

METODE ZA OCENU OTPORNOSTI PREMA KOROZIJI METALA U RAZLIČITIM USLOVIMA EKSPLOATACIJE

METHODS FOR EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF METALS IN DIFFERENT SERVICE CONDITIONS

Pregledni rad / Review paper

UDK /UDC: 620.191.08: 669

Rad primljen/ Paper received: 06.05.2007.

Adresa autora / Author's address:

Vojnotehnički institut, Beograd, Ratka Resanovića 1
stveljko@sezampro.yu

Ključne reči

- korozija
- vidovi korozije
- oštećenje
- pokazatelji korozije
- metode ispitivanja

Izvod

Dati su osnovni podaci o koroziji metala i opisani vidovi oštećenja koji se javljaju pod uticajem agenasa korozije. Prikazani su postupci za proračun brzine korozije u zavisnosti od metoda ispitivanja i vrste oštećenja. Razmatrane i klasifikovane su metode ispitivanja za ocenu otpornosti metala prema koroziji.

UVOD

Korozija napada gotovo sve materijale, sa različitom kinetikom procesa. Metali, posebno jeftini, konstrukcijski, podložni su jakoj i brzoj koroziji. Plemeniti metali korodiraju sporo, ali se retko primenjuju u konstrukcijama.

Prema podacima bespovratni gubici metala nastali zbog korozije i habanja tokom eksploatacije u termoenergetskim postrojenjima iznose oko 8% polazne mase. Oštećenja izazvana korozijom mogu dovesti do havarijskih isključenja postrojenja, što stvara velike materijalne gubitke, /1/.

Neophodnu postojanost metalnih konstrukcija prema koroziji moguće je postići izučavanjem i definisanjem osnovnih zakonitosti procesa korozije, pravilnim izborom i izvođenjem sistema zaštite, obradom korozione sredine, prikladnom konstrukcijom i izborom materijala, na osnovu ispitivanja otpornosti prema koroziji u različitim sredinama.

Primena različitih metala i legura u nepovoljnim uslovima, koji se u eksploataciji menjaju, zahteva primenu različitih nedestruktivnih i destruktivnih metoda za ispitivanje i ocenu otpornosti prema koroziji. Ovde spadaju: vizuelni pregled, utvrđivanje mehanizma i vidi korozije, određivanje vrste i sastava izdvojenih produkata korozije, merenje brzine korozije i dubine prodiranja oštećenja, gubitka ili priroasta mase, ispitivanje promene mehaničkih svojstava.

U ovom radu su opisani osnovni vidovi korozije i metode za utvrđivanje razmera koroziskog procesa i promene svojstava metala zbog korozije, sa ciljem da se smanji korozija metala termoenergetskih postrojenja u eksploataciji i obezbedi efikasna zaštita od korozije.

Keywords

- corrosion
- corrosion types
- damage
- corrosion indicators
- testing methods

Abstract

Basic data on corrosion of metals are given and damage types occurring under effects of corrosion agents are described. The procedures for corrosion rate calculation are presented as depending on the testing method and damage type. Methods for evaluating corrosion resistance of metal are considered and classified.

VRSTE KOROZIJE

Korozija metala je dobro poznat i prihvaćen izraz, koji podrazumeva svako razaranje materijala pod fizičko-hemijskim dejstvom okoline, /2,3/. Može se klasifikovati prema mehanizmu procesa, promenama koje se dešavaju na površini materijala, vremenskom toku, materijalu koji korodira i prema korozionoj sredini. Najvažnija podela je prema mehanizmu procesa, tako da se razlikuju:

- korozija u neelektrolitima (hemijska), i
- korozija u elektrolitima (elektrohemijska).

Hemijska korozija se iskazuje razaranjem metala zbog njegove neposredne reakcije sa sredinom – neelektrolitom. Primeri ovog vida korozije su razaranja lopatica i drugih elemenata turbina koji su u kontaktu sa toplim gorivim gasovima, korozija grejnih elemenata peći, korozija rezervoara i hemijskih reaktora, izazvanih gasovima (H_2S , H_2 , CO , CO_2 , NH_3), pregrenjanom vodenom parom ili tečnim neelektrolitom (nafta i njeni derivati, organska jedinjenja). S obzirom na gubitke najveći značaj ima gasna korozija, oksidacija metala u atmosferi suvih gasova pri visokoj temperaturi, /4/. U termoenergetskim postrojenjima gasna korozija je posebno izražena kod elemenata parnog kotla sa strane dimnih gasova i sa vodeno-parne strane. Manifestuje se oksidacijom površine zida cevi, naročito pri sagorevanju mazuta koji sadrži vanadijum, jer on poseduje katalitička svojstva za reakcije koje se odvijaju u procesu korozije. Još intenzivnija korozija ovog vida se javlja kada su u dimnim gasovima prisutna sumporna jedinjenja, /5/.

Produkti gasne korozije su obično oksidi i sulfidi, najčešće u čvrstom stanju, koji mogu da obrazuju deblju kompaktnu opnu prionulu za površinu metala. Opna odvaja

metal od agensa korozije, tako da proces korozije poprima usporen tok. Da li će i u kojoj meri obrazovana opna da uspori brzinu korozije sprečavajući dovod kiseonika metalu zavisi od nekoliko uslova. Jedan od njih je da zapremina produkata korozije bude jednaka ili veća od zapremine metala koji korodira. Odnos ovih zapremina je izražen brojem Piling-Bedvorta i mora biti bar 1, da bi produkti bili kompaktni, neporozni i da bi štitili metal od korozije, /2,6/.

Piling-Bedvortov broj dat je izrazom:

$$V_{ox}/V_m = M_{ox}\rho/nM_m\rho_{ox} \quad (1)$$

gde su: V_{ox} (cm^3)—zapremina mola oksida metala; V_m (cm^3)—zapremina metala utrošenog za obrazovanje molekula oksida; M_{ox} i M_m ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)—molarne mase oksida i metala, ρ_{ox} i ρ_m ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)—gustine oksida i metala; a n —broj atoma metala u molekulu oksida.

Od oksida konstrukcijskih metala samo oksid magnezijuma (MgO) ima manju zapreminu od čistog Mg, a oksidi, pa i sulfidi, ostalih metala su po zapremini veći od odgovarajućih čistih metala. Neki od njih (na pr. V_2O_5 , MoO_3 , NiS) su toliko veći (više od 2,4 puta) da se u formiranom sloju oksida javljaju veliki naponi koji dovode do pucanja i drobljenja sloja, a time i do gubitka zaštite, /7/.

Sa strane dimnih gasova rasprostranjena je niskotemperaturna korozija, koja izaziva oštećenja na metalnim elementima niskotemperaturnih parnih kotlova, zbog čega su potrebne višestruke mere za njeno sprečavanje, /5/.

Korozija u tečnim neelektrolitima se odigrava pod dejstvom jedinjenja rastvorenih u tečnim organskim rastvaračima. Ona nije od bitnog značaja u termoenergetskim postrojenjima, ako se izuzmu rezervoari za skladištenje tečnih goriva i transport nafte naftovodima.

U praksi su češći primeri razaranja metala i metalnih konstrukcija zbog elektrohemiske korozije. Ovaj vid korozije se javlja u rastvorima elektrolita i praćen je odvijanjem dva elektrohemiska procesa: oksidacijom – rastvaranjem metala, i redukcijom – elektrohemiskom redukcijom komponenti sredine na površini metala. Na brzinu elektrohemiske korozije utiču ne samo svojstva metala (vrsta, struktura, nehomogenost, zaštitne prevlake, oksidi), već i elektrolitičke sredine (sastav, koncentracija, temperatura, pH vrednost, brzina kretanja sredine).

Elektrohemiska korozija se javlja u vidu atmosferske, podzemne, morske, biokorozije i korozije pod dejstvom lutajućih struja. Posebnim vrstama korozije se smatraju procesi koji se odvijaju uz istovremeno ili uzastopno dejstvo nehemiskih uticaja. To su naponska korozija, korozija usled zamora, erozijska korozija, kavitacijska korozija.

Atmosferska korozija predstavlja najrasprostranjeniju vrstu korozije, /8/. Javlja se kao posledica prisustva vlažnog

filma na površini metala i legura i spoljnji faktora koji deluju u atmosferi i imaju specifičnu ulogu u procesu korozije (temperatura, vlažnost vazduha, atmosferski talozi, brzina veta, sunčeva radijacija, zagađenost vazduha). Primeri ovog oblika korozije su rđa gvožđa i čelika, ili patiniranje bakra. Jedan od osnovnih dijagnostičkih kriterijuma za definisanje mehanizama procesa korozije u atmosferskim uslovima je priroda produkata korozije.

Korozija u elektrolitima, koja se javlja pri kontaktu metala sa hemijski čistom, pitkom, kotlovsom i drugom vrstom vode, kao i sa vodenim rastvorima soli, kiselina, alkalija, takođe predstavlja oblik elektrohemiske korozije kao posledica prisustva rastvorenog kiseonika (korozija uz redukciju kiseonika) ili prisustva vodoničnog jona (korozija uz izdvajanje vodonika).

Unutrašnji i spoljni faktori korozije se menjaju lokalno i vremenski, što uslovjava različitu brzinu korozije u toku vremena na pojedinim mestima površine materijala.

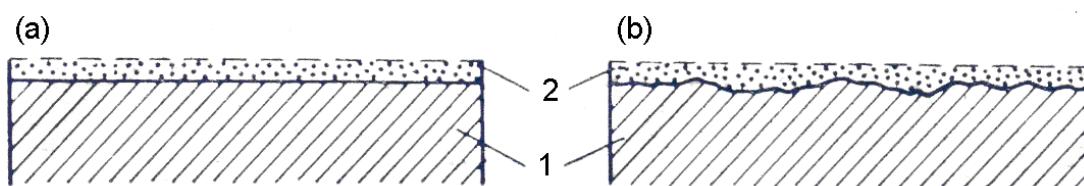
Prema spolnjem izgledu razlikuju se opšta i lokalna korozija, /9/.

Opšta korozija, ravnomerna ili neravnomerna, zahvata čitavu površinu metala na koju deluje agens korozije, a intenzitet oštećenja je ravnomoran ili lokalno različit (sl. 1).

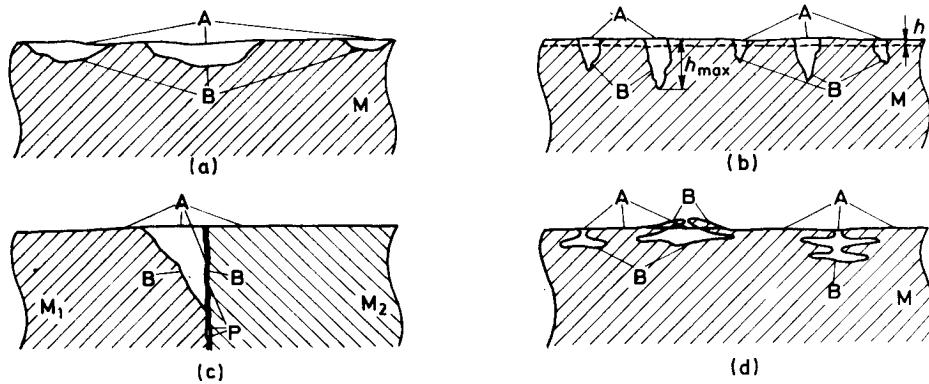
Lokalna (mestimična) korozija – zahvata deo izložene površine metala, teče nejednakom brzinom po površini, pa se korozionska oštećenja koncentrišu na određenim delovima površine (sl. 2–4). Može biti:

- pegasta ili školjkasta je ograničena na pojedinačna žarišta, čija je površina relativno velika u odnosu na dubinu (pegasta), ili zahvata čitavu površinu (školjkasta), sl. 2a;
- jamičasta (rupičasta, tačkasta, tj. pitting) je usko lokalizovana sa žarištim kružnog preseka na površini, velike dubine, koja može dostići debljinu cevi, sl. 2b;
- kontaktna – galvanska kao poseban oblik pegaste ili tačkaste korozije se zapaža pri dodiru dva metala, sl. 2c;
- podpovršinska ili slojevita korozija je širenje žarišta pitinge u dubinu materijala, uz njegovo raslojavanje, sl. 2d;
- selektivna korozija, opšta ili lokalna, različitom brzinom napada pojedine komponente ili faze višekomponentnih ili višefaznih metala (mesing, sivi liv, aluminijumska bronza), sl. 3;
- interkristalna korozija napreduje duž granica zrna u unutrašnjost metala, na početku se na površini ne vidi golin okom, sl. 4.

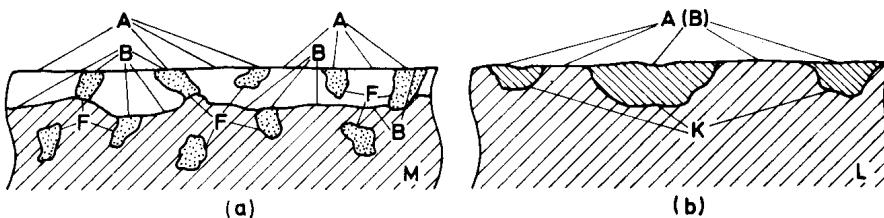
U eksploraciji termoenergetskih postrojenja (parnih kotlova) najčešće se javljaju kiseonična, nitritna, galvanska, podslojna, alkalna, međukristalna, parovodna, a za vreme stajanja kotla i stajača korozija.



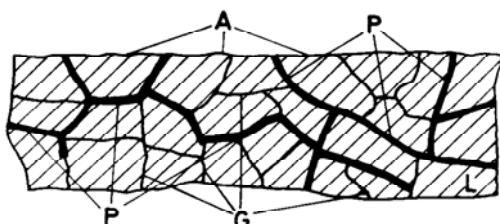
Slika 1. Opšta korozija: (a) ravnomerna, (b) lokalno različita (1—metal, 2—sloj produkata korozije)



Slika 2. Oblici oštećenja usled lokalne korozije: (a) pegasta; (b) tačkasta; (c) kontaktna; (d) podpovršinska. A–površina materijala pre korozije; B–površina materijala posle korozije; M–materijal, h –prosečna dubina prodiranja korozije; h_{max} –maksimalna dubina prodiranja korozije; M₁–običan metal pri galvanskoj koroziji; M₂–plemenitiji metal pri galvanskoj koroziji; P–zazor između dva dela



Slika 3. Selektivna korozija materijala: (a) opšte faze; (b) lokalne komponente. A–površina pre korozije; B–površina posle korozije; M–višefazni materijal; F–otpornija faza; L–jednofazna legura; K–plemenitija komponenta



Slika 4. Interkristalna korozija legure. A–površina, G–granica zrna, P–produkti korozije po granicama zrna

OCENA KOROZIJE I KOROZIJSKE POSTOJANOSTI

Klasifikacija ispitivanja

Teorijski nije moguće ni u jednostavnim slučajevima pouzdano odrediti brzinu i mehanizam procesa korozije. Zbog toga su neophodna eksperimentalna ispitivanja otpornosti materijala prema koroziji.

U praksi se koristi veliki broj raznovrsnih metala i legura u različitim uslovima, pa je razvijeno više različitih metoda za ispitivanje i ocenu njihove otpornosti prema koroziji.

Nastale promene usled dejstva korozije se ocenjuju:

- vizuelno,
- na osnovu promene mase i dimenzije,
- prema udelu površine zahvaćene korozijom,
- metalografskom analizom strukture i vida razaranja,
- utvrđivanjem promene mehaničkih, fizičkih i eksploracijskih osobina.

Da bi metoda mogla da se koriste za ocenu i dobijanje uporedivih rezultata mora biti izvedena prema utvrđenim uslovima, /10/. Ako pri ispitivanju dođe do odstupanja, ona se moraju navesti.

Ispitivanja korozije se po pravilu izvode kao uporedna, tj. ispitivani materijal ili korozionska sredina i agensi korozije

se upoređuju sa datim uslovima ispitivanja. Nije isključeno, čak se i preporučuje primena referentnih uzoraka ili referentnih rastvora, čije je ponašanje u praksi poznato. Pre svakog ispitivanja je važno da se odrede pravi ciljevi ispitivanja, i da se prema tome izvrši izbor najpogodnijih metoda za ocenu oštećenja od korozije.

Svrha ispitivanja bilo kojom metodom je rešavanje niza praktičnih problema, koji se javljaju kada se radi o:

- pravilnom izboru materijala, koji je po svojoj otpornosti prema koroziji najbolji u datim uslovima eksploracije,
- zameni skupog i deficitarnog materijala jeftinijim i manje deficitarnim, a sa dovoljnom otpornošću prema koroziji,
- pravilnom izboru zaštite od korozije,
- ispitivanju načina obrade i izrade elemenata,
- oceni kvaliteta primjenjenog sistema zaštite,
- dijagnostici oštećene opreme,
- agresivnosti neke sredine.

Za jednostavno raspoznavanje promena zbog dejstva agensa korozije dovoljan je vizuelni opis promena na površini metala, tj. kvalitativni prikaz nađenih promena.

Međutim, za otkrivanje uzroka korozije i propisivanje adekvatnog postupka zaštite, neophodno je pored kvalitativnih imati i kvantitativne pokazatelje, iskazane mernim veličinama, koje su proporcionalne brzini korozije tj. napredovanju procesa korozije sa vremenom.

Pokazatelji brzine korozije

Brzina korozije je jedan od osnovnih parametara koji pokazuje koroziju stabilnost metala i bitan je faktor koji se uzima u obzir pri donošenju odluke o njegovoj primeni u određenoj sredini. Najčešće se izražava promenom mase, debljine, mehaničkih i fizičkih osobina, ili kadu su u pitanju elektrohemiske metode, gustom struje korozije, /11/.

Brzina korozije iskazana preko gubitka mase metala ili legure, izračunava se na osnovu izraza:

$$\Delta m = m_1 - m_2 / At \quad (1)$$

gde je Δm ($\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$)—gubitak mase metala; m_1 (g)—masa metala pre korozije; m_2 (g)—masa metala posle korozije; A (m^2)—površina metala; t (h)—vreme razvoja korozije.

Ako se zna sastav izdvojenih produkata korozije za izračunavanje brzine korozije koristi se izraz:

$$\Delta m = n(m_1 - m_2) / At \quad (2)$$

gde je: n —koeficijent za preračunavanje produkata korozije u masu metala.

Ukoliko prilikom ispitivanja korozije dolazi do oslobođanja gasa ili se pak gas troši po jedinici površine metala, brzina korozije se izračunava na osnovu izraza:

$$K_{zapr} = V_0 / At \quad (3)$$

gde je: K_{zapr} ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)—korozija metala; V_0 (cm^3)—zapremina gasa oslobođenog ili utrošenog pri koroziji jedinice površine metala, svedena na normalne uslove.

Kada su oštećenja nastala korozijom ravnometerna po čitavoj površini ispitnog uzorka, brzina korozije se može izračunati i kao smanjenje debljine, d (mm/god), u određenom vremenskom intervalu, preko izraza:

$$d = \Delta m / A \rho t \quad (4)$$

gde je: ρ (g/cm^3)—gustina metala.

Jednačine od 1 do 4 se primenjuju samo kada se radi o ravnometernoj koroziji. Za druge oblike (neravnometerna, interkristalna i transkristalna korozija), pokazatelji korozije se izražavaju preko promene mehaničkih i fizičkih osobina:

$$K_\sigma = \sigma_0 - \sigma_t / \sigma_0 \cdot 100\% \quad (5)$$

$$K_R = R_0 - R_t / R_0 \cdot 100\%, \text{ za vreme } t \quad (6)$$

gde je: K_σ —pokazatelj korozije preko promene čvrstoće metala; σ_0 / σ_t (MPa)—čvrstoća metala pre i posle ispitivanja korozije; K_R —pokazatelj korozije metala preko promene električne otpornosti metala; R_0, R_t (Ω)—električna otpornost metala pre i posle ispitivanja.

Brzina korozije se može odrediti i na osnovu gustine struje korozije određene elektrohemijском методом, која се preko Faradejevог закона користи за određivanje smanjenja debljine, на основу израза:

$$V = 3,267 M \cdot j_{kor} / n \cdot \rho \quad (7)$$

gde je: V (mm/god)—brzina korozije; j_{kor} (mA/cm^2)—gustina struje korozije; M (gmol^{-1})—molarna masa metala ili ekvivalentna masa legure; ρ (g/cm^3)—gustina metala; n —broj izmenjenih elektrona po jednom odigravanju pune reakcije.

Dubina i oblik oštećenja, pojava prslina i njihova dimenzija određuju se metalografskim ispitivanjem.

Na osnovu određene brzine korozije mogu se ispitivani materijali razvrstati prema hemijskoj postojanosti i mogućoj primeni u uslovima korozije (tab. 1 i 2).

Tabela 1. Brzina korozije metala i ocena njihove postojanosti

Metali i legure		
Ocena hemijske postojanosti	Brzina korozije (mm/god)	Primena
vrlo postojan	< 0,1	bilo koja mašina i aparat
postojan	0,1 – 1,0	jednostavne konstrukcije
relativno postojan	1,0 – 3,0	zamenljivi delovi
nepostojan	> 3,0	često zamenljivi delovi

Tabela 2. Desetobalna skala otpornosti prema koroziji (GOST 5277-50, GOST 13819-68)

Grupa otpornosti	Brzina korozije (mm/god)	Bal
Savršeno otporan	< 0,001	1
Vrlo otporan	0,001 – 0,005	2
	0,005 – 0,01	3
Otporan	0,01 – 0,05	4
	0,05 – 0,1*	5
Umereno otporan	0,1 – 0,5	6
	0,5 – 1,0**	7
Malo otporan	1,0 – 5,0***	8
	5,0 – 10,0****	9
Neotporan	10	10

* od bala 1 do 5 za primenu kod bilo koje aparature i mašine

** od bala 6 do 7 za primenu kod uređaja jednostavne konstrukcije

*** metali bala 8 za primenu kod uređaja i delova koji se menjaju

**** od bala 9 do 10 za primenu kod uređaja čiji se delovi često menjaju

METODE ISPITIVANJA

Prema mestu izvođenja ispitivanja se dele na prirodna i laboratorijska, a metode na kvantitativne i kvalitativne. Izbor metode zavisi od svrhe ispitivanja i vida korozije.

Prirodna ispitivanja

Prirodna ispitivanja su dugotrajna i sprovode se u datoru koroziskoj sredini, u atmosferi, vodi, zemlji, industrijskim gasovima i tečnostima, pri čuvanju i transportu, kao i analizom prikupljenih podataka o ponašanju materijala u eksploraciji. Najčešći vid korozije u ovim uslovima je atmosferska korozija, čija je brzina zavisi od vremena i spoljnijih faktora atmosfere od značaja za proces korozije.

Na tok atmosferske korozije utiču obrazovani produkti korozije kao nova faza u sistemu metal-atmosfera. Uticaj je vezan sa prirodom i mehanizmom njihovog obrazovanja. Bez obzira na brojnu literaturu, teorija mehanizma i kinetičke atmosferske korozije još uvek ne može uspešno da predskaze ponašanje metala sa i bez zaštite pri raznim uslovima skladištenja, transporta i eksploracije. Zbog toga su ispitivanja u prirodnim uslovima na atmosferskim koroziskim stanicama vrlo zastupljena, jer daju najrealnije podatke o otpornosti materijala prema koroziji.

Broj uzoraka se određuje zavisno od broja planiranih pregleda i naknadnih analiza u laboratoriji.

Ocena otpornosti materijala prema koroziji, ispitivanih u prirodnim uslovima daje se na osnovu sledećih pokazatelja:

- promene mase uzorka,
- utvrđivanja sastava produkata korozije,
- izračunavanja Piling Betvordovog broja,
- piting faktora (odnos maksimalne dubine prodiranja korozije prema prosečnoj dubini prodiranja korozije),
- promene mehaničkih osobina,
- mikroskopskih ispitivanja.

Kako produkti korozije bitno utiču na tok atmosferske korozije, vrlo je važno ispitivanje njihovog faznog, kvalitativnog i kvantitativnog sastava.

Kvalitativna i kvantitativna analiza produkata korozije obavlja se hemijskom analizom, fluorescentnom difrakcijom, Ože elektron spektroskopijom, skening elektronskom mikroskopijom, elektronskom i fotometrijskom analizom,

dok se za faznu analizu produkata korozije koristi metoda rendgenske difraktometrije.

Proces stvaranja produkata korozije na čeliku u atmosferskim uslovima prolazi kroz dve faze. Prva faza je karakteristična po pojavi i rastu tačkastih žarišta, koja se završava formiranjem neprekidnog sloja po čitavoj površini, dok drugu fazu karakteriše prateći ravnomerni rast produkata po debljini. Početni reaktant stvaranja produkata je fero ion, bez obzira na mehanizam anodnog rastvaranja gvožđa.

Relativna vlažnost i temperatura vazduha bitno utiču na brzinu procesa korozije, ali neznatno utiču na fazni i hemijski sastav produkata reakcije. Zagadenost atmosfere ima presudnu ulogu u formiranju faznog i hemijskog sastava produkata korozije.

U produktima atmosferske korozije od oksida gvožđa javlja se samo magnetit, dok se vustit (FeO), hematit ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) i magemit ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) stvaraju na povišenim temperaturama, tako da predstavljaju dominantne produkte koji se formiraju na gvožđu i čeliku pri hemijskoj koroziji, /6/.

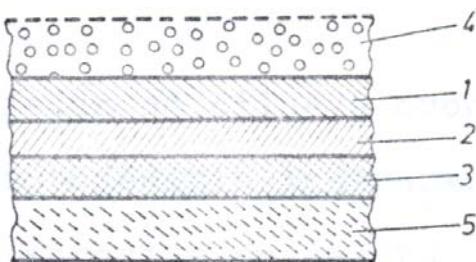
Sloj produkata korozije na čeliku odlikuje se fizičkom i hemijskom anizotropijom po debljini. Osim po debljini, anizotropija se javlja i po bilo kojoj ravni produkata korozije, iako manje izražena. Opšta shema strukture produkata korozije na čeliku po debljini prikazana je na sl. 5.

Spoljni ili prvi deo sloja predstavlja rahlji deo produkata korozije koji se lako odstranjuje mehanički pomoću čelične četke.

Srednji ili drugi deo sloja je kompaktan i odstranjuje se sa površine savijanjem podloge pod uglom od 90° u oba smera u odnosu na uzdužnu osu.

Unutrašnji ili treći deo sloja čvrsto prianja uz podlogu tako da ga je nemoguće mehanički odstraniti.

Kod prirodnih ispitivanja veoma je značajan vizuelan pregled uzorka pre, za vreme i posle izlaganja dejstvu agresivne sredine. Završni vizuelni pregled se izvodi neposredno po završenom ispitivanju, pre i posle uklanjanja formiranih čvrstih produkata korozije sa površine uzorka.



Slika 5. Šema strukture produkata korozije na čeliku po debljini
1—spoljni deo sloja; 2—srednji sloj; 3—unutrašnji podsloj;
4—izgubljeni deo sloja; 5—metal

Vizuelni pregled

Ovim pregledom se utvrđuje:

- da li je uopšte došlo do korozije,
- da li je ona zahvatila čitavu izloženu površinu ili samo njen deo,
- da li je korozija prouzrokovala izmenu oblika ili izgleda površine materijala,
- da li su nastali čvrsti produkti korozije, koje su boje, imaju li oblik filma ili ljuški,

- da li produkti korozije čvrsto prianjaju za površinu ili ne, da li su vlažni ili suvi, ima li po površini pojave mehurova, prslina, udubljenja i drugih oblika oštećenja.

Obično vizuelni pregled prati i fotografija uzorka, čime se povećava egzaktnost pregleda.

Vizuelnim pregledom pored toga se konstatuje i:

- vreme proteklo od početka ispitivanja do pojave prvih žarišta korozije na uzorku, kao i
- broj žarišta i udeo površine zahvaćene korozijom.

Pored vizuelnog pregleda iskorodirali materijal obavezno podleže analizi optičkim odnosno elektronskim mikroskopom, odnosno, snimanju morfologije produkata.

Potvrdu vizuelnog pregleda daje mikroskopsko ispitivanje poprečnog preseka metala kojim se utvrđuje postojanje i dubina prodiranja tačkaste-piting korozije, interkristalne i selektivne korozije i prslina od naponske korozije. Mikroskopska snimanja prate fotografije. To je praktično jedina metoda kojom se potvrđuje prisustvo i napredovanje interkristalne i selektivne korozije.

Za ispitivanje korozije vizuelnom metodom mogu da se koriste i indikatori anodnih i katodnih površina na bazi izmene boje, a oštećenja izazvana korozijom utvrđuju se različitim nerazazrajućim metodama, poput: penetrantske, radiografske, ultrazvučne, magnetske i elektromagnetske.

Laboratorijska ispitivanja

Laboratorijska ispitivanja se ubrzano izvode u laboratoriji pod uslovima u kojima se materijal primenjuje ili u kojima se odvijaju prirodni procesi korozije. U većini slučajeva ona su kratka i daju verodostojne rezultate samo brižljivom izboru uzorka i strogo definisanim uslovima ispitivanja.

Grupi laboratorijskih ispitivanja pripadaju i elektrohemijske metode, koje se prvenstveno koriste za izučavanje kinetike i mehanizama korozijских proceza, /12–14/.

Laboratorijska ispitivanja treba izvoditi u kontrolisanim uslovima, a njihove rezultate je obavezno uporediti sa rezultatima dobijenim u praksi ili pri prirodnim ispitivanjima na korozijskim stanicama u različitim klimatskim područjima, da bi se uspostavila odgovarajuća korelacija.

Ispitanje opšte korozije

Za ispitivanje otpornosti metala bez i sa zaštitom prema opštoj koroziji u laboratorijskim uslovima, koriste se sledeće metode:

- metoda slane magle (raspršivanje rastvora soli),
- metoda vlažne atmosfere,
- metoda sa SO_2 i CO_2 (veštačka atmosfera sa malom koncentracijom gasa),
- metoda naizmeničnog uranjanja u rastvor natrijum hlorida,
- metoda kontinualnog uranjanja u rastvor natrijum hlorida.

Metoda slane magle

Suština ove metode je u ubrzanju procesa korozije povećanjem temperature okolne sredine uz uvodenje u atmosferu neutralnog rastvora natrijum hlorida (NSS), neutralnog rastvora natrijum hlorida sa dodatkom sirčetne kiseline (AASS) ili neutralnog rastvora sa dodatkom sirčetne kiseline i bakar hlorida (CASS). Temperatura ispitivanja za NSS i AASS je $35 \pm 2^\circ\text{C}$, odnosno, $50 \pm 2^\circ\text{C}$ za CASS metodu. Uz pripremu komore i uzorka za ispitivanje shodno stan-

dardu, /15/, pristupa se ispitivanju u vremenu koje se definiše za zahtevani materijal ili proizvod koji se ispituje.

Izgled komore za ovu vrstu ispitivanja dat je na sl. 6.



Slika 6. Izgled komore za ispitivanje metodom slane magle

Kapacitet komore ne sme biti manji od $0,2 \text{ m}^3$, ali je poželjno da bude veći od $0,4 \text{ m}^3$ zbog pravilnog raspršivanja rastvora soli. Broj i vrsta uzoraka za ispitivanje, njihov oblik i mere biraju se zavisno od materijala ili proizvoda koji se ispituje.

Po isteku predviđenog vremena ispitivanja i obradi uzorka, izračunava se brzina korozije na osnovu gubitka mase. Osim brzine korozije i ispitivanja promene mehaničkih svojstava, vizuelno se ispituje stanje površine pre i posle skidanja produkata korozije i izvodi metalografska analiza.

Metoda vlažne atmosfere

Princip ove metode je u ubrzaju procesa korozije povećanjem relativne vlažnosti vazduha i temperature uz konstantno ili periodično kondenzovanje vlage.

Priprema komore, uzoraka za ispitivanje pre početka ispitivanja, i njihov pregled pre, za vreme trajanja ispitivanja i posle ispitivanja, je usklađen sa odgovarajućim standardom, /16/, a ocena otpornosti prema koroziji je istovetna sa prethodnom metodom. Komora za ovu vrstu ispitivanja je slična komori za ispitivanja raspršivanjem slane magle, sem što te mogućnost nema.

Metoda sa SO_2 i CO_2

Suština ove metode je u ubrzaju procesa korozije povećanjem temperature i relativne vlažnosti, pri dejstvu gasovitog SO_2 ili smeše SO_2 i CO_2 u određenoj koncentraciji, uz konstantno ili periodično kondenzovanja vlage, /17/.

Izgled komore za ovo ispitivanje prikazan je na sl. 7.



Slika 7. Izgled komore za ispitivanje po metodi SO_2 i CO_2

Priprema uzorka za ispitivanje, zahtevi za njihovo razmeštanje u komori, periodični pregled tokom ispitivanja i pregled posle završenog ispitivanja su gotovo istovetni sa zahtevima koji važe za prethodno opisane metode. Razlika postoji u izboru metoda za uklanjanje formiranih produkata korozije.

Metoda naizmeničnog uranjanja u rastvor natrijum hlorida

Metoda se zasniva na izlaganju uzorka naizmeničnom dejstvu rastvora natrijum hlorida i vazduha i određivanju broja ciklusa do pojave prvih žarišta korozije i produkata korozije, /18/. Uzorci se postavljaju tako da njihov gornji deo bude najmanje 5 cm ispod nivoa rastvora i da ne dodiruju zidove i dno posude sa rastvorom. Za ispitivanje se uzima najmanje 20 cm^3 rastvora po jednom cm^2 površine uzorka. Ispitivanje se izvodi na sobnoj temperaturi. Po završenom ispitivanju ocena promena izazvanih procesom korozije se izvodi po istom principu kao i kod ostalih metoda za ispitivanje opšte korozije. Izgled uređaja za automatsko uranjanje i držanje uzorka u atmosferi vazduha po postavljenom programu ispitivanja dat je na sl. 8.



Slika 8. Uredaj za ispitivanje korozije naizmeničnim uranjanjem

U nedostatku uređaja ova vrsta ispitivanja se može izvesti i u odgovarajućoj staklenoj posudi, uz održavanje relativne vlažnosti vazduha u prostoriji u granicama od 40% do 80% i bez prisutnih ispareњa kiselina i amonijaka.

Metoda kontinualnog uranjanja u rastvor natrijum hlorida

Ispitivanja po ovoj metodi suštinski se ne razlikuju od ispitivanja po metodi naizmeničnog uranjanja. Jedina razlika je u tome što se po ovoj metodi uzorci kontinualno drže u rastvoru predviđeno vreme, nakon čega se vade i ocenjuju po opisanom postupku.

Elektrohemiske metode

Elektrohemiske metode su vrlo važne metode za izučavanje kinetike i mehanizma procesa opšte korozije u laboratorijskim ispitivanjima. Ukomponovane sa metodama za karakterizaciju prirode i distribuciju koroziskih produkata (skening elektron mikroskopija, Ože elektron mikroskopija i DE), primenjuju se za različita ispitivanja korozije.

Relativno lako daju rezultate, lako se automatizuju i obezbeđuju mehaničke informacije u prilog kvantifikacije koroziskih procesa. U nekim slučajevima tehnički su dovoljno brze da se koriste i kao postupak za rutinsku kontrolu ili čak kao sistem za praćenje korozije na licu mesta.

Prednost elektrohemiskih metoda omogućen je novim teorijskim saznanjima, brzinom merenja, visokom tačnošću

merenja potencijala i gustine struje, mogućnošću kontinualnog praćenja koroziskog procesa i određivanja mehanizma procesa korozije, a nedostatak je u neophodnosti skupocene opreme, pratećeg pribora i brižljive pripreme eksperimenta.

Ove metode se mogu klasifikovati prema nameni i vrsti korozije za čije se proučavanje primenjuju. Tako postoje metode za ispitivanje atmosferske, lokalne, podzemne, naponske korozije i korozije u rastvoru elektrolita.

Dve osnovne veličine koje karakterišu elektrohemiske, odnosno, koroziskske reakcije su potencijal i struja. Odgovarajućom tehnikom se meri koroziski potencijal i njegova promena sa vremenom, snimaju zavisnosti promene potencijala u funkciji gustine struje i obrnuto, meri impedansa elektrode, registruju krive punjenja, mere struje galvanskog korozionog sprega i drugi parametri.

Prema načinu polarizacije korozionog sistema dele se na: stacionarne i nestacionarne metode. Stacionarne metode su galvanostatska i potenciostatska, a nestacionarne mogu biti galvanostatska i potenciostatska, tehnika kontinualno i periodično promenljivog potencijala, kulanostatska, tehnika faradejske impedanse (radnoj elektrodi se zadaje naizmenična struja ili naizmenični napon male amplitude a meri impedansa elektrode).

Sve nabrojane tehnike mogu se realizovati uz pomoć sistema prikazanog na sl. 9.



Slika 9. Sistem za elektrohemiska koroziona merenja

Od pomenutih metoda najčešće su zastupljene metode snimanja polarizacijskih krivih i metoda faradejske impedanse. Za ispitivanje procesa kod kojih se stacionarno stanje uspostavlja sporo, stacionarne tehnike nisu pogodne.

Sve elektrohemiske metode su indirektne i zasnovane se na Faradejevom zakonu, odnosno na korelaciji između masenog fluksa i gustine električne struje. Drugim rečima to znači da određivanje brzine korozije elektrohemiskim metodama predstavlja određivanje gustine koroziskske struje.

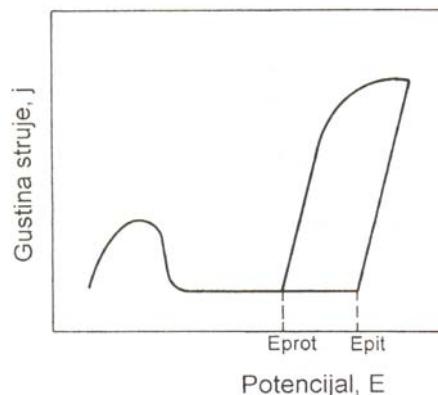
Metoda određivanja gustine koroziskske struje na koroziskom potencijalu zasniva se na ekstrapolaciji anodne i katodne Tafelove linije do međusobnog preseka ili do preseka sa korozionim potencijalom. Ova metoda za aktivaciono kontrolisane koroziskske reakcije direktno daje vrednost gustine koroziskske struje odnosno brzine korozije na koroziskom potencijalu: $i_{kor} = i_{A(E=E_{kor})} = i_{C(E=E_{kor})}$.

Proces ekstrapolacije se može primeniti ako su reakcije praćene prenosom naielktrisanja i ako daju dobro definisane Tafelove pravce.

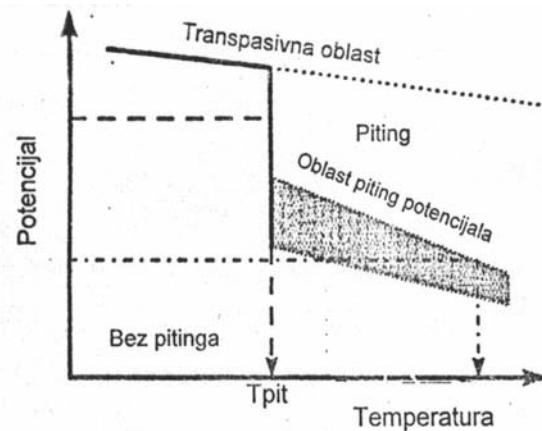
Metoda faradejske impedanse omogućuje određivanje brzine korozije u sredinama u kojima se stacionarno stanje uspostavlja sporo i sa relativno niskom provodljivošću, s obzirom na mogućnost tačnog merenja vrednosti omskog otpora. Pored toga, ovom metodom mogu se dobiti i druge značajne informacije za izučavanje mehanizma procesa korozije, kao što su: kapacitivnost dvojnog sloja ili koeficijenti difuzije reagujućih vrsta, /19–21/.

Elektrohemiske metode su takođe vrlo efikasne za definišanje uslova pri kojima nastaju pitovi i dolazi do zaustavljanja njihovog rasta, kao i za određivanje kritične temperature na kojoj dolazi do obrazovanja pitova, /22–24/.

Shematski prikaz određivanja otpornosti prema pitingu elektrohemiskim metodama prikazan je na sl. 10, dok je odvijanje procesa piting korozije u zavisnosti od temperature i potencijala shematski prikazano na sl. 11.

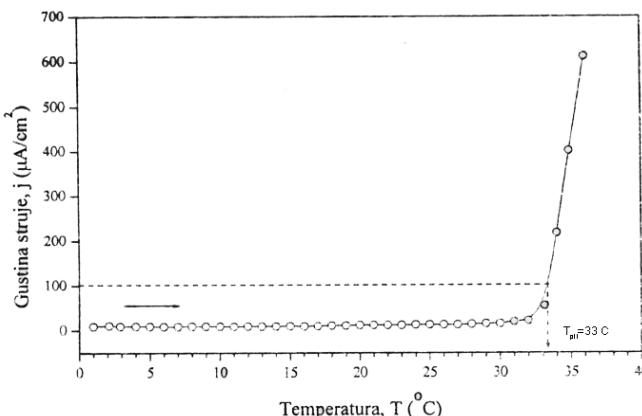


Slika 10. Shematski prikaz određivanja otpornosti prema pitingu potenciodinamičkom metodom



Slika 11. Uticaj temperature i potencijala na piting koroziju

Kritična temperatura na kojoj dolazi do obrazovanja pitova, T_{pit} , određuje se primenom potenciostatske tehnike, /26,27/, tako što se uzorku zadaje vrednost anodnog potencijala, iz oblasti potencijala u kojoj kritična temperatura ne zavisi od potencijala (za nerđajuće čelike 700 mV ZKE). Pri ovoj vrednosti potencijala se postupno povećava temperatura počev od 0°C, brzinom od 1°C/min, uz istovremeno registrovanje gustine struje. Nagli porast struje na krivoj je znak da je došlo do stabilnog rasta pitova. Smatra se da temperatura pri kojoj gustina struje dostigne vrednost veću od 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ odgovara kritičnoj temperaturi T_{pit} (sl. 12).



Slika 12 Zavisnost gustine struje od temperature

Pored ovoga načina, postoji i mogućnost da se kritična temperatura odrediti na osnovu snimanja potenciodinamičkih krivih polarizacije na različitim temperaturama.

LITERATURA

1. Akolzin, P.A., Korozija i zaščita metalla teploenergetičeskoga oborudovanija, Energoizdat, Moskva 1982.
2. Shreir, L.L., *Corrosion*, Vol.1. Newnes-Butterworths, Boston, 1979.
3. Mladenović, S., Korozija materijala, TMF, 1990.
4. Gribelja, V.I., *Tehnika borbi s korozije*, Leningrad, Himija, 1978.
5. Brkić, Lj., Živanović, T., Parni kotlovi, Mašinski fakultet, Beograd, 1999.
6. A.N. Latvinskoj SSR, Institut neorganičeskoj himiji, *Produkti atmosfernoj korozij železa i okraska po ržavčine*, Riga, Zinatne, 1980.
7. Esih, I., Osnove površinske zaštite, Zagreb, 2003.
8. Mladenović, S., *Mehanizam i elektrohemiske specifičnosti atmosferske korozije metala*, TS-16, Beograd, VTI, 1967.
9. Esih, I., Dugi, Z., Tehnologije zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
10. Korozija metala i legura, Opšti principi za ispitivanje korozije, JUS ISO 11845, 1999
11. Hemijsko tehnološki priručnik, Knjiga 6, Korozija i zaštita materijala, I izdanje, Beograd, Rad, 1985
12. Shreir, L.L., *Corrosion II*, London and Boston, Newness-Butterworths, 1976.
13. Payer, J.H., *Electrochemical Techniques for Corrosion*, 2nd Ed. Houston, NACE, 1978.
14. Lorenz, W.J., Mansfeld, F., *Proceedings of the 8th Int. Congress of Metallic Corrosion*, Mainz, 1981, p. 2081.
15. Ispitivanje korozije u veštačkim atmosferama – Ispitivanja raspršivanjem rastvora soli, JUS ISO 9227/94.
16. Ispitivanje korozije – Ispitivanje postojanosti metalnih predmeta i metalnih i nemetalnih prevlaka u atmosferi vlažne vodenе pare, JUS C.A5.021/77.
17. Ispitivanje korozije u veštačkoj atmosferi pri vrlo malim koncentracijama gasa (gasova) zagadivača, JUS ISO 10062/96.
18. Corrosion of Metals and Alloy – Alternate Immersion Test in Salt Solution, ISO 11130/99
19. Britz, D., *J. Electroanal. Chem.*, 88 (1978), p. 309.
20. EG&G Pars Model 368, AC Impedance Measurement System Operating Manual, 1983.
21. Lorenz, W.J., Mansfeld, F., *Proceedings of the 8th Int. Congress of Metallic Corrosion*, Mainz, 1981, p. 2081.
22. Davison, R.M., De Bold, T., Johnson, M.J., *Corrosion of Stainless Steel*, in *Corrosion Metal Handbook*, Vol. 13, 9th Ed. AM, Ohio, 1977, p. 546–565.
23. Burstein, G.B., *Passivity and Localised Corrosion*, in *Corrosion*, Rd. By L.L. Shreir, Oxford, 2000.
24. Uhlig, H.H., Revie, R.W., *Corrosion and Corrosion Control, An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, New York, 1985.
25. Bohni, H., *Localized Corrosion of Passive Metals*, in Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd Ed, Ed. by R.W. Revie, 2000.
26. Corrosion of Metals and Alloys – Determination of the Critical Pitting Temperature under Potentiostatic Control, ISO 17864/2005.
27. Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels, ASTM G 150/99.

kih krivih polarizacije na različitim temperaturama. Sa ovih krivih određuje se vrednost potencijala na kome dolazi do obrazovanja pitova, E_{pit} , a zatim iz zavisnosti $E_{pit} - T$, određuje T_{pit} , kao temperatura na kojoj dolazi do naglog pada vrednosti E_{pit} .

ZAKLJUČAK

U radu su prikazani samo osnovni podaci o koroziji materijala i oblici njihovog oštećenja, kao posledica dejstva agenasa korozije prisutnih u eksploracijskim, kao i u laboratorijskim uslovima za vreme ubrzanih ispitivanja.

Dati su i izrazi za izračunavanje brzine korozije u zavisnosti od metoda ispitivanja i vrste nastalih koroziskih oštećenja, uz kratak osvrt na klasifikaciju ispitivanja i neke od metoda koje se najčešće koriste za ocenu otpornosti metala prema različitim vidovima korozije i utvrđivanje mehanizma korozije.