

**Факултет инжењерских наука
Универзитета у Крагујевцу**



Назив студијског програма: Машинско инжењерство

Ниво студија: Основне академске студије

Модул: Производно машинство

Предмет: Машински материјали

Број индекса: 12/2012

Лазар С. Аврамовић

Корозија метала и мере за њено спречавање
завршни рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. Др Вукић Лазић, ред. проф. – ментор
2. _____
3. _____

Датум одбране: _____

Оцена: _____

У оквиру овог завршног рада кандидат треба да:

1. Укаже на сложен физичко-хемијски процес назван корозија,
2. Наведе и опише најважније врсте корозије,
3. Детаљније објасни електрохемијску и хемијску корозију и
4. Наведе и објасни најважније мере заштите од корозије.

Препоручена литература:

1. М. Јовановић, В. Лазих, Д. Арсић: *Наука о материјалима I*, Факултет инжењерских наука у Крагујевцу, Крагујевац, 2017.
2. М. Миленковић, С. Младеновић, И. Вучковић: *Корозија и заштита*, Технолошки факултет у Београду, Београд, 1966.
3. В. Вујичић: *Корозија и технологија заштите метала*, ГШВЈ, Управа за школство и обуку, Војна академија, Београд, 2002.
4. Р. Лучић: *Машински материјали-Наука и инжењерство*, Машински факултет у Краљеву, Параћин, 1995.

У Крагујевцу, 2018.

Ментор:
Др Вукић Лазих, ред. проф.

Резиме

Процес разарања метала услед хемијског или електрохемијског узајамног дејства са околном средином назива се корозијом. Резултат дејства спољне средине је да се нека својства метала нагло смањују. Губитке које наноси корозија метала могу бити веома велики тако да имају и економски значај. Укупни губици од корозије метала достижу у индустријски развијеним земљама 4-5% националног дохотка. Такође корозија проузрокује губитке у хемијској и процесној индустрији где дејствује агресивна средина на метале. Под појмом агресивна средина сматрају се органске и неорганске киселине, растворене соли и други агресивни продукти као што су гасови и паре.

Кључне речи: корозија, хемијска корозија, електрохемијска корозија, превлаке.

Abstract

The process of metal destruction due to mutual chemical or electrochemical relation with the surrounding area is called corrosion. The consequence of this process is that some properties of metal are reduced. The losses created by corrosion can reach level of economic unfeasibility. Also, waste due to corrosion process in highly-developed countries reaches up to 4-5% of BNI. Moreover, corrosion causes losses in chemical as well as in processing industry, where the aggressive compounds influence the quality of metals. These compounds are organic and non-organic acids, decomposed salts and other aggressive products such as gas and steam.

Key words: corrosion, chemical corrosion, electrochemical corrosion, coatings.

С А Д Р Ж А Ј

1. Увод.....	6
1.1. Губици проузроковани корозијом.....	6
1.2 Процене губитака од корозије.....	8
2. Врсте корозије	9
3. Електрохемијска корозија	10
3.1 Галвански пар.....	10
3.2 Стандардни електродни потенцијал	12
3.3 Брзина корозије.....	15
3.4 Облици електрохемијске корозије	17
3.5 Унутрашњи фактори корозије	21
3.6 Спољашњи фактори корозије.....	22
3.6.1 Утицај отпорности електролита.....	22
3.6.2 Састав и концентрација соли у раствору	23
3.6.3 Утицај температуре електролита	25
3.6.4 Утицај кретања електролита	26
3.6.5 Утицај притиска.....	27
3.6.6 Утицај облика конструкција.....	27
4. Хемијска корозија	28
4.1 Утицај температуре, притиска и средине на хемијску корозију.....	29
4.2 Опна на површини метала	30
4.3.1 Унутрашњи чиниоци који директно утичу на заштитна својства опне.....	30
4.3.2 Унутрашњи чиниоци на заштитна својства опне који се односе на метал	32
5. Мере заштите од корозије	34
5.1 Избор материјала	34
5.2 Пројектовање	35
5.3 Инхибитори	36
5.4 Заштитне превлаке.....	38
5.4.1 Металне превлаке.....	38
5.4.2 Неорганске неметалне превлаке	39
5.4.2.1 Формирање хемијских превлака.....	39
5.4.2.2 Технолошки услови за настајање хемијских превлака.....	40

5.4.2.3	Оксидне превлаке	43
5.4.2.4	Добијање и особине фосфатних превлака	48
5.4.2.5	Хроматне превлаке.....	50
5.4.2.6	Емајли	50
5.4.2.7	Облоге.....	50
5.4.3	Органски премази.....	51
5.4.3.1	Основни премаз	51
5.4.3.2	Покривни премаз	52
5.4.3.3	Дебљина премаза	52
5.5	Катодна и анодна заштита	53
6.	Закључак	55
7.	Литература.....	56

1. Увод

Корозија је нежељено и непожељно разарање металних производа услед хемијског и електрохемијског дејства корозивне средине. Сама реч „корозија” потиче од латинског глагола *corrodere* што значи нагризати. Под корозијом се подразумева корозија метала, односно процес оксидације метала са кисеоником или неком другом оксидационом материјом. Према карактеру физичко-хемијских процеса који се јављају при додиру метала и околне средине, разликују се *електрохемијска* и *хемијска* корозија. Овако схватање корозије је сувише уско и не обухвата и друге процесе који условљавају корозију метала. Поред тога, назив корозија није био уобичајен код неметалних техничких материјала, који као и метали заузимају видно место у техници. Тек у новије време корозија добија шири смисао јер се примењује и за неметалне материјале као што су гума, кожа, текстил, дрво, пластичне масе, бетон, стакло, керамика итд.

Процеси старења и распадања разних органских материјала представљају само посебне видове корозије. Често се корозија дефинише као нежељено разарање било којег производа од конструкционог метала, најчешће челичних делова и челичних конструкција.

При корозији метал губи своја најважнија карактеристична својства као што су: електрична и топлотна проводљивост, механичка својства, физичка својства и тсл. Корозивни продукти могу да буду у облику оксида, хидрооксида и соли или мешаних једињења.

1.1. Губици проузроковани корозијом

Што се економског значења корозије тиче, штете од корозије су огромне. Губици су поготово већи ако кородирају готове конструкције и машине чија је цена израде далеко већа од цене материјала од кога су направљене. Прекиди у производњи ради отклањања грешака насталих због корозије повећавају материјалне губитке.

Корозија у току дужег времена експлоатације смањује масу материјала и њихову употребну вредност у облику сировина, производа и полупроизвода. Такође, корозија скраћује век трајања индустријских производа, поскупљује њихово одржавање, узрокује застоје у раду, смањује производне капацитете, погоршава квалитет производа итд.

Нема привредне гране која је поштеђена од корозије. Корозија се јавља у енергетској, хемијској и металној индустрији, рударству, металургији, саобраћају, бродоградњи, грађевинарству, домаћинству и тсл.

Хемијска, прехранбена, фармацеутска и сродне индустријске гране имају велике штете због специфичности услова рада њихове производне опреме. У овим индустријама опрема је изложена влажној и често загађеној атмосфери, а изнутра разним агресивним хемикалијама, најчешће уз високе притиске и температуре. Корозија проузрокује оштећења на на разним апаратима као што су: вентили, пумпе, резервоари, хладњаци, сушнице, сепаратори, испаривачи, центрифуге итд. У прехранбеној и фармацеутској индустрији продукти корозије могу узроковати тровања (тровање храном из конзерви). За

смањење штете од корозије користе се апарати, резервоари и реактори од нерђајућег челика. И поред тога се корозија јавља на местима на којима је метал лоше заварен или на споју са другим металима (слика 1.1).



Слика 1.1 Пример појаве корозије [5]

У рударству корозивна оштећења се јављају на јамским и спољним постројењима и то не само на металима, већ и на дрвеним и бетонским стубовима. Корозија је проузрокована високом влажношћу атмосфере и присуством подземних вода које садрже разне соли, сумпорну киселину насталу од сумпора из угља или руда.

У грађевинарству је механизација изложена деловању сунца, кише, ветра итд. Механизација брзо кородира, јер се налази на терену и из тог разлога се не може квалитетно одржавати. Покретни делови механизације отказују због абразије услед присуства прашине, челични мостови због корозивног замора, а бране због ерозије.

У пољопривреди и шумарству настају штете због корозије механизације која се налази на терену и која је у додиру са влажном земљом, водом, падавинама, соковима биљака и њихових плодова, природним и вештачким ђубривима и другим хемикалијама.

У саобраћају корозија проузрокује штете у возном парку, сигналним уређајима, пругама, мостовима, вијадуктима и др. Код возила корозивна оштећења се јављају најпре на мотору, расхладним системима возила, рамовима и опругама, испусним лонцима итд. Код бродова корозија се јавља у баласним танковима који се пуне морском водом када брод није довољно оптерећен, као и на трупу брода.

Корозија узрокује штете и у домаћинству. Она напада бојлере, пећи, машине за прање веша и судова, расхладне уређаје, металне конструкције итд. [3].

1.2 Процене губитака од корозије

Проучавање појаве корозије и начина да се она умањи битно је због великих губитака метала који годишње износе око 25 милиона тона. Најразвијеније државе света данас улажу око 6% свог бруто друштвеног производа за заштиту од корозије. Само у САД, штета због корозије износи око 550 милијарди долара (неки други најновији литературни подаци наводе и много више). Иако се велики део зарђалог (кородираног) материјала поново користи (рециклира), процењује се да се око 8% целокупног уграђеног челика, због рђања неповратно губи. Губици због корозије се не могу реално проценити из следећих разлога:

- део конструкционог материјала се расходује због корозије, хаварије, физичког оштећења, пожара, технолошке застарелости и тсл.;
- део оштећеног материјала се враћа на поступак примарне прераде у конструкциони материјал, чиме се знатно смањују губици;
- немогуће је реално проценити колики се део трошкова односи на заштиту од корозије, јер неки поступци заштите служе у друге сврхе, као на пример, хромирање и лакирање се изводи из естетских разлога, а бакарисање и заштита сребром у циљу повећања електричне проводљивости;
- тешко је ускладити вредност губитака у часу процене са набавном ценом, а исто тако и време инвестирања је велика непознаница, јер раније уграђена опрема и подигнути објекти брже пропадају због оштећења и трошења услед дуже употребе;
- појаву губитака услед корозије чине сложенијом и оштећења конструкционог материјала која настају у ванредним околностима у виду пожара, поплава, земљотреса итд.

Поред лако уочљивих директних губитака, постоје и прилично скривени губици које треба прикључити укупним штетама од корозије. Тако, на пример, због корозије се повећава фактор сигурности, па се при изради судова, кондензаторских цеви, уземљених цеви, резервоара за воду и других објеката непотребно повећавају димензије ових предмета, да би могли дуже одолевати агресивном дејству околне средине у којој су експлоатисани. Индиректни губици од корозије су далеко већи и тешко се могу проценити. Они настају као последица престанка рада фабрика, саобраћаја итд.

Један од примера на коме можемо увидети да корозија може изазвати велике економске губитке догодио се 1999. године у близини обале Велике Британије, када је брод танкер „Ерике“ носећи 315 000 тона нафте пукао на пола и потонуо. Притом је дошло до излива нафте и великог еколошког загађења 400 km обале, а све због тога јер је корозија ослабила труп брода. Власник брода је морао платити 200 милиона евра за чишћење обале. Из овог примера је јасно видљиво како индиректни трошкови корозије могу вишеструко пута бити већи од самог губитка материјала, из чега закључујемо да је реално тешко одредити губитке од саме корозије.



Слика 1.1 Брод „Ерике“

2. Врсте корозије

Губици због корозије могу се умањити применом материјала веће корозивне отпорности, смањивањем агресивности околне атмосфере, воде и тла путем филтрирања сагорелих гасова (у термоелектранама, топланама, у издувним гасовима моторних возила) као и примарним пречишћавањем и неутрализацијом отпадних вода и заштитним превлакама које се наносе на металне конструкције.

Главни задатак металних и неметалних превлака јесте да се умање или спрече неке врсте корозије, као што су:

- *атмосферска корозија* која настаје у влажном ваздуху, киши која захвата аеросоле из ваздуха и хемијске загађиваче ваздуха,
- *корозија у течности* која се односи на разарање материјала у директној реакцији са водом, воденим растворима киселина, база или соли, тј. електролита и
- *подземна корозија* која оштећује металне предмете укопане у земљу (цевоводе, цистерне за нафту, стубове мостова и грађевина). Ако корозију изазивају само састојци влажне земље, онда је реч о електрохемијској корозији, али ако је тло богато водом може настати и микробиолошка корозија.

Лабораторијска испитивања корозивног деловања одређене средине, заснивају се на одређивању губитака масе метала или смањењу пресека пробних узорака у одређеним временским интервалима. На основу добијених резултата метали се разврставају на:

- веома постојане, ако им је брзина корозије до $0,001 \text{ mm/god}$,
- постојане, за брзину корозије од $0,01$ до $0,05 \text{ mm/god}$ и
- непостојане, за брзину корозије преко $0,10 \text{ mm/god}$.

Свеобухватно посматрано корозија се може разврстати према:

- механизму деловања:
 - хемијска и
 - електрохемијска.
- облику испољавања:
 - равномерна и
 - неравномерна.
- претежном узрочнику:
 - хемијска,
 - напонска и
 - заморна.
- корозивном медијуму:
 - у електролитима,
 - у агресивној атмосфери,
 - у земљи и
 - у сувим гасовима.

Хемијска корозија је разарање материјала изазвано деловањем спољашње средине, која садржи суве гасове и продукте сагоревања. Корозивно делују и течна горива као што су нафта, бензин и тсл., при чему се одвијају хетерогене хемијске реакције течне и гасне средине, с једне стране и метала са друге стране. Хемијска корозија је последица оксидационих и редукционих реакција које су нарочито интензивне при високим температурама.

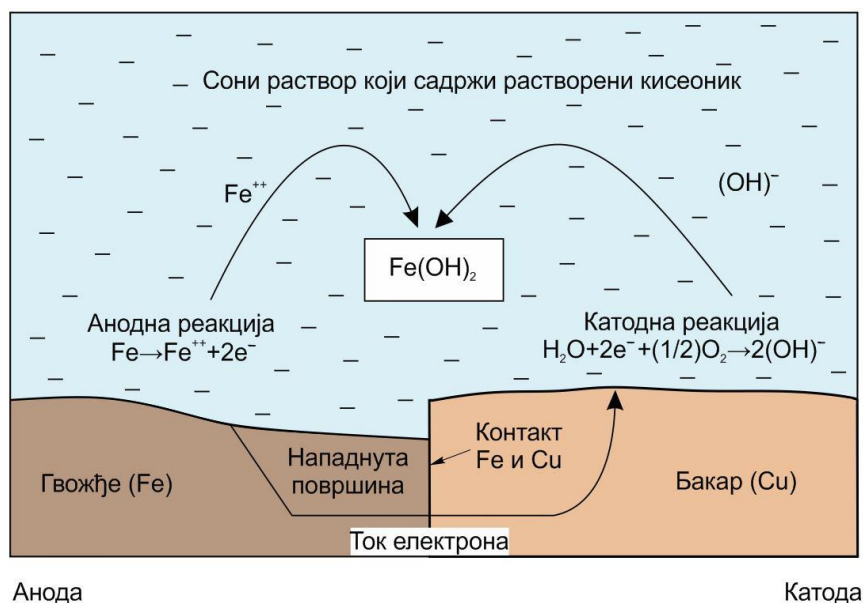
Електрохемијска корозија доводи до површинског разарања метала услед његове реакције са околним електролитима (водом, влажним ваздухом и воденим растворима киселина, база и соли). Електрохемијска корозија настаје у следећим условима: ако постоје електрични контакти између тих зона, као и контакта аноде и катоде са електролитом, као и да електролит садржи слободне јоне [1].

3. Електрохемијска корозија

Као што је већ споменуто, електрохемијска корозија настаје у течним електролитима тј. воденим растворима киселина, база или соли.

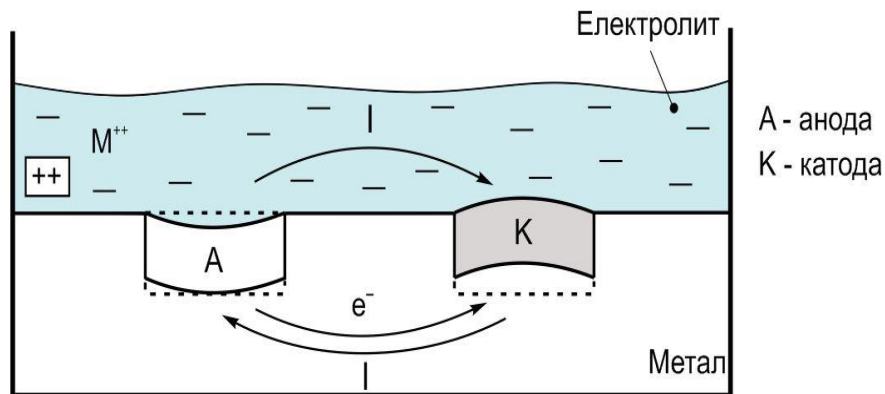
3.1 Галвански пар

При контакту два различита метала (нпр. Fe и Cu) у корозивној средини може настати „галвански пар“ између аноде (Fe) и катоде (Cu) (слика 3.1), на којима се одвијају две главне реакције, анодна (Fe) и катодна (Cu). *Анодна* је оксидациона јер се метал у виду јона, оксида или хидроксида раствара у електролиту. Каже се да анода кородира или се оксидише, док се на катоди одвија реакција која незнатно утиче на метал катоде.



Слика 3.1 Схематски приказ типичне електрохемијске корозије [1]

Електрони ослобођени на аноди (Fe, слика 3.1) пролазе кроз контактну површину гвожђа и бакра, а на граничној површини Cu са електролитом учествују у катодној реакцији $2e^- + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow 2(OH)$. Хидроксид $(OH)^-$ одлази у електролит и са јонима Fe^{++} гради $Fe(OH)_2$. Расподела продуката анодно-катодне реакције увелико утиче на даље одвијање процеса, посебно на брзину корозије. Продукти се могу растворити у електролиту, испаравати из њега или образовати нерастворљива једињења која се таложе на катоде или аноде, што успорава корозију (настаје тзв. поларизација, катодна или анодна). У случају овде наведеног галванског пара (Fe-Cu), на аноди (Fe) настаје удубљење, а на катоди (Cu) задебљање. Аноде и катоде се могу образовати и на површини једне те исте легуре услед локалних разлика у њеном саставу (слика 3.2). Активирањем електролита настаје галванска спрега анода-катода. Та спрега може се појавити и због површинских нечистоћа, микроструктурних разлика, унутрашњих напона, површинских зареза, рупа, грешки на границама зрна.

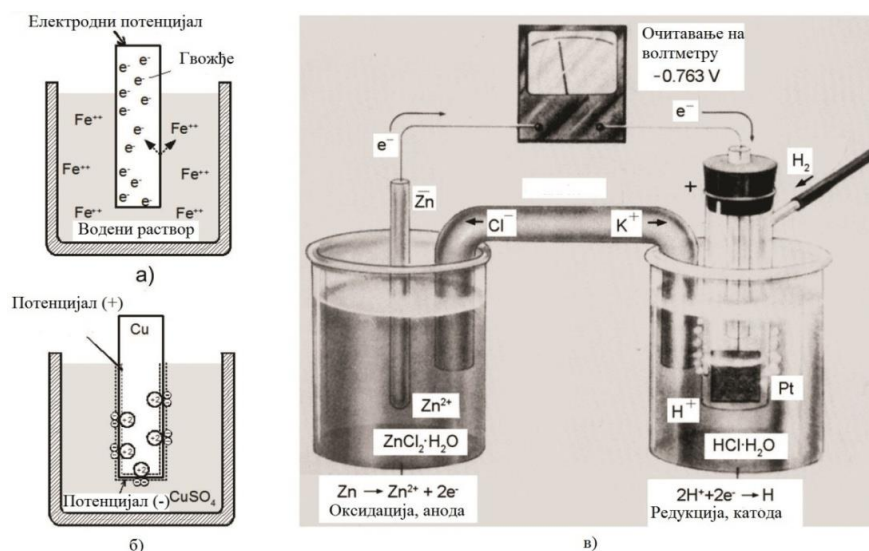


Слика 3.2 Галвански спрег на истом металу [1]

Редукциони процес познат под називом *катодна поларизација* повећава отпор кретању електрона према катоди због нагомилавања водоника на њој и око ње. Тиме се успорава процес корозије односно смањује брзина корозије. Све што нарушава поларизацију повећава корозивно дејство [1].

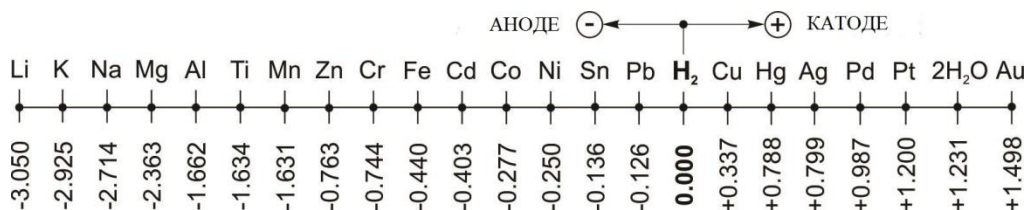
3.2 Стандардни електродни потенцијал

Мања или већа склоност појединих метала према електрохемијској корозији може се проценити помоћу стандардног електродног потенцијала $E^0(V)$. Ако се неки метали загњуре у електролит, у зависности од E^0 могу настати две различите појаве приказане на слици 3.3а,б. Пример под (а) односи се на анодну реакцију, а под (б) на катодну реакцију. Са површинских слојева гвоздене плочице (слика 3.3а), валентни електрони се ослобађају, а позитивни јони Fe^{++} прелазе у електролит, све док је притисак растварања довољно висок, због тога Fe-плочица постаје негативно наелектрисана. Супротно томе, бакарна плочица уроњена у електролит (слика 3.3б) биће наелектрисана позитивно, јер се јони Cu^{++} нагомилавају на површини, а електрони на граничној површини Cu-плочице и електролита. Ако се слободни крајеви плочица споје жицом, електрони ће се кретати од аноде ка катоди, што се може регистровати амперметром, или се у отвореном струјном колу може измерити напонска разлика. Ипак се овако не може одредити стандардни електродни потенцијал, јер се напон између Fe и Cu непрекидно мења у току времена, па се не може установити који је меродаван. Зато се стандардни електродни потенцијал неког метала одређује за сваки метал у односу на референтну (упоредну) электроду (слика.3.3.в), то је водоникова електрода за коју се усваја $E_H^0 = 0$. Водоникова електрода у ствари је платинска плочица превучена црном платином у праху, да би се повећала активна површина и тиме олакшала адсорпција водоника под притиском. Платина има већу корозивну отпорност од било ког другог елемента па зато и служи за одређивање потенцијала других елемената, на слици 3.3в је приказано на примеру Zn ($E_{Zn}^0 = -0.763V$).



Слика 3.3 а) Анодна реакција, б) Катодна реакција и в) одређивање E_{Me}^0
(слани мост је раствор соли KCl) [1]

Овако одређени стандардни електродни потенцијали неких хемијских елемената дати су на слици 3.4 и у табели 1.1. Потенцијали метала који су нижи од референтне водоникове електроде (E_H^0), обележавају се знаком (-). Сваки метал чији је потенцијал негативан може кородирати, а у галванском пару племенитији је онај метал који је мање негативан и нарочито ако је позитиван.



Слика 3.4 Стандардни електродни потенцијали неких елемената у H_2O

Табела 1.1 Стандардни потенцијал одабраних метала, E^0 [1]

Метал, јон	Стандардни потенцијал (V)	Метал, јон	Стандардни потенцијал (V)
Mg, Mg^{++}	-2.34	Sn, Sn^{++}	-0.14
Al, Al^{++}	-1.660	Pb, Pb^{++}	-0.126
Zn, Zn^{++}	-0.763	H_2 , H^{++}	0.000(референтан)
Cr, Cr^{++}	-0.71	Cu, Cu^{++}	+0.337
Fe, Fe^{++}	-0.440	Hg, Hg^{++}	+0.800
Cd, Cd^{++}	-0.40	Ag, Ag^{++}	+0.880
Co, Co^{++}	-0.28	Pt, Pt^{++}	1.2
Ni, Ni^{++}	-0.250	Au, Au^{++}	1.7

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

- 1) *Анодна реакција* – доводи до оксидације метала (дисипације електрона):



- 2) *Катодна реакција* – доводи до редукције (примања електрона) и тиме поремећаја равнотеже успостављене на аноди:



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

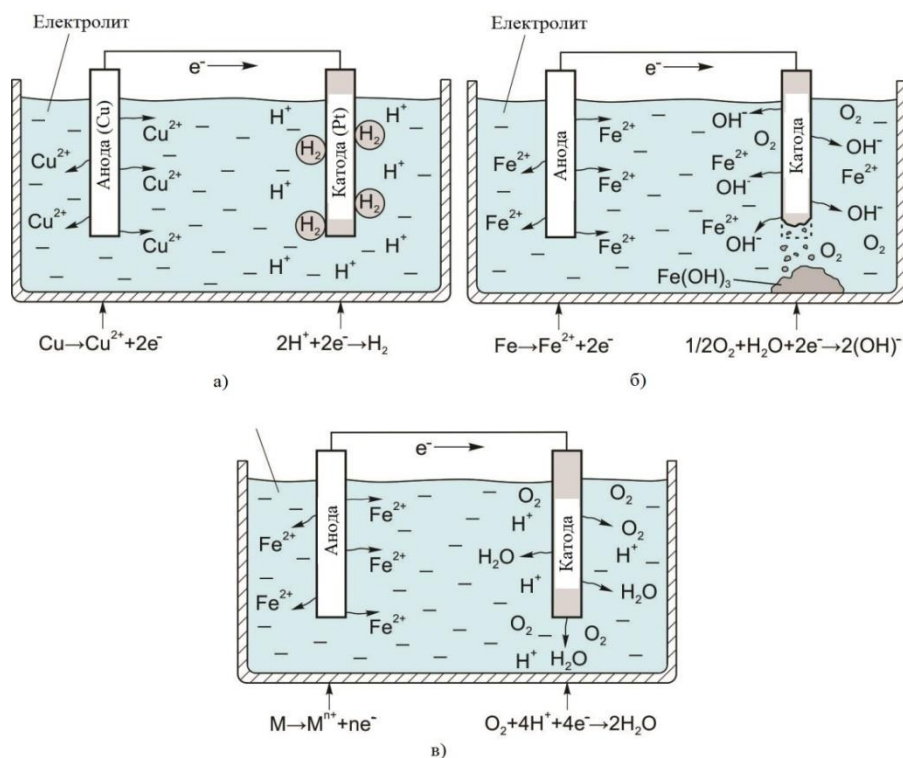
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log C, \quad (3.3)$$

где је:

C – концентрација металних јона у mol/l,

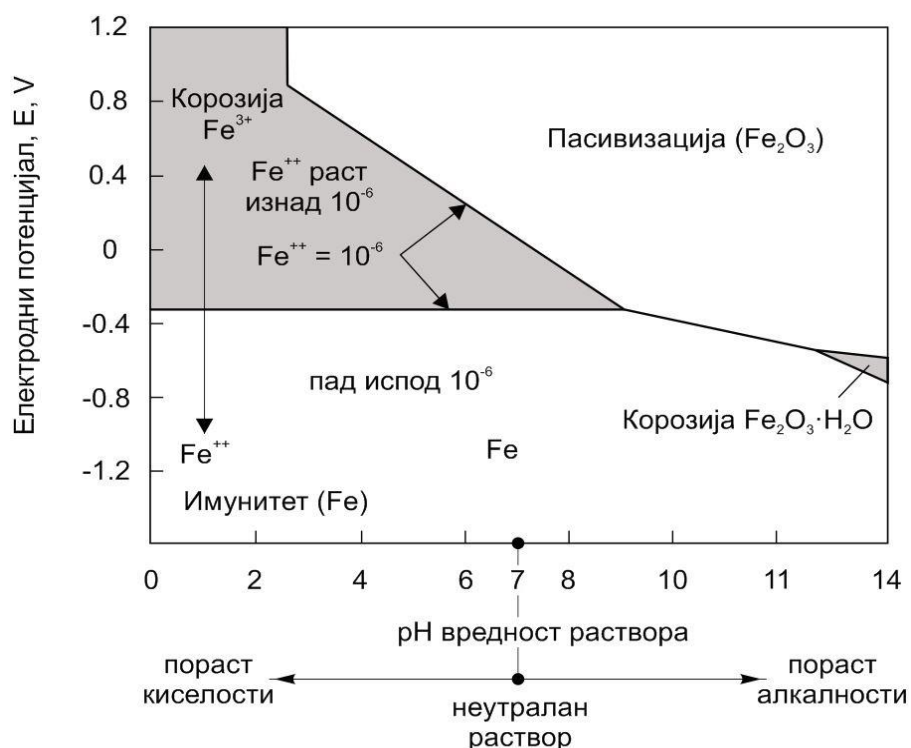
n – валентност јона ($n=2$ за гвожђе и већину метала, табела 1.1).

При прелазу метала у облику јона у електролит ослобађају се електрони који одлазе на катоду и ступају у другу хемијску реакцију која се назива редукцијом, при чему се као споредни продукти образују: гасовита, течна или чврста фаза (слика 3.5 а,б,в).



Слика 3.5 Схематски приказ електрохемијских реакција на аноди и катоди и појаве нових фаза (продуката) на катоди: а) гасовите (H_2), б) чврсте $Fe(OH)_3$ и в) течне (H_2O)

Процеси корозије зависе не само од врсте метала, већ и од корозивне средине у којој се метал налази. Тај се утицај за киселе, алкалне и неутралне растворе приказује Pourbaix-овим дијаграмом $E-pH$ (слика 3.6). pH вредност је мера активности водоникових јона (H^+) у раствору електролита, па се на основу тога може одредити да ли је раствор киселог, неутралног или базног (алкалног) карактера. Практично се као индикатор користи лакмус папир који ће у алкалијама постати плав. pH вредност је бездимензијска величина која се креће од 0-14, за киселе растворе одговара $pH < 7$, за неутралне $pH = 7$ и за базне $pH > 7$. Pourbaix-ов дијаграм (слика 3.6) показује да челик рђа у продукт ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) углавном у киселим срединама, мада у посебним условима ($pH > 13$ и $E < 0.8 V$) рђа може да се појави и у алкалним срединама.



Слика 3.6 Дијаграм Pourbaix-a; корозивни домени у функцији E-pH [1]

Ако се електродни потенцијал гвожђа (E_{Fe}^0) модификује помоћу спољашњег извора једносмерне струје може се доћи у област „имунитет“. Потребна струја за ову промену мора бити напона $E = -0.62 \text{ V}$, до којег се дошло из чињенице да овом напону одговара веома ниска концентрација јона Fe^{++} у електролиту који проузрокују корозију. При садржају јона $c = 10^{-6} \text{ mol/l}$ корозија престаје, па се уношењем ове вредности c и $E_{Fe}^0 = 0.44 \text{ V}$ добија:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-6} = -0.44 + 0.0295(-6) = -0.62 \text{ V}. \quad (3.4)$$

Неутрална вода садржи 10^{-7} mol/l водоникових јона па се добија $pH = 7$. Напон од -0.62 V унет у дијаграм Pourbaix-a показује да овај и нижи једносмерни напон доведен споља на челични део чине гвожђе и челик корозивно отпорним. У дијаграмима E-pH (слика 3.6) такође је приказана и друга област у којој може доћи до појаве ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), назване „каустична“ крстост на повишеним температурама. Она се може спречити ако се деминерализованој води за парне котлове дода $NaOH$ па се добија $pH = 10-13$, што је у домену имунитета [1].

3.3 Брзина корозије

Брзина корозије сразмерна је брзини преласка електрона са аноде на катоду после активирања електродног потенцијала. Уместо стварног електродног потенцијала галванског пара, може се за грубу процену склоности ка корозији узети алгебарска разлика стандардних потенцијала спрегнутих метала. Тако се за галвански пар Cu-Fe добија:

$$E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Fe}}^0 = 0.337 - (-0.44) = 0.777 \text{ V.} \quad (3.5)$$

Струјном колу у овом галванском пару (слика. 3.1) припадају:

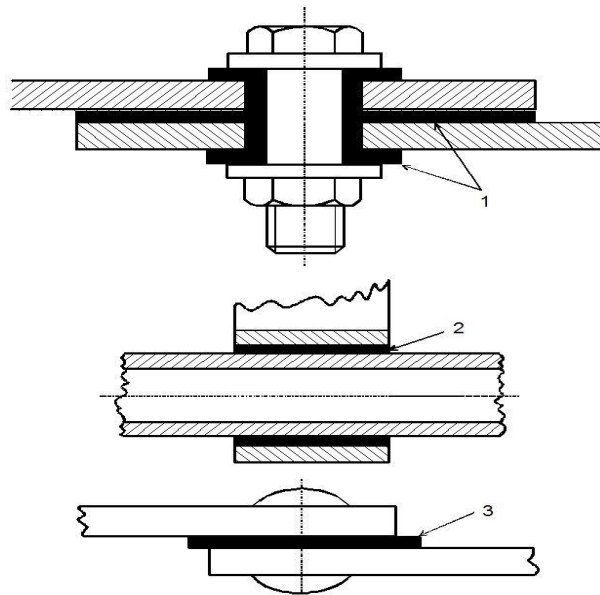
- анодна (корозивна) реакција на гвожђу,
- кретање електрона од комада гвожђа ка комаду бакра,
- катодна реакција на бакру и
- јонска струја Fe^{++} и $(\text{OH})^-$ у воденом раствору.

Струја корозије може се израчунати по Омовом закону:

$$i = \frac{E_K - E_A}{R_M + R_{el}}, \quad (3.6)$$

где су: E_K , E_A - електродни потенцијали катоде и аноде, R_M – омски отпор спрегнутих метала (Fe, Cu) и R_{el} – електрохемијски отпор електролита.

При порасту отпора R_M , R_{el} и смањењу разлике ($E_K - E_A$) опадаће јачина струје, а тиме и брзина корозије. Укупан омски отпор R_M састоји се из отпора метала и контактнoг отпора R_K . Отпор метала не може се повећати, али може контактни отпор путем електричне изолације додирних површина спрегнутих метала (слика 3.7). Такође, отпор R_{el} расте при снижењу концентрације киселина, база или соли у раствору. На смањење брзине корозије највише утичу потенцијални чланови из једначине (3.6). Најпре се упоређивањем електродних потенцијала два метала може проценити који ће од њих да кородира. У спрези Fe-Cu јасно је да је Fe анода која кородира, док ће у пару Fe-Zn, гвожђе бити штићен, а цинк жртвован метал [1].

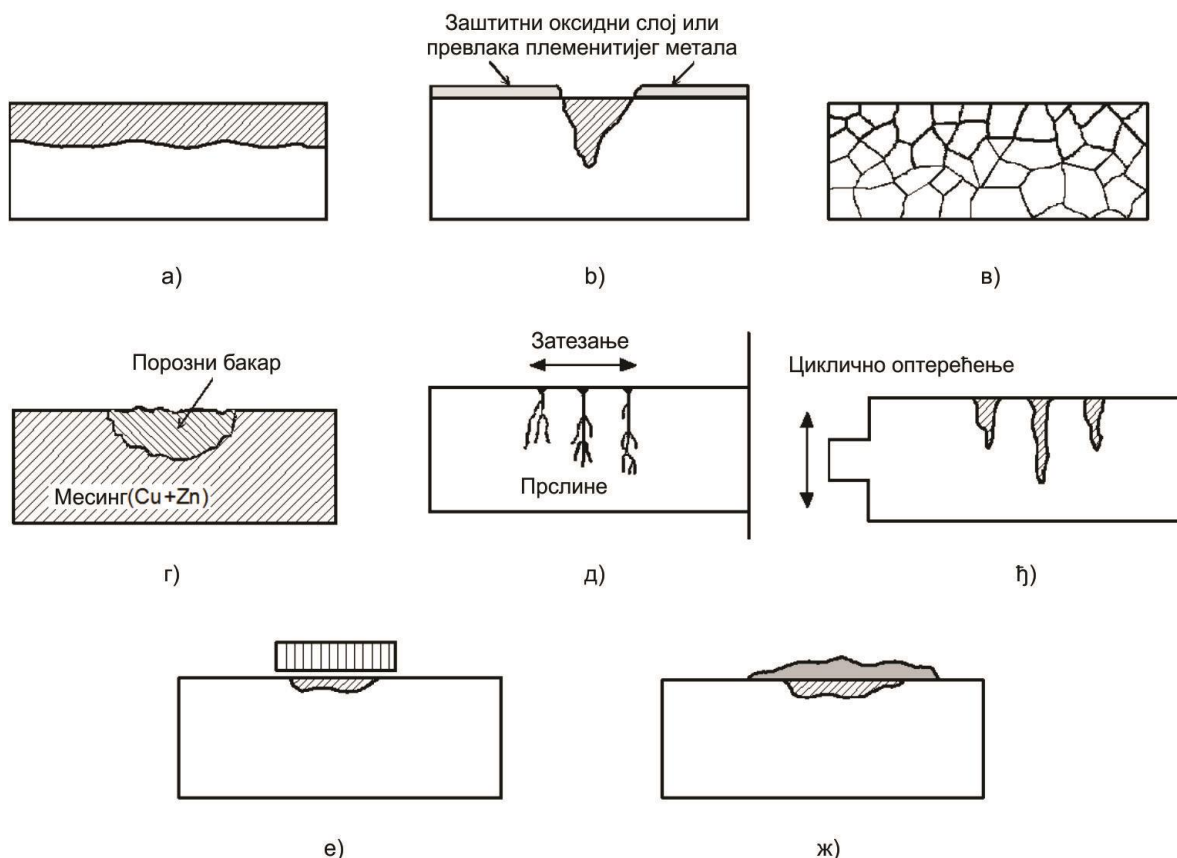


Слика 3.7 Електрична изолација у спрези различитих метала доприноси смањење брзине корозије; 1- изолациона подлошка и чаура, 2- изолациона чаура, 3- изолациона подлошка [1]

3.4 Облици електрохемијске корозије

Према начину нападања метала, корозија може бити:

- Равномерна, која се карактерише готово уједначеним слојем рђе по целој површини изложеној корозији (слика 3.8а),
- Неравномерна, кад материјал бива нагрижен само на одређеним местима (слика. 3.8б до 3.8ж).



Слика 3.8 Схематски приказ разних облика корозије: а) равномерна корозија, б) питинг корозија, в) међукристална корозија, г) селективна корозија, д) напонска корозија, ж) заморна корозија, е) корозија у зазорима, ж) корозија испод прљавштине [1]

Питинг корозија (слика 3.8б) је облик локализованог корозивног деловања који ствара рупице или јамице у металу. Овај облик корозије је веома разарајући за техничке конструкције ако проузрокује перфорацију метала тј. потпуно пробијање рупица. Ако перфорација не настане, минимални питинг је понекад прихватљив у техничкој опреми. Питинг је често тешко установити због тога што мале рупице могу покрити корозивни производи. Као последица, питинг због своје локализоване природе може изазвати нагле неочекиване ломове (слика 3.9). Углавном настаје код метала који имају заштитну превлаку, ако се превлака оштети настају јамице (енглески пит), којих може бити више на површини изложеној корозији [1].



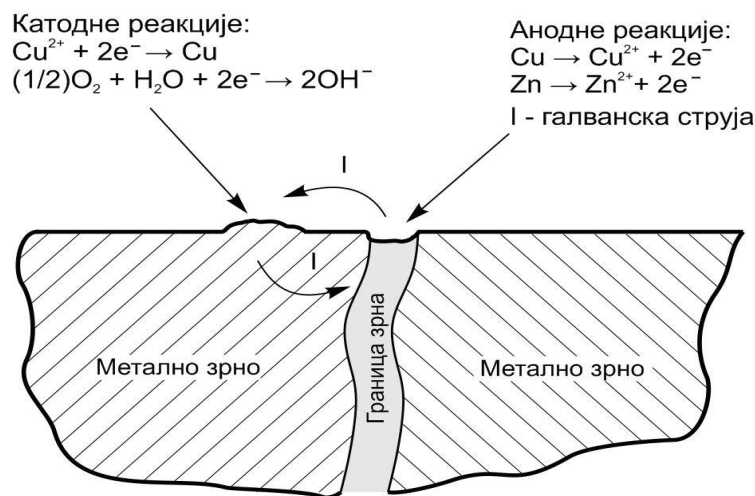
Слика 3.9 Питинг корозија [5]

Међукристална корозија (слика 3.8в) настаје због различите осетљивости граница зрна и преостале легуре на корозивни медијум. Типичан пример је аустенитни нерђајући челик, на чијим границама зрна, при загревању од 480-760°C, излучују карбиди хрома. Због тога границе зрна постају аноде, тј. растварају се у електролиту. То се најчешће догађа при заваривању нерђајућих челика у зони око шави (слика 3.10) [1].



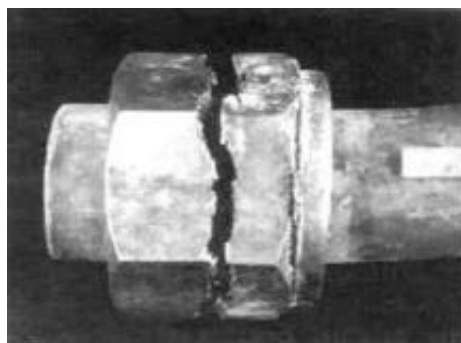
Слика 3.10 Међукристална корозија завареног споја од нестабилизованог нерђајућег челика [1]

Селективна корозија (слика 3.8г) углавном напада једну електронегативнију фазу при чему се једна фаза издваја у двофазним легурама, или у чврстом раствору мање племенитог метала. То је микроконтактна корозија, карактеристична за легуре цинка и бакра са више од 15% Zn, где је цинк анодни елемент (слика 3.11) [1].



Слика 3.11 Схематски приказ процеса селективне корозије [1]

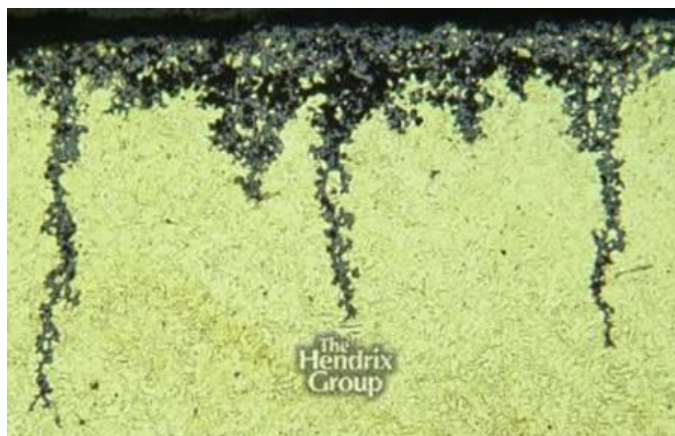
Напонска корозија (слика 3.8д) настаје при истовременом дејству затежућег статичког напона и локалне корозије. У току прскања услед напонске корозије, површина метала је обично нападнута веома мало док се јако локализоване прскотине распростиру кроз метални пресек. Напони који проузрокују прскање услед напонске корозије могу бити они заостали или од спољашњег оптерећења. Високи заостали напони који проузрокују прскање услед напонске корозије могу настати због термичких напона створених неуједначеним брзинама хлађења, лошом механичком конструкцијом у погледу напона, фазним трансформацијама у току термичке обраде, хладном обрадом и заваривањем (слика 3.12).



Слика 3.12 Пример напонске корозије [5]

Заморна корозија (слика 3.8ђ) настаје комбинованим дејством корозивног медијума и цикличних напона. Отпорност метала се процењује на основу односа корозивне заморне јачине у сланој води и нормалне заморне јачине (слика 3.13). Тај однос је једнак:

- 0.2 за угљеничне челике,
- 0.5 за нерђајуће челике и
- 1 за бакар.



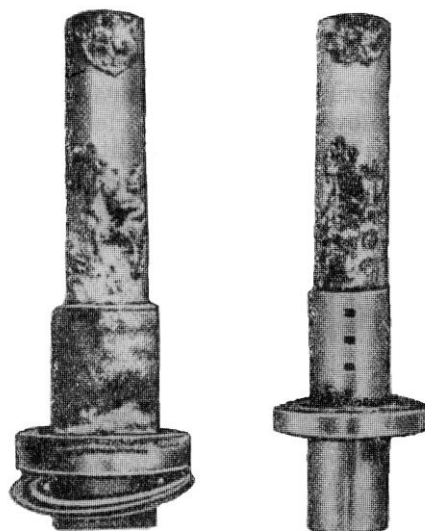
Слика 3.13 Пример заморне корозије [6]

Корозија у зазорима (слика 3.8е и слика 3.14) напада метал у уским зазорима који постоје код многих склопова различитим метала и неметала. Карактеристика корозивних процеса у зазорима је снижење концентрације оксиданса (кисеоника и др.) у поређењу са његовом концентрацијом у раствору. За развој корозије у зазорима, важан чинилац представља ширина зазора. Највећи степен корозије метала утврђен је не при најмањој ширини зазора када је долазак оксидационих средстава јако отежан [1].



Слика 3.14 Пример корозије у зазорима [6]

Корозија испод прљавштине (слика 3.8ж) настаје на деловима метала прекривених опалим лишћем, папиром, песком, тј. на оним местима повећане влажности, а отежаног приступа кисеоника (слика 3.15). Изгледа парадоксално да корозија управо настаје на површинама релативно најбоље заштићеним од медијума који је изазива, тј. водених раствора засићених кисеоником.



Слика 3.15 Корозија испод нечистоћа на сворњаку од нерђајућег челика пре и после чишћења [1]

3.5 Унутрашњи фактори корозије

Брзина електрохемијске корозије зависи од деловања унутрашњих и спољашњих фактора. Термодинамичка постојаност метала, уместо метала у периодном систему елемената, структура и стање површине метала и напрезања у металима, сви се зову општим именом *унутрашњи фактори*.

Термодинамичка постојаност метала оцењује се на основу вредности електрохемијског потенцијала. Метали са позитивнијим електроодним потенцијалом су хемијски постојанији. Корозија метала са издвајањем водоника је могућа при образовању галванских спрегова и којима је потенцијал оксидације негативнији од потенцијала редукције водоникових јона, у присуству кисеоника кородирају они метали чији је потенцијал оксидације негативнији од потенцијала редукције кисеоника.

Корозивно постојани метали се налазе у десној подгрупи I групе (Cu, Ag, Au) и у осмој групи (Ni, Pd, Pt) периодног система. Најмање постојани метали налазе се у левој подгрупи I групе периодног система, а релативно мало постојани налазе се у левој подгрупи II групе. Непостојаност ових метала расте у правцу стрелице у табели 2.

Табела 3.2 Непостојаност метала I и II групе периодног система [2]

↓	Li	Be
	Na	Mg
	K	Ca
	Rb	Sr
	Cs	Ba

Структура и стање површине метала и легура утичу у одређеном правцу на развој корозије. Стање површине метала има велики утицај на корозивну постојаност. Фина обрада површине повећава корозивну постојаност, јер заштитни слој има већу постојаност ако се налази на фино обрађеној површини. Квалитет обраде површине је нарочито битан за случај атмосферске корозије. Грубо обрађене површине се теже пасивизирају и зато се на њима брже јавља корозија.

Полирањем површине метала и легура повећава се њихова постојаност према корозији због смањене могућности капиларне кондензације водене паре. Отпорност према корозији се нарочито повећава код оних метала и легура који су склони самопасивизацији. Свеже обрађене површине тј. површине непосредно после обраде пескарењем или нагризањем често су постојаније и на њима брзо настаје корозија. Метали брже подлежу корозији уколико су истовремено изложени дејству корозивне средине и спољним и унутрашњим напрезањима која изазивају деформације [2].

3.6 Спољашњи фактори корозије

Сваки од фактора на одређени начин и у одређеној мери утиче на ток корозије. Спољашњи фактори су уско повезани са природом електролита и спољним условима. Најважнији фактори су:

- утицај отпорности електролита,
- састав и концентрација соли,
- утицај температуре електролита,
- утицај кретања електролита,
- утицај притиска,
- утицај облика конструкција,
- рН вредност и др.

3.6.1 Утицај отпорности електролита

Отпорност метала (R_m) је одређена изразом:

$$R_m = \rho \frac{l}{S}, \Omega, \quad (3.7)$$

где је:

ρ – електрична отпорност у Ωm ,

l – дужина проводника у m ,

S – површина попречног пресека проводника у m^2 .

Из ове једначине закључујемо да брзина електрохемијске корозије зависи од отпорности струјног круга.

Код електролита се однос $1/S$ замењује фактором C тако да је:

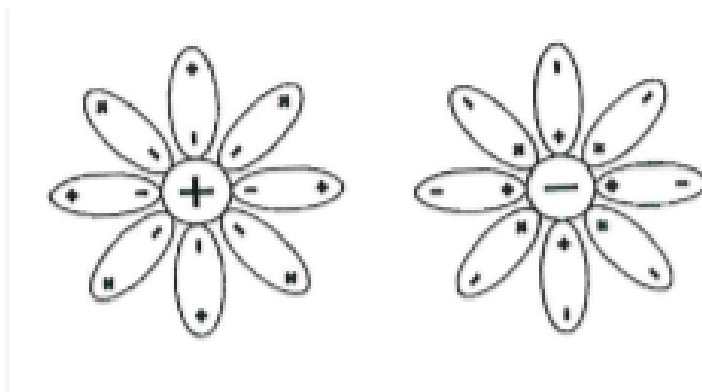
$$R_c = C \cdot \rho = \frac{C}{K} \quad (3.8)$$

где је:

R_c – електрична отпорност електролита ;

K – специфична проводљивост.

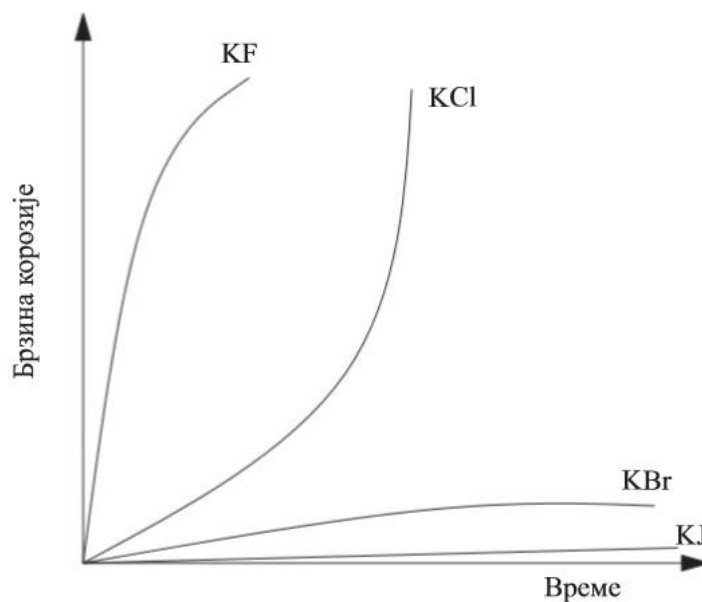
Будући да електролит не садржи јоне, он се представља као проводник струје (електрицитета). Проводљивост је мера способности материјала, зависи од природе и броја присутних јона. Што је већа концентрација јона, већа је и електрична проводљивост али повећање концентрације јона доводи до повећања вискозитета електролита, а самим тим и до смањења брзине корозије. С обзиром да електролити поседују добру проводљивост, утицај електролита не утиче на рад корозивног спрега осим у случају када се електроде корозивног спрега међусобно удаљене. Специфична отпорност електролита се изражава у Ωm а њена реципрочна вредност се назива проводљивост (S/cm). Вредност проводљивости зависи од концентрације јона и покретљивости у електричном пољу. Најпокретљивији су мали и слабо хидратисани јони (слика 3.16) [3].



Слика 3.16 Изглед хидратисаних јона [3]

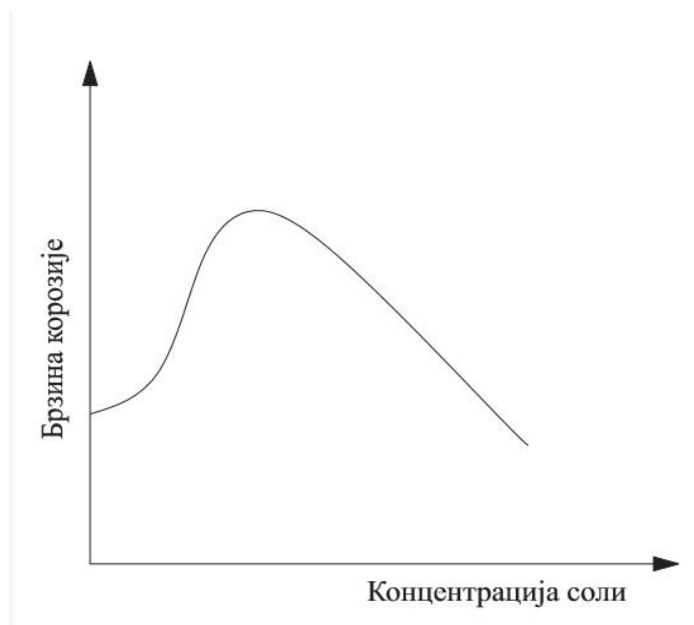
3.6.2 Састав и концентрација соли у раствору

Битан утицај на брзину корозије имају састав и концентрација соли. Соли у електролитима се раздвајају на анјоне и катјоне, који уједно могу бити и *активатори* и *инхибитори* корозије. Процес корозије већине метала активирају соли које дисоцијацијом дају флуорид, хлорид и јонид јоне (слика 3.17).



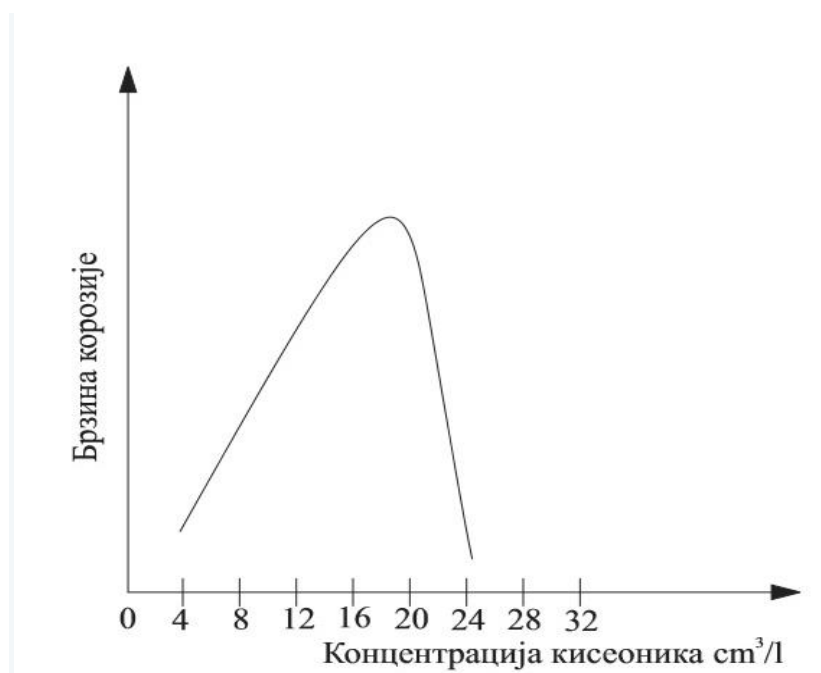
Слика 3.17 Утицај природе анјона на брзину корозије [3]

Ови јони спречавају стварање пасивизационог слоја и разарају створени фазни слој на металима. Супротно њима су анјони инхибитори који могу зауставити корозију алуминијума, челика, магнезијума и њихових легура. Појава тачкасте корозије настаје истовременим присуством пасивизатора и активатора. И концентрација соли у раствору значајно утиче на брзину корозије. Повећањем концентрације соли долази и до повећања брзине корозије због повећане проводљивости електролита, да би код одређене концентрације почела да опада (слика 3.18).



Слика 3.18 Зависност брзине корозије метала од концентрације неутралне соли у раствору [2]

Оваква промена брзине корозије се може објаснити односом електричне проводљивости електролита и растворљивости кисеоника. На самом почетку повећање електричне проводљивости је веће од смањења растворљивости кисеоника у раствору, па се брзина корозије повећава до максималне вредности, односно опада, јер се растворљивост кисеоника више смањује него што расте електрична проводљивост. У мирном раствору брзина корозије зависи и од количине раствореног кисеоника. Са повећањем концентрације кисеоника у раствору брзина корозије у почетку расте, а потом опада (слика 3.19). Нагло смањење брзине корозије у присуству раствореног кисеоника објашњава се пасивизацијом површине метала.

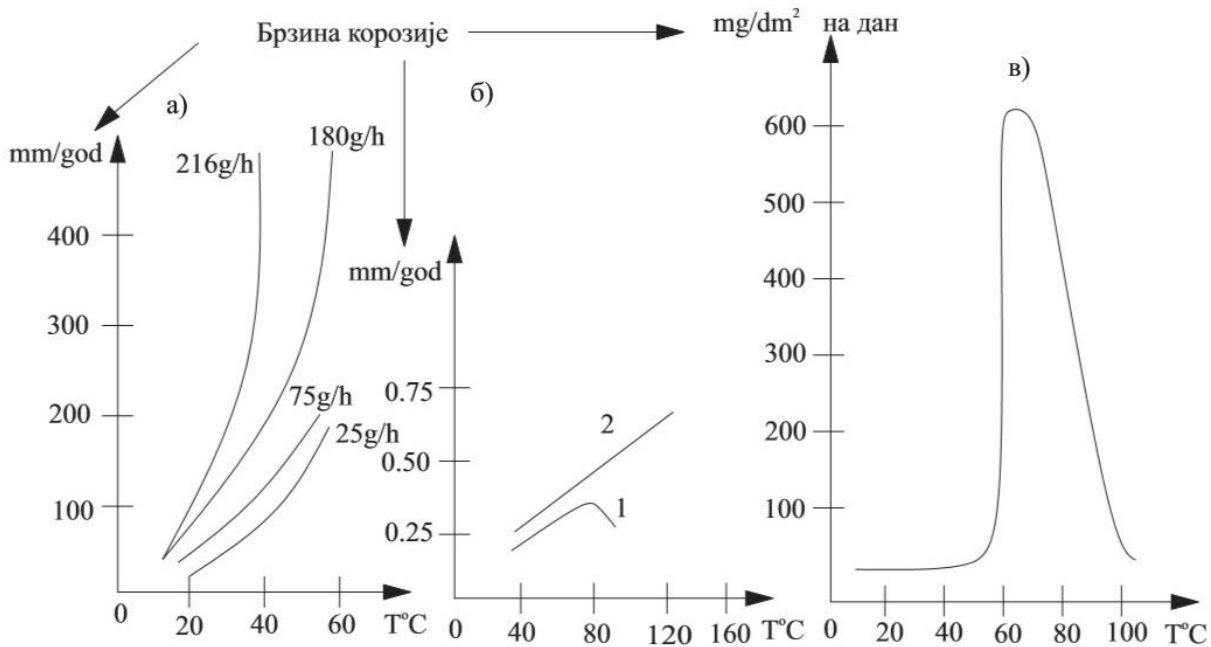


Слика 3.19 Утицај концентрације кисеоника на брзину корозије [2]

3.6.3 Утицај температуре електролита

Температура електролита знатно утиче на брзину корозије. Повишена температура повећава брзину корозије смањењем омског отпора раствора електролита. При корозији метала са издвајањем водоника и са повећањем температуре расте брзина корозије, због смањења издвајања кисеоника. Промена брзине корозије гвожђа у растворима соне киселине разних концентрација приказана је на слици 3.20а. На слици 3.20б приказана је зависност брзине корозије са утрешком кисеоника од температуре која је линеарног карактера за затворен суд, док за отворен суд има свој максимум због мање растворљивости кисеоника на повишеним температурама. Код електрохемијске корозије цинка установљена је сложена зависност брзине корозије од температуре у водоводним мрежама (слика 3.20в). Појава је објашњена структуром површине цинка, при чему се на температурама:

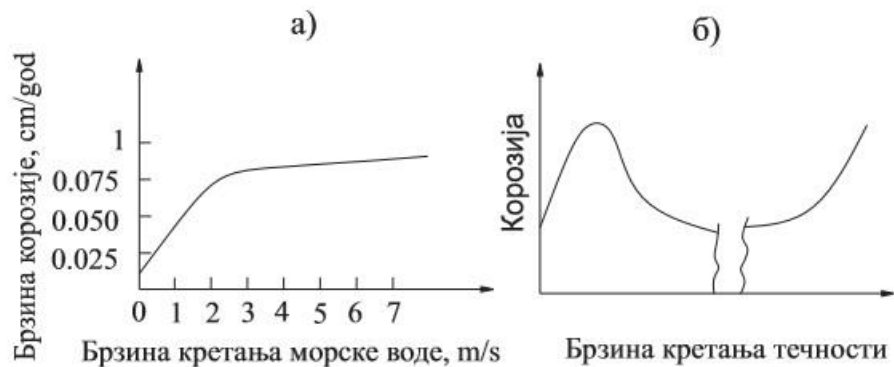
- до 50°C на његовој површини се ствара опна у облику гела која га штити својим добрим приањањем;
- од 50-90°C појављује се зрнаста опна чије приањање није довољно добро да га заштити од корозије;
- преко 90°C ствара се компактна опна од цинк-хидроксида која поново преузима заштитну улогу.



Слика 3.20 Утицај температуре на брзину корозије: а) гвожђа у растворима соне киселине различитих концентрација, б) гвожђа у води: 1- у отвореном и 2- затвореном суду, в) цинка у водоводној мрежи [2]

3.6.4 Утицај кретања електролита

Кретање електролита у великој мери утиче на брзину корозије метала. Брзина корозије са утрешком кисеоника када се метал не пасивизира, у зависности од брзине кретања раствора елемента, приказана је на слици 3.21а. У растворима који не садрже активаторе корозије односно када се метали у растворима могу пасивизирати, брзина корозије од брзине кретања раствора има сложенију зависност која је приказана на слици 3.21б. Повећањем брзине кретања раствора расте и брзина кретања корозије метала услед веће количине кисеоника уз површину метала. При великој брзини кретања раствора ствара се брза струја течности која скида заштитну опну са метала и тако проузрокује нагло повећање брзине корозије.



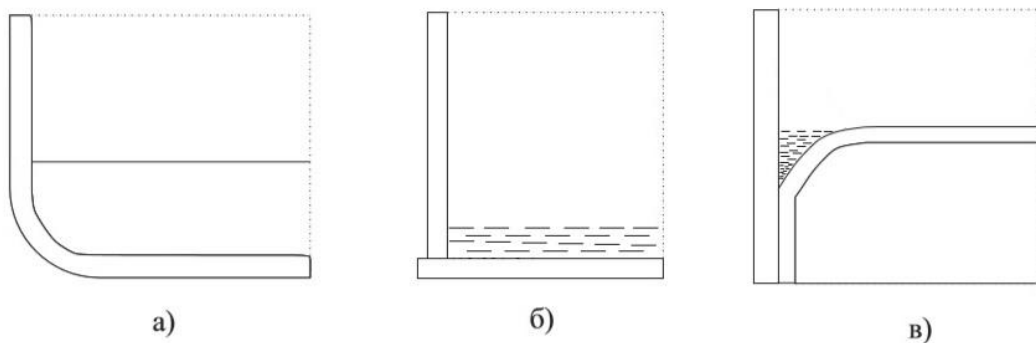
Слика 3.21 Утицај кретања течности на брзину корозије: а) када метал није склон пасивизацији б) када је метал склон пасивизацији [2]

3.6.5 Утицај притиска

Повећањем притиска електролита повећава се и растворљивост гасова у њему што проузрокује повећање брзине корозије. Корозија челика у води са раствореним угљен-диоксидом веома је интензивна на притиску од 20,2 bara.

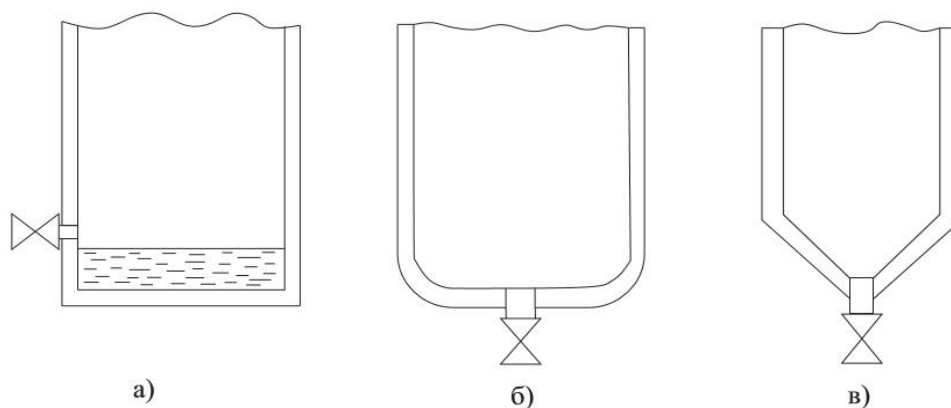
3.6.6 Утицај облика конструкција

Лоша конструкциона решења су у великом броју случајева узрок појаве механичких и термичких напрезања, зазора и других појава које узрокују појаву корозије. У пукотинама, удубљењима, каналима и зазорима разних апарата метал најчешће кородира због појаве диференцијалне еарације. На слици 3.22 приказани су резервоари са различитим облицима дна.



Слика 3.22 Резервоари са различитим облицима дна [2]

На примеру б) и в) су представљени резервоари који спадају у групу незадовољавајућих облика резервоара, јер ови резервоари задржавају течност и не могу се потпуно испрати. Пример а) нам показује задовољавајући облик резервоара без оштрих углова и могућности да се појави корозија. На слици 3.23 су приказани цилиндри са славином за одвод течности.



Слика 3.23 Цилиндри са славинама [2]

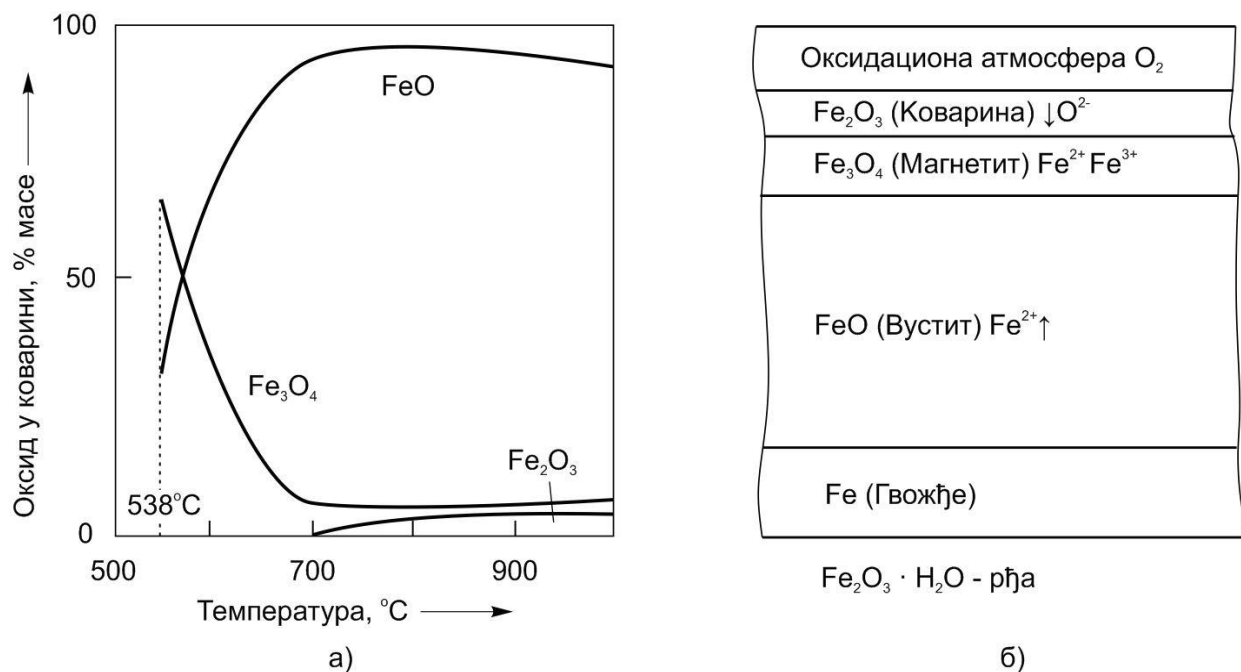
На примеру слика 3.23а приказана је конструкција цилиндра са славинам са стране која није задовољавајућа због могућности појаве корозије услед задржавања течности. Конструкције у чије зазоре може електролит да продре и да се задржи су непожељне због појаве корозије. Пример (слика 3.23б) је бољи и практичнији од претходног али најбоља је конструкција цилиндра са конусним дном (слика 3.23в) [2].

4. Хемијска корозија

Хемијска корозија је последица реакције метала са кисеоником и сувим гасовима на повишеним температурама. Тако настали оксиди могу бити нестабилни, као код злата, па се корозија не јавља, или испарљиви, као код молибдена, где се оксидација одвија константном брзином. Процес хемијске корозије се заснива на основним законима хемијске реакције. Највећи практични значај има хемијска корозија која настаје при додиру металних површина машина и уређаја са гасном фазом на повишеним температурама и назива се *гасна корозија*. Велики број савремених машина, апарата, уређаја и материјала је изложен дејству гасова на високим температурама па је тако појава гасне корозије чест случај. У машинској техници се најчешће јавља код гасовода, котлова, вентила мотора са унутрашњим сагоревањем, турбина и др. Продукти ове корозије могу бити оксиди, сулфиди, нитриди и др. Други вид хемијске корозије је корозија метала и легура у неелектролитима. У неелектролите спадају течности које не проводе електричну струју као што су: нафта, течна горива, органски растварачи, течни бром, растворени сумпор итд. Разарање метала у нафти зависи од садржаја присутних сумпорних једињења. Присуство већих количина воде значајно активира дејство сумпорних једињења на метал. Органски растварачи и течна горива не узрокују корозију метала. Међутим, примесе у њима ступају у реакцију са металима. На пример, велику корозивну активност имају горива у којима се налази сумпор. Сумпорна једињења неједнако утичу на метале. Елементарни сумпор је корозивно активан за бакар и сребро стварајући сулфиде ових метала. Сумпор-водоник агресивно делује на гвожђе градећи сулфиде. Течни бром реагује са многим металима. У његовом присуству долази до корозије угљеничног челика, титана, олова, платине и злата. Растворени сумпор је хемијски веома активан и његово присуство проузрокује корозију бакра, олова, калаја и угљеничног челика [3].

4.1 Утицај температуре, притиска и средине на хемијску корозију

Температура утиче на хемијска и физичка својства скоро свих метала. Ниска температура може потпуно да спречи одвијање хемијске корозије, јер је низак енергетски ниво молекула и атома који реагују. На слици 4.1.а приказан је састав оксидне превлаке на гвожђу у зависности од температуре. За температуру изнад 538°C на слици 4.1б приказани су поједини слојеви превлаке. На слици 4.1а за температуру изнад 538°C изразито расте удео FeO на рачун Fe_3O_4 због познате чињенице да јони кисеоника (O^{2-}) и гвожђа (Fe^{2+}) брже дифундују кроз FeO него кроз Fe_3O_4 , (FeO има већи број грешака кристалне решетке). Пошто дебљина мање порозног оксида Fe_3O_4 опада са порастом температуре то се оксидација гвожђа изнад 570°C увелико убрзава. Због тога се нискоугљенични челици не употребљавају за дужи рад при температурама изнад 538°C .



Слика 4.1 Састав оксидационог слоја на гвожђу: а) у зависности од температуре, б) у зависности од удаљености од површине при температури вишој од 700°C (смер прелаза означен је стрелицама) [1]

Притисак има незнатан утицај на дебљину превлаке када је реч о атмосферској корозији. Ако парцијални притисак падне испод притиска разлагања неког од оксида настаје појава супротна оксидацији а то је дезоксидација.

Састав корозивне средине знатно утиче на ток корозије. Средина богата једињењима H_2S и SO_2 изузетно погодује оксидацији сребра, никла и бакра који иначе у одсуству ових једињења не оксидишу. Поред оксидационе средине корозију могу изазвати и редукујући гасови. Најважнији корозивни редукујући гас је водоник чије је деловање на челик двојне природе.

- *Водонична корозија* настаје када водоник реагујући са угљеником ствара метан (CH_4) који у немогућности да дифундује остаје на месту настанка повећавајући напоне и могућност настанка прелина.
- *Водонична кртост* настаје у присуству раствореног водоника у челику. Код угљеничних челика водонична кртост често има привремен карактер јер нестаје по истеку неколико дана због изласка водоника из челика путем дифузије. Споро жарење убрзава дифузију. Супротно томе, водонична кртост код легираних челика има трајне последице [1].

4.2 Опна на површини метала

Хемијска корозија може се голим оком препознати по створеној опни на површини метала. У зависности од дебљине, температуре и врсте оксида, боја опне је различита. Опне веома малих дебљина до 300 *nm* зову се филмови, а дебљи скраме. Код алуминијума опна се образује на собној температури, а код челика у температурском опсегу 230-320°C, тако да најпре настају опне светло сламасте боје, а потом тамно плаве. Образовање порозних опни битно утиче на даљи процес корозије. Директан приступ корозивног медијума у метал спречава компактни слој. До контакта метала са корозивном средином може доћи само дифузијом кроз оксидне слојеве, чиме је интензитет корозије умањен, односно слој има заштитни карактер. Слабо приањање опни, порозност или опна која се слабо љушти, умањују заштиту метала. Добро приањање не значи да је обезбеђена трајна заштита већ на то утичу низ унутрашњих и спољашњих фактора.

4.3.1 Унутрашњи чиниоци који директно утичу на заштитна својства опне

Приликом формирања слоја на целој површини метала, његова заштитна својства тада зависе од његових дифузионих особина тј. од могућности преноса јона (металних катјона у правцу од метала и анјона кисеоника у правцу ка металу) (слика 4.1.б) и електрона. У случају када је слој са високим омским отпором тада је дифузија слабијег интензитета. Од специфичне запремине, пластичности, термичке проводљивости и термичког ширења оксидационог слоја односно његових *физичко хемијских особина*, зависиће његово приањање. На основу односа запремине продуката корозије и запремине материје од које се у процесу корозије образује опна оцењује се степен непорозности опне.

Овај однос дат је изразом:

$$\frac{V_o}{V_M} = \frac{M \cdot d_m}{n \cdot D_o \cdot A}, \quad (4.1)$$

где је:

V_o – запремина опне у cm^3 ,

V_M – запремина материје која кородира у cm^3 ,

M – молекулска тежина у g,

D_o - специфична тежина продуката корозије у g,

n – број атома материје које улазе у продукт корозије,

A – атомска тежина материје која кородира у g/cm^3 ,

dm – специфична тежина материје која подлеже корозији у g/cm^3 .

Из израза 4.1 се може видети да велику улогу у хемијској корозији имају и продукти корозије, док је у табели 4.1 приказана сама природа метала који користимо. Треба узети у обзир да опне код којих је однос запремине већи од три, не поседују заштитна својства као што је случај код волфрама. Опна се сматра постојаном ако је не само отпорна према дејству спољашњих агенаса, већ и према свим напрезањима за време употребе металних предмета.

Табела 4.1 Односи запремине оксида хемијских елемената према запремини елемената [2]

Постојаност метала	Метал	Оксид	$V_{\text{oks}}/V_{\text{met}}$
Елементи који се брзо оксидишу уз образовање порозне опне	K	K_2O	0,45
	Na	Na_2O	0,55
	Ca	CaO	0,64
	Ba	BaO	0,67
	Mg	MgO	0,81
Постојани елементи који граде непорозну оксидну опну	Cd	CdO	1,21
	Ge	GeO_2	1,23
	Al	Al_2O_3	1,28
	Pb	PbO	1,31
	Sn	SnO_2	1,32
	Th	ThO_2	1,35
	Ti	Ti_2O_3	1,48
	Zr	ZrO_2	1,56
	Zn	ZnO	1,55
	Ni	NiO	1,65
	Be	BeO	1,68
	Cu	Cu_2O	1,64
	U	UO_2	1,94
	Cr	Cr_2O_3	2,07
	Fe	Fe_2O_3	2,14
	Si	SiO_2	1,88
	W	WO_3	3,35

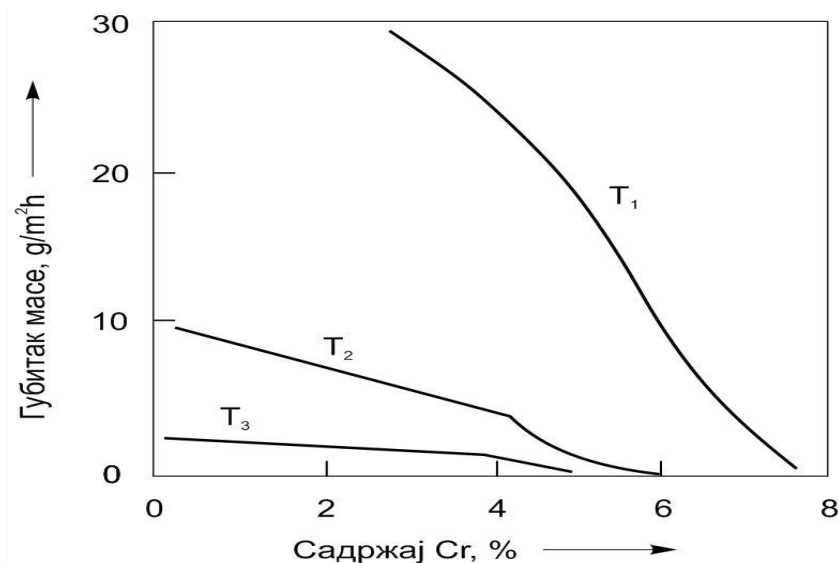
Стабилност продуката корозије је у функцији од температуре. Молибденов оксид MoO_3 при температура већим од 550°C почиње да испарава те престаје његова заштитна улога. Састав оксидних слојева утиче на пример код гвожђа преко његове способности да гради више оксида истовремено, као и могућности стварања еутектике оксида гвожђа са V_2O_3 , која обавија метал знатно убрзавајући корозију [1].

4.3.2 Унутрашњи чиниоци на заштитна својства опне који се односе на метал

Хемијски састав легуре помоћу одговарајућих додатака утиче на брзину дифузионих процеса, а тиме и на брзину корозије (слика 4.2). Додавањем одређених елемената утиче се на дифузионе особине. При већим садржајима образују се комплексни оксиди (спинели), или посебни оксиди примеса. Начин деловања појединих примеса није подударан. У табели 4.2 приказан је механизам деловања најважнијих легирајућих елемената код ватроотпорних челика.

Табела 4.2 Механизам деловања главних легирајућих елемената у ватроотпорним челицима [1]

Елемент	Деловање
Cr	Мање је племенит него Fe, али лако прелази у пасивно стање. Има предност што при оксидацији ствара заштитни слој, који не садржи готово никакве ваканције, спречава дифузију и тако кочи даљу корозију. Створени слој има заштитни карактер само при довољно високом садржају хрома, који мора бити већи за више радне температуре (слика 4.2).
Ni	Племенитији је од Fe. У површинским слојевима зато првенствено оксидише Fe. Тиме испод танког оксидног слоја расте релативна концентрација Ni, која снижава активност Fe и кочи тако даљу корозију. Знатнији учинак никла јавља се при садржају који доводи до појаве аустенитне структуре. Не повећава се отпорност челика у HNO_3 , али повећава у H_2SO_4 и већини органских киселина.
Si	Има већи афинитет према кисеонику него Fe. Стога на површини настају једињења SiO_2 , $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ која стварају заштитни слој између метала и корозионе средине (садржај Si у овим челицима је max 2.5%).
Al	Слично као и Si има висок афинитет према кисеонику. Заштитни међуслој овде образују једињења Al_2O_3 , $\text{Fe} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Al делује и на високим температурама, где γ – форма Al_2O_3 прелази (при 1000°C) у стабилну α – форму-корунд.



Слика 4.2 Утицај температуре на брзину хемијске корозије хромног челика са 0.15% C и 0.9% Si ($T_1 > T_2 > T_3$) [1]

Структура легуре је важна због особина хомогености. Претходном термичком обрадом добија се повољна хомогена структура. Негативним се показало присуство неметалних укључака, нарочито потповршинских који доприносе локалној оксидацији односно одвијању анодних процеса.

Стање површине метала утиче на њена оксидациона својства. Полирањем површине метала она постаје отпорнија на оксидацију.

Процеси унутар метала утичу са те унутрашње стране на опстанак већ створене опне. На повишеној температури при одређеним условима долази до унутрашње оксидације, при чему створени оксид са унутрашње стране разара превлаку која се временом потпуно губи [1].

5. Мере заштите од корозије

Потпуна заштита метала и легура од корозије је немогућа, али се корозија може умањити на више различитих метода. Са индустријског становништва економски услови обично одређују који је метод применљивији. Конструктори и технолози требе да одреди да ли је економичније периодично замењивати одређену опрему/делове или их изградити од материјала високе отпорности према корозији. Заштита или контрола метала и легура може се остварити коришћењем више различитих метода као што су: избор материјала, конструкциона решења, заштитне превлаке, катодна и анодна заштита, контрола средине и други начини.

5.1 Избор материјала

Један од најубичајенијих метода смањења корозије је употреба материјала који су отпорни у датој средини. Приликом избора материјала за техничку конструкцију за коју је битна отпорност према корозији, неопходно је узети у обзир и препоруке у приручницима као и друге податке о корозији који су неопходни да би се изабрао погодан материјал. Постоје нека општа правила која су прилично тачна и која се могу применити при избору метала и легура отпорних на корозију, а оне су:

1. За редукционе и неоксидационе услове, као што су киселине и водени раствори, често се употребљавају легуре на бази никла и бакра;
2. За оксидационе услове употребљавају се легуре које садрже хром;
3. За изузетно јаке оксидационе услове обично се употребљавају титан и његове легуре.

Неколико погодних комбинација метал – корозивна средина које пружају добру отпорност на корозију наведено је у табели 5.1.

Табела 5.1 Комбинације метала и средине које пружају добру отпорност према корозији при ниској цени [4]

Врста материјала		Корозивни медијум
1.	Нерђајући челик	Азотна киселина
2.	Никл и легуре никла	Нагризајући базични раствори
3.	Монел	Флуороводонична киселина
4.	Олово	Разблажена сумпорна киселина
5.	Алуминијум	Атмосферско излагање при чему се не мења обојеност производа
6.	Калај	Дестилована вода
7.	Титан	Топли јаки оксидациони раствори
8.	Тантал	Максимална отпорност
9.	Челик	Концентрирана сумпорна киселина

Већина конструкционих челика има приближно исту, али не и много високу отпорност према корозији, тако да их је потребно заштитити од корозије. Нерђајући челици представљају изузетак. Отпорност према атмосферској корозији се знатно повећава малим додацима бакра (0.3-0.8%). При овој се бакар налази у облику чврстог раствора. Бакар се издваја на површини челика и образује оксиде који у међудејству са оксидима гвожђа образују густе заштитни компактни слој или издвојени бакар при неколико услова атмосферске корозије отежава кондензацију влаге. Недовољно познавање корозивних својстава метала доводи до тога да произвођачи мале и велике опреме често нерђајући челик као материјал погрешно употребљавају. Нерђајући челик није посебна легура него представља велику групу челика који садрже хром изнад 12%. Обично се употребљавају за корозивне средине које су умерено оксидационе, ко на примеру присуству азотне киселине. У односу на конструкционе челике, нерђајући челици су мало отпорни на растворе који садрже хлор и више осетљиви на прскање услед напонске корозије. У групу неметалних материјала спадају полимерни и керамички материјали. Полимерни материјали, као што су гума и пластика су мекши и механички слабији тако да је њихова отпорност на неорганске киселине мања, с тим је и њихова улога основног материјала ограничена. Међутим, новији пластични материјали веће јачине су постали значајнији. Керамички материјали поседују одличну отпорност на корозију и високу температуру, али су крти и имају малу затезну јачину што се сматра недостатком. Према томе, главна сврха неметалних материјала јесте контрола корозије у виду заптивки, облога и превлака [4].

5.2 Пројектовање

Правилно техничко пројектовање опреме може бити значајно у истој мери као и избор правилног материјала. Технички пројектант мора да размотри и усклади материјале са захтевима потребних термичких, механичких и електричних својстава. Посебни проблеми корозије који се јављају при пројектовању неког система захтевају консултовање и добијање савета од експерата за корозију. Значајна општа правила пројектовања по којима би се при пројектовању неког система требало водити су:

- При разматрању дебљине метала који ће се употребити неопходно је предвидети допуштена одступања за разарајуће дејство корозије заједно са захтеваним вредностима механичке чврстоће. Посебно је важно за цевоводе и резервоаре који садрже течности.
- Спајање делова изводити заваривањем, избегавати лемљење и заковане спојеве. У залемљеним спојевима због разлике у структури материјала лема и материјала конструкције долази до формирања галванског елемента. Уколико се користе закивци потребно је изабрати оне који су катодни у односу на метал који се спаја.
- Избегавати прекомерне напоне и концентрације напона у корозивним срединама ради спречавања прскања услед напонске корозије. Ово је битно када се употребљавају нерђајући челици и други материјали осетљиви на разарање услед напонске корозије.
- У цевним системима где постоји проток избегавати оштре кривине, из разлога настанка подручја у којима смер флуида нагло мења смер убрзавајући ерозиону корозију.

- Пројектовање резервоара и других посуда за течност мора бити такво да омогућава брзо чишћење и сушење, јер било какво задржавање локвица корозивне течности ствара концентрациони микро галвански елемент који убрзава корозију.
- Пројектовати системе тако да се могу брзо демонтирати и заменити делови за које се очекује да ће брзо отказати у експлоатацији. На пример пумпе у хемијским фабрикама треба лако да се демонтирају.
- Пројектовати загревне системе тако да не настају топла места [4].

5.3 Инхибитори

Материје које у растворима могу под одређеним условима да смање брзину корозије насупрот активаторима који је убрзавају, називају се *инхибитори*. Из водених и других раствора инхибитори се адсорбоју на површину метала или са њим реагују градећи танке превлаке које штите метал од корозије. Дејство инхибитора зависи од њихове концентрације у раствору. При малим или врло великим концентрацијама инхибитори делују чак штетно и убрзавају процес корозије. У растворима у којима се налазе у мањим количинама кисеоник повећава брзину корозије ливеног гвожђа и челика. У растворима који садрже мале или веће количина угљен-диоксида олово се брже раствара, при умереном садржају угљен-диоксида у раствору олово се спорије раствара. Кисеоник и угљен-диоксид зависно од количине у раствору могу деловати и као активатори и као инхибитори према једном истом металу. Инхибитори се користе у великој мери за заштиту метала од корозије у растворима ограничене запремине (хемијски апарати, кондензатори, парни котлови). Дејство инхибитора се изражава преко заштитног ефекта инхибитора (Z) који представља однос брзине растварања метала у раствору без инхибитора и са њима.

$$Z = \frac{S_0}{S}, \quad (5.1)$$

где је:

S_0 – брзина растварања метала у раствору без инхибитора и

S – брзина растварања метала у раствору са инхибиторима.

Према механизму свог деловања на процес електрохемијске корозије метала, инхибитори се деле на:

- Анодне и
- Катодне

Према свом саставу инхибитори могу бити:

- Органског и
- Неорганског порекла.

По карактеру свог деловања инхибитори се деле на:

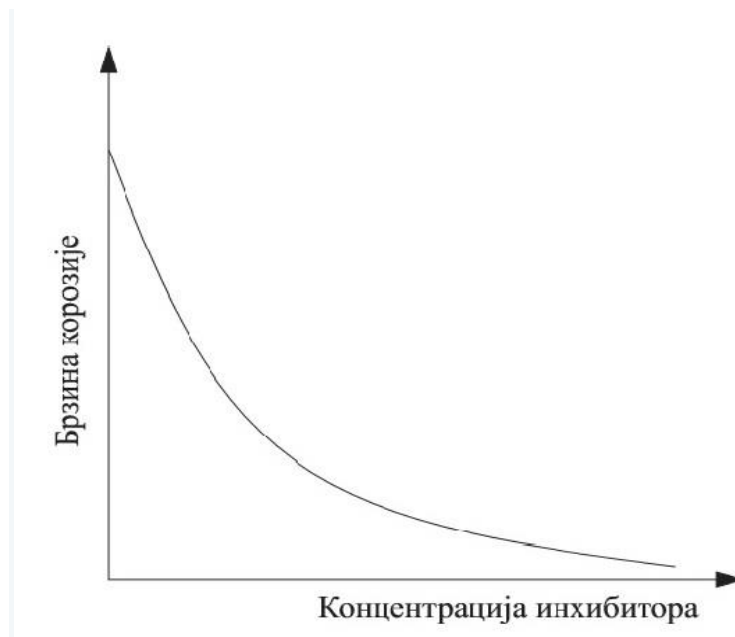
- Испарљиве и
- Неиспарљиве.

Према вредности R_h средине у којој показују своје позитивно дејство разликују се следећи инхибитори:

- Кисели,
- Алкални и
- Инхибитори за киселу средину.

Све материје које могу да пасивизирају у метале, редукују оксидациона средства метала, смањују површину електрода микро и макро галванских спрегова, односно све материје које системи могу да поларизују, обављају улогу инхибитора.

На слици 5.1 приказан је утицај концентрације инхибитора на корозију, односно са повећањем његове концентрације брзина корозије се смањује.



Слика 5.1 Зависност брзине корозије од концентрације инхибитора [2]

Инхибитори чије дејство није толико ефикасно али је доста применљиво су разне врсте амбалажа од картона, хартија и др. које су натопљене неиспарљивим инхибиторима најчешће из групе амина. Испарљиви инхибитори су једињења амина са азотном, угљеном и хромном киселином који су доста ефикасни. Наносе се у гасној или парној фази, великог су напора паре па се брзо шире у атмосфери адсорбујући се на површинама метала и штитећи га од атмосферске корозије. Мана им је кратко време трајања [2].

5.4 Заштитне превлаке

Заштита метала слојем неког другог материјала је најпознатија и најраспрострањенија метода заштите од корозије. За све превлаке је карактеристично да штите метал од корозије на тај начин што га изољују од агресивног дејства околине [3].

У зависности од намене превлаке се деле у три групе:

- Заштитне,
- Заштитно декоративне и
- Специјалне.

Заштитне превлаке су намењене искључиво за заштиту предмета од корозије у току експлоатације. Декоративне превлаке се примењују у случајевима кад површина предмета треба да има што лепши изглед. Из тих разлога се примењују металне превлаке од хрома и никла, органске превлаке на бази премазних средстава и неке неорганске превлаке. Специјалне превлаке се примењују у случајевима када се желе променити особине површине метала као што су тврдоћа, лемљивост, електрична проводљивост или да се одређене површине што пре уоче.

Заштитне превлаке могу бити:

- Металне,
- Неорганске неметалне и
- Органске.

5.4.1 Металне превлаке

Стварање металних превлака на површини другог метала има двоструко деловање: заштита од корозије и промена карактеристика површине метала као што су тврдоћа, електрична проводљивост, декорација итд. Металне превлаке имају одређене предности у односу на остале превлаке, оне су отпорне на механичка оштећења, имају добру електричну и топлотну проводљивост и омогућавају спајање метала лемљењем. Међутим када су оштећене, металне превлаке се не могу једноставно поправити па се по томе разликују од органских превлака. Превлака у контакту са електролитом може бити катодног или анодног карактера. Металне превлаке се некад примењују као жртвоване аноде које могу кородирати уместоштићеног метала, тако на пример цинкана превлака на челику нанета галванизацијом је анода према челику и кородира тј. жртвује се. Ради производње танких заштитних слојева метала, велики број металних делова се заштићује електропревлачењем. У овом процесу део који се превлачи се понаша као катода у електричној ћелији. Електролит је раствор соли метала који се превлачи, а прикључи се једносмерна струја на део који се превлачи и другу электроду. Превлачењем танког слоја калаја ради производње белог лима за лименке је пример примене овог метода. Постоје превлаке које се састоје од више слојева као што су превлаке хрома које се употребљавају за аутомобилске делове. Ове превлаке се састоје из три слоја: 1) унутрашњег танког

подслоја бакра за остваривање адхезије за челик 2) средњег слоја никла ради добре отпорности према корозији и 3) танког слоја хрома ради лепшег изгледа. Неколико врсте челика се платирају односно облажу танким слојем нерђајућег челика. Овај поступак платирања се употребљава за обезбеђивање легура алуминијума високе чврстоће са спољним слојем отпорним на корозију. Металне превлаке су обично грубље превлаке и користе се за заштиту завртњева, осовинице и тсл. [4].

5.4.2 Неорганске неметалне превлаке

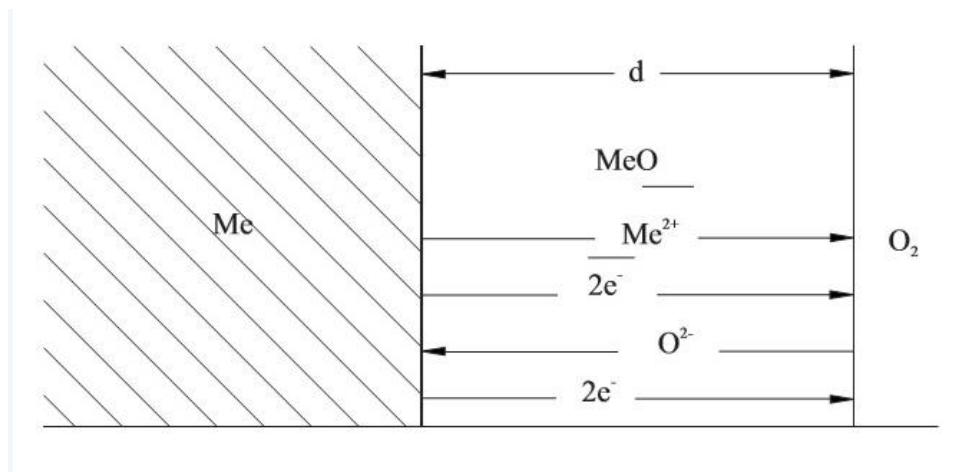
У неметалне заштитне превлаке спадају оксидне, фосфатне и сулфидне као најчешће коришћене превлаке, затим нитридне, карбидне и сулфидне који имају мањи значај и примену. У ову групу убрајају се емајли и облоге, углавном због свог неорганског хемијског карактера, мада су и по начину добијања и по својим карактеристикама сасвим различите од претходних. За разлику од емајла и облога који су самостални носиоци заштите од корозије, остале неорганске превлаке могу да служе као заштита саме или још чешће заједно са другим премазним средствима (уља, масти, лакови) којима служе као добра подлога. Неорганске заштитне превлаке представљају опну или слој одговарајућег хемијског једињења на површини метала, који се може формирати природним процесом или вештачки. Разликујемо три основна поступка за формирање хемијских превлака: термички, хемијски и електрохемијски. У зависности од врсте основног метала и жељених особина превлаке (дебљина, порозност, боја и др.) врши се избор најпогоднијег одговарајућег поступка. Сви они имају за циљ да на чистој површини метала формирају постојан слој, чврсто везан уз основни материјал, што мање порозан и што отпорнији према дејству спољних чинилаца, са задатком да спречи њихов непосредан утицај на основни материјал. У савременој техници неорганске хемијске превлаке не налазе само примену у заштити корозије, већ и у друге сврхе, пре свега декоративне [2].

5.4.2.1 Формирање хемијских превлака

Настајање и даља изградња неорганских хемијских превлака у суштини је процес идентичан појави корозије и образовању опне на површини метала. Модерније тумачење настајања опне заснива се на електрохемијском феномену преласка електрона са спољне љуске метала на спољну орбиту агенса којом се изазива појава опне. Овај процес се по С. Wagnerу (слика 5.2) одвија у више фаза и разликујемо следеће реакције:

1. Кретање металних јона и електрона кроз слој металног оксида дебљине d ;
2. Реакција металних јона и електрона са гасовитим или адсорбованим кисеоником на граници фаза метални оксид – кисеоник;
3. Адсорпција и хемисорпција кисеоника на истој граници фаза;
4. Кретање јона кисеоника и електрона кроз решетку металног оксида;
5. Прелаз металних јона и електрона из метала у решетку оксида и реакција са јонима кисеоника;
6. Дифузија кисеоника кроз гасну фазу при малом парцијалном притиску кисеоника и великој брзини оксидације;

7. У случају легуре $\text{Me}_A + \text{Me}_B$, улазак нове количине једне компоненте у реакцију.



Слика 5.2 Општа схема оксидационог процеса и формирања оксидног слоја на металу [2]

Пошто брзину целог процеса диктира најспорија реакција, у прве четири фазе брзину кретања јона и електрона кроз већ настали слој оксида служи као мера за брзину повећавања дебљине. У друге три фазе коефицијенти дифузије одређују брзину. На настанак и даљи развој опне од теоријског и практичног значаја су нарочито:

- Број и брзина стварања иницијалних места реакције између метала и средства за формирање опне;
- Храпавост површине метала;
- Способност и брзина раста опне у оба правца;
- Електричне особине опне, пре свега проводљивост јона и електрона.

Заштитне особине неорганске хемијске превлаке зависе од односа запремине превлаке и метала. Што је тај однос већи од јединице, превлака је компактнија и мање порозна, па ће боље штитити основни метал. Међутим, ефикасност заштите зависи и од других чинилаца који проистичу из разних особина и технологије формирања превлаке [2].

5.4.2.2 Технолошки услови за настајање хемијских превлака

Да би дошло до настајања и формирања исправних хемијских превлака, без обзира у које сврхе треба да служе, неопходно је обезбедити одређене услове да би се технолошки процес могао несметано одвијати или усмеравати у одређеном правцу. То се углавном односи на основни метал, *реагенс* – средство којим се изазива формирање превлаке, радне услове и опрему. У процесу добијања хемијских превлака постоје неколико чинилаца о којима се мора водити рачуна. Од великог је значаја одговарајућа припрема која се односи на основни материјал. Основни материјал треба да има потпуно чисту површину да би се на њој формирала хемијска превлака. Под чистом површином подразумева се потпуно одсуство коварине (оксидне скраме), продуката корозије, масти, отисака прстију и друго. На површини метала не сме бити лункера, пора, укључака и других страних примеса. У порама може да заостане реагенс, па да касније у измењеним условима изазива корозију.

Примесе у металу морају да имају приближно исту растворљивост у реагенсу као и основни метал и не смеју градити нека друга нерастворљива једињења, различита од превлаке, да не би дошло до блокирања активних места и спречавања правилног формирања превлаке. Само чиста површина основног метала може равномерно да ступи у додир са реагенсом и да уједначено реагује с њим. То је један од најбитнијих услова за добру хемијску превлаку. Особине површине такође морају бити уједначене како механичке тако и термичке. У супротном, превлака неће бити хомогена. Због тога је неопходно да се напони при термичкој обради или заваривању, уклоне благим жарењем и отпуштањем. Сувише велика храпавост није погодна, тако да се за хемијску превлаку тражи мање храпава површина. Да би се добила оваква површина неопходно је извршити припрему. Сматра се да се метална површина најбоље припрема пескарењем помоћу сувог кварцног песка или челичних опиљака. Ситни предмети се могу пескарити у добошу, а велике површине као што су ауто-каросерије и лимови пескаре се у специјалним кабинама помоћу уређаја који кроз млазницу избацују песак под притиском компримованог ваздуха. Пескарењем се уклањају не само сва страна тела, већ површина на овај начин постаје хемијски активнија и брже реагује са реагенсом. После пескарења неопходно је заосталу фину површину уклонити четком тако да се добије чист метал који се даље не сме додиривати голим рукама. Из разлога да не би дошло до појаве локалних грешака у превлаци, сви остаци мазива, емулзија за обраду метала или хлађење уља за међуоперацијску заштиту и других помоћних средстава, затим отисци прстију и слично, морају се потпуно уклонити са површине метала. То се постиже одмашћивањем и прањем који се обавља органским растварачима у течном или парном стању, алкалним средствима или емулзијама у кадама или специјалним апаратима. После одмашћивања обавља се испирање врућом и хладном водом.

Средство које служи за формирање хемијске превлаке на металу, или *реагенс*, треба брзо и једнолично да нападне целу површину метала, да одмах створи активна места од којих ће се даље ширити реакција. Задатак реагенса је да у хемијској реакцији са металом формира на површини нерастворен продукт реакције, једноличан и што мање порозан, који чврсто приања уз метал. Реагенс треба да поседује и друге узгредне квалитете као:

- да буде добро растворљив и омогући довољно широк интервал радних концентрација;
- чистоћа употребљених хемикалија треба да буде оног степена који гарантује нормално одвијање процеса;
- додаци основном реагенсу треба да убрзају и регулишу реакцију. То су средства за квашење, катализатори и активатори, оксидационе материје и тсл.;
- реагенс мора бити способан да у року од неколико минута заврши формирање превлаке жељеног квалитета и дебљине. То се углавном и дешава, јер је настала превлака нормално отпорна и према реагенсу, па порастом дебљине опада брзина реакције све док на крају не престане;
- врло је битно за реагенс да ствара што мање талоба, а да се настали талог не задржава у постојаној суспензији, већ да се таложи на дно. Ово се постиже одређеном

конструкцијом каде или специјалним додацима. У противном могу настати тако зване „сунђерасте“ или храпаве превлаке;

- реагенс мора да буде економичан, да буде јефтин, да се мало троши и да се може регенерисати.

Опрема и радни услови треба да буду тако изабрани да обезбеде формирање танких и хомогених превлака које чврсто приањају уз основни метал. Они морају да омогуће настајање довољног броја активних центара у што краћем времену и да осигурају довољно велику брзину формирања превлаке како би се испуниле поре настале у почетном периоду. Неорганске хемијске превлаке могу се добити: *термичким, хемијским или електрохемијским* путем. *Термички поступци* због бројних тешкоћа које носе у себи све мање се користе. Њих све више замењују *хемијски поступци* углавном у воденим растворима, а у последње време и *електрохемијски*, који чак потискују класичне хемијске поступке. Хемијски поступци са воденим растворима у принципу се изводе на два начина: потапањем и прскањем. Потапање се врши у кадама различитих облика које садрже одговарајући раствор реагенса. Овакве каде са реагенсом се називају купатила. За велике делове као што су склопови каросерија за аутомобиле потапање не долази у обзир због превелике инвестиције, већ се на њиховим површинама превлаке формирају прскањем. Ово је нарочито чест поступак при фосфатирању као подлози за бојење. У ову другу групу спада и премазивање (наношење реагенса четком) које омогућавају неки савремени врло ефикасни препарати за тзв. „хладно фосфатирање“. Основни елементи за подешавање радних услова су температура и мешање. Основно је да се процес изводи на оној температури коју је прописао произвођач реагенса. При раду је неопходно одржавати што константнију температуру купатила. Из тог разлога се препоручује да се делови на које треба нанети хемијску превлаку загревају пре него што се унесу у купатило да не би изазвали нагли пад температуре. Извори топлоте за одржавање сталне температуре могу бити: пара, електрична енергија, а у старијим погонима се могу сresti и пламеници са гасом. Поред одржавање константне температуре веома битно је и мешање. Мешање раствора свакако убрзава реакцију, јер доводи увек свеже количине реагенса на површину метала. Нарочито је изражено при прскању. Ипак и овде се са брзином не може ићи неограничено, да се не би тако настали продукти спрали са површине. При потапању мешање се може постићи на разне начине. Некада је довољно струјање које настаје загревањем дна каде али ефикасније мешање се постиже урањањем и вођењем предмета или њиховим покретањем кроз раствор, затим погодним мешалицама или пумпама за евентуално филтрирање раствора и др.

Радне просторије, уређаји, опрема, прибор и инсталације треба да буду тако пројектовани и изведени да осигурају пуну функционалност и безбедност при раду. Ако се зна да један поступак за било коју превлаку садржи десет или више операција које се надовезују, онда у погону треба обезбедити простор за постављање уређаја и комотну манипулацију. На слици 5.3 је приказан схематски распоред у једном таквом погону.



Слика 5.3 Схематски приказ једног процеса фосфатирања у погону: 1 – Претходно одмашићивање; 2 – Електролитичко одмашићивање; 3 – Испирање; 4 – Одмашићивање; 5 – Испирање; 6 – Електролитичко полирање; 7 – Испирање; 8 – Грубо нагризање; 9 – Фино нагризање; 10 – Испирање врућом водом; 11 – Фосфатирање; 12 – Испирање хладном водом; 13- Испирање врућом водом; 14- Сушење [2]

Зидови просторије треба да буду обложени кисело отпорним плочицама или обојени отпорним лаковима. Веома је важно да под у радној просторији буде израђен од кисело отпорног материјала (керамике или пластичних маса). Под треба да буде благо нагнут према одводним каналима у које утичу цеви за пражњење каде и вода од испирања. Просторија мора да буде добро проветрена и осветљена. Све инсталације у радној просторији морају бити ефикасно заштићене од корозије и морају се уредно одржавати. Посуде у којима се изводе поједине операције могу бити или у облику када или у облику ратирајућих бубњева тј. добоша (за ситне комаде). За крупније и теже комаде треба имати покретне кранове или ручне дизалице, а за комаде средње величине довољне су куке за вешање [2].

5.4.2.3 Оксидне превлаке

Услед комбинованог дејства кисеоника и влаге из ваздуха на повишеној температури долази до формирања оксидне или хидроксидне опне на површини. Ова опна смањује корозивно дејство спољних чинилаца тако што пасивизира површину метала и штити је од спољних утицаја. Овако настала опна није у стању да обезбеди ефикасну заштиту од корозије. Два главна поступка за наношење оксидних превлака су хемијски (из раствора помоћу оксидационих средстава) и електрохемијски (анодном оксидацијом). Оба поступка се примењују практично на свим металима у савременој техници [2].

Оксидне превлаке на алуминијуму

Због велике распрострањености његових руда у свим деловима света, релативно веће производње у односу на друге обојене метале, мале специфичне тежине, лаке обрадивости, добрих механичких особина и добре хемијске постојаности, алуминијум је нашао примену у практично свим областима. Алуминијум има велики афинитет према кисеонику услед

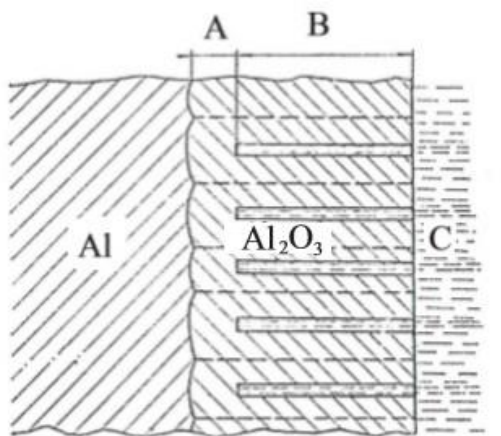
чега се формира оксидни слој (Al_2O_3) на његовој површини. Природни слој на алуминијуму је врло танак. Неколико секунди после стругања или брушења, оксидни слој је дебљине око $0.001 \mu\text{m}$, после 24 сата нарасте до $0.005 \mu\text{m}$, после месец дана $0.01 \mu\text{m}$ а после годину дана на 0.05 до $0.1 \mu\text{m}$. Укупна површина пора представља само 0.001 - 0.1% металне површине, што је за неколико процената мање од уобичајених премаза. На овај начин се пасивизира површина алуминијума и он постаје отпоран на све блаже корозивне утицаје, као што је вода, влага, загађена атмосфера и др. Отпорност се вишеструко повећава ако се оксидне превлаке појачају вештачким путем. Тако се хемијским поступцима могу добити превлаке од 1 - $4 \mu\text{m}$, а електрохемијским и до $30 \mu\text{m}$ али су оне обично од 15 - $20 \mu\text{m}$. Осим тога што су дебље, електрохемијске оксидне превлаке су хомогеније, равномерније, отпорније, мање порозне, тврђе и бољи су изолатор од хемијски добијених превлака. Поред тога што служе као заштита и подлога за премазе, оксидни слојеви се могу бојити, ако се импрегнирају са материјалом осетљивим према светлости могу да послуже као фотоматеријал-позитив. У табели 5.2 је дат преглед неколико боја које се употребљавају за бојење оксидних превлака на алуминијуму. Обично се ради на 50 - 65°C тако што се комади са оксидним слојем уроне прво у раствор I затим и у раствор II [2].

Табела 5.2 Боје за оксидне превлаке на алуминијуму [2]

Боја	Раствор I	Раствор II
Бела	3 g/l винске киселине	20-25%-ни баријум сулфид, потом 20%-на сумпорна киселина
Бела	Олово ацетат	Натријум сулфат или арсенат
Жута	Олово ацетат	Калијум хромат или дихромат
Жута	Цинк ацетат	Калијум хромат
Жута	Баријум ацетат или нитрат	Калијум или натријум хромат
Оранж	Калијум натријум антимолат	Водоник сулфид
Црвена	Калијум дихромат	Сребро нитрат
Црвена	Уран ацетат или нитрат	Калијум фери цијанид
Црвена-мрка	Бакар сулфат	Калијум фери цијанид
Плава	Фери хлорид или сулфат	Калијум фери цијанид
Зелена	Олово ацетат и калијум фери цијанид	Калијум дихромат
Црна	Олово ацетат	Амонијум или калијум перманганат
Црна	Кобалт ацетат или нитрат	-
Златна	Натријум фери оксалат или калијум перманганат	Пирогалол
Бронзана	Фери амонијум оксалат	

Особине оксидних превлака на алуминијуму

На основу рендгенске анализе утврђено је да се оксидне превлаке на алуминијуму састоје углавном из Al_2O_3 уз евентуално мало присуство алуминијумоксихидрата. Садржај воде је од 2-6%. Структура слоја је кристална. Оксидна превлака на алуминијуму се састоји из два различита слоја, како је и приказана на слици 5.4. Непосредно уз површину метала налази се један компактан слој дебљине $0.01\text{--}0.03\ \mu\text{m}$, а изнад њега један порозан слој чија дебљина, зависно од поступка оксидације, износи $1\text{--}300\ \mu\text{m}$. Ова порозност даје добре апсорпционе особине оксидним превлакама што је искоришћено код бојења алуминијума, зеофото поступка, итд. Пречник пора се креће између 0.01 до $0.1\ \mu\text{m}$. Ма колико да је ситна порозност, она има и своје негативне стране. При додиру са масним или запрљаним предметом или голим рукама остају мрље, а у контакту са агресивном средином смањује се корозивна отпорност. Корозивна постојаност превлака на алуминијуму и његовим легурама не може да се одупре јаким растворима неорганских киселина и алкалија, јер су превлаке у њима растворне. Корозивна постојаност варира у зависности од састава основног метала, врсте и дебљине превлаке, накнадне обраде, хомогености превлаке, порозности и отпорности према хабању.



Слика 5.4 Схематски приказ структуре оксидне превлаке на алуминијуму, дебљине са анодним оксидацијом. А- компактни слој В- Порозни слој С- Електролит [2]

Оксидне превлаке на магнезијуму

Магнезијум припада групи веома лаких метала. Он је најлакши технички метал са специфичном тежином $1.73\ \text{g/cm}^3$ и због тога је врло коришћен као конструкциони материјал. Међутим, његове физичко хемијске особине, а пре свега недовољна неотпорност према корозији ограничавају његову примену. Оксидни слој који се формира природно на ваздуху веома је порозан и није у стању да штити материјал од благих корозивних дејстава. У погледу корозије, магнезијум је најосетљивији технички метал и због тога је ефикасност заштите од пресудног значаја за његову употребу. Међутим, ту се наилази на велике потешкоће. Већина нормалних премазних средстава има слабу моћ приањања на магнезијум, такође и металне галванске превлаке нису поуздане, јер нису асполутно непорозне. Легирањем магнезијума, нарочито са алуминијумом и манганом

донекле се побољшавају антикорозивне особине, али се хемијска и антикорозивна постојаност, као и боље приањање лакова постиже најбоље вештачким формирањем оксидних слојева на магнезијум и његовим легурама [2].

Оксидне превлаке на челику

Челик је најважнији технички метал због својих одличних техничких и механичких особина (пре свега односа цена/квалитет). Самим тим, челик је најраспрострањенији конструкциони метал, па се и неупоредиво више производи од свих других метала. Велика количина челика се губи због корозије и тај губитак се у разним земљама креће између 2-10 % годишње произведене количине. Слаба хемијска постојаност већине челика, потиче од особина гвожђа, као основне компоненте свих врста челика (електродни потенцијал износи – 0.44 V). Чак и слабо агресивна средина изазива промене на површини челика и гвожђа. Тако се у влажној атмосфери, али и сасвим чистој, ствара на површини танак слој рђе која се састоји од ферихидроксида и фериоксида. Овај слој је растресит, слабо приања уз површину и врло је порозан те лако апсорбује даље количине влаге, киселих гасова и соли, изазивајући даљу појачану корозију. Природни оксидни слој на челику не пружа заштиту од корозије. Оксидне превлаке формиране вештачким путем су знатно дебље и компактније али због своје порозности и слабе механичке отпорности више служе у декоративне него у заштитне сврхе. За формирање оксидних превлака на челику и гвожђу постоје три поступка:

- Термички,
- Хемијски и
- Електрохемијски.

Термички поступци

Термички поступци су најстарији. Дају најдебље и најпостојаније превлаке, али су неисплативе. Превлака се може добити загревањем челичних предмета на температури од 440°C у времену од 20 min. Посебан поступак је загревање челичних предмета на температури од 700 до 900°C у времену од 15 до 20 min, најпре у благој оксидационој, затим у времену од 20 до 30 min у редукционој атмосфери генераторског гаса у присуству одређене концентрације угљен-диоксида. У зависности од састава челика, температуре и времена загревања на површини се формира тврда превлака плаве боје, дебљине око 20 μ m. Ове превлаке су постојане према води и влажном ваздуху, жилавије су од емајла и користе се код посуда за загревање. Познато је да се загревањем разних врста челика на ваздуху површина превлачи танким оксидним слојем различите боје. У табели 5.3 дат је преглед боја и дебљина превлака у зависности од температуре.

Табела 5.3 Боја и дебљина превлаке на челику у зависности од температуре загревања [3]

Температура,°C	Боја	Дебљина у $A^{\circ} = 0.1 \text{ nm}$
232	Светло жута	410
243	Сламно жута	460
255	Црвенкасто жута	520
265	Црвенкасто мрка	580
277	Пурпурна	630
288	Љубичасто плава	680
293	Тамно плава	720
316	Сиво или плаво црна	750-800

Црне превлаке на површини челика могу се добити тако што се прво на површину предмета нанесе слој масти или уља, а затим се предмети загревају у пешчаном купатилу на температури од 200 до 400°C. При том се органске материје угљенишу, а настали слој угљеника чврсто приања уз површину и боји је црно [3].

Хемијски поступци (брунирање)

Хемијски поступак стварања оксидних превлака на челику познат је под именом *брунирање*. Створена превлака се састоји из фери и фери оксида. Њихов релативни садржај зависи од брунирања. Оксидни слој до површине метала се састоји од FeO, међуслој од Fe₂O₃, а спољни од Fe₃O₄. Од дебљине слојева зависи и боја брунираног предмета. Брунирањем се могу добити црне, зелене и смеђе превлаке. Брунирање се највише примењује за обраду површина стрељачког и артиљеријског наоружања и ради бољег нишањења и прикривања положаја, јер се брунирањем спречава рефлексија светлости. Примењује се такође и код обраде ручног алата, декорације и ради стварања основе за премазна средства. Заштитне особине створеног слоја су мале. Слој је постојан једино у сувој атмосфери. Зато се такве површине додатно заштићују заштитним уљима или премазним средствима [3].

Електрохемијски поступци

За формирање оксидних превлака на челику ови поступци нису наишли на ширу примену за заштиту од корозије, јер дају јако порозне превлаке, које су чак и дебље од брунираних. Као електролит се користи углавном раствор натријум хидроксида разне концентрације, а додају се и нека оксидациона средства (хлорати, нитрати, хромати, перхлорати и др.).

Оксидне превлаке на обојеним металима

Оксидне превлаке на обојеним металима (бакру, цинку, кадмијуму, калају, сребру и др.) имају као примаран циљ декоративне ефекте, а као секундарни заштиту ових метала од корозије, углавном од дејства атмосферске влаге и гасова.

Оксидне превлаке на бакру

Бакар, месинг, бронзе, томбак и друге легуре имају велику примену у савременој техници због својих добрих особина (ниске тачке топљења, ниске тврдоће, лаке обрадивости, жиљавости и јачине кидања). Под дејством влаге и гасова из атмосфере на бакру и легурама долази до корозије и појаве зелене боје од базног бакар карбоната или хлорида. При загревању долази до локалних и неуједначених промена површине што мења изглед. Зато се бакар и његове легуре превлаче танким слојем црног бакар оксида, термичким, хемијским или електрохемијским поступцима. Термички поступак подразумева грејање бакра изнад пламена угља, а затим трљање науљеном крпом. Исти ефекат се добија када се на бакар пре грејања нанесе танак слој уља. Хемијски поступак добијања оксидних слојева на бакру се базира на обради у растопима или у персулфату. После обраде предмети се испирају водом и полирају. Овим поступком се добија црвена боја. За добијање црне боје примењује се персулфатна обрада.

Оксидне превлаке на цинку

На цинку и његовим легурама, као и галванским превлакама цинка на другим металима после краћег задржавања на ваздуху формира се танак беличаст слој цинкооксида после чега се губи метални сјај. Овај оксидни слој је танак, нехомоген, неуједначен и не спречава даље промене, па се из тог разлога мора појачати хемијском или електрохемијском оксидацијом. За декоративне сврхе још важније је бојење цинка таложењем других метала или њиховим једињењима, јер су сем хромата сва једињења цинка бела. Хемијским поступцима формиране превлаке на цинку и легурама су меке и порозне па се у циљу повећања заштитне моћи морају додатно лакирати. Оне су обично још и обојене, јер се у оксидни слој депонују врло fine честице других метала или њихових једињења.

Оксидне превлаке на кадмијуму

По изгледу и особинама, кадмијум је веома сличан цинку, али је постојанији, те се доста примењује као галванска превлака. За већу постојаност према влажној и загађеној атмосфери галванске превлаке кадмијума се углавном хромирају-жућкаста боја или анодно оксидишу (беличаста боја).

Оксидне превлаке на хрому

Хром је отпоран на спољашње корозивне утицаје и на њему се веома тешко формирају галванске као и неорганске превлаке. Због своје постојаности и превеликог сјаја он се у виду галванских превлака веома употребљава у заштитне и декоративне сврхе.

5.4.2.4 Добијање и особине фосфатних превлака

У додиру са разблаженом фосфорном киселином или киселим раствором фосфата гвожђе се најпре раствара као примарни фосфат уз развијање водоника. Фосфорна киселина делује нагризајуће тако да у том периоду не долази до формирања фосфатног слоја. При порасту концентрације гвожђа у раствору и падом киселости, у једном тренутку долази до издајања нерастворљивог секундарног и терцијарног гвожђе фосфата и формирања танког слоја на површини метала. Како би се овај период скратио у раствор се

додају опилци гвожђа до успостављања равнотеже. Да би се потрошачима олакшало подешавање концентрације, произвођачи средства за фосфатирање испоручују готове растворе са упутствима за правилну употребу. Фосфатне превлаке на челику имају ситнокристаличну структуру. Величина и облик кристала могу се мењати у зависности од намене. За превлаке које се касније премазују уљем траже се крупнији кристали. Кристали могу бити плочасти, коцкасти или игличасти, док им се величина креће од неколико микрометара (fino кристалични) или неколико хиљада микрометара (грубо кристалични). На нижим температурама се добијају ситнији кристали него на вишим. Утврђено је да фосфатне превлаке имају утолико финију кристалну структуру уколико је површина комада боље одмашћена и боље полирана. Дебљина фосфатних превлака варира, fino кристалне превлаке се крећу од 1-5 μm а крупно кристалне од 10-20 μm . За специјалне сврхе могу се добити превлаке дебљине неколико десетина микрона. Дебљина превлака се регулише избором типа купатила, ефикасношћу додатака и временом фосфатирања. Са порастом дебљине расте и заштитна моћ фосфатних превлака, јер опада порозност. Код необрађених превлака нормалне дебљине, порозност износи највише до 1% а после накнадне обраде порозност може да се редукује до 0.1%. Због те порозности фосфатне превлаке саме за себе не поседују довољну отпорност према корозивном дејству влаге, па се зато премазују мастима, уљима и лаковима. Фосфатне превлаке нису отпорне према киселинама и алкалијама. У разблаженим киселинама и алкалијама дебљина фосфатних превлака нагло се смањује, а у концентрованим потпуно нестаје. Ова отпорност према киселинама и алкалијама представља највећи недостатак фосфатних превлака, јер због растварања превлаке може доћи до љуштења лака коме фосфатна превлака служи као подлога. Механичке особине су прилично слабе, тако да превлаке због своје кристаличне структуре су крте, меке и неотпорне према хабању. Термичка постојаност фосфатних превлака је мања је него код оксидних, али оне ипак могу да издрже температуре и до 500°C, а оксидно-фосфатне и преко 600°C [3].

Фосфатне превлаке на гвожђу и челику

Фосфатирање гвожђа и челика има далеко већи значај у савременој техници од фосфатирања других метала. Фосфатне превлаке на гвожђу и челику, поред основног циља да заштите од корозије, такође имају широку примену као основа за боље приањање лакова, као електрични изолатори, као средство за смањење трења у техници подмазивања или за олакшавање обликовања извучењем, пресовањем и др.

Фосфатне превлаке на алуминијуму и магнезијуму

Мале количине алуминијума у раствору отежавају или чак спречавају формирање фосфатних превлака, али то не значи да се алуминијум не може фосфатирати. Да би се обезбедило настајање фосфатне превлаке мора се растворени алуминијум стално уклањати из купатила. Освајање поступка за фосфатирање алуминијума има изузетан значај у техници с обзиром на то да се овај метал и његове легуре све више употребљавају у савременим конструкцијама у комбинацији са другим металима. Фосфатне превлаке на алуминијуму немају добре заштитне особине као оксидне превлаке. Оне се морају накнадно обрадити раствором хромне или смешом хромне и фосфорне киселине. Ове

превлаке служе као основа за премазе. Магнезијум се може фосфатирати и то се постиже хемијским или електрохемијским поступцима.

5.4.2.5 Хроматне превлаке

Хроматне превлаке настају од тровалентних и шестовалентних једињења хрома. Наносе се најчешће на алуминијум, цинк и кадмијум у циљу повећања њихове корозивне постојаности. Поступак хроматирања се изводи у врућим и хладним купатилима, потапањем или прскањем и траје обично од неколико секунди до неколико минута. Дебљина превлаке се креће од 0.01 до 1 μm . Боја превлаке зависи од дебљине, врсте основног метала и састава средства за хроматизацију. Боја се креће од провидне, практично безбојне преко жуте и маслинасте до зелене. Свеже хроматне превлаке су механички и корозивно мање отпорне него превлаке после природног или вештачког старења при чему долази до дехидратације, отврдњавања и веће постојаности. За повећање корозивне постојаности хроматне превлаке се накнадно обрађују у растворима који поред хромата или хромне киселине садрже фосфорну или оксалну киселину [3].

5.4.2.6 Емајли

Емајли, као и облоге, спадају у групу неорганских средстава за заштиту од корозије због свог минералног порекла. Емајли представљају тврде мутне или различито обојене метале стопљене стакласте масе, састављене од неорганског оксида. Ове превлаке служе у декоративне и заштитне сврхе и могу се у принципу наносити на све метале, али највећи значај имају при емајлирању предмета израђених од челичних лимова или ливеног гвожђа. Површина пре емајлирања мора бити потпуно чиста, ослобођена коварине, трагова корозије и масноћа. Процес емајлирања тече у неколико фаза. У првој фази се обавља избор, мерење и мешање сировина које се на 1100-1200°C стопе у стакласту масу. Ова маса се још врела излаже дејству водене паре или једноставно излива у воду при чему се распрскава у ситне крхотине тзв. „фриту“. Емајл се састоји од два слоја, основног и покривног, који се сваки за себе наноси и пече. Основни слој има задатак да створи чврсту везу између металне површине и покривног слоја, па због тога мора да садржи материје које повећавају моћ приањања. Покривни слој се наноси на основни у једном или више слојева, сличног је састава као и основни, али има нижу тачку топљења. Основни слој се наноси тзв. мокрим поступком тј. потапањем у водену суспензију или прскањем, док се покривни слој наноси мокрим или сувим поступком. Покривни слој се после сушења пече на 800-900°C. Сировине за емајлирање су подељене у две групе, сировине за формирање стакласте масе и додаци. У прву групу спадају кисели оксиди (оксиди силицијума и бора: кварц, борна киселина или борати) и базни оксиди (натријума, калијума и литијум карбоната, оксиди калцијума, магнезијума, баријума, олова и др.). У другу групу тј. у додатке спадају: оксидациона средства, средства за боље приањање, средства за постизање мутног изгледа емајла, средства за бојење емајла [3].

5.4.2.7 Облоге

Облоге се не могу сматрати заштитним превлакама у правом смислу те речи, мада су довољно добре да штите од хемијских утицаја. Могу бити органског и неорганског порекла. Од органских су најважније гума и пластичне масе, које у последње време све

више замењују неорганске облоге свуда где се не захтева висока температура и где не долазе у додир са органским растварачима. И поред све шире употребе пластичних маса за разне сврхе где се тражи изузетна отпорност према веома агресивним хемикалијама, као што су концентроване киселине и алкалије, флуоро водонична киселина и др., неорганске киселине нису изгубиле свој значај у савременој индустрији [3].

5.4.3 Органски премази

Заштита металних површина премазним средствима данас је један од најраспрострањенијих поступака у техници, што чини и његову разноврсност изузетно великом. Под премазним средством подразумева се све што носи име: боја, лак, емајл, лак-боја, емајл-лак и тсл. Нането неко премазно средство на одговарајућу подлогу назива се *премаз*, а сув премаз одвојен од подлоге *филм*. Премазно средство се састоји од везива, пигмената и растварача односно разређивача.

Премазна средства се на основу претходног могу поделити на:

1. Према саставу везива:
 - Уљна и
 - Синтетичка.
2. Према начину наношења:
 - Премазна средства за премазивање и
 - Премазна средства за прскање.
3. Према начину сушења:
 - Сушива на ваздуху и
 - Печена.
4. Према врсти примене:
 - Антикорозивна и
 - За аутомобиле.

Најмањи број премаза за заштиту од корозије по правилу је четири, два основна и два покривна премаза. Један основни премаз се користи у затвореним просторијама за нормалне атмосферске утицаје, два за спољашње атмосферске утицаје, док се три премаза употребљавају у тежим условима рада. При високим температурама основни премаз се не наноси. Заштита помоћу премаза је добра ако његов основни премаз добро приања уз подлогу, а покривни уз основни премаз и не могу се одвојити од подлоге, нити један од другог [3].

5.4.3.1 Основни премаз

Основни премаз је једини који спречава корозију и мора преузети улогу покривног премаза када се он истроши до наношења другог. Наноси се на припремљену подлогу и

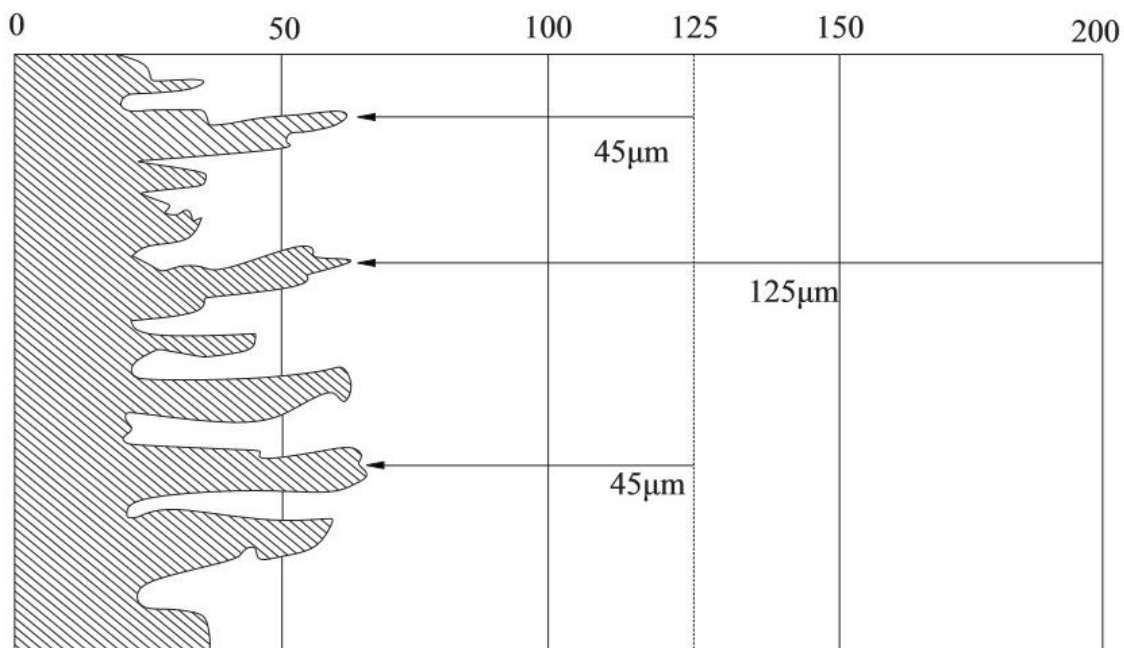
мора деловати тако да лако и потпуно продире у сва удубљења и поре подлоге и да се по могућству чврсто задржи као премаз. Наношење основног премаза се врши четком [2].

5.4.3.2 Покривни премаз

Ови премази преузимају улогу одбране од атмосферских утицаја и осигуравају потребну механичку отпорност. Прављење покривног премазног средства се усмерава тако да се добије што већа постојаност на временске утицаје, на светлост, на хемијска разарања, као и на механичка оштећења. Покривни премаз мора показивати што мање бубрење и отпорност на гасове. Еластичност код основног премаза може бити веома мала али већ код следећег премаза је потребна много већа [2].

5.4.3.3 Дебљина премаза

Поред претходне припреме површина скидањем рђе, најважнији услов за ефикасност заштите је дебљина премаза. Што је дебљи премаз то је и заштита боља. Више танких премаза се много боље повезују од једног дебљег. Са порастом дебљине опада приањање и чврстина. У најбољем случају премаз треба нанети у више малих слојева, чиме се комбинује добро приањање са одличном заштитом коју пружају дебљи премази. На слици 5.5 дат је дијаграм храпавости металне подлоге чије се неравнине могу успешно прекрити само премазом чија је дебљина већа од $125\text{ }\mu\text{m}$, чиме се обезбеђује добра постојаност премаза.

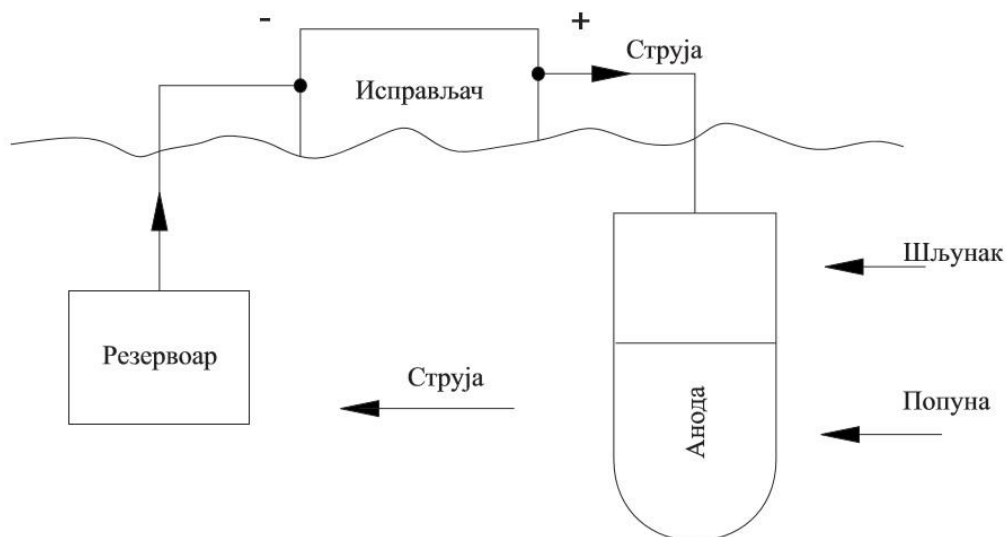


1. основни премаз 2. основни премаз 1. покривни премаз 2. покривни премаз

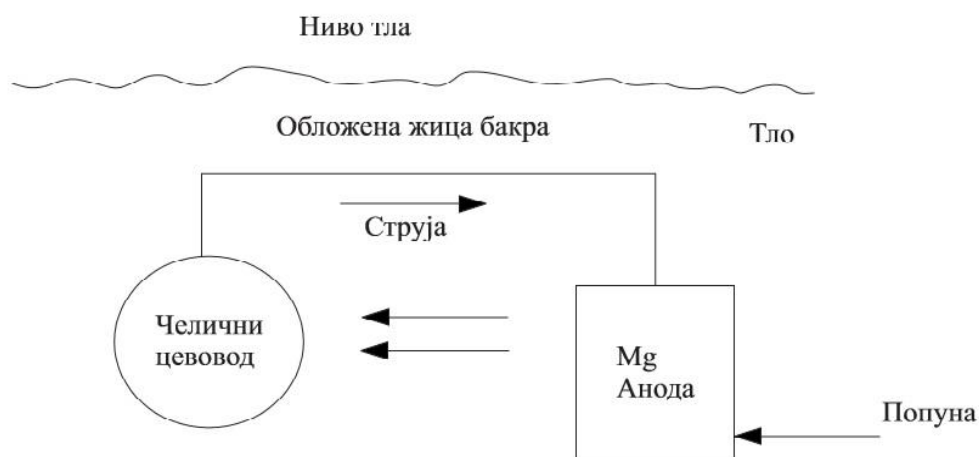
Слика 5.5 Однос између дебљине премаза и профила храпавости подлоге [2]

5.5 Катодна и анодна заштита

Контрола корозије може се постићи методом која се назива *катодна заштита* при којој се електрони доводе у металну конструкцију која се штити. Ако се електрони доводе у челичну конструкцију, корозија ће се успорити, а брзина издвајања водоника порасте. Према томе, ако се електрони континуирано доводе у челичну конструкцију, корозија ће се успорити. Електрони за катодну заштиту могу се доводити спољним извором једносмерне струје, као што је приказано на слици 5.6 или галванским спојем са више анодним металом него онај који се штити. Катодна заштита челичних цеви галванским спојем са анодом од магнезијума приказана је на слици 5.7.



Слика 5.6 Катодна заштита подземног резервоара уз коришћење струје из спољног извора [4]



Слика 5.7 Заштита подземног цевовода анодом од магнезијума [4]

Аноде од магнезијума које кородирају уместо метала који се штити најчешће се употребљавају за катодну заштиту због свог негативног потенцијала и густине струје.

Сличне помоћне електроде се називају протекторима или „жртвованим“ анодама. Ово је најстарији и у вези с тим и најпростији метод електрохемијске заштите. Главна предност протектора је независност од извора струје. Друге њихове предности су: проста монтажа, могућност примене за локалну заштиту, занемарљив утицај на суседне незаштићене конструкције. Основни недостатак протекторске заштите је неповратан губитак материјала аноде. Област употребе протектора ограничена је специфичном проводношћу средине и релативно малом заштитном струјом.

Анодна заштита је релативно нова и базира се на образовању заштитних пасивних филмова на површини метала и легура путем спољашњег довођења анодне струје. Пажљиво регулисана анодна струја путем посебног извора једносмерне струје може се прикључити у циљу заштите метала који се пасивизирају, да би их учинили пасивним и тиме снизили њихову брзину корозије. За разлику од катодне заштите, позитиван пол извора струје при анодној заштити прикључи се на део који се штити, а катоде се размештају у близини штићеног дела. Предности анодне заштите су у томе да се може применити у слабир до веома јаким корозивним срединама и то да користи веома малу прикључну струју. Недостатак анодне заштите је у томе што захтева сложену апаратуру и високу цену инсталирања. Примењује се у индустрији за производе од угљеничних и легираних челика, титана, никла итд. [4].

6. Закључак

Корозија је са становништва техничке праксе веома штетан физичко-хемијски процес, јер изазива губитак материјала, па је зато познавање ове проблематике од посебног значаја у процесу конструисања. Врсте корозије као и њени ефекти могу бити врло различити у зависности од врсте материјала који је нападнут корозијом, састава агресивне средине, механизма настанка и развоја корозије. Спољна средина у којој се одвија електрохемијска корозија метала се разликује од спољне средине у којој настаје хемијска корозија, с тим да је вероватноћа појаве електрохемијске корозије много већа. Са становништва губитка масе најштетнија је равномерна корозија јер представља највеће разарање метала, док су многи видови неравномерне корозије често чак прихватљиви у техници. Последице корозије су растварање метала, разлагање легура на компоненте, формирање талогa рђе на површини или промена механичких и физичких карактеристика материјала. У многим научним радовима из области корозије се заступа став да се о примени антикорозивних материјала и антикорозивној заштити мора размишљати од самог почетка пројектовања конструкције. Контрола процеса корозије и методе заштите метала зависе од свих специфичности везаних за тип метала и других утицајних фактора при експлоатацији. У савременој индустрији су најчешће економски услови ти који намећу избор метода заштите.

7. Литература

1. М. Јовановић, В. Лазић, Д. Арсић: *Наука о материјалима I*, Факултет инжењерских наука у Крагујевцу, Крагујевац, 2017.
2. М. Миленковић, С. Младеновић, И. Вучковић: *Корозија и заштита*, Технолошки факултет у Београду, Београд, 1966.
3. В. Вујичић: *Корозија и технологија заштите метала*, ГШВЈ, Управа за школство и обуку, Војна академија, Београд, 2002.
5. Р. Лучић: *Машински материјали-Наука и инжењерство*, Машински факултет у Краљеву, Параћин, 1995.
6. Факултет за машинство и грађевинарство у Краљеву, *Машински материјали*, доступно на: https://www.mfkv.kg.ac.rs/index.php/dokumenti/doc_download/956-predavanje-14, приступљено: 26.04.2018
7. Факултет инжењерских наука у Крагујевцу, *Машински материјали*, доступно на: <http://moodle.mfkg.rs/course/view.php?id=5>, приступљено: 14.09.2018.