

# MAŠINSKI MATERIJALI

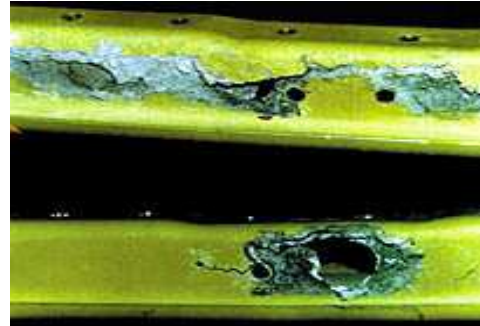
Korozija-elektrohemijska  
korozija, hemijska korozija,  
oksidacija,  
zaštita metala od korozije

# KOROZIJA

- **Definicija:**
- Korozijom se naziva proces razaranja metala usled hemijskog ili elektrohemijskog dejstva sa okolnom sredinom.
- Korozija se javlja kao posledica fizičko hemijskih procesa pri dodiru metala i agresivne sredine (metal-voda, metal-kiselina, metal-vazduh, metal-zemlja) pri dodiru raznorodnih metala i na dodirnoj površini dva metalna zrna sa različitim sastavom ili različitim naponskim stanjem.



# KOROZIJA



# Korozija

Prema karakteru fizičko-hemijskih procesa do kojih dolazi pri dodiru metala i okolne sredine razlikujemo:

- Hemijska korozija
- Elektrohemijska korozija.

# Hemijska korozija

Pri dejstvu suvih gasova ili para (kiseonika, vodonika, azotnih oksida, hlora, hlorovodonika, sumpora, sumporvodonika itd.) i nevodenih tečnosti (nafta, benzin, benzol itd.) na metalnu površinu, nastaje hemijska korozija.

Hemijska korozija koja se dešava na dodiru metalnih površina sa gasnom fazom, pri povišenim temperaturama **naziva se gasna korozija**.

Produkti hemijske korozije obično su oksidi i sulfidi metala u slučaju kada gasovi sadrže sumpor.

Specifičnost hemijske korozije je obrazovanje i vezivanje produkata korozije na metalnim površinama. Debljine obrazovanog sloja mogu biti i do 500 mm.

Produkti korozije na površini metala mogu formirati kompaktnu opnu.

# Hemijska korozija

Uslov kompaktnosti i neporoznosti oksidne opne definisan je Prilling-Bedvordovim odnosom (P.B.) koji opisuje vrstu oksidnog sloja koji se formira na površini metala za vreme oksidacije.

$$P.B. = \frac{\text{zapremina oksida dobijena u procesu oksidacije}}{\text{zapremina metala utrošena u oksidaciji}}$$

Kod metala koji imaju:

- P.B. < 1: opna je porozna i ne štiti metal
- P.B. = 1 i nešto veći: opna je kompaktna i štiti metal
- P.B. > 2-3 : pritisni naponi u opni izazivaju njeno pucanje i drobljenje čime se u procesu korozije metala, izlažu nove nezaštićene površine

# Brzina gasne korozije

Brzina gasne korozije zavisi od:

- porasta temperature
- hrapavosti površine
- deformacionog ojačanja metala
- brzine kretanja agresivne sredine
- debljine kompaktne opne

# ELEKTROHEMIJSKA KOROZIJA

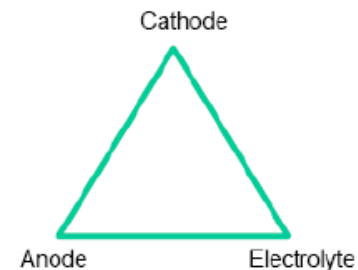
Pojava i odvijanje procesa elektrohemijske korozije zavisi od:

- postojanja područja sa različitim električnim potencijalom,
- električnog kontakta između tih područja
- dodira anodnih i katodnih područja sa elektrolitom
- postojanja slobodnih jona u elektrolitu.

## Elektrohemijska korozija

### Elektrohemijska korozija

nastaje stvaranjem galvanskih elemenata između dva različito provodljiva metala, koji se nalaze u elektrolitu.



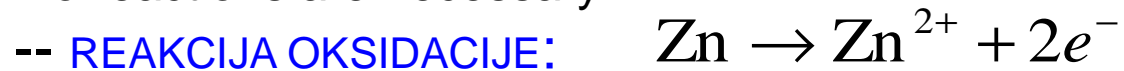
*Tri neophodna elementa za nastanak elektrohemijske korozije*



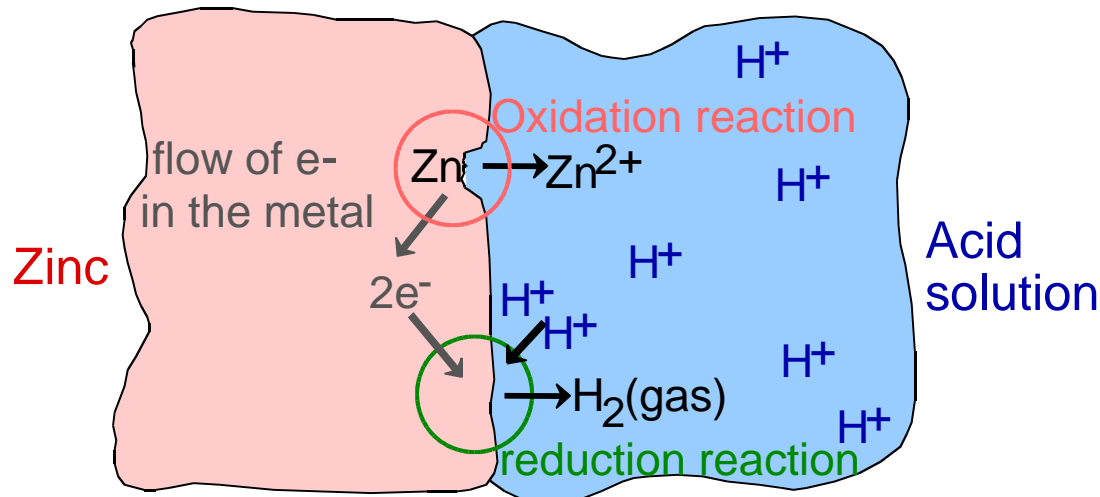
# ELEKTROHEMIJSKA KOROZIJA

Corrosion of zinc in an acid solution

- Two reactions are necessary:

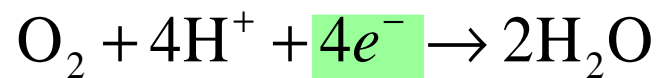


-- REAKCIJA REDUKCIJE:

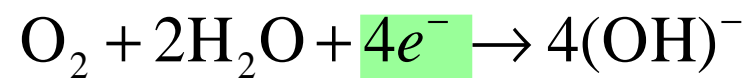


- Other reduction reactions in solutions with dissolved oxygen:

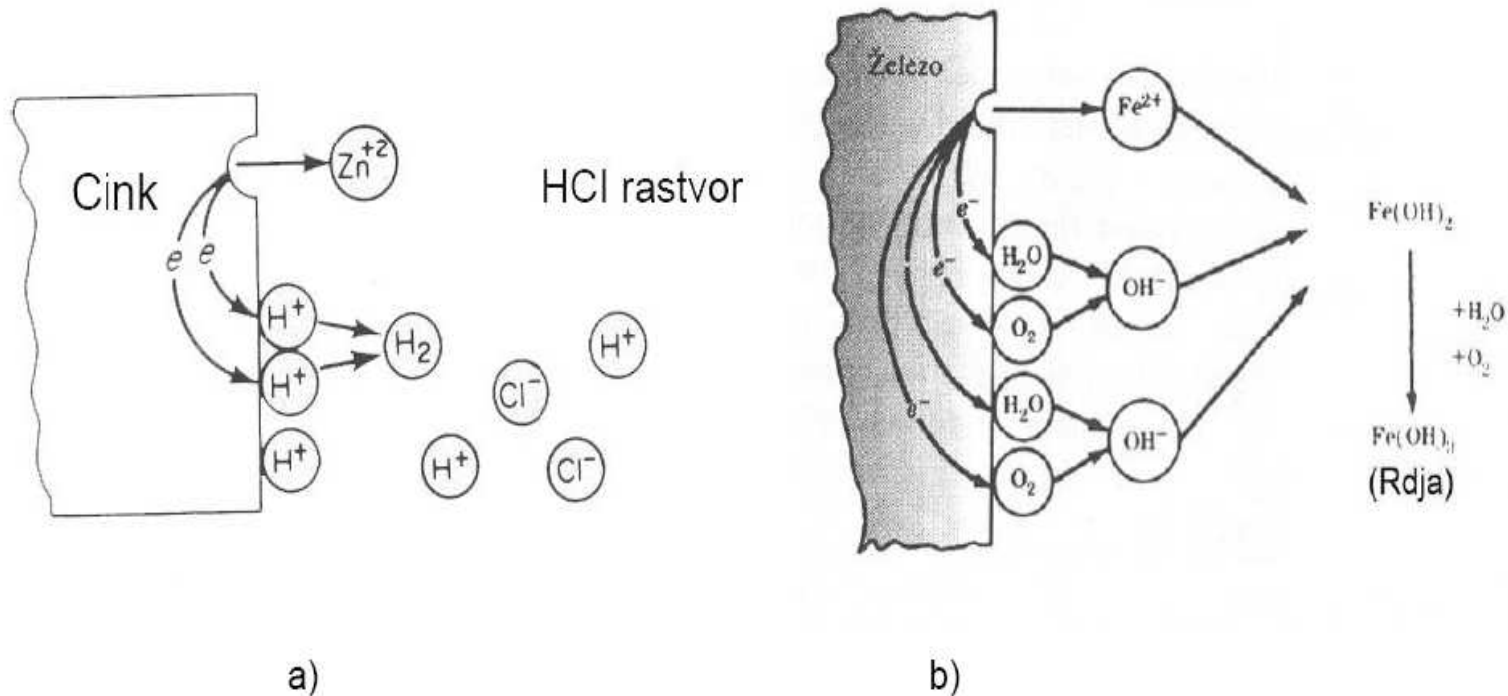
-- acidic solution



-- neutral or basic solution



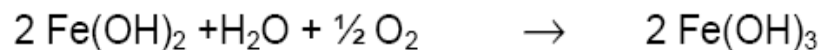
Proces elektrohemijske korozije sastoji se od jonizacije (oksidacije) metala i redukcije (depolarizacije) oksidanasa, koje se dešavaju istovremeno i u istom odnosu.



Slika 1 – šema elektrohemijskih reakcija (oksidacije i redukcije) koje izazivaju koroziju

- a) Oksidacija - cink u rastvoru kiseline
- b) Redukcija - željezo u vodi zasićenoj kiseonikom

- cink potopljen u rastvor kiseline koja sadrži jone  $H^+$ , na površini počinje da oksidiše ( $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ ), pri čemu se oslobođeni elektroni premeštaju u susednu oblast gde redukuju jone vodonika ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ) i ako nema druge oksidacije i redukcije, ukupna elektrohemijaska reakcija se odvija po jednačini  $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ .
- Željezo potopljeno u vodu koja je zasićena kiseonikom, na površini počinje da oksidiše ( $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ), a zatim dolazi do reakcije sa kiseonikom ( $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$ ). Ukupna elektrohemijaska reakcija koja se odvijala na anodi i katodi je po jednačini  $2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2$
- Nestabilan talog ferohidroksid  $Fe(OH)_2$  dalje oksidiše u ferihidroksid  $Fe(OH)_3$ , talog poznat kao rđa, po jednačini:





# ZNAČAJ KOROZIJE U INFRASTRUKTURI







# Korozija na mostu koji srušen u Severnoj Karolini (2000)







**Table 16.1 The Standard emf Series**

	<i>Electrode Reaction</i>	<i>Standard Electrode Potential, <math>V^0</math> (V)</i>
 Increasingly inert (cathodic)	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1.420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	~+1.2
	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.800
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0.401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.340
	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
Increasingly active (anodic) 	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.363
	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714
	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.924

# 4. Brzina korozije, polarizacija i pasivizacija

## 4. BRZINA KOROZIJE, POLARIZACIJA I PASIVIZACIJA

### 4.1. Brzina korozije

Brzina hemijske odnosno gasne korozije zavisi od:

- porasta temperature
- hrapavosti površine
- deformacionog ojačanja metala
- brzine kretanja agresivne sredine
- debljine kompaktne opne

# Brzina elektrohemijske korozije

Brzina elektrohemijske korozije predstavlja količinu metala koja korodira sa anode u vodeni rastvor za određeno vreme i određuje se Faradejevom jednačinom:

$$W = \frac{ItM}{nF}$$

gde je :  $W$  (g/s) = masa korodiranog metala

$I$  (A) = jačina struje

$M$  (g/Gmol)= atomska masa metala

$n$  = valentnost metalnog jona

$t$  (s) = vreme

$F$  = Faradejeva konstanta 96500 C

# BRZINA ELEKTROHEMIJSKE KOROZIJE

Gubitak mase sa određene površine u jedinici vremena obično se računa po jednačini:

$$W = \frac{iAtM}{nF}$$

gde je:  $i$  (A/cm<sup>2</sup>) = gustina sruje

$A$  (cm<sup>2</sup>) = površina izložena koroziji

# Polarizacija

**Polarizacija.** U toku procesa elektrohemijske korozije *elektrodni potencijal (EP)* se menja u odnosu na početnu vrednost. Drugim rečima, njihov potencijal ne ostaje dugo na početnim vrednostima. Ovo odstupanje potencijala od ravnotežnog, tj. promena potencijala anode i katode naziva se *polarizacija* i nastaje usled prolaska struje i sporog odvijanja elektrodnih reakcija.

U zavisnosti od uzroka koji izaziva promenu potencijala anode i katode razlikuju se dva vida polarizacije:

- ✓ *aktivaciona polarizacija* i
- ✓ *koncentraciona polarizacija*.

Aktivaciona polarizacija je više fizička ili električna barijera, dok je koncentraciona polarizacija barijera hemijskog tipa.

Ukupna polarizacija na elektrodama u elektrohemijskim reakcijama je jednaka sumi efekata aktivacione i koncentracione polarizacije. Opšte je pravilo da polarizacije bilo koje vrste ograničavaju protok stuje kroz galvanski element i obe smanjuju brzinu korozije.

# Vrste korozije

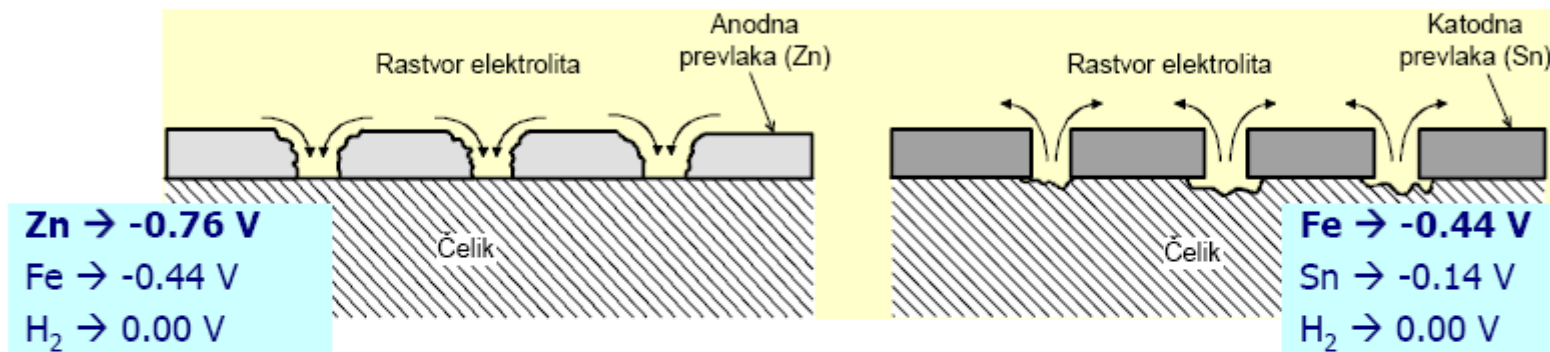
Vrste korozije mogu se pogodno klasifikovati prema izgledu korodiranog metala i uzroka nastanka.

Korozija može biti:

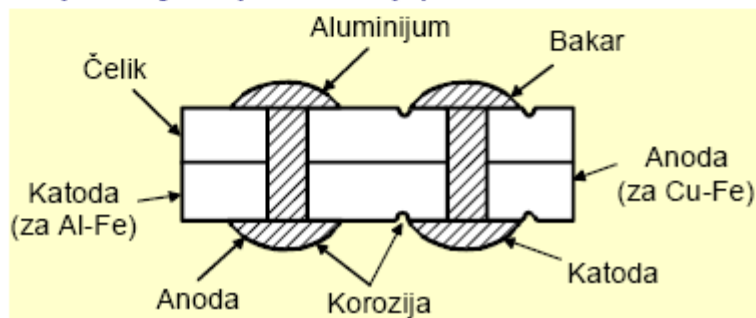
- Galvanska ili kontaktna korozija,
- Piting-korozija,
- Korozija u zazorima,
- Interkristalna korozija,
- Naponska korozija,
- Bakterijska korozija,
- Kavitaciona korozija,
- Korozija pri trenju,
- Selektivna korozija,
- Zamorna korozija

# Galvanska korozija

Galvanska korozija nastaje obrazovanjem odvojenih korozionih spregova, tj. određene oblasti se uvek ponašaju kao anoda, dok se druge oblasti ponašaju kao katoda.



*Shema proticanja struje kroz oštećenja: a) cinkane (anodne) prevlake i b) kalajne (katodne) prevlake*



*Nepravilna sprega različitih metala*

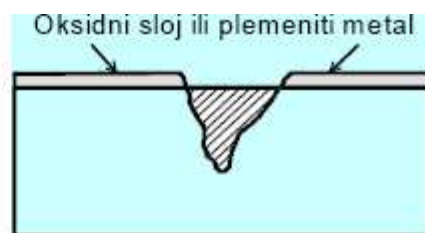
# Primeri galvanske korozije

Primeri galvanske korozije

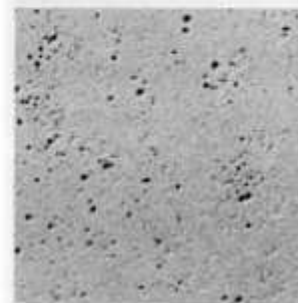
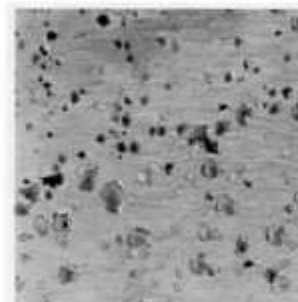




## Piting-korozija



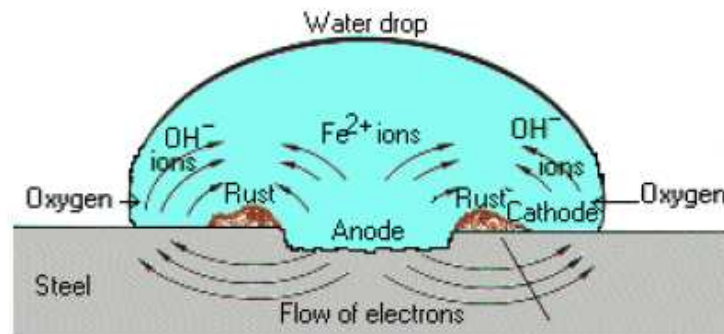
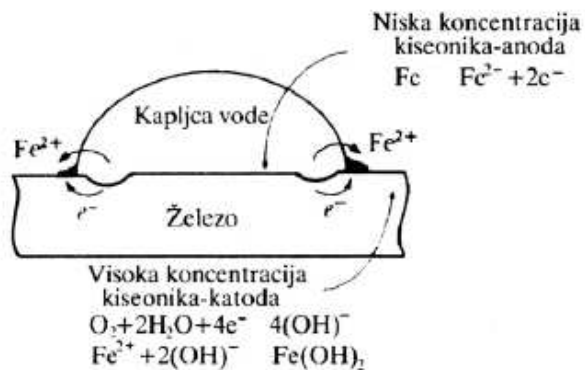
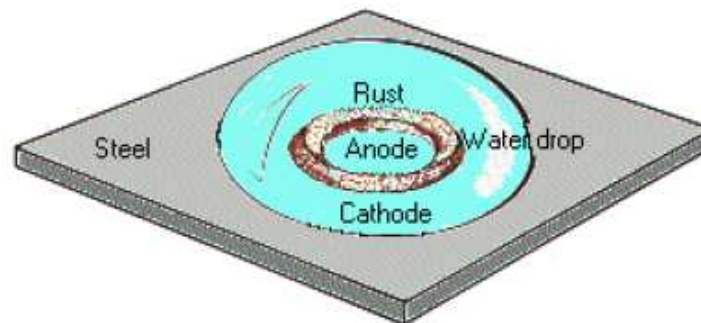
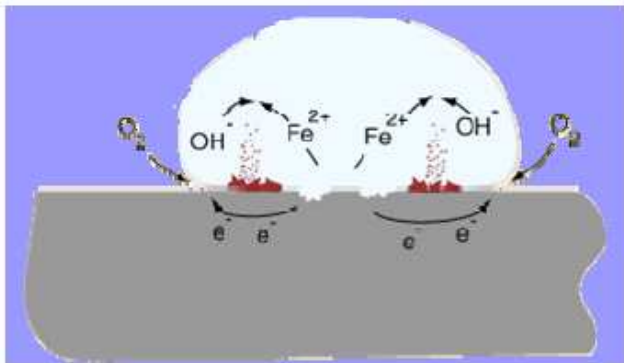
*Piting korozija* uglavnom nastaje kod metala koji imaju zaštitnu prevlaku; ako se prevlaka ošteti nastaju jamice (engleski *pit*), kojih može biti više na površini izloženoj koroziji.



# Tačkasta korozija

Tačkasta (piting) korozija se pojavljuje na površini, lokalno u vidu jamica malih dubina i pojedninačno ili grupno ( liči na hrapavu površinu ). Ona je tip anodne reakcije autokatalitičkog procesa, pri kome se stvaraju uslovi za nastanak i razvoj tačkaste korozije.

prikazan autokatalitički proces koji se odvija u korozionoj jamici.

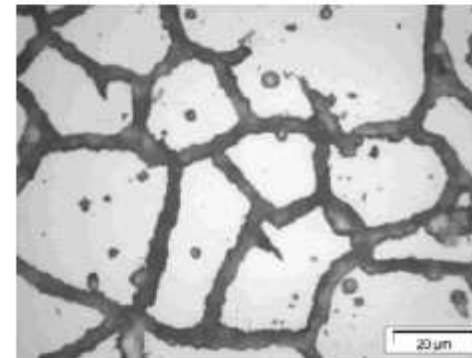
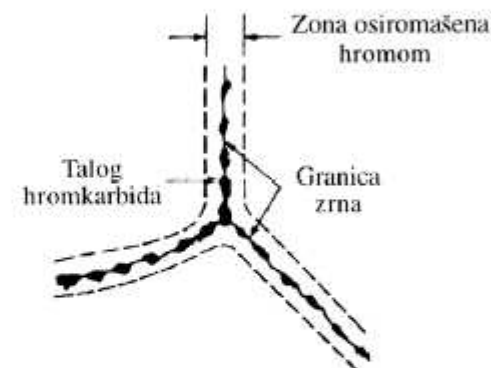
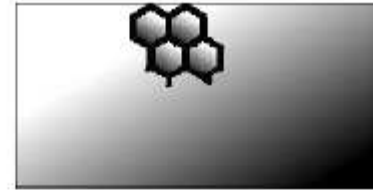


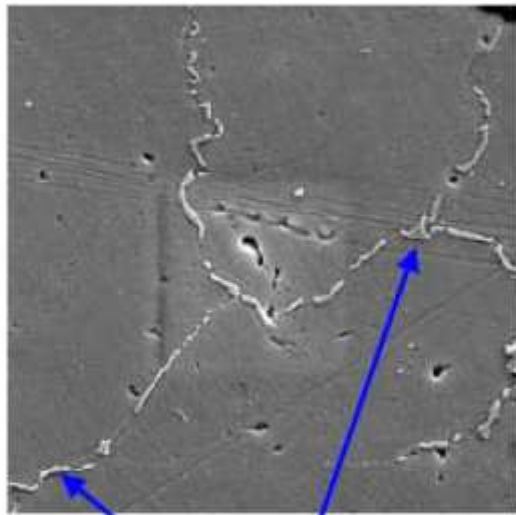
# Medjukristalna korozija



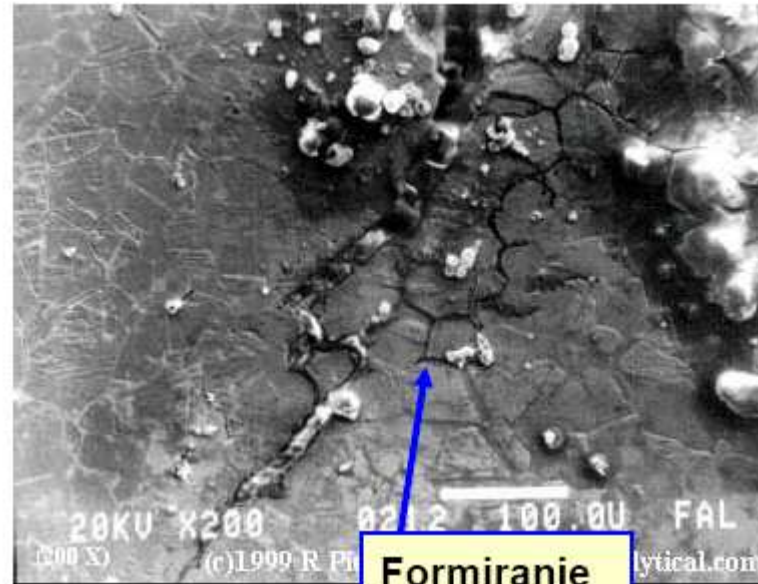
## Medjukristalna korozija

*Medjukristalna korozija* nastaje zbog različite osetljivosti granica zrna i samih zrna na korozioni medijum. Tipičan primer je austenitni nerđajući čelik, na čijim se granicama zrna, pri zagrevanju od 480-760°C, izlučuju karbidi hroma. Zbog toga granice zrna postaju anode, tj. rastvaraju se u elektrolitu. To se najčešće događa pri zavarivanju nerđajućih čelika u zoni oko šava.





$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$

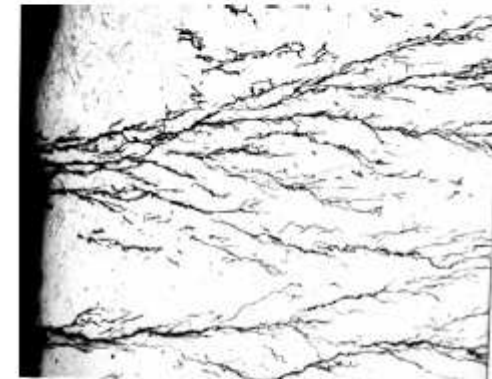
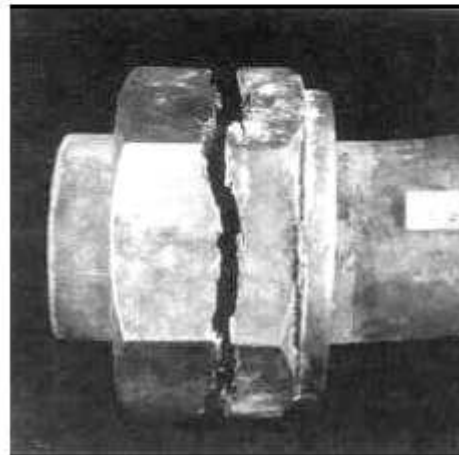


Formiranje  
pukotine  
po granici  
zrna



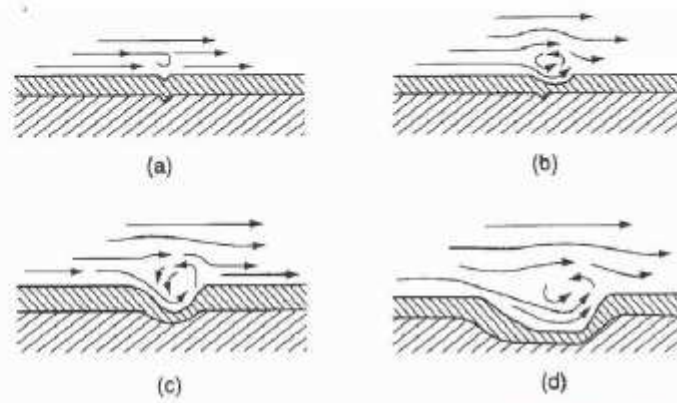
*Naponska korozija* nastaje pri istovremenom delovanju zatežućeg statičkog napona (spoljašnjeg ili unutrašnjeg) i lokalne korozije. Ova se korozija može usporiti ako se u površinskim slojevima indukuju naponi pritiska (npr. bombardovanjem čeličnim kuglicama i sl.). Kod čistih metala naponska korozija se gotovo ne javlja (izuzetak je čist metal u rastvoru svoje soli) već uglavnom kod dvofaznih ili višefaznih legura.

Ponekad je ova vrsta korozije vezana za prisustvo intermetalnih jedinjenja na granicama metalnih zrna gde se mogu obrazovati lokalni galvanski mikroparovi.



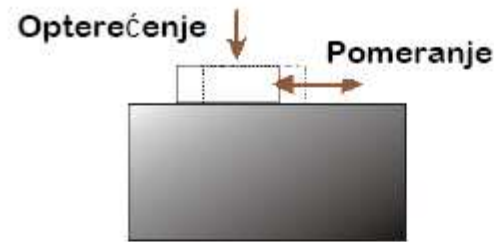
## Kavitaciona korozija

**Kavitaciona korozija** je posledica zajedničkog dejstva korozije i kavitacije. Ona predstavlja isdubljivanje metala obrazovanjem i propadanjem mehurića ili zazora ispunjenih parom u tečnosti i to u blizini površine metala. Uklanjanje metalne filmove i čupanje metalne čestice sa površine metala, kavitaciono oštećenje može povisiti brzinu korozije i prouzrokovati habanje površine.



# Korozija pri trenju

Korozija pri trenju nastaje na međupovršinama između materijala koji su pod opterećenjem i podvrgnuti vibracijama i klizanju. Korozija pri trenju ima izgled žlebova i rupica koji su opkoljeni korozionim produktima. Ona obično nastaje između čvrsto naleganih površina kao što su one koje se nalaze između osovina i ležišta ili posteljica.



# ZAŠTITA OD KOROZIJE

## 6. ZAŠTITA OD KOROZIJE

Zaštita od korozije metala i legure može se postići na više načina i to:

Elektrohemijskom zaštitom

Obradom korozione sredine

Zaštitnim prevlakama

Legiranjem metala

Racionalnim konstruisanjem



# ZAŠTITA OD KOROZIJE

- Izbor materijala
- Konstruktivna rešenja
- Zaštitne prevlake
- Inhibitori
- Katodna zaštita
- Pasivizacija
- Elektrohemijska zaštita
- Obradom korozione sredine
- Zaštitnim prevlakama
- Legiranjem metala
- Racionalnim konstruisanjem

# Elektrohemijska korozija

## 6.1 Elektrohemijska zaštita

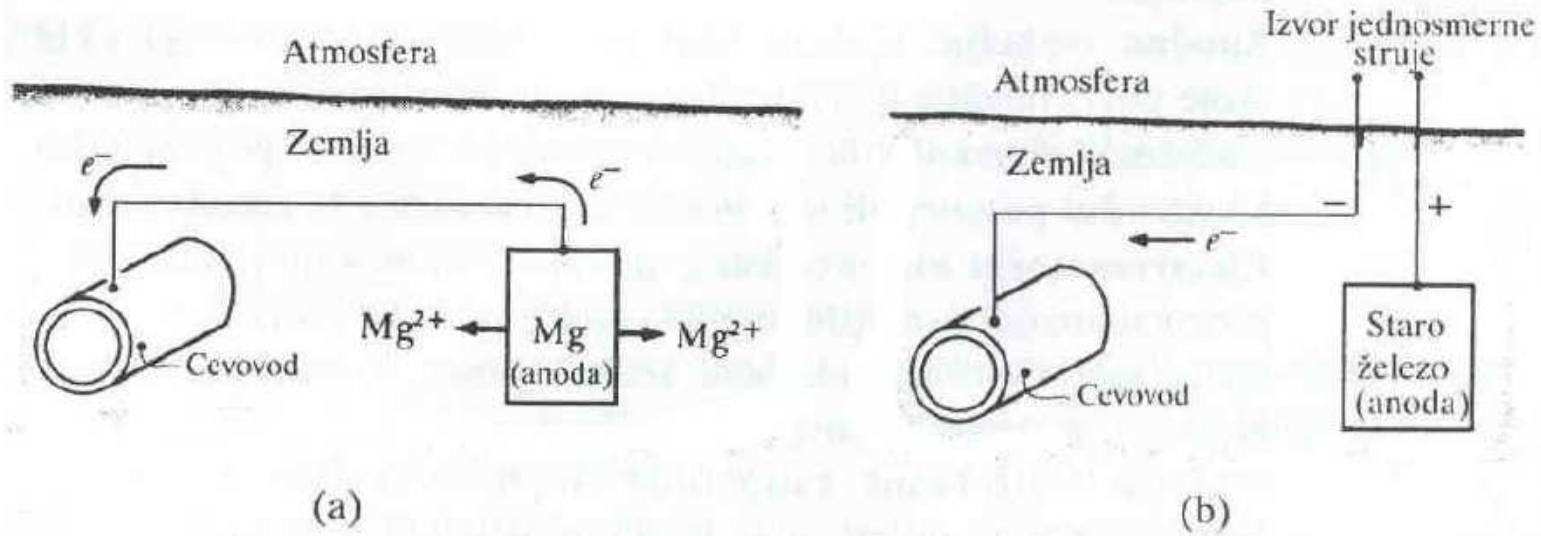
Elektrohemijska zaštita se primenjuje isključivo za metale i legure. U zavisnosti od načina polarizacije elektrohemijska zaštita metala može biti katodna i anodna.

**Katodna zaštita** metalnih konstrukcija zasniva se na katodnoj polarizaciji tako što se iz izvora dovode elektroni na metalnu konstrukciju koja se štiti. Katodna zaštita se primenjuje za zaštitu podzemnih cevovoda i rezervoara, brodova, grejača vode itd, a izvodi se na dva načina:

**Protokornom zaštitom** – formiranjem galvanskog elementa tako što se metalna konstrukcija koja se štiti spoji električnim provodnicima sa metalom čiji je električni potencijal negativniji (anoda), koji u prisustvu elektrolita korodira i emituje elektrone. Za žrtvovanu anodu koja se mora povremeno zamenjivati, koriste se metali (cink, alumnijum ili magnezijum) koji imaju vrlo negativan električni potencijal.

**Katodnom zaštitom ili elektrozaštitom** koja koristi spoljni izvor jednosmerne struje pri čemu se negativni pol vezuje za metalnu konstrukciju (katoda), a pozitivan pol se vezuje sa žrtvovanu anodu koja se vremenom troši.

# Katodna zaštita



Slika 13 – Šematski prikaz katodne zaštite podzemnih cevovoda

a) Protektivnom zaštitom sa anodom od magnezijuma

b) Korišćenjem spoljnog izvora jednosmerne struje

# Katodna zaštita

- Najefikasniji način zaštite metal-konstrukcija od korozije
- Snabdevanje metala koji se štiti, elektronima iz spoljnog izvora i od njega načiniti katodu
- Katodna zaštita može da se izvede na dva načina:
  - formiranjem galvanskog elementa, tzv. PROTEKTORNA ZAŠTITA
  - ELEKTROZAŠTITA pomoću spoljnog izvora jednosmerne struje

## Vrste elektrohemijske zaštite

Opšta elektrohemijska korozija (Potencijal meren na bilo kome mestu metalne površine uvek je jednak i odgovara potencijalu kako anodne tako i katodne reakcije)

## Galvanska korozija

Korozija koja nastaje obrazovanjem odvojenih korozivnih spregova, tj. Odredjene oblasti se uvek ponašaju kao anoda, dok se druge oblasti ponašaju kao katoda.)

Korozija uslovljena stvaranjem galvanskog elementa naziva se galvanska korozija.

# Anodna zaštita

**Anodna zaštita** metalnih konstrukcija od korozije zasniva se na anodnoj polarizaciji pri čemu dolazi do pasivizacije. Anodna zaštita metala se izvodi na dva načina:

vezivanjem metalne konstrukcije za pozitivan pol izvora jednosmerene struje, metal može da se prevede iz aktivnog stanja u pasivno stanje ili transpasivno stanje zavisno od anodne polarizacije. U cilju realizacije anodne zaštite metala najvažnije je odrediti oblast potencijala u kojoj se metal nalazi u pasivnom stanju i preko spoljnog izvora jednosmerne struje, metal održava u oblasti pasivnog stanja

Vezivanjem metalne konstrukcije koja se zaštićuje za elektropozitivniji metal koji se naziva katodni protektor.

Za njih mogu se koristiti plemeniti metali (Pt, Pd, Ag, Cn), ugljene ili grafitne elektrode i elektro provodni oksidi metala ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ )