовољног везивања микроструктура

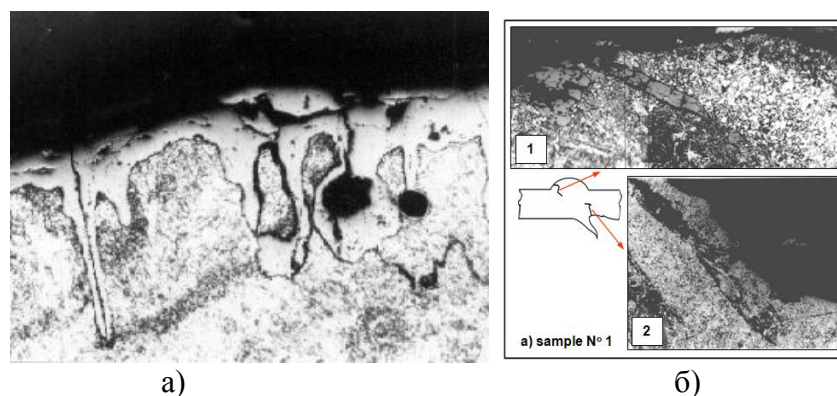
2.4.7 Корозиони замор заварених спојева

Корозиони замор за разлику од напонске корозије, се одвија при динамичком напрезању [7]. Корозиони замор, као механизам оштећења, се најчешће јавља у зони завареног споја. Корозиона средина знатно олакшава образовање и раст заморне прслине, а фактори који утичу на брзину раста корозионо заморне прслине су механички, металуршки и електрохемијски (слика 2.35 а и б) [1].

Корозиони замор се одвија при ниским учесталим напонима (мали број циклуса у времену), али замора у инертној средини, се одвија и при ниским и при високим учесталостима. Разлог за ово је релативно споро одвијања корозионих реакција, или дифузије водоника до места лома (врха прслине).

Од металуршких фактора најбитнији су хемијски састав и микроструктура легуре, настала термичком, механичком или термомеханичком обрадом, а од

електрохемијских фактора највећи значај имају рН вредност, састав и концентрација корозионе средине и електродни потенцијал материјала.



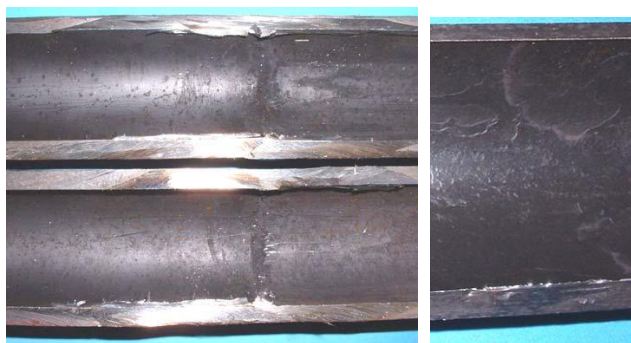
Слика 2.34 а) Корозиони замор у подужном завареном споју између цеви и мембране – циклични напон је изазван термичким флуктуацијама, б) Корозиони замор у завареном споју, 1- циклични напон и хемијска корозија, 2- циклични напон и електрохемијска корозија

У завареном споју код угљеничних и нисколегираних челика, присуство физичких дефеката, као и присуство заосталих затезних напона после заваривања, знатно смањују отпорност према корозионом замору. Велики утицај имају облик шавова, као и његова геометрија. Ефикасан начин спречавања корозионог замора заварених спојева је уклањање заосталих затезних напона и њихова замена напрезањима на притисак.

Заједничка особина процеса напонске корозије и корозионог замора јесу критични раст прслине, до величине при којој настаје брзи, изненадни лом. Друга заједничка особина је да се сви поменути процеси одвијају механизмима који су локализовани у области врха прслине. Такви процеси су често главни узрок експлоатационих ломова.

2.4.8 Оксидација заварених спојева

Заварени спојеви током дуготрајног излагања корозионој средини на високим температурама, као и остали метали могу да буду изложени оксидацији [7]. Овај тип хемијске корозије је суштински селективан код високолегираних челика. На слици 2.35 [1] је приказан је изглед оксидације код заварених спојева.



Слика 2.35 Заварени спој две цеви прекривен магнетитом (цеви изложене оксидацији)

3. КОРОЗИЈА НЕМЕТАЛНИХ И ОРГАНСКИХ МАТЕРИЈАЛА

До пропадања материјала долази као резултат утицаја два доминантна фактора из околне средине: корозионог и ерозионог. Под термином "корозија" подразумева се пропадање материјала изазвано деловањем околне средине. Термин "ерозија" означава пропадање материјала изазвано механичким деловањем околне средине [4].

3.1 Врсте корозионих процеса код керамичких конструкционих материјала

Може се рећи да околна средина напада на керамички производ и као резултат тог деловања ствара се реакциони производ односно долази до корозије керамичког материјала.

Реакциони продукт може бити:

- чврст,
- течан,
- гасовит или
- комбинација напред наведених продуката.

Ови продукти корозије, могу касније наставити да даље реагују са керамичким производом или могу стварати заштитни слој који штити керамички производ од агресивног дејства околне средине. Када се ствара чврст реакциони продукт он обично ствара заштитни слој против даље корозије. У неким случајевима када је реакциони продукт комбинација чврсте и течне материје, реакциони слој може бити уклоњен у процесу ерозије и у таквим случајевима, корозија керамичког производа се наставља.

Зато при анализи корозије мора се имати у виду и тип процеса који се одиграва. Када реакциони продукт настаје унутар међуповршина керамичког производа он се релативно лако запажа. Такође, у случајевима када се издваја гас на рачун разградње керамичког материјала, корозија се манифестује као губитак масе и лако се констатује мерењем помоћу прецизних аналитичких вага. У реалним системима, као што је природно окружење, у процесу корозије керамичких конструкционих материјала одигравају се различити процеси, тако да не постоји један општи модел који може описати све случајеве корозије.

Примера ради, један исти керамички материјал може различито реаговати у контакту са различитом околином и због тога не постоји једно јединствено објашњење за корозију керамичког материјала у контакту са различитом околином. Што је материјал компактнији и што су честице међусобно боље повезане то је и његова корозиона постојаност веће. Према Будникову корозија керамичких материјала се може поделити на три основне групе [8]:

1. према врсти корозионе средине (гасна и течна средина),
2. према начину манифестовања пропадања керамичког материјала (равномерна и неравномерна) и
3. према процесима (хемијска и електрохемијска корозија).

3.2 Корозија бетона

Бетон је један од најчешће коришћених грађевинских материјала [8]. Мање је познато да је и бетон склон корозији, додуше кородира много спорије од већине метала. Свако је имао прилику да види неку стару бетонску конструкцију која је сва испуцала, оруњена и нема више ону конзистенцију и чврстоћу коју има нови бетон.

Корозија бетона настаје комбинованим дејством мраза (смрзавања), сунчеве светлости, кисеоника и влаге из ваздуха, а највише због већ поменутих киселих киша. Наиме, угљенична киселина која настаје везивањем угљен-диоксида из ваздуха са капима кише и влагом у атмосфери-облацима, врло је агресивна према калцијум-карбонату, једном од градивних једињења камена. Брзина корозије бетона зависи од "марке" бетона-садржаја цемента у сувој бетонској смеши приликом справљања бетона, као и од врсте и гранулације употребљеног камена. У новије време постоје одређене хемикалије које се додају бетону ради постизања веће отпорности на корозију.

Уколико се на време не предузме мере санације - скидање кородираног слоја бетона и израда новог, бетонски објект може да изгледа као на слици 3.1 [8].



Слика 3.1 Корозија бетона

Ради избегавања појаве корозије бетона и арматурних гвоздених елемената у бетону, примењује се систем изливања бетона у "калупе (оплате) контролисане пропусности". Наиме, непосредно уз стандардне оплате за изливање бетона формира се слој бетона који има повећан водо-цементни фактор (однос воде и цемента), дакле мање цемента у односу на унутрашњост изливеног бетона, што му даје слабије механичке карактеристике и мању отпорност ка корозији. Процес бетонирања у оплатама контролисане пропусности, због карактеристика материјала оплате, дозвољава да мехурићи ваздуха и воде који се формирају уз оплату слободно изађу кроз оплату, тако да након скидања оплате нема карактеристичних мехурића-шупљина у бетону. На тај начин, на првој линији одбране бетона од корозије формира се компактнији слој, са истим водо-цементним фактором који има и унутрашња маса бетона.

Ова врста оплате производи се од тканог слоја полипропиленског фибера влакна дебљине 0,7 милиметара, након којег је постављена пластична мрежа да обезбеди дренажу ваздуха и воде, па класична оплата на крају. Након сазревања бетона, ова врста оплате скида се лакше од класичне.

3.3 Корозија органских материјала

Материје органских порекла (пластичне масе, лакови, боје, дрво, текстил, и друге) при дужој употреби мењају своја физичка и хемијска својства [9]. Ова се појава назива старењем. Старење органских материјала праћено је процесима деструкције (смањење дужине ланца или величине макромолекула) и полимеризације.

Деструкција високомолекулских једињења настаје под дејством разних физичких или хемијских фактора.

Под дејством физичких фактора настају следећи облици деструкције:

- термичка деструкција под дејством топлоте,
- фотохемијска деструкција под утицајем светлости и
- механичка деструкција која настаје при механичком деловању електричне струје и ултразвука.

Под дејством хемијских фактора јављају се ови облици деструкције:

- оксидациона деструкција под дејством оксидационих средстава, на првом месту кисеоника из ваздуха и
- хидролитичка деструкција под утицајем воде, киселина, алкалија и других фактора који изазивају хидролизу.

Поред смањења размера молекула, при деструкцији се смањује еластичност, тачка топљења се снижава, механичка својства материјала се погоршавају, а растворљивост расте.

Органске материје, а међу њима и органске превлаке, одликује се ограниченом термичком постојаношћу. Највиша температура при експлоатацији органских превлака креће се од 200-250°C. Већу постојаност на вишим температурама имају само органске превлаке на бази силицијума. Органске превлаке имају на ниским температурама дужи век трајања, пошто је на нижим температурама брзина старења мања.

Огроман утицај на старење органских превлака показује светлост. Најинтензивније старење и деструкција органских компонената превлака проузрокује ултраљубичаста светлост у присуству кисеоника. Дуго загревање при инфрацрвеној светлости убрзава процес старења. За већину врста превлака сунчева светлост је најштетнија и агресивнија од свих других фактора који делују на превлаке под атмосферским условима. Деструкција само под дејством светлости се у реалним условима никад не одиграва, на њу се надовезују деструкција под дејством ваздушног кисеоника и термичка деструкција.

Хемијска постојаност дрвета према оксидационим средствима је мала (према другима агенсима је постојаност дрвета већа или мања). За разлику од пластичних маса дрво трули (овај процес труљења изазивају разне гљиве, црви, жишци, којима дрвна маса служи за исхрану. Употребљивост дрвета је ограничена због његове релативно лаке запаљивости. Порозност и хигроскопност смањује дрвету његову постојаност (апсорбована вода не само да погоршава сушење лакова који се наносе на дрво, већ и убрзава хидролитичку деструкцију дрвета, доводи до пуцања и кривљења дрвета).

3.4 Деградација полимера - пластичних материјала

Пропадање полимерних материјала или пластике, резултат је сложеног деловања истих фактора као код бетона, те се не може сматрати корозијом у класичном смислу, а одвија се много спорије него код бетона [9]. Проблем постоји са одлагањем пластичног отпада јер ова врста се не распада природним темпом. На пример, за природно распадање обичне пластичне кесе у којој се носе ствари из продавнице, потребно је 400 година. То представља велики проблем и узрок је нагомилавања огромних количина пластичних маса на депонијама отпада.

3.5 Корозија стакла

До корозије силикатног стакла које се данас највише користи, долази због хемијских процеса на нивоу јона стакла у присуству воде и највише зависи од рН вредности средине (киселости) у којој се стакло налази [9]. Ни деградација стакла не може се сматрати корозијом у класичном смислу речи, али се помиње јер стакло ипак под дејством комбинације фактора наведених код корозије бетона, временом, иако споро, кородира (слика 3.2) [9].



Слика 3.2 Корозија стакла

4. ЗАШТИТА ОД КОРОЗИЈЕ

С обзиром на велике штете и трошкове које изазива корозија, не чуди чињеница да постоји веома много начина, средстава и метода за заштиту и смањење утицаја корозије на металне конструкције [9]. Заштита од корозије је најразвијенија у области где је корозија најштетнија - на бродовима и осталим морским постројењима.

Постоји много подела заштите од корозије (активне и пасивне), на методе, пресвлачење металом или галванизацију, наношење заштитних боја, анодну и катодну заштиту.

4.1 Галванизација

Процес галванизације патентирао је у Паризу 1837. године *Stanislas Sorel* [9]. Галванизација је електро-хемијски процес назван по италијанском научнику Луиђију Галванију, у којем се део на метал (најчешће од гвожђа и челика) наноси електролизом танак слој метала неког другог који је отпорнији на корозију - најчешће цинка, мада се често декоративни и племенитији метали - сребро, злато, платина, као и други.

4.2 Заштита метализацијом

Овај начин заштите од корозије користи се већ дуже од 150 година, а подразумева врелу галванизацију цинком, којим поступком се осим физичке баријере од цинка, отпорнијег на корозију, галванизовано гвожђе или челик штите и у смислу катодне заштите (цинк одрађује улогу жртвене аноде у случају да слој цинка буде оштећен) [9]. Овај процес није скуп, веома се лако изводи, а галванизовани део није потребно даље одржавати. Цинк када је изложен корозионом утицају, прво формира са кисеоником цинк-оксид, који са водом гради цинк-хидроксид. На крају, цинк-хидроксид реагује са угљен-диоксидом из ваздуха градећи цинк-карбонат, који је жилав, нерастворљив и непропустљив за даљи продор кисеоника и воде према основном материјалу.

У зависности од места употребе метализованог дела и намене, слој цинка може бити састављен од невидљивих зрнаца, микроскопских, до видљивих "брадавица" од цинка.

Осим цинка, у поступку метализације могу се користити и други метали отпорни на корозију: злато, платина, сребро и неки други. Ипак се најчешће користи цинк, као најјефтинији од набројаних метала.

Поред наведених метода и средстава заштите од корозије, постоје још многе које овде нису описане, јер савремена наука стално проналази нове материјале и средства за смањење трошкова узрокованих корозијом.

4.3 Заштита инхибиторима корозије

Инхибитори су материје које су додате у корозивну околину и смањују брзину корозије до технолошки прихватљивих вредности [9]. Додају се повремено или континуирано у затворене или ређе у отворене просторе. Према хемијском саставу инхибитори су неорганска или органска једињења. Инхибиторима корозије, се смањује ефекат корозије на систем. Најчешће се користи у моторима са унутрашњим сагоревањем - тачније додају се у расхладну течност мотора, где показују ефикасност од 90-99%. Наиме, у савременим моторима присутни су различити метали, део су већих конструкција, кроз њих теку слабе струје, присутне су високе температуре, има заварених спојева - сви услови за појачану корозију су ту, па је због тога врло изражена потреба за заштиту делова мотора од корозије.

За заштиту од корозије изазване микроорганизмима, користе се антисептичка средства, као бенз-алкон-хлорид итд.

Осим у расхладну течност, инхибитори корозије додају се и у горива, хидрауличне флуиде, воду која се користи у парним котловима, моторно уље за моторе и машине и многе друге флуиде који се декоративни у индустрији. Исто тако, додају се и у бојама које имају циљ да заштите металне конструкције. За ову сврху најчешће се користи цинк-фосфат.

4.4 Заштита превлакама и премазима

Металне и неметалне заштите превлакама и премазима су најчешћи облик заштите од корозије [9]. Металне превлака могу имати галванско деловање или су отпорније на корозију од основног материјала па делује као баријера према утицајима околине. Неметалне превлаку могу бити оксиди нпр. алуминијума, нетопљиве соли на гвожђу и челику те керамика и органски премази.

Компоненте заштитног премаза су: везиво, растварач, пигменти (дају боју и непровидност), пунила и остало (сикативи-убрзивачи сушења и слично). Разврставање премаза може, се спровести према броју компонената, трајности, начину сушења, генеричким типовима итд. Премази могу бити једнокомпонентни или двокомпонентни. С обзиром на начин сушења могу се поделити на:

- конвертибилне премазе (премази који се суше оксидацијом или полимеризацијом) и
- неконвертибилне премазе (премази који се суше испаравањем растварача сам који након наношења не пролазе кроз неке значајније хемијске промене).

Превлакама и премазима раздваја се елемент конструкције од агресивног деловања околине и тако штити од корозије.

4.5 Реактивне превлаке (премази) и ИТ технологије у заштити од корозије

Због високих трошкова насталих на отклањању последица корозије, у свету се заштити од корозије придаје велики значај [9]. У том смислу, користе се најмодерније научне методе, најновије технологије и материјали. Један од примера је премазивање такозваним реактивним премазима делова који се налазе у корозионо активном

окружењу, али контролисаним, дакле у затвореним циркулационим системима. Додавањем одређених инхибитора корозије, који су наравно индустријска тајна, премази на деловима изложеним корозији у реакцији са инхибитором корозије добијају електро-изолациони слој који спречава појаву електро-хемијске корозије (не дозвољава затварање електричног кола корозије). Ово уједно чини делове мање осетљивим на огреботине и микро оштећења, јер инхибитори корозије из радног флуида одмах праве нови електро-изолациони слој.

4.7 Анодна заштита

Анодна поларизација или контакт са племенитим металом може основни метал превести у пасивно стање [9]. Метал је заштићен одржавањем пасивног слоја од даљег развоја процеса корозије. Анодна заштита врло често користи за заштиту великих металних конструкција, као што су: копнени цевоводи, нафтоводи, нафтне платформе и бродови. Суштина дејства методе јесте да се у процесу корозије троши "жртвена" анода, која има већи афинитет према корозији од метала основне конструкције. Након истрошења, жртвена анода се мења, а основна конструкција је у великој мери заштићена од корозије. Услов за успех свих облика електрохемијске, анодне и катодне заштите јесте одржавање доброг металног контакта ради провођења електричних струја између основне конструкције и аноде/катоде.

Овај начин заштите посебно је добро развијен у поморству и заштити бродова од корозије у морској води. Бродови стоје уз обалу спојени са спољним напајањем електричне струје, али она се јавља и током струје између два брода и металних елемената у води, који појачава ефекат корозије. Да би се ово спречило, на броду се окаче такозване висеће аноде-ваљци од цинка, које су спојене на металну ограду брода тако да кроз њих могу тећи струје које се јављају. Тако се троше те аноде, а не елементи бродског трупa.

Нафтне платформе штите се од корозије у атмосфери засићеној морском соли алуминијумских анода на металну конструкцију платформе [7]. У присуству слане воде, обојени метали као алуминијум и бакар, који су иначе релативно отпорни на корозију због стварања површинског заштитног слоја, кородирају много брже него код примене на копну. Да би уградили на бродове, делови од ових метала пролазе кроз површински третман током којег се на заштитном површинском слоју намерно отварају микро поре, које омогућавају стварање много дебљег заштитног слоја оксида, а на крају се и оне затворе. Тако је део од алуминијума припремљен за тешке услове експлоатације на броду.

Осим активних, на бродове се постављају и пасивне заштитне аноде, најчешће од цинка (такозвани цинк-протектори), које се троше у процесу корозије и тиме штите основни материјал. Када се при ремонту брода утврди да нека од цинк-анода није радила (није нимало истрошена), то никако не значи да у њеној околини није било корозије, већ да није било металног контакта између аноде и трупa или је анода "превише тврда" није добро изливена, тако да цинк није могао да одрађује своју заштитну функцију.

4.8 Катодна заштита

Катодна заштита је техника заштите метала од корозије чији је основни принцип поларизација металне конструкције на потенцијал код којег процес разарања

метала престаје или се одвија прихватљиво малом брзином, односно довођење метала основне конструкције у позицију да у електричном кругу има улогу катоде [9].

Катодна заштита се може спровести на два начина:

1. потенцијал метала помоћу спољњег извора, повезаног за инертну електроду, одржава се на потенцијалу нижем од равнотежног, тј. при условима код којих не долази до његовог разарања и

2. метал који се штити доведе се у контакт са металом нижег потенцијала (протектором) који ће се у електричном колу понашати као анода.

Катодна заштита је ефикасна једино ако је материјал између протектора, односно инертне електроде, и објекта који се штити непроводљиво-ако постоји метални контакт. Катодна заштита се обично користи као секундарни заштитни систем, и веома је слична електрохемијској заштити која је већ описана.

5. ЗАКЉУЧАК

Корозија је веома штетан процес јер изазива пропадање и разарање материјала.

Зато је веома битно познавати ову проблематику и применити та сазнања у процесу конструисања.

Врсте корозије као и њени ефекти могу бити веома различити и зависе од материјала који је нападнут корозијом, састава агресивне средине и механизма настанка и развоја корозије. Спољна средина различито делује корозивно јер у њој на различитим местима делују другачији спољни фактори. Средина у којој делује електрохемијска корозија метала је различита од средине у којој се јавља хемијска корозија.

Велики је проблем губитак масе који се јавља код равномерне корозије и то доводи до највећих штета у привреди, док су многи видови неравномерне корозије у минималном обиму врло често прихватљиви у техници.

Као последице корозије може да се навести растварање материјала, разлагање легуре на компоненте, формирање талога рђе на површини или промена механичких и физичких карактеристика материјала.

О примени антикорозионих материјала и антикорозионој заштити мора се размишљати од самог почетка пројектовања. Контрола корозије и метода заштите од ње зависе од свих специфичности везаних за тип метала и свих утицајних фактора експлоатације.

Познавање проблема корозије је битно због чињенице да се поред свих мера заштите губи преко 5 % годишње производње црне металургије односно 25 милиона тона материјала.

Штета изазвана корозијом не потичу само услед губитка метала већ и услед оштећења делова машина и читавих постројења у индустрији које изазивају застоје и опадање производње. Зато је веома важно да инжењери у индустрији одлично познају својства материјала који се користе и начине њихове заштите од деловања корозивних процеса.

6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Понашање заварених спојева у експлоатацији, http://www.mas.bg.ac.rs/obrazovanje/katedre/teh-materijala/news/data/upimages/III_predavanje_POZSUE_Korozija_2013_63_str.pdf, преузето 6.10.2013.
- [2] Корозија и заштита метала, <http://www.scribd.com/doc/72026556/KZMpredavanje-1>, презето 10.08.2013.
- [3] Корозија и заштита метала као део програма инжењерства заштите животне средине, http://www.mibor.rs/arhiva/pdf/ekoist04/ekoist04_e8_08.pdf, преузето 6.10.2013.
- [4] Јовановић М., Адамовић Д., Лазић, В, Ратковић Н.: Машински материјали, Машински факултет, Крагујевац, 2003.
- [5] Екаторина К., Карла Х. Утицај микроорганизама и њихових метаболита на стабилност конструкцијских материјала у морској води, Факултет хемијског инжењерства и технологије, Загреб, 2013.
- [6] Корозија заварених спојева, http://www.duzs.org.rs/casopis_files/abstracts/2005/04-2005/217-04-2005.pdf, преузето 6.10.2013.
- [7] Корозија заварених спојева, <http://divk.inovacionicentar.rs/ivk/pdf/101-IVK2-2007-BJ-BB.pdf>, преузето 6.10.2013.
- [8] Младеновић С, Павловић М, Стојановић Д.: Корозија и заштита бетона и армираног бетона, Београд 2008.
- [9] Корозија других материјала заштита од корозије, <http://www.paluba.info/smf/index.php?topic=9767.0;wap2>, преузето 10.8.20013.