

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Vesna Alar

KEMIJSKA POSTOJANOST METALA



Zagreb, 2015.

SADRŽAJ:

1.	Uvod	3
2.	Kemijska korozija	6
2.1.	Oksidni slojevi na čeliku	7
2.2.	Zakoni rasta sloja	8
3.	Elektrokemijska korozija	11
3.1.	Korozijski članci	15
4.	Pojavni oblici korozije	21
5.	Ostali pojavni korozijski oblici	47
6.	Korozijsko ponašanje metala	55
6.1.	Ugljični čelik i lijevano željezo	55
6.2.	Legure čelika s kromom i drugim metalima	57
6.3.	Krom	59
6.4.	Nikal	59
6.5.	Bakar	61
6.6.	Olovo	63
6.7.	Kositar	64
6.8.	Cink	64
6.9.	Aluminij	65
6.10.	Magnezij	66
6.11.	Srebro	66
7.	Literatura	67

1. UVOD

.... **pokretna sila** koja uzrokuje koroziju metala je prirodna posljedica njihovog privremenog postojanja u metalnom obliku.....

...da bi postigli metalno stanje iz stanja u kojem se nalaze u prirodi (različiti kemijski spojevi), rudama je neophodno apsorbirati i pohraniti energiju koju će kao metali kasnije korozijskim procesima povratiti prirodi uz prijelaz u stanje slično onom u kojem su se u njoj i nalazili...

Tijekom povijesti čovjekovog korištenja metala željezo je imalo veliku ulogu u napretku civilizacije. Od antičkih vremena „uživali“ smo „željezno doba“, no ono je, po prirodi stvari, nosilo sa sobom i neke „nezgodne“ prirodne pojave poput oštećivanja i degradacije uslijed interakcije metala i okoliša koji ga okružuje, tj. uslijed djelovanja **korozijskih procesa** koji u osnovi nastoje vratiti metalni materijal u čije nastajanje iz različitih ruda je uložena velika količina energije u prvobitno – ravnotežno stanje s prirodom.

Korozija (lat. *corrodere*, nagrizati) u tehničkom smislu je nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala kemijskim djelovanjem okoline. Kemijskim procesom između barem jedne faze ili komponente metala i barem jedne komponente okoline događa se korozija u neelektrolitima ili **kemijska korozija**. Posljedica su spojevi – najčešće oksidi ili sulfidi. Javlja se u vrućim plinovima, (npr. dimni plinovi) i u nevodenim tekućinama (goriva, maziva) koja ne provode električnu struju.

U praksi je češći slučaj **elektrokemijske ili korozije u elektrolitima** kada se atom metala gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion. To je tzv. *redoks* – proces u kojem nastaje oksidacija – ionizacija metala. Primarni produkt je slobodni metalni kation. Istovremeno se odvija proces redukcije – prihvaćanja slobodnih elektrona (depolarizacija). Elektrokemijska korozija nastaje u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u tlu, u atmosferi itd. Atmosfera, doduše, nije elektrolit, ali uslijed kondenzata koji nastaje na metalnoj

površini uslijed vlažnosti zraka, stvara se elektrolit i pokreće elektrokemijski korozijski procesi.

Ta prirodna pojava uzrokuje **dramatične gospodarske gubitke**, koji nisu samo direktni (npr. zamjena uništenih dijelova), već u pravilu imaju za posljedicu mnogostruko veće indirektno troškove (zastoji, onečišćenje proizvoda, propuštanje medija koji se skladišti ili transportira, itd.), ponekad uzrokujući i one nepopravljive štete, poput gubitka ljudskih života ili pak trajno zagađenja okoliša. Pri tom, niti jedno područje naše današnje (kao i, naravno, ranijih) civilizacija nije bilo pošteđeno navedenog prirodnog fenomena i njegovog, najčešće, negativnog djelovanja.

Kako su svi konstrukcijski metali u određenim okolnostima podložni koroziji, u gospodarstvu nastaju znatni gubici. Prema istraživanju iz 2003. godine koje je financirala U.S. Federal Highway Administration (FHWA), a podržala ga je strukovna udruga NACE-Internatioanal, troškovi zbog korozije u SAD-u koji obuhvaćaju metode zaštite, popravke i zamjenu dostižu do 3.1 % BDP-a-a što je oko 276 milijardi američkih dolara, odnosno oko 1000 USD godišnje po stanovniku. Istraživanja su također pokazala i da se 25-30 % troškova može izbjeći primjenom primjerenije metode ili tehnologije zaštite od korozije.

Navedeno ima još veću težinu ako se uzme u obzir procjena indirektnih šteta uzrokovanih korozijom (zaustavljanje i zastoji u proizvodnji, onečišćenje proizvoda, okoliša i sl.), a čija vrijednost se procjenjuje na oko 576 mlrd. dolara godišnje u Sjedinjenim Državama, slika 1.

Korozija je predmet znanstvenog izučavanja već više od 150 godina. Korozija je prirodni fenomen najčešće definiran kao propadanje materijala (u prvom redu metala) ili njihovih svojstava uslijed reakcije s okolišem. Poput i ostalih prirodnih nedaća poput potresa ili vremenskih neprilika, korozija može uzrokovati opasne, velike i vrlo skupe štete. Svjetska korozijska organizacija (World Corrosion Organization), kao nevladina udruga UN-a, koju čine nacionalna društva za zaštitu materijala od

korozije, pa tako i Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, procjenjuje da na globalnoj godišnjoj razini te štete iznose 2,2 bilijuna američkih dolara tj. oko 3% svjetskog BDP-a. Za razliku od drugih prirodnih pojava, koroziju uz pomoć provjerenih metoda zaštite **možemo usporiti i učinkovito spriječiti** što ima veliki utjecaj na sigurnost, gospodarstvo i okoliš.

DIREKтни TROŠKOVI IZAZVANI KOROZIJOM

- Zamjena korodirane opreme
- Održavanje
- Provođenje zaštite



INDIREKтни TROŠKOVI IZAZVANI KOROZIJOM

- Zaustavljanje proizvodnje/pogona
- Gubitak proizvoda (propuštanje iz tankova i cjevovoda)
- Smanjenje stupnja iskoristivosti - efikasnosti
- Onečišćenje / kontaminacija proizvoda
- Onečišćenje okoliša
- Predimenzioniranje konstrukcija

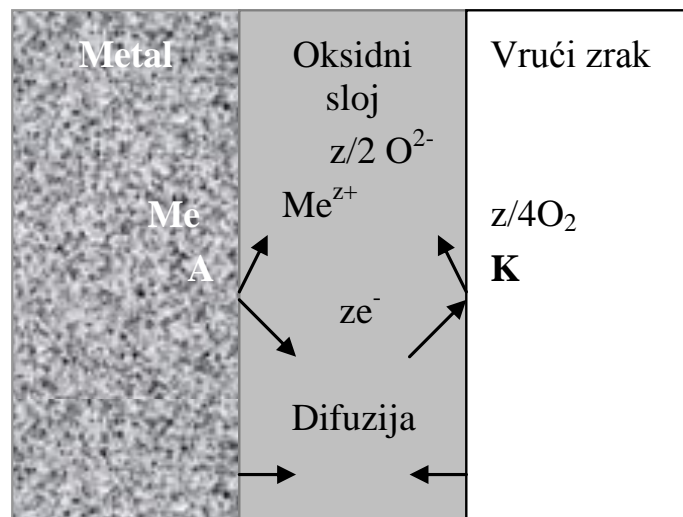


Slika 1: Prikaz najčešćih direktnih i indirektnih troškova korozije. Lijevo – korozija ukopanog temeljnog dijela rasvjetnog stupa, desno – brodolom tankera Erika - osim gubitka broda i tereta nastalo je i veliko onečišćenje okoliša. Prema izvještaju francuske istraživačke agencije Bureau d'Enquetes sur les Accidents en Mer iz siječnja 2000., zaključeno je da je do nesreće došlo zbog korozije koja je oslabila trup broda, što je dovelo prvo do njegova savijanja i na kraju do katastrofalnog brodoloma.

2. KEMIJSKA KOROZIJA

Metali i legure prilikom različitih postupaka prerade i obrade, odnosno tijekom eksploatacije pri visokim temperaturama reagiraju sa zrakom ili s drugim plinovima koji sadrže bilo kisik bilo njegove spojeve. U takvim uvjetima na njihovoj površini obično dolazi do nastajanja termičkih oksida. Različite boje na površini odraz su različitih debljina i sastava oksidnog filma.

Sredine u kojima se odvija kemijska korozija dijele se prema aktivnosti kisika na oksidirajuće i reducirajuće. Oksidirajuća atmosfera je sredina koja sadrži molekularni kisik (O_2), kao što je zrak ili atmosfera koja ima slobodnog kisika. Aktivnost kisika je u tom slučaju vrlo visoka i kontrolira se koncentracijom molekularnog kisika. U reducirajućoj atmosferi aktivnost kisika je vrlo mala i kontrolirana je odnosom CO/CO_2 i H_2/H_2O . Reducirajuća atmosfera može prouzročiti neke vrste korozije, kao što su sulfidizacija, pougljičavanje, korozija kroz naslage pepeo/sol itd. Termički oksidni sloj koji nastaje na površini metala rezultat je reakcija na međupovršini oksid/plin i metal/oksid. Na slici 2 prikazana je kemijska korozija odnosno oksidacija metala u vrućem zraku.



Slika 2: Oksidacija metala u vrućem zraku; z-valencija metala

Oksidacija metala u zraku i drugim plinovima može se objasniti redoks procesom koji se sastoji od dvije parcijalne reakcije i to od oksidacije metala i redukcije kisika:

A: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + z\text{e}^-$ (reakcija na međupovršini metal/oksidni sloj) - *oksidacija*

K: $z/4 \text{O}_2 + z\text{e}^- \rightarrow z/2 \text{O}^{2-}$ (reakcija na međupovršini oksidni sloj/vrući zrak) - *redukcija*

Oksidni sloj je istovremeno elektronski i ionski vodič.

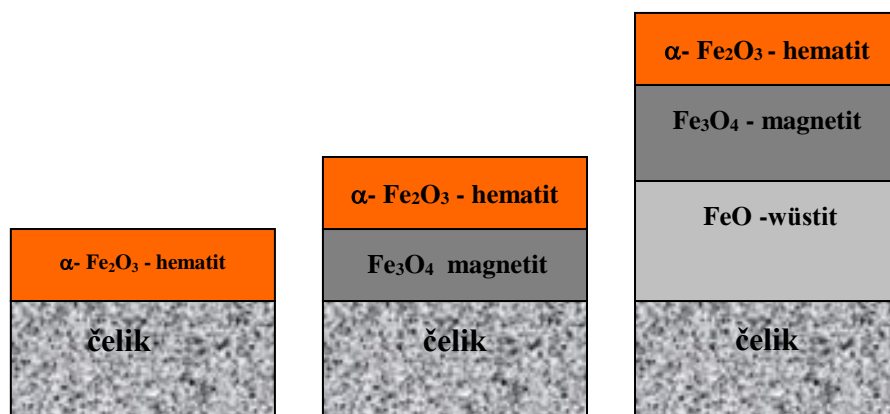
2.1. Oksidni slojevi na čeliku

Na površini čelika prilikom zavarivanja, toplinske obrade odnosno pri sobnoj i povišenim temperaturama nastaju različiti slojevi željeznog oksida kao što se može vidjeti na slici 3.

a) *Nevidljivi slojevi* mogu se dokazati samo sofisticiranim znanstvenim metodama jer je preko njih boja metala još vidljiva. Debljina sloja manja je 100 nm. Slojevi su kompaktni odnosno dobro štite metalnu površinu na kojoj se nalaze. Takav je sloj Fe_2O_3 hematit na površini čelika, koji se stvara već za nekoliko sati na sobnoj temperature.

b) *Deblji, već vidljivi slojevi* stvaraju se na površini čelika pri temperaturama od 200 do 450 °C i to sloj Fe_3O_4 magnetita i sloj Fe_2O_3 hematita. Debljina ovih slojeva je od 100 nm do 200 nm.

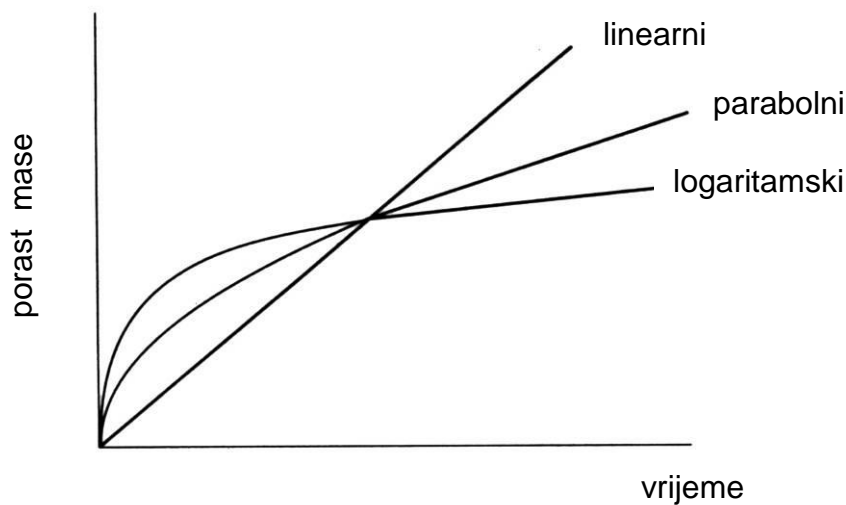
c) *Debeli vidljivi slojevi* stvaraju se na površini čelika pri temperaturama većim od 450 °C. Slojevu su debljine oko 1000 nm. Na površini čelika nastaju slojevi FeO wüstit, Fe_3O_4 magnetita i Fe_2O_3 hematita.



Slika 3: Oksidni slojevi na površini čelika u vrućem zraku

2.2. Zakoni rasta sloja

Početni rast oksidnog sloja je općenito vrlo brz, sloj je neporozan, kompaktan i pokriva površinu metala. Brzina rasta sloja će se smanjiti kada debljina dosegne nekoliko stotina nanometara i kada difuzija reaktanata postane mehanizam koji kontrolira rast sloja. Daljnja brzina kemijske korozije ovisi o mehanizmu transporta a može biti uzrokovana razlikom električnog potencijala ili gradijenta koncentracije itd.. Prema tome rast oksidnog sloja na površini metala ilegura može biti *linearan*, *parabolni* i *logaritamski* slika 4.



Slika 4: Grafički prikaz rasta oksidnog sloja prema različitim zakonima

Linearni rast ili kinetička kontrola oksidnog sloja nastaje kada je sloj formiran kao propustan, odnosno ne pokriva čitavu metalnu površinu.

$$dx/dt = k_k c_o \quad (1)$$

$$x = k_k c_o t \quad (2)$$

gdje je:

x - debljina oksida

t - vrijeme

k_k - konstanta brzine oksidacije

c_o - koncentracija O_2 u atmosferi

Parabolni rast ili difuzijska kontrola oksida javlja se kada je oksidni sloj kompaktan i predstavlja jednoličnu barijeru difuziji kisika. Brzina rasta oksida obrnuto je proporcionalna njegovoj trenutačnoj debljini

$$dx/dt = - k D dc / \rho_{oks} dx \quad (3)$$

$$dx/dt = - k D (c_1 - c_0) / \rho_{oks} x \quad (4)$$

Integracijom jednadžbe dobiva se, uz pretpostavku da je brzina oksidacije veća od brzine difuzije ($c_1=0$), parabolni rast oksida:

$$x = (2 k t D c_0 / \rho_{oks})^{1/2} = K t^{1/2} \quad (5)$$

$$K = (2 k D c_0 / \rho_{oks})^{1/2} \quad (6)$$

Logaritamski rast ili kontrola "tuneliranjem" elektrona oksida javlja se kod niskih temperatura kada je brzina difuzije kroz sloj oksida velika u početnim trenucima, dok se nakon nastanka debljeg oksidnog sloja bitno smanjuje. Općenito, logaritamski zakon rasta ima oblik:

$$x = k_3 \log (k_4 t + 1) \quad (7)$$

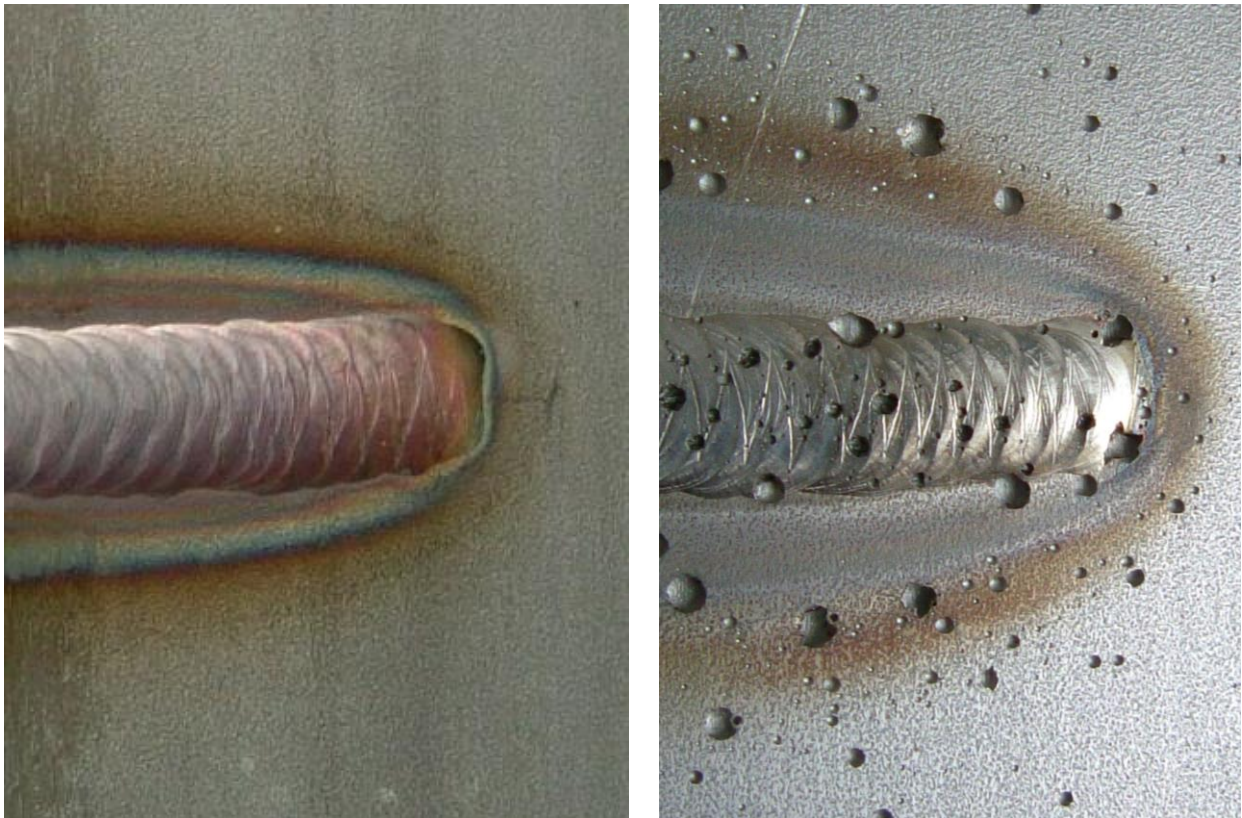
gdje su k_3 i k_4 konstante.

Poželjne karakteristike svih oksidnih slojeva koji nastaju na površini metala jesu:

- visoka termodinamička stabilnost,
- Pilling – Bedworthov omjer veći od 1,
- mali koeficijent difuzije reaktanata kroz sloj,
- mali tlak para,
- visoko talište.

Termički slojevi koji nastaju na površini metala i legura pri visokim temperaturama su najčešće oksidi, ali mogu biti i sulfidi, karbidi ili mješavine tih vrsta. Oksidi koji nastaju na površini metala uglavnom su poluvodiči p i n -tipa. Oksidi p -tipa u kristalnoj rešetki imaju manjak kationa (kationske praznine) a n -tipa imaju manjak aniona (anionske praznine) ili višak kationa (intersticijski).

Toplinski oksidi nastaju i tijekom provođenja postupka zavarivanja. Na primjer, prilikom zavarivanja nehrđajućih čelika (uslijed unosa topline) nastaju karakteristična pobojenja površine – toplinski oksidi bitno različitog statava i svojstava od onih osnovnog materijala i ukoliko se naknadno ne uklone predstavljaju područje površine znatno slabijih svojstava korozijske otpornosti, slika 5.



Slika 5: Zone toplinskih nijansi (lijevo) i distribucija korozijskih oštećenja u toj zoni nakon korozijskog ispitivanja prema ASTM G48. Nehrđajući čelik oznake AISI 304L.

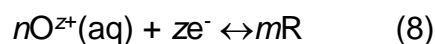
3. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA

Elektrokemijska korozija metala je kemijski redukcijско-oksидacijski proces ili kraće redoks proces u sustavu metal/elektrolit. Oksidacija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (reducens) oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari. Redukcija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (oksidans) veže elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari.

Najveći broj korozijskih procesa spada u elektrokemijsku koroziju. U cilju jednostavnog tumačenja korozijskih procesa značajan je rad belgijskog znanstvenika M. Pourbaixa koji je izradio elektrokemijske ravnotežne dijagrame vodenih otopina, u kojima su ovisno o pH vrijednosti prikazane kemijske, elektrokemijske ravnoteže odnosno prikazani su ravnotežni potencijali ovisno o pH.

Pourbaixovi dijagrami ili potencijal-pH dijagrami su grafički prikazi ravnotežnih (reverzibilnih, redoks) potencijala, iskazanih u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE), u ovisnosti o pH, pri zadanim koncentracijama i određenoj temperaturi. Ravnotežni potencijali redoks reakcija u ovisnosti o pH izračunavaju se preko Nernstove jednadžbe:

Za opću reakciju nekog redoks sustava



Nernstova jednadžba ovisnost elektrodnog potencijala redoks sustava o aktivitetu oksidiranog i reduciranog oblika u otopini je:

$$E_{O/R} = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O^n}{a_R^m} \quad (9)$$

gdje je:

$E_{O/R}$ = elektrodni potencijal redoks sustava

E° = standardni elektrodni potencijal redoks sustava

R = univerzalna plinska konstanta

T = termodinamička temperatura

F = Faradayeva konstanta

z = broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks reakciji

a_O = aktivitet oksidiranog oblika

a_R = aktivitet reduciranog oblika

n = stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika

m = stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika

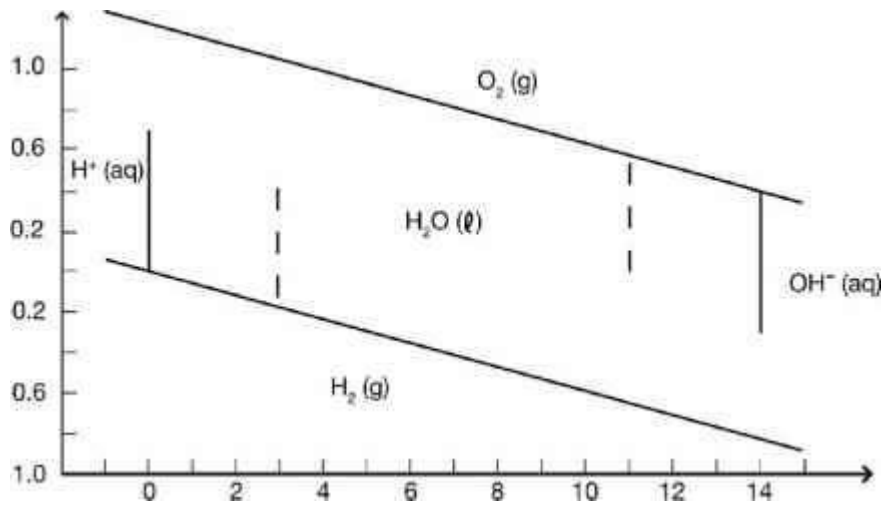
Standardni redoks potencijal neke reakcije E , može se izračunati iz promjene standardne slobodne entalpije ΔG , prema jednadžbi:

$$\Delta G = -zFE \quad (10)$$

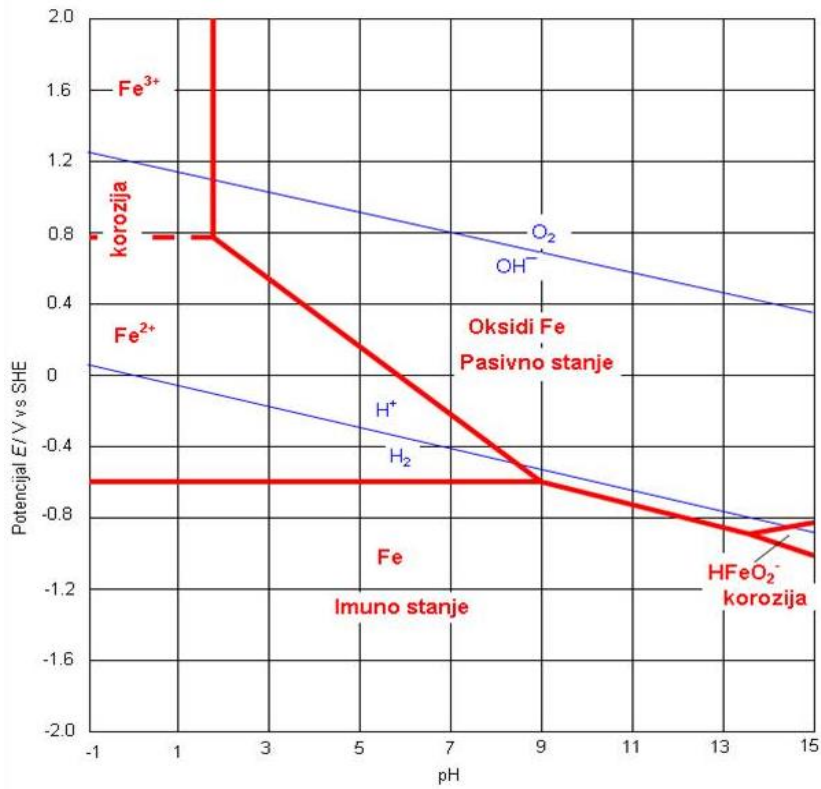
koja vrijedi općenito, a ne samo u standardnom stanju.

Ovisnost redoks potencijala o pH kod reakcija u kojima ne sudjeluje vodikov ion na Pourbaixovim dijagramima predstavljena je vodoravnim crtama, a kod reakcija u kojima sudjeluje vodikov ion, odgovarajuće crte su nagnute pod kutom koji ovisi o broju elektrona izmijenjenih u reakciji. Reakcije u kojima ne dolazi do promjene oksidacijskog stanja sudionika, na Pourbaixovim dijagramima predstavljene su okomitim linijama.

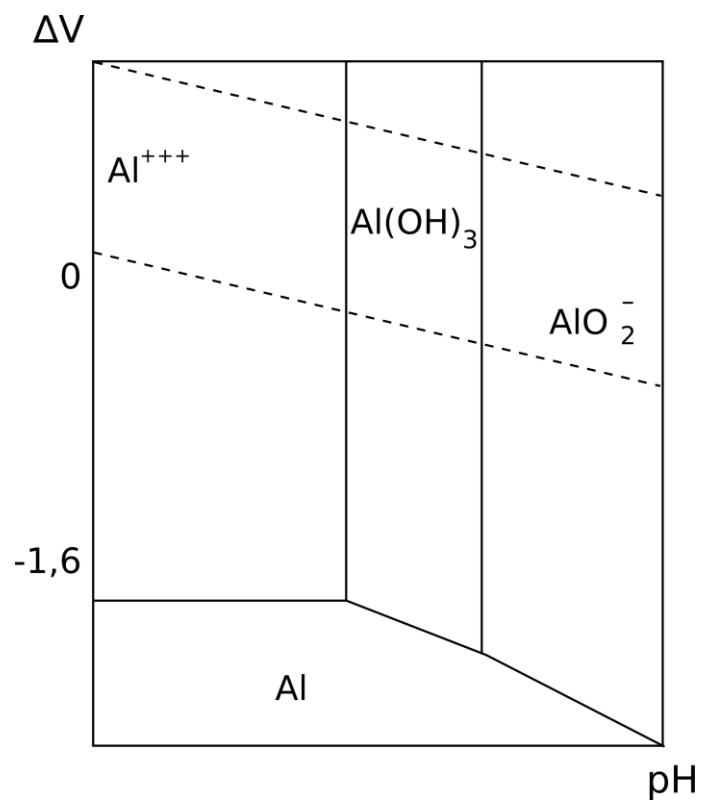
Ravnotežni dijagrami potencijal – pH obuhvaćaju područja imunosti, pasivnosti i korozije. Metal u području imunosti ne može korodirati, u području pasivnosti može se pasivirati, a u području korozije mora korodirati. Brzina i tok korozije ne mogu se predvidjeti na temelju ovih dijagrama. E, pH dijagram za željezo prikazan je na slici 6, a za Al, Cu i Cr na slikama 6-1, 6-2, 6-3.



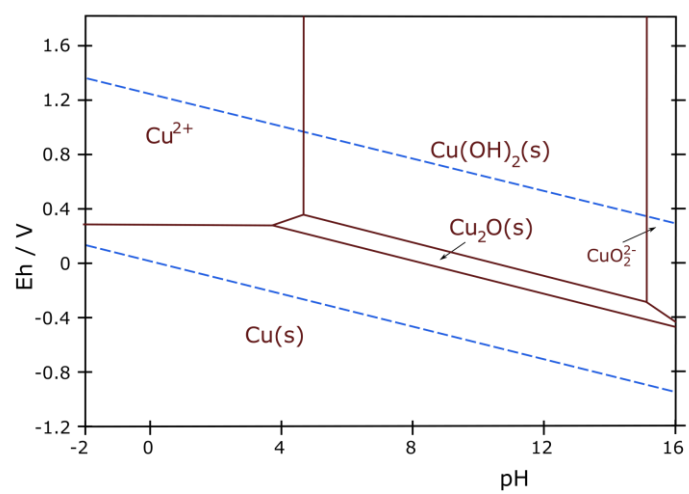
Slika 6. Pourbaixov dijagram za vodu



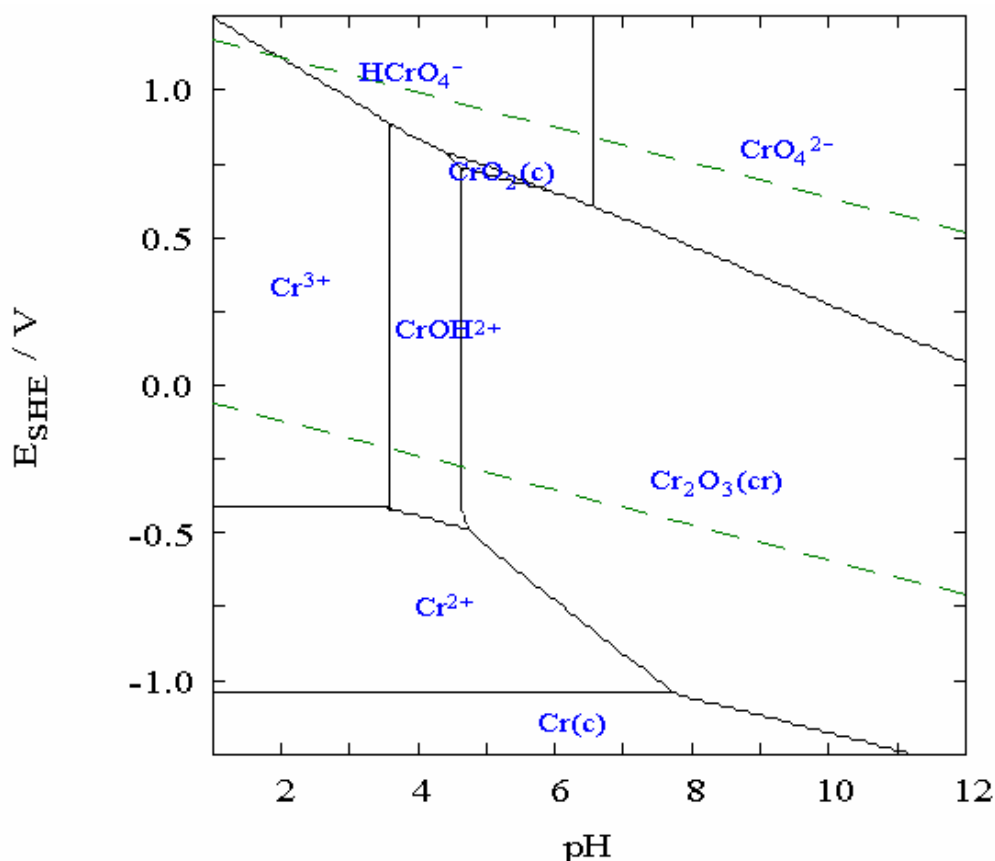
Slika 6-1.: Pourbaixov dijagram za željezo



Slika 6-2: Pourbaixov dijagram za aluminij



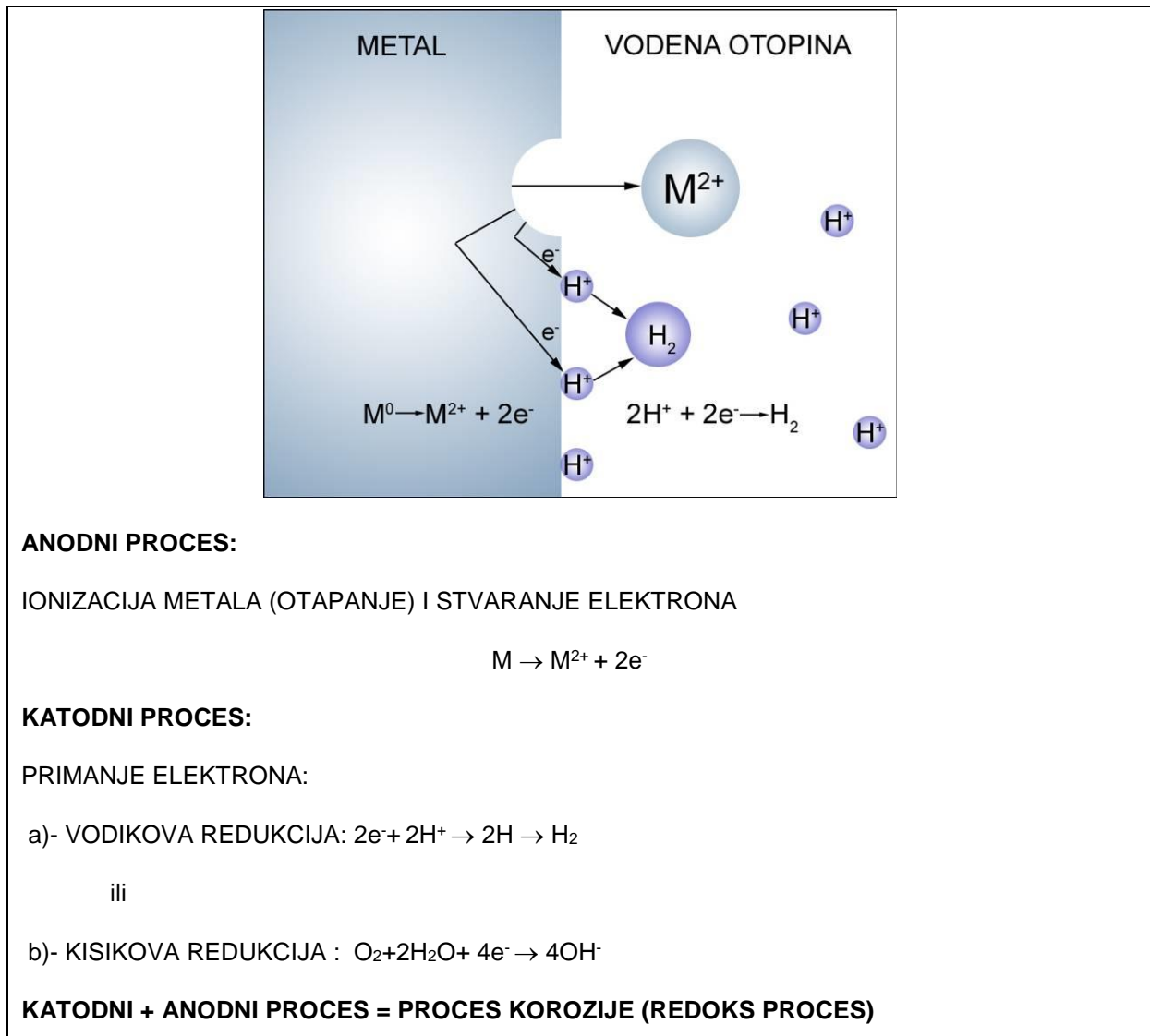
Slika 6-2: Pourbaixov dijagram za bakar



Slika 6-3: Pourbaixov dijagram za krom

3.1. Korozijski članci

U praksi su redovito pojedini dijelovi metalne površine u elektrolitu zbog neravnomyernosti unutrašnjih ili vanjskih korozivskih faktora, elektrokemijski toliko različiti da su neki od njih pogodniji za odvijanje ionizacije metala (oksidacije), a drugi za odvijanje redukcije. Zbog toga se obično procesi ionizacije metala i redukcije, više - manje potpuno, lokalno razdvajaju na metalnoj površini. Za dijelove metalne površine na kojima se metal ionizira vrijedi tada ravnotežni potencijal te ionizacije. Taj je potencijal niži od ravnotežnog potencijala redukcije, što vrijedi za dijelove metalne površine na kojima se odvija redukcija. Metal se, dakle, ionizira na anodnim dijelovima površine, a redukcija teče na katodnim dijelovima (slika 7). Proces korozije analogan je, prema tome, procesu u galvanskom članku koji je kratko spojen.



Slika 7: Shematski prikaz elektrokemijske korozije

Neravnomjernost korozijskih faktora na metalnoj površini mogu biti različite, pa postoje mnogi tipovi korozijskih članaka. Anode tih članaka locirane su tamo gdje se metal lakše ionizira i gdje se teže odvija redukcija. Suprotno vrijedi za katode korozijskih članaka. U daljnjem tekstu opisani su najvažniji tipovi korozijskih članaka.

Ako su u elektrolitu u kontaktu dva metala s nejednakim ravnotežnim potencijalima ionizacije, nastaje korozijski članak u kojem je neplemenitiji metal anoda. To se zbiva pri kontaktu dvaju elementa od različitih metala, odnosno uz poru, procijep ili oštećenje električni vodljive prevlake na metalu.

I različite vodljive uključine u metalu mogu djelovati kao katode ili anode korozijskih članaka. Interkristalnu koroziju u elektrolitima često uzrokuju izlučevine neke faze uzduž granica zrna.

Defekti rešetke kao što su distorzija, dislokacije, praznine i pogreške slaganja osobito su učestale na granicama zrna i blokova, te na poliranim plohamo koje čak mogu biti amorfne. Dijelovi površine s većim udjelom defekata rešetke anodični su ili katodični prema dijelovima sa sređenijom rešetkom. Anodičnost ili katodičnost materijala na granicama zrna može biti u vezi s interkristalnom korozijom.

Neravnomjerne mehaničke napetosti u metalu uzrokuju također nastajanje korozijskih članaka u elektrolitima. Dijelovi površine na mjestima s većim vlačnim napetostima postaju anode, pa nastaje napetosna korozija. Napetosti mogu biti zaostale kao posljedica obrade metala deformiranjem, nakon termičke obrade ili zavarivanja, odnosno nametnute, koje su pobuđene opterećenjem metala vanjskim silama (mehanička naprezanja). Sklonost ionizacijskom procesu ovisi i o kvaliteti metalne površine. Hrapavije površine redovno su sklonije ionizaciji od glađih, pa i zbog toga mogu u elektrolitu nastati korozijski članci, pri čemu su glađe površine katode.

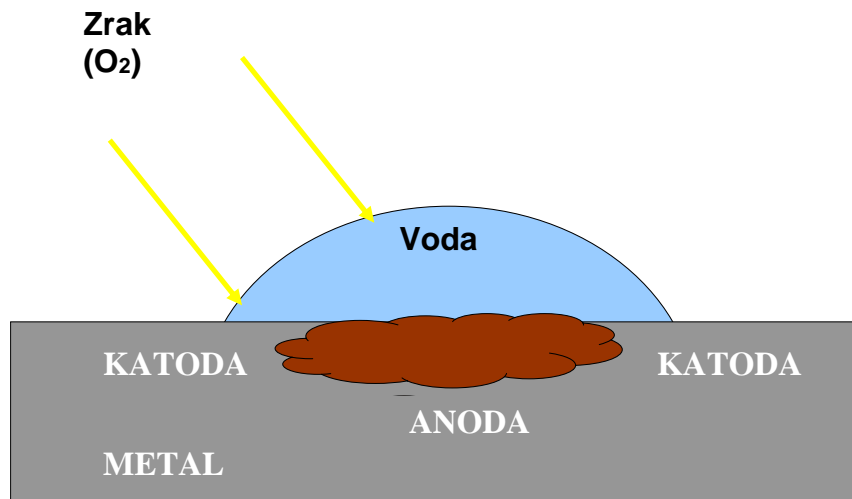
Pojavu korozijskih članaka često uzrokuje neravnomjernost sastava i koncentracije elektrolita koji je u kontaktu s metalnom površinom. Takve neravnomjernosti pojavljuju se često u industriji pri miješanju i razrjeđivanju elektrolita, te pri otapanju soli. Prisutnost ili povišena koncentracija (zapravo aktivitet) nekih tvari u elektrolitu može olakšavati ili otežavati anodni proces (ionizaciju metala) ili katodni proces (redukciju depolarizaciju). Uz neravnomjeran sastav ili koncentraciju elektrolita s obzirom na te tvari postat će neka područja metalne površine anodična, a druga katodična, tj. formirat će se korozijski članci.

Različita pH-vrijednost vodenih elektrolita u kontaktu s pojedinim dijelovima metalne površine pojavljuje se vrlo često u aparaturama kemijske industrije i na podzemnim konstrukcijama. Budući da je pH-vrijednost definirana kao

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log \frac{K_{H_2O}}{a_{OH^-}} \quad (11)$$

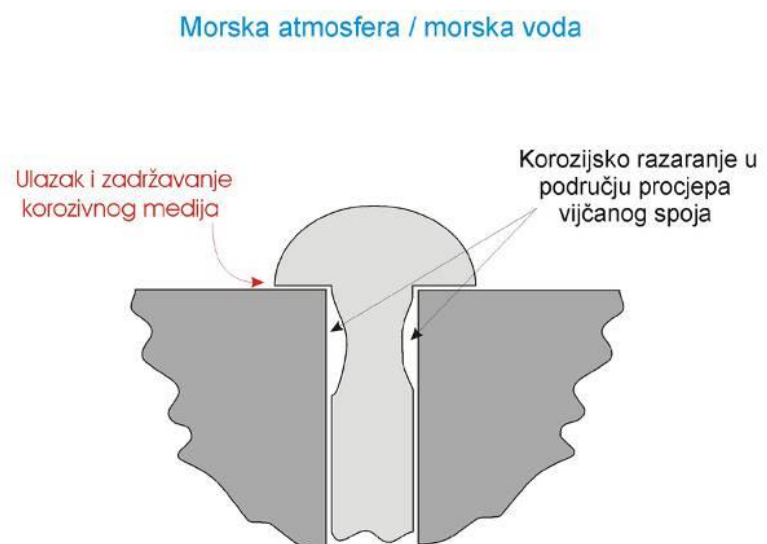
gdje su a_{H^+} i a_{OH^-} aktiviteti vodikovih, odnosno hidroksid-iona, a K_{H_2O} je ionski produkt vode, očito je njome uz određenu temperaturu definiran aktivitet (i koncentracija) iona H^+ i OH^- . Vodikovi su ioni sirovina za mnoge redukcijske depolarizacijske procese, a hidroksid-ioni često su produkt tih procesa, pa je očito da snižena pH-vrijednost pogoduje redukciji depolarizaciji. Uz mjesta veće kiselosti (niže pH-vrijednosti) elektrolita smještene su stoga redovito katode korozivskih članaka.

Pri korozivskim procesima uz kisikovu redukciju depolarizaciju kisik otopljen u elektrolitu troši se na katodama korozivskih članaka. Uz to se kisik može trošiti i u drugim procesima (npr. prilikom oksidacije dvovalentnog željeza u trovalentno ili sulfita u sulfat, prilikom truljenja organskih tvari itd.). U elektrolitu uz katode kisik se nadoknađuje difuzijom iz mase elektrolita, a u toj masi apsorpcijom iz zraka. Posljedica toga jest neravnomjerna pristupačnost kisika u elektrolitu uz pojedine dijelove metalne površine. Uz manje pristupačna mjesta uspostavlja se, naravno, niža koncentracija kisika, što otežava kisikovu redukciju depolarizaciju za koju je kisik sirovina. Stoga se uspostavlja nova raspodjela anoda i katoda. Anode se smještaju na mjestima manje pristupačnosti (i koncentracije) kisika, a katode na mjestima veće pristupačnosti. Tako nastali korozivski članci nazivaju se **člancima diferencijalne aeracije**. Članak tog tipa pojavljuje se često pri koroziji ispod oble kapi tekućine na horizontalnoj metalnoj površini, pri čemu je prstenasta ploha uz rub kapi (gdje je sloj elektrolita tanji) katoda, a kružna ploha ispod sredine kapi (gdje je sloj elektrolita deblji) anoda (slika 8).



Slika 8: Članak diferencijalne aeracije ispod jedne kapi vode.

Korozija u procijepu također nastaje često zbog članaka diferencijalne aeracije, jer je otežan pristup kisika u procijep, pa metalna ploha u njoj djeluje kao anoda. Zbog toga često intenzivno korodiraju narezi vijaka i matica, slika 9.

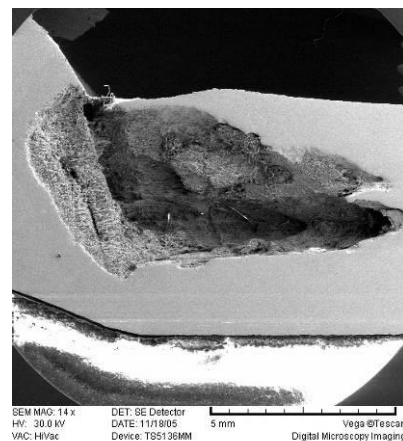


Slika 9: Korozivna oštećenja čeličnog vijka za učvršćivanje brodskog motora (lijevo) i shema mehanizma oštećivanja u području procjepa vijčanog spoja (desno).

I zbog neravnomjerne raspodjele rahlih nevodljivih taloga (kamenca, mulja, hrđe, itd.) na metalnoj površini nastaju članci diferencijane aeracije, pri čemu je na mjestu bez taloga ili s tanjim talogom smještena katoda zbog bolje pristupačnosti kisika. Ta se pojava pojavljuje i na metalu djelomično pokrivenom vlažnom rđom kada je izložen atmosferi. Analogan fenomen susreće se na porama i pukotinama nevodljivih prevlaka gdje se korozija širi oko pore ili pukotine. Anoda je tada smještena podalje od pore ili pukotine i nalazi se ispod prevlake, jer je tamo otežan pristup kisika. Samo ogoljeno mjesto na pori (pukotini) djeluje kao katoda. Često i korozija u tlu teče djelovanjem makročlanaka i mikročlanaka diferencijalne aeracije. Takvi članci nastaju i na porama i pukotinama loših zavara ili odljevaka. Vrlo je raširena i atmosferska korozija, uz diferencijalnu aeraciju, ispod zrnaca prašine, pogotovo ako je prašina higroskopna. U tlu i u vodi može se sastav elektrolita lokalno mijenjati i zbog životnih procesa mikroorganizama, pa i na taj način nastaju koncentracijski korozijski članci. Tako npr. bakterije koje reduciraju sulfate u tlu stimuliraju katodni proces, pa su uz njihove kolonije smještene katode na metalu. Obratno je sa željeznim bakterijama koje oksidiraju ione Fe^{2+} u ione Fe^{3+} , čime stimuliraju anodni proces, slika 10.



a



b

Slika 10: Primjeri mikrobiološkog poticanja korozijskih procesa:

- a – oštećenje čeličnog ukopanog plinovoda uslijed metaboličkih procesa anaerobnih bakterija koje reduciraju sulfate*
- b – SEM snimak oštećenog zavarenog spoja na cjevovodu pitke vode izrađenom od nehrđajućeg čelika – korozija poticana djelovanjem aerobnih bakterija.*

4. POJAVNI OBLICI KOROZIJE

Korozija metala rezultat je kemijskih (ili elektrokemijskih) reakcija materijala s drugim metalom ili okolišem, a rezultira razaranjem materijala uzrokujući velike štete.

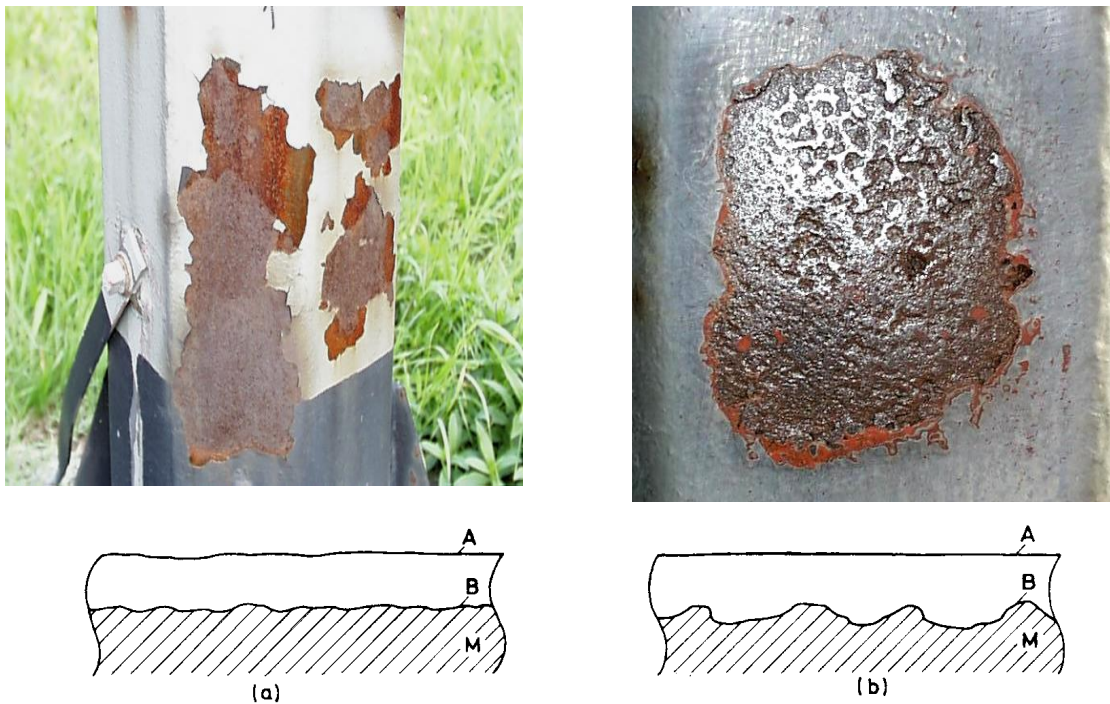
Metali se u prirodi nalaze u kemijskim spojevima (mineralima), a energija potrebna za njihovu ekstrakciju jednaka je količini energije koja se oslobađa kemijskim reakcijama korozije. Dakle, korozijski procesi vraćaju materijal u njihovo osnovno, energetski stabilnije stanje iz kojeg su i proizašli. Zato većina konstrukcijskih materijala "rado" korodira.

Korozijske pojave se na strojarskim, ali i svim drugim konstrukcijama (brodograđevne, zrakoplovne, građevinske i sl.) kao i na različitim postrojenjima nerijetko se javljaju i u kombinaciji s drugim oblicima smanjivanja uporabne vrijednosti. Javljaju se u kombinaciji istodobnog djelovanja i mehaničkih, bioloških te električnih čimbenika.

Prema geometriji, tj. prema obliku razaranja materijala korozija može biti **opća, lokalna, selektivna i interkristalna**, a nerijetko se korozijske pojave, uzimajući u obzir i međusobne interakcije s drugim najčešćim štetnim utjecajima klasificiraju u slijedećih **osam osnovnih pojava oblika**:

- **opća korozija**
- **galvanska korozija**
- **korozija u procjepu**
- **rupičasta (pitting) korozija**
- **interkristalna korozija**
- **selektivna korozija**
- **erozijska korozija**
- **napetosna korozija**

Opća korozija zahvaća čitavu izloženu površinu metala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna, slika 11. Mikroskopski gledano nije ni ravnomjerna korozija svuda jednako brza, pa obično uzrokuje ohrapavljenje glatke metalne površine. Ipak je takva korozija u praksi najmanje opasna jer se lako može pratiti proces i predvidjeti kad valja metalni predmet zamijeniti novim. Opasnija je, naravno, neravnomjerna opća korozija. Korozijski produkti koji pri tom nastaju u pravilu su voluminozni, slika 12.

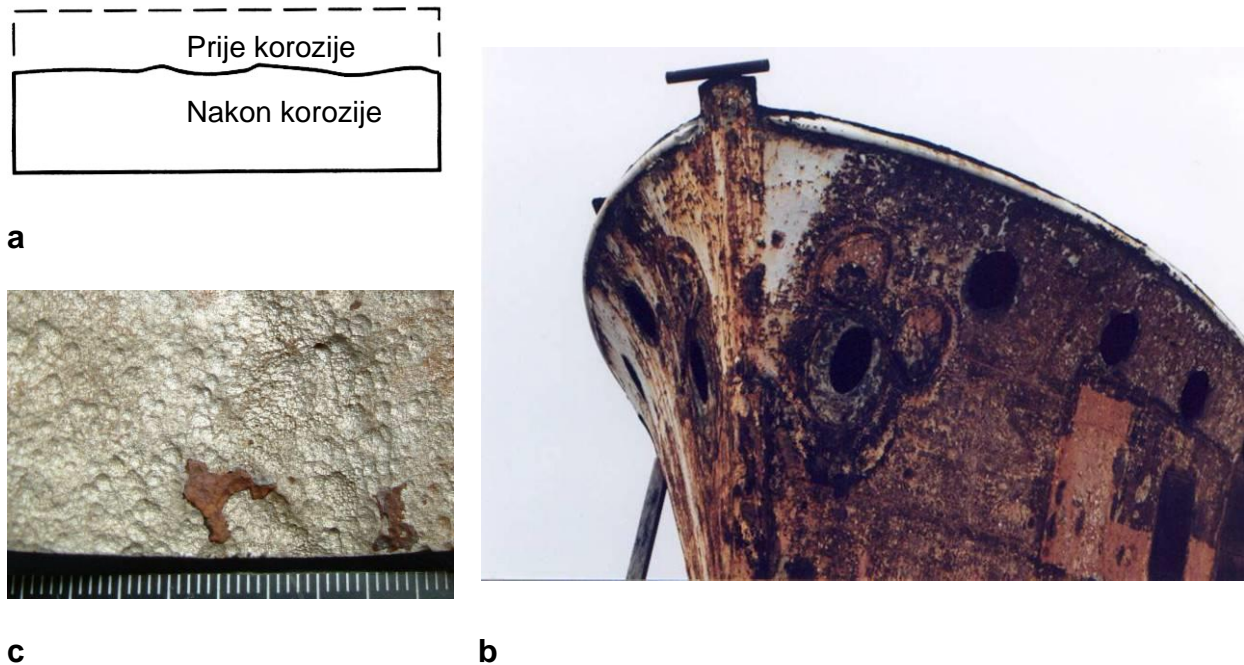


Slika 11: Opća korozija čeličnog rasvjetnog stupa: (a) ravnomjerna, (b) neravnomjerna; A-površina materijala prije korozije, b-površina materijala nakon korozije, M-materijal [3]



Slika 12: Korozijski produkti nad unutrašnjom stjenkom oštećene čelične cijevi – vidljiv je njihov voluminozan karakter.

Do opće korozije dolazi kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima, slika 13, s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije. Ova vrsta korozije najčešća je na velikim ploham (limovima).



Slika 13: Opća korozija: a – shematski prikaz, b- primjer oštećene čelične oplata trupa broda, c – neravnomjerni karakter oštećivanja – čelična cijev kojom je protjecala tehnološka voda.

Osim najčešće korištene metode zaštite od opće korozije pomoću različitih prevlaka, kao i dodatnih metoda zaštite poput npr. Električnih metoda (katodna zaštita) ili pak zaštita promjenama okolinosti (inhibitori, dearecija i sl.) te primjenom različitih konstrukcijsko tehnoloških mjera koje sprječavaju odvijanje korozije, u zaštiti od opće korozije koriste se i podaci o brzini opće korozije u nekom određenom mediju.

Brzina i tok korozije ovisi o metalu koji korodira, o agresivnoj okolini koja ga okružuje, o koruzijskim produktima i o fizikalnim uvjetima uz koje se proces zbiva. Najraširenija kvantitativna metoda ispitivanja korozije je određivanje gubitka mase vaganjem uzoraka ili predmeta prije izlaganja agresivnoj sredini te nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije (gravimetrijska metoda). Gubitak mase sveden na jedinicu početne geometrijske ploštine izloženog materijala, prava je mjera za napredovanje korozije.

Prosječna brzina korozije je tada definirana kao:

$$\bar{v} = \frac{|\Delta m|}{S \cdot t} \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (12)$$

$|\Delta m|$ - gubitak mase konstrukcijskog materijala,

S - ploština (veličina površine) koja se troši,

t - vrijeme izlaganja agresivnim okolnostima.

Umjesto prosječne brzine korozije često se primjenjuje *brzina prodiranja korozije* u konstrukcijski materijal koja je jednaka [11]:

$$\bar{v}_p = \frac{\bar{h}}{t} = \frac{|\Delta V|}{S \cdot t} = \frac{|\Delta m|}{\rho \cdot S \cdot t} = \frac{\bar{v}}{\rho} \left[\frac{\text{mm}}{\text{god}} \right] \quad (13)$$

\bar{h} - dubina prodiranja

ρ - gustoća materijala

ΔV - gubitak volumena konstrukcijskog materijala.

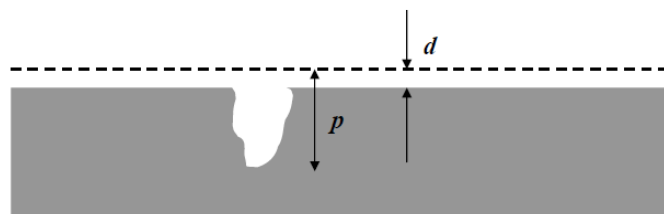
Orijentacijska klasifikacija upotrebljivosti konstrukcijskih materijala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije u mm/god dana je tablicom 1.

Tablica 1. Upotrebljivost materijala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije

Postojanost materijala	Upotrebljivost materijala	Prosječna brzina prodiranja korozije \bar{v}_p [mm/god]
potpuno postojan	uvijek upotrebljiv	< 0,001
vrlo postojan	uglavnom upotrebljiv	0,001 do 0,01
postojan	obično upotrebljiv	0,01 do 0,1
smanjeno postojan	katkad upotrebljiv	0,1 do 1
slabo postojan	iznimno upotrebljiv	1 do 10
nepostojan	neupotrebljiv	> 10

Upotrebljivost materijala za neku svrhu u praksi ne mora proizlaziti izravno iz njegova položaja u prikazanoj klasifikaciji. Primjerice, u kemijskoj industriji materijal manjih dijelova opreme koji se lako zamjenjuju (npr. sifona) smije korodirati brzinom od 6 mm/god, dok materijal cijevi za mrežu komprimiranog zraka u istoj tvornici ne smije korodirati brže od 0,05 mm/god. Slično tome, materijal kućišta i postolja alatnih strojeva ne mora biti osobito postojan, a njihovi pokretni dijelovi praktički ne smiju korodirati.

Određivanje brzine korozije metodom gubitka mase je prikladan za ispitivanje opće korozije, koja zahvaća čitavu izloženu površinu materijala. U slučaju lokalne korozije, koja napada samo neke dijelove izložene površine materijala i prodire u dubinu materijala, gubitak mase nije mjerodavan, jer može biti jako malen, a da konstrukcija više nije upotrebljiva. Primjer tomu je propuštanje cjevovoda ili spremnika. Za stupanj opasnosti od rupičaste korozije, određuje se stoga tzv. *piting-faktor*, tj. omjer dubine prodiranja korozije u materijal na najsnažnijem korozijskom žarištu promatrane plohe i prosječne dubine prodiranja korozije s obzirom na cijelu ploštinu, slika 14.



- p je maksimalna dubina rupica
- d je prosječna dubina jednolike korozije određena iz gubitka mase

Slika 14: Ocjena rupičaste korozije preko faktora rupičaste korozije p/d

Faktor rupičaste korozije teži ka 1 kada je korozija skoro jednolika, a teži u ∞ kada gotovo da i nema jednolike korozije, već se odvija samo rupičasta korozija.

Galvanska korozija (bimetalna korozija) pojavljuje se kada su u međusobnom električnom kontaktu u nekom elektrolitu spojeni materijali različitih elektrodnih potencijala (različite „plemenitosti“).

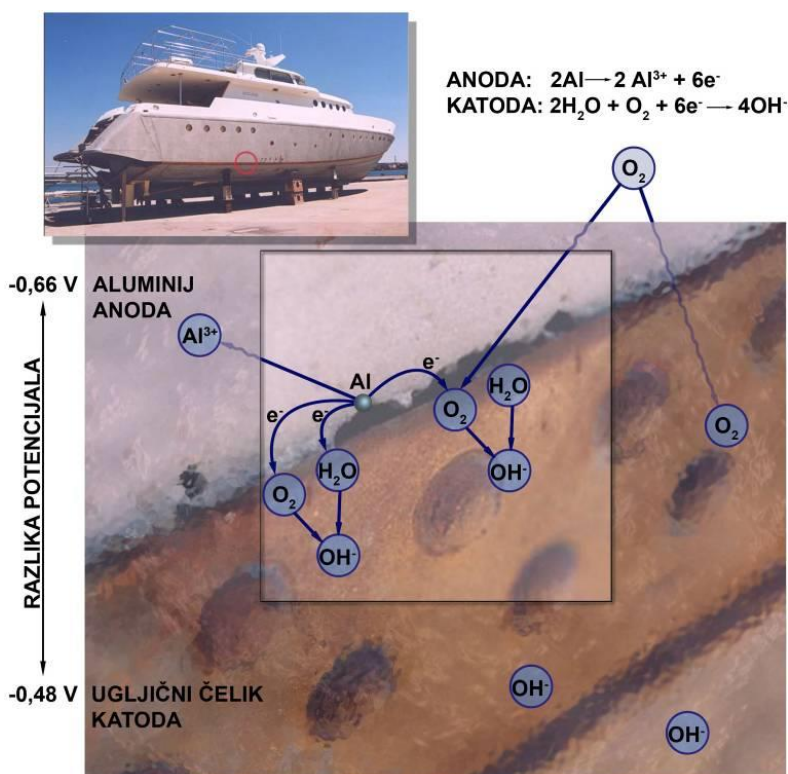
Pri izradi najrazličitijih konstrukcija vrlo često nije uvijek moguće koristiti sve dijelove izrađene od istog konstrukcijskog materijala, a kao što je poznato, postoje općenito više ili manje "plemeniti" materijali, odnosno svaki metal u određenom elektrolitu ima različiti korozijski potencijal. Od dva spojena, po kemijskom sastavu i strukturi različita materijala (raznorodni materijali), manje plemeniti materijal, odnosno metal nižeg električnog potencijala, postati će anoda. Intenzitet galvanske korozije ovisit će o iznosu razlike potencijala između metala ili legura, o prirodi okoline u kojoj se nalazi spoj, o polarizaciji metala ili legura, o geometrijskom odnosu metala ili legura koji su u spoju kao dijelovi konstrukcije. Ukoliko se raznorodni materijali nalaze u elektrolitu i ukoliko su oni spojeni, a međusobno dobro izolirani, korozijski proces neće nastupiti bez obzira na njihova svojstva i različite električne potencijale.

Korozijski mehanizmi i kemijske reakcije koje se pri tome odvijaju su vrlo složene. Pojednostavljeno gledano istovremeno se odvijaju dvije osnovne reakcije, oksidacija i redukcija, tj. anodna i katodna reakcija. Uranjanjem metala u otopinu, intenzivnije se odvija anodna reakcija, tj. dolazi do oksidacije manje plemenitog metala. Procesi oksidacije i redukcije traju sve dok se ne izjednače brzine anodnih i katodnih reakcija, tj. dok se ne postigne stanje tzv. dinamičke ravnoteže.

Na slici 15 je prikazana galvanska korozija aluminijskog trupa broda koji se nalazio u kontaktu s ugljičnim čelikom u morskoj vodi, dok je slikom 16 dan shematski prikaz korozijskih reakcija koje su dovele do oštećivanja aluminijskog trupa broda u kontaktu s čeličnim ojačanjem.

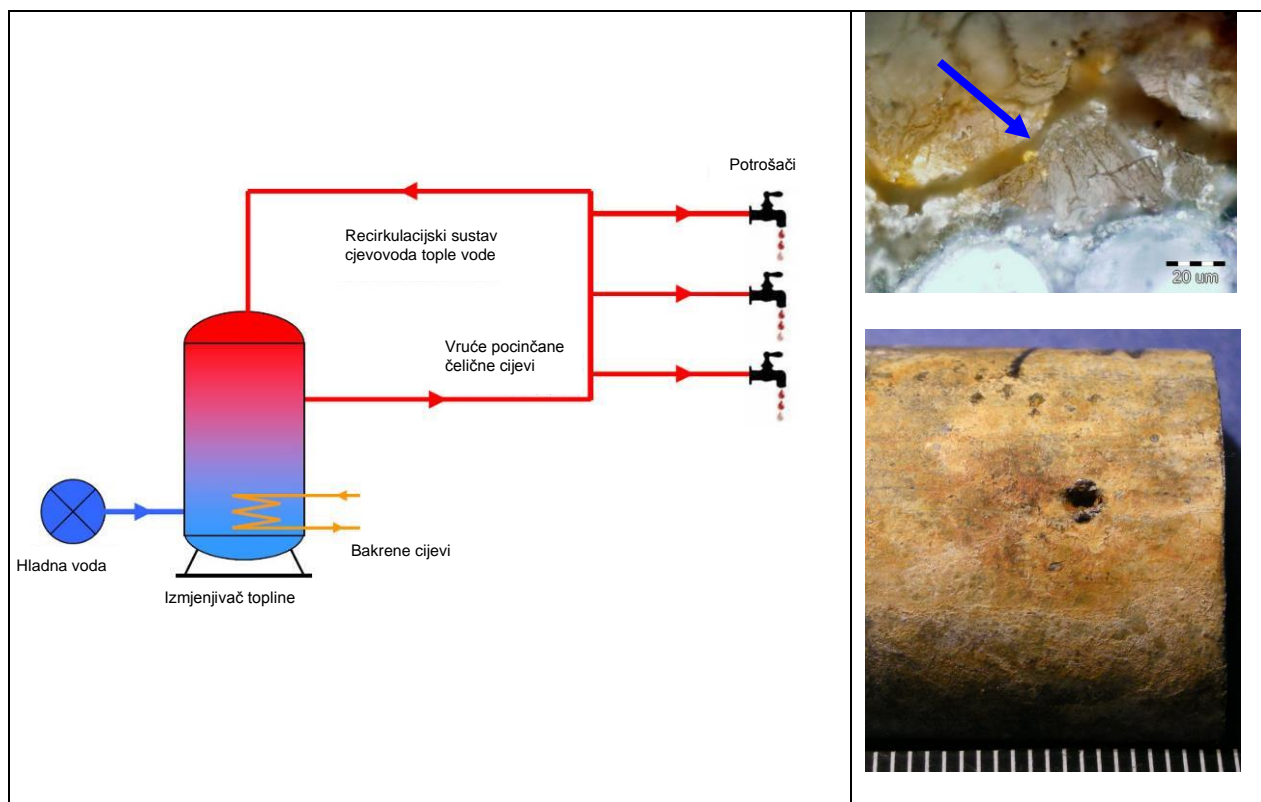


Slika 15: Galvanska korozija: a – shematski prikaz, b- stezni zatvarač čije je kućište napravljeno od aluminijske legure u kontaktu s ugljičnim čelikom od kojeg je izrađen stezni element na konstrukciji broda. Aluminijska legura je neplemenitija od ugljičnog čelika, od kojeg je izrađen stezni element, što ima za posljedicu nastanak galvanskog članka i intenzivnog korozijskog razaranja, a nastali korozijski produkti, čiji je volumen značajno veći od volumena uništenog metala, uzrokuju naprezanja koja mogu rezultirati lomom (slika c).



Slika 16: Shematski prikaz galvanske korozije. Aluminijski trup broda izveden je s čeličnim ojačanjem u podvodnom dijelu i spojen zakovicama. Aluminiij ima niži standardni elektrodni potencijal ionizacije od ugljičnog čelika (tj. neplemenitiji je) i u tako nastalom galvanskom članku doći će do ubrzane, opasne i vrlo neugodne korozije aluminija.

Osim direktnim neposrednim kontaktom dva konstrukcijska materijala različitih potencijala, do iniciranja galvanske korozije može, npr. u distribucijskim sustavima tople vode, doći i posredno uslijed taloženja korozivskih produkata plemenitijeg materijala na dijelovima sustava izrađenim od neplemenitijeg materijala. Shematski prikaz dan na slici 17 prikazuje jedan takav slučaj u kome su za zagrijavanje vode korišteni izmjenjivači topline izrađeni od legure bakra, dok je distribucijski sustav bio izrađen od vruće pocinčanih čeličnih cijevi kod kojeg je uslijed odnošenja taloga nastalih na bakrenim izmjenjivačima uzvodno na pocinčanim čeličnim cijevima došlo do taloženja bakra u metalnom obliku i nastanka jake bimetalne korozivske čelije što je imalo za posljedicu intenzivno razaranje zaštitne prevlake cinka i samog osnovnog materijala (ugljičnog čelika) dovodeći do perforacija stijenki, propuštanja vode i oštećivanja građevine u kojoj je tako projektiran sustav bio postavljen.



Slika 17: Shematski prikaz sustava (lijevo) u kom su nastala oštećenja pocinčanih cijevi uslijed taloženja čestica metalnog bakra (slika desno gore) koje su nastale korozivskim procesima na bakrenim izmjenjivačima topline. Potpuna perforacija stijenke (slika desno dolje) u tom području.

Stoga je, kao osnovna mogućnost izbjegavanja ovakvih pojava uvijek prvo nužno voditi računa o položaju pojedinih konstrukcijskih elemenata u galvanskom nizu i odabirati materijale koji su bliski. U njemu su metali poredani prema svom korozijskom potencijalu u određenom elektrolitu, najčešće morskoj vodi, tablica 2. Na vrhu galvanskog niza smješteni su aktivni metali s visokim negativnim potencijalom (manje plemeniti, anode), a na dnu galvanskoga niza nalaze se manje aktivni ili pasivni metali (plemenitiji, katode).

Osim pravilanog odabira materijala prilagođenog uvjetima eksploatacije (tablica 3), kako bi se spriječio nastanak kontaktne bimetalne korozije vrlo bitan čimbenik je pravilno konstrukcijsko oblikovanje, kao i sprječavanje direktnog kontakta raznorodnih materijala u električni vodljivim i agresivnim medijima (npr. izolirajućim podloškama, premazima i sl.).

Tablica 2: Galvanski niz važnijih konstrukcijskih materijala u morskoj vodi.

Materijal	Korozijski potencijal E^0 / V
magnezij	-1,45 do -1,36
magnezijske legure	~ -1,35
čink	-0,83 do -0,76
aluminij s 99% Al	-0,66 do -0,53
duraluminij	~ -0,55
kadmij	-0,53 do -0,51
ugljični čelik	-0,48 do -0,21
sivi lijev	-0,42 do -0,18
SnPb - legura sa 60 % Sn	~ -0,30
olovo	-0,31 do -0,26
kositar	-0,25 do -0,21
austenitni Cr-Ni čelik u aktivnom stanju	~ -0,10
nikl	~ 0,02
mjed sa 60% Cu	0,05 do 0,27
bakar	0,10 do 0,28
CuNi - legura sa 70 % Cu	0,08 do 0,32
krom	~ 0,23
bronca s 88 % Cu, 10 % Sn i 2 % Zn	0,13 do 0,36
srebro	~ 0,30
monel	0,14 do 0,48
titan	~ 0,37
austenitni Cr-Ni čelik u pasivnom stanju	~ 0,60
grafit	~ 0,70
zlato	~ 0,70
platina	~ 0,80

Tablica 3: Korozija metala u kontaktu.

METAL U KONTAKTU															
RAZMATRANI METAL	Zlato, Platina, Rodij	Krom	Titan	Monel, Inconel, Ni/Mo legure	Austenitni nehrdajući čelici 18/8 Cr/Ni	Nikl, Srebro	Kupronikl, Legure za tvrdo lemljenje Aluminijske bronce, Kostrene bronce, Topovska bronca	Nehrdajući čelici s 13% Cr	Bakar, Mjed, «Novo srebro»	Olovo, Kositar, Legure za meko lemljenje	Čelik, Sivi ljev	Kadmij	Cink	Aluminij i njegove legure	Magnezij i njegove legure (kromatirane)
Zlato, Platina, Rodij	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Krom	A	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Titan	A	A	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Monel, Inconel, Ni/Mo legure	B	A	A	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Austenitni nehrdajući čelici 18/8 Cr/Ni	A	A	A	A	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Nikl, Srebro	C	B/C	B/C	B	B/C	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Kupronikl, Legure za tvrdo lemljenje, Aluminijske bronce, Kostrene bronce, Topovska bronca	C	B/C	B/C	B/C	B/C	A	-	A	A	A	A	A	A	A	A
Nehrdajući čelici s 13% Cr	C	C	C	C	C	B/C	C	-	C	A	A	A	A	A	A
Bakar, Mjed «Novo srebro»	C	B/C	B/C	B/C	B/C	B/C	B/C	A	-	B/C	A	A	A	A	A
Olovo, Kositar, Legure za meko lemljenje	C	B/C	B/C	B/C	B/C	B	B/C	B/C	B/C	-	A/C	A	A/C	A	A
Čelik, Sivi ljev	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	-	A	A	B	A
Kadmij	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C	-	A	B	A
Cink	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C	B	-	C
Aluminij i njegove legure	D	C	C	C	C	C	D	B/C	D	C	B/C	A	A	-	A
Magnezij i njegove legure (kromatirane)	D	C	C	D	C	D	D	C	D	C	D	B/C	B/C	B/C	-

LEGENDA:

A = Korozija «razmatranog metala» nije ubrzana «metalom u kontaktu»

B = Korozija «razmatranog metala» može biti malo ubrzana «metalom u kontaktu»

C = Korozija «razmatranog metala» može biti vidljivo ubrzana «metalom u kontaktu».

(Ubrzanje će se vjerojatno pojaviti kada se metal ovlaži elektrolitom (npr. sol, kiselina...)).

U brodovima se ubrzanje može očekivati u unutrašnjosti zbog stalne prisutnosti slanosti i kondenzacije.

Pod manje agresivnim okolnostima ubrzanje može biti malo ili nezamjetljivo).

D = U prisutnosti vlage ova kombinacija se ne preporučuje, čak ni za blage uvjete bez adekvatnih zaštitnih mjera.

Primjer:

Razmatrani metal: Bakar

Metal u kontaktu: Čelik

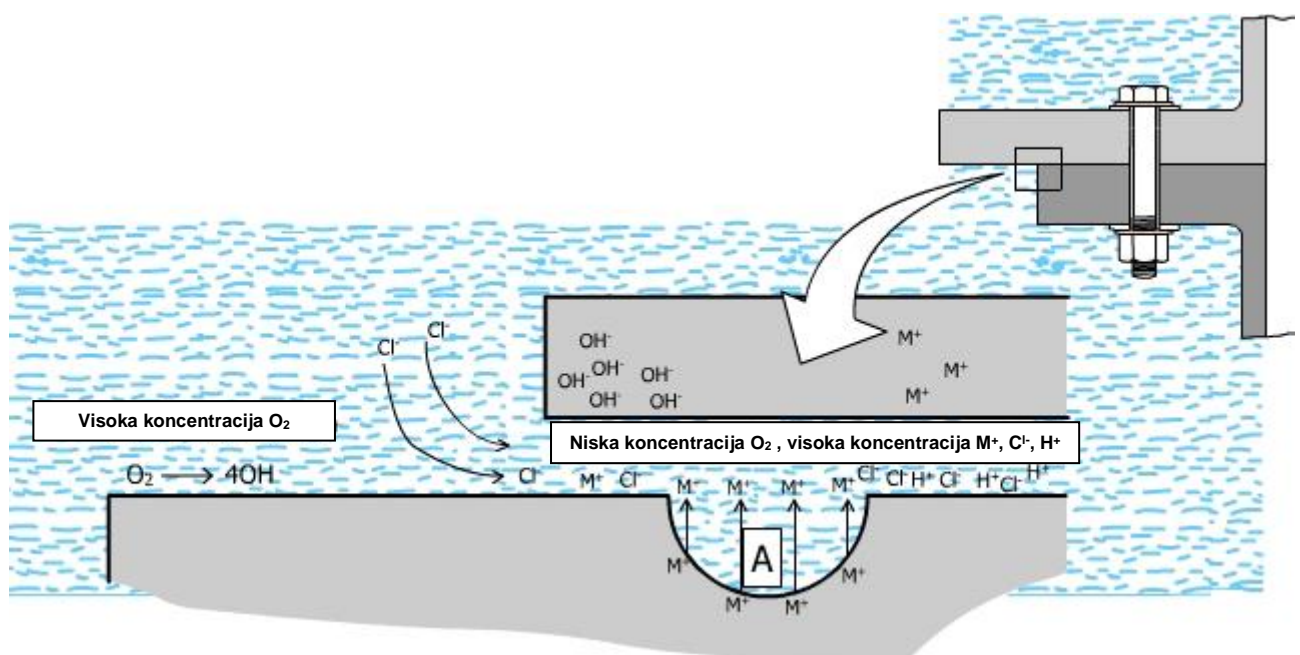
Utjecaj na bakar: **A**, tj. korozija se ne ubrzava

Utjecaj na čelik: **C**, tj. korozija je ubrzana

Korozija u procijepu javlja se u blizini pukotina, procjepa ili razmaka između površina, a može biti inicirana i zadržavanjem (nakupljanjem) korozivnog medija u toj pukotini makar je okolna površina uglavnom suha. Ako je strojni dio čitav u otopini, onda se kao rezultat elektrokemijske reakcije u unutarnjem dijelu pukotine mijenjaju uvjeti, povećava se kiselost otopine, smanjuje se *pH* vrijednost, povećava se koncentracija agresivnih čimbenika. Unutarnji dio procjepa postaje anodno područje dok se katodna reakcija odvija na vanjskom dijelu procjepa.

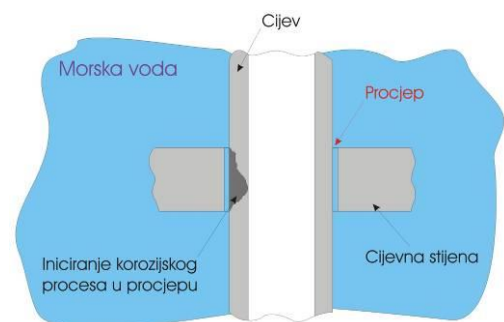
Pojava korozije u procjepu naročito je povezana s oblikovanjem konstrukcije i tehnologijom izrade. Loša konstrukcijsko-tehnološka rješenja najčešći su uzrok iniciranja ovog korozivnog oblika. Korozija u procjepu javlja se i ispod naslaga, nečistoća, na mjestima gdje se dugotrajno zadržava agresivni medij, odnosno tamo gdje je lošim konstrukcijskim rješenjima to omogućeno.

Stoga, najopćenitije, svako konstrukcijsko rješenje koje ima za posljedicu nastanak procjepa treba izbjegavati radi onemogućivanja iniciranja ovog korozivnog fenomena. Mehanizam odvijanja korozije u procijepu shematski je prikazan na slici 18.



Slika 18: Mehanizam korozije u procijepu.

U prvoj fazi odvijanja korozije može se pretpostaviti da je sastav elektrolita ujednačenog sastava (homogen). Korozija se odvija polagano i na cijeloj izloženoj površini, unutar i van procjepa. Odvija se uobičajeni anodno - katodni proces. Pod ovim uvjetima generiranje pozitivnih metalnih iona uravnoteženo je elektrostatski sa stvaranjem negativnih hidroksid iona. To dovodi do potrošnje otopljenog kisika (uslijed odvijanja korozijskih reakcija) unutar procijepa, a s obzirom da je njegova difuzija u procijep otežana nastupa pomanjkanje kisika unutar procijepa i dolazi do sprečavanja odvijanja katodnog procesa unutar samog procijepa u kom se stoga smanjuje intenzitet stvaranja hidroksida. S druge pak strane, dostupnost kisika nije otežana izvan procijepa, pa se katodni proces neometano može odvijati na dijelu metalne površine, tj. izvan procijepa. Stoga dolazi do prostornog razdvajanja lokaliteta odvijanja anodnog i katodnog procesa – anode se smještaju unutar procjepa, a katode izvan njega. To omogućava daljnje neometano odvijanje korozijskog razaranja unutar procjepa. Posljedica je nastanak suviška pozitivnih iona u procjepu (H^+ , M^+) što uzrokuje difundiranje negativnih iona iz elektrolita u procjep da bi se potencijalna energija zadržala na minimumu. Dominantan takav negativni ion u vodi je kloridni anion (Cl^-). Unutar procjepa povećava se stoga koncentracija kloridnih iona i hidrolizom dolazi do nastanka koncentrirane kisele kloridne otopine koja je vrlo korozivna i proces dalje može napredovati autokatalitički – tj. sam sebe ubrzava uslijed toga što se u procijep privlači sve više i više klorida potičući daljnju hidrolizu i daljnje snižavanje pH vrijednosti – tj. uzrokujući sve korozivniji okoliš unutar procijepa. Slikom 19 prikazano je jedno takvo karakteristično oštećenje nastalo u procjepu između cijevi i cijevne stijene izmjenjivača topline.



Slika 19: Korozija u procjepu u području dosjeda na izmjenjivaču topline kojim je protjecala morska voda, nehrđajući čelik AISI 316L, nekoliko mjeseci.

Dodatno, procjepi ponekad predstavljaju i „idealno“ mjesto za nastanjanje različitih mikroorganizama koji su u njemu zaštićeni od vanjskih nepovoljnih uvjeta što može dovesti, npr. u različitim prirodnim vodama, do pojave mikrobiološki poticane korozije (MIC) upravo u tim lokalitetima, a superponiranje kemijskih i bioloških procesa koji se u tom slučaju odvijaju dovodi do vrlo intenzivnih i izuzetno brzih razornih korozijskih oštećenja, slika 20.



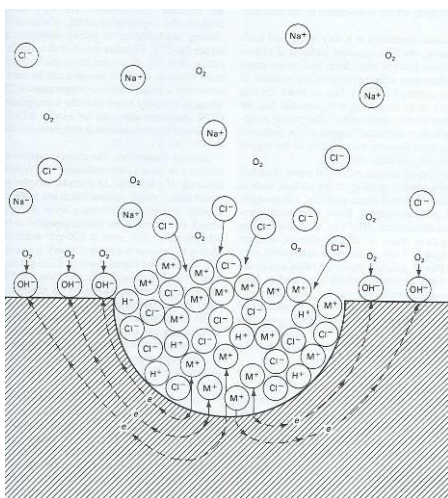
Slika 20: Korozija u procjepu poticana mikroorganizmima – prirubnički spoj od čelika AISI 316Ti, prirodna voda, nekoliko mjeseci.

Rupičasta (pitting) korozija je prema mnogim autorima najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala koji su uobičajeno u pasivnom stanju poput npr. nehrđajućih čelika. Kloridni ioni u vodenim otopinama specifičan su agresivni čimbenik koji često uzrokuje piting koroziju na takvim materijalima, a slično negativno djelovanje imaju i ostali halogenidni ioni (Br-, F-) koji dovode do razaranja pasivnog filma. Kloridi, koje mnogi autori navode kao najvažnijeg uzročnika lokalnih procesa razaranja su anioni jake kiseline, a mnogi metalni kationi posjeduju znatnu topivost u kloridnim otopinama. Dodatno, kloridi su relativno mali anioni s velikom moći difuzije što ometa pasivaciju. Rupičasta korozija smatra se autokatalitičkim procesom – jednom kada pit nastane i pokrene se korozijski proces usko lokaliziran u području pita, dolazi do znatnih promjena u mediju unutar pita koji postaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. otopljenim

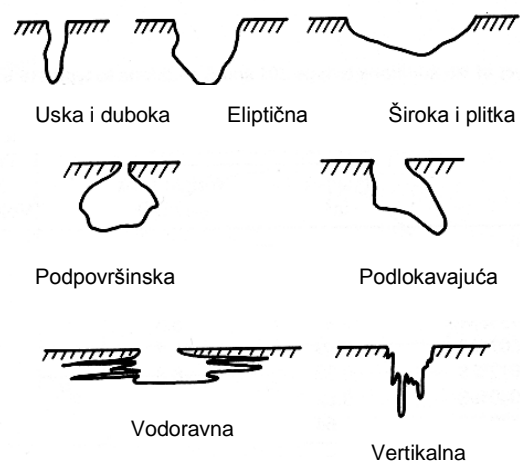
kisikom), obogaćen metalnim kationima i kloridima. Dodatno, unutar pita znatno se snižuje pH vrijednost. Tako nastali kloridni medij vrlo je agresivan, sprečava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju pita, slika 21. Jednom inicirana korozivna jamica daljnjim autokatalitičkim procesima samo napreduje u dubinu materijala poprimajući jedan od oblika prikazanih na slici 22. Početni procesi u kojima nastupa depasivacija – uništenje pasivnog oksidnog filma i nastanak inicijalnih oštećenja predmet su mnogobrojnih istraživanja i do danas nisu u potpunosti razješnjeni.

Vrlo često, pojava ovog oblika korozije nehrđajućih čelika izazvana je s nastankom područja obojenosti, oksida različitog kemijskog sastava i debljine – tzv. zona toplinskih nijansi (engl. «heat tints zone»). S obzirom na prirodu (mehanizam) korozivne postojanosti ovih materijala, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom filmu kromovih oksida, ovakva područja obojenosti, značajno, negativno utječu na korozivnu otpornost zavarenog spoja.

Nužno je navesti u tom smislu da je obrada površine nakon zavarivanja, koja može biti neka od tehnologija mehaničke, kemijske ili elektrokemijske obrade, bitan utjecajni čimbenik koji djeluje na korozivnu postojanost zavarenog spoja, a time i konstrukcije u cjelini, slika 23.



Slika 21: Prikaz autokatalitičkog karaktera rupičaste korozije.



Slika 22: Mogući pojavni oblici rupica nastalih korozivnim procesima.

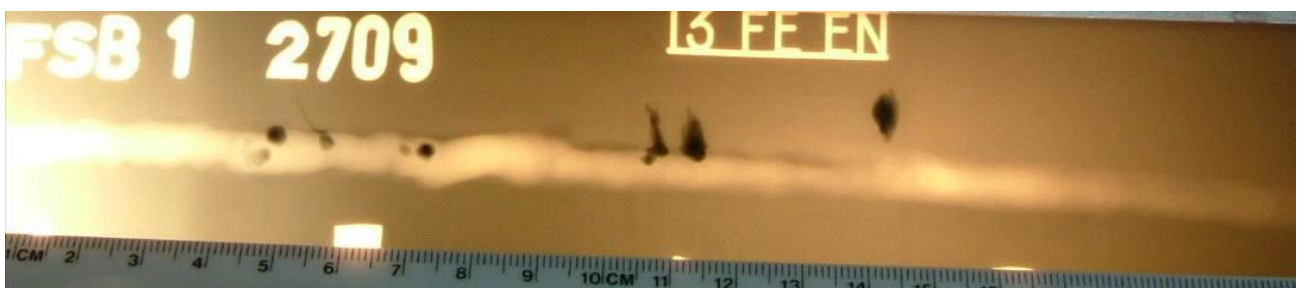
Neobrađeno (neuklonjeni toplinski oksidi)

Kemijski obrađeno



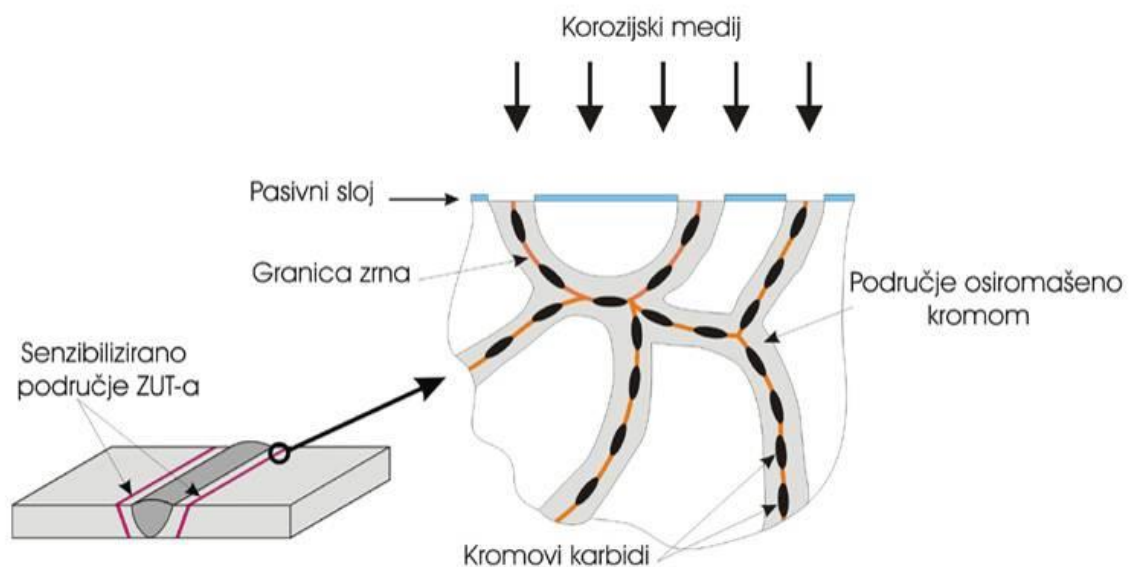
Slika 23: Prikaz rezultata laboratorijskog korozijskog ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju, AISI 304L.

Neki od korozijskih fenomena, poput npr. mikrobiološki poticane korozije, tj. korozije koja se javlja kao posljedica međusobne (negativne) interakcije životnih procesa različitih bakterija, medija i metalne površine nehrđajućeg čelika, također mogu poprimiti izgled oštećenja karakterističnih za rupičastu koroziju, slika 24.

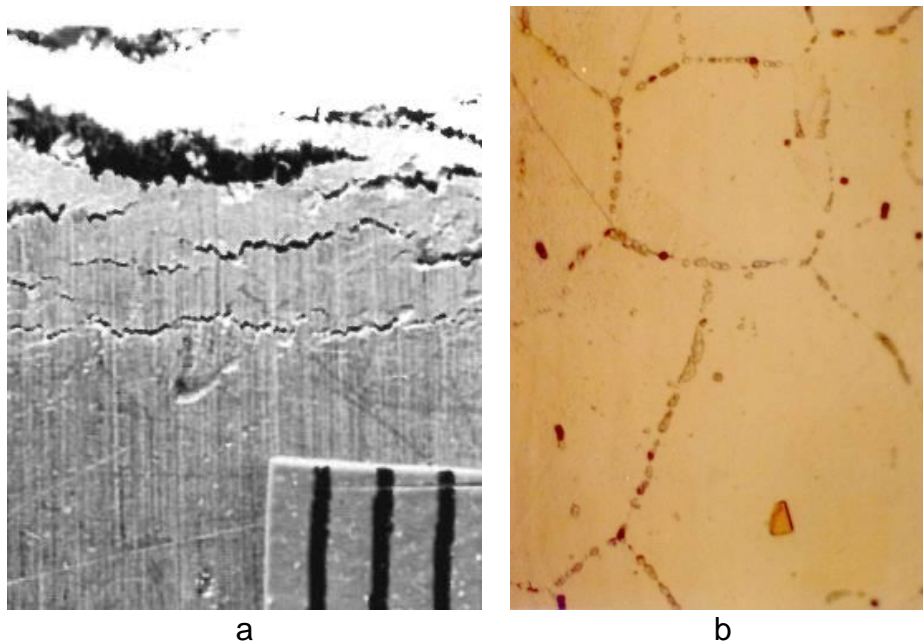


Slika 24: Radiografski snimak zavarenog spoja oštećenog mikrobiološkom korozijom, čelik AISI 316 Ti, bunarska voda, nekoliko mjeseci, TIG postupkom zavareni montažni spoj cijevi.

Interkristalna korozija jedan je od najopasnijih oblika korozije koji razara materijal po granicama zrna šireći se, najčešće neprimjetljivo, u dubinu i dovodeći do iznenadnog smanjenja čvrstoće i žilavosti materijala, što ima za konačnu posljedicu lom materijala. Ovaj korozijski fenomen uglavnom se pojavljuje kod legura i povezan je s pojavom senzibilizacije uslijed unosa topline (npr. tijekom toplinske obrade ili zavarivanja) koja dovodi do nastanka različitih precipitata i segregata poput raznih intermetalnih spojeva ili spojeva metala s nemetalima poput npr. ugljika. Interkristalna korozija posebno je bila česta kod austenitnih nehrđajućih Cr-Ni čelika jer usljed difuzijskih procesa i velike sklonosti ugljika prema kromu, pri temperaturama od 400 do 800 °C, na granicama zrna kod ovih materijala formiraju se tzv kromovi karbidi $Cr_{23}C_6$. Nastali spojevi imaju u sebi visoki sadržaj kroma (iznad 70%), a okružuju ih područja sa niskim udjelom kroma (manje od 12%). To ima za posljedicu nastanak lokaliteta uz granice zrna koji su osiromašeni kromom nužanim za osiguranje korozijske otpornosti. Stoga nastaju mala anodna mjesta u područjima osiromašenim kromom (uz granice zrna) i velika katodna mjesta oko njih što omogućuje da se korozijski proces odvija razaranjem kromom osiromašenih područja uz granice zrna, tj. napreduje interkristalno, slike 25 i 26.



Slika 25: Shematski prikaz mehanizma interkristalne korozije nehrđajućih čelika.



Slika 26: Interkristalna korozija zavarenih spojeva od nehrđajućih čelika:

a- primjer interkristalne korozije Cr-Ni čelika s $> 0.08\%C$

b - senzibilizirana struktura čelika u području zone utjecaja topline - po granicama austenitne strukture se uočavaju karbidi $Cr_{23}C_6$ (filter postrojenja za demineralizaciju vode, čelik AISI 304, šest mjeseci),

Interkristalna korozija kao fenomen danas uglavnom više nije opasna i postoji više načina da se izbjegne senzibilizacija. Senzibilizacija se izbjegava snižavanjem udjela ugljika (tako nastaju "low carbon" čelici sa manje od $0,03\%C$, koji su relativno niske čvrstoće) i stabilizacijom (legiranjem sa Ti ili Nb). Ugljik ima velik afinitet prema Ti i Nb, dolazi do stvaranja Ti i Nb karbida pri čemu Cr ostaje netaknut na razini 18%. Manja kiselost i slabiji oksidativni uvjeti smanjuju pojavu IKK.

Metalurške zaštitne mjere su: toplinski tretman zagrijavanjem na $815\text{ }^{\circ}C$ i zatim naglo hlađenje, ranije spomenuta upotreba legura s manje od $0.03\%C$ (npr. nehrđajući čelik tipa 304L), stabilizacija nehrđajućeg čelika niobijem i titanom (tip 347 i 321) koji reagiraju s ugljikom iznad $815\text{ }^{\circ}C$ čime nastaju karbidi koji su jednoliko raspoređeni po matrici legure (u tom slučaju više nije važna brzina hlađenja nakon zagrijavanja, jer više nema slobodnog ugljika da reagira s kromom), žarenjem (1050 do $1100^{\circ}C$, 10 do 40 min), pri čemu se $Cr_{23}C_6$ otapa, i naknadnim gašenjem u vodi.

Selektivna korozija proces je koji razara samo jednu fazu ili samo jednu komponentu višefaznog ili višekomponentnog materijala. Najčešći primjeri ovakvog oštećivanja su decinkacija mjedi (komponentno selektivni proces) i grafitizacija sivog lijeva (fazno selektivni proces). U mjedi (leguri bakra s cinkom) cink je izuzetno aktivniji (elektrokemijski negativniji, tj. neplemenitiji) od bakra i lako se može izlučivati iz mjedi što dovodi do nastanka relativno čistog poroznog (spužvastog) bakra s lošim mehaničkim svojstvima. Pritom proces decinkacije može biti općeg karaktera ili lokalnog koji je često povezan s nastankom različitih naslaga ispod kojih se onda lokalno odvija proces otapanja cinka dovodeći do nastanka približno kružnih područja decinkirane mjedi okružene zdravom legurom (tzv. čepovna decinkacija) što može biti izuzetno opasno ukoliko je na primjer konstrukcija izložena razlici tlakova. Grafitizacija sivog lijeva proces je u kom se selektivno otapa željezo iz sivog lijeva ostavljajući krhku i meku poroznu (spužvastu) smjesu inertnog grafita i korozijskim procesima nastale hrđe. Jasno je da se ovaj fenomen javlja uslijed nastanka korozijskih članaka s grafitnim katodama, dok je neplementije željezo anoda tih članaka. Selektivni oblici korozijskog razaranja mogu se na primjer pojaviti i na ostalim materijalima. Primjerom danim na slici 27 ilustrirano je jedno takvo oštećenje nastalo na zavarenom spoju od nehrđajućeg Cr-Ni čelika u lokalitetu u kom je uslijed neprimjereno izvedenog pripojnog zavarivanja koje je imalo za posljedicu nastanak strukture s približno 40% delta ferita (umjesto potrebnih 4 - 12% radi smanjenja opasnosti od pojave toplih pukotina) što je rezultiralo korozijskim procesom koji razara ferit koji čini anodu tog korozijskog članka.



Slika 27: Primjer selektivne korozije područja zavarenog spoja s neprimjereno visokim udjelom delta ferita – lijevo shematski prikaz, desno – lokalno oštećenje zavarenog spoja u području pripoja.

Erozijska korozija je primjer istodobnog djelovanja kemijskog (korozije) i fizikalnog (erozije) oštećivanja materijala. Erozijska je mehanički potpomognut proces trošenja materijala, a definira se kao progresivan gubitak materijala s površine konstrukcije zbog mehaničkog međudjelovanja površine i medija.

U slučaju djelovanja u agresivnom (korozivnom) mediju dolazi do pojave erozijske korozije što je čest slučaj u sustavima za prijenos tekućina. Oštećenja tada vrlo brzo nastaju čak i kad je korozivnost medija vrlo mala. Razlog tome je međusobno sinergijsko djelovanje korozije i velike brzine strujanja medija (često lokalno) što posebno može biti opasno u pogonima za transport i preradu zapaljivih medija gdje oštećenje može dovesti do havarije pogona (slika 28).

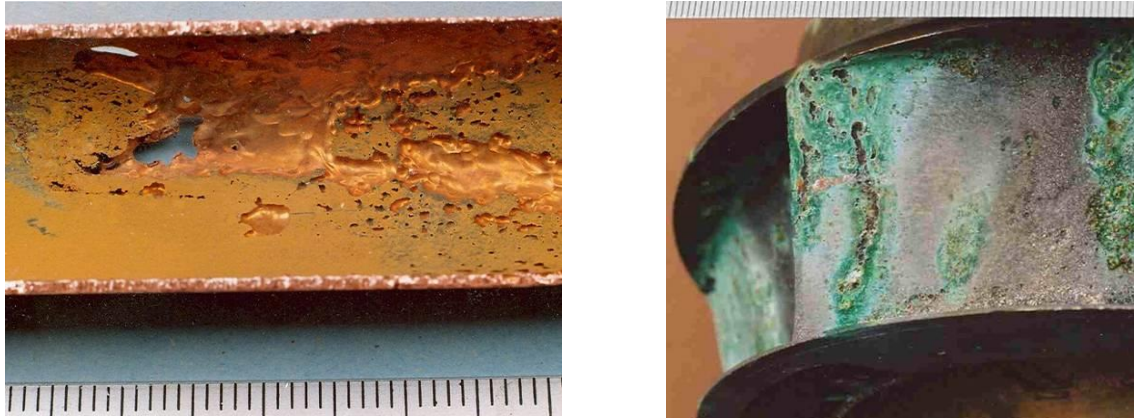


Slika 28: Posljedica erozijsko korozijskog oštećenja cjevovoda za transport nafte [3]

Erozija skida zaštitne slojeve s površine materijala u obliku otopljenih iona ili dimenzijski stabilnih korozivnih produkata i onemogućuje njihovo zaštitno djelovanje pri čemu dolazi do izlaganja površine materijala korozivnom djelovanju medija. Istodobno, korozija povećava hrapavost površine metala i tvrdi kompaktni metal obično pretvara u mekši rahli korozivni produkt, što, dodatno, ubrzava eroziju.

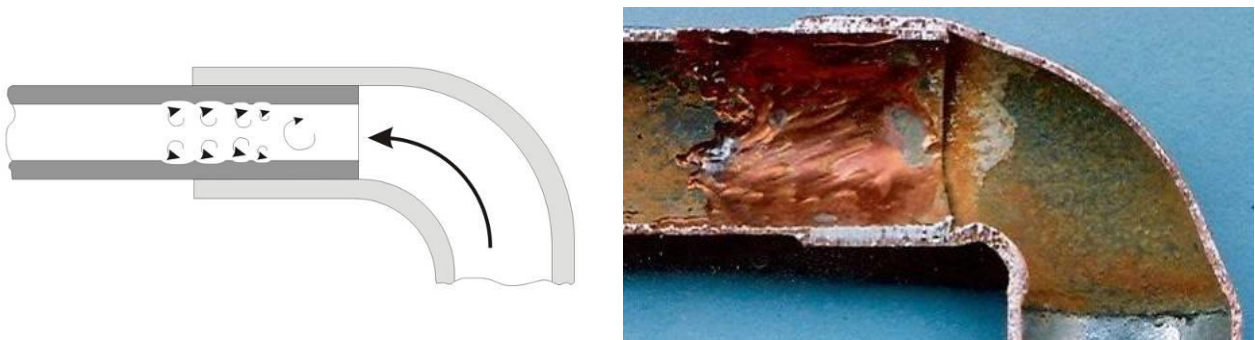
Metali koji stvaraju relativno debele slojeve zaštitnih korozivnih produkata (poput ugljičnog čelika) podložniji su erozijskoj koroziji od konvencionalnih pasivnih metala (poput nehrđajućeg čelika i titana) jer je sloj oksida nehrđajućih metala tanji i mnogo

bolje prianja na površinu. Meki metali poput bakra i nekih bakrenih legura jako su podložni eroziji (slika 29) [4].



Slika 29: Erozijsko-korozijska oštećenja bakrene cijevi uslijed pojave turbulencije u području neposredno iza redukcijskog spoja (lijevo) i razaranje rotora pumpe za vodu od aluminijske bronce $CuAl8Fe3$

Prisutnost krutih čestica (npr. pijesak) ili mjehurića plina u mediju dodatno povećava rizik od erozijsko korozijskog oštećivanja. Ovisno o vrsti metala, svojstvima erozivnih čestica (oblik, težina, tvrdoća, gustoća raspršenih čestica), brzini i agresivnosti medija te pojavi turbulencije (lokalnog ubrzavanja strujanja medija) erozijska korozija manifestira se obliku konjskog kopita (potkove), ugriza, brazdi ili udubljenja nakon naslaga ili rupica. Svi oblici oštećivanja površine uvijek su orijentirani u smjeru protoka (slika 30).

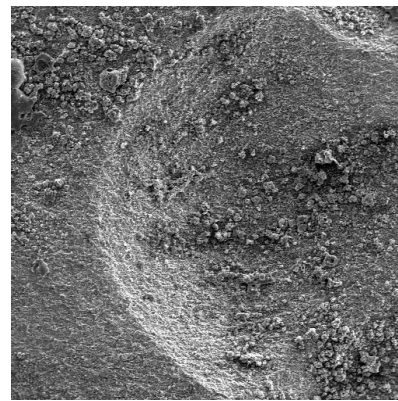


Slika 30: Erozijsko – korozijsko oštećenje bakrenog cjevovoda – oštećenja su usmjerena u smjeru protoka medija.

Ukoliko na erodiranoj površini nema naslaga i korozijskih produkata tada se erozijska korozija pojavila nedavno. Ipak, nije uvijek moguće na temelju izgleda zaključiti je li riječ o erozijskoj koroziji ili čistoj eroziji. To najviše ovisi o lokalnim uvjetima kao što je sastav medija.

Posebni oblik erozijske korozije je *impingement corrosion* ili *attack* (slika 31) koji je posljedica napada na materijal kapljicama vode iz agresivnog medija (mokra para, dvofazni mediji) na mjestima gdje dolazi do promjene smjera strujanja, a uzrokuje lokalno jaku erozijsku koroziju u obliku rupičaste korozije (pitinga). Kapljice vode koje su mnogo gušće od medija (dvofaznog) pri skretanju strujanja zbog inercije produžuju ravno, udaraju u stjenku i erodiraju je. Dodatno, uz stjenku se stvara jedan stalni film vode (kemijski agresivne) što pridonosi iniciranju elektrokemijskog korozijskog procesa. Također, impingement mogu izazvati i plinski mjehurići u kapljevini.

Kontinuirano djelovanje (udari) takvog medija na materijal konstrukcije rezultira umorom površine pri čemu na površini ili ispod površine se javljaju pukotine koje se postupno šire što dovodi do otkidanja materijala s površine ostavljajući tragove trošenja u obliku jamica ili kopita.



Slika 31: *Impingement corrosion* - erozijsko korozijsko oštećivanje površine kapljicama - oštećenja u obliku rupica - kopita na stjenci cijevnog koljena u petrokemijskom postrojenju (lijevo) i SEM snimak detalja rupice uslijed erozijsko korozijskog razaranja, ~63× (desno).

Na pojavu i intenzitet impingementa uvelike utječe brzina strujanja medija, vrsta medija i materijal od kojeg je konstrukcija izrađena tako da i sama brzina pri kojoj dolazi do pojave impingementa se razlikuje od slučaja do slučaja. Prema literaturi brzina iznad koje dolazi do impingementa u cjevovodima je 2,1 m/s i svakako bi trebalo parametre strujanja medija održavati ispod te vrijednosti. Uslijed površinskih ili drugih nehomogenosti (korijen zavarenog spoja, nadvišenja, nesimetričnosti, nagle promjene smjera strujanja i sl.) i kod manjih brzina strujanja, dolazi do pojave lokalnog turbulentnog strujanja pri čemu lokalno, iza prepreke strujanju (slika 32), brzine mogu dostići brzinu i do 100 m/s što u korozivnom mediju ima za posljedicu pojavu erozijsko korozijskog razaranja.



Shema lokalnog povećanja brzine strujanja medija kod nailaska na prepreku strujanju.

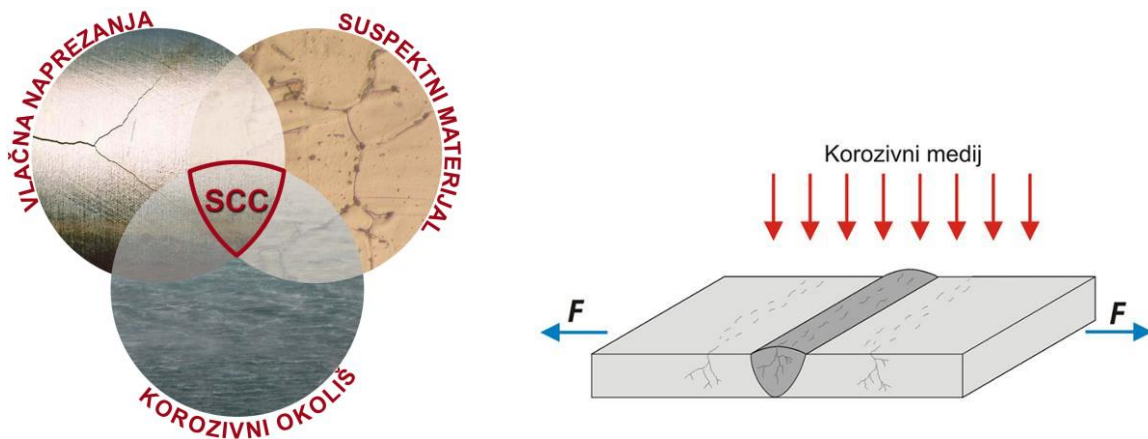


Erozijsko korozijsko oštećivanje na zavarenom spoju cijevi i T-komada (prepreka strujanju).

Slika 32: Pojava lokaog povećanja brzine strujanja iza prepreke strujanju

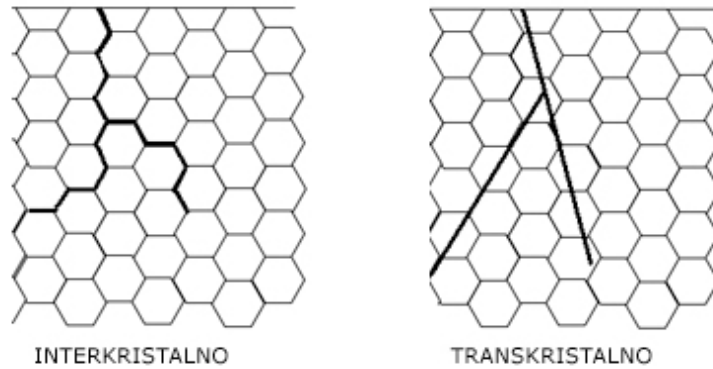
Napetosna korozija je korozijski mehanizam u kojem kombinacija osjetljivog materijala, prisutnih vlačnih napreznja i značajke medija dovode do pojave pukotina na materijalu, slika 33. Napetosna korozija problematična je za predviđanje jer prije pojave pukotina, a ponekad i samog loma, na konstrukciji nema nikakvih lako uočljivih naznaka po kojima bi mogli naslutiti njeno iniciranje, pa su havarije koji nastaju zbog ove vrste korozije neočekivane i nerijetko uzrokuju visoke troškove.

Posljedica napetosne korozije je krhki lom materijala koji su inače žilavi u okolišu koji uzrokuje minimalne opće korozijske pojave. Napreznja koja dovode do pojave napetosne korozije (engl. Stress Corrosion Cracking - SCC) redovito su mala, uobičajeno ispod granice razvlačenja i vlačna su i statična po svoj prirodi, a mogu biti bilo narinuta izvana ili pak posljedica unutrašnjih zaostalih napetosti za razliku od dinamičkih opterećenja koja uzrokuju pojavu raspucavanja uslijed korozijskog umora (engl. Corrosion Fatigue).



Slika 33: Utjecajni čimbenici napetosne korozije (lijevo) i prikaz mehanizma procesa (desno).

Napetosna korozija je vrlo složena pojava podložna utjecajima brojnih čimbenika, a napreduje transkristalno ili interkristalno, slika 34. Ovaj tip korozije nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima, jer tamo zaostaju napreznja, ili u okolini zavarenih spojeva gdje su veća zaostala napreznja i strukturne promjene.



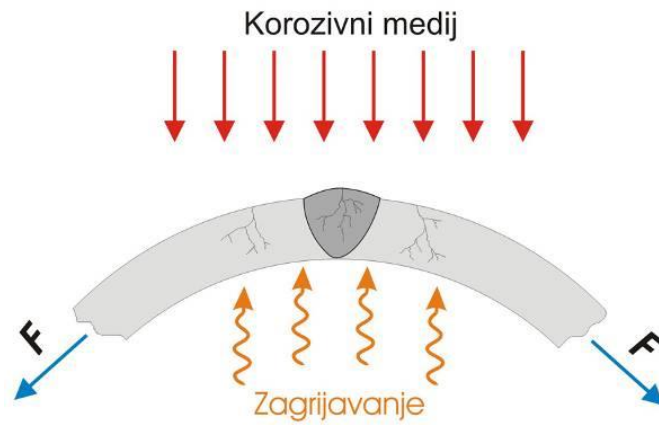
Slika 34: Načini širenja pukotina kod napetosne korozije.

Napetosna korozija ugljičnih i niskolegiranih čelika je česti problem koji se javlja u različitim industrijama kao što su kemijska, naftna i plinska, proizvodnja papira, rafinerije, elektrane i sl.. Interkristalni lom uslijed napetosne korozije najčešće se javlja kada su ovi materijali izloženi neutralnim ili kiselim okruženjima. Najčešće su to vodene otopine klorida, hidroksida te otopine koje sadržavaju amonijak ili bikarbonate. Transkristalni lom kod ugljičnih čelika najčešće je posljedica djelovanja sumporovodika. To je ujedno i jedna od najopasnijih vrsta napetosne korozije. Nazivamo je još i sulfidna napetosna korozija (SSC od engl. Sulphide Stress Cracking). Nastupa ako je vlačno napregnuta konstrukcija u dodiru sa sumporovodikom (H_2S). Reakcijom željeza i sumporovodika stvara se atomarni vodik koji difundira u kristalnu rešetku, uzrokuje izvitoperenje i napetost rešetke što dovodi do pojave mikropukotina. Čelici su to osjetljiviji na sulfidnu napetosnu koroziju što im je viša čvrstoća (tvrdoća).

Napetosna korozija legura bakra bio je prvi istraživani slučaj povezan s ovim korozijskim fenomenom – u doba britanske kolonijalne vlasti u Indiji su se na uskladištenom streljivu od mjedi koje je bilo pohranjivano u blizini konjušnica (izvor amonijaka) tijekom razdoblja monsunskih kiša javljale brojne pukotine, koje su, naravno, činile streljivo neupotrebljivim. Ovaj specifični fenomen često se stoga naziva i sezonskim pucanjem i javlja se na hladno vučenom materijalu sa zaostalim naprezanjima i to isključivo tijekom razdoblja povišene vlažnosti u atmosferi, u aeriranom tlu i vodenim otopinama koje sadrže amonijak, amonijeve soli, amine, živu ili živine soli. Proces razaranja pritom je obično interkristalni.

Napetosna korozija aluminija posebno je povezana s razinom čvrstoće legure koja proizlazi iz njenog kemijskog sastava i provedene toplinske obrade – čisti aluminij i legure toplinski obrađene na čvrstoću manju od one maksimalne mnogo su otpornije. Aluminijske legure osjetljive su na vlažni zrak, morsku i slatku vodu, a proces razaranja dominantno ima interkristalni karakter.

Austenitni Cr-Ni čelici posebno su osjetljivi na ovaj tip korozije. U slučaju napetosne korozije kod austenitnih čelika pukotine su najčešće transkristalne (direktno se šire kroz kristal), slika 35, i najčešće se javlja elektrolitima povišene temperature koji sadrže kloride. Često se navodi da se u vodenim medijima ovaj tip korozije na austenitnim Cr-Ni čelicima ne pojavljuje ispod granične temperature od 55°C, ali važno je napomenuti i da su zabilježeni brojni slučajevi napetosne korozije ovjesnih elemenata izrađenih od austenitnih Cr–Ni čelika korištenih u krovnim konstrukcijama nad zatvorenim bazenima kod koji je i pri nižim temperaturama od navedene došlo do pojave napetosne korozije. Osim klorida, koji dovode do tzv. kloridne napetosne korozije, kod ovim materijala na pojavu ovog korozijskog fenomena mogu djelovati i mediji visoke pH vrijednosti (tzv. lužnata napetosna korozija) ili pak agresivna okolina koja sadrži spojeve $H_2S_xO_6$ (gdje je $x=3, 4$ ili 5), kakva se javlja u naftnoj industriji i može dovesti do tzv. politionske napetosne korozije. Za razliku od kloridne napetosne korozije koja se najčešće širi transkristalno, lužnata i politionska napetosna korozija češće imaju interkristalni karakter.



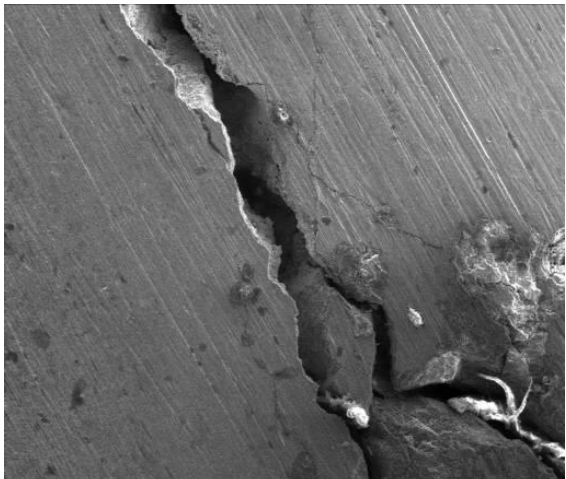
a



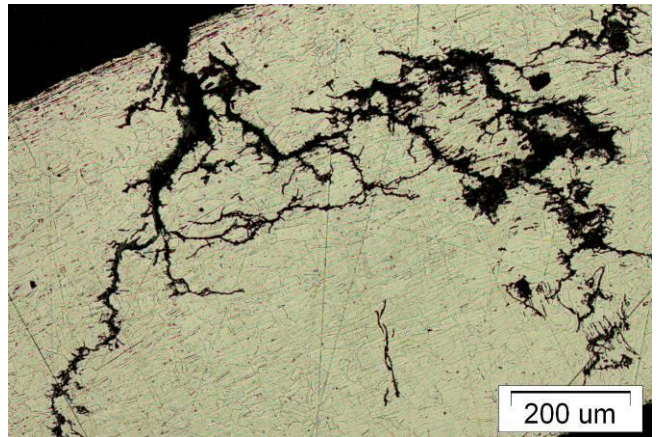
b



c



d



e

Slika 35: Transkristalna napetosna korozija austenitnog čelika kvalitete AISI 304, zaštitna cijev električnog grijača vode:

a – shematski prikaz,

b i c – stereomikroskopski snimci površine,

d – SEM snimak pukotine,

e – mikrostrukturni snimak - transkristalni karakter širenja pukotina

5. OSTALI POJAVNI KOROZIJSKI OBLICI

Osim opisanih osam osnovnih korozivskih fenomena, korozivsko oštećivanje može biti poticano i različitim drugim utjecajnim čimbenicima iz okoliša, pa se tako ta osnovna podjela može proširiti na specifične korozivske fenomene kao što su to:

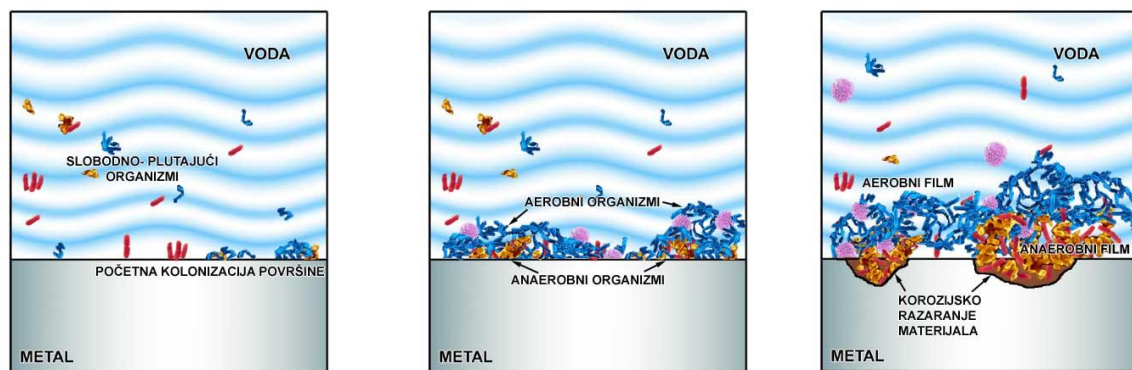
- **Mikrobiološki poticana korozija (MIC)**
- **Filiformna korozija**
- **Korozija u betonu**
- **Korozija uzrokovana lutajućim strujama**

Osim toga, u prisustvu vodika u atomarnom stanju može se pojaviti i korozija uzrokovana vodikom, u prisustvu kavitacije (npr. kod brodskih vijaka) može doći do pojave kavitacijske korozije (slika 36), a uz trenje između dvaju dodirnih ploha u nekom mediju može nastupiti i tribokorozija (tarna korozija). Čak i UV zrake što ih odašilje Sunce mogu uzrokovati degradaciju (koroziju) npr. različitih organskih prevlaka dovodeći npr. do promjene nijanse, izlučivanja pojedinih pigmenta (kredanja) i sl.



Slika 36: Korozivska oštećenja brodskog vijka uslijed kavitacije.

Mikrobiološka poticana korozija (skraćeno MIC od engl. Microbially Influenced Corrosion) podrazumijeva proces korozijskog razaranja uz aktivno sudjelovanje mikroorganizama u samom poticanju korozije. Pritom je potrebno naglasiti da mikrobiološki poticana korozija nije neka nova zasebna forma – oblik korozije, već proces kojim se biološkim putem stvaraju pogodni uvjeti za odvijanje „klasičnih” korozijskih procesa. Najčešće MIC procesi imaju karakter nekog od lokalnih korozijskih fenomena poput rupičaste korozije ili korozije u procjepu, a mogu nastati kao rezultat metaboličkih procesa raznovrsnih mikroorganizama i to najčešće različitih vrsta bakterija. Kod mikrobiološki poticanane korozije stoga se „klasični“ dvokomponentni korozijski sustav metal – medij pretvara u neočekivani, izuzetno agresivni trokomponentni sustav metal – medij – biofilm (produkti života mikroorganizama), slika 37.



a) Početak stvaranja biofilma

b) Rast biofilma

c) Potpuno formirani biofilm i formirana korozijska žarišta

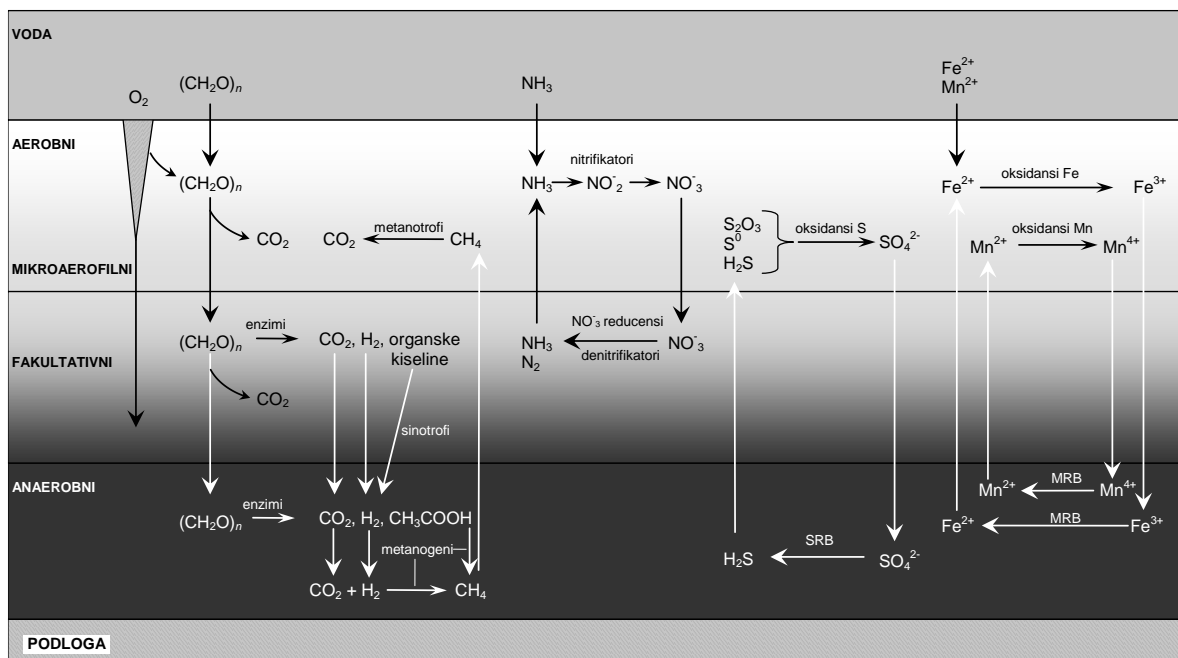
Slika 37: Proces stvaranja biofilma.

Pritom, mikroorganizmi najčešće tvore kompleksne zajednice u kojima mogu egzistirati i bitno različite vrste mikroorganizama koje se uobičajeno nazivaju biofilmom. Nastankom biofilma se stoga značajno mijenja granična faza između metala i okoliša koji ga okružuje i u kom najčešće nebi došlo do pojave nikakvih značajnijih korozijskih oštećenja.

Biološkom aktivnošću mogu nastati elektrokemijski članci (npr. tzv. članci diferencijalne aeracije ispod tvorbi bakterijskih zajednica – biofilma u kojima je smanjen udio i dostupnost kisika), ili članci nastaju uslijed lokalne promjene u sastavu elektrolita ili pH vrijednosti. Osim toga, uslijed metaboličkih procesa može doći do nastanka vrlo korozivnog medija (poput npr. sulfatne kiseline, organskih kiselina ili dušične kiseline) u kojima pojedini metali nisu korozijski otporni. Mikroorganizmi mogu djelovati i na procese aktivacije korozijskog članka - npr. pojedine bakterije apsorbiraju u svojem metabolizmu vodik nastao katodnim procesom potičući time odvijanje cjelokupnog procesa korozije. Tako na primjer djeluju anaerobne sulfat reducirajuće bakterije. Također, pojedine vrste bakterija, npr. one koje dovode do nastanka organskih kiselina, uzrokuju olakšavanje - poticanje anodnog dijela korozijskog procesa. Osim toga pojedine vrste bakterija mogu produktima svog metabolizma pomaknuti korozijski potencijal (mirujući potencijal) nekog metala u pozitivnom smjeru i do iznad granice potencijala potrebnog za pojavu rupičaste korozije (E_{pit}). Taj fenomen naziva se aktivacija anodnim pomakom potencijala i npr. kod nehrđajućih Cr-Ni čelika izloženih djelovanju prirodne vode može dovesti do ozbiljnih rupičastih korozijskih oštećenja uslijed biomineralizacije mangana kojom nastaje MnO_2 koji je izuzetno jaki oksidans.

Mikroorganizmi povezani s poticanjem korozijskih procesa na metalnim materijalima su kemotrofni, što znači da potrebnu energiju dobivaju iz kemijskog izvora, a njihov energijski metabolizam može biti potpuno ovisan o kisiku (tzv. aerobni mikroorganizmi), dok pojedini mikroorganizmi kao mikroaerofili, koriste kisik, ali istovremeno mogu koristiti i druge primatelje (akceptore) elektrona poput anorganskog Fe(III), Mn(IV) ili pak različitih organskih spojeva. Isto vrijedi i za fakultativne anaerobe, samo što oni za razliku od aeroba ipak preferiraju anaerobne životne uvjete. Naposljetku, striktni anaerobi (obligatorni) žive samo tamo gdje nema kisika. Na te organizme kisik djeluje toksično i ne mogu ga koristiti za bilo koji vid metabolizma. No i oni u različitim nišama kisikova svijeta koji vlada na Zemlji nalaze sebi povoljne uvjete na mjestima gdje je kisiku onemogućen dotok ili je uslijed nekih drugih procesa (bioloških, kemijskih) u potpunosti potrošen. Stoga je moguće da čak i u dobro aeriranim vodenim sredinama dođe do pojave mikrobiološki poticane korozije uz izrazito djelovanje anaerobnih bakterija na primjer ispod nakupina aerobnih bakterija (biofilma), različitih taloga, procjepa i sl. Tada uzajamno djelovanje

više različitih mikroorganizama (aerobni/anaerobni/fakultativni) kao i situacije u kojima se MIC procesi iniciraju na mjestima različitih nehomogenosti površine dovode do najozbiljnijih mikrobiološki poticanih oštećenja. Prikaz mogućeg djelovanja pojedinih vrsta mikroorganizama u različitim slojevima biofilma na metalnoj površini izloženoj vodenom mediju dan je u slici 38.



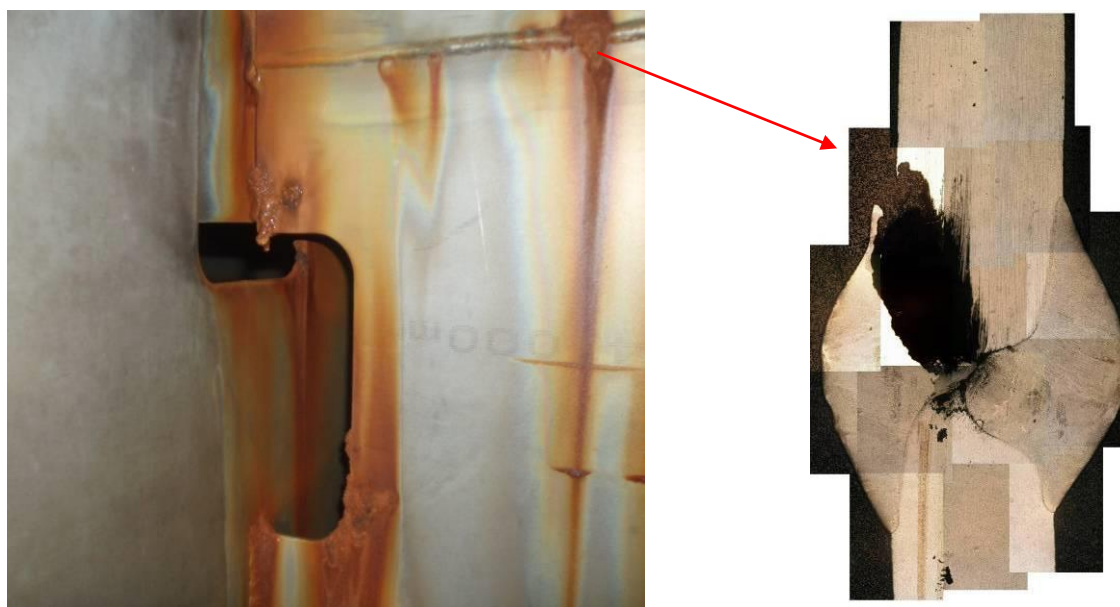
SRB – sulfat reducirajuće bakterije, MRB – metal reducirajuće bakterije

Slika 38: Prikaz mogućih reakcija u biofilmu [87].

Problemi povezani s mikrobiološki poticanom korozijom (tablica 4) često se mogu susresti kod različitih ukopanih i uronjenih konstrukcija, u naftnoj industriji, u industriji papira, sustavima za hlađenje tehnološke vode, izmjenjivačima topline, u vodnom gospodarstvu, različitim spremnicima vode (slika 39), protupožarnim instalacijama kao i npr. kod brodskih spremnika tereta te mnogim drugim konstrukcijama koje okružuje medij koji omogućava mikrobiološki život.

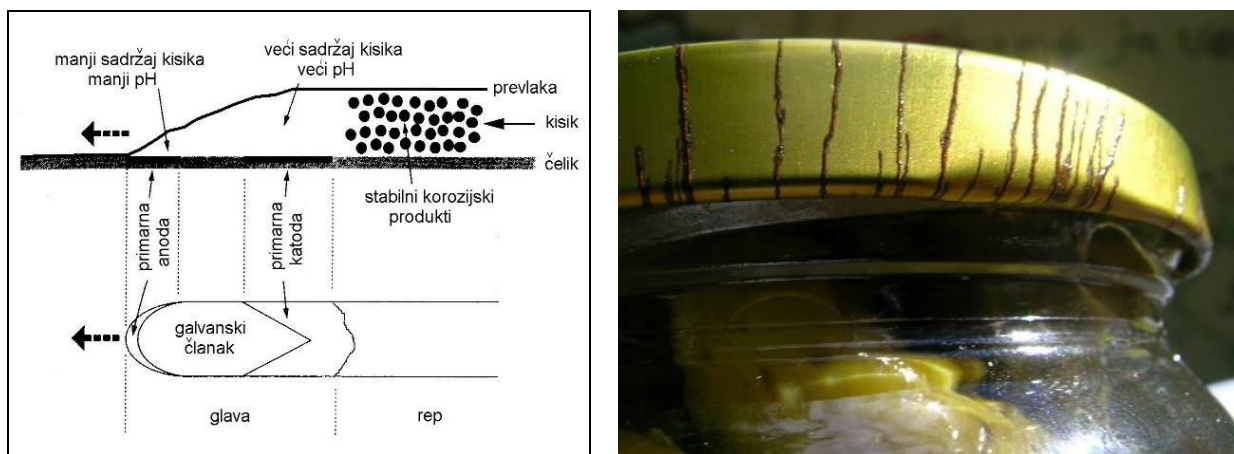
Tablica 4: Sistemi s učestalim MIC problemima .

Primjena / sistemi	Problematične komponente / područja	Mikroorganizmi
Cjevovodi i spremnici (voda, otpadne vode, plin, nafta)	<ul style="list-style-type: none"> - zone u unutrašnjosti u kojima medij miruje - vanjske stijenke ukopanih cjevovoda i spremnika posebno u vlažnom glinenom tlu 	<ul style="list-style-type: none"> - aerobne i anaerobne bakterije koje stvaraju kiseline - sulfat reducirajuće bakterije - željezo / mangan oksidirajuće bakterije - bakterije koje oksidiraju sumpor
Sistemi za hlađenje	<ul style="list-style-type: none"> - tornjevi za hlađenje - izmjenjivači topline - spremnici 	<ul style="list-style-type: none"> - aerobne i anaerobne bakterije - metal oksidirajuće bakterije - bakterije koje stvaraju sluz - alge i gljivice
Dokovi, piloni, stupovi i ostale uronjene konstrukcije	<ul style="list-style-type: none"> - zona zalijevanja - zona neposredno ispod linije najmanje oseke 	<ul style="list-style-type: none"> - sulfat reducirajuće bakterije
Spremnici goriva na vozilima	<ul style="list-style-type: none"> - područja u kojima medij miruje 	<ul style="list-style-type: none"> - gljivice
Energetska postrojenja	<ul style="list-style-type: none"> - izmjenjivači topline - kondenzatori 	<ul style="list-style-type: none"> - aerobne i anaerobne bakterije - metal oksidirajuće bakterije - sulfat reducirajuće bakterije
Protupožarne sprinkler instalacije	<ul style="list-style-type: none"> - područja u kojima medij miruje 	<ul style="list-style-type: none"> - anaerobne bakterije - sulfat reducirajuće bakterije
Vodno gospodarstvo – cjevovodi i spremnici od nehrđajućih čelika	<ul style="list-style-type: none"> - zavareni spojevi - područja u kojima medij miruje - procjepi / dosjedi 	<ul style="list-style-type: none"> - željezo / mangan oksidirajuće bakterije - sulfat reducirajuće bakterije



Slika 39: Mikrobiološki poticana korozija spremnika za vodu: lijevo – unutrašnjost spremnika, desno - makrostrukturni snimak oštećenja. Austenitni nehrđajući čelik AISI 304L, neobrađena voda, nekoliko mjeseci.

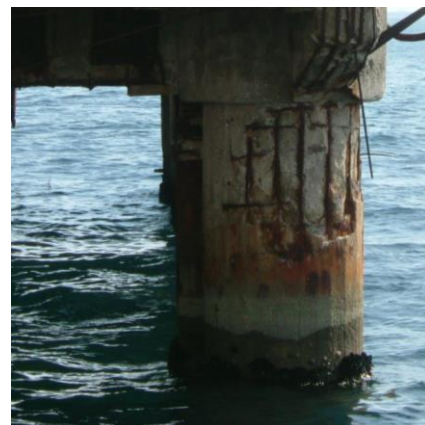
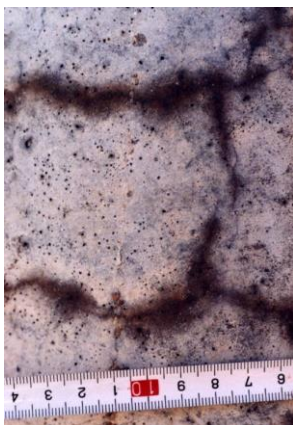
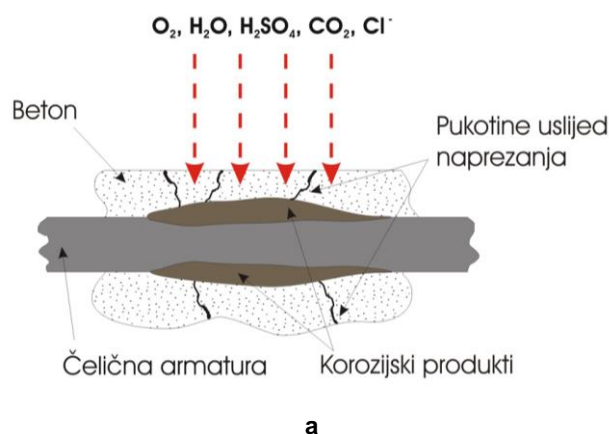
Filiformna (nitasta - crvičasta) korozija je poseban oblik lokalne korozije koja se pojavljuje ispod zaštitnih prevlaka i to na mjestima lokalnih oštećenja prevlake. Najčešće se pojavljuje ispod zaštitnih prevlaka na čeliku, aluminiju i drugim legurama koje se primjenjuju u prehrambenoj industriji za konzerviranje hrane, a često se javlja na prevlakama zaštićenim aluminijskim zrakoplovnim konstrukcijama. Sam oblik korozije je "cvolik", a nastaje zbog različitih mikroklimatskih uvjeta u glavi i repu "cviča", što dovodi do pojave tzv. članka diferencijalne aeracije, kako je to prikazano na slici 40.



Slika 40: Mehaniizam filiformne korozije (lijevo) i karakteristična crvičasta korozijska oštećenja nastala na poklopcima staklenki s ukiseljenim povrćem (desno).

Na čeliku, «glava crviča» je različitih boja (od sive do plave), dok je «rep crviča» crvene boje (boja hrđe), obzirom da je glava – vrh oštećenja deaeriran, a rep – krajnji dio oštećenja aeriran. «Glava crviča» predstavlja mjesto sa manjim sadržajem (otežanim pristupom) kisika, odnosno anodu nastalog članka diferencijalne aeracije. Karakteristična značajka ovog članka diferencijalne aeracije je i ta, da u području «glave crviča» dolazi do nakupljanja agresivnih sastojaka iz atmosfere i zakiseljavanja elektrolita (pH vrijednosti od 1 do 4), dok «rep crviča» čine suhi korozijski produkti u kojima je pH vrijednost oko 12.

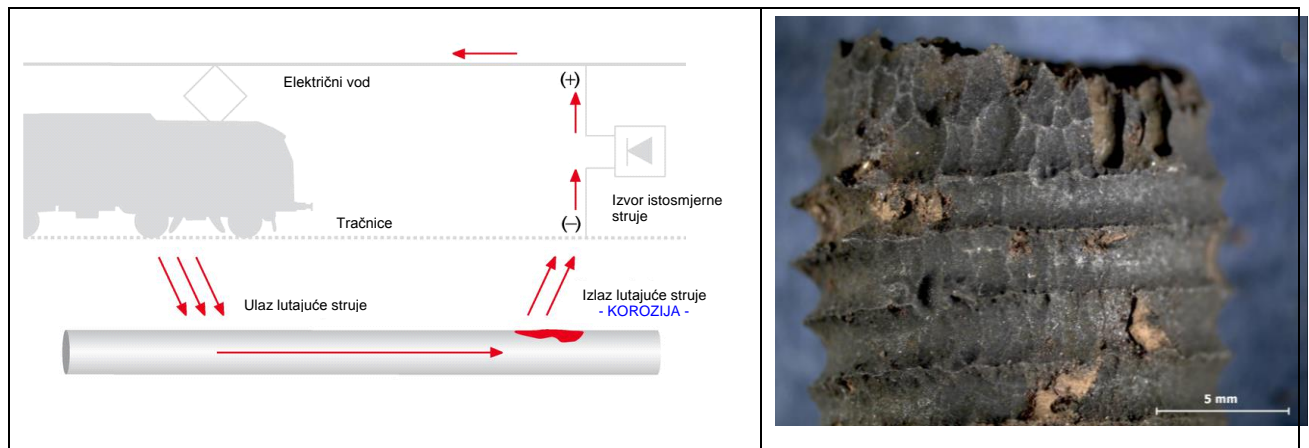
Korozija u betonu proces je koji može dovesti do ozbiljnog narušavanja integriteta različitih armiranobetonskih konstrukcija. Iako je čelična (najčešće nezaštićena) armatura u betonu zbog svojstava samog betona (visoki pH) u pasivnom stanju zaštićena tankim pasivnim filmom, prodiranjem vode, kisika i ugljičnog dioksida u beton dolazi do reakcije ugljičnog dioksida sa sastojcima betona te do precipitacija karbonata i smanjenja pH vrijednosti što uzrokuje razaranje pasivnog filma na čeličnoj površini i pojavu hrđe, koja zbog svog većeg volumena zauzima i veći prostor od metala od kojeg je nastala, generirajući time naprezanja koja dovode do pucanja betona. Pri tom, i različiti drugi agresivni čimbenici iz okoliša (npr. kloridi u morskom okruženju ili iz soli za posipanje prometnica) dodatno značajno ubrzavaju korozijske procese, slika 41, a u jednom nastalu pukotinu u betonu, voda i drugi agresivni sastojci slobodno ulaze čime se proces korozije armature i razaranja betona dodatno ubrzava.



Slika 41: Korozija čelične armature u betonu: a – shematski prikaz mehanizma, b – pukotine u betonu uslijed korozije armature (armiranobetonski rasvjetni stup), c – oštećena čelična armatura mosta, d – odlomljavanje betona uslijed korozije armature na uronjenom nosivom stupu.

Korozija uzrokovana lutajućim strujama nerijetko uzrokuje izrazita, vrlo intenzivna i razarajuća korozijska oštećenja dovodeći do velikih šteta, a nastaje uslijed utjecaja vanjskog električnog polja na metal koji se nalazi u elektrolitu (npr. vodi, tlu i sl.) pri čemu dolazi do nastanka prividnih korozijskih članaka. Ti korozijski članci ne nastaju spontano, već isključivo zbog vanjskog električnog polja, tj. uslijed lutajuće struje, u pravilu one istosmjerne koja potječe npr. iz mreže električne željeznice, tramvaja, izvora struje (uređaja) za zavarivanje i svih ostalih konstrukcija i postrojenja koje koriste istosmjernu struju (npr. pogoni za galvanizaciju i sl.). Ovaj oblik korozije mogu uzrokovati i izmjenične lutajuće struje niske frekvencije.

Na onim djelovima površine metalne konstrukcije na kojima pozitivna struja ulazi iz elektrolita u metal nastaju katode dok na onim djelovima metalne površine na kojima pozitivna struja izlazi iz metala u elektrolit nastaju anode, slika 42. Pri tom, udaljenost između katodnih i anodnih mjesta može biti vrlo velika, na primjer kod različitih ukopanih cjevovoda i do nekoliko kilometara. To, naravno, nimalo ne olakšava otkrivanje uzroka (izvora) ove vrlo opasne pojave.



Slika 42: Mehhanizam korozije izazvane lutajućim istosmjernim strujama (lijevo) i oštećenje pocinčanog čeličnog vijka na podzemnoj plinskoj instalaciji nastalo uslijed djelovanja lutajućih struja (desno).

6. KOROZIJSKO PONAŠANJE METALA

Korozijsko je ponašanje svakako jedan od važnijih kriterija za izbor materijala. Materijali prema korozijskom ponašanju mogu biti imuni (ako ne korodiraju jer ne postoji afinitet za process korozije), aktivni (ako korodiraju) i pasivni (ako vrlo sporo korodiraju zbog snažnog kočenja procesa korozije).

6.1. Ugljični čelik i lijevano željezo

Tehničko željezo, tj. ugljični čelik i lijevano željezo, nisu otporni prema utjecaju atmosfere jer se pretvaraju u hidratirani feri-hidroksid $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, koji se naziva hrđa. Proces hrđanja pospješuju veća količina oborina, viša temperatura i relativna vlažnost zraka, sadržaj agresivnih plinova (npr. SO_2 i CO_2) i drugih agresivnih tvari (npr. NaCl) te prašine. Brzina korozije tehničkog željeza ovisi u elektrolitima o koncentraciji vodikovih iona, tj. pH-vrijednosti. U kiselom području koroziju ubrzava vodikova redukcija. U području od pH 4,5 do 10 (gotovo neutralnom) na brzinu korozije utječe količina kisika kao reducens. Ako nema kisika ne dolazi do korozije. U lužnatom području korozija se smanjuje zbog porasta i djelovanja hidroksilnih iona, jer se željezo prevlači netopljivim zaštitnim hidroksilnim slojem. Iznad pH = 12 korozije gotovo i nema.

Legirano tehničko željezo i legure čelika

Ugljični čelik i lijevano željezo legiraju se s bakrom, aluminijem, silicijem, niklom, kromom, molibdenom, manganom itd. U postizanju boljih korozivnih svojstava najveće značenje u antikorozivnom pogledu imaju legure željeza s kromom uz prisutnost nikla, molibdena, mangana, silicija, aluminijska i dr.

Legura željeza sa silicijem (14-15 % Si). Ova legura ima izvrsna korozivna svojstva. Predmeti se proizvode uglavnom samo lijevanjem (dijelovi centrifugalnih crpki, ventila, isparivača i sl.). Ova je legura stabilna prema vodi, čistoj fosfornoj kiselini, octenoj, mravljoj, mliječnoj, sumpornoj, dušičnoj i drugim kiselinama zbog nastajanja SiO_2 -sloja na površini. Legura nije otporna u vodenim otopinama broma i klora, u fluorovodičnoj i koncentriranoj silikofluorovodičnoj kiselini, u toploj kloridnoj kiselini, sumporastoj i vrućim koncentriranim lužinama. Dodatkom 3 % molibdena

povisuje se stabilnost ferosilicija prema vrućoj kloridnoj kiselini i vodenim otopinama klorida Al, Ca, Mg i Ni.

Legura željeza s niklom (20 % -30 % Ni). Ova je legura otporna prema atmosferskoj koroziji i koroziji u elektrolitima, naročito prema vrućim rastaljenim lužinama. Nikleno lijevano željezo specijalno se priređuje u antikorozivne svrhe. Sastoji se od 18% - 22 % Ni i 1,5-4,5% Cr ili 13,5-17,5% Ni, 5,5-7,5% Cu i 1,5-3,5% Cr. Otpornije je od običnog lijevanog željeza prema mnogim kiselinama, otopinama kloridnih, amonijevih i drugih soli te prema lužinama.

Legure čelika s kromom (12 % - 16 % Cr). Ove legure povisuju njegovu otpornost prema kemijskoj koroziji pri povišenim temperaturama, jer se na površini stvara uz prisutnost kisika zaštitni film kromnog oksida. I druge legure čelika s kromom i ostalim komponentama imaju slična antikorozivna svojstva i ne hrđaju na vlažnoj atmosferi, pa se nazivaju nehrđajućim čelicima. Nehrđajući čelici su pasivni zbog utjecaja kisika i raznih oksidansa, kao nitrata, kromata, persulfata. Međutim, ako dođu u kontakt s reducensima (sulfidni ioni S^{2-} , sulfitni SO_3^{2-} , koji prelaze u sulfate SO_4^{2-}) i aktivnim anionima (kloridi, fluoridi), razara se zaštitni film. Zato su nehrđajuće željezne legure otporne prema atmosferskoj koroziji ako nije prisutna veća količina plinova (npr. SO_2) i soli (NaCl). Zatim u slatkoj vodi, a manje u morskoj, ali opet više od ugljičnih čelika. Cr-Ni čelici postojani su u neutralnim otopinama soli, u kiselinama, u kiselim otopinama koje sadrže oksidanse (npr. HNO_3), u organskim kiselinama. Nisu otporni u vrlo razrijeđenim kiselinama bez oksidacionih svojstava (npr. u kloridnoj kiselini), zatim kod povišenih temperatura u elektrolitima. Stabilniji su od običnog tehničkog željeza prema nafti i njenim derivatima koji sadrže sumporne spojeve. Prema tome i nehrđajuće željezo može korodirati, i to ne ravnomjerno po čitavoj površini, već se korozija pokazuje lokalno u obliku pitinga, interkristalne korozije i korozije uz naprezanje. Piting se pojavljuje ako na malim površinama nestane pasivnosti. Ova korozija nastaje u agresivnim elektrolitima, jer djeluju galvanski članci s vrlo velikom katodnom (pasivnom) i malom anodnom (aktivnom) površinom. Opasnost od pitinga smanjuje se poliranjem. Interkristalna korozija nastaje ako su na granicama zrna iz nehrđajućih željeznih legura izlučeni karbidi

kroma i željeza, što se događa u temperaturnom interval od 500°C do 700°C ako se žareni materijal naglo ne ohladi u vodi ili u ulju. Takva legura postane nehomogena i korozivno manje stabilna. Osim toga, izlučeni karbidi sadrže oko 94 % Cr, uslijed čega površina zrna sadrži manje kroma, pa granica zrna postane anodna prema izlučenim karbidima i prema masi metala. Sve to uzrokuje interkristalnu koroziju u elektrolitima, pogotovu ako sadržaj kroma padne lokalno ispod 12 %. Iz opisanih razloga nehrđajuće željezo postane prilikom zavarivanja neotporno, osobito ako sadrži više ugljika, jer se izlučuje i više karbida. Postojanje karbida razabire se po tome što površina postane mlječna ili zrnata. Korozija uz mehaničko naprezanje prouzrokuje na nehrđajućim čelicima pukotine naročito pri unutarnjem ili vanjskom naprezanjima u vrućim kloridnim otopinama. Kao posljedica ove vrste lokalne korozije može doći do loma materijala. Sprečavanje unutrašnjih naprezanja i nastajanje pukotina postiže se grijanjem iznad 870 °C.

6.2. Legure čelika s kromom i drugim metalima

Legura **željezo-krom-aluminij** otporna je i do 1315 °C. Sadrži 37,5 % Cr i 7,5 % Al. Zbog svojeg visokog električnog otpora primjenjuje se kao žičano grijaće tijelo. Inače je vrlo krhka.

Legura nehrđajućeg kromnog čelika s **bakrom** (1 %) povišuje otpornost prema razrijeđenim smjesama sumporne i dušične kiseline, dok 1-2 % molibdena poboljšava svojstva u neoksidirajućem mediju.

Dodatak **nikla** u kromne čelike utječe na poboljšanje antikorozivnih svojstava, što ovisi o sadržaju Ni, odnosno Cr. Legura čelika sa 16 % Cr i 2 % Ni stabilnija je prema moru i morskoj atmosferi od kromnog čelika bez Ni. Upotrebljava se za dijelove ventila i crpke za hladnu i toplu morsku vođu. Ova je legura uvedena jer čelik sa 16 do 18 % Cr ima manju čvrstoću i žilavost, koja dalje opada s porastom sadržaja Cr. S povećanjem ugljika na 0,9-1% mogu se ta svojstva popraviti, ali se zato smanjuje korozivna postojanost. Zbog toga je legura sa 2% Ni prikladnija. Njena su korozivna svojstva pod redukcionim i slabo oksidacionim uvjetima nešto bolja, a pod vrlo oksidacionim malo lošija od običnog kromnog čelika sa 16 % Cr. Daljnje povišenje

nikla u kromnom čeliku s više od 16 % Cr daje leguru s vrlo povoljnim korozivnim svojstvima koja se danas mnogo upotrebljava kao austenitni.

Cr-Ni-čelici. Ova legura sadrži 18 % Cr i oko 8 % Ni ili češće 25 % Cr i 12-20 % Ni. Cr-Ni-čelici (18-8) sadrže maksimalno 0,2 % C, 1 % Si, 2 % Mn, 0,5 % P i 0,03 % S. Toplinski se obrađuju od 1000 °C do 1100 °C i naglo hlade, pri čemu treba paziti na interkristalnu koroziju, koja se sprečava dodavanjem titana ili niobija (5 odnosno 9 puta više od C). Takve legure sadrže 10-12 % Ni. Cr-Ni čelici postojani su u jakim oksidacionim sredstvima (npr. vruća HNO₃) i u jakim lužinama, a s više Ni i u redukcionim agensima, zatim prema zagađenoj industrijskoj atmosferi. Naročito su korozivno otporni Cr-Ni čelici 25-12 i 25-20. Nestabilni su u kloridnoj kiselini osim u vrlo razrijeđenoj, u vrućoj sumpornoj i fosfornoj kiselini. Dodatak Cr-Ni čeliku sa 10-14 % Ni, 2-4 % Mo povećava kemijsku stabilnost u kloridnim otopinama, razrijeđenoj kloridnoj kiselini kao i u drugima. Dodavanje Cu (do 3,5 %) pospješuje korozivnu otpornost prema sumpornoj kiselini. Slično djeluje i povišeni sadržaj Si (do 3,5 %). Vatrostalni Cr-Ni čelici imaju sličan sastav kao i nehrđajući. Cr-Ni 25-20 otporan je do 1150 °C. Dodatak 2 % Si čini ga još otpornijim pri visokim temperaturama. Kromni čelici i Cr-Ni-čelici mogu sadržavati i **mangan**, koji je jeftiniji od nikla, pa se dobiju Cr-Mn i Cr-Ni-Mn-čelici. Cr-Mn čelici imaju korozivna svojstva koja stoje između kromnih i Cr-Ni čelika. Maksimalna korozivna stabilnost postiže se žarenjem od 1000 do 1100°C uz naglo hlađenje. Cr-Mn čelik primjenjuje se sa 17-19 % Cr, 8-10% Mn, 0,4 % Si i manje od 0,1% C. Otporan je prema koroziji pri visokim temperaturama u prisutnosti oksidansa, u kloridnim otopinama i na vlažnoj atmosferi. Vatrostalni čelik sa 18 % Cr, 9 % Mn i nešto Cu i Ni odgovara Cr-Ni-čeliku 18-8, s time što je otporniji prema koroziji u sumpornim plinovima pri visokim temperaturama. Cr-Mn-čelik stabilan je korozivno prema raznim solima i kiselinama (dušičnoj, octenoj, limunskoj), a neotporan u HCl, H₂SO₄ i u toploj koncentriranoj H₃PO₄ kiselini. Može se stabilizirati dodatkom niobija i tantala ili titana kao i Cr-Ni-čelici. Čelicima Cr-Ni-Mn sa 12-19 % Cr, 2-5 % Ni i 5-8 % Mn pa i više povećava se otpornost prema oksidativnom mediju.

Legura čelika s bakrom (0,1-0,3 % Cu). Ova je legura otpornija prema atmosferskoj koroziji i koroziji u slatkoj vodi nego običan čelik. Tako isto i drugi niskolegirani čelici sa 0,2-0,7% Cu i 0,4-1,5 % Cr, eventualno uz 0,3-0,7 % Ni, pa čak i više.

Legura čelika s aluminijem (6 % Al). Ona je otporna kod viših temperatura (do 800 °C), ali zbog njene krhkosti nastaju poteškoće pri obradi.

6.3. Krom

Čisti se krom upotrebljava jedino kao prevlaka, a služi za galvansko kromiranje čelika radi zaštite od korozije ili za dobivanje tvrde i mehanički otporne površine. U korozivnom pogledu u cijelosti odgovara kromnim nehrđajućim čelicima koji su prije opisani. Brzo se pasivira, pa je otporan u atmosferi i raznim plinovima pri visokim temperaturama (do oko 980 °C). Sumporni spojevi na njega ne djeluju korozivno, pa se upotrebljava u rafinerijama nafte. Neotporan je prema kloridnoj kiselini i lužnatim otopinama i u prisutnosti aktivirajućih iona (Cl^- i dr.), kao i u reduktivnoj sredini. Ima veliku tvrdoću, pa je otporan prema abraziji i eroziji.

6.4 Nikal

Nikal je poput željeza koje mu je srodno, može se lako polirati, kovati, zavarivati, valjati i izvlačiti u žicu; magnetičan je, ali manje nego željezo. Nikal može, kao i željezo, biti piroforan, tj. spontano se zapaliti na zraku pri običnoj temperaturi. Nikal je korozivno prilično otporan. Vodi, atmosferilijama, lužinama i mnogim organskim tvarima dobro odolijeva, ali ga kloridna, sulfatna i nitratna kiselina otapaju, osobito pri povišenoj temperaturi. U industrijskoj atmosferi prevlači se postepeno smeđim, crnim ili zelenkastim slojem niklenog baznog sulfata, koji ga površinski zaštićuje. Na nikal **ne djeluju** korozivno: prirodna i morska voda; neutralne i alkalne otopine raznih soli bez oksidacionih svojstava; sumporna 80 %-tna kiselina nezagrijana, vruća do koncentracije 25 %; kloridna kiselina pri sobnoj temperaturi ako je ispod 20 %-tna; vrela kloridna kiselina (0,5 %-tna); čista fosforna kiselina nezagrijana; organske hladne kiseline; lužine pri visokim temperaturama, razrijeđene i koncentrirane, i visoka temperatura do 1000°C u atmosferi bez sumpornih spojeva. Na nikal **djeluju** korozivno: morska voda koja stvara lokalnu koroziju ako su predmeti prevučeni mikroorganizmima; rudna voda koja sadrži feri-soli (FeCl_3) ili kupri-soli (CuSO_4); oksidacione soli, natrijev hipoklorit (NaClO), nitrati, kromati, bikromati; djelomične

otopine kiselih neoksidirajućih soli (npr. NH_4Cl , ZnCl_2); dušičasta, dušična i sirova fosforna kiselina i amonijak.

Legure nikla

Nikal se može legirati u praktične svrhe sa željezom, kromom, manganom, molibdenom i bakrom.

Legure nikla sa željezom. One sadrže iznad 35 % Ni i slične su po svojim korozivnim osobinama čistom niklu.

Legure nikla s kromom. One imaju u sastavu od 60 % do 80 % Ni i od 12 % do 20% Cr, dok ostatak čini željezo. Mogu sadržavati nešto Si, Mn, Cu i B. Ni-Cr legure ujedinjuju dobra svojstva nikla i kroma, jer veći sadržaj Cr poboljšava korozivna svojstva u oksidacionom mediju, a veća količina Ni – u redukcionoj sredini i u prisutnosti aktivnih aniona (npr. Cl^-). Ni-Cr-legure otporne su prema hladnoj razrijeđenoj solnoj kiselini i djelomično u dušičnoj kiselini (ispod 20% HNO_3), u vrućoj koncentriranoj fosfornoj, octenoj i mravljoj kiselini te u lužinama. Nisu otporne u otopinama soli FeCl_3 , CuCl_2 , HgCl_2 i NaClO . Ni-Cr-legure (80—20) otporne su do 1150°C. Njihova se vatrostalnost može povisiti dodatkom manjih količina silicija, cirkonija, kalcija i aluminijsa. Najbolja antikorozivna svojstva ima legura, koja se primjenjuje u SAD pod nazivom Inconel.

Međutim, sastav se može mijenjati ako se s povećanjem silicija ili smanjenjem mangana želi još povećati otpornost prema koroziji. Prisustvo sumpora i klora ne djeluje korozivno. Otporna je prema naftenskim kiselinama i lužinama.

Legure nikla s molibdenom. Te su legure najvažnije jer su njihova antikorozivna svojstva znatno bolja od ostalih legura koje se upotrebljavaju u kemijskoj industriji. Nazivaju se **hasteloj** (Hastelloy). Postojane su prema djelovanju mineralnih kiselina (HCl i H_2SO_4) kao i prema oksidacionim supstancijama, npr. ferikloridu i kloru u prisustvu vode. Izrađuje se 5 vrsta ovih legura, i to: A, B, C, D i F. Druge vrste legura nikla s molibdenom predstavljaju legure **klorimet** (Chlorimet), koje su tek nedavno proizvedene. Hlorimet-legure primjenjuju se u obliku izlivenih komada tamo gdje se traži otpornost prema mehaničkim i termičkim naprezanjima, kao i prema koroziji solne i sumporne kiseline te slanah otopina.

Legure nikla s bakrom. Najvažnije su one pod nazivom **monel**. Otpornije su od nikla u redukcionom mediju, a od bakra u oksidacionom. Monel-legure sadrže 63—68% Ni i 29—30% Cu, kao i manje količine Fe, Mn i Si. Na monel-legure **ne djeluju**: atmosferska korozija bez sumpornih spojeva, prirodne vode, morska voda, sumporna kiselina pri sobnoj temperaturi (do 80%-tna) a vruća do 20%-tne koncentracije, solna kiselina (hladna 5%-tna), vruća 1%-tna HCl, organske kiseline, alkalije, razne otopine soli. Na monel-legure **djeluju**: atmosfera ako sadrži sumporne spojeve koji stvaraju smeđi ili zelenkasti zaštitni film, morska voda ako se na površini nagomilaju morski organizmi, sirova fosforna kiselina, dušična i sumporasta kiselina te otopine oksidirajućih soli. Monel-legure se upotrebljavaju za izradu vijaka, osovina i pokretnih dijelova crpki za morsku vodu.

6.5. Bakar

Bakar je prilično otporan prema utjecaju atmosferske korozije, jer na njegovoj površini nastane zaštitni film (patina) korozivnih produkata, koji sadrže bakreni bazni sulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$. U blizini mora zaštitni se sloj sastoji od bakrenog baznog klorida. U aeriranoj tvrdoj vodi stvara se na bakru zaštitni sloj bakrenog oksidula i hidroksida, dok u mekanoj vodi korodira, naročito ako sadrži CO_2 . U morskoj vodi bakar korodira neznatno i njegovi ioni sprečavaju obraštanje metala organizmima. U kondenziranoj vodi bakar je postojan prema koroziji. Na bakar **ne djeluje** korozivno vrući vodik ukoliko ne sadrži zrna Cu_2O , niti lužine, osim amonijevog hidroksida. Bakar **korodira** u aeriranim kiselinama bez oksidativnih svojstava, zatim u otopinama koje sadrže amonijeve, cijanidne, sulfidne, kromatne, stani- (Sn^{4+}) , merkuri- (Hg^{2+}) i feri- (Fe^{3+}) ione. Kontakt bakra s čelikom, cinkom, aluminijem i magnezijem prouzrokuje jaku koroziju tih metala. Bakar je neotporan i prema organskim sumpornim spojevima koji se nalaze u gumi i nafti.

Legure bakra

Najvažnije legure bakra dobivaju se sa cinkom, kositrom, aluminijem, silicijem ili berilijem i niklom.

Legure bakra sa cinkom. To su razne vrste mjedi koje se u vlažnoj atmosferi prevlače patinom. Mjed inklinira specifičnoj formi korozije, koja nastaje u raznim

elektrolitima pod nazivom decinkacija, jer dolazi do selektivnog otapanja cinka iz legure ili do otapanja mjedi uz naknadno izlučivanje plemenitijeg bakra uslijed ionske izmjene. Decinkacija može biti lokalna ili ravnomjerna. Legure s dodatkom Sn, As, Sb ili P usporuju ili sprečavaju decinkaciju. Druga je pojava korozije mjedi tzv. sezonsko pucanje, koje nastaje na hladno vučenim predmetima. Pukotine nastaju naglo i može doći do loma komada uslijed unutrašnjeg naprezanja. S povećanjem sadržaja Cu naglo raste otpornost prema ovoj pojavi korozije. Ostala korozivna svojstva mjedi slična su svojstvima bakra. Zbog sadržanog cinka nestabilnija je od bakra u lužnatim otopinama, a otpornija prema atmosferi koja sadrži H₂S.

Legure bakra s kositrom. Legure bakra s kositrom nazivaju se kositrene bronce. Sadrže oko 4 % - 10% Sn uz nešto Zn i Pb. Korozivna su im svojstva slična bakru. Sn-bronce otpornije su prema atmosferskoj koroziji nego bakar i prevlače se zaštitnim slojem (bakreni bazni karbonat). U morskoj vodi su stabilne. Solna kiselina djeluje korozivno brže, a sumporna sporije nego kod bakra. Lužine korodiraju slabije od mjedi, ali brže od čistog bakra. Sn bronce otpornije su prema koroziji pri naprezanju i korozivnom zamoru nego mjed.

Legure bakra s aluminijem. To su aluminijske bronce. Sadrže do 10 % Al. Imaju dobra korozivna svojstva i uz ostale dodatke otpornije su od bakra u vrućim plinovima iako sadrže H₂S.

Legure bakra sa silicijem. To su silicijeve bronce. U sastavu imaju do 4% Si uz dodatak Mn, Zn, Fe ili Sn. Po korozivnim svojstvima slične su bakru. Njihova otpornost prema solnoj i sumpornoj kiselini raste sa sadržajem silicija.

Legure bakra s niklom. Legure Cu-Ni **otpornije** su prema atmosferskoj koroziji nego bakar i druge njegove legure, kao i prema amonijaku i amonijevim ionima te lužinama. **Nestabilne** su prema djelovanju sulfidnih otopina i plinova koji sadrže H₂S. Za razliku od drugih bakrenih legura, novo srebro je vrlo otporno prema organskim kiselinama kao i prema sokovima živežnih namirnica.

6.6. Olovo

Olovo je vrlo mekan metal male čvrstoće i velike žilavosti. U mnogim sredinama na njegovoj površini nastaju kompaktni slojevi produkata korozije koji djeluju zaštitno. Olovo je stabilno u vlažnoj atmosferi, u prirodnim vodama i raznim kemikalijama, jer se na njegovoj površini stvori zaštitni film koji sprečava dalju koroziju. Zato se u teškoj kemijskoj industriji može olovo upotrijebiti kao antikorozivni materijal u obliku obloga. Olovo je korozivno **postojano**: u tvrdim vodama, jer se prevlači slojem olovnog baznog karbonata, pa se upotrebljava za vodovodne cijevi. Nadalje u morskoj vodi, tlu, sulfatnim otopinama i sumpornoj kiselini (prevlači se slojem sulfata), zatim u sumporastoj, fluorovodičnoj, kromnoj i fosfornoj kiselini, u solnoj kiselini kod sobne temperature i u amonijevom hidroksidu. Olovo je **nepostojano**: u mekoj vodi, pogotovu ako sadrži CO_2 i O_2 , u tlu u kojemu se stvara treset, u sumpornoj kiselini iznad 85% sadržaja H_2SO_4 , u vrućoj solnoj kiselini, u octenoj, mravljoj, a naročito u dušičnoj kiselini. Nadalje u nitratima i drugim oksidativnim otopinama te lužinama.

Legure olova

Olovne legure imaju uglavnom ista korozivna svojstva kao i olovo. Olovo se legira s kositrom, antimonom i srebrom.

Legure olova s kositrom. Legure olova s kositrom sadržavaju do 50% Sn. Najvažnija je legura za lemljenje koja sadrži 25—50% Sn. Pri upotrebi ove legure treba paziti da ne dođe u kontakt s bakrom u vodljivom mediju jer nastaje galvanski članak. To se može izbjeći u vrlo kiselim ili lužnatim otopinama ako se izvrši homogeno poolovljavanje bez lemljenja.

Legure olova s antimonom. Ove se legure upotrebljavaju za izradu akumulatora, sačme i pušanih taneta. Sadržaj antimona iznosi 4—10% uz tragove arsena, koji u većim količinama prouzrokuje koroziju olova. Ova se legura naziva tvrdo olovo. U korozivnom pogledu legure olova sa Sb slične su čistom olovu s time što su stabilnije u otopinama kromne kiseline, a manje stabilne u vrućoj H_2SO_4 . Za tiskanje upotrebljava se legura koja sadrži 60—75% Pb, 23—25% Sb, 2—15% Sn, a za

izradu ležaja legure sadrže 77—84% Pb, 16—20% Sb i do 1% Cu ili 71—83% Pb, 13—20% Sb, 4—10% Sn, ostatak Cu.

6.7. Kositar

Kositar je metal velike žilavosti te male čvrstoće i tvrdoće. Kositar i većina njegovih legura primjenjuju se za izradu folija, cijevi, ambalaže, ukrasnih predmeta itd. Vrlo je raširena i upotreba kositrenih prevlaka na čeliku, bakru i nekim Cu-legurama. Prevlaka kositra na čeličnom limu poznata je pod nazivom bijeli lim.

Poznate su dvije alotropske modifikacije kositra, i to bijela s tetragonskom rešetkom (β -Sn) i siva s kubičnom rešetkom tipa dijamanta (α -Sn). Bijeli kositar može na temperaturama $< 13,2$ °C prijeći u sivi kositar što utječe na fizikalno razaranje kositra, pa nastaje tzv. kositrena kuga. Kadmij i olovo te 5 % bizmuta ili antimona sprečavaju ovu pojavu. Kositar je vrlo otporan prema djelovanju atmosferske korozije, **ne korodira** u slatkoj, morskoj (običan Sn) i destiliranoj vodi, zatim u neaeriranim otopinama soli koje ne djeluju oksidativno, u oksidativnim otopinama (npr. u kromatu CrO_4^{2-} , nitritu NO_2^-) ako sadrže anione koji sa Sn-ionima daju taloge; u kiselinama bez oksidativnog djelovanja i bez kisika, kao i u organskim kiselinama koje se nalaze u živežnim namirnicama (ponekad korodira vrlo sporo); u slabo alkalnim otopinama (amonijevom hidroksidu, natrijevu karbonatu) i u nafti. Kositar **korodira** u tvrdoj (lokalno) i morskoj vodi ako je velike čistoće, zatim u otopinama oksidativnih kationa (Hg^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+) ili aniona (klorat ClO_3^- , persulfat $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) i u oksidativnim kiselinama, naročito u dušičnoj kod povišene temperature. Jake lužine djeluju tako da nastaju stanitni SnO_2^{2-} ili stanatni SnO_3^{2-} -anioni.

6.8. Cink

Cink je neplemenit metal sklon u nekim sredinama kemijskoj pasivnosti zbog nastajanja netopljivih kompaktnih slojeva produkata korozije. Nisko talište (419,5 °C) i prilično loša mehanička svojstva koja se osim toga uz pojavu krhkosti naglo pogoršavaju iznad 250 °C ograničavaju primjenu cinka kao konstrukcijskog materijala. Prema tome cink se pretežno koristi za galvaniziranje željeznih i čeličnih proizvoda

radi zaštite od korozije, za stvaranje legura (mjed, alpaka) i u industriji boja. Cink je elektronegativan metal pa koroziju može ubrzati svaki njegov kontakt s drugim metalom osim s magnezijem. Kod određenih uvjeta na površini mu se stvara zaštitni film, pa je otporan u vlažnoj atmosferi. Sloj se sastoji od cinkovog baznog karbonata. Osim u vlažnoj atmosferi cink je **otporan** još u slatkoj vodi kao i morskoj, ako nije u kontaktu s plemenitijim metalima. U kiselinama je stabilan, što ovisi o prenaponu vodika na lokalnim katodama. Zato plemenitije komponente s visokim prenaponom vodika već pri niskoj koncentraciji jako sprečavaju koroziju (npr. 0,1% žive u cinku snizuje brzinu korozije u 10%-tnoj H_2SO_4 za 11%, a 0,1% Pb za 80%). Cink je otporan prema nafti i njenim derivatima kao i prema nekim suhim plinovima. Cink **nije otporan** u atmosferi koja sadrži kloride (u blizini mora). U prirodnim vodama korodira nešto brže od Cu, ali mnogo sporije od željeza. U mekoj vodi u prisutnosti kisika korodira lokalno. Nije otporan u kiselinama i lužinama iznad vrijednosti pH 12, kao i u cijanidnim otopinama. Na visokim temperaturama njegova mehanička svojstva slabe.

6.9. Aluminij

Otpornost aluminija prema koroziji ovisi o zaštitnom oksidnom filmu, koji nastaje u vlažnoj atmosferi, u slatkoj vodi i u oksidirajućim anionskim otopinama (nitrati, kromati, bikromati). Aluminij je zato **otporan** prema atmosferskoj koroziji, u slatkoj i destiliranoj vodi, u neutralnim elektrolitima koji sadrže kisik, a nemaju otopljene aktivne anione, kao što su kloridi, ili katione teških ili plemenitih metala. Aluminij je otporan u hladnoj sumpornoj kiselini, zatim u dušičnoj, fosfornoj, octenoj i drugim organskim kiselinama. Slabe lužine ne utječu ako su inhibirane (npr. oksidans kromat). Postojan je prema nafti i njenim derivatima kao i prema raznim suhim plinovima. Aluminij **nije otporan** prema živi ili u otopinama njenih soli; u morskoj vodi jer nastaje lokalna korozija; u solnoj kiselini i lužinama jer je izrazito amfoteran metal. Drugi metali u elektrolitima loše djeluju na aluminij zbog njegove neplemenitosti. Najvažnije legure aluminija nastaju legiranjem sa Cu, Mn, Mg, Cr, Si i Zn. One su mehanički čvršće, ali zato manje korozivno postojane. **Duraluminij** sadrži oko 0,5%

Mg, 3—4% Cu, 0,25—1% Mn, dok je ostatak aluminij. Legura je korozivno postojana. **Silumin** je legura sa silicijem, kojega sadrži 12—13,5%. Otporan je prema koroziji.

6.10. Magnezij

Magnezij je vrlo neotporan prema koroziji, pa se upotrebljava samo legiran. Korodira već u vrućoj vodi. Postojan je u čistoj atmosferi, u kromatnim i bikromatnim otopinama, lužinama i fluorovodičnoj kiselini zbog netopljivosti MgF_2 . Magnezij se legira sa Mn, Al, Zn itd. radi povišenja čvrstoće i poboljšanja korozivnih svojstava. Dodaje se do 3% Mn, do 10% Al i do 3% Zn. Sadržaj Fe, Cu, Ni, Cd u Mg pogoršava njegova korozivna svojstva. Magnezijeve legure postoje u morskoj atmosferi, prirodnoj i industrijskoj slatkoj vodi, u nafti i njenim derivatima. U vrućim oksidacionim plinovima magnezijeve legure brzo korodiraju.

6.11. Srebro

Elementarno srebro jest bijel, kovak, vrlo rastezljiv plemenit metal, topljiv u nitratnoj i vreloj sulfatnoj kiselini, otporan i prema alkalijama u rastaljenom stanju. U prirodi se nalazi samorodno, najčešće u društvu sa zlatom i bakrom. Srebro je otporno na atmosfersku koroziju te **postojano** u prirodnim vodama, u otopinama raznih soli, i lužina, u kloridnoj kiselini, u vlažnoj atmosferi bez sumporovodika, u vodenoj pari i ugljikovim oksidima te na visokim temperaturama prema oksidacionoj atmosferi. Srebro **nije postojano** u dušičnoj i u vrućoj sumpornoj kiselini (sumporovi spojevi polako utječu na njega, i stvaraju crni sulfidni sloj) te u cijanidnim otopinama. Sporije korodira u sulfidnim otopinama i amonijevom hidroksidu. U vlažnoj atmosferi koja sadrži H_2S površinski se stvara Ag_2S , pa srebrna boja postane smeđa. U kontaktu sa živom brzo se razara.

7. LITERATURA

1. ASM Volume 13A: Corrosion, fundamentals, testing and protection, ASM International, 2003.
2. I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
3. I. Esih: Osnove površinske zaštite, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, FSB, 2003.
4. Protective Coatings Europe, Volume 7, July 2002.
5. D. Jones: Principles and prevention of corrosion, Prentice Hall, 1996.
6. Juraga, Ivan; Linardon, Lorena; Šimunović, Vinko; Stojanović, Ivan: Zaštita od korozije u brodogradnji, savjetovanje Zavarivanje u pomorstvu, Hvar, Hrvatsko društvo za tehniku zavarivanja, 2004. 183-198.
7. P. Marcus, J. Oudar: Corrosion mechanisms in theory and practice, Marcel Dekker, Inc, New York, 1995.
8. K. R. Trethewey, J. Chamberlain: Corrosion for science and engineering, Longman, Essex, 1995.
9. Davis, A., Williamson, P.: "Marine Biofouling: a sticky problem", NERC News, 1996, <http://www.biology.bham.ac.uk/biofouling>
10. Bertram, V.: "Past, Present and Prospects of Antifouling", 32nd WEGEMT School on Marine Coatings, Plymouth, 2000
11. Anderson, C.: "TBT Free Antifouling and Foul Release Systems", <http://www.international-marine.com/antifouling>
12. P. R. Roberge: Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill, New York, 1999.
13. U. Nürnberger: Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen, Bauverlag, 1995.
14. <http://www.jotun.com>
15. <http://www.beckerpowder.com>
16. J. R. Davis: ASM Specialty Handbook – Stainless Steels, ASM International, Materials Park, 1994., p. 133 – 146.
17. H. Schlerkmann: Nichtrostende stähle – Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit als Kriterium für die Anwendung, Sammelbuch, Nichtrostende Stähle können rosten, GfKORR, Frankfurt am Main, 2004, p. 17.
18. C. P. Dillon: Corrosion resistance of stainless steels, Marcel Dekker Inc., New York, 1995., p. 65 – 77.
19. Juraga, I., Šimunović, V., Španiček, Đ.: Contribution to the study of effects of surface state of welded joints in stainless steels upon resistance towards pitting corrosion, Metalurgija, vol 46, br. 3, Hrvatsko metalurško društvo, Zagreb, 2007., 185-189.
20. E.D.D. Doring: Corrosion Atlas, Elsevier, 1997.
21. I. Juraga, Ivan; Šimunović, Vinko; Parat, Vjenceslav; Stojanović, Ivan: Konstrukcijsko-tehnološke mjere i smanjenje korozivnih oštećenja, Zavarivanje, Vol. 48, No. 5/6, 2005., pp 167-180
22. S. Martinez: "Katodna zaštita konstrukcija u moru", Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
23. <http://www.stoprust.com/pdf/15/CP-101-2007.pdf>
24. B. Jarić, A. Rešetić: "Korozija – Elektrokemijske osnove i katodna zaštita", Korexpert, Zagreb, 2003.
25. <http://www.cpdesigncenter.com>
26. <http://www.acp.no>
27. M. Ivanušić: Primjena praškastih hlapivih inhibitora korozije u zaštiti od korozije razne metalne opreme – iskustva zaštite u Hrvatskoj, Seminar: Primjena inhibitora korozije u zaštiti inženjerskih konstrukcija, HDZaMa, Zagreb, 2001.
28. I. Esih: Teorija zaštite od korozije i njena primjena s posebnim osvrtom na inhibitore, Seminar: Primjena inhibitora korozije u zaštiti inženjerskih konstrukcija, HDZaMa, Zagreb, 2001.
29. Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, SORTA 2006, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci i 3. Maj brodogradilište d.d., Rijeka, 2006., 183-198.

