

Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу

Војна академија Универзитета одбране



Назив студијског програма: Војноиндустријско инжењерство

Ниво студија: Основне академске студије

Модул: Пројектили и упаљачи

Предмет: Корозија и заштита материјала

Број индекса: 531/2012

Марија Д. Ивановић

Мерење корозионог потенцијала као метода процене отпорности на корозију

Дипломски рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. доц. др Михаел Бучко - ментор
- 2.
- 3.

Датум одбране: _____

Оцена: _____

Крагујевац, октобар 2018.

Резиме

У овом раду је објашњен процес корозије и његово негативно дејство на различите материјале. Описане су експерименталне методе за испитивање корозије, од којих је најчешће примењивана метода, испитивање у сланој комори. Поменути су расположиви начини заштите материјала од корозије. У овом раду је прецизније описано мерење потенцијала отвореног кола, потенциодинамичка мерења и хроноамперометријска мерења као технике мерења отпорности на корозију. Као примери из литературе, описани су поступци електрохемијског испитивања месинга у раствору Na_2SO_4 и електрохемијског понашања бакра у алкалном раствору. У експерименталном делу рада је праћена вредност корозионог потенцијала узорака цинка уроњених у водени раствор NaCl .

Кључне речи: **корозија, заштита, мерење потенцијала отвореног кола, потенциодинамичка мерења**

Abstract

This work explains the corrosion process and its negative effect on various materials. Experimental methods for corrosion testing are described, out of which the test in salt spray chamber is the most common technique. Possible ways of protecting materials from corrosion are also mentioned in the text. This text describes the measurement of open circuit potential, potentiometric measurements and chronoamperometric measurements. As examples of corrosion testing taken from literature, an electrochemical testing of brass in the Na_2SO_4 solution, as well as the electrochemical behavior of copper in alkaline solution testing, were described. The experimental part of the work deals with the corrosion potential measurement of zinc plates immersed in NaCl solution.

Key words: **corrosion, protection, open circuit potential measurement, potentiodynamic measurements**

Садржај

1. УВОДНА РАЗМАТРАЊА	1
2. УТИЦАЈНИ ФАКТОРИ НА КОРОЗИЈУ	3
3. МЕХАНИЗМИ КОРОЗИОНИХ ПРОЦЕСА	6
3.1. Видови корозије	9
4. МЕТОДЕ ЗАШТИТЕ ОД КОРОЗИЈЕ	13
4.1 Електрохемијска метода заштите	13
4.1.1 Анодна заштита	14
4.1.2 Катодна заштита	15
4.2 Заштита помоћу превлака	16
4.3 Материјали отпорни на корозију	18
4.4 Заштита помоћу инхибитора	19
4.5 Заштита обрадом корозионе средине	20
5. ИСПИТИВАЊЕ ОТПОРНОСТИ ПРЕМА КОРОЗИЈИ	21
5.1. Мерење степена корозије	21
5.1.1 Испитивања без разарања	22
5.2 Методе за процену отпорности према корозији	22
5.2.1 Испитивање у сланој комори	22
5.2.2 Испитивање у влажној комори	23
5.2.3 Мерење дебљине премаза или превлаке	24
5.2.4 Испитивање на влажној атмосфери	25
5.2.5 Испитивање урањањем	26
5.2.6 Испитивање тврдоће премаза	28
5.3 Примери електрохемијских испитивања корозије из литературе	30
6. МЕРЕЊЕ КОРОЗИОНОГ ПОТЕНЦИЈАЛА	39
6.1 Пример стандарда за испитивање корозионе отпорности праћењем корозионог потенцијала	42
7. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО: МЕРЕЊЕ КОРОЗИОНОГ ПОТЕНЦИЈАЛА ПЛОЧИЦА ЦИНКА У РАСТВОРУ NaCl	45
7.1 Поставка експеримента	45
7.2 Резултати мерења	46
8. ЗАКЉУЧАК	49
ЛИТЕРАТУРА	50

1. УВОДНА РАЗМАТРАЊА

Корозија је нежељено разарање металних производа услед хемијског и електрохемијског дејства корозионе средине, при чему материјали мењају своје особине, укључујући и губљење оних корисних и пожељних. Значење речи *корозија* потиче од латинске речи „*corrodere*“ (разарање, уништавање, наједање, нагризање) [1].

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

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

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

Иако је заштита материјала позната још од доба старог Египта, још у првој половини 20. века није се придавало пуно пажње заштити материјала од корозије, али неке студије које су направљене показале су да би се могла уштедети велика средства применом адекватних мера заштите од корозије. Студије које су направљене показале су да се инвестирањем у заштиту материјала добија продужени век трајања конструкција, па тако и продужени рок трајања техничког застаревања, односно уложени капитал се исплатио у погледу дужег века трајања конструкција [2].



Слика 1. Примери корозије метала [4]

Од самог почетка коришћења метала било је неопходно најпре да се постигну, а затим и одрже њихове корисне особине. Метални предмети су склони механичком оштећењу и хемијском разарању. Први проблем је предмет истраживања механике, отпорности материјала и слично, док је други од емпиријске вештине прерастао у науку и технологију данас познату као заштита од корозије.

Корозија метала је представљала проблем још у давна времена. Плиније Старији (први век н.е.) назива гвожђе поквареним, *ferrum corruptur*, и поред тога што је успон Римског

царства постигнут и употребом оружја и предмета од гвожђа. За разлику од осталих метала тог времена, гвожђе је корозијом губило носивост (убојитост). Од Плинија је остао запис да у време похода Александра Македонског, религиозним ритуалом су војници покушавали да заштите од корозије носеће ланце висећих мостова. Наравно, без резултата. Зато су касније термичком обрадом наносени оксидни филмови златно-жуте или плавичасте боје, који су поред декоративности били и ефикасна заштита од корозије. Постепено се вештина добијања метала (пре свега гвожђа) ширила кроз све крајеве Римског царства, а производња постајала масовнија и разноликија.

Напори за заштиту метала од корозије се интензивирају у новије време, док сама заштита постаје софистициранија. У 17. веку Роберт Бојл (енгл. *Robert Boyle*) се бавио механичким аспектима порекла корозивности. Већ у 18. веку је била позната контактна корозија, као и то да се корозија гвожђа одиграва уз истовремено алкализирање воде. Галвани је крајем тог века открио настајање електрицитета (галвански ефекат) приликом контакта гвожђа са бавром у електролиту. Волта је саставио први извор струје (у коме је заступљена реакција корозије цинка), а откривала се и електрохемијска природа корозије.

За време 19. века откривене су значајне појаве, као што су катодна заштита, микроструктурни аспекти корозије, релација између хемијских промена и генерисања електричне струје и пасивност гвожђа. У 20. веку, као резултат рада великана науке (*Thenard, Davy, De la Rive, Faraday*) је откривено још пуно законитости и метода савремене корозионе науке: сазнало се шта је пренапетост и каква је њена релација са густином струје, каква је улога кисеоника као стимулатора катодне реакције, шта су инхибирање и инхибитори, високотемпературне реакције корозије, диференцијално аерационе ћелије, квантитативни аспекти и електрохемијска природа корозије, Пурбеови и Евансови дијаграми и др.

Самим тим није исцрпљен интерес за упознавање и усавршавање подручја заштите метала од корозије. Све већа забринутост због исцрпљивања залиха руда од којих се добијају метали, али и специфичности новог времена, као и сазнање да су и залихе традиционалних енергената на путу исцрпљивања, напори да се рационалније користе блага природе и да се иста растерети од енормних количина отпада, уз помоћ достигнућа савремене технологије достижу неслућене пробоје, поготово у подручјима информационе технологије, нових материјала и др. [4].

Наоружање и војна опрема су подложни корозији. Бројним наоружањем и војном опремом који су потребни за одбрану земље у рату и за нормалан живот и рад у миру су снабдеване савремене армије. Наоружање и војна опрема на сталној и привременој употреби изложени су различитим напрезањима у различитим условима примене услед чега долази до замора материјала и оштећења заштитног слоја што, пак, доводи до убрзане корозије неких материјала. У неповољним временским условима, нпр. за време вежбе гађања на неочишћеном оружју, а нарочито у унутрашњости цеви и на затварачу, трагови корозије се могу приметити након неколико сати од употребе средства [4].

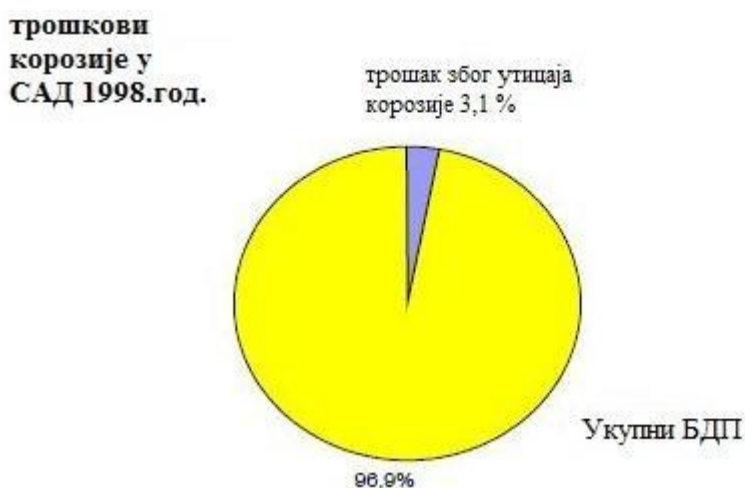
У овом дипломском раду ће бити описана метода мерења потенцијала отвореног кола и потенциодинамичких мерења у циљу праћења корозије метала. Биће приказан експериментални део у ком можемо видети промену корозионог потенцијала током времена за 5 челичних узорака са превлаком цинка, уроњених у водени раствор NaCl.

2. УТИЦАЈНИ ФАКТОРИ НА КОРОЗИЈУ

Корозија штетно утиче на сировине, производе и полупроизводе. Трошкови које изазива могу се сврстати у две групе: директне и индиректне [3]. **Директни трошкови** се виде у погледу раније замене кородираних делова или застоја због спровођења антикорозионе заштите. **Индиректни трошкови** су трошкови који се могу видети у погледу смањених капацитета или смањеном квалитету производа па тако и мањом профитабилношћу опреме која је оштећена корозијом.

Ако се погледа у последњих неколико година може се приметити да се цене конструкцијских материјала, поготово оних постојаних (Pb, Cu, Zn, Sn) повећавају 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.

Процене губитака узрокованих утицајем корозије показују да се у индустријским земљама трошкови крећу у распону од 3 до 5 процената бруто домаћег производа годишње [2]. Резултати студије коју је направила Федерална управа за аутопутеве у 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% БДП-а. На слици 2 дат је графички приказ трошкова због утицаја корозије у САД-у 1998. године.



Слика 2. Графички приказ трошкова деловања корозије у САД [2]

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

Процене које се најчешће врше не користе податке везане уз индиректне штете због корозије, нити податке у којима се не може директно одредити цена, попут несрећа.

Занимљив је податак да се трошкови због утицаја корозије не могу потпуно смањити, али се правилном употребом антикорозионих мера може постићи уштеда од 30%. Ако се тај податак изнесе у егзактним подацима, добија се да су Сједињене Америчке Државе могле уштедети 82,5 милијарди долара у једној години.

Корозија је веома сложена појава која је предмет сталних проучавања. Одговарајуће превентивне мере и заштиту метала је могуће успешно спровести само уколико се води рачуна о свим чиниоцима који утичу на корозију. У вези са тим се сматра да не постоје метални материјали који су имуни према корозији. Чак и метали који су најотпорнији према корозији, као што су нерђајући челици, могу да буду нападнути извесним материјама. На пример, хром-никл нерђајући челик је отпоран према азотној киселини, али није отпоран према растворима неких једињења хлора. Не упуштајући се у овом тренутку у све узроке појаве корозије, које су хемијске или електрохемијске природе, главни чиниоци који утичу на појаву корозије се односе на:

- природу метала,
- својства предмета и
- околну средину.

Природа метала

Сваки метал поседује различиту отпорност према дејству корозионих агенаса. На пример, легуре гвожђа су у влажној средини знатно више подложне корозији од легура алуминијума. Осим тога, корозија делује на исти метал различито, што зависи од степена хомогености и чистоће његовог састава, од величине његових кристалних зрна, а зависи још и од тога да ли у металу владају или не владају унутрашњи напони.

- **Хетерогеност хемијског састава**

- Метал је утолико отпорнији према корозији уколико је чистији, то јест хомогенији и уколико му је уједначенији хемијски састав.

- Присуство нечистоћа, односно малих, издвојених зона чији се хемијски састав разликује од састава основне масе, поспешује дејство корозије.

- **Хетерогеност кристалне структуре**

- Уколико је кристална структура метала хомогенија и правилнија, односно уколико су му финија кристална зрна, утолико је метал отпорнији према корозији.

- **Унутрашњи напони**

- Унутрашњи напони проузроковани спољашњим чиниоцима или деформацијама због хладноће, или заостали напони проузроковани брзим хлађењем при термичкој обради или операцијама заваривања, битно умањују отпорност метала према корозији.

Карактеристике предмета

Стање површине предмета, квалитет обраде, облик предмета и услови експлоатације у знатној мери утичу на отпорност тог предмета према корозији.

- **Квалитет обрађене површине:**

- уколико је површина финије обрађена утолико је већа отпорност тог предмета према корозији. Примера ради, предмет обрађен на стругу, брушен, па полиран поседује знатно већу отпорност према корозији него предмет од истог материјала који је само стругарски обрађен.

- **Облик предмета:**

- прекиди облика предмета, рупе, жлебови, упусти, оштре ивице, испупчени делови површине предмета умањују његову отпорност према корозији.

- **Механичка обрада:**

- отпорност према корозији може да се промени под утицајем механичке обраде која се обавља на предмету. Предмети који се обликују на хладно, на пример, ваљањем или ковањем током обраде отврдњавају по површини, а установљено је да отврднути метали лакше кородирају од истих метала који нису отврднути.

- **Услови експлоатације:**

- отпорност неког предмета (или једног његовог дела) према корозији је различита у зависности од његовог положаја и правца у односу на корозионе агенсе, као и од тога да ли је спојен са неким другим металним предметима;

- спој два предмета изведен како хладним поступком спајања (закивцима, завртњима или пертловањем), тако и топлим поступком спајања (заваривањем), ствара прекид хомогености у зони споја, а то поспешује појаву корозије;

- та појава нарочито долази до изражаја када спој чине различити метали.

Корозија се, мада на различит начин, јавља и у **влажној** и у **сувој** средини.

Влажна средина

Многе хемијске супстанце или раствори у течном стању (на пример киселине) нападају метал непосредно, образујући са њим хемијска једињења изазивајући тако корозију. Интензитет дејства корозије коју врше течности зависи од низа чинилаца као што су концентрација раствора, различита расподела кисеоника раствореног у течности, температурни услови, притисак, вискозност, мировање или узбурканост течности итд.

Важно је истаћи чињеницу да корозију одређеног метала често не изазива агрегатно стање супстанце, него присутност два различита стања или присуство различитих, добро помешаних хемијских једињења. На пример сув ваздух, односно онај који не садржи влагу, не изазива корозију, као што то не чини ни чиста вода која не садржи ваздух или кисеоник растворен у себи. Насупрот томе, корозију изазивају влажан ваздух или вода, која садржи растворен ваздух или кисеоник.

Сува средина

У сувој средини, на пример у додиру са атмосферским ваздухом метал оксидише, односно нападају га кисеоник, угљен-диоксид, сумпор-диоксид и једињења хлора присутна у ваздуху.

Ова појава је изражена при повишеним температурама (оксидација метала на топло).

Загађен ваздух, првенствено од индустријских димова, подстиче корозију. У димовима и отпадним гасовима увек су присутне супстанце (на пример: угљен- диоксид, сумпор-диоксид, оксиди азота), које се спајају са водом при кондензовању у облак, а онда са кишом поново падају на земљу у облику високо нагризајућих киселина (на пример: сумпорна киселина, угљена киселина, азотна киселина итд.). Нарочито опасна атмосфера је она у приморским областима. Наиме, ваздух у близини мора је богат хлорним солима које подстичу корозију материјала од легура гвожђа.

3.МЕХАНИЗМИ КОРОЗИОНИХ ПРОЦЕСА

Према начину на који настаје, корозија се дели на:

- хемијску корозију и
- електрохемијску корозију.

Хемијска корозија (слика 3 и 4) настаје при деловању сувих гасова (ваздуха, продуката сагоревања горива) и течних неелектролита (нафта, бензин) на метале и представља хетерогене хемијске реакције течне или гасне средине са металима и легурама.

У гасовима и пари при потпуном одсуству кондензације водене паре на површини метала, обично на високим температурама, настаје гасна хемијска корозија метала (корозија пећи или мотора са унутрашњим сагоревањем, оксидација метала при термичкој обради).

У неелектролитима, односно растворима неорганских супстанци у органским растварачима и течностима органског порекла, одиграва се хемијска корозија метала у неелектролитима (корозија сребра у растворима јода у хлороформу или бакра у бензину).

Брзина и карактер процеса хемијске корозије метала зависе од многих фактора, који могу бити спољашњи и унутрашњи. Спољашњи фактори су повезани са саставом корозионе средине и условима корозије – температура, притисак, брзина кретања средине. Унутрашњи фактори су повезани са саставом и структуром метала, унутрашњим напрезањима у металу, карактером обраде површине метала.

Хемијска корозија метала и легура познаје се по промени спољњег изгледа метала и по образовању опне на површини метала.

Хемијска корозија настаје када метал реагује са агресивним елементом из спољне средине при чему настаје ново једињење– производ корозије. То су најчешће оксиди, хлориди, фосфати, карбонати, или много сложенија једињења. Производи корозије могу да имају или заштитну улогу или да убрзају даљи процес корозије [5].



Слика 3. Пример хемијске корозије [7]



Слика 4. Пример хемијске корозије [6]

Обрада површине метала веома утиче на брзину процеса корозије метала. Што је површина финије обрађена, отпорност према корозији је већа. То је јасно, пошто је боље обрађена површина практично мања. Материјали у којима су заостали извесни унутрашњи напони, услед топлоте прераде или ливења, више су склони корозији. Ови унутрашњи напони изазивају микроруптуре на површини, које су врло погодне за развој интеркристалне корозије.

Електрохемијска корозија настаје услед електрохемијских процеса који се дешавају на граници метал-раствор, онда када метали долазе у контакт са растворима који добро проводе електрицитет (раствори електролита).

Када се метал урони у раствор својих соли добија се електрични потенцијал. При томе се узима да је потенцијал водоника према раствору водоникових јона једнак нули. Потенцијали неких метала изражени у волтима, са притисцима растварања израженим у барима, приказани су у табели 1.

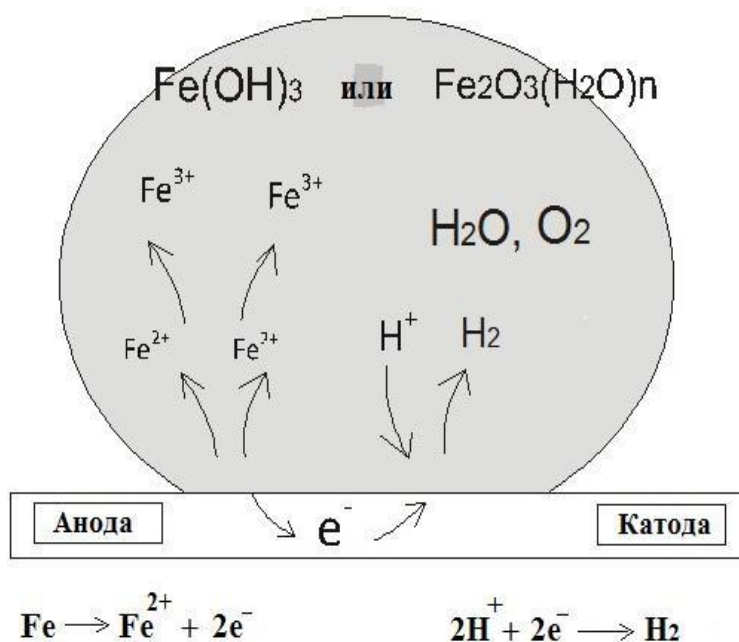
Из табеле 1 се види да они метали, који имају висок притисак растварања, имају релативно низак електрични потенцијал. Метали са високим притиском растварања, односно са релативно ниским електричним потенцијалом су неплеменити метали. Ови метали се у електролиту брзо растварају (троше). Док се метали који имају мали притисак растварања, односно са високим електродним потенцијалом зову племенити метали.

Табела 1. Потенцијали и притисци неких метала [5]

Метал	Потенцијал у волтима	Притисак растварања у барима	Метал	Потенцијал у волтима	Притисак растварања у барима
Калијум	-2,92	10^{51}	Олово	+0,13	$10^{5,7}$
Натријум	-2,71	10^{47}	Водоник	+0,00	$10^{1,38}$
Цинк	-0,76	10^{27}	Бакар	+0,35	10^{-10}
Гвожђе	-0,44	10^{17}	Сребро	+0,80	10^{-15}
Никал	-0,22	10^{10}	Жива	+0,86	10^{-28}
Калај	-0,14	$10^{6,2}$	Злато	+1,50	10^{-24}

Према томе, од два метала који су спојени електролитом, троши се онај који има нижи електрични потенцијал. Трошење је веће, тим што је разлика потенцијала већа. Ово је веома битно при изградњи бродова. Као електролит, није неопходно да буде нека растопина соли, довољно је да буде вода или сама влага.

Типичан пример корозије је корозија гвожђа [8]. Гвожђе кородира у присуству кисеоника и воде. Савршено суво гвожђе или гвожђе које се чува у води која не садржи кисеоник не кородира. Присуство неких киселина, неких соли или угљен-диоксида убрзава корозију. Процеси који се одигравају при корозији гвожђа приказани су на слици 5.

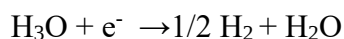
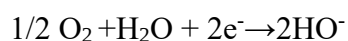


Слика 5. Корозија гвожђа [8]

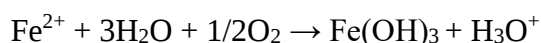
Анодни процес је: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (4.1)

Електрони ослобођени у процесу оксидације атома гвожђа могу мигрирати по површини метала при чему су преузети у катодном процесу.

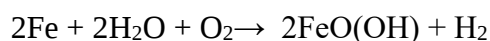
Катодни процес је:



Део јона Fe^{2+} се даље оксидује до јона Fe^{3+} .



На крају реакција, добија се гвожђе III хидроксид ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) тешко растворљив, који отпушта воду градећи гвожђе оксохидроксид ($\text{FeO}(\text{OH})$) који је главни састојак рђе. Овај сложен процес се може представити збирном једначином:



Шупљикав изглед рђе омогућује, у наставку, контакт корозионих агенаса са површином метала па корозија напредује. Предмети од гвожђа који ступају у контакт са металима који се налазе после гвожђа у серији активности метала брже кородирају.

3.1. Видови корозије

Корозија се може манифестовати на разне начине. Према облику разарања метала, разликују се следећи облици корозије:

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

Општа корозија се јавља у случајевима када корозиони процес захвата читаву површину метала. Разарање метала при општој корозији може бити равномерно или неравномерно. Равномерно разарање се одвија паралелно са површином метала. Ипак, микроскопски посматрано, површина метала је храпава, што значи да корозионо разарање није равномерно [8].

Општа корозија настаје код нелегираних метала и легура при чему елементи који улазе у састав легуре имају приближно исти потенцијал у електролиту у који су уроњени, а површина локалних анода су тако малих димензија да се не могу распознати голим оком. У таквим случајевима метал се може сматрати као електрода на којој истовремено теку анодне и катодне реакције. Корозиони потенцијал метала, на било којем делу површине одговара потенцијалу како анодне тако и катодне реакције. Овакво одвијање процеса корозије омогућује, у неким случајевима, образовање продуката корозије који има заштитна својства.

Општа корозија је најмање опасна, јер се процес корозије може лако пратити и на време предвидети замена металног предмета новим. Конструкциони материјал је неупотребљив уколико велики део пресека метала кородира. При овој корозији нагризање може да буде брзо или споро, а метал чист или покривен продуктом корозије. Брзина равномерне корозије се најчешће прати методом мерења губитка масе или смањења дебљине испитиваног узорка.

Локална корозија настаје при образовању одвојених корозионих спрегова који се могу распознати на површини метала по одвојеним анодним и катодним реакцијама. При локалној корозији растварање метала тече на једном месту, редукција агенса корозије на другом, а образовање продуката корозије на трећем месту. Због тога продукт корозије не може да штити метал од даље корозије [8]. За локалну корозију је карактеристично да је анодна површина знатно мања од катодне и да је од ње просторно одвојена, што условљава рад корозионог спрега при одређеној отпорности електролита.

Селективна корозија је условљена унутрашњом структуром метала и легура, чији се саставни делови растварају различитим брзинама у истој корозионој средини. У суштини, то је локална корозија при којој се растварају мање племенити саставни делови. Карбиди у челику, графит у сивом ливеном гвожђу и интерметално једињење CuAl_2 у дуралуминијуму проузрокују селективну корозију у растворима сумпорне и хлороводоничне киселине. Ова корозија настаје и код сивог лива у води и земљи, као и код месинга у разблаженим киселинама [8].

Интеркристална корозија (слика 6) је вид локалне корозије која се манифестује растварањем области граница зрна. Неправилна термичка обрада неких алуминијумских легура или аустенитних и феритних нерђајућих челика изазива издвајање одређених фаза у области граница зрна и брзу интеркристалну корозију. Тај вид корозије доводи до великог погоршања механичких карактеристика метала. Интеркристална корозија се најчешће јавља код аустенитних нерђајућих челика. На високим температурама ($T > 1030^{\circ}\text{C}$) карбиди хрома су потпуно растворени. Међутим, при лаганом хлађењу или загревању, у температурном интервалу од 420 до 820°C , издвајају се карбиди хрома по границама зрна. Њихово издвајање изазива осиромашење приграничних области зрна хромом. Ако садржај хрома опадне испод 12% , што је неопходно за одржавање заштитног пасивног филма, ова област постаје сензибилна и подложна интеркристалној корозији. Приграничне зоне сиромашне хромом имају већу брзину растварања у односу на остале области зрна.



Слика 6. Интеркристална корозија [10]

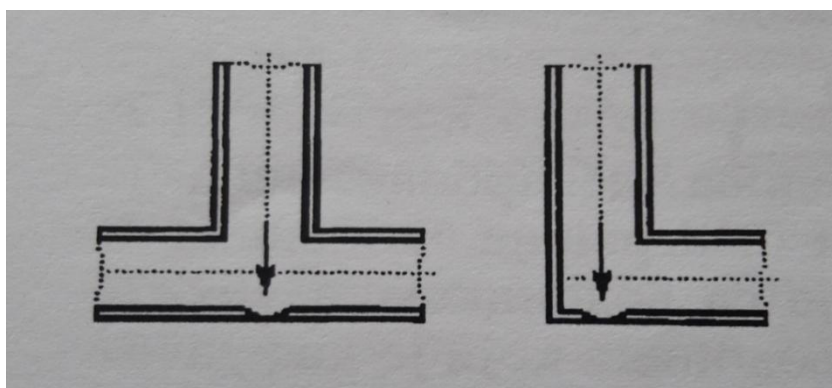
Корозија у зазорима се најчешће одвија на местима додира конструкционих елемената, уколико се формира зазор величине $0,1\text{ mm}$. У основи корозије у зазорима се налази појава диференцијалне аерације. У областима са већом концентрацијом кисеоника одвија се катодна реакција, а на местима са мањом концентрацијом кисеоника анодна реакција. Тако се услед отежаног приступа кисеоника челик унутар зазора убрзано анодно раствара. Такође услед хидролизе јона метала у зазорима се формира кисела средина, односно смањује се вредност рН, што додатно убрзава процес разарања метала. Овај вид корозије подлеже сличним законитостима као и питинг корозија. Што је већа електрична проводљивост електролита и већа катодна површина метала ван зазора, утолико је већа брзина растварања метала у зазору. Нерђајући челици са већим садржајем хрома, а нарочито молибдена, знатно су отпорнији према овом виду корозије. У случају аустенитних нерђајућих челика, коришћење додатних материјала од легура на бази никла знатно смањује осетљивост према корозији у зазорима [7].

Напонска корозија (слике 7) је процес током кога се одвија временски завистан раст прслине, када су испуњени неопходни електрохемијски, металуршки и механички услови. Средине које изазивају напонску корозију су обично водене и могу бити раствори или апсорбовани слојеви влаге. Напонска корозија се најчешће одвија под дејством специфичних јона који су присутни у корозионој средини. На пример, код месинга, напонску корозију која се традиционално назива сезонски лом, обично изазива присуство NH_4^+ јона. Хлоридни јони изазивају лом алуминијумских легура и нерђајућих челика. Уопште напонска корозија се често одвија код метала који на површини образују заштитни филм у одређеној корозионој средини. То може бити пасивни филм, црни оксидни слој, или слојеви настали селективном корозијом.



Ерозиона корозија је повећано трошење метала које настаје при кретању корозионе средине дуж површине метала. Оштећење метала проузрокују електролити који се крећу великом брзином, који имају јаку турбуленцију и суспендоване чврсте честице. При ерозији долази до уклањања заштитног слоја, услед чега се чист метал излаже корозији. Оштећене површине су обично чисте, јер флуид односи продукте корозије који би у другим условима успорили разарање метала [7].

Ерозионој корозији подлежу сви уређаји који служе за провођење флуида. На таквим уређајима обично страдају кривине, славине и млазнице, као и лопатице турбина. Оштећења се манифестују у облику удубљења, жљебова и округлих рупа које настају на правцу ударних таласа корозионе средине на метал (слика 8).



Ерозиону корозију могу изазвати разне корозионе средине: водени раствори, органски растварачи, метали у течном стању и гасови. Разарање је интензивније ако се у флуиду налазе чврсте честице.

Водонична корозија се јавља на постројењима за хидрирање нафтних деривата и постројења за синтезу амонијака и угљоводоника, као и приликом неких електрохемијских процеса (нагризање и електрохемијска катодна обрада) [7].

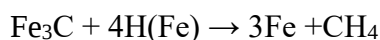
Корозију узрокује атомски водоник који због малих димензија лако продире у масу метала. Процес продирања водоника у метал састоји се од неколико фаза:

- адсорпције водоника на површини метала;
- дисоцијације молекула водоника;
- дифузије водоника.

На граници кристала може доћи до рекомбинације водоника:



услед чега се јављају прскотине у површинском слоју метала. Већа оштећења настају реакцијом дифундираног водоника са примесама у металу или структурираним компонентама легура. При томе настају гасовита једињења, која притиском разарају кристале и тиме знатно слабе механичке особине метала. Тако на температури изнад 200 °C растворени водоник реагује са карбидима гвожђа



За утврђивање водоничне корозије најчешће се примењују методе: савијања, истезања, нагризања и ултразвука.

Контактна корозија метала је појачана корозија метала при контакту са другим металима [8].

Контактна корозија настаје на опреми од разнородних метала када је у контакту са електролитом или кондензатом водене паре. Ова корозија је најчешћа код лимова спојених закивком од другог метала и конструкција спојених заваривањем са електродом чији се потенцијал разликује од потенцијала метала који се спаја. Поред наведених двоелектродних система у пракси се сусрећу и вишеелектродни системи. Такав је случај и са системом за хлађење мотора водом, који се обично састоји од елемената од челика, месинга, поцинкованог челика и легура алуминијума.

На брзину контактне корозије утичу следећи фактори:

- разлика потенцијала;
- отпорност електролита;
- величина анодне и катодне површине.

4. МЕТОДЕ ЗАШТИТЕ ОД КОРОЗИЈЕ

Корозиони процеси, које се свакодневно виђају, су у суштини спонтани процеси између метала и компонената околине, при чему метали прелазе у термодинамички стабилније стање. Корозија тако неминовно смањује употребну вредност метала, па тако и производа који су направљени од њега. Економско значење корозије је велико и оно расте са индустријализацијом привреде.

Из наведеног произилази да је правовремена и адекватно одабрана метода заштите од корозије кључна за економску исплативост објеката направљених од металних материјала [5].

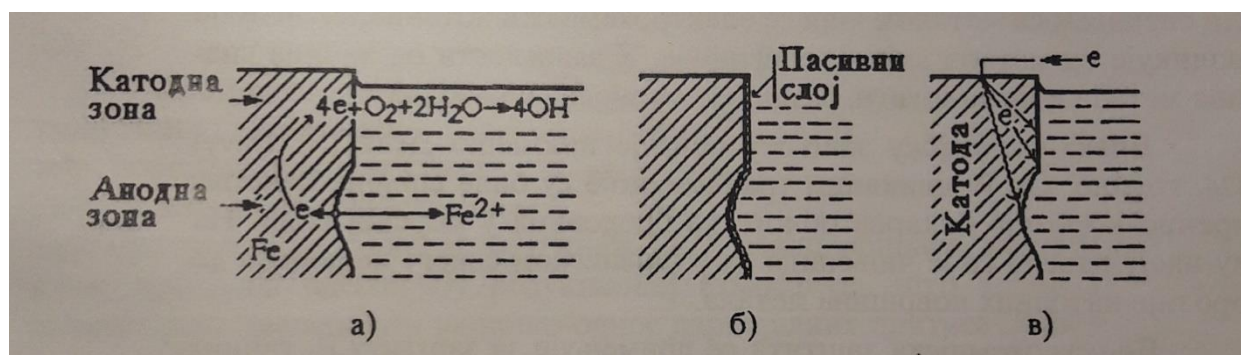
Метал се може заштити од процеса корозије различитим методама. Најчешћи начини заштите материјала од корозије су:

- електрохемијска заштита,
- заштитним превлакама,
- материјалима отпорним на корозију,
- помоћу инхибитора и
- заштита обрадом корозионе средине.

4.1 Електрохемијска метода заштите

Брзина електрохемијске корозије ефикасно се смањује поларизацијом металних површина. Поларизација се може остварити спајањем металних конструкција и уређаја са позитивним или негативним полом истосмерне струје или спајањем са металом чији се електрохемијски потенцијал разликује од метала који се заштићује [11]. У зависности од тога коју електроду представља метал који се заштићује разликујемо:

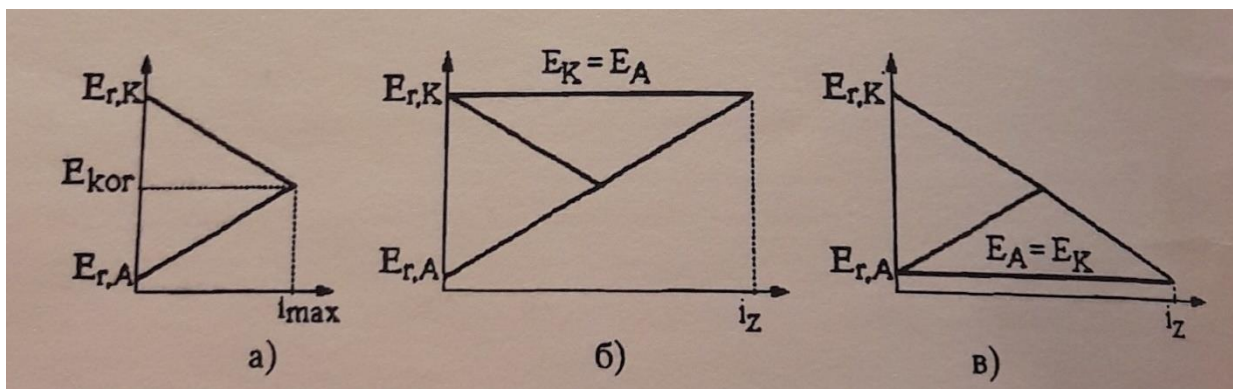
- катодну заштиту и
- анодну заштиту.



Слика 9. Системски приказ рада корозионог спрега услед диференцијалне аерације (а) и заштите од корозије формирањем пасивног слоја (б) или довођењем електрона на површину метала (в) [8]

На слици 9а. приказан је корозиони спрег који је настао услед неједнаког приступа кисеоника до површине гвожђа. На анодним површинама гвожђа одвија се реакција

оксидације гвожђа, а на катодним редукција кисеоника. Ова корозија се може спречити формирањем пасивног слоја (слика 9б) или довођењем електрона тако да цела површина фигурира као катода (слика 9в).



Слика 10. Шематски приказ односа потенцијал-струја корозионог спрега; а) однос потенцијал-струја без заштите; б) однос потенцијал-струја уз анодну поларизацију; в) однос потенцијал-струја уз катодну поларизацију [8]

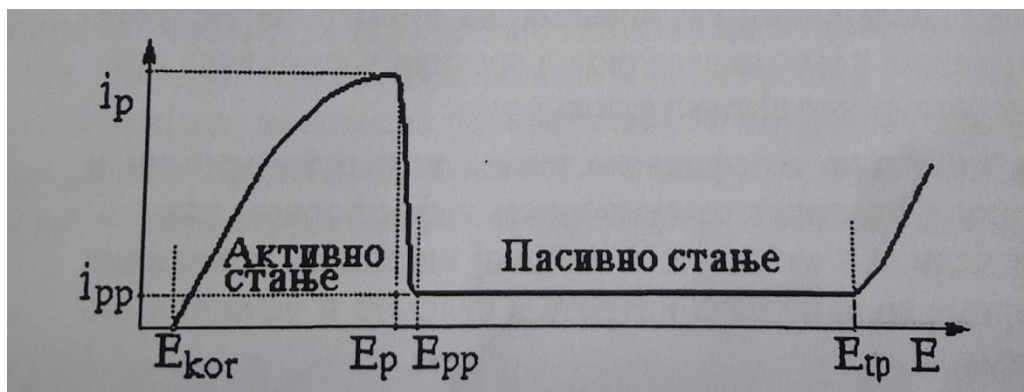
Рад спрега приказан на слици 10а може се спречити анодном или катодном поларизацијом, јер у оба случаја долази до изједначавања вредности потенцијала локалне аноде и катоде. У случају анодне поларизације потенцијал локалне аноде је на потенцијалу локалне катоде (слика 10б), а у случају катодне поларизације потенцијал локалне катоде је на потенцијалу локалне аноде (слика 10в). Ради сигурности извођења заштите обично се анодна поларизација врши до још позитивнијих, а катодна до негативнијих вредности потенцијала [8].

4.1.1 Анодна заштита

Анодна заштита се примењује за заштиту метала који се могу пасивирати у одговарајућој корозионој средини. Остварује се спајањем металне конструкције са позитивним полом извора једносмерне струје или металом чији је електрохемијски потенцијал позитивнији од потенцијала метала који се заштићује. У оба случаја метална конструкција се понаша као анода. При анодној поларизацији потенцијал гвожђа постаје позитивнији од корозионог потенцијала и при одређеним вредностима потенцијала престаје корозија, јер се на површини формира пасивни слој који је термодинамички стабилан и који спречава прелаз атома у јонско стање. Зависно од величине анодне поларизације, анода може бити преведена из активног у пасивно или транспасивно стање.

Принцип анодне заштите може се објаснити помоћу анодне поларизационе криве (слика 13). У почетном периоду поларизације метал се налази у активном стању (област потенцијала $E_{кор} - E_p$). Брзина његове корозије се повећава померањем потенцијала према позитивним вредностима. Метал најинтензивније кородира (струја i_p) када потенцијал има вредност E_p . Даљим померањем потенцијала према позитивнијим вредностима (област $E_p - E_{pp}$), брзина корозије опада све до вредности струје корозије i_{pp} , која одговара потенцијалу потпуне пасивности E_{pp} . У подручју потенцијала $E_{pp} - E_p$ брзина корозије се незнатно мења са променом потенцијала, јер се метал налази у пасивном стању. На површини метала ствара се пасивни слој који је термодинамички стабилан и спречава одлазак металних јона у раствор. До повећања брзине корозије долази када се постигне вредност потенцијала позитивнија од

$E_{тр}$. У тим условима (област потенцијала десно од $E_{тр}$) метал се налази у транспасивном стању. Из слике 11 је видљиво да период раставања метала треба да буде што краћи како би се што пре створио заштитни слој [8].



Слика 11. Анодна поларизациона крива [8]

Анодна заштита се постиже у ограниченој области потенцијала метала, тј. у области између потпуног пасивирања E_{pp} и потенцијала прелаза метала у транспасивно стање $E_{тр}$. Зато је приликом практичне реализације анодне заштите потребно одредити подручје потенцијала у којем се метал налази у пасивном стању. Када се једном добије пасивно стање, потенцијал метала се аутоматски одржава у заданим вредностима помоћу регулационог уређаја (потенциостата). За одржавање пасивног стања потребна је мала густина струје.

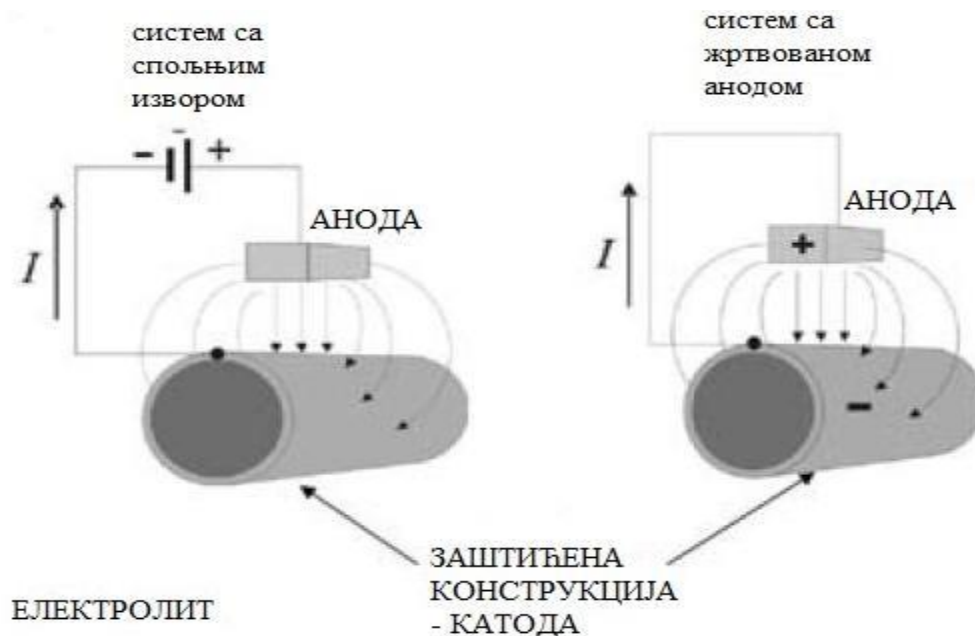
Анодна заштита се може остварити и спајањем металне конструкције за метал, чији је потенцијал позитивнији од потенцијала метала који се заштићује. Метал помоћу којег се остварује заштита назива се *катодни протектор*. Његова улога је да штитени метал учини позитивнијим, односно да га преведе у пасивно стање. Анодна заштита се не може остварити помоћу свих електропозитивнијих метала. За заштиту се могу употребити само метали чији је корозиони потенцијал позитивнији од потенцијала пасивирања метала који се заштићује и који се мало поларизује.

4.1.2 Катодна заштита

Катодна заштита се примењује за заштиту конструкција у земљи, рекама, језерима и морима. У новије време примењује се и за заштиту предмета у хемијској индустрији. Ову заштиту карактерише висок степен ефикасности, ниска цена изградње и једноставна експлоатација [12].

Катодна заштита се може објаснити на примеру цевовода који у земљи кородира услед неједнаког приступа кисеоника до површине метала. Део цевовода који је у контакту са мањом количином кисеоника фигурира као анода. Ова корозија се може спречити извођењем катодне заштите на два начина:

1) Да се метал споји са негативним полом извора једносмерне струје, а са позитивним полом помоћна анода (слика 12). Због начина спајања ова заштита се назива *катодна заштита или заштита спољном струјом*.



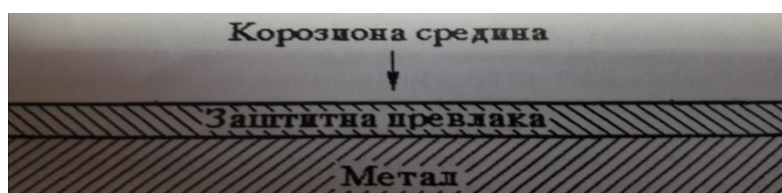
Слика 12. Приказ електричне струје код система катодне заштите [12]

2) Да се метал споји са мање племенитијим металом, при чему настаје галвански спрег у којем је заштићени предмет катода, а мање племенитији метал жртвована анода. Оваква заштита се назива анодна протекторна заштита или заштита унутрашњом струјом, односно заштита жртвованом анодом.

Према томе, катодна заштита се заснива на чињеници да метал не кородира када у струјном колу делује као катода и када је извршена његова поларизација до потенцијала при којем престаје јонизација метала.

4.2 Заштита помоћу превлака

Заштита метала слојем неког другог материјала је најпознатија и најраширенија метода заштите од корозије. За све превлаке је карактеристично да штите метал од корозије на тај начин што га изољују од агресивног дејства околине (слика 13) [8].



Слика 13. Приказ заштите метала заштитном превлаком [8]

Зависно од намене, превлаке се деле на три групе:

- заштитне;
- заштитно-декоративне;
- специјалне.

Заштитне превлаке су намењене искључиво за заштиту предмета од корозије у различитим условима експлоатације.

Декоративне превлаке се примењују у случајевима када површина предмета треба да има што лепши изглед. Ради тога навелико се примењују металне превлаке од хрома и никла, органске превлаке на бази премазних средстава и неке неорганске превлаке.

Специјалне превлаке примењују се у специјалним случајевима, тј. када се желе променити особине површине метала као што су: тврдоћа, лемљивост, електрична проводљивост, или да се одређене површине што пре уоче [8].

Заштитне превлаке могу да буду:

- металне;
- неорганске неметалне;
- органске.

Металне превлаке наносе се на површину другог метала не само због заштите метала од корозије већ и у сврху промене неких физикално-механичких својстава као тврдоће, отпорности, електричне водљивости, декоративности и др. Према заштитним својствима металне превлаке могу се поделити на катодне и анодне [8].

Катодне превлаке имају позитивнији електродни потенцијал од електродног потенцијала метала који се заштићује. Пример су превлаке злата, сребра, никла, хрома, олова. Катодне превлаке заштићују метал механички, одвајајући га од агресивне средине. Добре су само уколико су потпуно компактне.

Анодне превлаке имају негативнији електродни потенцијал од електродног потенцијала који се заштићује. Пример су превлаке цинка и кадмијума на угљеничном челику. Анодне превлаке заштићује темељни метал од корозије не само механички већ и електрохемијски.

Неорганске неметалне превлаке представљају слој одговарајућег хемијског једињења на површини метала. Настају реакцијом метала и околине и то природним процесом, који је спонтан, или вештачким путем, под одређеним условима [8].

Разликују се три основна поступка за формирање неорганске неметалне превлаке – термички, хемијски и електрохемијски. Ови поступци имају за циљ да на чистој површини метала формирају слој који чврсто пријања за површину, који је уз то постојан на утицај околине, слабо порозан и као такав спречава непосредно дејство агресивне средине. Избор поступка зависи од врсте основног метала, особине превлаке и корозионе средине.

Неорганске превлаке се користе и у друге сврхе. Оне се навелико користе у декоративне сврхе и као подлога за боље приањање премазних средстава. Све више се користе у техници подмазивања као носачи уљног слоја. У том погледу најбоље особине показале су фосфатне и оксалатне превлаке због своје микрокристалне структуре и способности задржавања уља у микропорама.

Стварање неорганских хемијских превлака одвија се према поступку који је идентичан појави корозије и стварања корозионог продукта на површини метала при хемијској корозији. Превлаке настају реакцијом метала са одговарајућим реагенсом. Употребна вредност превлаке зависи од једноличности, дебљине и хомогености створеног слоја.

Органске превлаке. Заштита металних површина органским превлакама је најраспрострањенији поступак заштите. Процењује се да је $\frac{3}{4}$ од укупних металних површина заштићено органским превлакама [8]. За неке површине то је незамењив начин заштите.

Органске превлаке се деле на:

- превлаке на бази премазних средстава;
- превлаке на бази заштитних уља, заштитних масти и заштитних солвената, тј. средстава за привремену заштиту - конзервацију;
- превлаке на бази гуме, битумена и пластичних (термопластичних) маса.

На избор металних и неметалних превлака, начин њиховог стварања и економичност заштите од корозије утичу многобројни фактори од којих су најважнији:

- особине заштитних металних и неметалних превлака;
- врста и састав корозионе средине;
- природа основног метала;
- облик и величина предмета за превлачење;
- механичке особине превлаке;
- времена трајања заштите.

4.3 Материјали отпорни на корозију

- *Цинк*

На сувом ваздуху цинк је непроменљив. Ако је изложен влажном ваздуху цинк се прекрива једном патином пепељасте боје која штити материјал који се налази испод ње од сваке даље оксидације, а то значи и корозије [9].

Због тога, цинк има велику примену као заштитни елемент гвожђа: поцинковани лим за спољашње површине, плоче за облагање, олуци, каде итд.

- *Олово*

Олово је веома отпорно на атмосферске агенсе захваљујући оксидацији његове површине, која се прекрива једном белом заштитном патином, коју вода практично не може да разори. Из тих разлога се олово веома често користи за израду цеви и цевовода.

Олово, међутим, нападају све киселине изузев сумпорне киселине. Зато се олово користи за израду акумулатора електричне струје (оловне коморе). Оксид олова представља компоненту боја за заштиту од корозије.

- *Калај*

Калај је отпоран на корозионо дејство атмосферских агенса. Првенствено се користи у виду заштитних металних превлака за челик и гвожђе.

Лименка за конзервацију хране није ништа друго него калајисани челични лим отпоран на корозионо дејство органских киселина.

Мање се употребљава од цинка када се ради о заштити предмета од челика и гвожђа који су предвиђени за отворен простор, јер и мала неуједначеност калајне заштитне превлаке изазива појаву локалне корозије која се брзо шири у дубину материјала.

- *Алуминијум*

Алуминијум изложен ваздуху, како сувом тако и влажном, се брзо прекрива веома танком покривном патином (алуминијум-оксида), која је изванредно отпорна према атмосферским агенсима, као и према низу хемикалија. Из тих разлога алуминијум и његове легуре налазе широку примену у машинској, хемијској и прехранбеној индустрији. Алуминијум нападају неке киселине, пре свега хлороводонична киселина, и неки алкални раствори (натријум и калијум-хидроксид).

- *Никл*

Овај метал спада међу најотпорније према корозији, не само зато што је неосетљив на дејство атмосферских агенаса, него и зато што је веома отпоран према дејству најкорозивнијих хемијских материја као што су киселине (изузев азотне киселине) и алкални раствори.

Посебно легура "Монел", сачињена од две трећине никла и једне трећине бакра, припада материјалима највише корозионе отпорности према агресивном дејству киселина. Осим тога, никл заједно са хромом чини битну компоненту у изради нерђајућих челика.

- *Хром*

Хром је метал незаменљив према утицају атмосферских агенаса, првенствено према свим гасовима, али се он раствара у хлороводоничној и сумпорној киселини.

Налази веома широку примену као превлака за заштиту од корозије (хромирање). На великом броју предмета хромирање се обавља и из декоративних разлога.

- *Нерђајући челици*

Гвожђе и његове легуре поседују у начелу малу отпорност према корозионом дејству атмосферских и хемијских агенаса. Присуство хрома у легури, или хрома и никла у одговарајућем односу, чини такве челике веома отпорним према корозији и оксидацији, па се зато ти челици и зову нерђајући.

Функција хрома је (када је у легури присутан са више од 12%), првенствено та да челику обезбеди својство да не рђа. Главна функција никла јесте да легури челика обезбеди хомогеност, а осим тога његово присуство још више побољшава постојаност према корозији.

Битна особина нерђајућих челика (нарочито оних са ниским процентуалним садржајем силицијума) јесте да су они отпорни према оксидацији и на повишеним температурама задржавајући своје добре механичке особине.

Најпознатији нерђајући хром-никл челик је онај познат под именом "18-8" (18% хрома и 8% никла) који има широку распрострањеност у свим индустријским гранама при изради судова, грејних тела, вентила, прибора за домаћинство итд. [9].

4.4 Заштита помоћу инхибитора

Инхибитори су супстанце које се у малим количинама додају металним материјалима са циљем да их штите или осетно умање дејство корозије. Заштита помоћу инхибитора има ограничену ефикасност према корозији, али је често незаменљив поступак при завршним операцијама обраде и заштите површина. Под инхибицијом се у општем смислу подразумева

смањење брзине хемијске реакције под утицајем разних агенса. У корозионој стручној литератури инхибиција означава заштиту од корозије на граници фазе метал/корозиона средина са материјалима који се апсорбују на површину метала и тиме смањују корозионо дејство [12].

Корозиони инхибитори су такве материје које се физички, физичко-хемијски или хемијски (најчешће координативним везама) вежу на површину метала. Формирани танак филм је најчешће мономолекуларан и успешно успорава корозију.

Релативно мала количина инхибитора већ изазива формирање повезаног слоја, те успорава корозиони процес. Као пример може се навести тиокарбамид и његови деривати, који успешно успоравају корозију нелегираних челика у раствору сумпорне киселине.

4.5 Заштита обрадом корозионе средине

Заштита конструкцијских материјала обрадом корозионе средине спроводи се мењањем спољашњих фактора који утичу на корозију [5]. Под обрадом корозионе средине подразумева се:

- потпуна замена средине;
- промена концентрације односно удела појединих материја у средини које изазивају корозију или додавањем инхибитора корозије;
- промена физичких величина као што су брзина струјања, температура, механичко напрезање конструкције.

Потпуна замена средине користи се у борби против корозије метала у врућим оксидационим гасовима и у воденим срединама код циркулаторних система за измену топлоте. Врућ ваздух и оксидациони гасови настали потпуним сагоревањем замењују се смешама азота и водоника. Код обраде метала у пећима користе се заштитне атмосфере гасова који спречавају оксидацију метала у врућем стању. Овај начин заштите од корозије се користи и код заваривања електричним луком. Код заваривања најчешће се користе смесе аргона и хелијума. Код жарења метала се користе смесе соли (нпр. NaCl , KCl , BaCl_2).

Промена концентрације оксидационих материја данас је често коришћена метода заштите од корозије. Користе се разне методе уклањања оксидационих материја из средине у зависности од врсте средине. Подела метода уклањања оксидационих материја се врши према томе уклања ли се материја хемијским или физичким путем.

Када се говори о влажном ваздуху најважнији корозиони састојци су водена пара, кисеоник и неки оксиди неметала као угљен диоксид, оксиди сумпора или азота. Уклањање водене паре из ваздуха се врши омотавањем разним врстама полимера, кондензацијом итд.

Примена вакуума је још једна од метода уклањања корозионих компонената. Познато је да снижени притисак ваздуха снижава и парцијалне притиске свих састојака, па тако и агресивних пара. Тако се на пример, за жарење метала користе вакуумске пећи. Вакуум се користи и код лемљења и заваривања метала. Један од честих примера коришћења вакуума је обична сијалица у којој се волфрамова нит штити вакуумом.

Код водених раствора корозију је могуће смањити уклањањем или смањењем удела корозионих састојака. Најчешће се смањује концентрација јона. Агресивност воде се смањује уклањањем јона из ње. Поступци уклањања јона из воде се спроводе дестилацијом и дејонизацијом. Дејонизована вода се користи у термотехници и процесној индустрији.

5. ИСПИТИВАЊЕ ОТПОРНОСТИ ПРЕМА КОРОЗИЈИ

Да би се установио степен отпорности метала према корозији примењује се низ начина испитивања. Најподеснији поступак испитивања се одређује од случаја до случаја, у зависности од материјала који се испитује, од експлоатационих услова и од врсте амбијента у којем ће материјал радити [9].

Неке од ових метода су стандардизоване (SRPS C.A5.021 и C.A1.551 UNI 3666 – Италија), а у начелу су засноване на излагању узорака материјала корозионим срединама или потапањем тих узорака у корозионе растворе (натријум-хлорид, кисеоник, бакар-сулфат).

На пример, да би се бројчано изразила отпорност метала на корозионо дејство ваздуха у приморским областима, испитивање металног узорка се обавља у амбијенту вештачке слане магле, која се остварује помоћу једног распршивача уз дејство компримованог ваздуха. Време трајања ове пробе износи 30 до 90 дана.

Да би се вредновала отпорност према корозији специјалних металних легура, које при раду долазе у додир са изразито корозионим хемијским агенсима, испитивање постојаности према корозији се обавља у специфичним условима, за нерђајуће челике, на пример, у амбијенту азотне киселине.

5.1. Мерење степена корозије

Степен корозије која је захватила неки материјал може да се вреднује на три различита начина: на основу промене масе предмета, на основу промене запремине и на бази промена механичких својстава узорка метала који је био подвргнут испитивању корозије.

- **Промена масе**

Израчунава се разлика између почетне масе узорка и крајње масе узорка, после обављеног испитивања корозије. Јединица мере разлике тих маса јесте грам по метру квадратном за један час испитивања ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).

Овај начин мерења се најчешће користи, али он није увек и потпуно прихватљив, јер на резултат мерења узорка после пробе корозије утичу и остаци продуката корозије заостали на површини узорка, пошто је њих тешко у целости одстранити.

- **Промена запремине**

Израчунава се пенетрација корозије (продирање у дубину) или проширење кородираних површина. Због неправилности облика и дебљине кородираних површина, овај начин мерења није нашао ширу примену, међутим, он ипак даје корисне показатеље у погледу брзине продирања корозије.

- **Промена механичких својстава**

Овај систем испитивања предвиђа да се на узроцима обави испитивање или више механичких испитивања пре и после излагања дејству корозионе средине. Овакав начин испитивања пружа можда и најкорисније показатеље, јер се често дешава да неки метал под дејством корозије покаже занемарљиве промене масе и запремине, али се зато установе значајне промене механичких особина. При томе треба још имати на уму чињеницу да се корозија у низу случајева манифестује као невидљива међукристална корозија. Тако, на пример, вредност линеарног издужења може осетно да опадне.

5.1.1 Испитивања без разарања

Када је потребно да се обави контрола степена корозије на уређајима, цевима, завареним спојевима и уопште на предметима у експлоатацији, приступа се испитивању које не захтева разарање предмета.

Та врста испитивања се зато и назива испитивање без разарања, јер се материјал при тим испитивањима не оштећује. Испитивања без разарања која се најчешће примењују при контроли материјала на утицаје корозије, као и при контроли по другим основама су радиографско и ултразвучно испитивање материјала. Уколико се обави радиографско испитивање, ултразвучно испитивање је сувишно.

- **Радиографско испитивање**

Испитивање се обавља тако што се материјал који се контролише излаже гама зрацима које емитује неки радиоактивни изотоп (на пример радиоактивни кобалт). Ти зраци, пошто продру кроз материјал, остављају одговарајући траг на фотографском филму, на основу којег стручно лице може да оцени степен оштећења материјала. Оваква врста контроле се претежно примењује код заварених металних спојева, код одливака и отковака.

- **Испитивање ултразвуком**

Испитивање ултразвуком се показало веома подесним за контролу стања унутрашњости цеви или уређаја, јер се при овом испитивању региструју промене дебљине зида или удубљења проузрокована дејством корозије.

Испитивање се врши специјалним апаратима, генераторима ултразвука који не само да региструју присуство дефекта, него могу да одреде и његове димензије.

5.2 Методе за процену отпорности према корозији

Постоји доста метода за испитивање постојаности заштитног слоја који штити од појаве корозије. Неке од најчешће коришћених су следеће:

- испитивање у сланој комори,
- испитивање у влажној комори,
- мерење дебљине премаза,
- испитивање у морској атмосфери,
- испитивање урањањем,
- испитивање тврдоће премаза.

5.2.1 Испитивање у сланој комори

Испитивањима у сланој комори симулира се излагање морској атмосфери при чему се разређен раствор NaCl распршује у виду магле на испитиване узорке. Оцена корозијске постојаности премаза у односу на корозију и приоњивост, након 216 сати испитивања у сланој комори даје је таблицом. Корозија премаза је одређена према норми N42AP 015 [14].

У питању је анализа 10 узорака, а захтев је без беле корозије 72h, а без црвене корозије 216 h. Један од најчешћих проблема са којим се често суочавају свеже цинковане конструкције

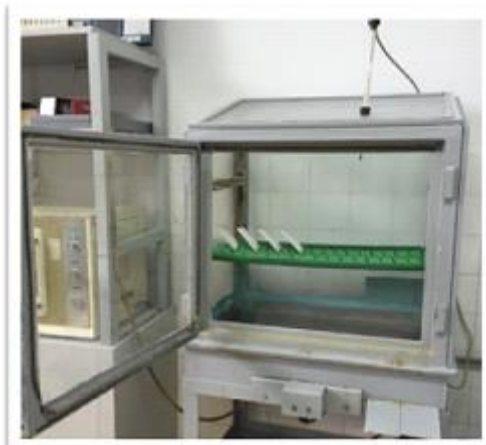
свих врста је бела рђа (слика 14). Манифестује се као бела прашкаста наслага која се брзо формира под одређеним условима.



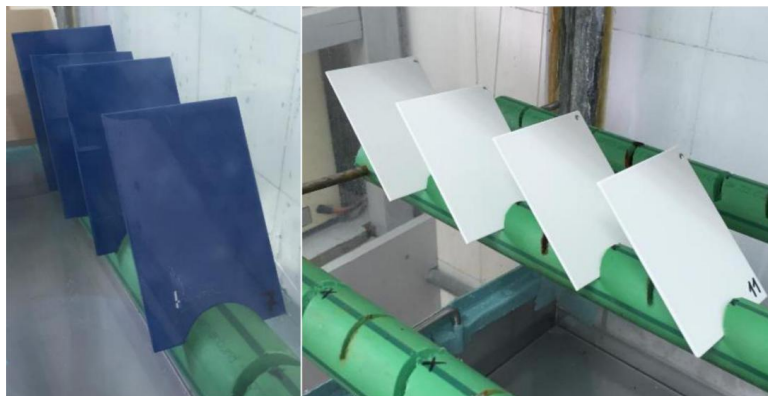
Слика 14. Пример беле корозије [14]

5.2.2 Испитивање у влажној комори

Испитивање у влажној комори симулира се понашањем материјала у влажној и топлој атмосфери уз кондензовање воде. Испитивање се врши према норми ISO 6270-2 (слика 15) у сврху препознавања грешака антикорозионе заштите у таквим срединама. Влажна комора има подни лим од олова за прихват воде чијим се загревањем подешава простор за испитивање. Температура код овог испитивања износи 40 ± 3 °C са релативном влажношћу ваздуха од око 100%. На слици 16 су приказани узорци у влажној комори током испитивања [14].



Слика 15. Влажна комора [14]



Слика 16. Приказ узорака у влажној комори [14]

Након 5 дана испитивања у влажној комори, узорци се ваде из коморе и упоређују се са узорцима који су приказани у норми ISO 6270-2. Након 120 h испитивања, на свим узорцима са текућим премазом долази до појаве мехура (бубрења премаза), равномерно распоређених по површини. Према добијеним резултатима може се закључити да коришћени премаз није добра заштита од корозије у влажној и топлој околини.

5.2.3 Мерење дебљине премаза или превлаке

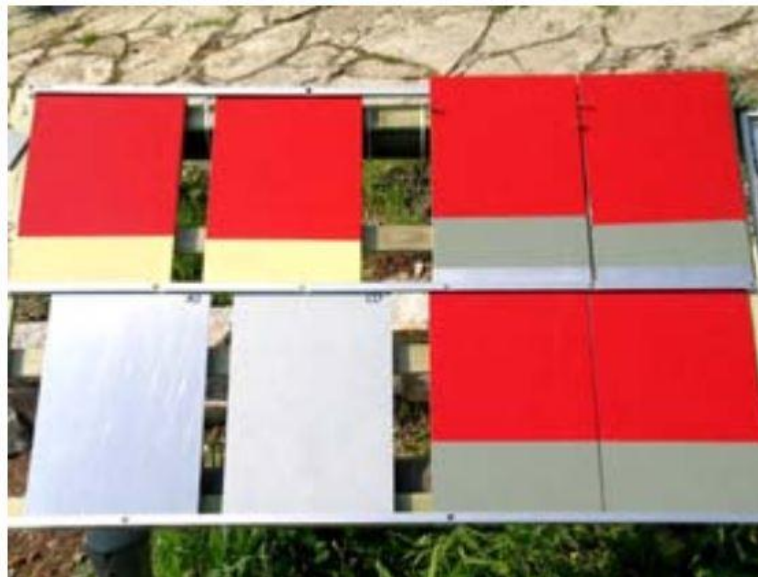
Мерење дебљине премаза је извршено на свим узорцима преко корозионих испитивања складно норми ISO 2360. За сваки од тих узорака је спроведено десет мерења помоћу уређаја „ELCOMETER 456“. Сам уређај има могућност чувања података у тзв. Batch-eve, док се само мерење дебљине превлаке изводи методом магнетне индукције. Након извршених мерења уређај се повезује са рачунаром и добијају се статистички подаци о дебљини превлаке. Мерење је приказано на слици 17.



Слика 17. Мерење дебљине превлаке [14]

5.2.4 Испитивање на влажној атмосфери

Задатак овог испитивања је утврђивање утицаја морске климе на постојаност премаза и квалитета антикорозионе заштите. Узорци су постављени у одговарајући оквир (слика 18) и смештени у непосредној близини мора (слика 19) [15].



Слика 18. Оквир за узорке [15]



Слика 19. Положај испитиваних узорака [15]

За теренско испитивање у реалним условима су коришћени следећи узорци:

- поцинковани челични узорак са премазом са органским растварачем,
- алуминијумски узорак са водорастворљивим премазом,
- поцинковани челични узорак са водорастворљивим премазом,
- поцинковани челични узорак незаштићен премазом,
- алуминијумски узорак незаштићен премазом.

На све узорке су урезани урези према норми ISO7253 који убрзавају процес корозије. Испитивање је спроведено у трајању од 34 дана.

За време испитивања праћена је временска прогноза од хидрометеоролошког завода. Прегледом временске прогнозе утврђено је да се температура кретала у распону од 6 °C до 25 °C. Просечна минимална температура је била 9 °C, док је просечна максимална температура била 20,2 °C. Кишних дана је било 9, док је ведрих и сунчаних било 6 дана. Остали дани су били променљиви или облачни.

На узорцима није примећена видљива промена на премазима након овог периода за време које су узорци били изложени морској атмосфери у реалним условима. Такође нема промена нити око уреза.

5.2.5 Испитивање урањањем

Ово испитивање је у складу са нормом АСТМ Г44 у трајању од 42 дана. Приликом испитивања су узорци држани уроњени 10 минута у води, односно 5%-тни водени раствор NaCl, а 50 минута су се сушили на слободној атмосфери. Циклус се непрекидно понављао 24 сата за време целог периода испитивања. Сама метода је широко примењива и даје добре резултате у погледу процене отпорности антикорозионе заштите у променљивим временским условима [15].

За испитивање су коришћени следећи узорци:

- *узорци урањани у техничкој води:*

- алуминијумски узорак са водорастворљивим премазом,
- поцинковани челични узорак са водорастворљивим премазом,
- алуминијумски узорак са премазом са органским растварачем,
- поцинковани челични узорак са премазом са органским растварачем.

- *узорци урањани у 5% водени раствор NaCl:*

- алуминијумски узорак са водорастворљивим премазом,
- поцинковани челични узорак са водорастворљивим премазом,
- алуминијумски узорак са премазом са органским растварачем,
- поцинковани челични узорак са премазом са органским растварачем.

На слици 20 су алуминијумски и челични узорци на почетку испитивања. На слици 21 су алуминијумски и челични узорци након 35 дана када се јавила појава јачег бубрења на челичном, као и појава мехура на алуминијумском узорку. На слици 22 су алуминијумски и челични узорци на крају испитивања.



Слика 20. Челични и Al узорак на почетку испитивања [15]



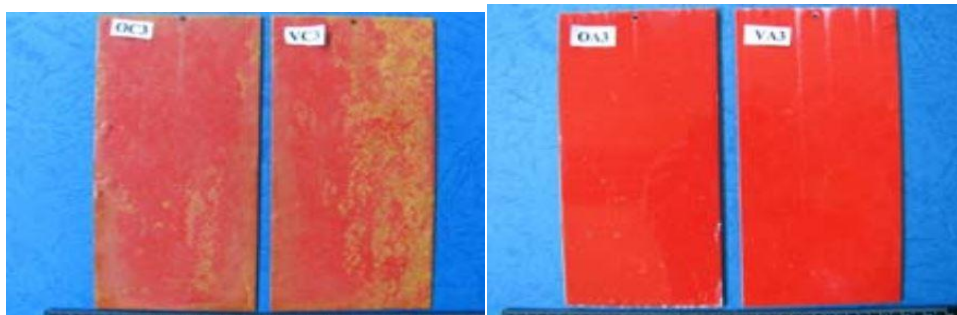
(a)



(б)

Слика 21. а) појава бубрења на челичном узорку након 35 дана уроњен у 5%-тни водени раствор NaCl

б) појава мехура на алуминијумском узорку након 35 дана уроњен у 5%-тни водени раствор NaCl [15]



(a)

(б)

Слика 22. а) изглед узорака на крају испитивања у 5%-тном воденом раствору NaCl

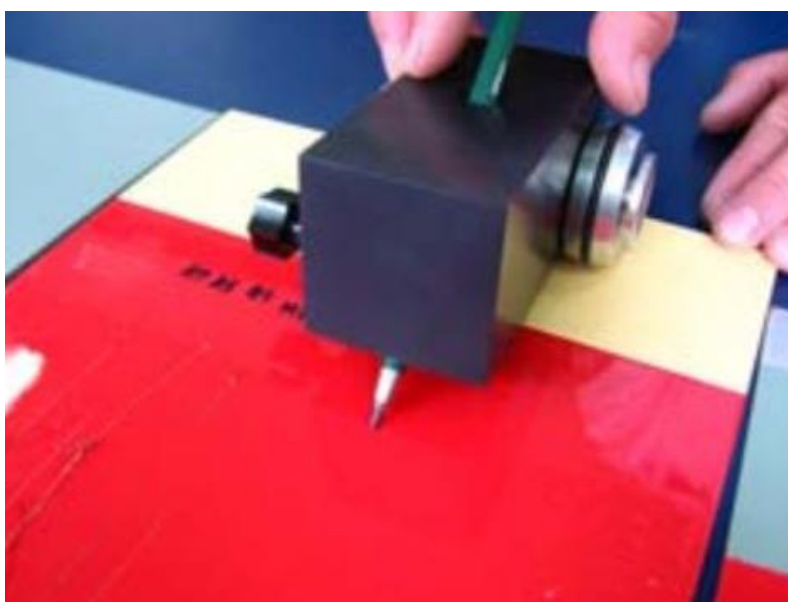
б) изглед узорака на крају испитивања у техничкој води [15]

Алуминијумски и поцинковани узорци уроњени у техничку воду нису показали никакву промену током испитивања. На алуминијумским и поцинкованим узорцима

уроњеним у 5 %-тни раствор NaCl дошло је до подједнаког бубрења, али бубрење је нешто интензивније на поцинкованим узорцима.

5.2.6 Испитивање тврдоће премаза

Један од захтева који се поставља на премаз којим се антикорозионо заштићује метална површина је његова тврдоћа. Тврдоћа има одлучујући утицај на отпорност (чврстоћу) премаза на парање. Парањем, оштећеном премазу пада квалитет и век трајања антикорозионе заштите металне површине. Испитивање се спроводило складно норми ISO 15184. За испитивање се најчешће користи тест оловком (Woff Wilborn метода) различитих тврдоћа мина у распону од 6X(најтврђе) до 6Б (најмекше): 6X-5X-4X-3X-2X-X-Ф-ХБ-Б-2Б-3Б-4Б-5Б-6Б. Опрема за мерење се састоји од 14 оловака заједно са инструментом Simex који омогућава да се оловка држи под углом од 45° у односу на површину као што је приказано на слици 23 [15].

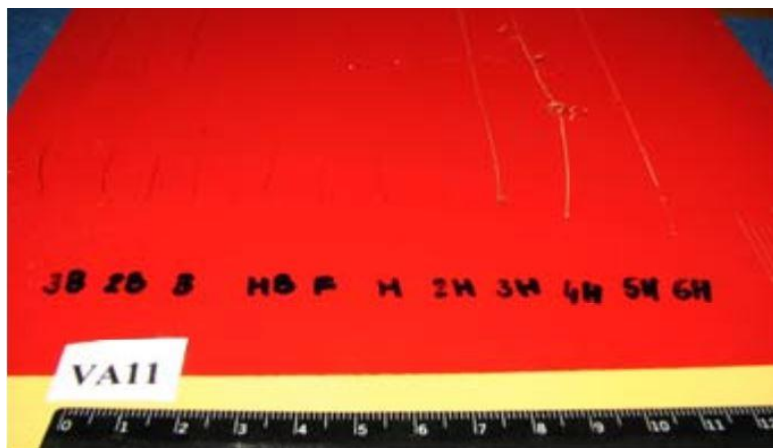


Слика 23. Поступак мерења тврдоће [15]

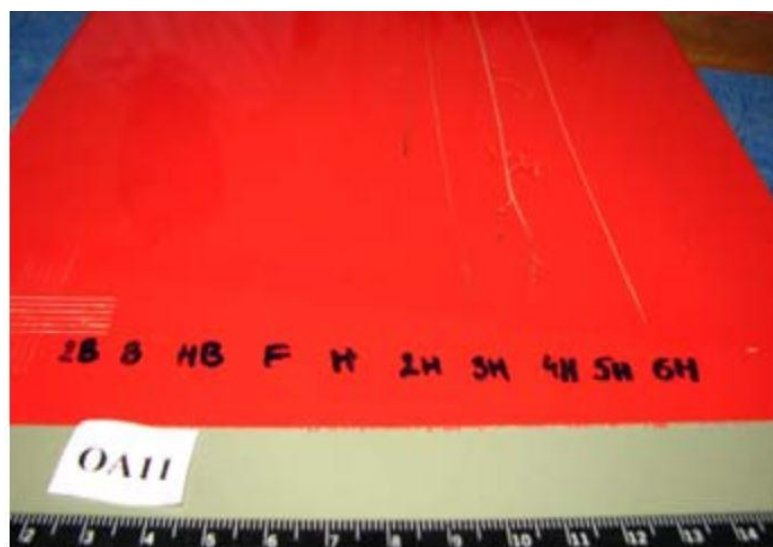
Испитивање почиње употребом оловке највеће тврдоће и наставља се према мекшој. Прва оловка која не остави траг на површини означава тврдоћу превлаке. Оловке од 3Б до 6Б су меке, од 2Б до 2Х су средње, а од 3Х до 6Х су тврде.

Испитивање је спроведено на следећим узорцима:

- алуминијумски узорак са премазом са органским растварачем (слика 24),
- алуминијумски узорак са водорастворљивим премазом (слика 25).



*Слика 24. Изглед алуминијумског узорка са водорастворљивим премазом
након испитивања тврдоће[15]*



*Слика 25. Изглед алуминијумског узорка са премазом са органским растварачем
након испитивања тврдоће [15]*

На узорку са водорастворљивим премазом оловка 3Б није оставила траг на површини, што значи да водорастворљив премаз спада у меке премазе. Код испитивања узорка са премазом на бази органског растварача прва оловка која није оставила траг је 2Б што значи да премаз на бази органског растварача спада у средње тврде премазе.

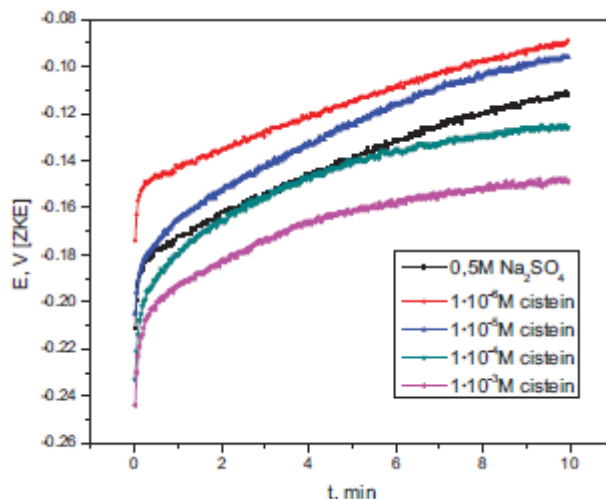
5.3 Примери електрохемијских испитивања корозије из литературе

Пример: Цистеин као зелени корозиони инхибитор за Cu37Zn месинг у неутралном и слабо алкалном сулфатном раствору

За припремање раствора коришћени су натријум-сулфат (Na_2SO_4), L-цистеин, натријум-хидроксид (NaOH). У току експерименталног рада цистеин је коришћен у различитим концентрацијама ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Раствор натријум-хидроксида концентрације $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ је коришћен за регулацију pH радног раствора натријум-сулфата са и без додатка цистеина. pH метар CyberScan pH 510 Euteh је коришћен за мерење pH вредности свих раствора коришћених током експерименталног рада. Радна електрода површине $0,49 \text{ cm}^2$ добијена је методом ливења навише. Узорак који се користио током испитивања је $\alpha+\beta$ месинг састава 63% Cu и 37% Zn. Пре сваког мерења електрода је полирана глиницом, прана дестилованом водом и сушена. За електрохемијска мерења коришћен је потенциостат директно повезан за компјутер преко АД картице. Мерења су вршена у троелектродном систему који се састојао од радне месингане електроде, референтне засићене каломелове електроде (ZKE) и помоћне платинске електроде. Мерење потенцијала отвореног кола, потенциодинамичка мерења и хроноамперометрија су методе које су коришћене за електрохемијско испитивање месинга у раствору Na_2SO_4 са додатком цистеина као инхибитора корозије. Сва мерења рађена су најмање три пута и приказане криве су добијене као резултат средњих вредности тих мерења. Потенцијал отвореног кола је сниман током 10 мин, након чега је вршена катодна поларизација од вредности потенцијала отвореног кола до -500 mV (ZKE). Такође, анодне поларизационе криве су снимане од вредности потенцијала отвореног кола до 500 mV (ZKE). Хроноамперометријска мерења су рађена 5 мин на потенцијалу од 0 mV (ZKE). Површина Cu37Zn електроде испитивана је на металографском микроскопу и помоћу дигиталне фотографије (време експозиције $1/160 \text{ s}$). Металографска снимања су рађена са циљем да се испита структура површине електроде након третмана у истом сулфатном раствору као и сулфатном раствору са додатком инхибитора.

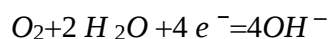
- Потенциодинамичка поларизациона мерења у неутралном $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

Понашање месинга у неутралном раствору натријум-сулфата са и без додатка инхибитора испитивано је помоћу неколико метода и једна од њих је и мерење потенцијала отвореног кола. Са слике 26 се види да са додатком цистеина у целом посматраном концентрацијском интервалу ($1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) потенцијал отвореног кола са временом постаје позитивнији при чему је потенцијал отвореног кола у растворима у којима је концентрација цистеина износила $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ био негативнији и од потенцијала отвореног кола снимљеног у раствору натријум сулфата без додатка цистеина. Овакав тренд потенцијала отвореног кола може се приписати адсорпцији молекула цистеина на површини метала и формирању комплекса између цистеина и продуката оксидације бакра.

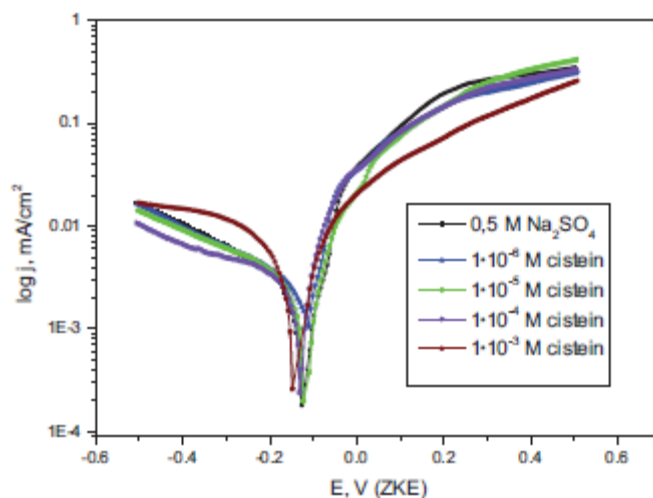


Слика 26. Потенцијал отвореног кола Cu_{37}Zn месинга у неутралном $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ раствору без и са додатком различитих концентрација цистеина [16]

На слици 27 приказане су потенциодинамичке криве добијене катодном и анодном поларизацијом месинга у раствору натријум сулфата са различитим концентрацијама цистеина ($1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Катодне поларизационе криве указују да са порастом концентрације до $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ долази до раста инхибиторског ефекта. Катодна реакција у неутралном аерисаном раствору је:

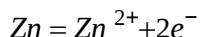


Међутим, цистеин у концентрацији $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ утиче на корозионе процесе само у околини корозионог потенцијала. Након те области катодна густина струје расте чак изнад вредности струје забележене у раствору натријум-сулфата без додатка инхибитора.



Слика 27. Поларизационе криве месинга у неутралном раствору $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ са додатком цистеина, брзина поларизације 1 mV/s [16]

Како је цинк електронегативнији метал од бакра очекивано је да на нижим потенцијалима дође до растварања цинка према једначини:



Електрохемијски корозиони параметри месинга као што су: корозиони потенцијал (E_{kor}), корозиона густина струје (j_{kor}), катодни и анодни Тафелови нагиби (β_c и β_a) приказани су у табели 4. Вредности за E_{kor} , j_{kor} , β_c и β_a добијени су на основу поларизационих кривих приказаних на слици 33. Поред ових кинетичких параметара ефикасност инхибитора је такође приказана у табели 4. Ефикасност инхибиције рачуна се према следећој једначини:

$$EI = \frac{j_{\text{kor}} - j_{\text{kor}}(\text{inh})}{j_{\text{kor}}} * 100\%$$

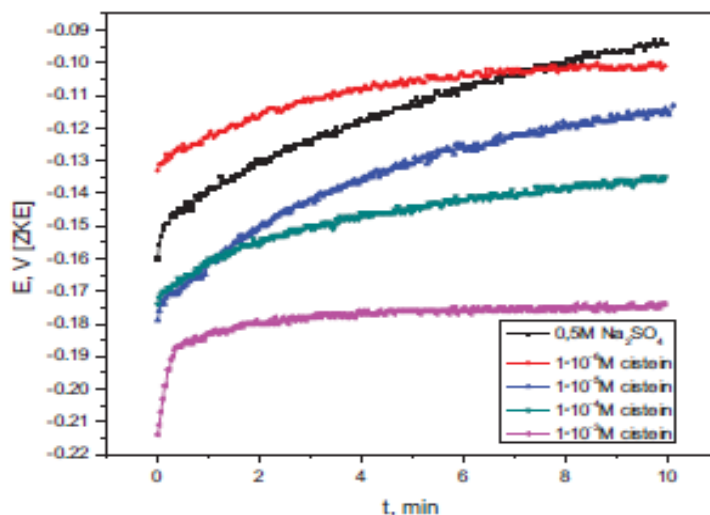
Где j_{kor} и $j_{\text{kor}}(\text{inh})$ представљају корозиону гуштину струје без и са додатком инхибитора.

Табела 2. Електрохемијски параметри оксидације месинга у неутралном $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ у присуству различитих концентрација цистеина

$C_{\text{inh}} [\text{mol/dm}^3]$	$E_{\text{kor}} [\text{V(ZKE)}]$	c	a	$j_{\text{kor}} [\text{A/cm}^2]$	EI [%]
/	-0,119	-0,189	0,050	5,5	/
$1 \cdot 10^{-6}$	-0,111	-0,184	0,049	2,9	47,3
$1 \cdot 10^{-5}$	-0,116	-0,109	0,052	2,7	50,9
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,123	-0,094	0,052	2,2	60
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,143	-0,081	0,054	1,9	65,4

Из табеле 2 се види да се са додатком инхибитора концентрације $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ корозиони потенцијал помера ка негативнијим вредностима што је у сагласности са резултатима добијеним током мерења потенцијала отвореног кола. У случају мањих концентрација цистеина E_{kor} се помера ка позитивнијим вредностима у односу на вредност E_{kor} за раствор натријум-сулфата без додатка инхибитора. Међутим цистеин не утиче превише на померање корозионог потенцијала, које износи највише 24mV у односу на раствор без додатка инхибитора, указују и да се цистеин понаша као инхибитор мешовитог типа, са јачим утицајем на катодну реакцију у неутралном раствору натријум-сулфата. На основу резултата из табеле 4 може се рећи да цистеин не утиче само на корозиони потенцијал већ и на друге корозионе параметре. Пре свега, цистеин редукује корозиону гуштину струје у читавом концентрацијском интервалу. Анодни Тафелови нагиби се веома мало мењају указујући на то да додатак цистеина не мења механизам растварања месинга. Са додатком цистеина вероватно долази до адсорпције инхибитора и блокирања активних места на површини електроде. Такође, са порастом концентрације инхибитора расте и степен ефикасности али овај параметар показује да цистеин нема неко изражено дејство као инхибитор корозије месинга.

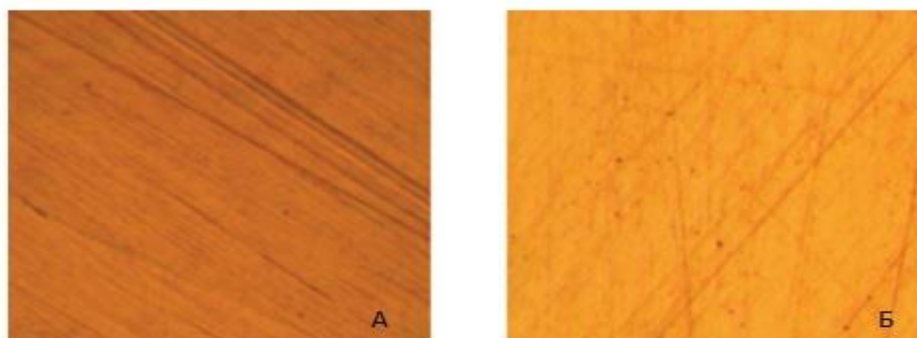
- Потенциодинамичка поларизациона мерења у слабо алкалном $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$



Слика 28. Потенцијал отвореног кола Cu37Zn месинга у алкалном $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ раствору без и са додатком различитих концентрација цистеина [16]

Са слике 28 се може видети да се са порастом концентрације цистеина потенцијал отвореног кола помера ка негативнијим вредностима задржавајући на тај начин тренд који је показивао и у неутралној средини. Додатак цистеина не утиче превише на померање потенцијала отвореног кола које износи највише 37 mV у односу на раствор натријум сулфата без инхибитора. Овако мало померање потенцијала отвореног кола указује да се и у слабо алкалној средини цистеин понаша као инхибитор мешовитог типа.

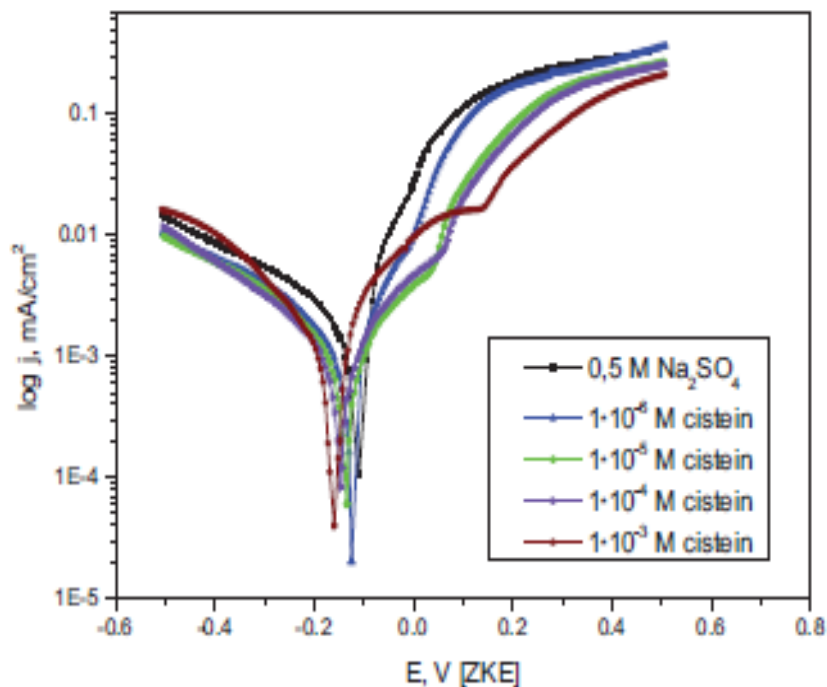
Након мерења потенцијала отвореног кола површина месинга је испитивана помоћу металографског микроскопа. Упоређујући исту, полирану површину месинга (слика 29А) са површином изложеном дејству сулфатног раствора са додатком цистеина концентрације $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (слика 29Б) лако је уочљиво да површина месинга мења боју али ипак остаје глатка и сјајна у оба случаја. То указује да на површини месинга у присуству цистеина долази до формирања танког адсорбованог филма који штити месинг од даље оксидације.



Слика 29. Површина месинга након полирања (А) и након снимања потенцијала отвореног кола у слабо алкалном раствору Na_2SO_4 са додатком цистеина концентрације $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (Б) увећане 200 пута [16]

Катодне и анодне поларизационе криве снимљене у $0,5\text{mol/dm}^3 \text{Na}_2\text{SO}_4$ са и без додатка цистеина приказане су на слици 30.

Катодне поларизационе криве месинга показују да са додатком цистеина долази до пада катодне густине струје који је најизраженији у околини корозионог потенцијала. Са удаљавањем од вредности корозионог потенцијала густина струје се не мења значајно у зависности од концентрације цистеина.



Слика 30. Поларизационе криве месинга у слабо алкалном $0,5\text{mol/dm}^3 \text{Na}_2\text{SO}_4$ раствору са додатком цистеина, брзина поларизације 1mV/s [16]

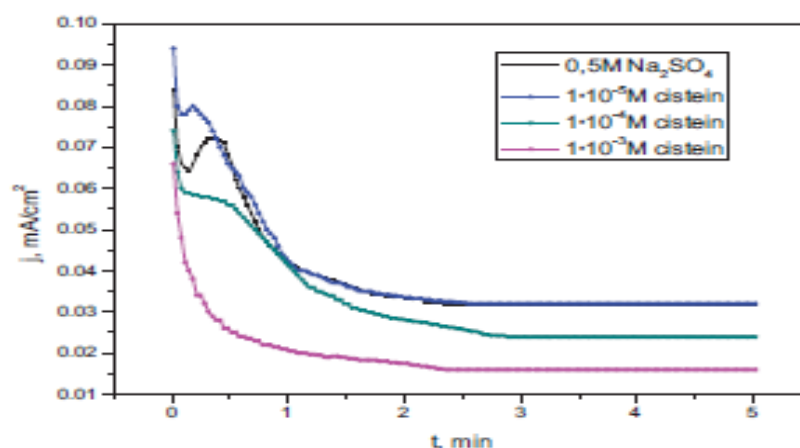
Кинетички параметри оксидације месинга као и степен ефикасности инхибитора приказани су у табели 3. Корозиона густина струје као и анодни и катодни Тафелови нагиби рачунати су на основу поларизационих кривих приказаних на слици 36. Из података приказаних у табели 3 види се да потенцијал отвореног кола постаје негативнији са порастом концентрације цистеина указују и на адсорпцију цистеина и депозицију производа оксидације што за последицу има успоравање анодних процеса.

Табела 3. Електрохемијски параметри оксидације месинга у слабо алкалном $0,5 \text{ mol/dm}^3$ Na_2SO_4 у присуству различитих концентрација цистеина

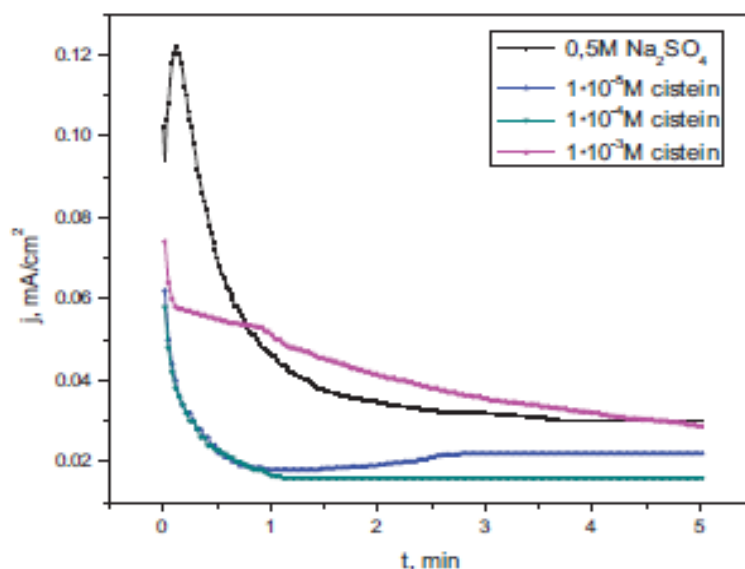
$C_{\text{inh}} [\text{mol/dm}^3]$	$E_{\text{kor}} [\text{V(ZKE)}]$	C	a	$j_{\text{kor}} [\text{A/cm}^2]$	$EI [\%]$
/	-0,110	-0,936	0,163	6,7	/
$1 \cdot 10^{-6}$	-0,125	-0,389	0,183	1,4	79,1
$1 \cdot 10^{-5}$	-0,135	-0,379	0,290	1,3	80,6
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,147	-0,333	0,227	1,1	93,6
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,160	-0,204	0,155	1,0	85,1

-Хроноамперометријска мерења

Хроноамперометријске криве добијене у неутралном и слабо алкалном раствору на потенцијалу од 0 mV (ZKE) без и са додатком цистеина приказане су на сликама 31 и 32. У неутралној и алкалној средини у истом раствору натријум-сулфата густина струје има мали пораст на самом почетку, док је у растворима са цистеином струја константно опадала током читавог интервала снимања. Појава струјног пика у раствору без додатка инхибитора може бити повезана са растварањем метала и формирањем производа који могу штитити површину од даљег растварања. Резултати добијени потенциодинамичким мерењима у околини корозионог потенцијала су на овај начин у потпуности потврђени хроноамперометријским мерењима.

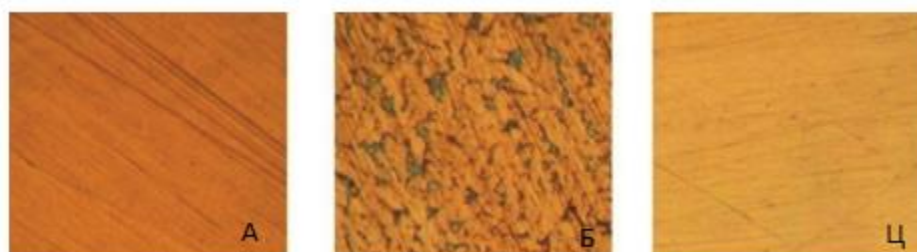


Слика 31. Хроноамперометријске криве снимљене на 0 mV (ZKE) у неутралном раствору Na_2SO_4 са додатком цистеина [16]



Слика 32. Хроноамперометријске криве снимљене на 0mV (ZKE) у слабо алкалном раствору Na₂SO₄ са додатком цистеина [16]

Струјни пик који се уочава на кривој снимљеној у слабо алкалном раствору Na₂SO₄ указује на оксидацију месинга и формирање производа оксидације. Такође је лако уочљиво да струја опада са додатком цистеина у концентрационом интервалу од $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Хроноамперометријске криве показују одступање у случају цистеина концентрације $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. У овом случају густина струје је расла у односу на растворе са мањом концентрацијом цистеина задржавајући ипак мању вредност у односу на чист раствор натријум-сулфата. Овакво понашање месинга у слабо алкалном раствору натријум-сулфата без и са додатком цистеина примећено је и током потенциодинамичких мерења на истом потенцијалу. Примећено опадање густине струје може указивати на адсорпцију молекула инхибитора на површини метала или на формирање заштитног комплекса.



Слика 33. Површина месинга након полирања (А) и након хроноамперометријских мерења у слабо алкалном раствору Na₂SO₄ без инхибитора (Б) и са додатком цистеина концентрације $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ (Ц), увећане 200 пута [16]

Упоређујући површину месинга након полирања (Слика 33А) и површину месинга након оксидације у раствору Na₂SO₄ без додатка цистеина (Слика 33Б) уочава се да долази до формирања продуката на површини електроде. Наиме, на основу изгледа површине може се претпоставити да је површина месинга покривена Cu₂O и Cu₂SO₄ који могу додатно пасивирати површину. Такође, на основу резултата хроноамперометријских мерења у слабо

алкалној средини са додатком цистеина концентрације $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ и на основу оптичке микрофотографије (Слика 33Ц) може се рећи да је на површини месинга формиран танак, стабилан заштитни филм.

- Електрохемијско понашање бакра у алкалном раствору у присуству бензотриазола и хлоридних јона

Електрохемијско понашање бакра у алкалном раствору, у присуству бензотриазола и хлоридних јона, испитивано је коришћењем апаратуре код које је потенциостат био директно повезан на компјутер преко АД картице. Као радна електрода коришћена је електрода од бакра, радне површине $0,49 \text{ cm}^2$, добијена методом ливења увис. Пре сваког мерења бакарна електрода је полирана глиницом (Al_2O_3), честица крупноће $1 \text{ }\mu\text{m}$, испирана дестилованом водом и сушена. Експерименти су извођени коришћењем компјутеризованог потенциостата са троелектродним системом. Као референтна електрода коришћена је zasiћена каломелова електрода (ZKE), а помоћна је била од платине, површине $2,5 \text{ cm}^2$. Од метода су коришћене: мерење потенцијала отвореног кола и циклична волтаметрија. Потенцијал отвореног кола одређиван је током 10 минута, а затим су, у анодном смеру, од потенцијала отвореног кола, снимани циклични волтамограми. Сва мерења су извођена при брзини поларизације од 10 mV/s , на собној температури у растворима који су природно аерисани. Потенцијал је изражаван у односу на потенцијал zasiћене каломелове електроде [17].

Електрохемијско понашање бакарне електроде испитивано је у раствору натријум-тетрабората (боракса), у присуству хлоридних јона, као и у присуству бензотриазола ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{H}$) тако што је:

-вршена поларизација Cu електроде у раствору $0,1 \text{ mol/dm}^3$ натријум-тетрабората након различитих времена стајања електроде у њему (10 min, 1 h, 24 h и 76 h);

- бакарна електрода стајала одређено време (1h и 6h) у раствору $0,1 \text{ mol/dm}^3$ натријум-тетрабората који је садржавао различите концентрације хлоридних јона ($0,001$; $0,010$; $0,050$ и $0,100 \text{ mol/dm}^3 \text{Cl}$), испирана дестилованом водом и преношена у раствор $0,1 \text{ mol/dm}^3$ боракса, у коме је одмах извођена поларизација;

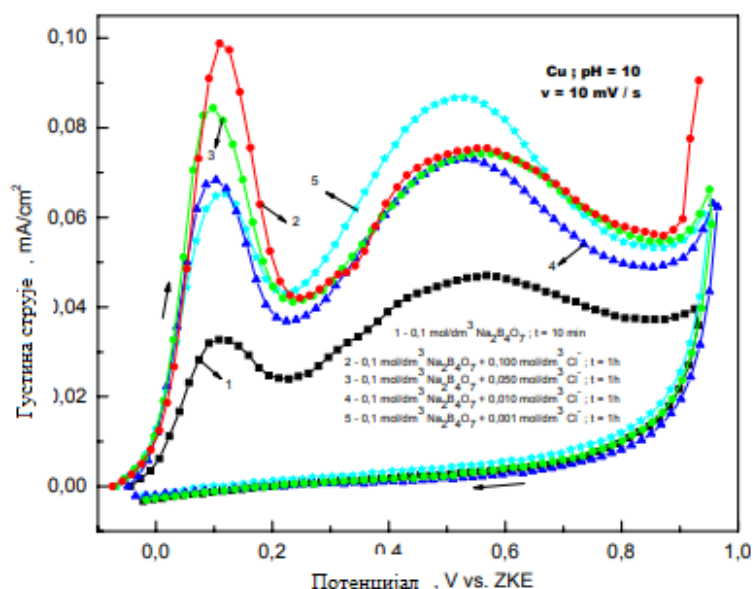
Потенцијал отвореног кола (E_{ocp}) бакра (табела 4) при различитим временима стајања електроде у раствору натријум-тетрабората налази се у опсегу $-0,044 \text{ V}$ до $-0,016 \text{ V}$ вс. ZKE. Најнегативнији потенцијал бакра је након десет минута стајања ($-0,044 \text{ V}$), а најпозитивнији је након стајања бакра од 1h у испитиваном раствору. Пошто су експерименти извођени у природно аерисаним растворима, стајањем бакарне електроде од 1h у тим растворима, површина бакра се највероватније прекрива слојем оксида при чему систем CuO_x/Cu има позитивнији потенцијал. Са даљим временом стајања највероватније награђени оксиди бакра постају порознији што доводи до откривања површине бакра и до незнатног померања потенцијала у негативну страну.

Табела 4. Вредности потенцијала отвореног кола, густина струје и потенцијала првих и других анодних пикова *С*и електроде са временом, у $0,1 \text{ mol/dm}^3$ бораксу [17]

Време	10 min	1 h	24 h	76 h
$E_{\text{откр}}, \text{ V}$	- 0,044	- 0,016	- 0,026	- 0,024
$E_{\text{p1}}, \text{ V}$	0,108	0,136	0,177	0,197
$j_{\text{p1}}, \text{ mA/cm}^2$	0,033	0,051	0,066	0,142
$E_{\text{p2}}, \text{ V}$	0,568	0,578	0,602	0,571
$j_{\text{p2}}, \text{ mA/cm}^2$	0,047	0,066	0,077	0,130

Са поларизационих кривих добијених поларизацијом бакра у растворима са различитим концентрацијом хлоридних јона и при времену стајања *С*и електроде од 1h у тим растворима (слика 40, криве 2-5) се уочавају два пика, од којих је пик на нижим потенцијалима израженији од другог пика који се јавља на позитивнијим потенцијалима. Види се да са порастом концентрације хлоридних јона расте густина струје првог пика, и та густина струје је, у свим случајевима, већа од одговарајуће густине струје одређене са поларизационе криве 1, слика 34, која је добијена поларизацијом бакра у натријум-тетраборату. Ово указује на то да хлоридни јони имају активаторско дејство.

Што се тиче густина струја и потенцијала других пикова, са слике 34 може се видети да концентрација хлоридних јона нема неки велики утицај на формирање продукта оксидације, осим концентрације $0,001 \text{ mol/dm}^3$. Већ је речено да се на тим потенцијалима могу градити разне форме *С*у(II) једињења, од којих је најчешће заступљен *С*уО.



Слика 34. Поларизационе криве електроде бакра: а) у раствору $0,1 \text{ mol/dm}^3$ боракса без хлоридних јона ($t = 10 \text{ min}$); б) у раствору $0,1 \text{ mol/dm}^3$ боракса који је садржавао хлоридне јоне (2-0,100; 3- 0,050; 4-0,010 и 5-0,001 mol/dm^3); време изложености електроде: $t = 1 \text{ h}$; $v = 10 \text{ mV/s}$ [17]

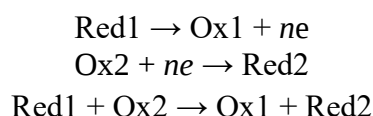
6. МЕРЕЊЕ КОРОЗИОНОГ ПОТЕНЦИЈАЛА

Електродни потенцијал показује могућност електроде за производњу електричног напона у једном електролиту, или који је напон потребан (нпр. при електролизи) да се одржи стабилно стање. По томе је један од најважнијих фактора за опис стања електроде и самим тим једна од најважнијих величина електрохемије. Електродни потенцијали дозвољавају израчунавање електричног напона у батеријама и акумулаторима или напона који су потребни за одређену електролизу. Електродни потенцијал једне електроде је једнак њеном напону насупрот друге електроде у стању без протока електричне струје [18].

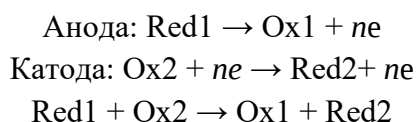
Електродни потенцијал редокс-система исказујемо као разлику потенцијала између електроде унапред задатог редокс-система и стандардне водоникове електроде. То је електромоторна сила галванског чланка у којем је једна електрода водоникова електрода, а друга електрода је електрода мереног редокс-система.

Редокс реакције су реакције размене електрона. У овим реакцијама долази до промене оксидационог броја супстанци које учествују у процесу оксидације и редукције. Редукциона супстанца-Red се оксидује отпуштајући електроне, а оксидациона супстанца-Ox, се редукује примајући електроне. Оксидација је процес отпуштања електрона или повећања оксидационог броја супстанце. Редукција је процес примања електрона, или смањења оксидационог броја. Историјски посматрано, у почетку се под оксидацијом подразумевао процес реакције с кисеоником. Одатле је према латинском називу кисеоника (*oxigenium*, lat) и настао назив за ове реакције. Каснија сазнања да се при тим реакцијама врши прерасподела електрона међу атомима проширила је ово значење [18].

У редокс реакцијама учествују коњуговани парови редукционих и оксидационих супстанци:



Разликују се хемијске и електрохемијске редокс реакције. Хемијске редокс реакције се одигравају у реакционом медијуму без посредства електрода. Електрохемијске редокс реакције се одигравају посредством металних електрода: аноде на којој се одиграва процес оксидације и катоде на којој се одиграва процес редукције:



Електродни потенцијал редокс система зависи од реактаната и реакција продукта и стандардног електродног потенцијала, који показује хемијска и термодинамичка својства система.

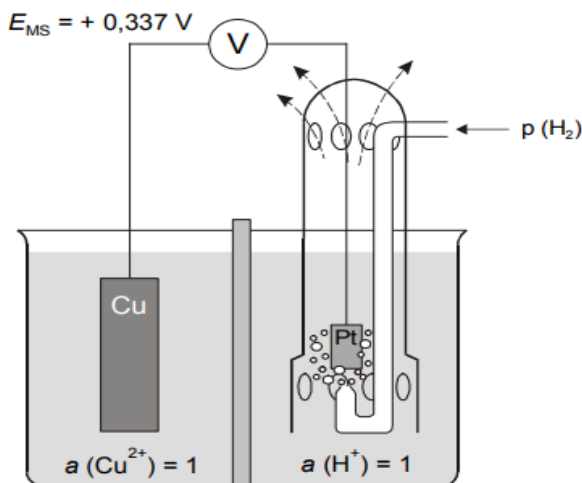
Стандардни електродни потенцијал. Сваки метал уроњен у електролит настоји да се раствори у облику јона, који има тенденцију да се поново исталоже на металу, тј. да се уклопе у металну решетку. Када се у јединици времена раствори толико атома метала колико се јона излучи као метал, долази до динамичке равнотеже. Будући да је стварање и настајање јона електрохемијски процес, јер су метални јони позитивно набијени (катјони), с прелазом метала

на јонско стање ослобађају се електрони, који се избијањем металних јона троше према реакцији:



Где је :

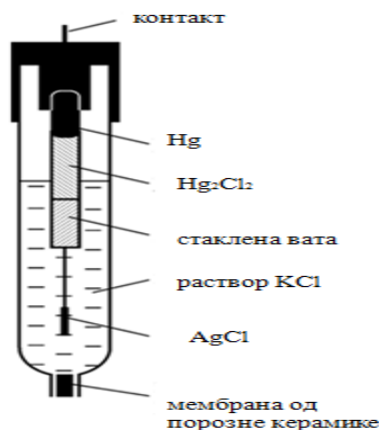
Me -симбол метала, e^{-} - електрон, n -број катјона, $\rightarrow$ - растварање метала, $\leftarrow$ - стварање катјона.



Слика 35. Скица мерења стандардног електродног потенцијала према стандардној водородној електроди [18]

Каломелова електрода

Код ове електроде (слика 36) у раствор KCl уроњена је стаклена цевчица испуњена капљицом живе, слојем тешко растворног једињења меркурохлорида, Hg_2Cl_2 (каломела) и стакленом ватом кроз коју пролази жица од платине за контакт са жицом.



Слика 36. Каломелова електрода [18]

Електрохемијска реакција се одиграва између металне живе као редукованог облика и меркуро јона Hg_2^{2+} као оксидованог облика:



С обзиром да је растворљивост каломела мала, практично сви јони потичу из раствора KCl, па је потенцијал каломелове електроде одређен концентрацијом KCl (табела 5).

Табела 5. Потенцијал каломелове електроде одређен концентрацијом KCl [18]

Концентрација раствора KCl	Електродни потенцијал на 25° C, V
0.1 M	0,3365
1.0 M	0,2828
засићен раствор	0,2438

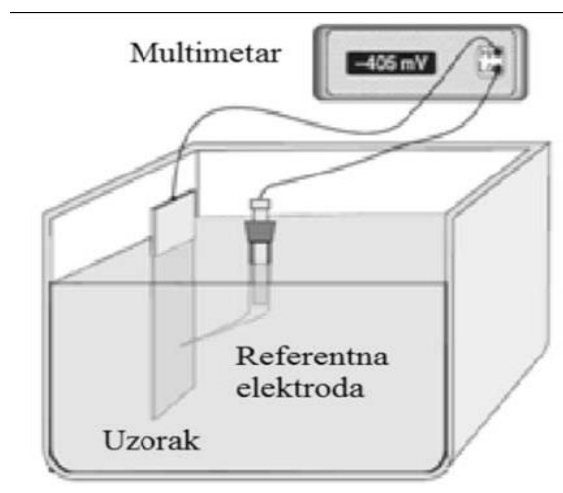
Поступак мерења корозионог потенцијала

Када се метал изложи дејству корозионе средине, на његовој површини се успоставља корозиони потенцијал Еког. У почетном периоду излагања, флукуације вредности Еког су значајне. Стабилан Еког се успоставља на површини метала обично после ~ 1h.

Некада је тај период знатно краћи (реда величине неколико минута), а некада знатно дужи (неколико сати или чак дана). Дужина временског периода до достизања стабилног Еког зависи од брзине успостављања равнотеже између катодних и анодних реакција. Када брзине ових реакција постану приближно једнаке, успоставља се стабилан Еког.

Апсолутну вредност корозионог потенцијала није могуће директно измерити, већ се Еког мери у односу на неку другу электроду која се назива референтна електрода и која има константан и стабилан потенцијал.

За мерење Еког довољно је имати неку од референтних електрода и уређај за мерење потенцијала, као што је комерцијални мултиметар. На слици 37 приказана је апаратура за мерење корозионог потенцијала.



Слика 37. Апаратура за мерење корозионог потенцијала

У својству референтне електроде може се употребити нека од раније описаних референтних електрода. У лабораторијским условима најчешће се користи засићена каломелова електрода (SCE) или сребро/сребро-хлоридна електрода (AgCl), а за теренска мерења Еког најчешће се користи засићена бакар-сулфатна електрода (CuSO₄).

Неки метали могу показивати две вредности корозионог потенцијала, у зависности од тога да ли се налазе у активном или пасивном стању. То је случај код нерђајућих челика, алуминијума и титана. При промени спољних услова, метал може прећи из пасивног стања у активно стање. Тај процес се назива активацијом и често се одвија локално, што доводи до питинг корозије, корозије у зазорима итд. При томе долази до померања вредности Еког ка негативнијим вредностима. Превођење метала из активног у пасивно стање се може остварити под утицајем неког оксидационог средства, које помера вредност Еког ка позитивнијим вредностима (пасивна област).

Вредност корозионог потенцијала је показатељ термодинамичке отпорности метала према корозији. Што је вредност Еког позитивнија, мања је термодинамичка погонска сила за одвијање процеса корозије. У реалним условима брзина корозије метала често није у складу са овом термодинамичком тенденцијом. На пример, угљенични челици су термодинамички стабилнији од цинка (челици имају позитивнију вредност Еког него цинк). Међутим, у реалним условима цинк кородира знатно спорије, због образовања стабилног компактног слоја корозионих продуката. У случају челика слој корозионих продуката (рђа) слабије штити челик од корозије.

6.1 Пример стандарда за испитивање корозионе отпорности праћењем корозионог потенцијала

ASTM G44– Стандардна пракса за излагање метала и легура урањањем у неутралном 3.5% раствору натријум хлорида.

Испитују се метали у 3,5% раствору NaCl (кухињска со) и H₂O (вода). Сушење се одвија у атмосферским условима. Метода се користи за утврђивање корозионих својстава.

Трајање једног циклуса је 60 минута.

10 min у раствору + 50 min у атмосфери = 60 min - један циклус

Циклус се понавља у трајању од 24 сата.

Број дана зависи од легуре која се испитује (20 до 90 дана).

Значај методе

Даје резултате у процени материјала према корозији у условима високих напрезања.

Уређај за испитивање

Може бити било који уређај који обезбеђује континуално одвијање процеса.

Уобичајени процеси урањања узорака:

- Периодично потапање узорака у посуду са раствором,
- Постављање узорака на шестострану призму која ротира око свог центра брзином од 6°/min тако да сваки узорак периодично урања у посуду са флуидом,

- Брзина урањања/израњања узорка треба бити што већа али при томе не сме доћи до контакта са посудом. Стандардом је предвиђено да не сме проћи више од два минута од тренутка када узорак дође у контакт са флуидом до тренутка кад је цео потопљен,
- Делови који долазе у контакт са сланим раствором морају бити од материјала који није подложен корозији.

Држачи узорака морају бити изоловани и заштићени од корозије. Држач треба имати што мању контактну површину са узорком.

Реагенси

За припрему раствора користи се натријум хлорид чистоће 98% или више. За припрему се користи дестилована вода која према спецификацији D 1193 задовољава тип IV уз напомену да податке о вредности хлорида и нитрида треба занемарити.

Раствор

Слани раствор треба припремити отапањем **3,5% ± 0,1 NaCl** у **96,5%** дестиловане воде.

Припремљени раствор мора имати **pH** вредност од **6,4 до 7,2**. За прилагођавање вредности може се користити лабораторијски чиста хлороводонична киселина HCl.

Код испитивања потребно је дневно проверавати киселост раствора у трајању од недељу дана како би се утврдило да се иста креће у дефинисаним границама.

Запремина слане воде мора бити довољна како се корозионост не би смањила услед испаравања. Минимална запремина воде мора бити 32 ml/cm^2 или би то значило да у посуду запремине 3 литра може бити уроњен узорак максималне површине $93,75 \text{ cm}^2$.

Када дође до испарења раствора у атмосферу, у исти се додаје чиста вода (никако слани раствор). Потребно је означити на посуди до које границе је било раствора на почетку испитивања и тако пратити испаравање.

Раствор је потребно мењати једном недељно. Приликом замене раствора, неопходно је узорке испрати слатком водом. Раствор је потребно мењати чешће у случају да су испитивани узорци од челика који изразито кородира.

Атмосфера

Температура просторије у којој се налазе узорци током целог испитивања мора бити $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Релативна влажност ваздуха за време целог испитивања мора бити $45 \pm 10\%$. Посебно треба обратити пажњу на услове одржавања константне температуре и влажности ваздуха који се ноћу или током викенда могу значајно променити.

Сушење узорака се одвија у атмосфери али треба водити рачуна да нема превеликог струјања ваздуха али и да нема устајалог ваздуха.

Припрема испитивања

Након испитивања, узорке у најкраћем временском интервалу испрати водом и очистити јер ће у супротном доћи до формирања површинског слоја корозионих продуката где се процес корозије наставља.

Узорке очистити према методи ASTM G1.

Анализа резултата

Зависно од врсте материјала који се испитују постоје заједничке карактеристике свих испитивања подложности напонској корозији:

- Узорци који након испитивања не показују пукотине треба прегледати лупом са увећањима $\times 10$ и $\times 30$ како би се откриле ситније пукотине,
- Када је потребно са сигурношћу утврдити да нема пукотина онда је потребно металографски испитати узорке,
- Узорци који су показали пукотине такође треба металографски испитати како би се откриле пукотине и да су настале као последица напонске корозије,
- Све видљиве промене на узорцима потребно је детаљно испитати и анализирати.

Закључак о спроведеним испитивањима

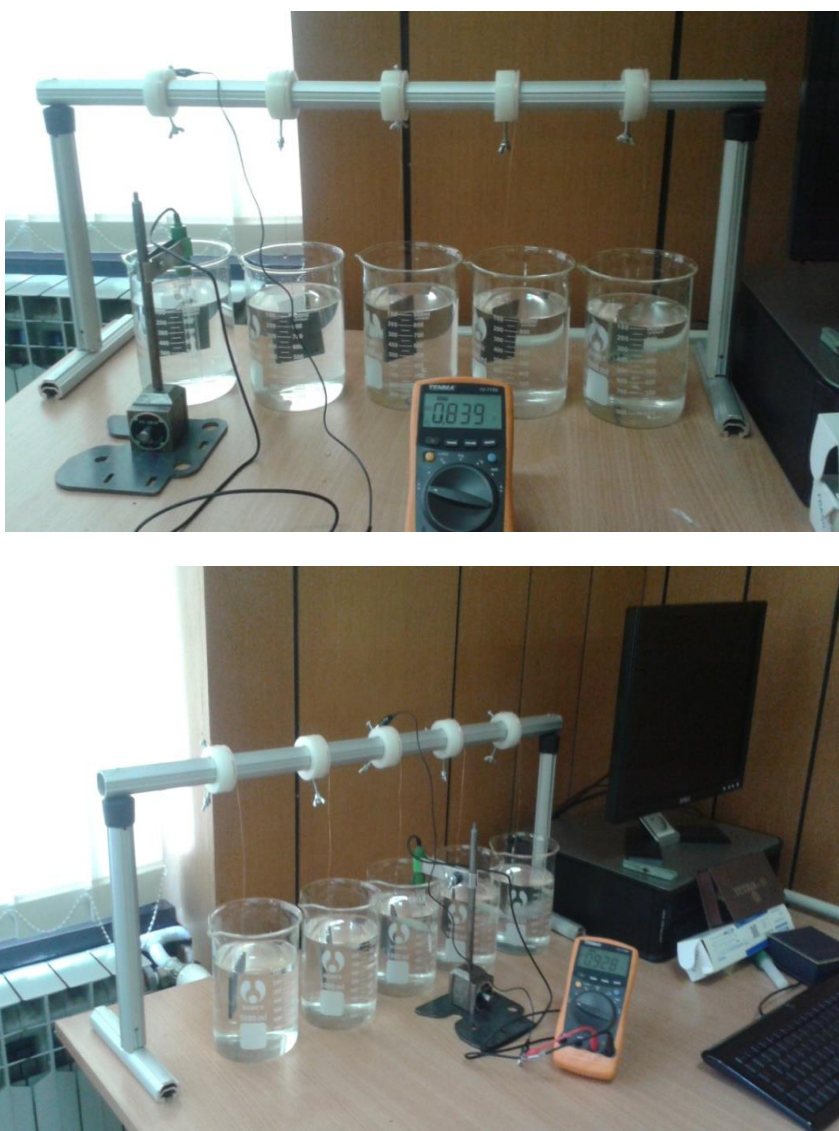
Закључак треба да садржи следеће елементе:

- Тачну ознаку и назив легуре, опис састава ако легура није стандардна,
- Назив произвођача легуре, термичка обрада и дебљина попречног пресека испитаног материјала,
- Начин израде узорка, његова величина и положај на фабрички испорученом материјалу из којег је изрезан,
- Детаљи о узорку као што су врста, величина, оријентација кристалних зрна,
- Укупно време трајања испитивања,
- Опис одступања од испитивања прописаних стандардом,
- Друге податке који употпуњују извештај:
 - Стање површине узорака укључујући сваку површинску обраду или превлаку,
 - Опис уређаја за испитивање,
 - Опис примењених метода за чишћење узорака пре и након испитивања,
 - Детаљна таблица са подацима за сваки испитни узорак, припадни резултати металографског испитивања.

7. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО: МЕРЕЊЕ КОРОЗИОНОГ ПОТЕНЦИЈАЛА ПЛОЧИЦА ЦИНКА У РАСТВОРУ NaCl

7.1 Поставка експеримента

У експерименталном делу овог дипломског рада мерен је корозиони потенцијал плочица челика заштићених превлаком цинка. Плочице су биле уроњене у водени раствор 3,5% NaCl. За мерење потенцијала коришћен је мултиметар ISO-TECH, IDM 73. Референтна електрода је била засићена каломелова електрода. Узорци су били уроњени у електролит као што је приказано на слици 38. Корозиони потенцијал је праћен 11 дана, 4 пута дневно. Поступак наношења цинка и фосфатирања је извршен у Техничком ремонтном заводу Крагујевац.



Слика 38. Мерење корозионог потенцијала челичних узорака са превлаком цинка уроњених у водени раствор NaCl

Узорци за испитивање су били од челика ознаке $\check{S}$ 5730 (према GOST 30HN2FA). Димензије плочица износе 30x50x5 mm. Пре наношења превлаке цинка, плочице су припремљене према следећем:

- Потапање у соду (NaOH), температура 85-95 °C (трајање процеса 15-20 min)
- Испирање у проточним водама (10-15 s)
- Потапање у HCl – нагризање
- Испирање у проточним водама
- Одмашћивање у парама трихлоретилена
- Испирање у проточним водама
- Завршна фаза – сушење

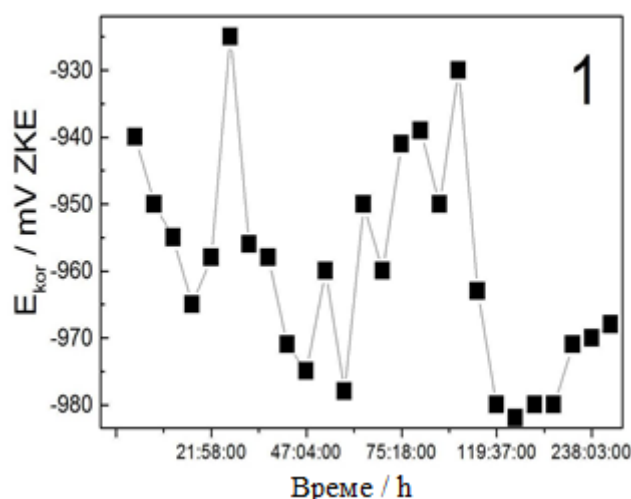
На припремљене узорке је нанесена превлака цинка, методом галванизације. Након тога, вршено је осветљавање превлаке у азотној киселини и хроматизација. Завршни поступци су били испирање у проточној води и сушење у центрифуги. Параметри у галванизацији су били следећи: напон 4.5 V, јачина струје 200 A.

Узорци са превлаком цинка су фосфатирани према следећем поступку:

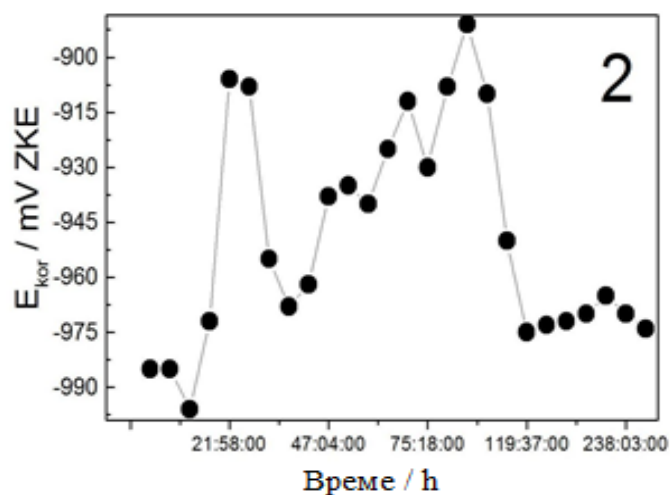
- Осветљавање у азотној киселини
- Испирање водом
- Активација (3 min)
- Испирање у проточним водама
- Фосфатирање на собној температури у трајању од 12 до 15 min
- Испирање
- Пасивизација фосфатираног слоја (као хроматизација)
- Испирање у хладној води
- Испирање у врућој води на 80 °C
- Сушење на топлом ваздуху

Дебљина тако припремљених превлака је била у опсегу између 13 и 17.5 μm .

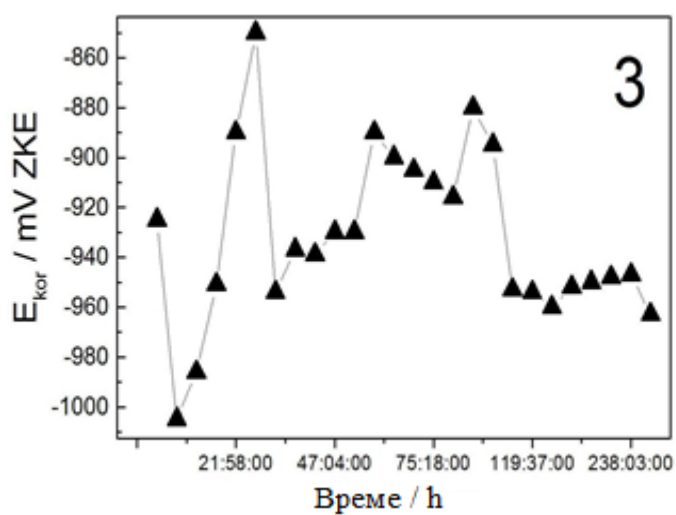
7.2 Резултати мерења



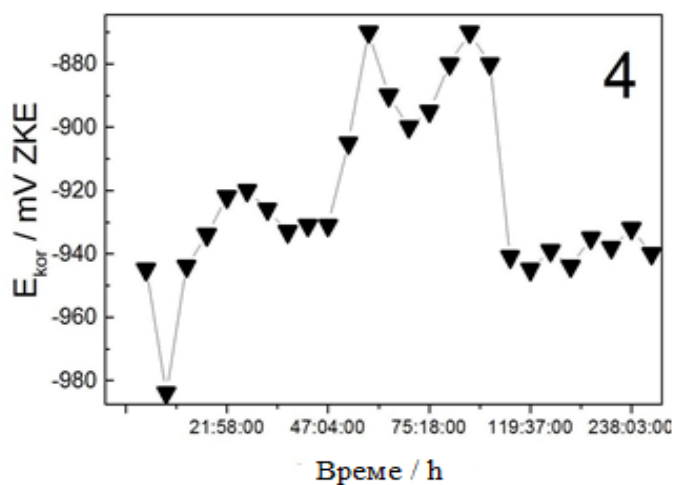
Слика 39. Вредност корозионог потенцијала за први узорак са превлаком цинка



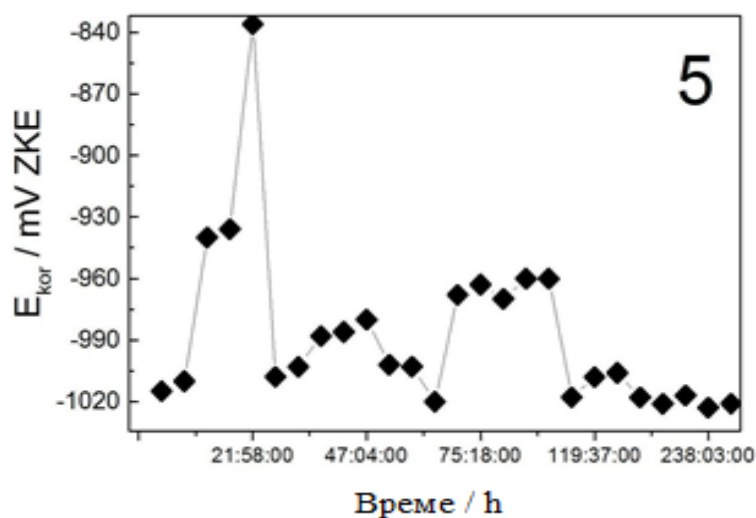
Слика 40. Вредност корозионог потенцијала за други узорак са превлаком цинка



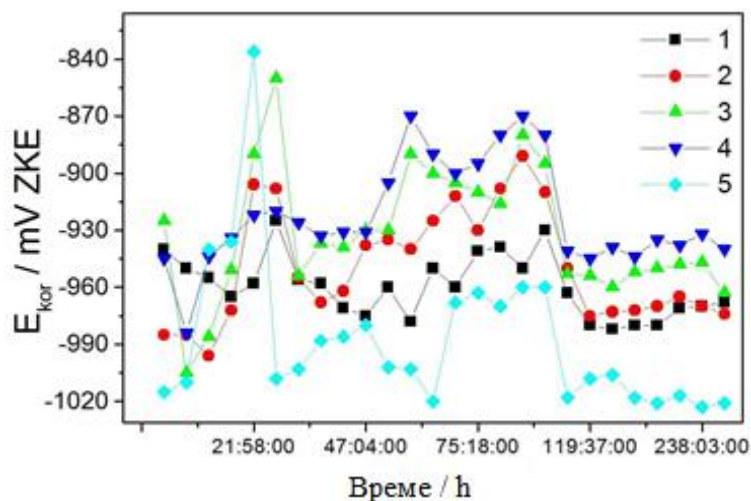
Слика 41. Вредност корозионог потенцијала за трећи узорак са превлаком цинка



Слика 42. Вредност корозионог потенцијала за четврти узорак са превлаком цинка



Слика 43. Вредност корозионог потенцијала за пети узорак са превлаком цинка



Слика 44. Промена корозионог потенцијала током времена за 5 челичних узорака са превлаком цинка, уроњених у водени раствор NaCl

Сви узорци на почетку имају корозиони потенцијал у опсегу између -900 и -1000 mV у односу на каломелову электроду, што одговара електродном потенцијалу цинка у воденом раствору NaCl. Током 11 дана мерења, на свим узорцима се примећује померање корозионог потенцијала позитивно. Потенцијал задржава ту позитивнију вредност неколико дана, а након тога се потенцијал враћа на негативнију вредност. То нам говори да се на цинку ствара одређени продукт корозије који штити узорке од корозије, што доводи до позитивирања потенцијала. Међутим, продукт је нестабилан, раствара се и то враћа потенцијал на негативнију вредност. Даље, примећује се да на свим узорцима, потенцијал није био позитивнији од -840 mV. То показује да није дошло до оштећења превлаке цинка и контакта електролита са челиком. У случају контакта са челиком, корозиони потенцијал би био знатно позитивнији.

8.ЗАКЉУЧАК

Корозионо разарање настаје услед утицаја гасова и течности спољне средине на материјал. Према неким подацима, око 10% производа од црних и обојених метала за годину дана губи своју техничку употребљивост услед корозионог разарања. Међутим, највеће штете услед корозије настају услед смањења поузданости и трајности машинских конструкција, а затим и због повећања трошкова за ремонт и за заштитне мере којима се спречава корозија. Ради дубљег објашњења појаве и деловања корозије, проучени су механизми развоја њеног процеса. Тако се дошло до закључка да постоје две основне поделе корозије на хемијску и електрохемијску, као и на остале видове корозије, што је и детаљно објашњено и илустровано сликама у овом раду. Ту се мисли на општу, локалну, селективну, интеркристалну, питинг, корозију у зазорима, напонску, водоничну кртост и корозиони замор.

Да би се утврдило колико су поједини материјали у могућности да се опиру штетном утицају корозије један од најпоузданијих начина провере је тестирање у сланој комори. Ово тестирање пружа прецизне резултате отпорности делова на корозију, јер симулира веродостојно корозионо окружење. Услед тога може се прецизно утврдити колико времена је потребно деловима да подлегну утицају корозије.

Основни циљ рада је био да се прикупе литературни подаци о примени метода мерења потенцијала отвореног кола и потенциодинамичких мерења у циљу праћења корозије метала. Зато су као примери, описани резултати испитивања утицаја цистеина у широком интервалу концентрација на електрохемијско понашање месинга у неутралном и слабо алкалном раствору натријум – сулфата и праћење понашања бакра у алкалној средини. Ови примери могу послужити као основа за извођење сличних експеримената за потребе испитивања корозије различитих метала и легура.

У експерименталном делу овог дипломског рада приказана је промена корозионог потенцијала током времена за 5 челичних узорака са превлаком цинка, уроњених у водени раствор NaCl, где се може приметити померање потенцијала ка позитивнијим вредностима неколико дана, а затим враћање на негативнију вредност. У дискусији резултата је објашњен узрок ове промене потенцијала.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] З. Гулишија, Ч. Лачњевац: Корозија и заштита материјала, Београд 2012.
- [2] Ференц Себењи, Лајош Хакл, Корозија метала у теорији и пракси, техничка књига, Београд 1980.
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Corrosion,фебруар> 2018.
- [4] С. Јовановић, Дипломски рад, Испитивање отпорности на корозију у сланој комори, Факултет инжењерских наука у Крагујевцу, 2016.
- [5] Д. Гавриловски, Заштита од корозије - скрипта, Аранђеловац 2015.
- [6] <https://www.shtreber.com/korozija-i-legure>, март 2018.
- [7] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija>, март 2018.
- [8] В. Вујичић, Корозија и технологија заштите метала, Београд 2002.
- [9] Cesare Bertucelli, Aldo Carrer, Ignazio Marino, Ernesto Quinzio, Amedeo Poizonetti, Maurizio Saini, Protezione delle superfici metalliche, Tecnologia meccanica
- [10] <http://www.fsb.unizg.hr/korozija/prva.php?p=pretrazivanje>, јун 2018.
- [11] Gorana Jelić Mrčelić, Корозија и заштита материјала
- [12] https://bib.irb.hr/datoteka/749414.Mehanizmi_zatite_od_korozije_-_skripta_2015.pdf
- [13] F. L. Laque и H. R. Copson, Отпорност метала и легура на корозију, научна књига, Београд, 1975.
- [14] И. Микеџ, Дипломски рад, Утицај припреме површине нерђајућих челика на заштитна својства превлаке, Факултет Стројарства и Бродоградње у Загребу, 2016.
- [15] Т. Леванић, Дипломски рад, Заштита конструкција од корозије примјеном премаза , Факултет Стројарства и Бродоградње у Загребу, 2009.
- [16] М. Радовановић, Докторска дисертација, Утицај органских инхибитора на корозионо понашање месинга у раствору натријум-сулфата, Технички факултет у Бору, 2012.
- [17] http://idk.org.rs/wp-content/uploads/2016/10/ZM_49_4_33.pdf, септембар 2018.
- [18] https://www.fkit.unizg.hr/images/50012393/Metikos-Hukovic_Elektrokemija.pdf, септембар 2018.