

2.14 Koroziija

1. Uvod

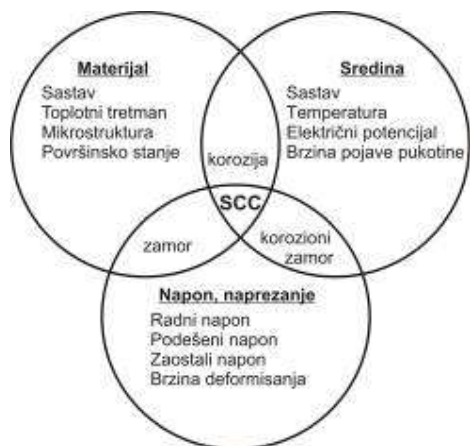
Pod koroziijom se podrazumeva neželjeno razaranje materijala koje nastaje pri fizičko-hemijskom ili elektrohemijskom dejstvu sa okolnom sredinom. Reč koroziija potiče od latinske reči „corrodere” što znači nagrizati. Pored metala koroziionom razaranju podležu nemetali (beton, keramika, staklo i dr) i materijali organskog porekla (drvo, plastične mase, tekstovi itd). Koroziija nemetala je obično povezana sa drugim mehanizmima razaranja (starenje, drobljenje, bubrenje) i zove se degradacija nemetala. Problemu koroziionog oštećenja i razaranja metalnih materijala se već godinama posvećuje ogromna pažnja. Iskustvo pokazuje da su otkazi usled problema sa koroziijom, veoma značajni, a statistika na svetskom nivou pokazuje da je šteta koja nastaje usled delovanja različitih oblika koroziije ogromna i da distiže 10% od ukupne proizvodnje metala, a u industrijski razvijenim zemljama dostiže 4-5% nacionalnog dohotka

Pod koroziijom metala podrazumeva se njegovo razaranje usled hemijskog ili elektrohemijskog dejstva spoljašnje sredine, pri čemu metal prelazi u oksidno (jonsko) stanje. Kao rezultat odvijanja ovog procesa javlja se postepeni, a često i nagli gubitak osnovne funkcije elemenata sistema ili sistema u celini. Koroziija je proces kontrolisan difuzijom.

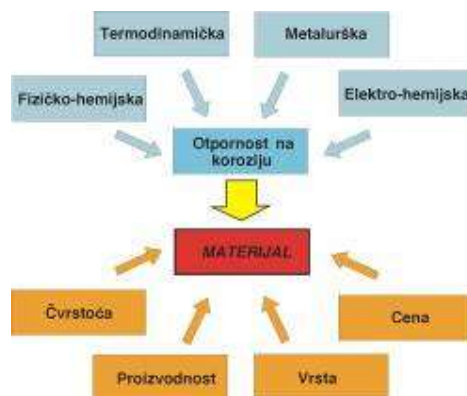
Činioci i njihove međusobne kombinacije koji utiču na pojavu koroziije, šematski su prikazani na slici 1.

Nepovoljne kombinacije dva navedena činioca, materijal – radna sredina, izazivaju pojavu i odvijanje koroziionih procesa. Ukoliko pri tome u sistemu deluju i termomehanički naponi, veći od predviđenih, odnosno dozvoljenih, onda su stvoreni uslovi, zavisno od učestalosti promena opterećenja, za pojavu naponske koroziije i koroziionog zamora.

Otpornost na koroziiju nekog materijala zavisi od mnogo činilaca i predstavlja jedan od obaveznih ulaznih podataka pri izboru odgovarajućeg konstrukcionog materijala, što je šematski prikazano na slici 2.



Slika 1. Činioci koji utiču na pojavu koroziije



Slika 2. Šematski prikaz činilaca koji utiču na izbor odgovarajućeg konstrukcionog materijala

1.1 Globalna podela korozionih procesa i pojava

Korozija može da bude izazvana različitim uzročnicima i može da ima više pojavnih oblika, zbog čega se u literaturi sreće veliki broj različitih klasifikacija korozije, najčešće po mehanizmu i uslovima odvijanja. Prema *mehanizmu procesa* korozija se deli **koroziju u neelektrolitima** i elektrohemijsku ili **koroziju u elektrolitima**.

Takođe, prema rasprostranjenosti i pojavnom obliku oštećenja metala, razlikujemo **opštu i lokalnu** koroziju.

Postojeće klasifikacije, u zavisnosti od uzroka pojave korozije i oblika oštećenja, su nepotpune i nedovoljno precizne, što se objašnjava odsustvom jedinstvene klasifikacije i nomenklature korozionih procesa. Na primer, naziv korozionog procesa ponekad odražava uzrok njegove pojave (npr. kaustična krtost), a ponekad pojavni oblik (npr. interkristalna naponska korozija), s tim što treba istaći da u navedenom primeru može da se radi o istom korozionom procesu. U tabeli 1 prikazane su neke postojeće klasifikacije korozionih procesa koje su načinjene po različitim kriterijumima.

Tabela 1. Različite klasifikacije korozionih procesa

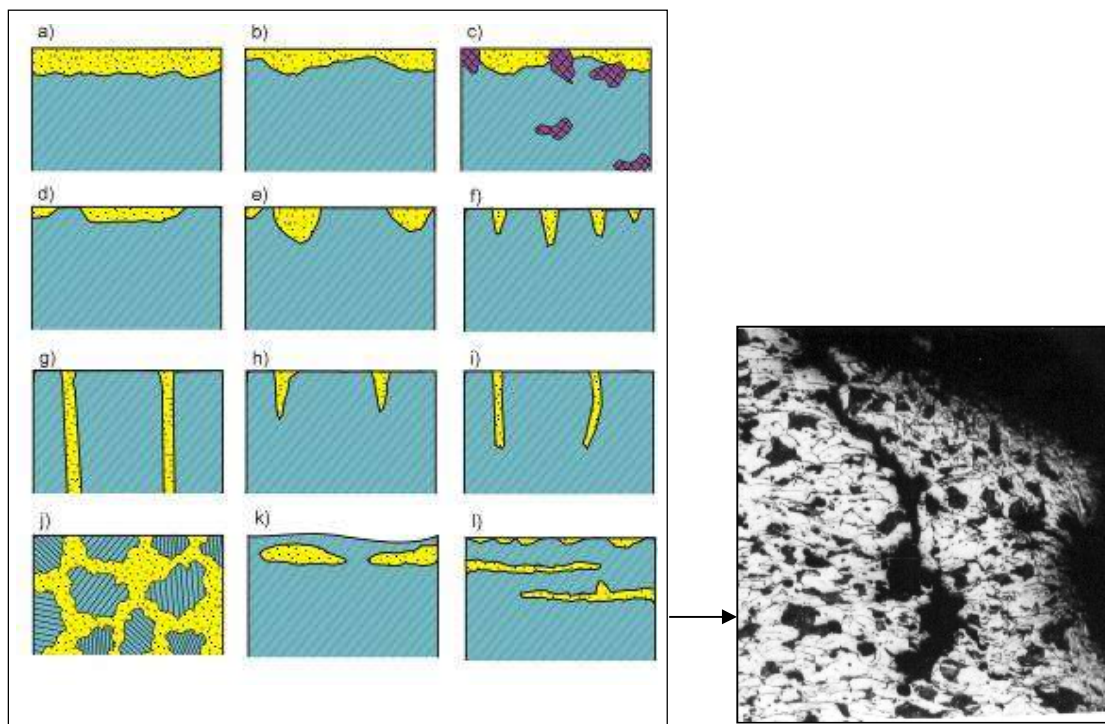
PO STEPENU RASPROSTRANJENOSTI	
OPŠTA KOROZIJA (EH / H)	LOKALNA KOROZIJA
<ul style="list-style-type: none">• PAROVODENA, SA RAVNOMERNIM STANJENJEM ZIDA• BAZNA• KISELINSKA• OPŠTA KOROZIJA NAPREGNUTOG METALA	<ul style="list-style-type: none">• PAROVODENA, PITING• KISELINSKA, PITING• GALVANSKA• KOROZIJA U ZAZORIMA• INTERKRISTALNA / TRANSKRISTALNA KOROZIJA (RAZLIČITIH UZROKA)• U ZAZORIMA

PO POJAVNOM OBLIKU		
PITING KOROZIJA (EH / H)	INTERKRISTALNA KOROZIJA	SELEKTIVNA KOROZIJA
U vidu rupica, jamica i kratera. <ul style="list-style-type: none">• KISEONIČNA• HLORIDNA• KISEONIČNA POD NASLAGAMA	U vidu prslina koje se prostiru interkristalno, a koje su posledica: <ul style="list-style-type: none">• KAUSTIČNE KRTOSTI• VODONIČNE KRTOSTI• NAPONSKE KOROZIJE• KOROZIONOG ZAMORA• SENZITIZACIJE	Različiti pojavni oblici zbog: <ul style="list-style-type: none">• RASTVARANJA STRUKTURNE KOMPONENTE METALA KOJA JE MANJE TERMODINAMIČKI STABILNA.

PO VREMENU ODVIJANJA	
TOKOM EKSPLOATACIJE	U ZASTOJU
Svi oblici	<ul style="list-style-type: none">• KISEONIČNA, KRATERSKA• ATMOSFERSKA

PO MEHANIZMIMA I USLOVIMA ODVIJANJA		
ELEKTROHEMIJSKA KOROZIJA (EH)	HEMIJSKA KOROZIJA (H)	KOROZIJA USLOVLJENA MEHANIČKIM DEJSTVOM
Rezultat stvaranja i delovanja mikrogalvanskih (korozijskih) elemenata na granici metal – radna sredina, kada je radna sredina elektrolit. <ul style="list-style-type: none">• KISEONIČNA• U KISELOJ SREDINI• U BAZNOJ SREDINI• GALVANSKA• ATMOSFERSKA• BIOLOŠKA• POD DEJSTVOM LUTAJUĆIH STRUJA• U MORSKOJ VODI, ITD.	Rezultat hemijske reakcije između metala i radne sredine, kada radna sredina nije elektrolit.	<ul style="list-style-type: none">• EROZIONA KOROZIJA kao rezultat erozionog dejstva korozijske sredine• FRETING KOROZIJA kao rezultat međusobnog “tarenja” dve metalne površine u prisustvu radne sredine• KAVITACIONA KOROZIJA kao rezultat pojave lokalnog udubljivanja metala usled proticanja radnog fluida i delovanja korozijskih agenasa
UZ SADEJSTVO TERMOMEHANIČKIH NAPONA, (PROMENLJIVIH / ZATEZNIH)		
<ul style="list-style-type: none">• KOROZIONA ZAMOR• NAPONSKA KOROZIJA		
ISTOVREMENO ODVIJANJE EH I EH/H KOROZIJE SA UČEŠĆEM ATOMARNOG VODONIKA		
<ul style="list-style-type: none">• VODONIČNA KOROZIJA		

Različiti pojavni oblici korozijskih oštećenja, nezavisno od uzroka i mesta nastanka, prikazani su na slici 3.



Slika 3. Različiti pojavni oblici korozijskih oštećenja

a - ravnomerna korozijska, b – neravnomerna korozijska, c – selektivna korozijska, d – kraterska korozijska, e – jamičasta korozijska, f – tačkasta korozijska, g – prodorna korozijska, h – u vidu oštice, i – u vidu prslina, j – interkristalna korozijska, k – potpovršinska korozijska, l – slojevita korozijska.

2 Teorija korozionih procesa

Prema *mehanizmu procesa* korozija se deli na:

- **hemijsku** ili *koroziju u neelektrolitima*
- i **elektrohemijsku** ili *koroziju u elektrolitima*

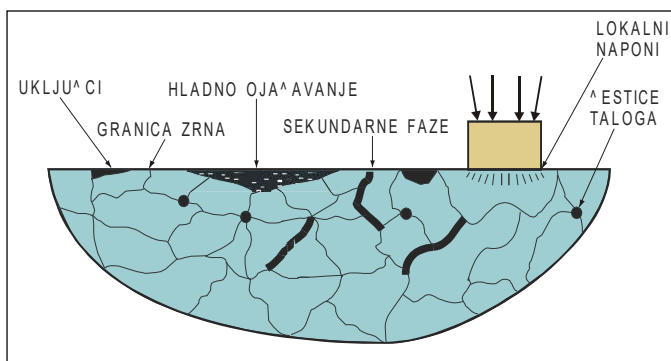
Hemijska korozija se odvija u neelektrolitima, pri čemu nastaju jedinjenja metala sa nemetalima (najčešće oksidi i sulfidi). Hemijska korozija nastaje u vrelim gasovima (npr. u vrelom vazduhu ili u dimnim gasovima) i u nevodenim rastvorima (npr. u nafti i njenim derivatima) koji nisu provodnici. Produkti gasne korozije su oksidi ili sulfidi u čvrstom stanju.

Elektrohemijska korozija se odvija u elektrolitima. Elektrohemijska korozija nastaje u vodi (prirodnoj i tehničkoj), u vodenim rastvorima kiselina, baza i soli, u zemljištu i atmosferi. Atmosfera nije elektrolit, ali se u atmosferskim uslovima korozija odvija u vodenom kondenzatu koji, zbog vlažnosti vazduha, nastaje na metalnoj površini i ima karakter elektrolita. U ovu grupu spadaju atmosferska, morska, biološka, pod dejstvom lutajućih struja, naponska, korozioni zamor, kavitaciona, itd.

Tok korozionog procesa zavisi od **ravnoteže afiniteta materijala** (koji predstavlja osnovni uzrok odvijanja hemijskih reakcija) u različitim radnim sredinama i **otpora koji se suprostavija afinitetu**. Ako se afinitet i otpori vremenski ne menjaju, tok korozije je linearan, a brzina korozionog procesa konstantna. Međutim, ako tokom vremena, zbog određenih uslova dođe do narušavanja odnosa afinitet-otpor, onda će se to odraziti na brzinu korozionog procesa. **Sa povećanjem otpora, korozija se usporava (pasivizacija)**, a sa njegovim smanjenjem korozija se ubrzava. Kao pokazatelj gubitaka usled korozije koristi se površinski gubitak mase, tj. gubitak mase po jedinici površine metala, $\Delta m/S$.

Pasivno ponašanje je rezultat formiranja tankog i jako pričvršćenog oksidnog sloja koji predstavlja barijeru za dalju oksidaciju. Pasivizacija je izražena kod aluminijuma, titana, nikla, hroma i njihovih legura (npr. Al_2O_3 , TiO_2). Kod nerđajućih čelika, kada je sadržaj hroma veći od 12% rastvoren u rešetki železa formira se zaštitni sloj na površini. U slučaju oštećenja oksidnog sloja, na oštećenim mestima veoma brzo se obnavlja oksidni sloj. Promena karaktera korozione sredine može pasivno stanje metala vratiti u aktivno stanje podložno koroziji.

Intenzitet korozionog procesa i njegov tok zavise od unutrašnjih i spoljašnjih faktora koji utiču na korozioni afinitet i otpore. Unutrašnji faktori su metalurški faktori, slika 4, kao npr. fazni sastav, struktura i tekstura metala, greške kristalne rešetke, postojanje lokalnih napona i stanje metalne površine. Spoljašnji faktori su funkcija radne sredine i odnose se na sastav i koncentraciju radnog fluida, temperaturu, pritisak, promenu potencijala, itd.



Slika 4. Metalurški faktori koji mogu da utiču na pojavu korozije

2.1. Teorijske postavke hemijske korozije

Hemijska korozija je heterogeni hemijski proces koji se odvija između metala i gasovite ili tečne sredine (neelektrolit). Po definiciji, hemijska korozija podrazumeva uklanjanje atoma materijala posredstvom hemijske reakcije između materijala i okoline.

Hemijska korozija nastaje pri dejstvu metalne površine i suvih gasova ili para (kiseonika, vodonika, azotnih oksida, hlora, hlorovodonika, sumpora, sumporvodonika itd) i nevodjenih tečnosti (nafta, benzin, benzol itd). Hemijska korozija koja se odvija u dodiru metalnih površina sa gasnom fazom, pri povišenim temperaturama **naziva se gasni korozija**.

Produkti hemijske korozije obično su oksidi, ili sulfidi metala u slučaju kada gasovi sadrže sumpor. Specifičnost hemijske korozije je obrazovanje i vezivanje produkata korozije na metalnim površinama, a debljine obrazovanog sloja mogu biti vrlo velike. Produkti hemijske korozije na površini metala mogu da formiraju oksid, koji, ukoliko je kompaktan, neporozan i pokriva celu površinu metala, poseduje dobra zaštitna svojstva i usporava ili zaustavlja dalje koroziju (npr. oksidni sloj Al, Cr i Zn). Uslov kompaktnosti i neporoznosti definisan je **Prilling-Bedvordovim odnosom (P.B.)**, koji opisuje vrstu oksidnog sloja koji se formira na površini metala za vreme oksidacije, jed. (1):

$$P.B. = \frac{V_{okside}}{V_{metala}} \quad (1)$$

gde su: V_{okside} zapremine oksida nastala tokom oksidacije i V_{metala} zapremina metala koji je učestvovao u oksidaciji

Ukoliko je sloj proizvoda hemijske korozije kompaktan, on pruža otpor daljoj koroziji, tj. deluje zaštitno. Takav sloj sprečava direktne sudare između molekula reaktanta iz agresivne sredine i atoma metala sa površine materijala. Jedan od uslova kompaktnosti sloja je da zapremina sloja stabilnog korozionog proizvoda bude jednaka ili veća od zapremine metala koji je učestvovao u reakciji. Samo tada korozioni proizvod može da pokrije površinu materijala, da dobro prijanja i da ima zaštitnu ulogu. Drugi uslov kompaktnosti sloja korozionog proizvoda jeste njegova fizička i hemijska stabilnost.

Kod metala koji imaju:

- P.B. < 1 – sloj je porozan i ne štiti metal,
- P.B. = 1 i nešto veći – sloj je kompaktan i štiti metal,
- P.B. > 2-3 – pritisni naponi u sloju izazivaju njegovo pucanje i odvajanje čime se u procesu izlažu nove nezaštićene površine;

Kompaktni oksidni slojevi koji su osetljivi na spoljašnje uticaje i slabo prijanjaju uz metal, pri najmanjem opterećenju mogu da se oštete i pri tome gube svoju zaštitnu funkciju.

Brzina gasne korozije zavisi od: temperature, hrapavosti površine, deformacionog ojačavanja metala, brzine kretanja agresivne sredine, debljine oksidnog sloja.

Produkti hemijske korozije mogu biti različite debljine, pa se na osnovu toga dele na:

- Nevidljive slojeve** - ovi slojevi imaju debljinu manju od 100 nm i ne menjaju boju metala (dokazuju se specijalnim metodama). Sa gledišta korozije nevidljivi slojevi su veoma važni, jer dobro štite površinu metala ako su kompakti.
- Vidljive slojeve** - ovi slojevi dostižu debljinu od oko 100 – 200 nm i vidljivi su na osnovu boja. Stvaraju se na površini železa pri obradi na temperaturi između 200 – 450 °C i kada metal korodira u neprovodnim organskim sredinama.
- Debele vidljive slojeve** - ovi slojevi su deblji od 10^3 nm. Boja odsjaja odgovara boji korozionog produkta.

Hemijska korozija je heterogeni hemijski proces koji se odvija između metala i gasovite ili tečne sredine (neelektroliti). Da bi taj proces tekao, mora da postoji afinitet.

Ako se proces posmatra u uslovima konstantne temperature i konstantnog pritiska, promena Gibsove energije reakcije mora da bude negativna, što odgovara pozitivnom afinitetu:

$$A = -\Delta G = T\Delta S - \Delta H > 0 \quad (3.1a)$$

gde je: A-afinitet, ΔG -Gibsova energija (Maksimalna količina energije koja se može prevesti u slobodan rad), T-apsolutna temperatura, ΔH -entalpija reakcije, a ΔS -entropija reakcije.

Oksidacija - Jedan od najvažnijih primera hemijske korozije jeste reakcija metala sa kiseonikom iz suvog vrelog gasa. Uslovi za odvijanje ovog procesa su stvoreni pri izvođenju operacija kovanja, valjanja, izvlačenja i presovanja, pri livenju i zavarivanju, pri žarenju i pri radu postrojenja na povišenim temperaturama (industrijske peći, termoenergetska postrojenja, motori sa unutrašnjim sagorevanjem, itd).

Pri reakciji metala sa kiseonikom, pod određenim uslovima, može da dođe do stvaranja stabilnih, kompaktnih i čvrstih, veoma tankih oksidnih slojeva koji dobro prijanjaju za metalnu površinu, neznatno je oštećuju, pa stoga može da se kaže da imaju dobra zaštitna svojstva. Međutim, pri nekim drugim uslovima (povišena temperatura, vlažnost, povećana koncentracija kiseonika, pritisak,...) ovaj stabilni oksidni sloj može relativno brzo da izgubi svoja zaštitna svojstva transformacijom u druge, manje stabilne oksidne slojeve, čime korozija počinje nekontrolisano da se odvija.

U vazduhu, pri barometarskom pritisku, parcijalni pritisak kiseonika je oko $2,1 \cdot 10^4$ Pa, a **ravnotežni pritisci kiseonika za većinu metalnih oksida** (pritisci njihove termičke disocijacije) **su niži od te vrednosti** na temperaturama nižim od temperature topljenja metala. **To znači da većina metala ima afinitet prema kiseoniku iz vazduha u temperaturskom području u kome se oni upotrebljavaju kao konstrukcioni materijali.** Industrijski metalni materijali imaju veliki afinitet prema oksidaciji u vazduhu sve do temperature topljenja. Posebno veliki afinitet prema kiseoniku imaju magnezijum, hrom i titan.

Pored afiniteta postoje i *otpori prema hemijskoj koriziji*. Otpor odvijanju hemijske korozije uslovljen je prvenstveno niskom energetsom razlikom reaktanata ili zaštitnim svojstvima čvrstih korozionih proizvoda. *Povišenjem temperature se ubrzava hemijska korozija, pod uslovom da se pri tom ne smanji afinitet.*

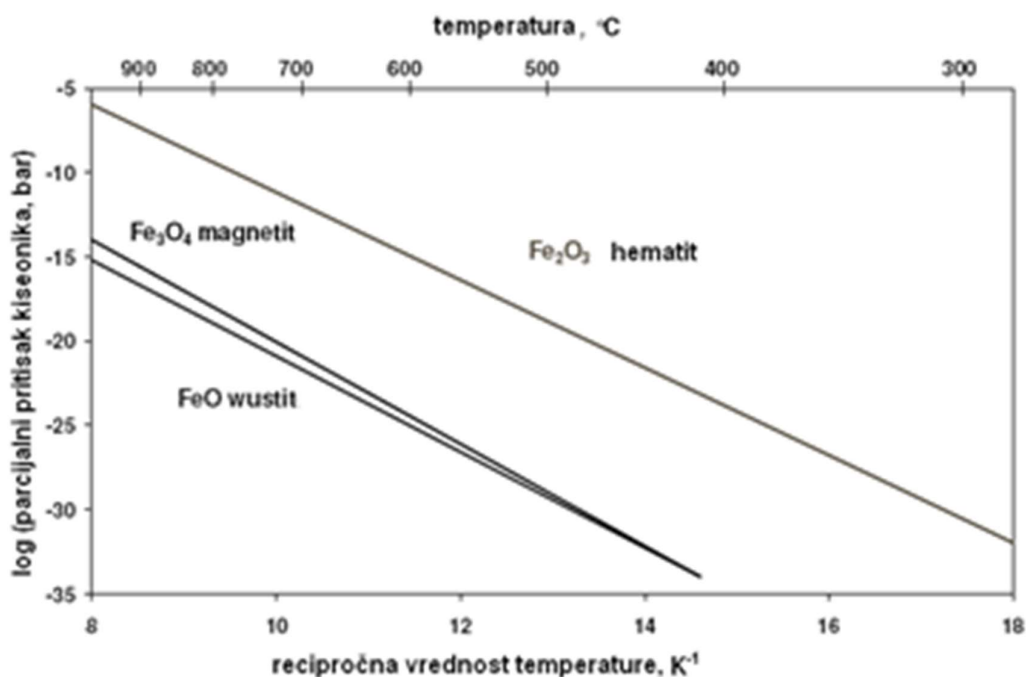
Ugljenični i niskolegirani čelici tokom rada na povišenim temperaturama formiraju oksidnu naslagu koja se sastoji iz više slojeva: železo (Fe), wüstite (FeO), magnetit (Fe₃O₄) i hematit (Fe₂O₃). Svaki od ovih oksida je stabilan za određene parcijalne pritiske kiseonika i temperaturu, međutim, za realne uslove rada najveću stabilnost postižu magnetit i hematit, dok je wustit stabilan samo u određenim uslovima, slika 5.

Oksidne naslage se formiraju po Wagner-ovom paraboličnom zakonu rasta, dok se brzina rasta oksida često određuje merenjem promene mase (gravimetrijska metoda):

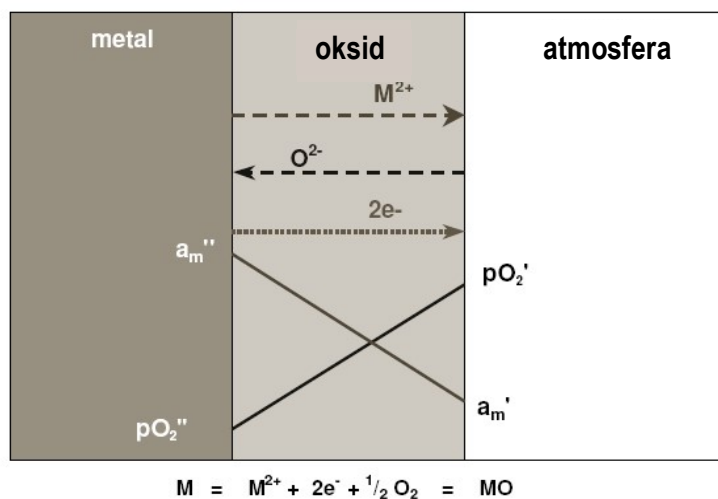
$$(\Delta m)^2 = K_p \cdot t$$

gde su: Δm = promena mase po jedinici površine (mg/cm²); t = vreme (s); K_p = konstanta brzine oksidacije po paraboličnom zakonu (mg²/cm⁴s)

Svi oksidi imaju veliki broj strukturnih grešaka, od kojih su najvažnije praznine. U oksidima sa malom koncentracijom praznina (Cr₂O₃, Al₂O₃,) rast oksidnih naslaga je kontrolisan difuzijom kroz područja koja pružaju manji otpor difuziji, kao što su granice zrna

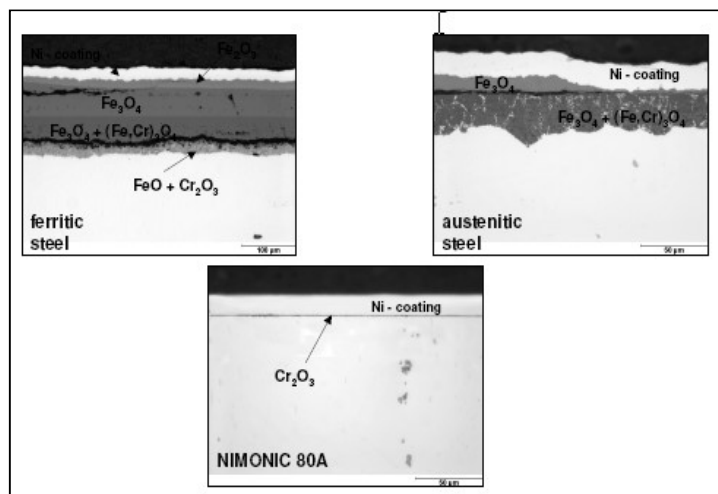


Slika 5. Dijagram stabilnosti oksida železa

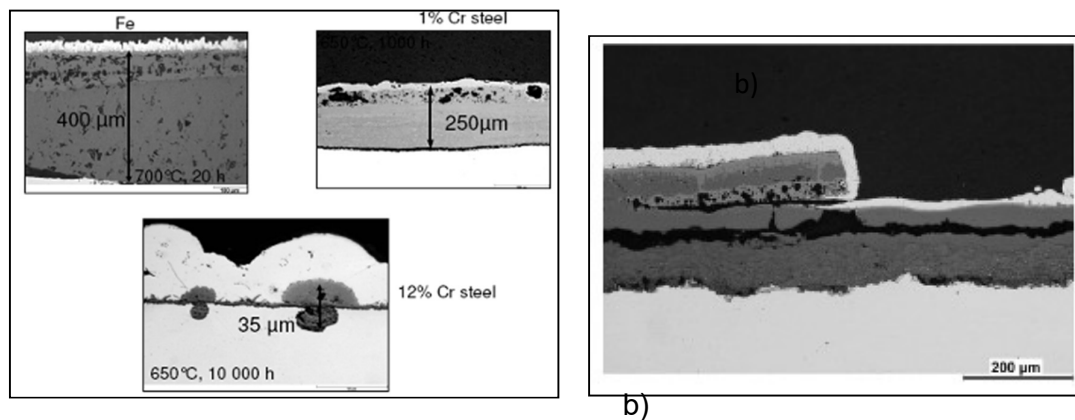


Slika 5a. Formiranje oksidnih naslaga po Wagner-u

Iako ugljenični i niskolegirani čelici nemaju značajnu otpornost ka oksidaciji na temperaturama višim od 450°C, često se koriste iznad te temperature zbog njihove cene, a upotreba im je limitirana vremenskom čvrstoćom (otpornost na puzanje) a ne sklonošću ka stvaranju oksida. Mnogo bolju otpornost na oksidaciju imaju visokolegirani čelici, međutim i ona je funkcija temperature i sadržaja Cr, slike 6-8. **U gasovima** koji sadrže sumporna jedinjenja (npr. vodonik-sulfid) ili pare sumpora postoji sklonost prema koroziji uz stvaranje metalnih sulfida. Korozija u tečnim derivatima nafte (maziva i goriva) takođe kao produkt ima sulfide.



Slika 6. Izgled oksidnih naslaga nakon 10 000 h kod feritnih i austenitnih čelika i superlegura



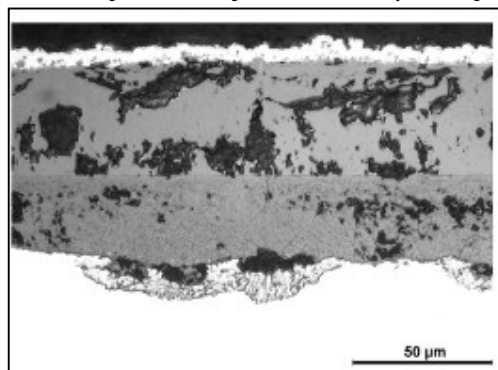
a)

b)

Slika 7. Izgled oksidnih naslaga kod čelika u funkciji sadržaja Cr - u vazduhu.

a) zaštitni sloj se postiže tek sa 16%Cr,

b) za manje sadržaje dolazi do pucanja i otpadanja oksida;



Slika 8. Oksidne naslage 9%Cr1%Mo čelika nakon 10 000h na 600°C

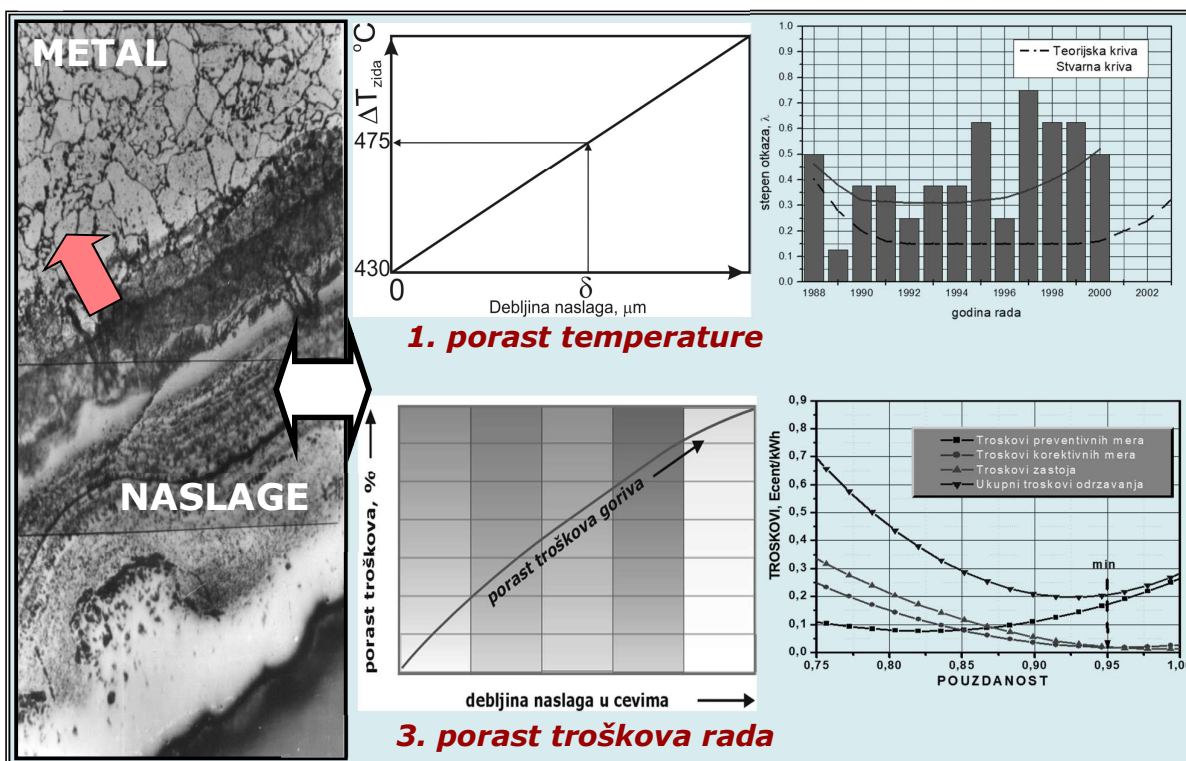
U tabeli A date su temperature koje limitiraju rad određenih klasa čelika sa aspekta oksidacije.

Tabela A. Temperature stvaranja oksida $T_{\text{RADNO}} > T_{\text{OKSIDACIJE}}$

Čelik	Temperatura početka intenzivne oksidacije
	°C
0.1% C	480
5% Cr – 0.5% Mo	620
9% Cr – 1% Mo	675
12% Cr martenzitni	705
17% Cr feritni	845
21% Cr feritni	955
25% Cr feritni	1095
18-8 CrNi	900
18-8 CrNi +Mo	900
25-20 CrNi	1150

Prisustvo naslaga ima za posledicu sledeće efekte (slika 8a):

- porast temperature zida cevi grejnih površina i njihovo ubrzano starenje,
- smanjenje protoka kroz cevi u slučaju njihove izrazite zaprljanosti,
- ubrzano starenje celog postrojenja - skraćanje radnog veka u odnosu na projektovani,
- porast troškova proizvodnje usled poremećaja u prenosu toplote iz ložišta na radni medijum (da bi se ostvarili potrebni izlazni parametri kotla, između ostalog, neophodna je veća potrošnja goriva što utiče na ukupan porast troškova proizvodnje) i upotrebe dodatne količine hemikalija za pripremu vode za korozijom zahvaćen sistem,
- porast troškova održavanja postrojenja (uklanjanja naslaga, troškovi zastoja izazvani otkazima usled korozije, troškovi reparacije i vraćanja kotla u radno stanje,...);



Slika 3.13. Oksidacija – posledice stvaranja naslaga uticaj naslaga na unutrašnjoj površini cevi na rad termoenergetskih postrojenja

2.2. Teorijske osnove elektrohemijske korozije

Elektrohemijska korozija je razaranje materijala usled neposredne reakcije sa elektrolitima kada metal u dodiru sa elektrolitom prelazi u rastvor u jonskom stanju i otpušta elektrone:

- oksidacija – rastvaranja metala (Me) i
- redukcija komponenti prisutnih u radnoj sredini.

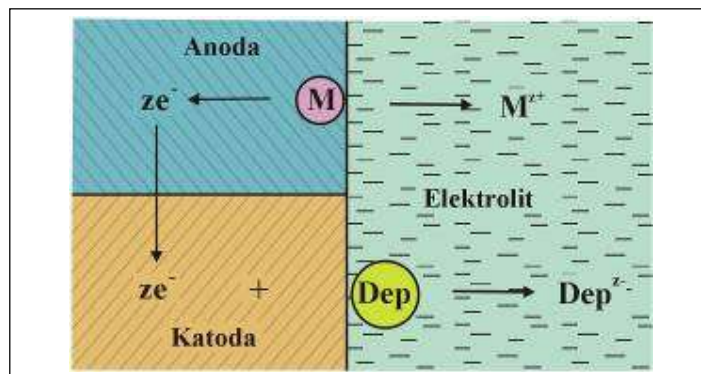
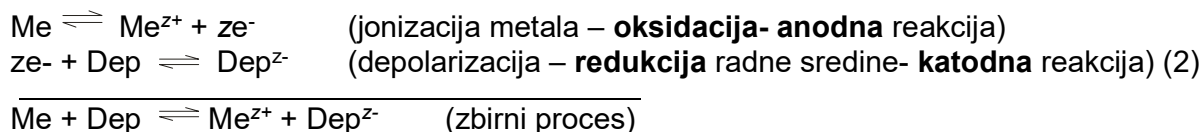
Elektrohemijska korozija je oksido-redukcioni proces u kome se metal (davalac elektrona) oksidacijom prelazi u oblik slobodnog jona metala, a depolarizator (primalac elektrona) redukuje.

Termodinamička nepostojanost metala u elektrolitima je osnovni uzrok **elektrohemijske korozije metala**. Ona nastaje kada se različiti metali koji su u kontaktu potope u elektrolit, koji zatvara strujno kolo provođenjem struje kretanjem jona. 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,
- postojanje slobodnih jona u elektrolitu;

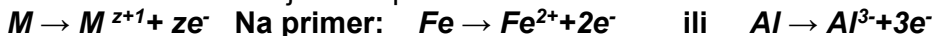
Anoda, na kojoj se odvija proces **oksidacije**, odnosno rastvaranje metala, je fizički odvojena od **katode** gde se odvija **redukcija**. Između anode i katode se uspostavlja razlika potencijala usled čega dolazi do usmerenog kretanja elektrona i jona kroz radnu sredinu od anode ka katodi, odnosno do proticanja struje. Ovaj proces je praćen prelaskom elektrona i jona od anode ka katodi, što je šematski prikazano na slici 9.

Proces elektrohemijske korozije se može prikazati **anodnom** i **katodnom** reakcijom:



Slika 9. Šematski prikaz mehanizma korozionog procesa u sistemu voda-por

Anodna reakcija. Anodna reakcija je proces oksidacije, koji se odigrava na anodi, pri čemu anoda korodira, a metal sa nižim elektodnim potencijalom sa površine anode daje u elektrolit pozitivno naelektrisanе jone i otpušta elektrone:



gde je: M- metal, M^{z+}- pozitivno naelektrisan jon, z- broj elektrona. Pozitivno naelektrisani joni metala sa negativno naelektrisanim jonima elektrolita obrazuju neutralne molekule.

Katodna reakcija. Katoda je metalna elektroda u galvanskom elementu na kojoj se događa reakcija redukcije. Otpušteni elektroni pri anodnoj reakciji dolaze na katodu, delove

sa većim elektrodnom potencijalom i stupaju u drugu hemijsku reakciju koja se naziva **redukcija**, pri kojoj se kao uzgradni produkt obrazuje gas, tečna ili čvrsta faza.

Kada se u rastvoru nalaze samo joni metala, dolazi do njihove redukcije i taloženja na površini katode, što se predstavlja **galvanizaciju**, odnosno prevlačenje metala slojem metala (a ne kao proces elektrohemijske korozije).

Procesi jonizacije (oksidacije) metala i redukcije (depolarizacije) oksidantasa, se odvijaju istovremeno i u istom odnosu.

2.3 Diferencijalna aeracija

Aeracija ili prisustvo rastvorenog kiseonika u tečnom okruženju može imati jak uticaj na brzinu korozije. Uopšteno govoreći, neki metali i legure mnogo brže su napadnuti u prisustvu kiseonika dok drugi mogu imati veću korozionu otpornost. Jedna od osnovnih metoda kontrole korozije sastoji se od deaeracije kotlovske vode jer je evidentan uticaj kiseonika na koroziju čelika i livenog gvožđa.

Efekat aeracije na liniji dve faze (vazduh, tečnost) može u određenim slučajevima da izazove koroziju. Pri koroziji cinka u rastvoru hlorovodonične kiseline koja je zasićena kiseonikom pri aeraciji, moguće su dve katodne reakcije, pri kojima nastaje vodonik i dolazi do redukcije kiseonika. Sledi da je rastvor kiseline zasićen kiseonikom korozivniji od rastvora kiseline bez kiseonika.

2.4 Standardni potencijali

Razlika u elektrodnom potencijalu uobičajeno postoji između dva različita metala kada su oni uronjeni u korozioni ili provodni rastvor. Ako su ti metali došli u dodir (odnosno u kontaktu mogu da provode struju), razlika potencijala proizvodi kretanje elektrona između njih. Korozija **manje otpornog metala** obično raste i on se ponaša kao **anoda** za razliku od metala koji je **otporniji** i ponaša se kao **katoda**.

Pokretačka snaga za protok elektrona, a samim tim i procesa korozije je razlika u potencijalu između dva metala, a elektrodni (oksidacioni) potencijal predstavlja karakteristiku svakog metala.

Zavisno od sposobnosti za jonizaciju, metal se može ponašati kao anoda ili katoda. Veća sklonost metala da otpušta elektrone u odnosu na vodonik, znači da je potencijal metala negativniji i da se on ponaša kao anoda.



Određivanje sklonosti metala da daje svoje elektrone vrši se merenjem potencijalne razlike, odnosno napona, između metala i referentne elektrode koju čini vodonikova elektroda, za čiji je elektrodni potencijal je usvojeno da je nula. Kao merilo korozione postojanosti metala uzima se standardni potencijal. Standardni potencijali oksidaciono-redukcionih reakcija nekih metala, izraženi prema potencijalu standardne vodonikove elektrode, navedeni su u Tabeli 2.

Ravnotežni potencijal nekog oksidaciono-redukcionog procesa zavisi od:

- karaktera procesa (tj. od standardnog potencijala),
- temperature i
- koncentracije jona metala.

Što je ravnotežni potencijal jonizacije viši metal je plemenitiji, odnosno manje sklon elektrohemijskoj koroziji. Iz tabele 3 sledi da su metali sa nižim potencijalom (Mg, Al, Zn, Fe) od referentnog vodonikovog potencijala skloni elektrohemijskoj koroziji, za razliku od metala sa većim potencijalom (Cu, Ag, Pt, Au).



Tabela 2. Standardni potencijali nekih elemenata

Stanje elektrode	Jednačina metal-metalni jon (jednačina aktivnosti)	Elektrodni potencijal (V)
Katoda ili pasivna (plemeniti) 	$\text{Au}=\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1,498
	$2\text{H}_2\text{O}=\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+1,229
	$\text{Pt}=\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1,200
	$\text{Pd}=\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,987
	$\text{Ag}=\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0,799
	$2\text{Hg}=\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,788
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-=\text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-=4\text{OH}^-$	+0,401
	$\text{Cu}=\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,337
	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-=\text{Sn}^{2+}$	+0,150
REFERENTNA	$\text{H}_2=2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,00
 Anoda ili aktivna (neplemeniti)	$\text{Pb}=\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,126
	$\text{Sn}=\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,136
	$\text{Ni}=\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,250
	$\text{Co}=\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,277
	$\text{Cd}=\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,403
	$\text{Fe}=\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,440
	$\text{Cr}=\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,744
	$\text{Zn}=\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,763
	$\text{Mn}=\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1,630
	$\text{Ti}=\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1,630
	$\text{Al}=\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1,662
	$\text{Mg}=\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,363
	$\text{Na}=\text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2,714
	$\text{K}=\text{K}^+ + \text{e}^-$	-2,925
	$\text{Li}=\text{Li}^+ + \text{e}^-$	-3,350
Napomena: - Standardni redukciono oksidacioni potencijal je dat u voltima na 25°C, u odnosu na vodoničnu elektrodu Date vrednosti elektrodnog potencijala su identične u oba toka (npr. $\text{Zn}=\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ i $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-=\text{Zn}$, potencijal iznosi – 0,763 V)		

Galvanski niz određuje plemenitost metala za određeni elektrolit. ***Kada se dva metala potope u elektrolit i napravi galvanski spreg manje plemenit metal će biti zahvaćen galvanskom korozijom.*** Redosled u galvanskom nizu može da se promeni sa vrstom elektrolita.

Brzina galvanske korozije je uslovljena vrstom elektrolita i i razlikom potencijala (može da se meri kao razlika napona u V – princip rada baterije). U tabeli 3a dat je galvanski niz određenih komercijalnih metala i legura u morskoj vodi (INTERNATIONAL NICKEL Co). U principu pozicija metala i legura u galvanskoj seriji je bliska poziciji u tabeli 3., ali može da se uoči da je kod nerđajućih čelika, plemenitije ponašanje kada su u pasivnom (katodnom) stanju nego u aktivnom (anodnom) stanju.

Tabela 3. Galvanski niz za morsku vodu kao elektrolit

Stanje elektrode	Metal i legura
<div style="text-align: center;"> Katodna ili pasivna (plemenita)   Anodna ili aktivna </div>	Platina (Pt)
	Zlato (Au)
	Grafit
	Titan (Ti)
	Srebro (Ag)
	Chlorimet 3 (62Ni, 18Cr, 18Mo)
	Hastelloy C (62Ni, 17Cr, 15Mo)
	18-8 Mo nerđajući čelik (pasivan)
	18-8 nerđajući čelik (pasivan)
	hromni nerđajući čelik 11-30% Cr (pasivan)
	Inconel (80Ni, 13Cr, 7Fe) (pasivan)
	Nikl (pasivan)
	Srebrni lem
	Monel (70Ni, 30Cu)
	Cupronickel (60-90Cu, 40-10Ni)
	Bronze (Cu-Sn)
	Bakar (Cu)
	Mesing (Cu-Zn)
	Chlorimet 2 (66Ni, 32Mo, 1Fe)
	Hastelloy B (60Ni, 30Mo, 6Fe, 1Mn)
	Inconel (aktivan)
	Nikl (aktivan)
	Kalaj
	Olovo
	Kalajno-olovni lem
	18-8 Mo nerđajući čelik (aktivan)
	18-8 nerđajući čelik (aktivan)
	Ni resist (liveno gvožđe sa visokim sadržajem Ni)
	Hromni nerđajući čelik, 13%Cr (aktivan)
	Liveno gvožđe
	Čelik ili gvožđe
	2024 aluminijum (4,5Cu, 1,5Mg, 0,6Mn)
	Kadmijum
	Komercijalno čist aluminijum (1100)
	Cink
	Magnezijum i njegove legure

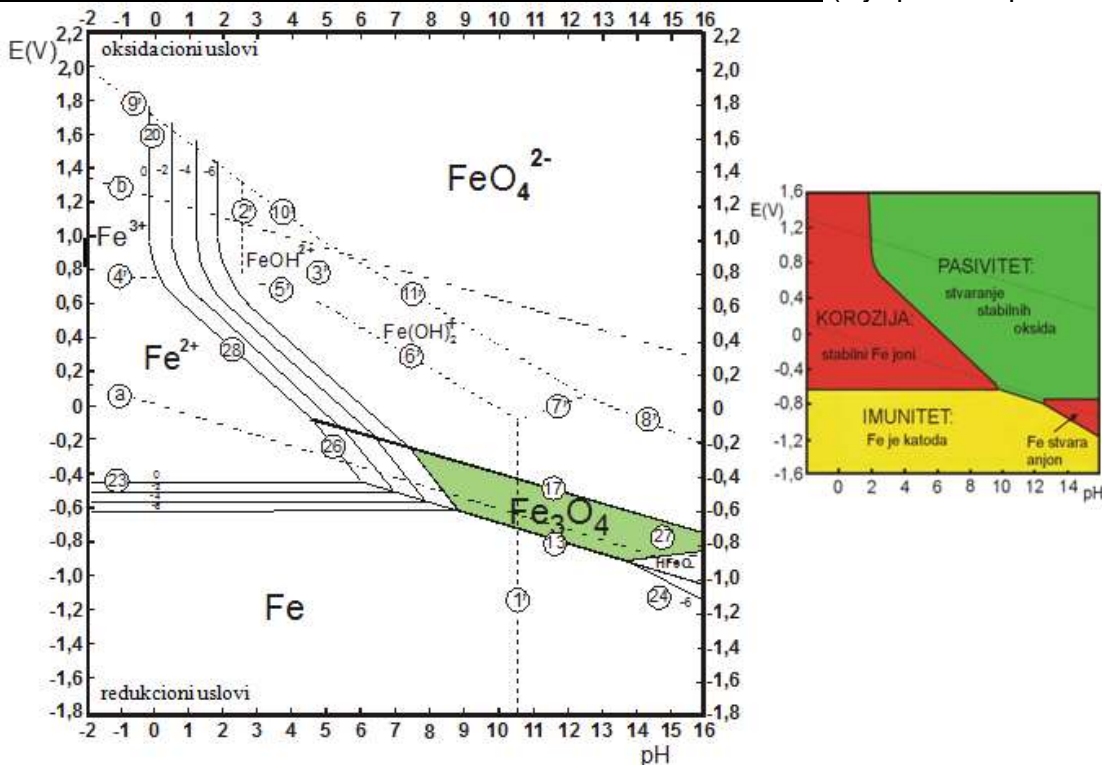
2.5 Purbeov (Pourbaix) dijagram.

Sa aspekta ponašanja metala u vodenoj sredini izrađeni su elektrohemijski ravnotežni dijagrami vodenih sistema za temperaturu od 25°C, u kojima su ravnotežni potencijali prikazani u funkciji pH vrednosti.

$$pH \approx -\log_{10} \frac{[H^+]}{1 \text{ mol/L}} \quad (5)$$

gde je: $[H^+]$ aktivnost H^+ jona, ili preciznije aktivnost jona $[H_3O^+]$, i predstavlja broj vodonikovih jona u jednom litru rastvora (ekvivalent vodonikovih jona izmerenih u jedinici molarnosti).

Poznavanje pH vrednosti sredine (kiselost ili baznost) nije dovoljno da bi se predvidelo u kom obliku će se naći elementarno železo u nedemineralizovanoj vodi (prirodna voda). U razmatranje se mora uzeti u obzir i podatak da li u vodi ima rastvorenih gasova (oksidaciona sredina) ili da li je zagađena organskim materijama (redukciona sredina). U tom slučaju se vrši korekcija dijagrama da bi se uvrstio redukcioni potencijal i pH sredine. Na slici 10. prikazan je ravnotežni dijagram **potencijal-pH** (E^0 -pH) za sistem Fe- H_2O , koji daje moguća stabilna stanja sistema i gde su jasno uočljive oblasti korozije, pasivizacije i imuniteta železa. Tačke na dijagramu definišu termodinamički najstabilnije stanje elementa za zadati potencijal i pH vrednost rastvora. U oblastima na Pourbaix dijagramu gde je neki **oksid termodinamički stabilan, ne mora da znači da je on ima i zaštitna svojstva** (nije pasivne prirode).



Slika 10. Purbeov dijagram za sistem Fe- H_2O

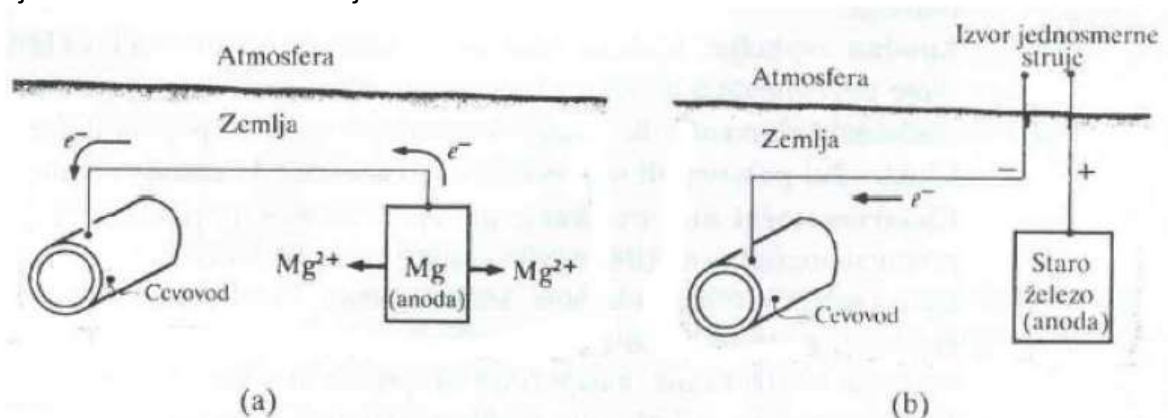
vertikalne linije razdvajaju oblasti koje su u stanju ravnoteže sa aspekta kiselosti (pH vrednosti); kose linije razdvajaju oblasti oksido-redukcionih ravnotežnih reakcija; horizontalne linije razdvajaju oblasti oksido-redukcionih ravnotežnih reakcija u kojima ne učestvuju H^+ i OH^- ; dijagonale granice razdvajaju oblasti oksido-redukcionih ravnotežnih reakcija u kojima učestvuju H^+ i OH^- ; isprekidane linije definišu oblasti stabilnosti u odnosu na oksido-redukционе procese u rastvoru.

2.6. Katodna i anodna 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, slika 11. Katodna zaštita se primenjuje za zaštitu podzemnih cevovoda i rezervoara, brodova, grejača vode itd, a izvodi se na dva načina:

- Protektornom 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, aluminijum ili magnezijum) koji imaju vrlo negativan električni potencijal.
- Katodnom zaštitom ili elektro zaštitom - koja koristi spoljni izvor jednosmerne struje pri čemu se negativni pol vezuje za metalnu konstrukciju (katoda), a pozitivan pol se vezuje za žrtvovanu anodu koja se vremenom troši.



Slika 11. Šematski prikaz katodne zaštite podzemnih cevovoda:

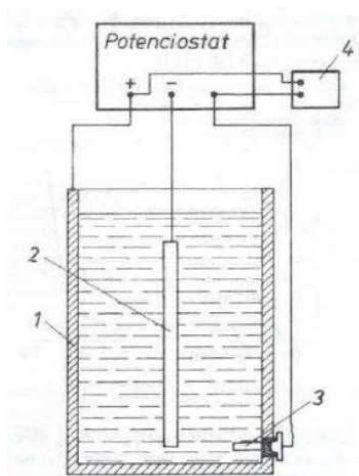
- a) Protektornom zaštitom sa anodom od magnezijuma
- b) Korišćenjem spoljnog izvora jednosmerne struje

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 jednosmerne 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 (Fe_3O_4 , MnO_2).

Na slici 12 prikazana je šema anodne zaštite na kojoj su označeni:

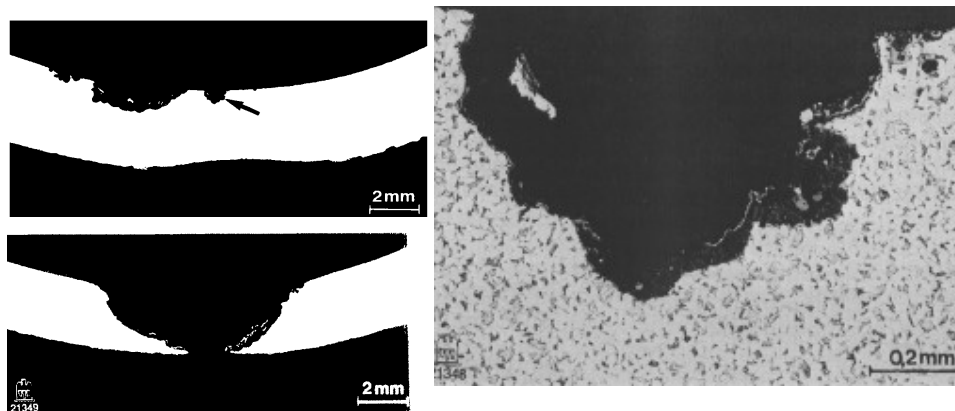
1. Oprema koja se štiti
2. Katoda
3. Referentna elektroda
4. Instrument za merenje potencija



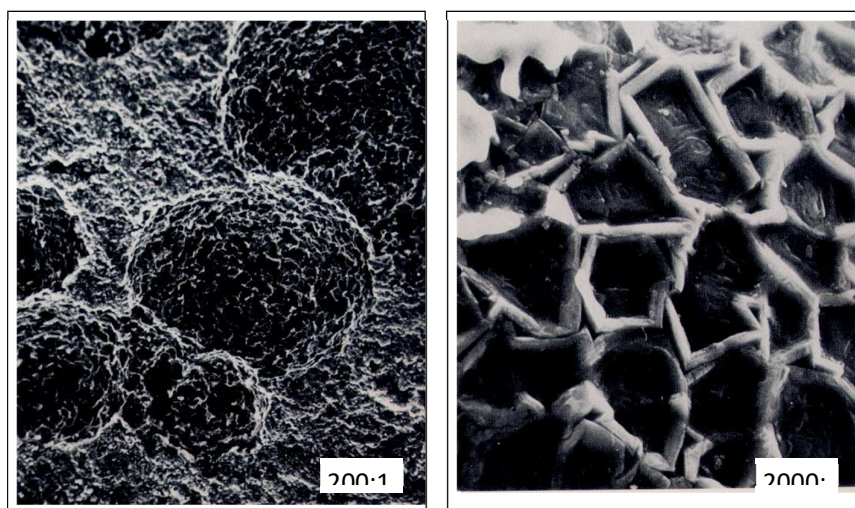
Slika 12. Šema anodne zaštite

koje prekrivaju

Za kiseoničnu koroziju može da se kaže da je najprisutniji vid razaranja metala; poprima ozbiljan karakter kada koncentracija kiseonika u vodi prelazi **10-20mg/kg**. Specijalan slučaj kiseonične korozije **korozija u zastoju**, slika 16, 16A, odnosno korozija koja se javlja u kontaktu metala sa vodom i sa vodenim rastvorima soli.



Slika 16. Izgled korozionih oštećenja cevi nastalih delovanjem zaustavne korozije (korozija u zastoju – kiseonična korozija)

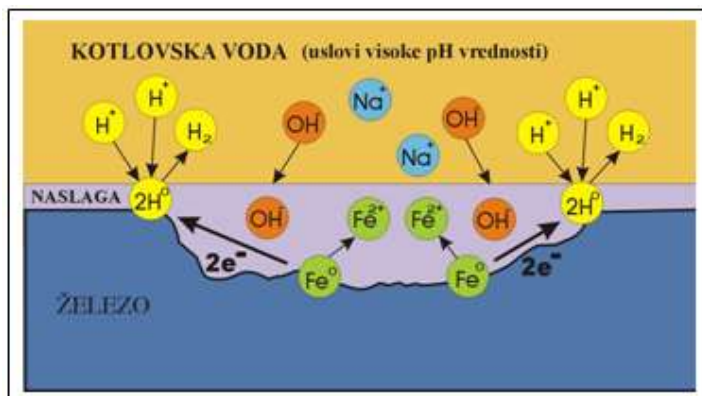


Sl.16A.a,b (SEM) Karakterističan izgled kiseonične korozije

3.2. Korozija u uslovima niskih ili visokih pH vrednosti vode

Kaustična korozija. U uslovima niskih ili visokih pH vrednosti vode, intenziviraju se procesi korozije metala. Za kaustičnu koroziju je karakteristično da se odvija pri visokim lokalnim vrednostima pH.

Kod kaustične korozije, hidroksilni joni se koncentrišu u talogu pri čemu se oslobađa gasoviti vodonik koji se meša sa elektrolitom (vodom) (slika 17). Ako se proces korozije ne zaustavi, debljina zida cevi se toliko smanjuje, da su stvoreni uslovi da lokalni naponi postanu veći od lokalne čvrstoće materijala, što se manifestuje razaranjem cevi, sl.18.



Slika 17. Mehanizam odvijanja kaustične korozije



Slika 18. Karakterističan izgled cevi napadnute kaustičnom korozijom, vidljiva su nepravilna udubljenja i beli talog soli

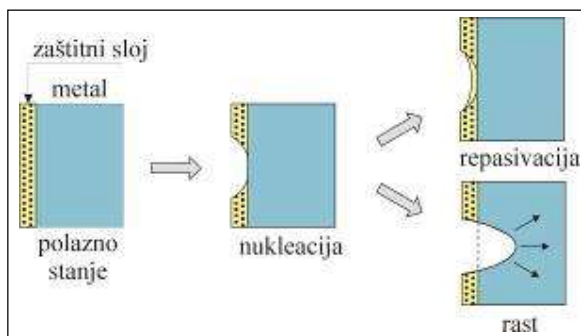
Kiselinska korozija se odvija pri niskim pH vrednostim. Na slici 19. prikazan je izgled korozionog oštećenja u kiselj sredini. Hemijsko čišćenje je proces kojim se uklanjaju naslage na metalnim površinama potapanjem/ispiranjem tečnostima sa niskim pH, čime se štite od korozije i bolje provode toplotu. Ukoliko nisu dobro određene koncentracije kiselina, kod hemijskog čišćenja je moguća pojava vrlo intenzivne kiselinske korozije.



Slika 19. Kiselinska korozija: a – makro izgled; b - oštećenje izazvano nepropisnim hemijskim čišćenjem uz pomoć kiselina

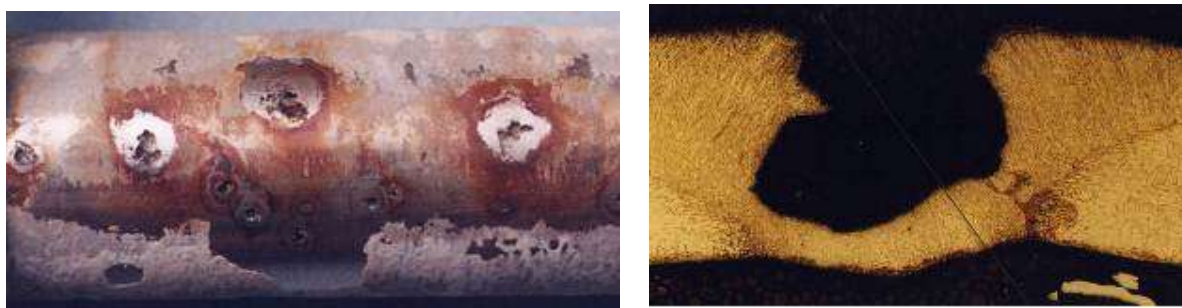
3.3. Piting (tačkasta) korozija

Piting korozija se definiše kao izrazito lokalizovan korozioni napad pri kome dolazi do stvaranja korozionih jamica (pitova). Tačkastoj (pitting) koroziji su podložne veoma male (ograničene) površine metala (ostatak površine je u stabilnom, pasivnom stanju), pri čemu dolazi do stvaranja oštećenja – tačkica, rupica, jamica, kratera (slika 20). Površina pitinga je anoda i razara se velikom brzinom na račun kontakta sa ostatkom površine koja se nalazi u pasivnom stanju – nepolarizovana katoda. Pošto je istovremeno postojanje pasivne katode i aktivne anode na površini jednog istog metala, bez ikakvih dopunskih uslova, nemoguće, takav sistem je elektrohemijski nestabilan.



Slika 20. Stadijumi razvoja procesa tačkaste korozije

Sa povećanjem temperature raste sklonost metala i legura prema obrazovanju pitova. Npr. do obrazovanja stabilnih pitova na nerđajućem čeliku neće doći ukoliko je temperatura niža od neke kritične vrednosti koja se naziva kritična temperatura pitinga. Kod piting korozije pojavi vidljivih jamica prethodi dug inicijalni period. Piting korozija se vizuelno uočava u drugom stadijumu i to u vidu oštro definisanih jamica. Međutim, na osnovu površinskog izgleda ne sme da se sudi o stepenu oštećenja, zato što podpovršinsko oštećenje može da bude veće, kao što je pokazano na slici 21.



Slika 21: Piting austenitnog čelika AISI 304 u uslovima povećanog sadržaja Cl jona

U slučaju zavarenih spojeva piting korozija se često obrazuju na mestima sa određenom mikrostrukturom, odnosno na mestima metalurške heterogenosti metala i njoj su posebno podložni zavareni spojevi nerđajućih čelika. U slučaju nerđajućih čelika obrazovanje pitova se odvija skoro isključivo u zonama neposredno oko MnS uključaka koji se formiraju u metal šavu tokom spajanja. Međutim, pitingu su podložne i hromom osiromašene oblasti koje nastaju kao posledica zagrevanja austenitnih čelika do temperature na kojoj se odvija senzitivizacija, kao i granice faza austenit-ferit kod višefaznih struktura. **Ovaj vid korozije se**

češće javlja ako se primenjuju dodatni materijali sa manjim sadržajem legirajućih elemenata u odnosu na osnovni metal.

Verovatnoća obrazovanja pitova u metalu šava je velika, zbog postojanja mikrosegregacija u dendritnoj strukturi, slike 22 i 23. Danas se proizvode dodatni materijali koji imaju veću otpornost prema piting koroziji nego osnovni metal. Generalno, kombinacijom niskog sadržaja ugljenika i odgovarajućeg sadržaja azota povećava se otpornost prema pitingu i naponskoj koroziji zavarenog spoja austenitnih čelika. Nizak sadržaj ugljenika obezbeđuje da ne dođe do senzitivizacije, dok dodatak azota usporava kinetiku termičkog taloženja koja je u vezi sa segregacijom faza bogatih hromom i molibdenom. Utvrđeno je da pri brzom hlađenju sa visokih temperatura može doći do formiranja taloga Cr_2N tipa u feritu što, takođe, smanjuje otpornost prema koroziji.

Takođe, piting korozija se može sprečiti ukoliko su u rastvoru prisutni joni tipa NO_3^- SO_4^{2-} itd., koji otežavaju adsorpciju Cl^- jona, ili ih istiskuju sa površine metala. Pri dovoljno visokoj koncentraciji ovih jona nerđajući čelik postaje potpuno otporan prema piting koroziji, tj. navedeni anjoni se ponašaju kao inhibitori piting korozije.



Slika 22: Za zavarivanje Cr-Ni čelika E postupkom upotrebljen je dodatni materijal koji ima manju korozionu postojanost



Slika 23: Austenitni čelik AISI 304 - Na mestu reza u agresivnoj sredini, korozija počinje na mestima linijskih uključaka

3.4. Naponska korozija

Naponska korozija je vid razaranja materijala u kojem se javljaju prsline usled zajedničkog delovanja korozije i deformacije metala zbog zaostalih napona ili pod dejstvom primenjenog napona, što predstavlja definiciju zasnovanu na ISO. Naponska korozija prouzrokuje značajan pad mehaničkih karakteristika metala uz vrlo mali maseni gubitak. Koroziono naponska prsline ne može uvek da se uoči pri kontroli stanja površine metala i može da bude "okidač" brzog mehaničkog loma ili razaranja komponenti i konstrukcija. Prsline i razaranja usled naponske korozije mogu da se jave samo ako su istovremeno ostvarena tri uslova:

- sredina, koja ima takve karakteristike, da kod konkretnog materijala pogoduje pojavi naponske korozije,
- materijal koji je "osetljiv" na pojavu naponske korozije,
- dovoljan zatezni napon;

Svaki od ovih uslova mora da se razmatra individualno i sa svim njegovim detaljima; npr. ako se razmatra materijal, kao potreban ali ne i dovoljan uslov, u odnosu na naponsku koroziju, on ne može da se posmatra samo sa aspekta hemijskog sastava već i sa aspekta mikrostrukture, koja je ostvarena konkretnim termičkim tretmanom.

Prisutne prsline slabe konstrukciju, smanjujući noseći poprečni presek komponente, pa su moguća iznenadna razaranja. **U zavisnosti od stepena i intenziteta sadejstva, brzina širenja prsline može da bude toliko velika da se proces razaranja, od trenutka pojave prsline, odvija u kratkom vremenskom intervalu (do nekoliko dana).** Koroziono naponska prsline se širi u velikom opsegu brzina: od 10^{-3} do 10 mm/h, u zavisnosti od kombinacije legure i radne sredine. Geometrija prsline je takva da ako poraste do određene dužine, može da dostigne kritičnu dužinu kada dolazi do prelaska od relativno sporog širenja, koje ima odlike naponske korozije, do širenja prsline velikom brzinom kao kod čisto mehaničkog razaranja.

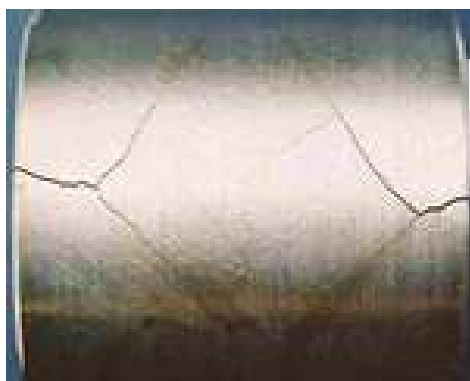
Prsline pri naponskoj koroziji može da se širi interkristalno i transkristalno i nastaje uglavnom kod austenitnih CrNi čelika u slabo kiselim rastvorima i u prisustvu hlorida, slike 24 i 25. Naponska korozija se najčešće javlja na: zavarenim spojevima (prelazna oblast /osnovni materijal, posebno u ZUT-u), cevnim lukovima (savijanje, slika 26), na mestima naglih prelaza dimenzija, itd. Naponska korozija sa transkristalnim širenjem prsline javlja se kod nelegiranih ili nisko legiranih čelika u rastvorima baza i nitrata.



Slika 24. Interkristalna prsline usled naponske korozije (x500 Inconel)



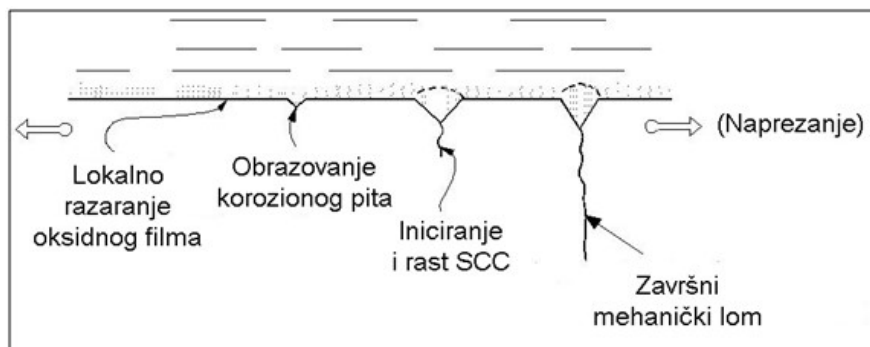
Slika 25. Naponska korozija u hloridnoj sredini austenitnog čelika 316, (x300)



Slika 26. Izgled naponske korozije izazvane zaostalim naponima usled savijanja lima (austenitno–feritni (dupleks) Cr-Ni čelik X2CrNiMoN 22-5-3 čelik)



Na slici 27 prikazan je način inicijacije korozijsko naponskog oštećenja i faze napredovanja naponske korozije.

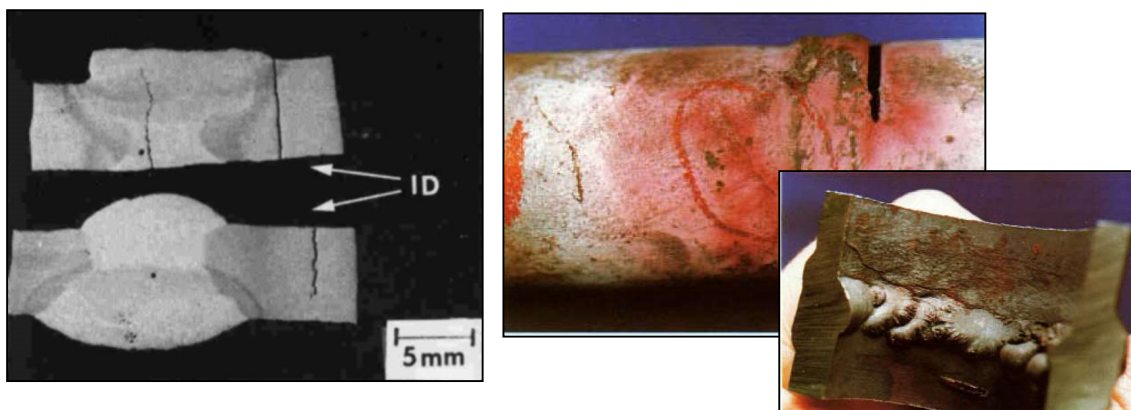


Slika 27. Faza napredovanja naponske korozije (SCC)

Zavareni spojevi, zbog svoje heterogene mikrostrukture, mogu da budu osetljivi prema naponskoj koroziji u specifičnoj korozionoj sredini, jer su često izloženi dejstvu zaostalih ili radnih napona, slika 28. Kao što je već rečeno, mehanizam nastanka naponske korozije može da bude anodno rastvaranje vrha prsline ili lokalna vodonična krtost. Kada se kao proizvod korozionih reakcija na vrhu prsline izdvaja vodonik, rast prsline se može odvijati procesom lokalne vodonične krtosti. Kod zavarenih spojeva do lokalne vodonične krtosti dolazi pri niskom unosu toplote u zavareni spoj, jer se pri tome formiraju strukture veće čvrstoće (npr. martenzitna struktura). Sredine koje izazivaju naponsku koroziju su obično vodeni rastvori. Poznato je da kod ugljeničnih i niskolegiranih čelika do naponske korozije dolazi u rastvorima koji sadrže nitrata, karbonate, hidrokside itd. U slučaju rastvora nitrata naponska korozija se može u znatnoj meri eliminisati uklanjanjem zaostalih unutrašnjih napona. U naftnoj i hemijskoj industriji često dolazi do lomova usled naponske korozije zavarenih spojeva niskougljeničnih čelika u prisustvu karbonata. Efikasan način sprečavanja loma je uklanjanje kiselih gasova (CO_2 i H_2S) iz radne sredine.

U slučaju ugljeničnih i Mn-ugljeničnih čelika najveći broj ispitivanja naponske korozije je izvršen u prisustvu H_2S . U nekim slučajevima otpornost prema naponskoj koroziji se povećava sa povećanjem čvrstoće, kada se naponska korozija odvija mehanizmom anodnog rastvaranja. Tada se može očekivati da su mikrostrukture manje čvrstoće, koje se obrazuju u ZUT-u, manje otporne prema naponskoj koroziji.

Kod nerđajućih čelika povećanje sadržaja ferita u metalu šava smanjuje sklonost prema naponskoj koroziji (približno 50 % ferita obezbeđuje optimalnu otpornost prema naponskoj koroziji). U slučaju odvijanja naponske korozije mehanizmom anodnog rastvaranja dolazi do grananja prsline i na površini loma su vidljivi produkti korozije.

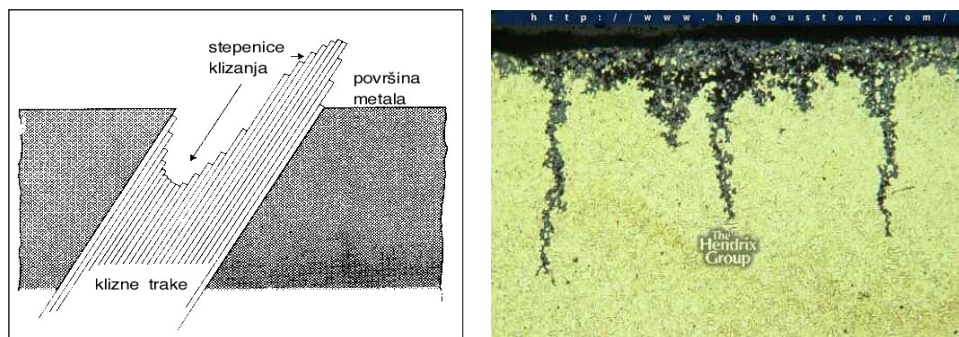


Slika 28. Naponska korozija zavarenih spojeva: levo- inicirana na mestu geometrijskih defekata; desno - inicirana na spoljašnjoj i unutrašnjoj površini u ZUT

3.5. Korozioni zamor

Korozioni zamor je rezultat kombinovanog delovanja promenljivih napona i korozionog okruženja. Veruje se da usled delovanja zamora dolazi do prekida zaštitnog pasivnog sloja usled čega se korozija intenzivira. Prisustvo korozionog okruženja eliminiše postojeću granicu "zamorne čvrstoće" čelika i kreira konačan radni vek nezavisno od napona. Koroziono okruženje utiče na povećanje brzine rasta prsline ili rast prsline pri nižim naponima nego u sredini koju čini suv vazduh. Čak i uslovi veoma slabe atmosferske korozije npr. kod konstrukcija izrađenih od aluminijuma dovode do smanjenja dinamičke čvrstoće na 25% od vrednosti na vazduhu. Nijedan metal, ako se nalazi u korozionom okruženju, nije imun od izvesnog smanjenja svoje otpornosti na delovanje promenljivih napona. Kontrola korozionog zamora može da izvede ili smanjenjem broja ciklusa ili kontrolom radne sredine.

Iskustva ukazuju da ne postoje metali/legure koji su potpuno otporni na korozioni zamor. Mehanizam iniciranja prsline prikazan je na slici 29. Na površini metala formiraju se stepenice klizanja. Na taj način se oštećuje zaštitni sloj čime započinje elektrohemijsko anodno rastvaranje metala koji je došao u dodir sa elektrolitom, što dovodi do pojave mikroprrsline.



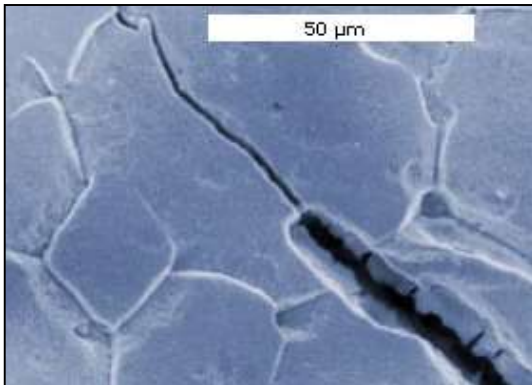
Slika 29. Šematski prikaz mehanizma obrazovanja stepenica klizanja na površini metala

Korozioni zamor se kod feritnih i ugljeničnih čelika javlja u vodenoj radnoj sredini pojavom interkristalnih prsline. Ovoj vrsti razaranja posebno su skloni visokolegirani čelici sa martenzitnom osnovom (13%Cr).

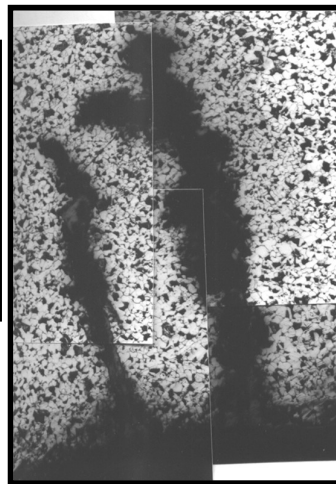
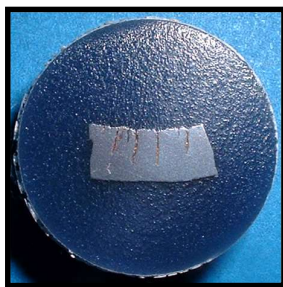
Najvažniji faktor za ocenu korozionog zamora je odnos intenziteta korozije i stepena deformacije usled dejstva promenljivog opterećenja/napona. Porast napona prouzrokuje smanjenje broja ciklusa do loma, a deluje obrnuto proporcionalno dejstvu korozionog ataka.

Na mikro nivou, ovo znači da korozija malim delom utiče na nastajanje prsline a većim delom ona nastaje usled mehaničkog opterećenja. Kada je opterećenje manjeg intenziteta, udeo mehaničkog širenja prsline, postaje srazmerno manji, dok efekat radne (korozione) sredine postaje značajan.

Broj ciklusa do loma pri korozionom zamoru zavisi od učestalosti odvijanja ciklusa. Za odvijanje je potrebno vreme, pa je uticaj efekta korozione sredine veći kada frekvencija ciklusa postaje niža, što ukazuje na to da korozioni zamor pokazuje svoj maksimalni efekat ako su i frekvencija i prisutno opterećenje niski. Na slici 30 prikazana je mikro i makro manifestacije korozionog zamora.



Slika 30. Primarna koroziono zamorna prslina koja je delimično proširena sekundarnom korozionom reakcijom



Slika 30A. Korozioni zamor: a – makro izgled poprečnog preseka; b – prslina



Slika 30B. Korozioni zamor: površina loma

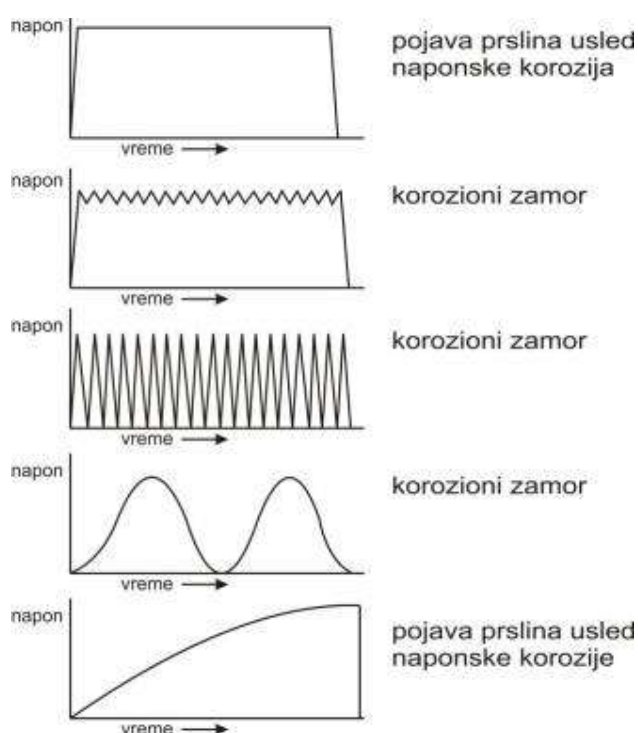
Ako se razmotre sve mogućnosti dejstva cikličnih opterećenja na mogućnost pojava prslina usled naponske korozije, može da se zaključi da je nemoguće postaviti tačne granice između pojave prslina usled naponske korozije ("statičko opterećenje") i usled korozionog zamora ("ciklično opterećenje"), slika 31. Prelazi između dva područja (mala brzina deformisanja) mogu da budu najštetniji oblici opterećenja koja se javljaju u stvarnosti tokom rada. Poseban doprinos ubrzanom širenju koroziono zamornog oštećenju daje „aktivna“ sredina, kao što je sredina sa rastvorenim kiseonikom, slika 32.

Korozioni zamor se najčešće javlja u zoni zavarenog spoja. Koroziona sredina znatno olakšava obrazovanje i rast zamorne prslina, a faktori koji utiču na brzinu rasta koroziono zamorne prslina su mehanički, metalurški i elektrohemijski. Od mehaničkih faktora najvažniji su oblast intenziteta napona, frekvencija i odnos napona. Na primer, korozioni zamor se odvija jedino pri niskim frekvencijama, za razliku od zamora u inertoj sredini, koji se odvija i pri niskim i pri visokim frekvencijama. Ovo je posledica relativno sporog odvijanja korozionih reakcija, ili difuzije vodonika do mesta loma.

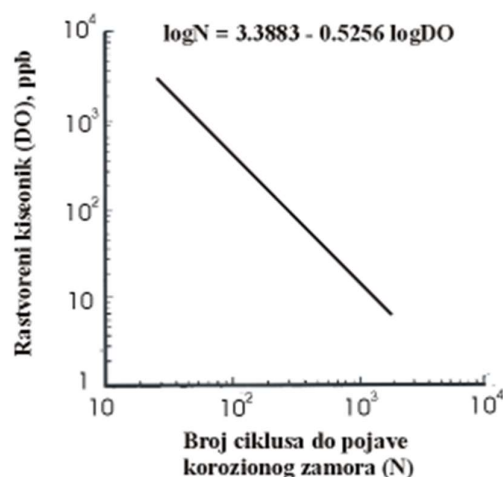
Od metalurških faktora najbitniji su sastav i struktura legure, nastala termičkom, mehaničkom ili termomehaničkom obradom. Od elektrohemijskih faktora najveći značaj imaju sastav i koncentracija korozione sredine, kao i elektrodni potencijal metala ili legure i pH vrednost korozione sredine.

Prisustvo fizičkih defekata u zavarenom spoju kod ugljeničnih i niskolegiranih čelika, kao i prisustvo zaostalih zateznih napona posle zavarivanja, znatno smanjuju otpornost prema korozionom zamoru. Oblik vara, kao i njegova geometrija, imaju takođe veliki uticaj. Efikasan način sprečavanja korozionog zamora zavarenih spojeva je uklanjanje zaostalih zateznih napona i njihova zamena naprezanjima na pritisak, npr. sačmarenjem.

Zajednička osobina procesa **naponske korozije i korozionog zamora** je subkritični rast prsline, do veličine pri kojoj nastaje brzi, iznenadni lom. Druga zajednička osobina je da se svi pomenuti procesi odvijaju mehanizmima koji su lokalizovani u oblasti vrha prsline. Takvi procesi su često glavni uzrok eksploatacionih lomova.



Slika 31. Oblici opterećenja



Slika 32. Zavisnost broja ciklusa do pojave prve prsline korozionog zamora od sadržaja kiseonika rastvorenog u vodi

3.6. Vodonična oštećenja

Vodonično oštećenje predstavlja opšti pojam koji podrazumeva mehanička oštećenja metala izazvana prisustvom vodonika, uz istovremeno dejstvo zaostalih ili zateznih radnih napona. Ovakva definicija, neminovno nameće poređenje sa naponskom korozijom sa kojom, pri nižim i srednjim vrednostima radnih temperatura, vodonična oštećenja imaju dosta sličnosti. Generalno, vodonična oštećenja izazivaju pad plastičnosti metala zbog apsorpcije vodonika, a ovom mehanizmu posebno su podložni čelici povišene čvrstoće ($R_m > 1240 \text{ MPa}$).

Mogući izvori vodonika su:

- Dobijanje metala - Topljenje
- Fabrikacija - zavarivanje / elektropoliranje
- Eksploatacija u sredini bogatoj vodonikom - kiseli gasovi
- Eksploatacija u uslovima korozije koja kao produkt ima izdvajanje vodonika

Velike količine atomarnog vodonika mogu da se dobiju u eksploataciji kao rezultat korozionih procesa u sistemu železo-voda u procesu katalitičke disocijacije vode.

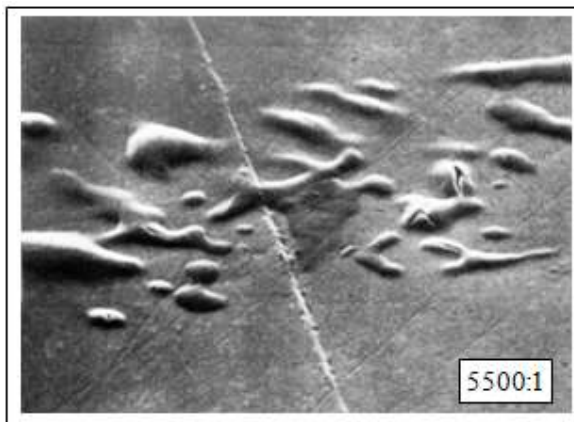
Takođe, jedan od značajnih izvora vodonika je proces zavarivanja, tokom koga u metal šav može da bude uneta znatna količina vodonika, posebno pri reparaturnom zavarivanju, a izvor vodonika je vlažna atmosfera.

Vodonik difunduje u čelik u uslovima kada je koncentracija disosovanog vodonika u spoljašnjoj sredini, veća od ravnotežne koncentracije vodonika rastvorenog u kristalnoj rešetki metala. Kroz kristalnu rešetku može da difunduje samo atomarni (nascentni) ili jonizovani vodonik. Molekularni vodonik ne može da difunduje bez prethodne disocijacije.

Iako se u literaturi često navode obimnije i unekoliko različite podele koje uključuju i specifične tipove oštećenja usko vezane za pojedine grupe legura, vodonična oštećenja čelika se mogu podeliti na dve osnovne grupe:

- Vodonični plikovi (blisteri)
- Vodonična korozija (vodonična krtost, razugljeničenje)

Vodonični blisteri (plikovi) se najčešće javljaju na delovima postrojenja petrohemijske industrije, obično kod rezervoara. Nastaju usled penetracija vodonikovih atoma u metal i njihove rekombinacije do molekularnog vodonika koji se izdvaja po granicama zrna (slika 33) Parcijalni pritisak molekularnog vodonika je veoma visok, i dovoljan da izazove deformaciju zida rezervoara/cevi metala u obliku pojave lokalizovanog plika (blistera).



Slika 33. Vodonični plikovi na površini austenitnog čelika; Karakterističan "prozorski" lom

Vodonična korozija, obuhvata pojavu: vodonične krtosti, razugljeničenja površinskih slojeva i opšteg vodoničnog ataka. Sva tri tipa pojava/oštećenja se mogu podvesti pod jedno zajedničko ime: vodonična korozija, zato što se mogu javiti u kombinovanom ili pojedinačnom obliku na jednom istom postrojenju. Važno je naglasiti da je proces razvoja vodoničnog napada vrlo intenzivan i da u veoma kratkom roku (npr. 24h) može da dovede do pucanja.

Vodonična krtost je izazvana difuzijom atomarnog ili jonizovanog vodonika u metal, što za posledicu ima smanjenje plastičnosti, odnosno povećanje krtosti materijala. Vodonična krtost čelika može da se odstrani i da se povrate svojstva plastičnosti procesom žarenja uz uslov da je sadržaj vodonika u čeliku mali ($< 10 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Razugljeničenje predstavlja još jednu posledicu apsorpcije i difuzije vodonika u metal. Pri ovom procesu atomi vodonika stupaju u reakciju sa karbidom železa (Fe_3C), pri čemu nastaje gasoviti metan CH_4 . Razugljeničenje je praćeno uklanjanjem ugljenika iz sloja koji se nalazi neposredno uz reakcionu zonu.

Prisustvo stabilnih karbida kod čelika, legiranih pre svega hromom i molibdenom, smanjuje intenzitet razugljeničenja u odnosu na ugljenične čelike. Veliki i slabo pokretljivi molekuli metana, izdvojeni po granicama zrna, vrše pritisak na granice zrna usled čega dolazi do pojave interkristalnih mikro i makroprslina, slika 54. Karakter loma može biti transkristalan i kombinovan.

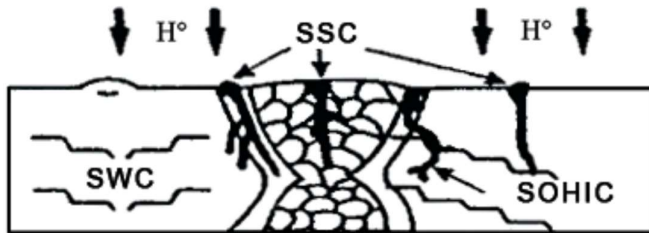
Kod zavarenih spojeva vodonična krtost je posledica kombinovanog dejstva vodonika i zaostalih, ili spoljašnjih, zateznih napona. Vodonična krtost se manifestuje na različite načine: obrazovanje i rast prslina, obrazovanje blistera, formiranje hidrida, smanjenje duktilnosti.

Tipična prslina izazvana vodonikom raste jedno do dva zrna u zonu uticaja toplote. Do pojave vodonične krtosti u zavarenim spojevima često dolazi tokom eksploatacije. Vodonik koji difunduje u metal i izaziva vodoničnu krtost, često nastaje kao produkt korozionih reakcija, a može nastati i pri različitim postupcima obrade metala (nanošenje elektrolitičkih prevlaka, dekapiranje itd.). Isto tako, sumpor prisutan u čeliku ili u korozionoj sredini (npr. kao H_2S), olakšava ulazak vodonika u metal, na taj način što usporava rekombinaciju atomskog u molekulski vodonik, ostavljajući dovoljno vremena atomarnom vodoniku da difunduje u metal. Vodonik ima veću rastvorljivost u rastopljenom metalu šava nego u čvrstom metalu, tako da se, tako da se u toku očvršćavanja postiže se zasićenje metala šava vodonikom. Jedan deo vodonika odlazi u okolnu atmosferu, dok se znatna količina vodonika transportuje difuzijom u zonu uticaja toplote (ZUT). Pošto fuzionna zona ima najveću brzinu hlađenja kod nekih metala može dovesti do pojave mikrostrukture osetljivih prema lomu (npr. martenzit). Kombinacija visokog sadržaja vodonika i krte mikrostrukture može da bude uzrok nastajanja prslina, koje se karakterišu relativno sporim rastom. Na slici 3.34 prikazani su različiti tipovi vodonične krtosti u zavarenom spoju.

Mikrostrukturna stanja čelika imaju značajan uticaj na otpornost prema vodoničnoj krtosti, posebno kada je u pitanju neotpušteni martenzit koji je najosetljiviji prema vodoničnoj krtosti. Lamelarne karbidne strukture su takođe osetljive, dok su sferoidne strukture znatno otpornije, tako da su kaljeni i otpušteni čelici otporniji prema vodoničnoj krtosti u odnosu na normalizovane čelike.

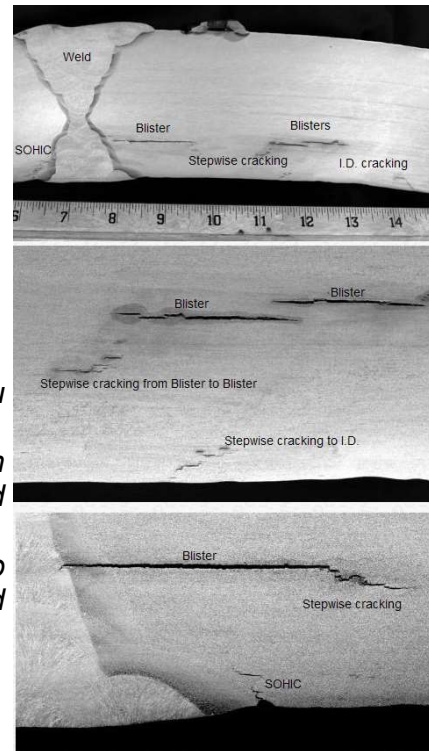
Hladne prsline su takođe posledica apsorpcije vodonika od strane rastopljenog metala u toku zavarivanja i predstavljaju vid vodonične krtosti. Izvori vodonika mogu biti prisutna vlaga ili organska jedinjenja na površini spoja, vlaga prisutna u elektrodama ili oblogama elektroda ili visoka vlažnost okoline. Pri brzom hlađenju zavarenog spoja, vodonik zaostao u metalu šava prouzrokuje formiranje unutrašnjih prslina ili drugih oštećenja. Pored toga, ZUT može da sadrži martenzitnu fazu koja postaje dodatno krta u prisustvu vodonika. Ovakvom vidu loma skloni su ugljenični čelici koji sadrže 0,25 do 0,35 % C, neki niskolegirani čelici, kao i martenzitni ili taložno ojačani nerđajući čelici.

Metali i legure sa površinski centriranom kubnom rešetkom su otporniji prema vodoničnoj krтости nego metali i legure sa zapreminski centriranom kubnom rešetkom, međutim, hladna deformacija povećava osetljivost obe ove strukture prema vodoničnoj krтости. Metali i legure koji lako formiraju hidride takođe, postaju krti u prisustvu vodonika.

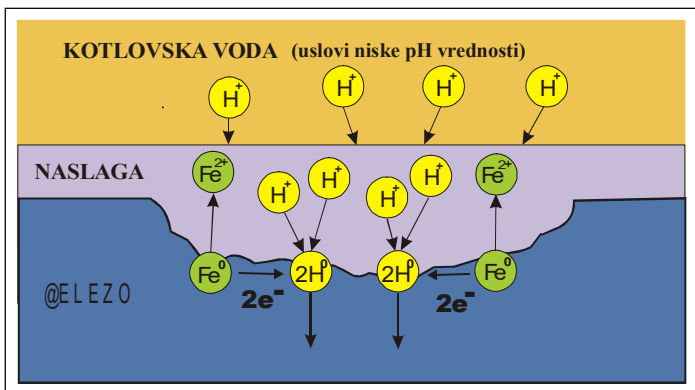


Slika 3.34: Tipovi vodonične krтости u zavarenom spoju (specifični za petrohemijsku industriju):

- a) OM – stepenasti lom izazvan vodonikom njegovom akumulacijom po greškama u strukturi (Hydrogen induced cracking - stepwise HIC-SWC),
- b) ZUT – sulfidna naponska korozija SSC i jedan tip napenskog loma izazvan vodonikom, – (stress oriented hydrogen induced cracking – SOHIC);
- c) metal šava – sulfidna naponska korozija (SSC).



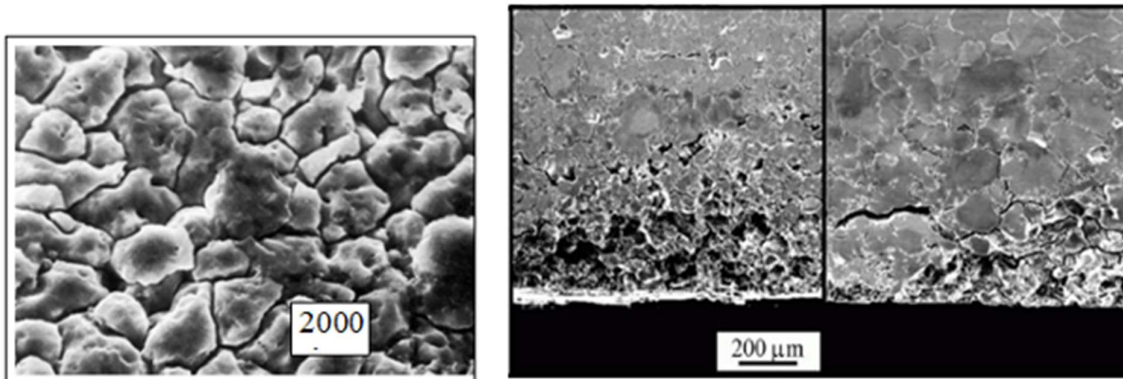
Slika 3.34A. Karakterističan "prozorski" tip vodoničnog korozionog cevi



Slika 3.34B. Šematski prikaz korozionih procesa pod naslagama u kiselim uslovima – izvor vodonika

3.7. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je vrsta selektivne korozije, zato što prevashodno dolazi do rastvaranja samo jedne oblasti, granica zrna. Ovoj vrsti korozije, slika 35, u većem ili manjem stepenu mogu da budu **podložni koroziono postojeći čelici svih strukturnih klasa – feritni, martenzitni, austenitno-feritni i austenitni**. Uslovi koji dovode do pojave interkristalne korozije u čelicima različitih strukturnih klasa su različiti, ali **je pojavni oblik interkristalne korozije za sve klase praktično isti – dolazi do selektivnog rastvaranja granica zrna metala**. Pri tome nema vidljivih promena spoljašnjeg izgleda metala, međutim, pri napredovanju interkristalne korozije **metal postaje krt**, pa relativno lako može da dođe do razaranja i pri neznatnim statičkim, a posebno dinamičkim opterećenjima.

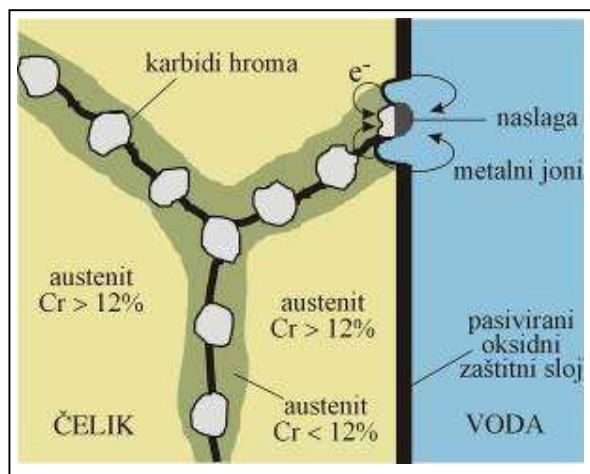


Slika 35. levo - Interkristalna korozija nerđajućeg čelika u vodenom mediju sa povećanim sadržajem fluorida; desno - dekohezija granica zrna zbog interkristalne korozije

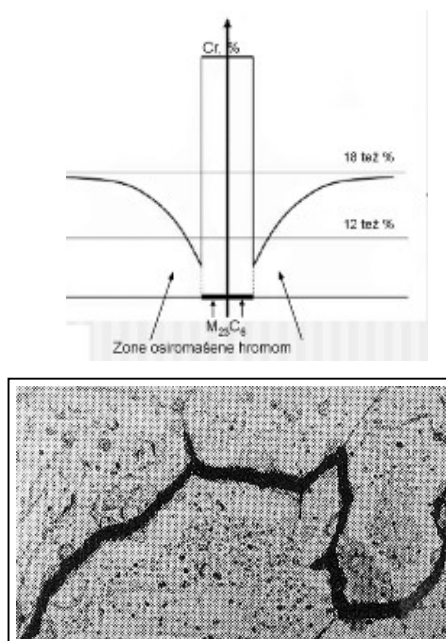
Sklonost čelika i metalnih materijala ka interkristalnoj koroziji je pre svega uslovljena elektrohemijском nehomogenošću strukture – granice zrna ili pogranične oblasti su elektronegativnije u poređenju sa samim zrnom.

Povoljni uslovi za pojavu interkristalne korozije se stvaraju pojavom **interkristalne likvacije pri kristalizaciji**, a najčešće su posledica izdvajanja novih faza po granicama zrna tokom termičke obrade i drugih vidova zagrevanja metala, kao što je npr. zavarivanje. Intenzivan razvoj interkristalne korozije zavisi kako od sastava i prethodne termičke obrade legure, tako i od korozione sredine i po pravilu ima elektrohemijski mehanizam.

Visokolegirani nerđajući čelici su osetljivi na interkristalnu koroziju, koja je posebno zastupljena kod nerđajućih čelika na bazi hroma, bez obzira na njegovo povoljno dejstvo na povećanje otpornosti na koroziju ($> 12\%$ Cr), jer se površina ovih čelika prevlači pasivizirajućim filmom Cr_2O_3 . Međutim, tokom neodgovarajuće termičke obrade ovih čelika ili njihove eksploatacije u nedozvoljenom temperatursko-vremenskom intervalu, dolazi do migracije atoma hroma iz pograničnih oblasti u granice zrna gde se izdvajaju u vidu karbida Cr_{23}C_6 . Usled osiromašjenja pograničnih oblasti na hromu ($\ll 12\%$ Cr) one više nisu zaštićene pasivnim, oksidnim filmom, postaju anodne u odnosu na unutrašnjost zrna i sklone ka interkristalnoj koroziji. Sklonost nerđajućih čelika ka interkristalnoj koroziji, odnosno njihova osetljivost na lokalnu promenu u sadržaju hroma koja se odvija u određenom temperaturskom intervalu je poznata kao **senzitivizacija**. Pojava senzitivizacije je česta posledica zavarivanja, slika 36. i slika 37.



Slika 36. Šematski prikaz procesa senzitivizacije



Slika 37. Interkristalna prslina nastala procesom senzitivizacije visokolegiranog nerđajućeg čelika kao dodatnog materijala jednog zavarenog spoja

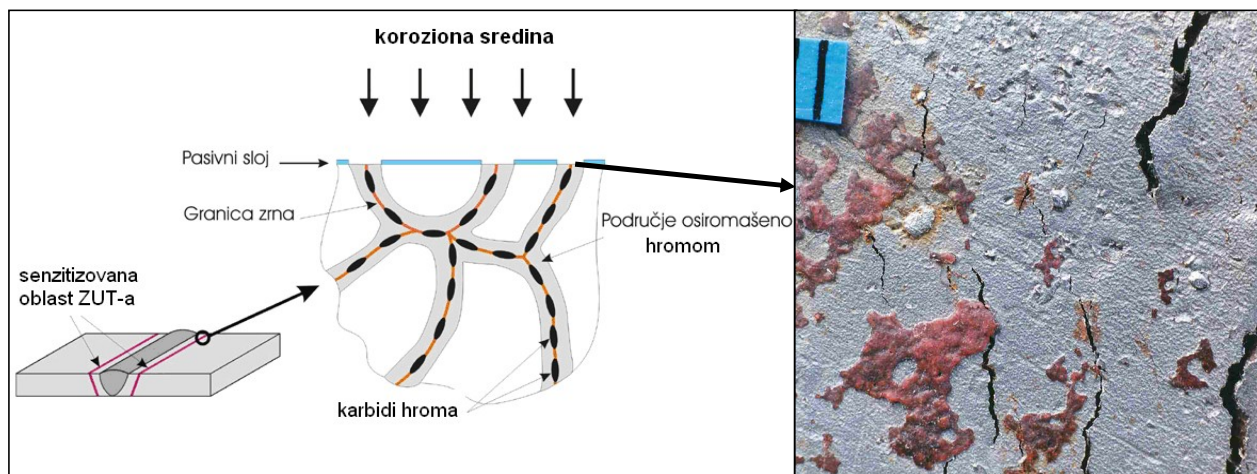
Interkristalna korozija je vid lokalne korozije koji se manifestuje rastvaranjem oblasti granica zrna. Nepravilna termička obrada nekih aluminijumskih legura ili austenitnih i feritnih nerđajućih čelika izaziva izdvajanje sekundarnih faza u oblasti granica zrna i brzu interkristalnu koroziju. Pri laganom hlađenju ili zagrevanju austenitnih čelika, u temperaturnom intervalu od 820°C do 420 °C, izdvajaju se karbidi hroma po granicama zrna, što izaziva osiromašenje u hromu graničnih oblasti zrna. *Ako sadržaj hroma opadne ispod 12%, što je neophodno za održavanje zaštitnog pasivnog filma, oblast postaje senzitivizovana i podložna interkristalnoj koroziji.* Granične oblasti, siromašne hromom, imaju veću brzinu rastvaranja u odnosu na ostale oblasti zrna.

Senzitivizacija je veoma česta pojava kod zavarenih spojeva, javlja se u vidu fenomena slabljenja zavarenog spoja u zoni uticaja toplote, (*weld decay*) gde dolazi do interkristalne korozije u zoni koja je paralelna metalu šava na izvesnom udaljenju od njega. Usled taloženja karbida u granicama zrna, ZUT postaje osetljiv, pa dolazi do njegovog razaranja usled delovanja lokalne interkristalne korozije, slika 38.

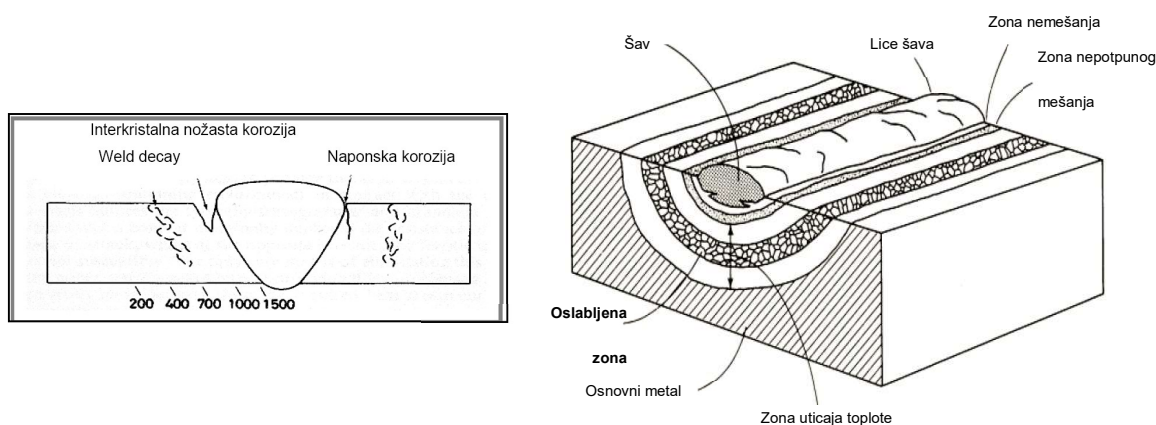
Do senzitivizacije ZUT-a najčešće dolazi tokom zavarivanja, ili prilikom žarenja u cilju uklanjanja zaostalih napona. Žarenjem na temperaturi na kojoj su karbidi hroma potpuno rastvoreni, uz brzo hlađenje kroz kritični interval temperatura, može da se smanji osetljivost austenitnih čelika prema ovom vidu interkristalne korozije. Senzitivizacija se može izbeći i smanjenjem sadržaja ugljenika u čeliku (obično ispod 0,03% C), kao i dodavanjem elemenata koji grade stabilnije karbide od hroma. To su obično titan ili niobijum.

Stabilizovani nerđajući čelici (sa dodatkom Ti ili Nb) mogu postati skloni lokalizovanom obliku interkristalne korozije sa izrazito ostrim prslinama, poznatom kao „knife-line attack”, koje se obrazuju u mikrostrukturi ZUT-a neposredno uz metal šavu. Knife-line attack se javlja neposredno uz zavareni spoj, a *weld decay* na većem rastojanju u odnosu na metal šavu, slika 39.

Generalno, ukoliko je čelik sklon interkristalnoj koroziji, on je sklon i naponskoj koroziji.



Slika 38. Senzitivizacija zavarenog spoja - rastvaranje u oblastima granica zrna



Slika 39. Senzitivizacija zavarenog spoja - rastvaranje u oblastima granica zrna

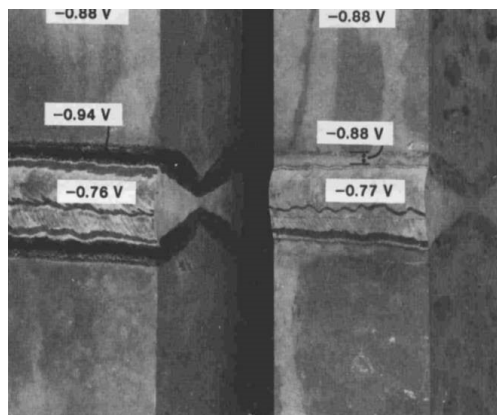
3.8. Galvanska korozija

Galvanska (kontaktna ili bimetalna) korozija se javlja pri kontaktu dva ili više metala različitog elektrodnog potencijala u prisustvu elektrolita. Ulogu elektrolita mogu da igraju i slojevi atmosferske vlage, kao i naslage prisutne na površini metala. Veliki uticaj na odvijanje korozionih procesa ima **provodljivost elektrolita**, a galvanska korozija je intenzivnija ukoliko je provodljivost veća. Pri maloj provodljivosti elektrolita, korozija je ograničena na oblasti metala koje su u kontaktu, dok je pri većoj provodljivosti galvanska korozija moguća i na većim rastojanjima između različitih metala.

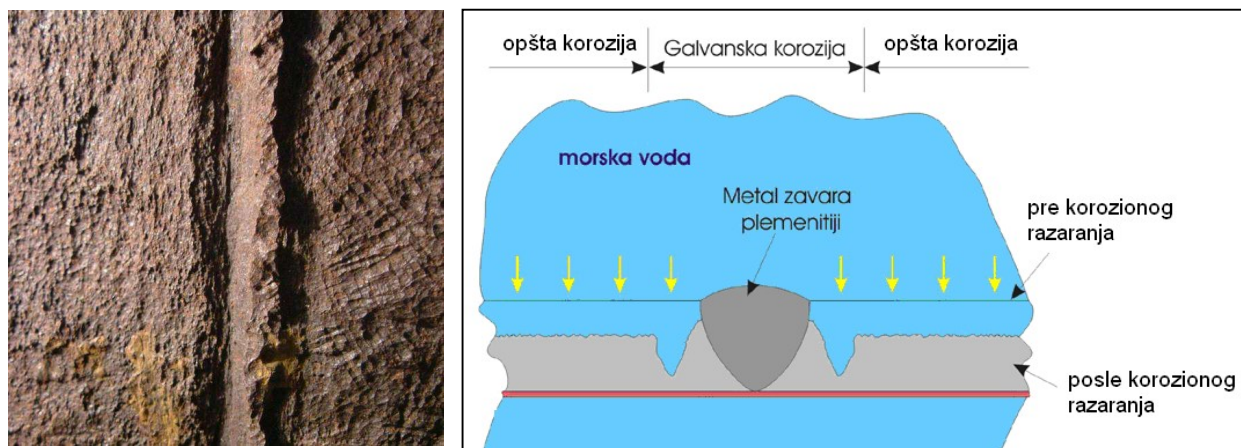
Sa aspekta metala, ukoliko je **razlika potencijala između metala u kontaktu** veća, galvanska korozija je intenzivnija. Takođe, kod galvanske korozije je od velikog značaja odnos anodnih i katodnih površina. Ukoliko je manja površina metala koji se ponaša anodno u odnosu na površinu metala koji se ponaša katodno, utoliko je korozija anodnog metala intenzivnija. Ponašanje različitih metala u kontaktu, u određenoj korozionoј sredini, može se predvideti na osnovu galvanskog niza. **Zavareni spoj se ponaša anodno u odnosu na osnovni metal i postaje koroziono aktivan.**

Galvanska korozija se često javlja kod zavarenih spojeva kada je sastav dodatnog metala različit od sastava osnovnog metala, pa neke oblasti u zavarenom spoju postaju anodne usled razlike elektrohemijskih potencijala, slike 40 i 41. Postoje i mnoge druge

kombinacije osnovni metal/zavareni spoj kod kojih dolazi do galvanske korozije. Često se za reparaturno zavarivanje elemenata od niskolegiranih čelika visoke čvrstoće (HSLA steels) koristi dodatni materijal od austenitnog nerđajućeg čelika. Ovaj postupak dovodi u kontakt nerđajući čelik, koji se ponaša katodno, sa HSLA čelikom. Takođe, razlika u temperaturnim koeficijentima širenja ferita i austenita izaziva značajne unutrašnje napone u zavarenom spoju, koja doprinose nastajanju prslina.



Slika 3.40. Razlika elektrohemijskih potencijala osnovnog materijala, ZUT-a i metal šava

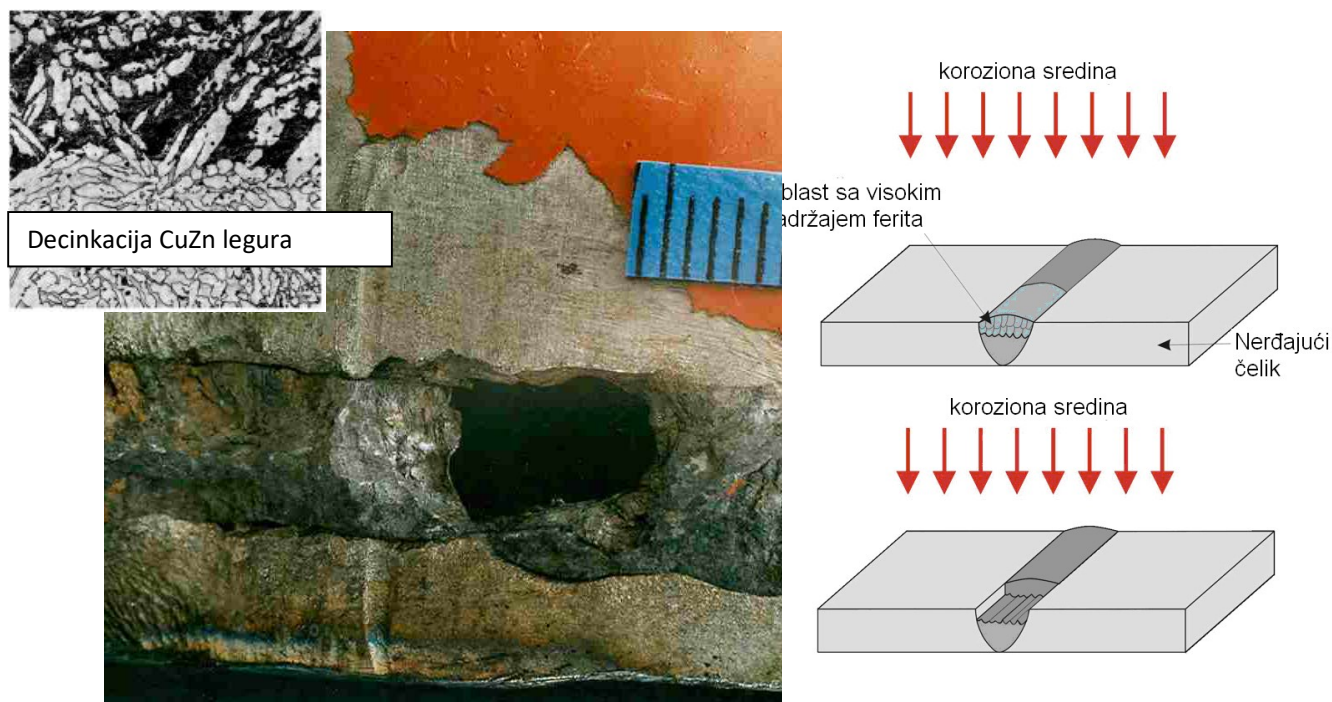


Slika 3.41: Galvanska korozija ZS: posledica razlike potencijala – MŠ plemenitiji

3.9. Selektivna korozija

Selektivna korozija predstavlja vid korozije pri kome dolazi do selektivnog rastvaranja manje plemenite komponente legure, slika 42. Na primer kod mesinga dolazi do decinkacije, odnosno do selektivnog rastvaranja Zn, pri čemu čemu ostaje porozna, mehanički slaba matrica od Cu. Moguće je da prilikom decinkacije da dođe i do istovremenog rastvaranja Cu i Zn, uz naknadno taloženje Cu. Selektivna korozija se javlja i kod drugih legura, npr. grafitizacija kod livenog gvožđa, osiromašenje na Al kod Al-bronzi, ili osiromašenje na Ni kod Cu-Ni legura, kod austenitnih dvofaznih legura, odnosno u svim sistemima gde je jedna faza plemenitija od druge. S obzirom na prirodu navedenih metala, u istim uslovima se javlja i selektivna korozija njihovih zavarenih spojeva.

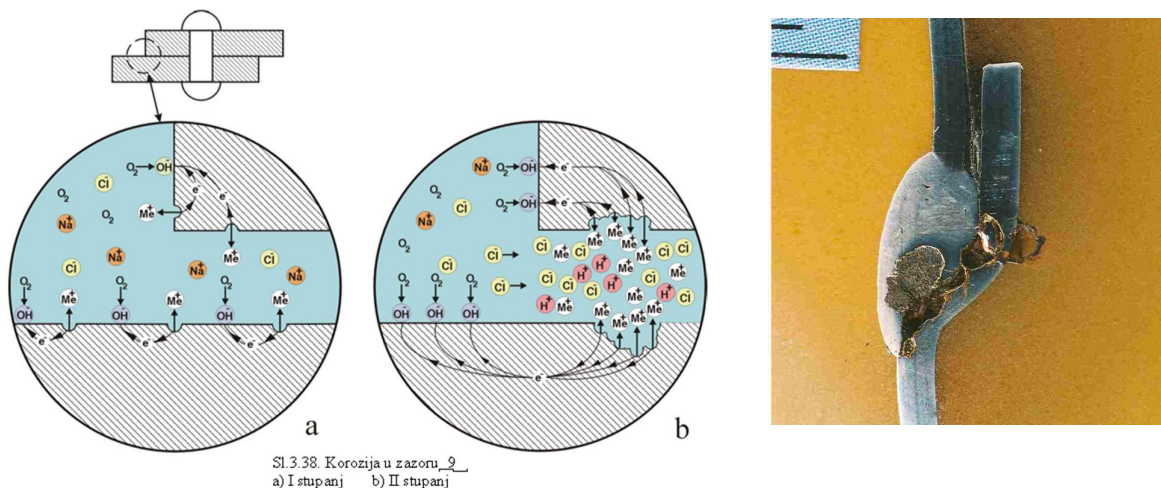
Po svom prostiranju selektivna korozija može da se odvija rastvaranjem metala u slojevima, ili lokalno, u vidu jamica, odnosno čepova.



Slika 42. Selektivna korozija ZS nerđajućeg čelika u oblasti velike količine ferita – ferit je anoda; u uglu selektivna korozija mesinga

3.10 Korozija u zazorima

Tokom eksploatacije metalnih konstrukcija, uključujući i konstrukcije od čelika, može da dođe do pojave selektivne korozije koja podrazumeva intenzivno razaranje u zazorima. Zazori su u konstrukcijama neizbežni, nastaju pri spajanju različitih delova koji mogu da budu od istog ili različitog metala, slika 43. Najveću osetljivost ka pojavi korozije u zazorima imaju pasivni metali (koroziono postojane legure, Al-legure), jer u zazorima dolazi do njihove depasivizacije. Karakteristika korozionih procesa u zazorima je sniženje koncentracije oksidansa (kiseonika i dr.) u poređenju sa njegovom koncentracijom u rastvoru i sporo odstranjivanje produkata korozione reakcije iz zazora. Lokalna gustina struje rastvorenog metala u zazoru je jako visoka, jer je preostala površina van zazora znatno veća. Ovakvim mehanizmom se objašnjava lokalno nagrivanje metala u zazorima i odsustvo nagrivanja ili slabo nagrivanje ostale površine metala.



Slika 43: Korozija u zazoru a) izazvana lošim konstruktivnim rešenjem b)

Za razvoj korozije u zazorima, koja je u najvećem stepenu određena difuzionim procesima, važan činioc predstavlja širina zazora. Najveći stepen korozije metala utvrđen je ne pri najmanjoj širini zazora ($< 0,05$ mm), kada je dolazak oksidacionih sredstava jako otežan, već pri zazorima srednje širine ($0,05 - 0,5$ mm). Ukoliko je širina zazora manja, narušavanje pasivnog sloja utoliko se odvija na većoj površini narušava pasivnost, pa korozija postaje ravnomerna. U zazorima srednje veličine, koncentracija oksidacionog sredstva se u manjoj meri snižava, pasivnost se lokalno narušava, a korozija postaje mestimična, šireći se u dubinu. Tako npr. pri ispitivanju nerđajućeg, čelika sa 13% Cr u morskoj vodi u prisustvu zazora veličine 0,05 i 0,1 mm, korozija u zazorima se pojavila već posle tri, odnosno šest meseci. Kada je veličina zazora povećana na 0,5, odnosno 1 mm, korozija u zazorima nije otkrivena.

Fizički i mehanički defekti u zavarenom spoju kod ugljeničnih i niskolegiranih čelika, kao što su mikroprrsline, tople i hladne prsline, zazor nastali nepotpunim provarom, ili mesta prekrivena troskom, su mesta na kojima može doći do zadržavanja elektrolita, slika 44. Ta mesta su pogodna za odvijanje korozije u zazorima, naročito u sredinama koje sadrže hloridne jone. Nerđajući čelici sa većim sadržajem hroma, a posebno molibdena, znatno su otporniji prema ovom tipu korozije.



Slika 44. Piting i korozija u zazorima u zavarenom spoju nerđajućeg celika 316, u toploj vodi (90°C , $\text{pH}=7,2$, 30 ppm Cl^-)

3.11. Kavitaciona korozija

Pod kavitacijom se podrazumeva stvaranje udubljenja prevashodno u površinskim slojevima metala. Nastajanje udubljenja pri istovremenom delovanju korozione sredine, proticanja radnog fluida i relativnog kretanja (obrtanja) metalnog dela naziva se kavitaciona korozija.

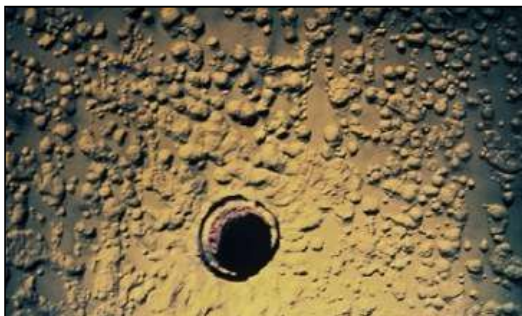
Uz površinski sloj metala pod određenim hidrodinamičkim uslovima može da dođe do ključanja fluida i stvaranja mehurova gasne faze. Implozijom ovih mehurova dolazi do pojave intenzivnih mehaničkih udara na površinu metala i lokalnog razaranja pasivnog filma. Kavitacionoj koroziji najviše su podložni sistemi za transport fluida, posebno zakrivljene deonice, cevni lukovi, slavine, crpke, mlaznice, posude za mešanje, toplotni izmenjivači, lopatice turbina, kao i uređaji u kojima se izvodi raspršivanje, slike 45 i 46. Pojava i razvoj kavitacione korozije zavise od prirode zaštitnog sloja na površini metala, brzine kretanja korozionog fluida i prirode metala, odnosno legura.

Sposobnost sloja da štiti površinu metala od kavitacione korozije zavisi od:

- brzine stvaranja sloja pri dejstvu korozionog fluida,
- otpornosti sloja prema mehaničkom oštećenju ili habanju i
- brzine ponovnog stvaranja sloja posle razaranja ili oštećenja;

Tvrđ, gust i neprekidan sloj dobre sposobnosti prijanjanja pruža metalima bolju zaštitu od kavitacione korozije nego sloj koji se lako mehanički oštećuje. Krt sloj koji puca ili se lako drobi pod dejstvom napona ne može da zaštiti metal od kavitacione korozije.

Meki metali su više skloni ka kavitacionoj koroziji pošto se lakše mehanički oštećuju nego tvrdi metali.



Slika 45. Kavitaciona korozija u deaeratoru



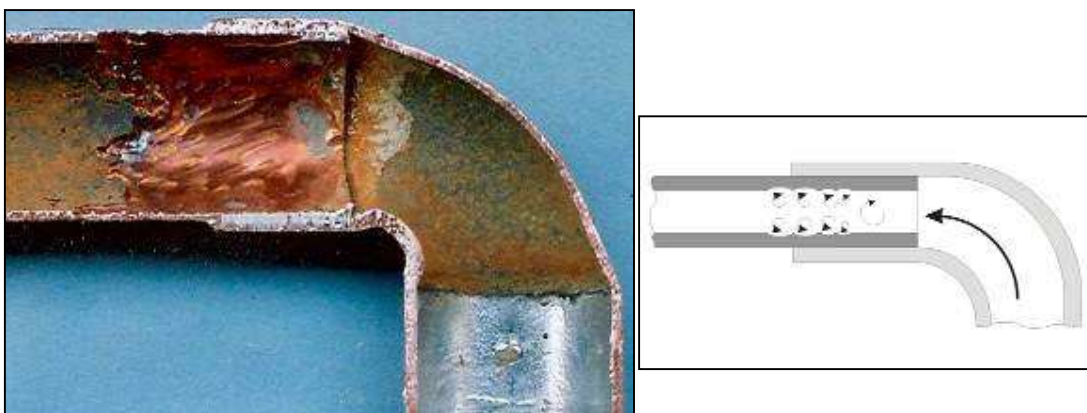
Slika 46 Kavitaciona korozija lopatice brodske elise

3.12. Eroziorna korozija

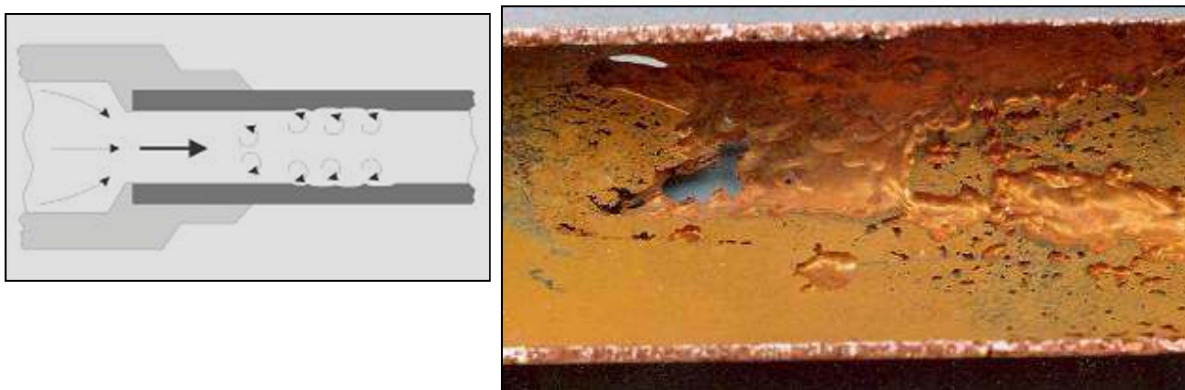
Eroziorna korozija nastaje dejstvom erozije u uslovima koroziono aktivne sredine. Eroziону koroziju mogu da izazovu strujanja:

- koroziono aktivnog fluida bez mehaničkih primesa ili
- koroziono aktivnog fluida u kome se nalaze mehaničke primese u vidu finih čestica

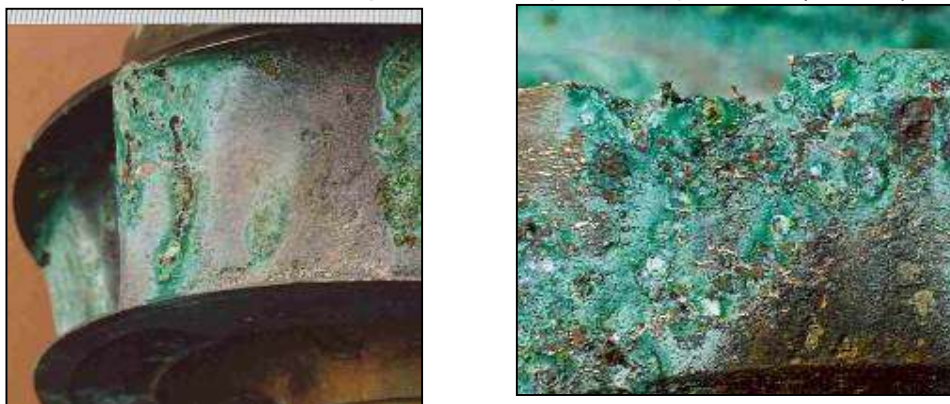
U oba slučaja dominantni uzrok nastanka oštećenja je strujanje brzinama koje izazivaju intenzivna vrtložjenja (turbulencije), koja mehanički oštećuju površinu metala. Koroziono aktivna sredina doprinosi bržem odnošenju materijala, slike 47-49.



Slika 47: Eroziorna koroziona oštećenja bakarne cevi na mestu hidrauličnog otpora



Slika 48: Eroziorna bakarne cevi neposredno iza promene prečnika (reducir)



Slika 49: Turbulentno strujanje vode koja sadrži tvrde čestice (kvarcni pesak) dovelo je do eroziona korozije površine rotora (Al-bronza CuAl8Fe3)

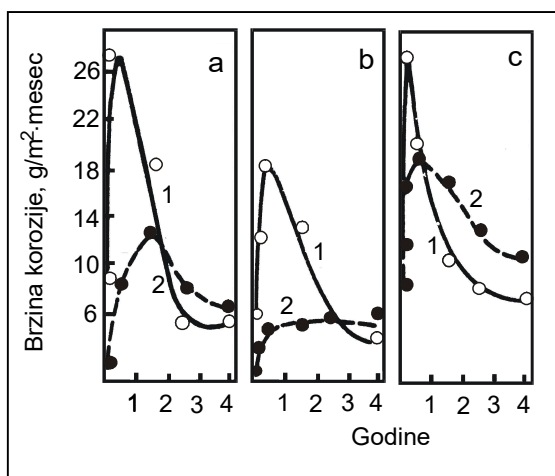
3.13 Atmosferska korozija

Atmosferska korozija je najrasprostranjeniji oblik elektrohemijske korozije. Javlja se kao posledica prisustva vlažnog filma na površini metala i spoljnih faktora koji imaju specifični uticaj na njen tok (temperatura, relativna vlažnost, atmosferski talozi, sunčeva radijacija, zagađenost vazduha itd.). Atmosferska korozija je proces rastvaranja metala pod tankim slojem vlage čija debljina iznosi od nekoliko monoslojeva adsorbovanih molekula vode do vidljivog sloja od 10 – 100 μm . Na osnovu debljine sloja vlage izvršena je podela atmosferske korozije metala na: **suvu, vlažnu i mokru**.

Brzina atmosferske korozije metala zavisi od relativne vlažnosti vazduha zbog čega i postoji zavisnost između brzine korozionih procesa i debljine adsorbovanih slojeva vlage na površini metala. Za većinu tehničkih metala postoji kritična vrednost relativne vlažnosti vazduha, iznad koje brzina odvijanja atmosferske korozije postaje značajna. Ova veličina zavisi od stanja površine metala, prisustva produkata korozije, prirode i koncentracije agresivnih primesa u atmosferi, temperature i drugih činilaca. Ako je npr. na površini železa već stvoren nestabilni oksidni sloj, onda se kritična vrednost relativne vlažnosti vazduha smanjuje, a korozioni proces ubrzava.

Adsorbovani molekuli vode reaguju sa oksidnim slojem na metalnoj površini, pa je zaustavljanje korozije moguće zagrevanjem na temperaturama višim od 100-200°C. Produkti na površini metala deluju kao novi centri za adsorpciju molekula vode. Kada adsorbovani sloj vlage apsorbuje štetne primese iz atmosfere, kao što je sumpor-dioksid, korozija protiče intenzivnije.

U opštem slučaju brzina korozije, u svim klimatskim oblastima, u početnom periodu raste, postiže maksimalnu vrednost, a potom opada usled povećanja debljine sloja korozionih produkata, slika 3.50. Povećanje brzine korozije u prvom periodu delovanja agresivne atmosfere objašnjava se razaranjem prvobitnog oksidnog sloja. Naknadno usporenje korozije u otvorenoj atmosferi nastaje sa rastom korozionih proizvoda koji elektrohemijski izoluju aktivnu površinu metala.



Slika 3.50. Zavisnost brzine korozije ugljeničnog čelika od vremena

a) u industrijskoj atmosferi

b) u seoskoj atmosferi

c) u primorskoj atmosferi

Oznake:

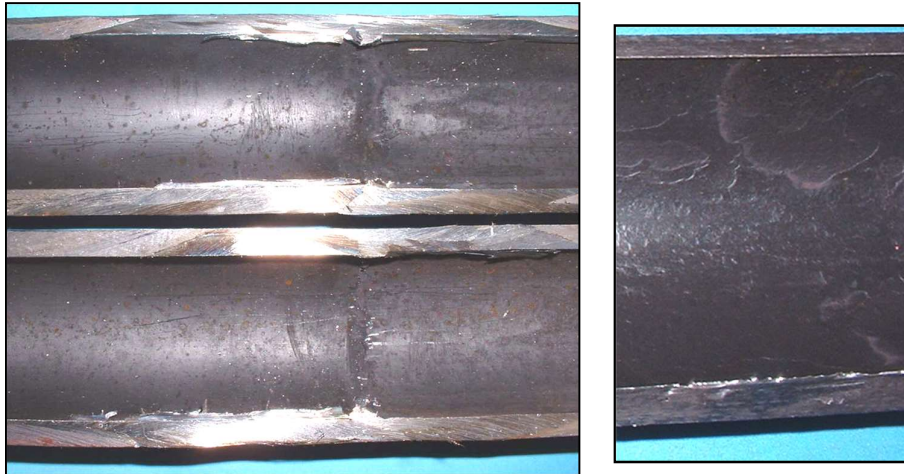
1 – pod otvorenim nebom

2 – u prostoriji sa žaluzinom

3.14 Oksidacija zavarenih spojeva

Zavareni spojevi tokom dugotrajnog izlaganja korozionoj sredini na visokim temperaturama, kao i ostali metali mogu da budu izloženi oksidaciji. Ovaj tip hemijske

korozije je suštinski selektivan kod visokolegiranih čelika. Na slici 3.89 je prikazan je izgled oksidacije kod zavarenih spojeva.



Slika 3.51. Zavareni spoj dve cevi prekriven magnetitom
(cevi izložene oksidaciji)

4. Mere za praćenje, kontrolu i zaštitu od korozije

4.1 Ispitivanje korozije

Mnoga koroziona ispitivanja se izvode za izbor materijala procesne opreme i konstrukcija pri čemu je od posebne važnosti da se uslovi ispitivanja približni realnim uslovima eksploatacije. Koroziona ispitivanja se mogu svrstati u sledeće grupe:

- Laboratorijska ispitivanja koja uključuju i prihvatanje kvalifikacionim ispitivanjem (npr. zahtev ASTM/ASME)
- Ispitivanje u probnom poluindustrijskom pogonu (pilot - plant)
- Ispitivanje pogona u proizvodnim uslovima do postizanja projektovanih kapaciteta (plant test)
- Ispitivanje terena (vazduh, voda, zemlja) u okruženju proizvodnih pogona (field test).

Laboratorijska ispitivanja se izvode na malim uzorcima i u maloj količini simuliranjem realnih radnih uslova.

Ispitivanja u pilot pogonu su obično poželjna jer se u njima postižu isti parametri kao u proizvodnom pogonu, a u vremenskim intervalima vrši se posmatranje i ispitivanje uticaja korozije i otkrivanje kritičnih mesta na kojima je korozija izražena.

Ispitivanje pogona u probnom periodu do postizanja projektnih kapaciteta je vreme u kome se vrši provera funkcionalnosti i integriteta procesne opreme, cevovoda, konstrukcije itd., tehnoloških parametara, kvaliteta intermedijera i finalnih proizvoda, pojave i razvoja korozionih oštećenja i otkrivanja kritičnih mesta u cilju određivanja korektivnih mera.

Terenska ispitivanja se izvode kod postojećih pogona u eksploataciji. Cilj je da se sa korozionog aspekta ocene bolji i ekonomičniji materijali. Kada se promene procesni uslovi treba utvrditi korozionu otpornost i po potrebi predložiti korektivne mere koje se mogu realizovati nakon usaglašavanja sa procesnim osobljem. Glavni razlozi za izvođenje korozionih ispitivanja su:

- Ocena i izbor materijala za specifičnu okolinu ili definisanu primenu. Na primer u postojećem pogonu u cilju povećanja kapaciteta i smanjenja odnosno eliminisanje

korozionih oštećenja, rekonstrukcijom se ugrađuju novo razvijene generacije legura metala

- Ocena novih ili postojećih legura zavisno od okolnih fluida, dodatka inhibitora ili dearacije
- Kontrola korozione otpornosti standardnim ispitivanjem (npr. Huey test)
- Proučavanje korozionih mehanizama. Ova ispitivanja obično obuhvataju specijalne tehnike, precizna merenja i strogu kontrolu.

U toku eksploatacije koroziona oštećenja na kritičnim mestima se mogu otkriti ispitivanjem metodama bez razaranja i primenom odgovarajućih tehnika (RT, UT, PT, MT, VT, LT). U zavisnosti od očekivanog tipa korozije vrši se izbor metode i tehnike IBR. Registrovana inicijalna oštećenja i njihov razvoj tokom dalje eksploatacije se mogu pratiti do kritičnih veličina kada se mora pristupiti sanaciji popravkom lokalnog oštećenja ili zameni oštećenog dela.

Mere za praćenje i kontrolu korozije, takođe, podrazumevaju:

- kontrolu radnih uslova,
- izbor materijala,
- poznavanje karakteristika procesa rada,
- dodatak hemikalija sa neutralizacionim ili inhibitorskim dejstvom i
- elektrohemijsku zaštitu,
- on-line monitoring koji će potvrditi da li su postignuti željeni rezultati.

Zaštita metala od korozije se postiže:

- *racionalnim izborom materijala*, tj. izbor i primena konstrukcionih materijala sa povećanom korozionom otpornošću; legirajući elementi (Cr, Ni, Mo, Si, Nb, V, Ti i W) uglavnom povećavaju sklonost legura železa prema pasivizaciji (Cr) ili smanjuje afinitet ka oksidaciji (Co).
- *racionalnim konstruisanjem i eksploatacijom metalnih konstrukcija* – uzima se u obzir moguća interakcija metala i okolne sredine.
- *pripremom radne sredine* - smanjuje se koroziona aktivnost radne sredine (npr. neutralizacija kisele sredine, uklanjanje kiseonika i soli iz vode, primena inhibitora korozije kod tečnih i gasovitih sredina i pri dugotrajnoj konzervaciji metalnih konstrukcija).

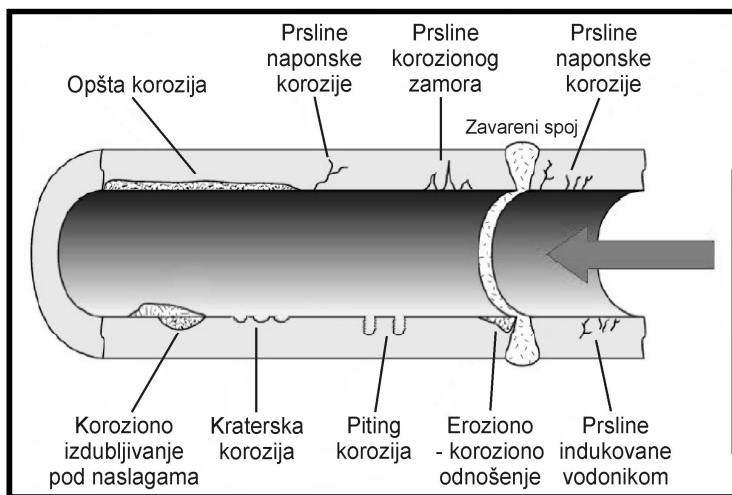
4.2 Sprečavanje korozije zavarenih spojeva

Korozija zavarenih spojeva može da se spreči kroz niz mera, kao na primer:

1. *Pravilan izbor osnovnog metala i dodatnog materijala* - Pažljivim izborom osnovnog metala i elektrode mogu se smanje razlike u sastavu zavarenog spoja, odnosno razlika elektrohemijskih potencijala.
2. *Priprema površine* - čišćenje površine može da smanji pojavu grešaka, koje su mesta inicijacije korozije. Najbolja otpornost na koroziju se postiže ako je površina metala šava glatka, ravnomerno oksidisana, bez nečistoća (brušena). Ako se zavaruje pod prahom, geometrija zavarenog spoja mora da omogućiti uklanjanje praha zato što neki njegovi sastojci mogu da budu hidrofilni ili korozivni.
3. *Sprečavanje obrazovanja zazora* - Pravilnim izborom dodatnog materijala, postupka zavarivanja i pažljivim uklanjanjem troske posle zavarivanja može se izbeći obrazovanje zazora, odnosno pogodnih mesta za lokalnu koroziju. Šav zavarenog spoja treba da bude niskog profila, sa ravnim ivicama, kako bi se onemogućilo zadržavanje troske na površini. Nepravilno projektovan zavareni spoj može da izazove zazor u kojima se zadržava elektrolit, pa se obrazuju pitovi i javlja korozija u zazoru. Takođe, tokom zavarivanja potrebno je ostvariti potpun provar, da ne bi došlo do

stvaranja zazora u korenu. Pri višeprolaznom zavarivanju trosku treba uklanjati posle svakog prolaza.

4. **Termička obrada** - Termička obrada posle zavarivanja je često efikasan način za povećanje otpornosti prema koroziji zavarenog spoja. Termičkom obradom se postiže smanjenje unutrašnjih napreznja, koji utiču na rast naponsko-korozione prsline. Naknadna termička obrada (žarenje) olakšava uklanjanje vodonika iz zavarenog spoja i smanjuje opasnost od vodonične krstosti.
5. **Zaštitne površinske prevlake** - Kada razlika u sastavu zavarenog spoja može da prouzrokuje lokalnu koroziju, moguće je primeniti zaštitne prevlake. Zaštitna prevlaka treba da prekriva metal šava i osnovni metal. Prevlake po svom sastavu mogu da budu **organske** (lakovi i visokopolimerni premazi) i **neorganske** (oksidne, fosfatne, hromatne i druge prevlake), kao i **metalne** (metalizacija, difuzioni postupci, plakiranje, navarivanje,...). Zaštitne prevlake se razlikuju ne samo po vrsti već i po debljini: od veoma tankih (nanometarskih) zaštitnih slojeva, kao što su adsorpcioni pasivni slojevi, do debelih (do nekoliko mm) slojeva. Za nanošenje zaštitnih prevlaka neophodna je posebna priprema površine. Takođe, tokom zavarivanja zaštitne prevlake na metalima koji se spajaju tokom zavarivanja mogu da sagore, tako da metal šava i osnovni metal u njegovoj blizini ostaju nezaštićeni.
6. **Elektrohemijska zaštita** se primenjuje isključivo za metale i legure; **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; **anodna zaštita** zasniva se na anodnoj polarizaciji pri čemu se osnovni metal prevede u pasivno stanje (pasivizacija metala).



Slika 3.52. Neki oblici korozionih oštećenja koji mogu da se nađu u okolini zavarenog spoja