

Универзитет у Крагујевцу
Факултет инжењерских наука



Назив студијског програма: Машинско инжењерство

Ниво студија: Основне академске студије

Модул: Производно машинство

Предмет: Машине алатке

Број индекса: 703/2011

Милош М. Николић

Заштита машина алатки од корозије
завршни рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. Проф. др Богдан Недић, дипл. инг. - ментор

2. _____

3. _____

Датум одбране: _____

Оцена: _____

У оквиру овог завршног рада кандидат треба да изврши систематизацију података везаних за корозију металних материјала и заштиту од корозије. Потребно је да се опишу фактори који утичу на појаву корозије и економске штете. У посебном делу рада кандидат треба да систематизује податке о примењеним поступцима заштите металних конструкција од корозије и опише основне галванске превлаке. На крају рада описати начин заштите машина алатки од корозије у условима примене средстава та хлађење и подмазивање и мазива различите намене.

Препоручена литература:

- [1] Ивковић Б., "Трибологија резања и средства за хлађење и подмазивање", Грађевинска књига, Београд, 1979.
- [2] Милорад Јовановић, Драган Адамовић, Вукић Лазић, Нада Ратковић, "Машински материјали", Машински факултет, Крагујевац, 2003.
- [3] Весна Димитријевић, "Корозија металних материјала", Дипломски рад, Машински факултет, Крагујевац, 1998.
- [4] Славица Арсенијевић, "Галванизација као вид електрохемијске обраде", Дипломски рад, Машински факултет, Крагујевац, 2002.

Крагујевац, април 2012.

ментор:

Проф. др Богдан Недић, дипл. инг.

Заштита Машина Алатки од Корозије

Protection of Machine Tools from Corrosion

Милош Николић, Факултет Инжењерских Наука у Крагујевцу, Сестре Јанић 6.

Резиме: У оквиру завршног рада је систематизација података везаних за корозију металних материјала и заштиту од корозије. Описани фактори који утичу на појаву корозије и економске штете од корозије. У посебном делу рада, систематизовани су подаци о примењеним поступцима заштите металних конструкција од корозије и описан је поступак галванизације и основне галванске превлаке. На крају рада приказан је начин заштите машина алатки од корозије у условима примене средстава за хлађење и подмазивање и мазива различитих намена.

Abstract: In the final paper is systematization of data related to the corrosion of metallic materials and corrosion protection. Described factors that influence on appearance of corrosion and economic damage from corrosion. In separate part of the paper, data are systematized about applied procedures for protecting metal structures from corrosion and is described galvanic procedure and basic galvanic coating. At the end of the paper is shown the method of protection of machine tools from corrosion in terms of use of the cooling and lubrication and lubricants various purposes.

Садржај

Увод.....	5
1. Економске штете и фактори који утичу на појаву корозије.....	6
1.1. Економске штете од корозије.....	6
1.2. Фактори који утичу на појаву корозије.....	8
1.2.1. Хемијски фактори.....	8
1.2.2. Физички фактори.....	8
1.2.3. Биолошки фактори.....	9
1.2.4. Електрични фактори.....	9
2. Корозија металних материјала.....	10
2.1. Електрохемијска корозија метала.....	11
2.1.1. Галвански пар.....	11
2.1.2. Стандардни електродни потенцијал.....	13
2.1.3. Брзина корозије.....	18
2.1.4. Врсте електрохемијске корозије.....	21
2.2. Хемијска корозија метала.....	26
2.2.1. Критеријуми за појави хемијске корозије метала.....	30
2.2.2. Стварање превлаке на површини метала.....	32
2.2.3. Заштитне особине превлаке.....	33
3. Заштита машински конструкција од корозије.....	35
3.1. Катодна заштита.....	35
3.2. Анодна заштита.....	37
4. Галванизација и галванске превлаке.....	38
5. Заштита машина алатки од корозије.....	45
5.1. Примена СХП са инхибиторима корозије.....	45
5.1.1. Хемијска (синтетичка) средства за хлађење и подмазивање.....	46
5.1.2. Резна уља.....	47
5.2. Примена мазива за подмазивање и хидрауличних уља са адитивима против корозије.....	48
5.2.1. Примена мазива за подмазивање.....	48
5.2.2. Примена хидрауличних уља.....	50
6. Закључак.....	53
7. Литература.....	54

Увод

Корозија представља штетан процес што говори податак да на годишњем нивоу долази до губитка, чак и до 10% у производњи црне металургије. Штете које настају услед корозије нису само услед губитка метала већ доводи до много већих и озбиљнијих проблема као што је застој индустријских постројења, услед чега се јавља опадање производње, као и до многих других оштећења.

Корозија је физичко-хемијски процес чији је резултат промена и слабљење својства метала, услед дејства спољашње средине у којој се метал налази. Она у ствари означава губитак електрона метала при реакцији воде са кисеоником. Корозија се још јавља и код керамичких материјала као губитак боје, а може се јавити и код полимера приликом дејства сунчевих зрака.

Корозија смањује димензије конструкције и доводи до деформација, односно на цевоводима, гасоводима, нафтоводима, смањује дебљину зида цеви услед чега се стварају шупљине у цевима кроз које долази до неконтролисаног изливања воде, плина, нафте итд., што доводи до опасности по људски живот као и по природној околини.

Након дугогодишњег испитивања као и истраживања дошло се до закључка да постоје препарати (раствори) који могу спречити даље ширење корозије, али не и уништити је у потпуности, већ се као слојеви наносе на жељену (металну) површину и на тај начин се супротстављају.

У овом раду се говори који фактори утичу на појаву корозије и економске штете, где се јавља корозија и које врсте електрохемијских корозија постоје, како заштити машинске конструкције од корозије применом катодне и анодне заштите, шта је галванизација и које су то галванске превлаке и где се примењују. На крају рада се описује како се могу заштити машине алатке од корозије применом средстава за хлађење и подмазивање са инхибиторима корозије и применом мазива за подмазивање и хидрауличних уља са адитивима.

1. Економске штете од корозије и фактори који утичу на појаву корозије

1.1. Економске штете од корозије

Корозија штетно утиче на сировине, производе и полупроизводе. Штете на опреми које изазива корозија могу се поделити на две групе:

- *Директни трошкови*
- *Индиректни трошкови*

Директни трошкови се јављају у погледу замене корозивних делова или кварова због спровођења антикорозивне заштите.

Индиректни трошкови се могу јавити у погледу смањених капацитета или смањеним квалитетом производа па тако и мањом профитабилношћу опреме која је оштећена корозијом.

Ако се погледа задњих неколико година може се видети да се цене конструкцијских материјала, поготово оних постојаних (Pb - олово, Cu - бакар, Zn - цинк, Sn - калај) крећу на горе због све веће цене енергената који су потребни за прераду сировина, али и због све мањих залиха сировина за производњу. Истовремено се повећава потражња за конструкцијским материјалима. Због свега тога заштита од корозије постаје врло важна због продужења експлоатације опреме и заштите материјала, који постају скупи, од пропадања.

Заштита од корозије се почела озбиљније примењивати с повећаном експлоатацијом челика и металних материјала. Велики скок у развоју антикорозивне заштите десио се с применом првих пароброда и железнице. Други светски рат придонеси даљем развоју антикорозивне заштите. Једна од грана индустрије која је у задњих неколико година придонела развоју је аутомобилска индустрија. Како видимо велики скокови у развоју анти корозивне заштите дешавају се појавама индустрија које брзо напредују тако да данас на развој највише утиче нуклеарна техника, електроника, аутоматизација и свемирска техника.

Примена у привреди и данас заостаје за теоретским знањима, што је највише због разлога брзог развоја технологије заштите од корозије. Бројним студијама је доказано да се с једним доларом уложеним у антикорозивну заштиту добије од три до шест долара у погледу даље трајности и веће поузданости опреме.

Процена губитка узрокованих утицајем корозије показују да се у индустријским земљама трошкови крећу у распону од 3% до 5% бруто домаћег производа годишње. Резултати студије коју је направила Федерална управа за аутопутеве Сједињеним Америчким Државама 1998. године показала је да су годишњи трошкови настали због

утицаја корозије на федералном нивоу отприлике 276 милијарди долара или 3,1% бруто домаћег производа (БДП).



Слика 1. Графички приказ трошкова деловања корозије у САД [6]

Кад се говори о трошковима због корозије подразумева се замена оштећене опреме, наношење превлака и имплементацију других заштитних мера, те за примену антикорозивних легура уместо угљеничног челика.

Процене које се најчешће врше не користе податке везане за индиректне трошкове због корозије нити податке у којим се не може директно одредити цене попут несреће.

Сврха процене није да би се добило знање о потребним средствима која се морају резервисати за обнову опреме и примене антикорозивних метода, већ да би се показало колики је утицај корозије БДП, те тако показало да се с правилним коришћењем антикорозивних метода може уштедети значајна средства. Занимљив је и податак да се трошкови због утицаја корозије не могу потпуно смањити, али се правилном употребом антикорозивних мера може постићи уштеда од 30%. Подаци указују да Сједињене Америчке Државе могу уштедети 82,5 милијарди долара у једној години.

1.2. Фактори који утичу на појаву корозије

Да би дошло до појаве оштећења конструкцијског материјала, мора у посматраном саставу постојати одређена хемијска, механичка, биолошка или нека друга покретачка сила. Неке се могу претходно избећи правилним приступом пројектовању и одржавању, а деловање других може се умањити и свести на подношљив ниво.

Фактори који утичу на појаву корозије могу се поделити на:

1. *Хемијски фактори*
2. *Физички фактори*
3. *Биолошки фактори*
4. *Електрични фактори*
5. *Комплексни фактори узроковани променом климе, земље, воде, радних услова и осталих других фактора*

1.2.1. Хемијски фактори

У групу хемијских фактора спадају:

- *Влага*
- *Течни гасови (O_2 , SO_2 , H_2S , CO_2)*
- *Садржај соли*
- *Равнотежа и топљивост карбоната*
- *pH вредност*

Концентрација **течног гаса** је темељни фактор корозијске активности морске воде. Она зависи од брзине струјања и соли.

Равнотежа карбоната у морској води има великог утицаја на интензитет корозије, јер могуће таложење карбоната на катодним деловима површине која кородира може послужити као изолатор од даљег деловања агресивног медија.

1.2.2. Физички фактори

У групу физичких фактора спадају:

- *Механичка деловања*
- *Брзина струјања*
- *Зрачни мехурићи*
- *Светлост*
- *Температура*
- *Притисак*

Утицај **брзине струјања** на брзину корозије материјала је сложен и зависи од карактеристика материјала и околине у којој је материјал изложен.

Повећавањем **температуре**, повећава се брзина готово свих хемијских реакција, па тако и корозије.

1.2.3. Биолошки фактори

У групу биолошких фактора спадају:

- **Директно** деловање живих организама, најчешће из прљавштине (микроорганизми, гљивице, буђи, алге, инсекти и др.)
- **Индиректно** њихова потрошња и производња кисеоника и угљен-диоксида

Већина метала подложна је прљавштини. Одличујући елементи интезитета прљавштине су **топлота** морске воде и **брзина струјања** воденог слоја уз бродску ... 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 своје тежине) скидају заштитне премазе. То поспешује корозију. Такође, прљавштина има велики утицај на **економичност** и **ефикасност у експлоатацији** (гориво, брзина, маневарска својства и друго).

1.2.4. Електрични фактори

Од електричних фактора највећи значај треба посветити појавамастварања **галванских струја** (то су свих хемијски узроци код којих долази до настајања галванских микроелемената у присуству водених отопица електролита) и њиховом утицају на брзину корозије.

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.

Главни узроци корозијског процеса на бродовима су:

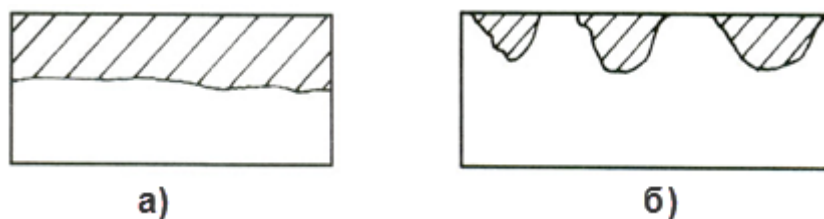
- *Атмосферски узроци попут влаге, снега, магле итд.*
- *Издувни гасови и честице из мотора које садрже хемиске активне ... попут оловних халогенида, угљеничне киселине, сулфитне киселине и др.*
- *Недедовољна и непрописна заштита премазима*
- *Неправилно спајање различитих метала због чега се успостављају галвански елементи*
- *Непрописна термичка обрада легура алуминијума*
- *Недовољно и непрописно чишћење металних делова*
- *Примена воде за прање која садржи недозвољену количину хлорида*
- *Отпаци хране, разни воћни сокови, и друге ... којепотичу од посаде и путника*

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. Корозиона реакција најједноставније може да се прикаже на следећи начин: *метал + околна средина = корозивни продукти*.

Корозија доводи до неповратног губитка метала и изазива огромне штете јер пре истека уобичајеног радног века постају неупотребљиви многи уређаји, постројења машине, транспортна средства и различите конструкције. Смањењем корозије смањује се могућност губитка различитих производа, а тиме постиже повећање њихове економичности.

По распрострањености, корозија може бити **општа** (по целој површини металног производа) и **локална** (само на одрђеним површинама метала).



Слика 2. а) општа корозија, б) локална корозија [2]

Локална корозија (разарању су подложни само одређени делови површине материјала). Према врсти постоји корозија без и под **механичким оптерећењем**. Корозију без механичког оптерећења чине две под групе, зависно од агрегатног стања. Прва је корозија у **воденој средини** (*контактна, тачкаста, селективна и корозија у зазорима*), а друга корозија у **гасној средини** (*хемијски индукована појава водоника, оксидација и образовање наслага*). Корозија под механичким оптерећењем у воденој средини односи се на **напонску корозију, корозивни зазор, ерозиону корозију**. Да би се било која од њих иницирала, неопходно је да поред материјала и радне средине учествују и спољашње оптерећење, са последицама појаве прслина. По механизму реакције, постоје два вида корозије: **хемијска и електрохемијска**. Хемијска корозија настаје међудејством метала и гасова и повишеној температури (**гасна корозија**), а електрохемијска дејством електролита на метал, што је најраспрострањенији облик корозије

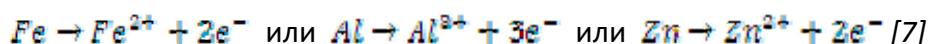
2.1. Електрохемијска корозија метала

Електрохемијска корозија јавља се на **металима** и **легурама** у додиру са **електролитима** као што су вода и водене отопице киселина, база и соли, при чему се одвијају реакције **оксидације** и **редукције**. Електрохемијска корозија је врло раширена јер је велики број металних предмета, стројева и постројења изложено води или воденим отопицама, влажном ваздуху или влажној атмосфери, који делују као електролит.

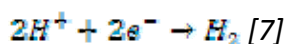
На површинама метала одвијају се две посебне, локално одвојене реакције:

- **Анодна** – доводи до оксидације метала (дисипације електрона)
 $M \rightarrow M^{n+} + n \cdot e^{-}$
- **Катодна** – доводи до редукције (примања електрона) и тиме до поремећаја равнотеже успостављене на аноди $M^{n+} + n \cdot e^{-} \rightarrow M$

Делови метала са нижим потенцијалом дају са своје површине у електролит потитивно наелектрисане јоне метала отпуштајући електоне, назива се **оксидација** (анодна реакција).



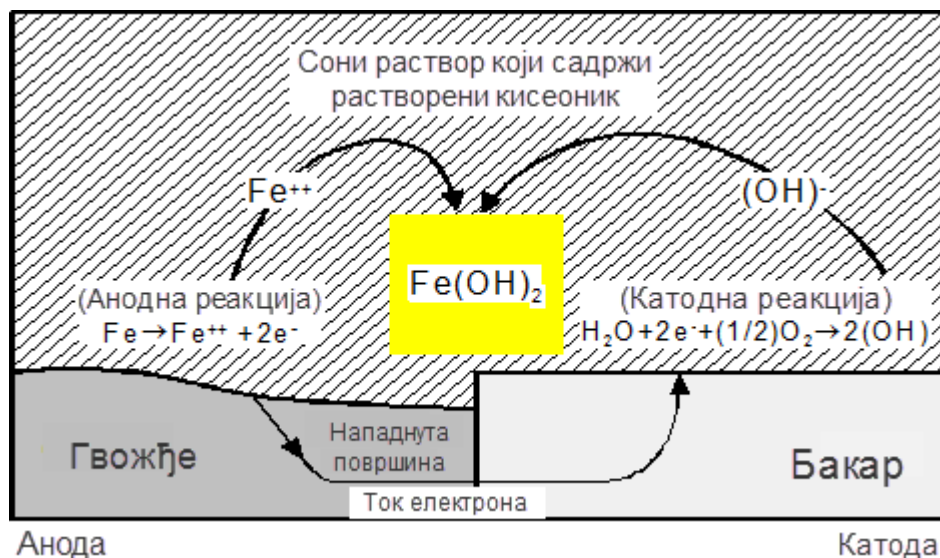
При прелазу метала у јоне ослобађају се електрони, који одлазе на делове са већим потенцијалом – катоду и ступају у другу хемијску реакцију која се назива **редукција** (катодна реакција).



2.1.1. Галвански пар

Галвански пар се образује између аноде и катодe у електролиту. При томе настају две главне реакције, једна на аноди, друга на катоди. Анодне реакције су увек оксидационе и оне доводе до тога да се метал у облику јона, оксида и хидроксида раствара у електролиту. Каже се да анода кородира или оксидише што се манифестује губитком метала, док се на катоди одбијају редукционе реакције које мање утичу на метал катодe, јер је у већини он већ дуго редукован.

Електрони ослобођени на аноди пролазе кроз метал на путу када би учествовали у катодној реакцији. Смер кретања електрона је од анода ка катоди (Слика 3.) што је супротно од тока електричне струје.



Слика 3. Шематски приказ типичне електрохемијске корозије [2]

Расподела продуката корозионих реакција знатно утиче на даље одвијање процеса, посебно на брзину корозије. Ти продукти могу се растворати у електролиту, испаравати као гасови из електролита, или образовати нерастворљива једињења. Ова се једињења таложе на катоде или аноде што успорава даљу корозију јер настаје тзв. поларизација (катодна или анодна). Аноде и катоде се могу образовати на површини једног те истог метала услед локалних разлика у саставу легуре (Слика 4.). У присуству електролита настаје галванска спрега анода – катода. Та спрега може се појавити због нечистоћа, микроструктурних разлика, унутрашњих напона, површинских зазора, рупа, грешки на границама зрна. Услед корозије се на аноди ствара улегнуће, а на катоди задебљање (Слика 4.).

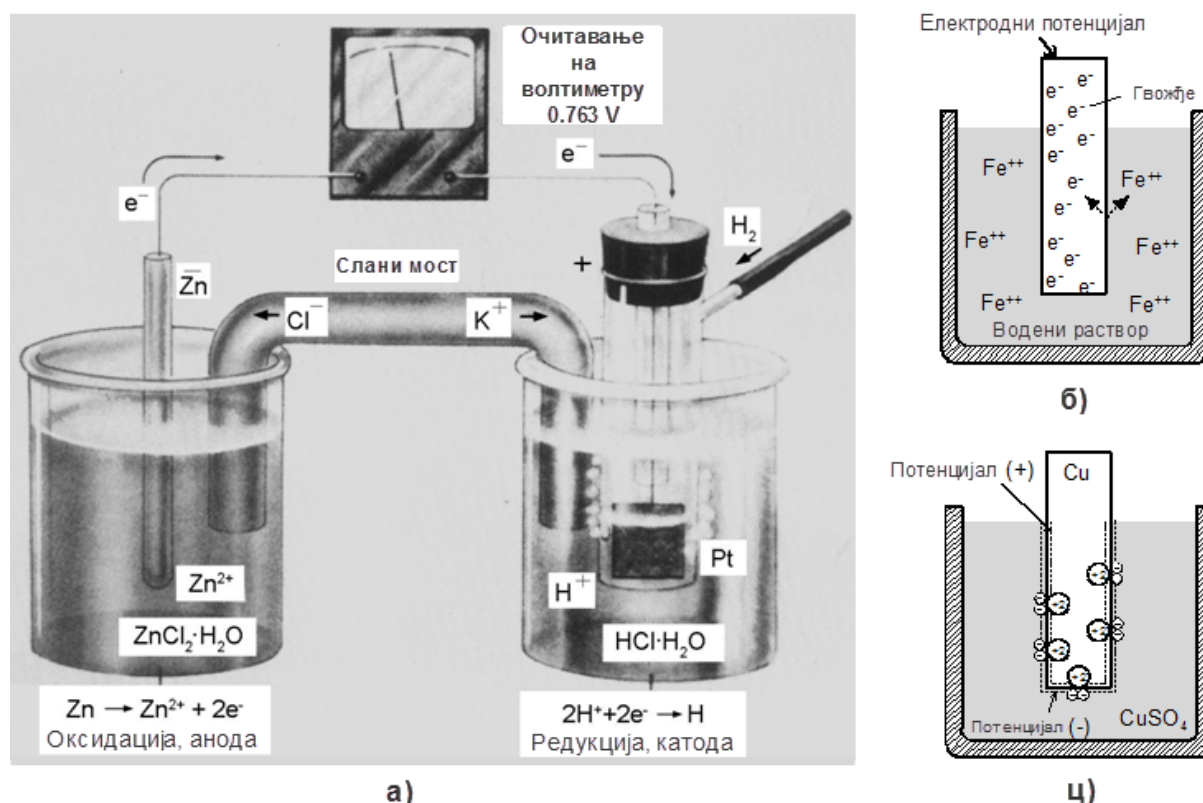


Слика 4. Галвански спрег на истом металу [2]

Редукциони процес познат под називом **катодна поларизација** повећава отпор кретању електрона према катоде због нагомилавања водоника на катоде и око ње. Тиме се успорава процес корозије односно смањује брзина корозије. Све што нарушава поларизацију повећава корозионо дејство.

2.1.2. Стандарни електродни потенцијал

Електродни потенцијал метала је тачно одређен и непроменљив у воденом раствору који не садрже јоне тог метала у довољној концентрацији. Супротно томе, ако се метал загњури у електролит који садржи његове сопствене јоне (Слика 5.) он ће показивати променљив потенцијал. У површинским атомима метала долази до ослобађања валентних електрона и образовања јона који прелазе у раствор. Све док је електролитички притисак растварања већи него равнотежни притисак, прелазиће позитивни јони метала у раствор и метал се наелектрисава електродним потенцијалом (метал има јаку тенденцију да прелази у раствор – раствара се) (Слика 5б). Ако се напротив равнотежни притисак повећава изнад притиска растварања јони из раствора прелазе на метал те се он наелектрисава позитивним потенцијалом (Слика 5ц).



Слика 5. а) Мерење стандарног потенцијала (слани мост је раствор соли KCL), б) Анодна реакција, ц) Катодна реакција [2]

На граничној површини између метала и електролита се тако ствара двојни електрични слој. Успоставља се динамичка равнотежа, при којој се број јона ослобођених из метала изједначава са бројем јона који опет доспевају на површину метала. Тако створена потенцијална разлика на граници метал-електролит има за сваки метал одређену вредност и назива се **апсолутним** (равнотежним) електродним (електрохемијским) потенцијалом. Његова се величина ипак не може измерити јер би се при мерењу нарушило равнотежно стање потенцијала између појединих електрода

тзв. релативним потенцијал у односу на референтну (упоредну) електроду (Слика 5а). Као референтна изабрана је **водоникова електрода**, чији се потенцијал сматра једнаким нули. За различите метале затим се одређује тзв. **стандардни потенцијал**, дефинисан као релативни потенцијал датог метала, у односу на референтну водоникову электроду.

Стварни електродни потенцијал (E) се углавном знатно разликује од стандардног (E^0) одређеног под специфичним стандардним условима (чисти метали, чисти гасови притиска 1 бар, раствори једнаке јонске активност $T = 18^\circ\text{C}$). Вредности стандардних потенцијала одабраних метала дати су у Табели 1., из које се види да је за гвожђе равнотежна вредност $E_{Fe}^0 = -0.44\text{ V}$.

Табела 1. Стандардни потенцијали одабраних метала, E^0 [2].

Метал, Јон	Стандардни потенцијал (V)	Метал, Јон	Стандардни потенцијал (V)
Mg, Mg^{++}	-2.34	Sn, Sn^{++}	-0.14
Al, Al^{+++}	-1.660	Pb, Pb^{++}	-0.126
Zn, Zn^{++}	-0.763	H_2 , H^+	0.000 (референтан)
Cr, Cr^{++}	-0.71	Cu, Cu^{++}	+0.337
Fe, Fe^{++}	-0.440	Hg, Hg^{++}	+0.800
Cd, Cd^{++}	-0.40	Ag, Ag^+	+0.800
Co, Co^{++}	-0.28	Pt, Pt^{++}	+1.2
Ni, Ni^{++}	-0.250	Au, Au^{++}	+1.7

Потенцијале метала који су мањи него потенцијал стандардне водоникове електроде се означавају знаком (-). Сваки метал који има негативни потенцијал може кородирати.

Занемарају се остали фактори који утичу на корозију, може се рећи да је што је негативнији стандардни потенцијал, тј. што је метал мање племенит тим је вероватније његов напад електрохемијском корозијом.

Успостављање електродног потенцијала је наине суштина електрохемијског корозионог деловања. То се може догодити само онда, ако се равнотежа на електроди поремети, тј. ако дође до деполаризације. Кад то не би било тако, прешао би део јона са метала у раствор, па би се по успостављања равнотеже даље растварање метала зауставило – електрода би се поларизовала. Поларизација ограничава проток струје кроз галвански елемент и тиме смањује брзину корозије. Деполизатор може бити било друга електрода проводно спојена са првом електродом, или кисеоник који уклања водоник са површине метала.

При правој електрохемијској корозији, на површини метала се одвијају две посебне, локално одвојене реакције:

1. Анодна – доводи до оксидације метала (дисипације електрона)

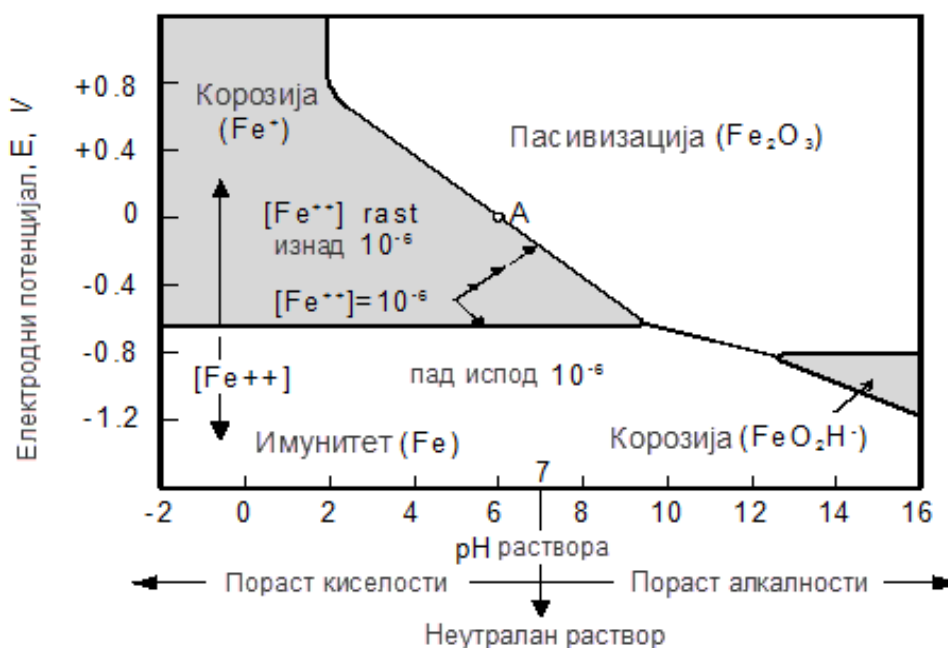
$$M \rightarrow M^{+n} + n \cdot e^-$$
2. Катодна – доводи до редукције (примања електрона) и тиме поремећаја равнотеже успостављене на аноди $M^{+n} + n \cdot e^- \rightarrow M$

Ако се концентрација јона у раствору смањи испод равнотежне вредности, нови јони теже да пређу у раствор и сходно томе електродни потенцијал се мења према релацији:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log c [2]$$

где је: c – концентрација металних јона у mol/l , а n – валентност јона ($n = 2$ за гвожђе и већину метала, Табела 1.).

Корозиони процеси зависе не само од врсте метала већ и од средине у којој се тај метал налази. Утицај корозионог медијума (кисели, неутрални, алкални водени раствори), приказује се Пубексовим дијаграмом $E-pH^1$ (Слика 6.). Ту се разликују три области: **корозиона**, **имуна на корозију**, **пасивизирана**. Раствори се квалификују према pH вредности тако што $pH = 7$ одговара неутралном раствору, $pH = 0-7$ киселом раствору и $pH = 7-14$ алкалном раствору. Дијаграм на слици 6. показује да корозија гвожђа углавном настаје у киселим срединама. Прецизније за $pH > 13$ и електродни потенцијал нижи од $-0.8 V$ може настати и друга зона корозије.



Слика 6. Пурбексов дијаграм – домени корозионих својстава (симбол $[Fe^{++}]$ представља равнотежну концентрацију у mol/l раствора) [2]

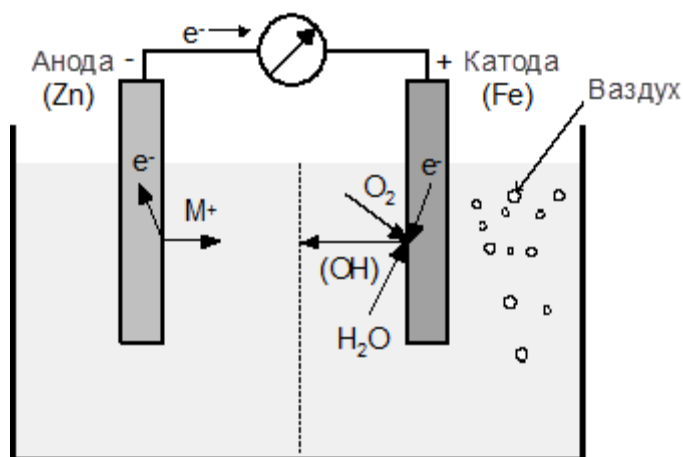
Ако се природни електродни потенцијал погодном модификује помоћу спољашњег електричног извора, могуће је превести гвоздени узорак у област означену као "имунитет". Промена од корозионих услова до имунитета није тако оштра, али је усвојено да она настаје при $E = -0.62 V$. До тога се дошло узимајући у обзир веома малу равнотежну концентрацију јона Fe^{++} ($c = 10^{-6} mol/l$), када готово и нема корозије. Уношењем c у горњу једначину добија се:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-6} = -0.44 + 0.0295(-6) = -0.62 V [2]$$

То значи да електродни потенцијал од -0.62 V или још негативнији чини гвожђе имуним према корозији. Овај је феномен основа за **катодну заштиту**.

На дијаграму Е-рН (Слика 6.) такође је приказана и друга зона корозије (у десном делу дијаграма) која настаје у алкалним растворима, а позната је као **каустична крстост** на повишеним температурама. У циљу спречавања те крстости потребно је корозиони медијум, нпр. воду за парне котлове тратирати са NaOH да се остане у сигурној зони којој одговара $\text{pH} = 10\text{-}13$. Међутим, у околини закивака, прслина и сл., алкалије се могу концентрисати, што у неравномерну расподелу напона на наведеним местима може довести до убрзавања корозије. Додатна компликација настаје због разлагања продуката корозије Na_2FeO_2 (ако NaOH коришћен за третирање примарне – котловске воде) и регенерације NaOH уз ослобађање насцентног водоника. Он може бити апсорбован у челик и изазвати тзв. **водоничну крстост**.

У комбинацији два електронегативна елемента нпр. Fe и Zn, елемент са негативнијим стандардним потенцијалом (Zn) постаје анода, а гвожђе катода (Слика 7.). То значи да ће у галванском пару Fe-Zn, цинк бити анода и да ће се растварати, јер је више негативан од гвожђа.



Слика 7. Шема корозионог елемента са кисеоничком деполаризацијом према једначини $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4(\text{OH})^-$ [2]

Електрохемијска корозија настаје стварање галванских елемената између два различито проводљива метала, који се налазе у електролиту. Даље, корозија настаје дејством концентрационих галванских елемената, тј. истих метала загњурених у различито концентроване електролитичке растворе. Код хетерогених материјала могу се појавити микро галвански спрегови између фаза са различитим потенцијалима, генерисаним деловањем укључака, уваљених нечистоћа и појавом корозивних продуката. Разлика електродних потенцијала може да се појави и због локалне разлике у температури електролита.

Као што је било наведено, метали са негативним стандардним потенцијалом би требало да кородирају интензивније него метали са мањим негативним, односно позитивним стандардним потенцијалом. Међутим, уочено је да та претпоставка понекад не одговара ономе што се догађа у стварности. Тако, нпр. алуминијум, који има негативнији стандардни потенцијал него гвожђе (Табела 1.) кородира мање интензивно, због тога што се при корозији у оксидационим срединама алуминијум покрива танком превлаком оксида Al_2O_3 . Он је продукт електрохемијске реакције и штити метал од даље корозије – пасивизира га. Потенцијал пасивизираниог метала се помера ка електропозитивнијим вредностима.

До сличне ситуације долази код хрома и хромових челика изложени електрохемијској корозији. Слика 8. показије зависност стандардног потенцијала хромових челика у садржају хрома, у раствору феро-сулфида, у присуству ваздуха. Са слике је јасно да при садржају хрома од 12% челици прелазе у пасивно стање (постижу позитивнији потенцијал него водоникова електрода) и не кородирају. Промена стандардног потенцијала овде није континуална, потенцијал се при садржају 12% Cr мења скоковито. Пасивност ових челика настаје због површинских оксида хрома и растварања Cr у гвожђу. Супротно томе, редукциони агенси нарушавају пасивност и изазивају активну корозију (HCl, загрејана H_2SO_4). Пасивност нарушавају и раствори са приличним оксидационим капацитетом (топла концентрована HNO_3).



Слика 8. Зависност стандардног потенцијала хромових челика од садржаја Cr у феро-сулфиду [2]

Прелазак метала у пасивно стање не мора настати само таложењем корозивних продуката, већ се може то стање створити и вештачки нпр. спољашњим извором електричне струје. То значи да се променом електродног потенцијала аноде, може смањити јачина корозионе струје, а тиме и брзина корозије.

2.1.3. Брзина корозије

Брзина корозије је у суштини сразмерна брзини провођења електричне струје или корозионе струје при деловању електродног потенцијала. Уместо стварног електродног потенцијала галванског пара, може се за грубу процесну корозионе склоности узети алгебарска разлика стандардних потенцијала спрегнутих метала. Тако се за галвански пар Cu-Fe добија:

$$E_{Cu}^0 - E_{Fe}^0 = 0.337 - 0.44 = 0.777 \text{ V} [2]$$

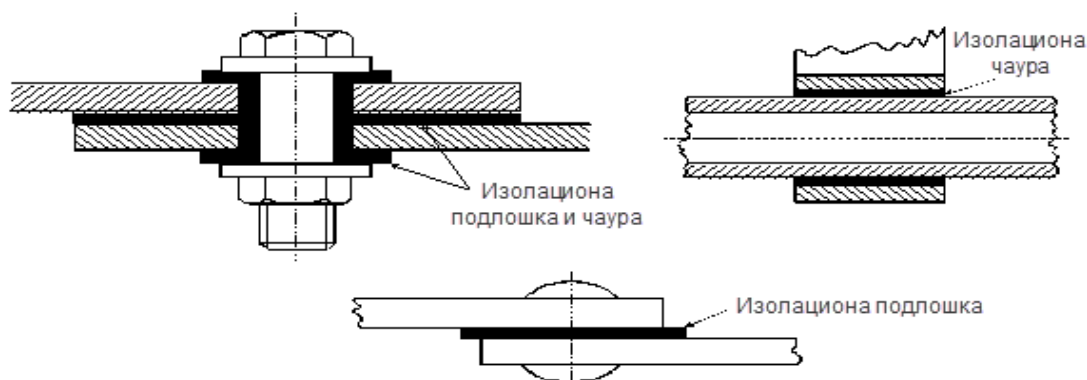
Струјном колу у том галванском пару (Слика 2.) припадају:

- Анодна (корозиона) реакција на гвожђу
- Кретање електрона од гвожђа ка бакру
- Катодна реакција на бакру (пријем електрона)
- Јонска струја Fe^{++} и $(OH)^-$ у воденом раствору

Струја корозије може се израчунати по Омовом закону:

$$I = \frac{E_K - E_A}{R_M + R_{el}} [2]$$

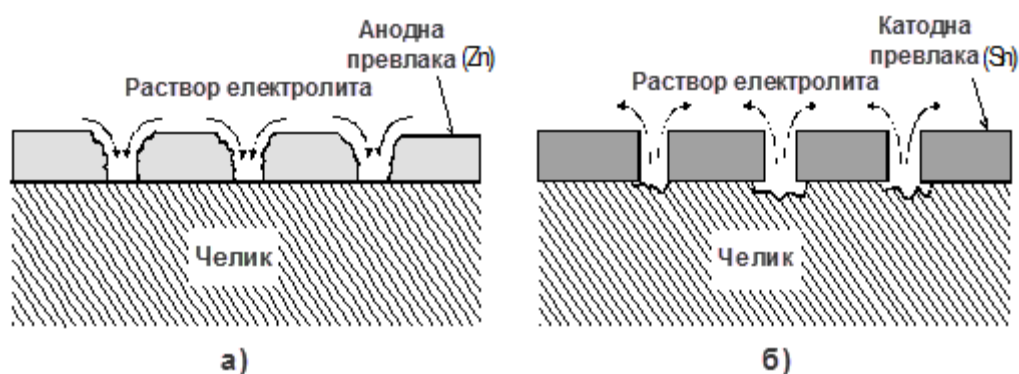
где су: E_K , E_A – електродни потенцијали аноде и катоде, R_M – омски отпор метала (Fe, Zn) и R_{el} – електрохемијски отпор електролита. При порасту отпора R_{el} , R_M и смањење разлика ($E_K - E_A$) опадаће јачина струје, а тиме и брзина корозије. Омски отпор метала не може се повећати, а може контактни отпор путем електричне изолације додирних површина спрегнутих метала (Слика 9.). Такође, отпор R_{el} расте при снижењу концентрације киселина, база или соли у раствору. Ипак за смањење брзине корозије од највећег значаја позенцијални чланови у једначини за израчунавање корозије по Омовом закону. Најпре треба истаћи да се упоређивањем електродних потенцијала два метала може проценити који ће од њих да кородира. У спрези гвожђе- бакар јасно је да Fe – анода и да ће гвожђе стога бити кородирајући члан у том пару док ће у пару Fe-Zn, гвожђе бити штићен, а цинк жртвован метал.



Слика 9. Електрична изолација различитих метала ради смањења брзине корозије [2]

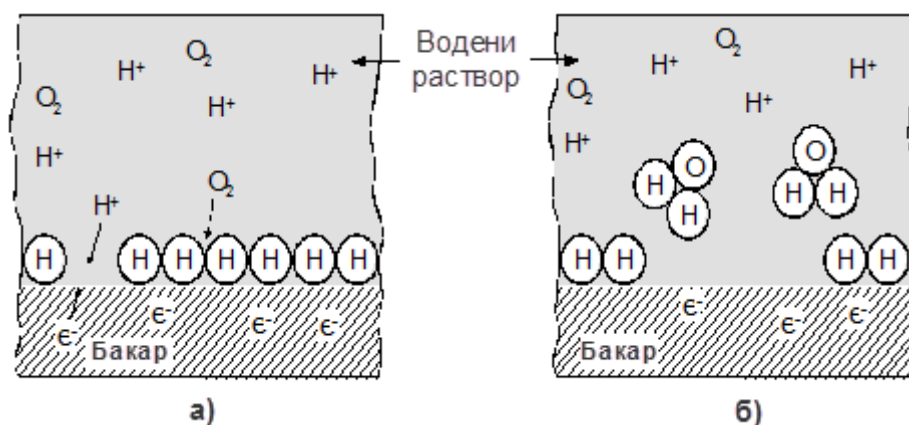
Утицај превлака, поларизације и деполаризације метала на брзину корозије

Индустријски процес галванизације, којим се челик прекрива танким слојем цинка, заснива се на разлици стандардних потенцијала гвожђа и цинка. Цинкане превлаке, или уопште превлаке од метала мање племенитих од гвожђа (Zn, Cd) зову се **анодне превлаке** и оне штите челик као механички тако и хемијски (Слика 10а). Превлаке од метала племенитијих од гвожђа (Cu, Ni, Cr, Pb, Sn, Ag) – **катодне превлаке** штите челик једино механички и ефикасне су само када су компактне (Слика 10б).



Слика 10. Шема протицања струје кроз оштећења: а) цинкане (анодне) превлаке, калајне (катодне) превлаке [2]

Посматрајући разлику ($E_K - E_A$) (једначина за израчунавање струје корозије по Омовом закону) може се закључити да се променом граничне површине катоде или аноде може смањити њихова потенцијална разлика далеко испод равнотежне вредности. То се постиже **поларизацијом**, тј. акумулацијом продуката анодне или катодне реакције у близини одговарајуће електроде или формирањем заштитног слоја на површини електроде. Другим речима, брзина корозије смањује се, како катодном тако и анодном поларизацијом или комбинацијом обе. Тако нпр. слој водоника ($H^+ + e = H$) може прекрити површину катоде (Слика 11а) чиме је поларизује и спречава даљу реакцију. Међутим, у довољном киселом раствору ($pH < 4$), атоми водоника образују H_2 , гас који напушта површину катоде или се у реакцији укључује и кисеоник (Слика 11б), који са површине раствора доспева на катоду ($1/2O_2 + 2H = H_2O$). Формирањем H_2 и H_2O разбија се заштитни слој водоника, настаје **деполаризација**, што значи да више нема водоничног заштитног слоја. Због тога брзина корозије гвожђа зависи од киселости електролита и од брзине којом кисеоник дифундује ка катоди, која је сразмерна обогаћивању електролита ваздухом (аерација).

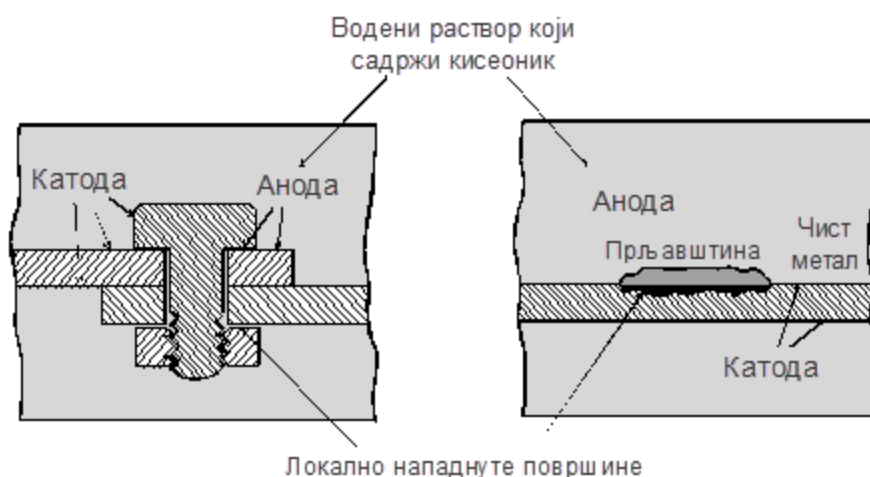


Слика 11. Приказ две важне катодне реакције: а) катодна поларизација настала неутралисањем јона H^+ и образовањем слоја атома водоника, б) одстрањивање атома водоника са површине катоде, помоћу раствореног кисеоника (деполаризација) [2]

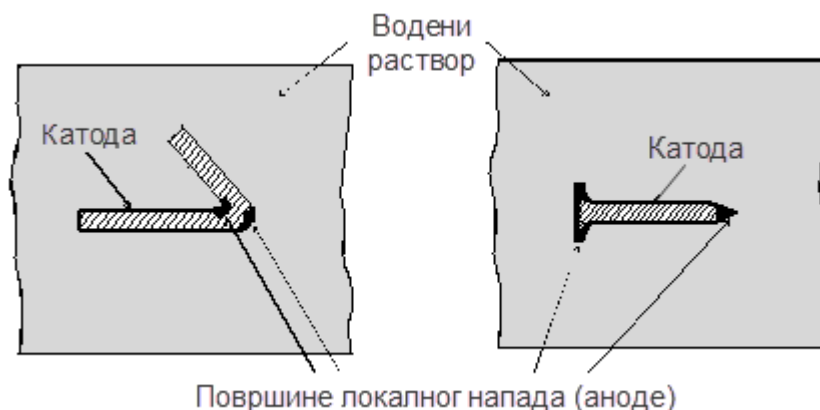
До сада је разматрана брзина корозије у паровима различитих метала, кад су потпуно одвојене анодна и катодна реакција. У суштини је механизам корозије сличан и када је само један метал укључен у корозиони процес. Тпм приликом анода и катода се стварају на појединим деловима истог метала, па ће стандардни потенцијал бити:

$$E_H^0 - E_{Fe}^0 = 0.00 - (-0.44) = 0.44 \text{ V} [2]$$

Ствара се безброј микроскопских анодних и катодних површина, које се непрекидно померају, те неће бити катодно заштићених површина, већ ће настати равномерна корозија. Ипак се у неким случајевима локализују анодне и катодне зоне те настаје локална корозија (Слика 12.).



Слика 12. Примери локализоване корозије због различите аерације: а) анодне површине [2]



Слика 13. Локалне аноде створене прерадом на хладно: а) на месту савијања, б) на врху и глави ексера [2]

Катодне и анодне површине могу се формирати и због нехомогености метала или легуре, као последица прераде на хладно (Слика 13.).

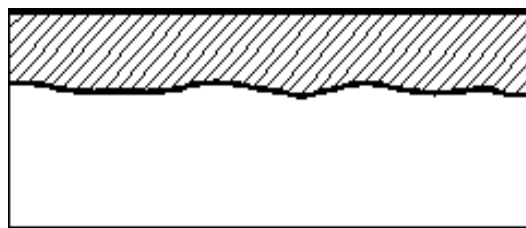
Други аспект електрохемијских особина неких легура је њихов прелазак у **пасивно стање** под утицајем кисеоника или оксидационе средине, тако да постају мање подложни корозији него у нормалном или “активном стању”. Ова врста пасивизације приписује се стварању танког, невидљивог добро налеглог оксидног филм на површини метала, чиме електродни потенцијал од негативног постаје позитиван (0.5-2 V). Од метала најлакше се пасивизирају Cr и Al, с тим што је код алуминијума понекад потребно и вештачко повећање дебљине оксидног слоја Al_2O_3 – елоксирање. Пасивност метала је релативан појам, будући да метал може бити пасиван у једним условима, а да брзо кородира у другим условима.

2.1.4. Врсте електрохемијске корозије

Врсте електрохемијске корозије су:

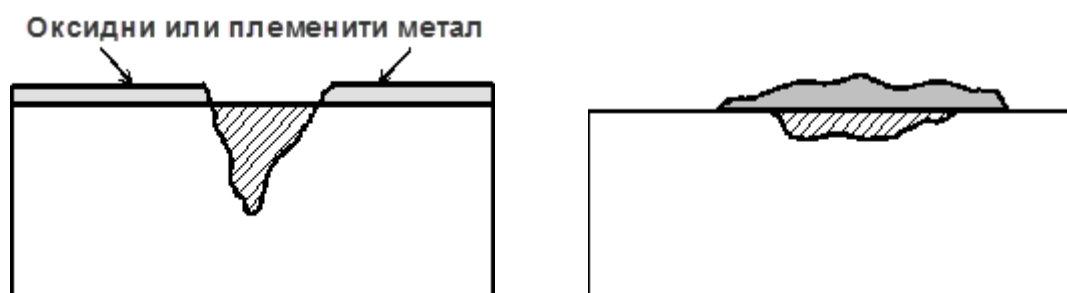
- Равномерна
- Неравномерна
- Питинг
- Међукристална
- Селективна
- Напонска
- Заморна
- У зазорима
- Испод страних материја

Равномерна корозија се карактерише готово уједначеним губитком метала по целој површини изложеној корозији (Слика 14.).



Слика 14. Равномерна корозија [2]

Неравномерна корозија настаје када материјал бива нападан само на одређеним местима (Слика 15.).



Слика 15. Неравномерна корозија [2]

Питинг корозија (Слика 16.) углавном настаје код метала који имају заштитну превлаку, ако се превлака оштети настају јамице којих може бити више на површини изложеној корозији.



Слика 16. Питинг корозија [2]

Међукристална корозија (Слика 17.) настаје због различите осетљивости граница зрна и самих зрна на корозиони медијум. Типичан пример је аустенитни нерђајући челик на чијим се границама зрна, при загревању од 480 до 760°C, излучују карбид хрома. Због тога границе зрна постају анодне, тј. растварају се у електролиту. То се најчешће догађа при заваривању нерђајућег челика у зони око шави (Слика 18.). Код једноставних конструкција, које се могу подвргнути накнадној термичкој обради (жарења на 900°C и хлађење у води, одмах после заваривања), карбиди хрома се растварају, хром се враћа у чврст раствор и тиме успоставља корозиону отпорност. Међутим ако су те конструкције одвише велике да би се термички обрађивале или су у раду изложене температурама од 480 до 760°C, онда је потребно бирати специјалне

нерђајуће челике. То су челици са веома ниским садржајем угљеника (око 0,03%, тзв. безугљенични челици) или јефтинији челици са 0.08% угљеника стабилизовани са титаном или ниобијумом. Ови елементи имају највећи афинитет према угљенику, тако да спречавају образовање карбида хрома.



Слика 17. Међукристална корозија [2]

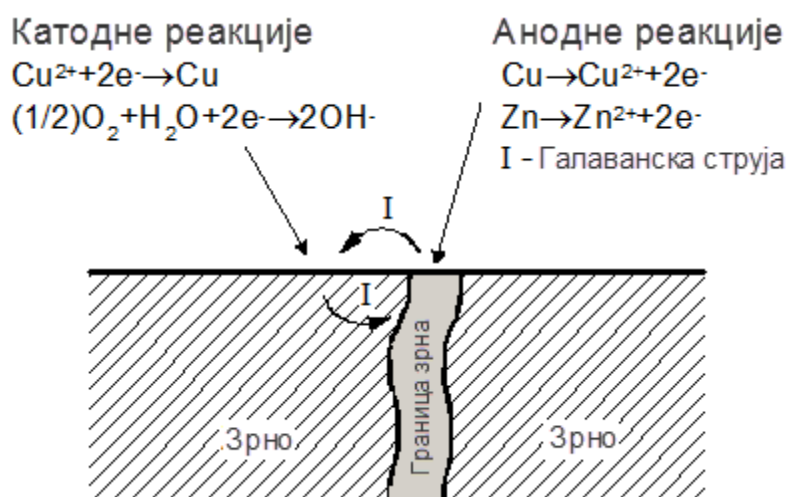


Слика 18. Међукристална корозија завареног нестабилизованог нерђајућег челика у корозионом медијуму [2]

Селективна корозија (Слика 19.) напада једну фазу у двофазним легурама, или само један, или само један мање племенити метал у једнофазним легурама типа чврстог раствора. Најпознатији пример селективне корозије је губитак цинка у месингу са више од 15% цинка (Слика 20.). Племенитији метал (Cu) остаје непромењен, а корозиони процес се одвија у галванском пару у коме је бакар катода, а легура анода. Пошто цинк одлази у електролит у легури остаје сунђераст бакар знатно лошијих механичких особина. Спречавање губитка цинка постиже се додавањем инхибитора: арсена, антимона или фосфора у износу од неколико десетих делова процената. Губитак цинка настаје и при заваривању месинга, што се спречава применом оксидишућег ацетиленског пламена (са вишком кисеоника).

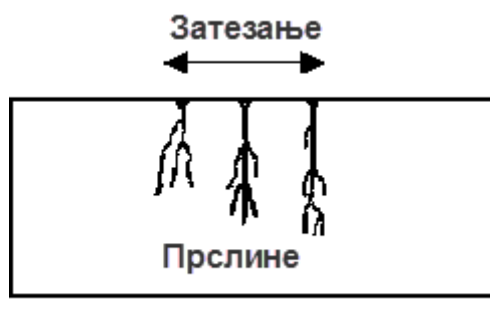


Слика 19. Селективна корозија [2]



Слика 20. Шематски приказ процес селективне корозије [2]

Напонска корозија (Слика 21.) настаје при истом деловању затезућег статичког напона (спољашњег или унутрашњег) и локалне корозије. Ова се корозија може успорити ако се у површинским слојевима индукују напони притиска (бомбардовањем челичним куглицама и сл.). Код чистих метала напонска корозија се готово не јавља (изузетак је чист метал у раствору своје соли) већ углавном код двофазних или вишефазних легура. Понекад је ова врста корозије везана за присуство интерметалних једињења на границама металних зрна где се могу образовати локални галвански микропарови.



Слика 21. Напонска корозија [2]

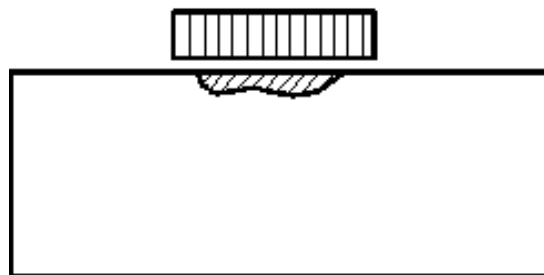
Напонска корозија код угљеничних челика настаје у јаким алкалним растворима (каустична кртост), код аустенитних челика, легура Al и Mg у присуство јона хлора и код месинга под утицајем трагова амонијака издвојеног нпр. из пластичних маса и лакова који садрже амино-групу (NH_2). Унутрашњи напони настали прерадом месинга деформисањем на хладно изазивају тзв. **сезонско прскање**, које настаје у периодима велике влажности, а подсећа на сезонско пуцање сировог дрвета при великим мразевима.

Заморна корозија (Слика 22.) настаје комбинованим дејством корозивног медијума цикличног напона. Отпорност метала процењује се на основу односа корозине заморне јачине у сланој води и нормалне заморне јачине. Зај однос једнак је 0.2 за угљеничне челике, 0.5 за нерђајуће челике и 1 за бакар. Овде треба поменити и **ерозиону корозију** која настаје при транспорту флуида цевима. Посебно су ерозији изложена колена и рачве у којима се мења правац протока флуида.



Слика 22. Заморна корозија [2]

Корозија у зазорима (Слика 23.) напада метал у уским зазорима који постоје код многих склопова различитих метала или неметала (Слика 24.).

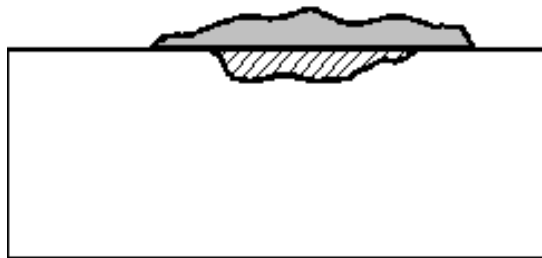


Слика 23. Корозија у зазорима [2]

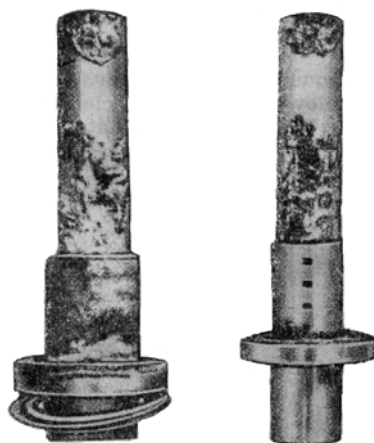


Слика 24. Корозија завртња и пластифициране навртке у морској води [2]

Корозија испод страних материја (Слика 25.) настаје на деловима метала прекривеним опалим лишћем, папиром, песком, тј. на оним местима где је отежан приступ кисеоника (Слика 26.). Изгледа парадоксално да корозија управо настаје на површинама релативно најбоље заштићеним од медијума који је изазива, то значи воденог раствора засићеног кисеоником.



Слика 25. Корозија испод страних материја [2]

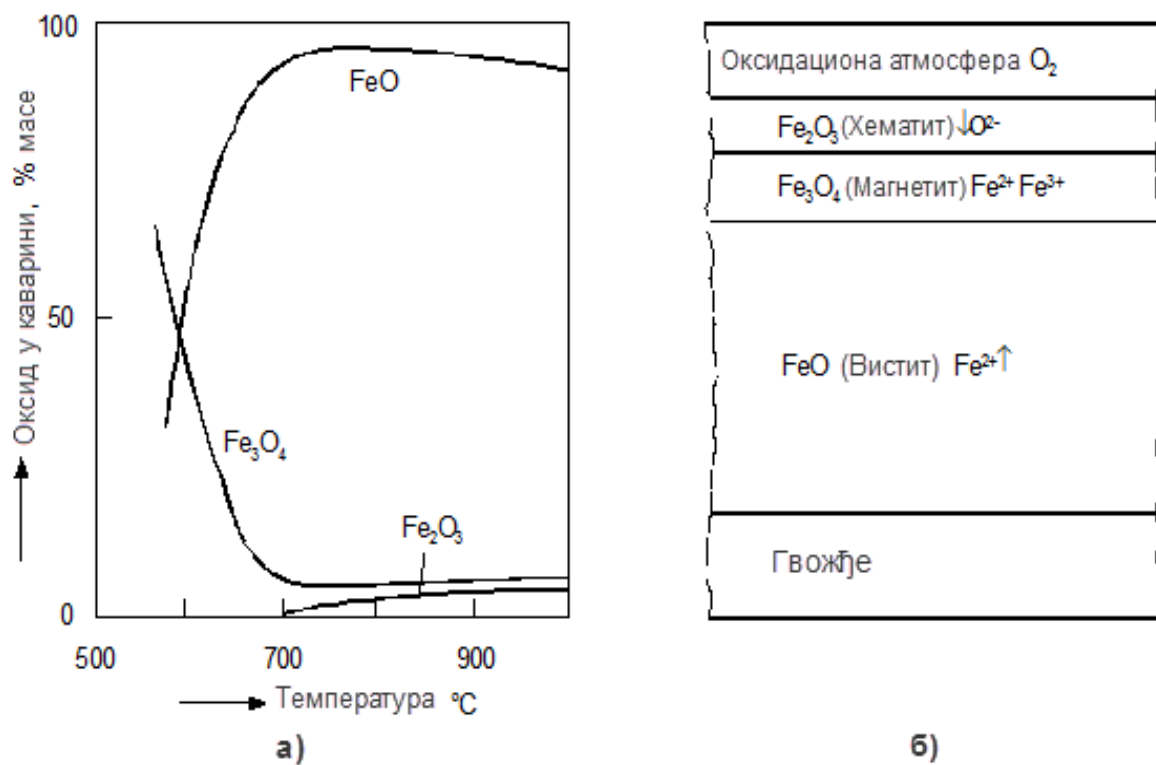


Слика 26. Корозија испод нечистоћа на сворњаку од нерђајућег челика [2]

2.2. Хемијска корозија метала

До хемијске корозије долази при реакцији метала са кисеоником и сувим гасовима на повишеним температурама. Тако настали оксиди могу бити нестабилни, као код злата, па оксидација не настаје, или испарљиви, као код молибдена, где се оксидација одвија константном брзином. На површини неких метала формира се само једна врста оксида, као нпр. код алуминијума и титана, док се код гвожђа уочавају три различита оксида. Оксидни површински слојеви веома малих дебљина (до 300 nm) на собној температури, а код челика у температурском опсегу 230-320⁰С, тако што најпре настају оксиди светло-сламасте боје, а потом тамно-плаве. Оксидни слој може бити заштитни и незаштитни у зависности од тога да ли потпуно прекрива површину (нпр. Al, Ti) или је порозан.

Спољашњи фактори који утичу на хемијску корозију односе се на гасове који изазивају корозију, пре свега на њихову температуру и састав, а у мањој мери и притисак.



Слика 27. Састав оксидног слоја на гвожђу а) У зависности од температуре, б) У зависности од удаљености од површине при температури вишој од 700°C (смер прелаза јона означен је стрелицама) [2]

Температура утиче на стабилност неких оксида. Ако превлаку образују више оксида, њихов релативни удео зависи од температуре. Као пример је на слици 27а. дат састав оксидационе превлаке на гвожђу у зависности од температуре. За температуре изнад 570°C, на слици 27б., приказани су поједини слојеви превлаке у зависности од удаљења од површине. Уочава се да изнад 570°C изразито расте удео FeO на рачун Fe₃O₄; због познате чињенице да јони кисеоника (O²⁻) и гвожђа (Fe²⁺) брже дифундују кроз FeO него кроз Fe₃O₄, (FeO има већи број грешака кристалне решетке) долази од убрзавања корозије. Пошто дебљина танке оксидне превлаке Fe₃O₄ опада са порастом температуре то се оксидација гвожђа изнад 570°C знатно убрзава. Због тога нискоугљенични челици не могу бити употребљени за дужи рад при температурама изнад 570°C.

Притисак има незнатан утицај на дебљину превлаке када је реч о атмосферским условима. Ако парцијални притисак падне испод притиска разлагања неког од оксида настаје појава супротна оксидацији – деоксидација.

Састав корозионе средине знатно утиче на ток корозије. Промену утицаја средине може изазвати и веома мала промена концентрације њених компонената.

Нпр. сребро, које не кородира на ваздуху ни на високим температурама, кородира брзо у средини која садржи H_2S или SO_2 . Исто тако Ni и Cu , иначе веома отпорни метали на оксидацију, нападани су у тој средини. Овим једињењима (H_2S и SO_2) одолевају легуре алуминијума, молибдена и волфрама.

Поред оксидационе средине корозију могу изазвати и редукујући гасови. Најважнији корозиони редукујући гас јесте водоник. Као пример је даље наведено деловање водоника на челик које је двојне природе:

- *Водонична корозија* – изазвана је реакцијом водоника са угљеником и стварањем метана који нема могућност дифузије. Зато се нагомилава на местима настајања и ствара високе напоне које доводе до појаве прлина. Неповољан је и пад садржаја угљеника због везивања у метан (CH_4). При овој врсти корозије нема продуката површинске корозије.
- *Водонична кртост* – изазвана је присуством раствореног водоника у челику. Код угљеничних челика водонична кртост често има привремен карактер јер настаје по истеку неколико дана због дифундовања водоника из челика. Споро жарење убрзава тај процес. Супротно томе, водонична кртост код легираних челика има трајан карактер.

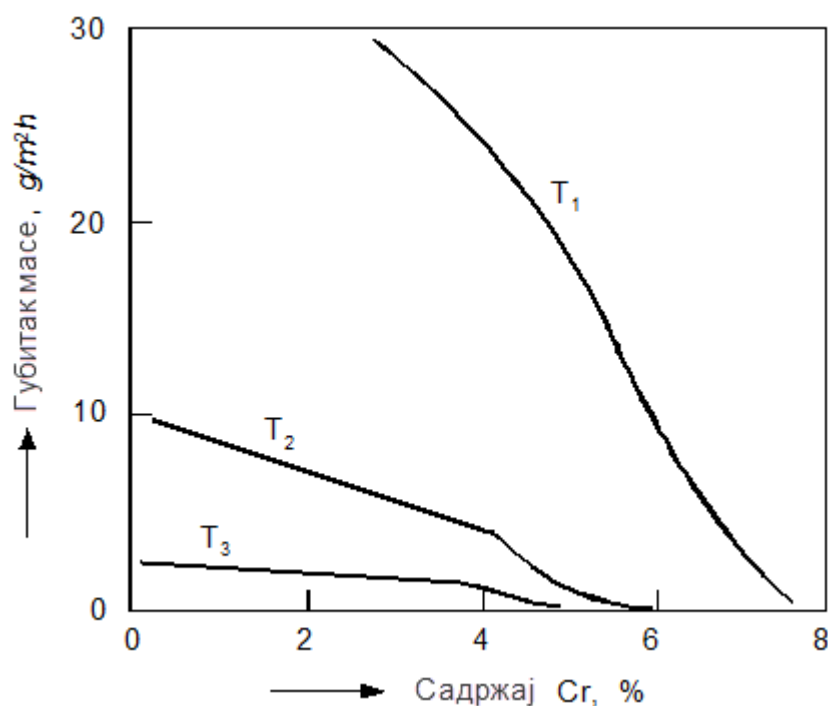
Порозност оксидних слојева битно утиче на даљи процес корозије. Компактни слој спречава директан приступ корозионог медијума у метал. До контакта метала са корозионом средином тада може доћи само дифузијом кроз оксидациони слој, па је даља корозија тиме умањена – слој има заштитни карактер. Слабо спајање слоја, порозност или слој који се љушти, умањују заштиту метала.

Добро спајање оксидационог слоја не значи да је обезбеђена трајна заштита. На то још утиче и читав низ унутрашњих и спољашњих фактора, зависних од особина оксидних слојева и оксидисаног метала. Међу унутрашње чиниоце, који директно утичу на оксидационе слојеве, могу се убројити:

- *Физичке особине оксидних слојева* – заштитне особине слоја зависе од његових дифузионих карактеристика, и то како од могућности преноса јона (дифузије металних катјона у правцу од метала и анјона кисеоника у правцу ка металу) (Слика 27б.) тако и преноса електрона. Са гледишта заштите против корозије значајан је што виши омски отпор слоја. Прионљивост слоја је функција специфичне запремине, пластичности, термичке проводности и термичког ширења оксида који образују превлаку. Најбољу заштиту имају оксиди чија је специфична запремина незнатно већа од специфичне запремине основног метала.
- *Стабилност продуката корозије* – стабилност неких оксида мења се са температуром. Нпр. код молибдена, при температурама изнад 550°C почиње испаравање оксида MoO_3 , те престаје његова заштитна улога.
- *Састав оксидних слојева* – превлака може бити образована од једног оксида (нпр. Al_2O_3 , TiO_2) или више оксида (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) са различитим особинама. Релативни удео оксида је тада функција температуре. Може се појавити и течна еутектика, која кваси метал и тиме убрзава оксидацију (нпр. у челичној комори за сагоревање нафте, оксиди Fe образују еутектику са V_2O_5 , која има температуре топљења испод 600°C).

Међу унутрашње чиниоце, који се односе на оксидисани метал, могу се пре свега убројити:

- *Хемијски састав легуре* – помоћу одговарајућих додатака може се утицати на брзину дифузионих процеса (Слика 28.), а тиме и на брзину корозије. Низак садржај додатака утиче на дифузионе особине оксидних слојева основног метала; при већим садржајима образују се комплексни оксиди (спинели), или посебни оксиди примеса. Начин деловања појединих примеса није подударан. Као пример је у Табели 2. дат механизам деловања најважнијих легирајућих елемената код ватроотпорних челика.
- *Структура легуре* – повољнија је од хомогена структура која се може добити одговарајућом термичком обрадом. Негативним се показало присуство неметалних укључака, нарочито потповршинских, који доприносе локалној оксидацији, односно одвијању анодних процеса.
- *Стање површине метала* – полирана површина је отпорнија.
- *Процеси унутар метала* – на повишеним температурама при одрђеним условима долази до унутрашње оксидације, при чему испод превлаке настаје оксид који разара превлаку, а количина оксида легирајућих елемената са временом расте параболички.



Слика 28. Утицај температуре на брзину хемијске корозије хромног челика са 0.15% C и Si ($T_1 > T_2 > T_3$) [2]

Табела 2. Механизам деловања главних легирајућих елемената у ватроотпорним челицима [2].

Елемент	Деловање
Cr	Мање је племенитији него Fe, али лако прелази у пасивно стање. Има предност што при оксидацији ствара заштитни слој, који не садржи готово никакве ваканције, спречава дифузију и тако кочи даљу корозију. Створени слој има заштитни карактер само при довољно високом садржају хрома, који мора бити већи за више радне температуре (Слика 28.).
Ni	Племенитији је од Fe. У површинским слојевима зато првенствено оксидише Fe. Тиме испод танког оксидног слоја расте релативна концентрација Ni, која снижава активност Fe и кочи тако даљу корозију. Знатни учинак никла јавља се при садржају који доводи до појаве аустенитне структуре. Не повећава отпорност челика у HNO_3 , али повећава H_2SO_4 и већини органских сила.
Si	Има већи афинитет према кисеонику него гвожђу. Стога на површини површини настају једињења SiO_2 , FeO-SiO_2 која стварају заштитни слој између метала и корозионе средине (садржај Si у овим челицима је максимално 2,5%).
Al	Слично као и Si има висок афинитет према кисеонику. Заштитни међуслој овде образују једињења Al_2O_3 , $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$; Al делује и на високим температурама где γ – форма Al_2O_3 прелази (при 1000°C) у стабилну α – форму – корунд.

2.2.1. Критеријуми за појаву хемијске корозије метала

На основу промене слободне енергије образовања продуката корозије, притиска разлагања и константи равнотеже гасова могуће је предвидети појаву корозије.

У свим случајевима стварања продуката корозије у којима је промена слободне енергије реакције мања од нуле, корозиони процес ће тећи сам од себе. У Табели 3. дати су примери промене слободне енергије стварања оксида Fe, Cu и Al.

Табела 3. Примери промене слободне енергије стварања оксида Fe, Cu, Al [3].

Метал	Оксид	Температурни интервал (K)	Промена слободне енергије (KJ/mol)
Гвожђе	FeO	298,16-1650	-265+15,47T
	Fe_3O_4	298,16-900	-11116+76,81T
	Fe_2O_3	298,16-950	-821+63,38T
Бакар	Cu_2O	298,16-1357	-166+16,15T
	CuO	298,16-1357	-155+20,48T
Алуминијум	Al_2O_3	298,16-937,7	-1678+74,71T

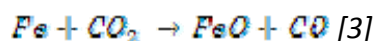
Из табеле се види да су промене слободне енергије стварања поменутих оксида мање од нуле па ће према томе корозиони процес тећи спонтано. Једноставнији поступак за оцену појаве корозије је преко притиска разлагања једињења који настају у реакцији метала и гаса. Корозија ће се одвијати само у случају када 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 4. Притисци разлагања оксида Cu, Fe и Zn [3].

Температуре (°K)	Притисци разлагања оксида (N/cm ²)		
	$2Cu_2O \rightarrow 4Cu + O_2$ $2FeO \rightarrow 2Fe + O_2$ $2ZnO \rightarrow 2Zn + O_2$		
500	$0,56 \times 10^{-29}$		$1,3 \times 10^{-67}$
600	$8,0 \times 10^{-23}$	$5,1 \times 10^{-41}$	$4,6 \times 10^{-55}$
800	$3,7 \times 10^{-15}$	$9,1 \times 10^{-29}$	$2,4 \times 10^{-39}$
1000	$1,5 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-21}$	$7,1 \times 10^{-30}$
1200	$2,0 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-18}$	$1,5 \times 10^{-23}$
1400	$3,6 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-13}$	$5,4 \times 10^{-19}$
1600	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-15}$
1800	$3,8 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-8}$	$6,8 \times 10^{-13}$
2000	4,4	$1,6 \times 10^{-6}$	$9,5 \times 10^{-11}$

Из табеле се види да ће се бакар оксидисати са кисеоником из ваздуха на температурама нижим од 2000°C јер 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 Zn и Fe постоји на свим наведеним температурама али је при вишим температурама знатно мања.

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. Константна равнотеже за горњи процес на 900°C је:

$$K_{(OKC)} = \frac{(P_{CO})}{(P_{CO_2})} = 2,2 \quad [3]$$

Ако је однос парцијалних притисака угљенмоноксида и угљендиоксида $\frac{(P_{CO})}{(P_{CO_2})} = 2,2$ гвожђе се неће оксидати.

2.2.2. Стварање превлаке на површини метала

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 образују се порозна превлака, чије образовање тече линеарно у зависности од времена.

Једначина којом се показује повећање дебљине порозних превлака зависно од времена гласи:

$$Y = Kt + A [3]$$

где је:

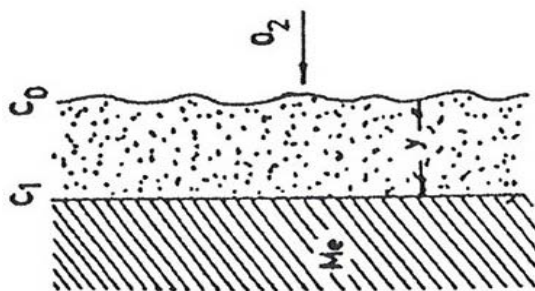
- Y – дебљина превлаке
- K – константа образовања превлаке
- t – време образовања превлаке
- A – интеграциона константа

Из једначине се види да се превлака не образује тренутно. Превлака која се љушти и отпада са површине метала одмах по стварању, образује се по закону линеарности.

У случају образовања непорозних превлака на површини метала процес корозије тече са повећањем дебљине превлаке све спорије због отежане дифузије агенса корозије кроз превлаку.

Уколико је концентрација агенса корозије C_p на унутрашњости површине превлаке (Слика 29.) једнака нули, образовање превлаке тече по једначини параболе:

$$y^2 = Kt + A [3]$$



Слика 29. Унутрашњост површине превлаке [3]

По закону параболе образују се оксидне превлаке на површини волфрама, бакра, гвожђа и никла; халогенидне превлаке на сребру настају на исти начин.

При извесној вредности концентрације агенса корозије C_1 на унутрашњој површини превлаке, њено образовање приказује једначина сложене параболе:

$$\frac{y^2}{K_D} + \frac{2y}{K_R} = 2C_0t \quad [3]$$

где је:

K_D – коефицијент дифузије

K_R – константа брзине хемијске корозије

Једначина је општа пошто се помоћу ње објашњава пбразовање превлаке по правој и по параболи.

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

$$y = Cn(kt) \quad [3]$$

Оксидација алуминијума и цинка у температурском интервалу од 25 до 225⁰С 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. Заштитне особине превлаке

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

На основу односа запремине продуката корозије и запремине материје од које се у процесу корозије образује превлака, оцењује се степен непорозности превлаке.

Овај однос запремине, дат је изразом:

$$\frac{V_0}{V_M} = \frac{M \cdot dm}{n \cdot D_0 \cdot A} \quad [3]$$

где је:

V_0 – запремина превлаке

V_M – запремина материје која кородира

M – молекулска тежина продуката корозије

D_0 – специфична тежина продуката корозије

n – број атома материје који улазе у производ корозије

A – атомска тежина масе која кородира

dm – специфична тежина материје која подлеже корозији

Оријентација о заштитним својствима превлаке добија се из величине односа запремина $\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{вр}}}$. 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 (Табела 5.) закључује се да поред осталих, оксиди алуминијума, цинка, гвожђа и хрома, могу да заштите метал од даље корозије, пошто је $\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} > 1$. 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.

Табела 5. Однос запремине оксида метала који настаје у процесу корозије према запремини метала [3].

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

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 превлака има пак извесна заштитна својства ако је $1 < \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{вр}}} < 2,5 - 3$.

При односу запремина продуката корозије и материје која кородира, већем од три, образована превлака не поседује заштитна својства као што је случај са оксидном превлаком на волфраму ($\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{вр}}} = 3,35$). 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.

3. Заштита машинских конструкција од корозије

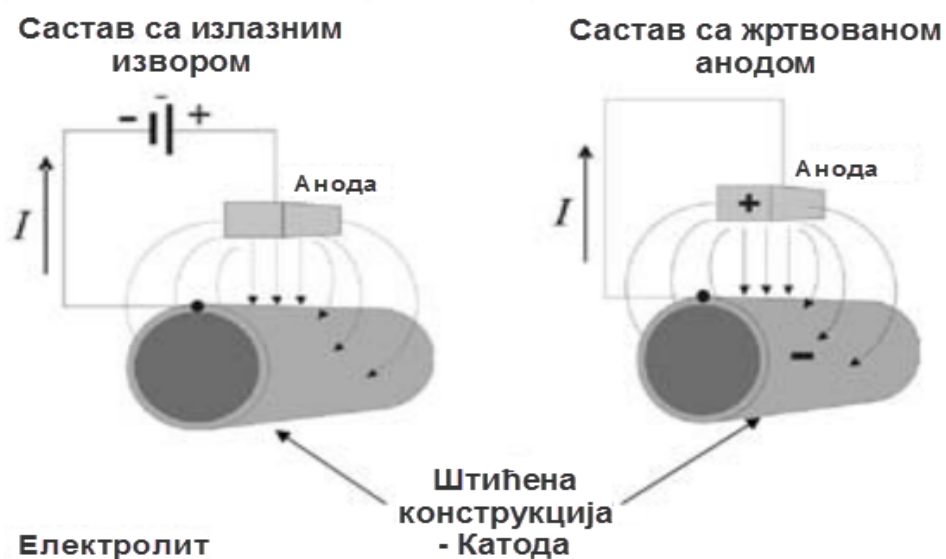
Електрохемијске методе заштите

Методe се темеље на томе да се метал одржава или у пасивном стању (у подручју потенцијала пасивације) или у имуну стању (при потенцијалима нижим од стационараних) када не кородира. Електрохемијске методе заштите се употребљавају као антикорозивна заштита челичних конструкција првенствено у конструкцијама које су укопане и уроњене (цевоводи, бродови, лучка постројења, резервоари, кондензатори, измењивачи топлоте и др.). Зависно о начину поларизације електрохемијска заштита може бити **катодна и анодна**.

3.1. Катодна заштита

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

- Катодна заштита у којој је заштићен предмет катодно поларизан деловањем излазног извора истосмерне струје.
- Катодна заштита у којој се катодна поларизација остварује контактом заштићеног метала с неплементијум металом – жртвованом анодом (протектором).



Слика 30. Принцип катодне заштите [5]

Између два наведена поступка катодне заштите нема битне теоријске разлике јер се оба темеље на истим електрохемијским темељима. Успостављањем састава катодне заштите с излазним извором, метал се спаја на негативни пол извора истосмерне струје, тако да се на граници фаза конструкције и електролита, успоставља разлика потенцијала (електродни потенцијал, при којој се на целој површини конструкције одвија катодна реакција, док се анодна реакција одвија на аноди. Аноде за овај састав заштите могу бити топлјиве и нетопљиве. Топљиве су најчешће од конструкцијског угљеничног челика, а нетопљиве се израђују од феросилиција, графита, угља магнетита, никла, олова, платинираног титана итд. Потпуно су нетопљиве само платинарне, док се остале, ипак полако троше. Предност челичних анода је јефтиноћа, а недостатак топлјивост, док су графитне и угљене аноде трајније, а лако ломљиве. Графитне се ради своје ломљивости импрегнирају ланеним уљем. За заштиту подземних конструкција с излазним извором струје, аноде се редовито укопавају у лежишта пуњена крупницом од кокса, угљена или графитна која је довољно водљива да и сама одлучује у преносу струје на тло, чиме битно смањује потрошак аноде. Аноде могу бити укопане и више од 500 m далеко од заштићене конструкције. Код укопавања анода у градовима и у створеним круговима са много подземних инсталација постоји опасност да део заштитне струје из излазног извора као лутајућа струја изазове корозију оближње незаштићене металне конструкције. Зато се често изводи заједничка катодна заштита две или три блиских инсталација (нпр. водовода). Век трајања анода је од 10 до 20 година.

Код састава катодне заштите жртвованом анодом (протектором), конструкција се спаја са електродом од материјала који је електронегативнији него што је материјал конструкције. Жртвована се анода након спајања почиње топити, а на конструкцији се успоставља електродни потенцијал при којем се одвија катодна реакција – површина конструкције постаје катода. Приликом рада оваквог састава, аноде се троше те их је потребно повремено мењати (Слика 31.).



Слика 31. Истрошене аноде [5]

За заштиту челичних конструкција праве се протектори од цинка, магнезијума, алуминијума и њихових легура. Технички се цинк лако пасивира корозијским продуктима, што битно смањује заштитну струју, зато се као протектор прави рафинирани цинк или његове легуре са мало алуминијума и магнезијума. Магнезијум се превише троши властитом корозијом, па је повољније користити протекторе од магнезијумових легура (нпр. 6% алуминијума и 3% цинка). Алуминијум је склон пасивацији тако да су протектори обично његове легуре активирани додатком Zn, Cd, Sn, IN, Hg итд.

3.2. Анодна заштита

Анодна заштита се темељи на успоравању корозије анодном поларизацијом метала тј. помаком електрохемијског потенцијала метала у позитивном смеру. У пракси се употребљавају два начина анодне заштите:

- *Извором истосмерне струје (спајањем са позитивним полом истосмерне струје)*
- *Протектором (спајањем са електропозитивнијим металом)*

Код анодне заштите извором истосмерне струје корозија челика се смањује одржавањем у подручју пасивирања. Анодна заштита делује управо у том ограниченом подручју потенцијала, па је при изведби најзначајније одређивање подручја потенцијала у којем се метал налази у пасивно стању. Код угљеничног челика мора се у првом стадијуму анодне заштите пасивирати са већом густином струје што се обавља помоћу посебног исправљача, генератора или акумулаторске батерије, а затим се прелази на нормалан режим анодне заштите, при којем је густина мања него при катодној заштити.

Заштита метала протектором постиже се спајањем са металом чији је потенцијал позитивнији од потенцијала метала који се штити. Електропозитивнији метал назива се катодни протектор. Заштита метала применом катодног протектора може се остварити уколико је корозијски потенцијал протектора позитивнији од потенцијала пасивирања метала. За челик се могу као катодни протектори користити племенити метали (платина, сребро, бакар) или графит. За анодну заштиту није довољно спајање са катодним протектором учинити корозијски потенцијал позитивнијим, него неопходно помаћи корозијски потенцијал метала у подручје пасивног стања.

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

4. Галванизација и галванске превлаке

Галванизација обухвата процесе који се дешавају при електролизи, односно при пролазу истовремене струје кроз растворе хемијских материја. За процес електролизе потребне су две електроде и то позитивног и негативног наелектрисања, да би се преко електролита остварило затворено струјно коло. Галванизацијом се наносе превлаке метала како би се постигли: заштита од корозије, естетска вредност или заштита од механичких утицаја. Поступком галванизације се наносе многи метали, а најчешће: бакар, никл, цинк, хром, калај, кадмијум, сребро, злато итд.

Једна од најважнијих услова за добијање квалитетне галванске превлаке је добра припремна површина. Делови пре превлачења морају бити без оксида, огреботина, масноћа и осталих површинских дефеката који би спречавали добро приањање слојева. Одмашћивање се врши у органским или неорганским растварачима. Најпознатији су трихлор – етилен, бензин, загрејан раствор 1% камене соде (натријум хидроксида) уз инхибитор 0,3%-ни калијум-бихромат. Непосредно пре поступка галванизације пожељно је механички полирати површине, како би се последњи оксидни филм на металу отклонио и тако добила веома чиста и глатка површина. Са исправним раствором у кади за галванизацију и правилним избором струје, напона и времена таложења, овако припремљене површине имаће и задовољавајуће приањање металне превлаке.

Код квалитетних галванских превлака потребно је одредити њихову дебљину, јер од тога зависи и век у експлоатацији. Дебљина галванских слојева зависи од:

- *Густине струје тј. јачине струје дате у амперима, примењене у односу на јединицу површине предмета, која се обично даје у dm^2*
- *Времена издвајања*
- *Природе самог метала који се издваја, јер од тога зависи искоришћење струје тј. колики део струје учествује у издвајању металне превлаке, а колики се део троши у разним губицима*

Сем за антикорозиону заштиту и декоративност, галванске превлаке имају и друге важне намене у техници. Тако се за електричне контакте примењују сребро и кадмијум, а при поправци машинских делова никл, бакар и хром.

За добијање сјајних превалака (цинк, кадмијум итд.) у раствору се додају специјалне материје за повећање сјаја.

Врсте и примена металних превлака

Према начину добијања превлаке деле се на:

- Превлаке добијене галванским путем
- Превлаке добијене топлим поступцима

Превлаке добијене галванским путем обухватају:

- Танке превлаке добијене у циљу заштите од корозије
- Превлаке веће дебљине добијене у циљу поправке похабаних делова

Од превлака добијених електроличким путем примењују се:

➤ **Превлаке од чистих метала:**

- Превлаке бакра
- Превлаке никла
- Превлаке хрома
- Превлаке цинка
- Превлаке олова
- Превлаке гвожђа
- Превлаке калаја
- Превлаке сребра
- Превлаке злата итд.

➤ **Превлаке од легура:**

- Превлаке од легура бакра
- Превлаке од легура сребра
- Превлаке од легура злата и платинастих метала

Превлаке које се добијају галванским методама деле се на основне групе:

- **Заштитне превлаке** од: цинка, кадмијума, олова, калаја и никла; превлаке легура: кандијум-цинка, калај-цинка, олово-калај, бакар-цинка, цинка-никла, као и заштитни слојеви који се добијају фосфатирањем, оксидацијом итд.
- **Заштитно-декоративне превлаке** од: бакра са допунском обрадом (оксидација), превлаке никла, хрома, кобалта, сребра, злата, као и превлаке легура: бакар-калаја, калај-никла, никал-кобалта, злато- бакра итд.
- **Превлаке за повећање отпорности на механичко хабање и површинске тврдоће** од: хрома, гвожђа и никла
- **Превлаке за повећање мера делова** од: хрома (димензионо хромирање са накнадним полирањем) гвожђа, бакра
- **Превлаке са специјалном наменом**

Добијање превлакатоплим поступцима може се извести на више начина и то:

- Потапање метала у течни метал
- Прскањем предмета растопљеним металом
- Превлаке добијене дифузним поступцима

4.1. Превлаке бакра

Бакар се ређе примењује као самостална антикорозивна или декоративна превлака јер је неотпоран на деловање сумпорних и хлорних једињења, као и угљен диоксида који се налази у атмосфери.

Добра особина превлака бакра је у томе што имају добру адхезију на већини метала и то што се могу полирати до високог сјаја. Због тога се оне користе као међуслој при наношењу превлака других метала (нпр. при превлачења челика никлом и хромом), код заштитно-декоративног превлачења челичних делова код цементације, код израде биометала, пре оксидације површина делова, за побољшање трења делова који се међусобно тару, као и за антикорозиону заштиту контакта и хемијске апаратуре.

Да би превлака бакра могла да штити гвожђе и челик од корозије, она мора бити непорозна и без оштећења јер се у противном формира спрег у коме се гвожђе анодно раствара.

Табела 6. Дебљина слоја бакра у зависности од примене [4].

Примена превлаке бакра	Просечна дебљина бакра у микронима
Локална заштита при цементацији челика	20-40
Повећање отпорности на хабање машинских делова	5-15
Смањење зазора и шума при раду зупчаника	5-25
При вишеслојном заштитно-декоративном никловању или хромирању као подслој	3-40
При поправци делова за повећање димензија предмета	1000 и више
Пре хемијског бојења	15-25
Повећање електричне проводљивости	10 и више

4.2. Превлаке никла

Никл је сребрно бели метал који се добро полира до огледалског сјаја. Потенцијал никла је електро позитивнији од потенцијал гвожђа, па због тога превлаке никла заштићују гвожђе од корозије само механички. Никлова превлака показује велику стабилност на ваздуху и када је исполирана задржава свој сјајан изглед. Тако се никловањем штити предмет од корозије и истовремено му се даје декоративни изглед. Захваљујући способности да заштите од корозије технички важне метале, добрим механичким особинама и лепом изгледу, никлене превлаке су најважније од свих металних превлака.

У процесу електролизе никл на катоди апсорбује водоник, због чега никлови талози имају повећану тврдоћу. Гвожђе се штити од корозије никловањем само са

релативно дебелим превлакама, због чега се у пракси често среће никловање гвожђа са међуслојем бакра.

Превлаке никла мањег сјаја су чистије и корозионо стабилније од сјајних, па се никл све више наноси по дуплекс поступку у коме се на предмет прво наталожи слој полусјајног никла, а затим слој никла високог сјаја.

4.3. Превлаке цинка

Поцинковање се масовно примењује за заштиту челичних делова од корозије. Боја превлаке цинка је светло сива, временом тамни и зато не обезбеђује и декоративан изглед предмета. Превлаке цинка служе за заштиту од корозије делова машина, челичних лимова, жица и др. који се налазе у разним климатским условима, у затвореним одељењима са умерном влажношћу, у просторијама загађеним гасовима и продуктима сагоревања и у атмосфери која садржи паре сумпора, као и заштиту водоводних цеви, резервоара и др. објеката који су у додиру са сировом водом на температурама испод 70⁰С. Цинк штити гвожђе о корозије и када је превлака порозна или оштећена, јер формира спрег у којем је гвожђе катодно заштићено.

Цинк припада металима чији је нормални потенцијал негативнији од потенцијала гвожђа, па тако цинкова превлака штити гвожђе не само механички него и електрохемијски. Заштитно дејство превлаке се прекида тек када целокупан слој цинка буде разорен.

4.4. Превлаке хрома

Хром је врло постојан метал у односу на разне хемијске утицаје. Растворан је у соној и врућој сумпорној киселини. За разлику од никла и сребра, задржава боју и сјај. Промена боје хрома настаје на температурама изнад 500⁰С.

Хромирање је најшире примењиван галвански процес за превлачење челика и његових легура. Ове превлаке, без подслојева бакра и никла служе за повећање површинске тврдоће и отпорности на механичка хабања метала, за постизање димензија делова, као и за антикорозиону заштиту површина тарућих делова. Хромне превлаке се најчешће користе у комбинацији са превлаком никла.

Хромне превлаке са подслојем бакра и никла примењују се за заштитно-декоративно превлачење и повећање моћи рефлектовања површина делова.

Хромне превлаке су крајње шупљикаве чак и у дебелом слоју, па се зато хромирање за заштиту од корозије врши после наношења на површину предмета међупревлака од других метала нпр. бакра и никла. Тако хром само заштићује слој под собом од механичких повреда и чува декоративни изглед предмета. Процес комбиновано заштитни-декоративне превлаке, када је спољни слој хром, зове се декоративно хромирање.

Табела 7. Дебљине превлака тврдог хрома, у зависности од примене [4].

Делови за хромирање	Радна дебљина превлака у микронима	
	Код нових делова	Код оправке
Мерни алат (калибри, рачве и сл.)	10-50	до 120
Резни алат (бургије, провлакачи, развртачи, ножеви, тестере)	3-8	3-8
Алати за извлачење	3-10	3-10
Калупи за пресовање пластмаса и стакла	40-60	20-100
Машински делови (рукавци, осовине, зупчаници, осовинице, полуге, тарући и навојни делови)	10-50	200-500
Калупи за ливење метала под притиском	10-20	до 50
Димензионално хромирање (склопови пресовања и заптивања, гнезда котрљајућих лежајева и сл.)	-	до 1000

4.5. Превлаке калаја

Калај је мек и еластичан метал који се може лемити, постојане је боје и сјаја. Отпоран је на корозију. Зато се превлаке калајем користе у изради електричних и електронских компоненти. Калајне електролитичке превлаке се примењују за антикорозиону заштиту објеката опреме у прехранбеној индустрији, контаката, карика клипа, као и за локалну заштиту челичних делова код нитрирања. Калајне контактне површине употребљавају се за побољшање услова разрађивања алуминијумских клипова.

Превлаке калаја морају бити довољно дебеле да се елиминише порозност, како због веће корозионе стабилности калаја у односу на челик, не би дошло до убрзане корозије челика кроз порозну превлаку.

4.6. Превлаке сребра

Примењују се за антикорозиону заштиту делова који су у додиру са алкалним растворима (хемијске апаратуре), за повећање моћи рефлексије код фарова и пројектора као и за повећање електропроводности особина површина контаката и у заштитно-декоративне сврхе код предмета широке потрошње.

Превлаке сребра имају највећу примену од свих превлака племенитих метала, јер су врло еластичне, меке, одлични топлотни и електрични проводници, отпорнији на многе хемикалије, добро рефлектују светлост и имају леп изглед. Недостатак ових превлака је што се у присуству H_2S из ваздуха превлаче слојем сулфида па тако губе сјај и опада им проводљивост. Овај проблем се решава лакирањем посребних производа или се на њих наноси превлака родмијума, али је таква заштита трајна само ако нису изложени механичким утицајима.

4.7. Превлаке кадмијума

Примењује се за заштиту од корозије предмета и делова машина, који су у додиру са морском водом и са растворима који садрже хлориде (осим киселина), као и за постизање херметичности навојних елемената и смањење трења.

4.8. Превлаке злата

Користе се да би се спречила корозија разних лабораторијских уређаја (пр. калориметријских бомби, аналитичких тегова итд.), у декоративне сврхе код јувелирских предмета, делова сата, различитих украса итд.

4.9. Родмијумове превлаке

Дају рефлективну способност површини делова, повећавају површинску тврдоћу и постојаност на хабање тарућих делова.

4.10. Индијумове превлаке

Повећавају антикорозиону способност и спречавају механичка оштећења (локално сидање материјала, бразде итд.) површина делова од антифрикционих легура. Као антифрикциона прелака, индијум се користи такође у облику легуре са оловом (3 – 4% индијума) и бакром (око 8% индијума).

4.11. Гвоздене превлаке

Повећавају отпор на механичка трошења тарућих делова и примењују се за повећање тиража штампарских елемената у полиграфској индустрији (у топографијама), доводе се на меру истрошених делова машина, апарата, а понекад се користе као подслој на деловима од ливеног гвожђа, пре накнадног пооловљавања или цинковања.

4.12. Фосфатирање

Фосфатирање са накнадном антикорозионом обрадом (лакирање, третирање уљима, хроматизирање) примењује се за заштиту челичних делова од корозије у спољној атмосфери и у затвореним просторијама, за постизање боље адхезије лакова и боја са површином делова, као и за наношење електроизолационог слоја на

елементима трансформатора, ротора и статора у електротехничкој индустрији. Фосфатирање поцинкованих делова са накнадном обрадом у раствору калијум-бихромата повећава корозиону постојаност цинкових превлака.

4.13. Сулфидирање

Сулфидирање (засићење сумпором) делова од ливеног гвожђа или челика, примењује се за побољшање услова код трења, подмазивања површина (вентили, клипне карике и сл.) и за спречавање појава лепљења метала, огреботина и локалног скидања.

4.14. Превлаке легура калај-цинк

Ова превлака садржи 75 – 80% калаја, користи се у радио техници и електронској индустрији за антикорозиону заштиту челичних делова који раде у условима повећане влажности и променљиве температуре. Ова легура се добро леми, издржава дејство ниских температура и не подлеже појави "куге" (прелаз белог компактног калаја у крту, сиву модификацију).

4.15. Превлаке од легура кадмијум-цинк

Служе за заштиту од корозије челичних делова који се налазе у спољној атмосфери загађеној хлоридима, или у условима непосредног дејства морске воде, као и за антикорозиону заштиту делова који имају навоје (уместо заштите кадмијумизирањем). Највећа постојаност у односу на корозију има легура састава 80 - 83% кадмијума и 17 – 20% цинка.

4.16. Превлаке од легура цинк-никл

Ове превлаке са садржајем 10 – 18% могу да се користе за заштиту од корозије челичних делова који се експлоатишу у спољној атмосфери са променљивом влажношћу и температуром. Те превлаке су знатно постојаније у односу на корозију, него чисте цинкове превлаке и дају анодни карактер заштите за челичне делове.

4.17. Превлаке од легура никл-кобалт

Примењују се за заштиту и декоративност површина делова, ради повећања површинске тврдоће и механичке отпорности као и подслој пре хромирања, сребрења, позлаћивања. Превлаке од ових легура већ при малом садржају кобалта (1 – 4%) имају сјајну површину и не захтевају полирање. У последње време, превлаке никл-кобалт (62 – 85% кобалта) користе се за магнетне елементе звучних и других сигнала.

5. Заштита машина алатки од корозије

5.1. Примена СХП са инхибиторима корозије

Развој средстава за хлађење и подмазивање заснива се на стварању флуида који може да ефикасно хлади зону резања (да одводи топлоту), ефективно да подмазује контактне површине алата и предмета обраде и да при томе не утиче негативно на околину.

Ефикасно хлађење може да се постигне са флуидом који има високу термичку проводљивост и велику специфичну топлоту. Вода испуњава оба ова захтева а осим тога је и веома јефтина. Међутим, њена подмазујућа својства су изразито слаба а корозиона моћ код металних површина веома велика. Осим тога вода испира средства за подмазивање у појединим склоповима машина алатки што доводи до повећања трења и хабања елемената машина и смањења хиховог века трајања. Контаминација резервоара за уље водом је такође веома штетна.

Насупрот води минерално уље има изванредна подмазујућа својства, делује антикорозионо на елементе машина, подмазује одговарајуће клизне парове али су термичка проводљивост и специфична топлота инфериорни у односу на воду. Ефикасност хлађења са минералним уљима може бити побољшана до извесне мере смањењем њихове густине, јер са ретким уљем може да се обезбеди лакше већи проток да према томе и довођење веће количине топлоте. Додавањем адитива овим уљима ефикасност хлађења се не повећава.

Побољшање подмазујућих својстава минералних уља врши се додавањем адитива. Они утичу на смањење трења између струготине и грудне површине алата што условљава лакше одвођење струготине, смањење степена деформације струготине коначно смањење развијене количине топлоте.

Одлична хладива својства воде могу бити искоришћена ако се уклоне недостаци везани за недовољна подмазујућа својства и корозионе ефекте. Традиционалан начин састоји се у додавању води уља и формирања уљних елмузија. Последњих година веома много је рађено на развоју средстава за хлађење и подмазивање чија је основна вода у којој су растворена разна хемијска једињења. Ова група средстава за хлађење и подмазивање називају се често хемијска или синтетичка средства за хлађење и подмазивање.

Хемијска средства за хлађење и подмазивање била су у почетку развијена да би се превазишли проблеми који су се односили на лепљење струготине на брусну плочу при брушењу. Њихове карактеристике су да задржавају позорност дуже време него одговарајуће уљне елмузије и да се веома лако филтрирају. Прво хемијско средство за хлађење и подмазивање састојало се само из воде и антикорозионих инхибитора, док

савремена хемијска средства за хлађење и подмазивање садрже још и друге адитиве који им обезбеђују подмазујуће својство, стабилност и универзалност у примени.

Најгрубља категоризација средстава за хлађење и подмазивање сврстава их у три групе, и то:

- *Уљне емулзије*
- *Хемијске и синтетичка средства за хлађење и подмазивање*
- *Чиста резна уља*

Прва група средстава за хлађење и подмазивање примењују се у производним операцијама у којима су брзине резања врло високе а притисци на контактним површинама алата и материјала предмета обраде мали. Хладива својства средстава за хлађење и подмазивање су у овим операцијама примарна.

Друга група средстава за хлађење и подмазивање представља алтернативу уљним емулзијама и у зависности од састава користе се у свим производним операцијама укључујући и брушење.

Трећа група коју чине минерална уља чиста или са одговарајућим адитивима примењује се у производним операцијама у којима је притисак између контактних површина алата и материјала предмета обраде врло велики и где је подмазујућу својство средстава за хлађење и подмазивање примарно.

Од ових наведених група, друга и трећа група средстава за хлађење и подмазивање се примењују за заштиту од корозије.

5.1.1. Хемијска (синтетичка) средства за хлађење и подмазивање

Типично хемијско (синтетичко) средство за хлађење и подмазивање било је намењено брушењу и састојало се само из воде у којој су били растворени антикорозиони инхибитори. Ово средство појавило се као последица жеље да се уклоне непријатности које се јављају при брушењу. Хемијска средства за хлађење и подмазивање су прави раствори неорганских и органских материја у води или прави раствори обогаћени адитивима који снижавају површински напон воде и утиче на формирање колодних агрегата између површинских активних молекула. Средство за хлађење и подмазивање ове врсте је врло чисто и порозно, а може да буде обогаћено адитивима на бази сумпора, хлора или фосфора тако да добије и висока ЕП-својства.

Хемијска или синтетичка средства за хлађење и подмазивање деле се у две основне групе и то:

- *Синтетичка средства за хлађење и подмазивање намењена брушењу код којих је ефикасност хлађења најважнија особина. Најједноставније средство за хлађење и подмазивање ове врсте је раствор соде у води. Сода игра улогу корозионог инхибитора и штити површине делова машина од рђања. Савремени флуиди ове врсте садрже високо квалитетне инхибиторе који пружају изванредну заштиту од корозије*

и при обради ливеног гвожђа, бакра, цинка, алумунијума и њаихових легура. У производним операцијама у којима се изводи брушење са високом производношћу користи се средство за хлађење и подмазивање ове врсте које садржи елементе које им дају и подмазујућа својства. Синтетичка средства за брушење остају позорна дуже време ако се правилно одржавају што је од интереса за радника који прати процес обраде.

- *Хемијска или синтетичка средства за хлађење и подмазивање намењена класичним операцијама резања као што су стругање, глодање, бушење и сл. Ова група синтетичких средстава за хлађење и подмазивање развила се као резултат истраживања ове врсте средстава за хлађење и подмазивање за операције брушења. Њихова примена је врло широка са гледишта услова резања и у многим случајевима њихове експлоатације карактеристике превазилазе експлоатацијске карактеристике уљних емулзија. Однос воде и синтетичких средстава за хлађење и подмазивање зависи од више фактора, посебно од врсте производне операције и врста материјала предмета обраде.*

Антиоксиданти и инхибитори корозије

Ова група компонената спречава оксидацију уља и корозију металних површина. Један од познатих адитива за спречавање корозије је натријум нитрат или нитрат. Његов велики недостатак је што веома штетно утиче на здравље радника који са њиме долазе у директан контакт при раду или удишу испарења која се у процесу резања јављају. Ово је разлог због чега се ова врста адитива све мање користи у последње време и замењује другим, такође ефикасним средствима као што су разна комплексна органска једињења, органски нитрити, амини и трихрезолфосфати.

Принцип деловања ових једињења заснива се на пасивизацији металних површина спречавајући њихову корозију а стварања комплексних једињења спречавају оксидацију компонената у емулзији.

5.1.2. Резна уља

Резна уља су у својој основи минерална уља са или без адитива која никад се садрже воду. У овој групи средстава за хлађење и подмазивање поред минералних уља сврставају се и масна уља као и мешавина минералних уља, али за заштиту од корозије примењују се минерална уља.

Минерална уља су без икаквих адитива и погодна су за обраду меког челика, бакра и лаких легура, односно у условима резања у којима се не постављају оштри захтеви у погледу подмазивања и хлађења. Ова уља су антикорозиона и стабилна и ако се не прљају могу се користити неограничено. Осим тога, са њима је могуће вршити и подмазивање свих или појединачних делова машина тако да њихово мешање са средствима за подмазивање елемената машина не ствара никакве проблеме.

Уља за резање ЕП-адитивима неактивног типа имају хемијску активност строго контролисану тако да при нормалним температурама не долази ни до каквих хемијских реакција на површинама предмета обраде од обојених метала. Ова врста резних уља може да има двоструку намену јер може да служи као средство за хлађење и подмазивање при резању и као средство за подмазивање појединих потсклопова или склопова машина. Двоструку намену, ова врста резних уља, има обично код аутоматских машина алатки.

5.2. Примена мазива за подмазивање и хидрауличних уља са адитивима против корозије

5.2.1. Примена мазива за подмазивање

Појам мазива подразумева, гасовите, течне и чврсте материјале за смањење трења између спрегнутих радних површина које се налазе у релативном кретању. Осим тога користе се за и за пренос снаге, пренос топлоте, хлађење, заштиту од корозије итд.

Мазива уља и мазиве масти су конструкциони елементи механичких система. Са развојем техничких система, а у данашње време захтеви се мењају из дана у дан, произвођачи мазива морају да прате зехнолошки и технички тренд развоја. Правилна примена мазива осигурава сигуран и економичан рад, а осим тога обезбеђује и дужи век трајања механичких система.

Мазива уља садрже две основне групе компонената: базна уља и адитиве различитих функција. Мешањем базних уља одређених вискозних градација и различитих група адитива, добија се широка палета мазивих уља који се међусобно разликују по намени, реолошким, триболошким и другим разним особинама. У зависности од врсте базних уља, финалана мазива уља се на тржишту се препознају као минерална, хидрокрекована или синтетичка моторна и индустријска уља. За производњу различитих врста мазивих уља користе се базна уља различитих хемијских и физичких особина и различитих вискозних градација. Адитиви често немају особине мазива, али они базним уљима побољшавају постојеће добре особине а умањују лоше особине. Осим тога адитиви обезбеђују и нове добре особине које су неопходне, а које базно уље не може да задовољи.

Мазивне масти се могу се дефинисати као чврста и получврста мазива, настала дисперговањем угушћивача у мазивном уљу. Својства мазивних масти зависе углавном од врсте угушћивача који могу бити сапунског или не сапунског порекла.

Адитиви

Адитиви су материје које се додају мазивима у циљу побољшања ил идоношења неких нових особина мазивима, чиме се повећавају експлоатационо-техничка својства уља. То су синтетичке материје које су растворљиве у базном уљу, термички стабилне и врло ниске испарљивости.

Адитиви за заштиту од оксидације - антиоксиданти су адитиви који повећавају постојаност уља према дејству кисеоника и представљају најчешће коришћене адитиве. Како су продукти оксидације корозивни, инхибирањем оксидације аутоматски се инхибира и корозија. Ови адитиви врше пасивизацију металне површине и на тај начин смањују каталитичко деловање метала на процес оксидације.

Адитиви за заштиту од корозије – инхибитори корозије (анти корозивни адитиви) штите металне делове машинских елемената који су изложени дејству рђе и корозије. Корозија је електрохемијски процес и настаје агресивним деловањем киселих хемијских продуката, а рђа је вид корозије када ваздух или вода делују агресивно на металну површину. Основни механизам деловања антикорозивних адитива заснива се формирању заштитног слоја на површини метала физичком и хемијском адсорпцијом. Антиоксиданти и детерџенти (базни адитиви) су такође инхибитори корозије.

Детерџентни адитиви су материје које спречавају таложење нечистоћа на деловима мотора који се налазе под утицајем високих температура. У одређеним случајевима ови адитиви истовремено показују нека својства инхибиције корозије и рђања, па се сврставају у групу вишефункционалних адитива.

Чврста мазива

Чврсто мазиво је материјал који се као прах или танак филм користи за заштиту клизних површина и смањења трења и хабања у процесу релативног кретања. У стручној терминологији се користи и термин сува мазива, што асоцира на подмазивању без присуства течног флуида. Међустим треба имати у виду да се често подмазивање врши суспензијама чврстих мазива у течним мазивима, или чврста мазива могу имати улогу адитива других мазива.

Чврста мазива се употребљавају у условима високих и екстремно ниских температура, веома великих оптерећења и притисака, у условима наглих и великих промена оптерећења, код недоступних и тешко доступних делова, код делова који се могу подмазивати само повремено, у корозионим срединама, у вакуму и код делова који се крећу великим брзинама. Осим тога, чврста мазива су погодна за примену у срединама у којима се јавља прљавштина, прашина или песак и количинама који могу изазвати проблеме. Наиме мазива, чију основу чине производи нафтног порекла теже ће да сакупе ове честице и на тај начин стварају абразивну смешу која која може да оштети површину која се подмазује. Она доприносе смањењу бучности мењачких

кутија тако што попуњавају неравнине на зубима зупчаника. Спречавајући додатно хабање она продужавају век трајања зупчаника који су били предвиђени за замену.

Користе се да би осигурала добро уходавање уместо хабање код тек обрађених металних површина, као што су оне које се могу наћи код машина које су ремонтване. Такође се користи код калупа за ливење, лежаја, ланаца, зупчаника, вођица, каблова, контура, клизајућих парова, спојница и сл.

У најновије време присутна је тежња да се унапреди антикорозиона функција чврстих мазива, што доводи до развоја **вишенаменских тврдих мазива**. Од њих се очекује редукују трење, смање хабање и обезбеде корозиону заштиту. То се постиже великом брзином превођења мазива из стања смоле у чврсто стање приликом формирања превлаке, елиминисањем графита, који током времена узрокује појаву галванске корозије и додавањем инхибитора корозије у састав чврстих мазива.

5.2.2. Примена хидрауличних уља

У индустрији су хидраулични системи веома распрострањени у циљу преношења и контроле снаге. Њихова велика предност је да су компактни, веома поуздани и ефикасни у процесу преношења снаге.

Основни принцип деловања хидрауличног система састоји се у преношењу притиска унутар течности којом је испуњен систем, тако да се притисак са једног краја система континуално преноси на други крај притим вршећи подизање неког оптерећења. На основу тога се може закључити да хидраулични флуид служи као медијум за преношење оптерећења из једне у другу тачку.

Флуиди који се користе за хидрауличне системе морају обезбеђивати континуалан пренос притиска у ширем температурском интервалу. Минерална уља се често користе као основа за хидраулична уља, обзиром да она уједно могу вршити и подмазивање делова хидрауличне опреме и заштиту од корозије.

Основне функције хидрауличног флуида:

- *Пренос снаге – представља основну функцију хидрауличног флуида. Ефикасно преношење хидрауличне снаге подразумева употребу лакотечљивог флуида.*
- *Подмазивање – делови хидрауличног система најчешће су веома прецизно израђени, тако да се покретни делови морају адекватно подмазати у циљу смањења трења и хабања.*
- *Хлађење – хидраулични флуид треба да добро одводи топлоту која се генерише унутар хидрауличног система.*
- *Заштита – мора да се обезбеди заштита металних делова од корозије.*
- *Заптивање – хидраулични флуид мора бити довољно вискозан да обезбеди добро заптивање између покретних делова у пумпама, вентилима и хидрауличним моторима.*

- *Филтрабилност* – хидраулични флуид мора да буде термички и оксидационо веома стабилан, отпоран на деградацију и формирање талога и депозита, такође уље се мора филтрирати.

Основе физичко-хемијске особине хидрауличног флуида:

- *Нестишљивост* – представља основну особину хидрауличног флуида која обезбеђује тренутно, континуално и ефикасно преношење снаге из једне у другу тачку.
- *Лако ослобађање ваздуха и резистентност* ка појави пенушања – представљају особине флуида које обезбеђују квалитетан и постоја пренос снаге, онемогућава прегрејавање хидрауличног система, омогућује заштиту и квалитетно подмазивање покретних делова.
- *Вискозност* – представља најбитнију особину хидрауличног флуида у смислу процеса подмазивања.
- *Индекс вискозности* – представља меру промене вискозности са променом температуре. Индекс вискозности је изузетно битна карактеристика хидрауличних уља јер обезбеђује постојан, квалитетан и сигуран рад хидрауличних система у широком спектру радних температура.
- *Антихабајуће карактеристике* – већина хидрауличних уља садржи антихабајуће адитиве у циљу побољшања носивости уљног филма. Огледају се у смањењу хабања делова хидрауличне пумпе по утицајем високих оптерећења, великих брзина и повишених температура.
- *Деемулзивност* – особина уља да добро издваја воду која је у систем стигла кроз резервоаре услед кондензације. Вода може изазвати корозију металних делова хидрауличног система као и промену особине хидрауличног флуида, те је у том случају непожељан контаминант.
- *Термичка стабилност* – многи модерни хидраулични уређаји су конструисани да раде на високим температурама. Флуиди који се користе у овим уређајима морају бити изузетно отпорни на деградацију, да не би долазило од појачано формирања талога и корозије металних и неметалних површина на високим температурама.
- *Оксидациона стабилност* – радни век хидрауличног флуида у многоме зависи од способности флуида да се одупре процесу оксидације.
- *Антикорозионе особине* – високо квалитетна хидраулична уља садрже инхибиторе корозије који помажу против процеса корозије која је последица контаминације водом или киселих продуката деградације хидрауличног флуида.
- *Филтрабилност* – најчешћи разлози отказа хидрауличних система је контаминација хидрауличног флуида. Филтери се користе да би се из флуида отклониле чврсте нечистоће. Врло је битно да сам флуид пролази корз мреже филтера.

Редукторска уља

Редуктори и индустријски зупчаници јављају се у скоро свим типовима савремених индустријским машина. Зупчасти парови користе се за пренос кретања, брзине и момената са једног вратила на друго. За разлику од каишева и ланчаника, зупчасти парови глатко преносе много веће силе и брзине без проклизавања.

Спрегнути зупчасти парови најчешће раде у условима мешовитог и хидродинамичког подмазивања, али врло често су у зависности од услова рада изложени и ударним оптерећењима.

Основне функције редукторских уља:

- *Подмазивање* – представља основну функцију редукторских уља да би се омогућило смањење трења између зуба зупчаника и тиме смањило хабање истих.
- *Хлађење* – представља један од захтева катактеристичних за затворене зупчанике, код који уље мора да обезбеђује и одвођење топлотне зоне спрезања зупчаника.
- *Заштита*– редукторско уље мора обезбеђивати сигурну заштиту металних елемената од корозије, као и обезбеђивати амортизацију од вибрација и удара.
- *Одржавање чистоће* – редукторско уље мора са места контакта одводити све евентуално настале продукте хабања.

Најбитније физичко-хемијске особине редукторских уља:

- *Вискозност* – уље мора да је довољне вискозности која обезбеђује довољну дебљину уљног филма између зубаца у контакту у свим радним условима.
- *Индекс вискозности* – редуктори који раде у условима веома различитих температура околине, морају имати висок индекс вискозности који и омогућава одржавање вискозности у захтевним границама.
- *Антихабајуће особине* – редукторска уља садрже ЕП адитиве који онемогућавају директан контакт метала о метал приликом спрезања зупчаника. Приликом рада долази до повећања температуре у зони спрезања зупчаника тако да се на повишеним темепреатурама активирају Еп адитиви који формирају заштитни површински слој који онемогућава хабање металних површина.
- *Антикорозиони адитиви* – додају се редукторским уљима како би се спречио процес корозије металних површина и како би се повећала заштита металних површина.
- *Антипенушавци* – су адитиви који се могу додати редукторским уљима, како би се отклонила могућност појаве пене и неквалитетног мазивног филма.
- *Деемулгатори* – представљају адитиве који потпомажу процес одвајања воде која врши конатаминацију уља и изазива процес корозије металних површина.

6. Закључак

Могућност појаве корозије је неограничена. Корозија се јавља готово свуда: рђање металних конструкција у атмосфери, корозија трупова бродова у морској води, корозија цеви у земљи, прегоривање цилиндара мотора са унутрашњим сагоревањем, оксидација метала при термичкој обради само су карактеристични примери корозије из којих се само делимично закључује да нема области у привреди у којој се не појављује феномен корозије. Штетне последице које проузрокује корозија могу бити огромне. У извесним случајевима чак незнатни губици који настају услед корозије могу избацити конструкцију из употребе.

Према постојећим подацима око једне трећине метала бива избачена из техничке употребе због корозије, две трећине од ове количине метала може се регенерисати, око 10% од укупне производње метала неповратно се изгуби и растури. Губици су утолико већи уколико кородирају готове конструкције, производи и машине који по правилу више стају него материјал од кога су сачињене. Прекиди у производњи ради оклањања грешака које су настале због корозије само чине да су материјални губици већи.

Заштита од корозије је усмерена и реализована:

- *Опемењивањем самог метала (производња не рђајућег челика, легура алуминијума и разних других легура отпорних у агресивним оксидационим срединама)*
- *Обрадом корозионе средине*
- *Наношењем превлака и премаза*
- *Применом СХП, мазива и хидрауличних уља*

Заштита метала и делова машина од корозије се најчешће изводи помоћу неорганских и органских превлака. Ове превлаке се наносе на метале хемијским и електрохемијским путем. Заштита метала и делова машина превлакама заснива се изолацији метала о спољне средине и на спречавању образовања галванских спрегова на површини метала.

Код заштитне машина алатки углавном се примењују лакови боја, нерђајући челици, мазива и хидраулична уља који са инхибиторима корозије и адитивима штите од корозије средствима за хлађење и подмазивање.

Литература

- [1] Ивковић Б., "Трибологија резања и средства за хлађење и подмазивање", Грађевинска књига, Београд, 1979.
- [2] Милорад Јовановић, Драган Адамовић, Вукић Лазић, Нада Ратковић, "Машински материјали", Машински факултет, Крагујевац, 2003.
- [3] Весна Димитријевић, "Корозија металних материјала", Дипломски рад, Машински факултет, Крагујевац, 1998.
- [4] Славица Арсенијевић, "Галванизација као вид електрохемијске обраде", Дипломски рад, Машински факултет, Крагујевац, 2002.
- [5] Томислав Леванић, "Методе заштите од корозије", Дипломски рад, Факултет стројарства и бродоградње, Загреб, 2009.
- [6] Хрвоје Белов, "Заштита од корозије употребом инхибитора корозије", Дипломски рад, Факултет стројарства и бродоградње, Загреб, 2009.
- [7] Горана Јелић Мрчелић, "Корозија и заштита материјала", Дигитални уџбеник, Поморски факултет, Сплит, 2010.
- [8] www.maziva.com