

NAPONSKA KOROZIJA STRESS CORROSION

Pregledni rad / Review paper

UDK /UDC: 620.194.2

Rad primljen / Paper received: 24.04.2007

Adresa autora / Author's address:

¹) Srpska akademija nauka i umetnosti, Knez Mihajlova 35,
Beograd, dmdrazic@eunet.yu

²) IHIS Istraživačko razvojni institut, Batajnički drum 13,
Zemun, Beograd, borejegdic@yahoo.com

Ključne reči

- elektrohemija
- korozija
- naponska korozija
- metode ispitivanja

Izvod

U radu su opisani osnovni mehanizmi korozije i naponske korozije. Detaljnije su opisani procesi transformacije pita u naponsko korozionu prslinu, kao i metode ispitivanja naponske korozije. Razmotreni su materijali skloni naponskoj koroziji u specifičnim uslovima eksploatacije.

UVOD

Naponska korozija predstavlja verovatno najsloženiji pojavni oblik korozije jer jednovremeno uključuje nekoliko nezavisnih faktora, a kao rezultat često dovodi do katastrofalnih lomova i velikih šteta.

Naponska korozija i lomovi prouzrokovani naponskom korozijom najčešće nastaju jednovremenim delovanjem na metal sklon naponskoj koroziji dva uticaja, mehaničkog i elektrohemijskog, a često i trećeg faktora, vodonika, kada nastaje vodonična krtost.

Korozija se deli na različite načine. Prema uzrocima nastajanja deli se na: elektrohemijsku, hemijsku, vodoničnu, kiseoničnu, alkalnu (kaustičnu). Po spoljnjem izgledu se deli na različite oblike, a od posebnog značaja su tačkasta korozija, korozija u zazorima, interkristalna korozija i naponska korozija. Prva tri spoljnja oblika korozije često predstavljaju početak stvaranja prslina, mada prslina može biti već prisutna zbog mehaničkog oštećenja površine. Zbog toga prevencija pojave ova tri vida korozije predstavlja često i prevenciju naponske korozije.

ELEKTROHEMIJSKE OSNOVE NAPONSKE KOROZIJE /1,2/

Najčešći uzročnik pojave korozije u vodenoj sredini su elektrohemijske reakcije koje se odigravaju na dodiru korodirajućeg metala i korozivski agresivne sredine (npr. vodeni rastvori kiselina, baza ili soli, kao i prisustvo kiseonika). Obična suva baterija od 9 V koja se koristi u raznim prenosnim uređajima je praktičan primer kontrolisane korozije, kod koje se kiseoničnom korozijom cinka dobija struja. Ako bi se krajevi baterije kratko vezali žicom dobili bi praktično isti korozivski efekat kao kad bi komad cinka

Keywords

- electrochemistry
- corrosion
- stress corrosion
- testing methods

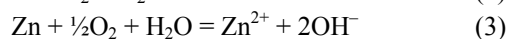
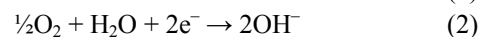
Abstract

The paper presents basic mechanisms of corrosion and stress corrosion. Transformation processes of pit to stress corrosion cracking are described in detail, and stress corrosion testing methods. Materials prone to stress corrosion in specific working conditions are considered.

uronili u elektrolit baterije i kroz njega provodili vazduh, odnosno kiseonik. U bateriji se kontrolisanom korozijom deo hemijske reakcije korozije cinka može upotrebiti kao korisna električna energija, a u drugom slučaju ukupna hemijska energija reakcije korozije se gubi kao toplota.

Sve se ovo dešava na identičan način i ako se komad cinka stavi u aerirani rastvor cinkovih jona. Umesto makro sprega sa odvojenim elektrodama ovi procesi će se dešavati na istoj toj površini cinka, ali statistički raspoređeni po čitavoj površini. Umesto tzv. makro galvanskog sprega javlja se korodirajuća površina na kojoj se jednovremeno odigravaju oba korozivska elektrohemijska procesa.

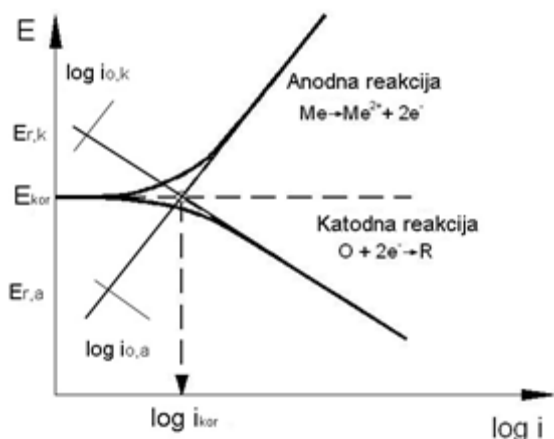
Cink se anodno rastvara u cinkove jone, a kiseonik katodno redukuje do hidroksilnih jona. Ukupna reakcija pri koroziji je zbir dve elektrohemijske reakcije:



Ova korozivska reakcija zbirno napisana izgleda kao i sve druge obične hemijske reakcije, ali je važno što se ona odigrava kao dve jednovremene elektrohemijske reakcije i da brzina svake od njih pojedinačno može da utiče na brzinu ukupne reakcije korozije.

U slučaju spontane ravnomerne korozije, npr. cinka u elektrolitu u prisustvu kiseonika, kada se obe korozivske elektrohemijske reakcije odigravaju na istoj površini korodirajućeg cinka, elektrohemijske zavisnosti se mogu prikazati Tafelovim dijagramom polarizacijskih krivih (sl. 1). Krive se dobijaju kada se cinkova elektroda polarizuje katodnom ili anodnom strujom i elektrodni potencijal pomera u smeru E_k ili E_a u odnosu na situaciju kada je spoljnja struja jednaka nuli, i kada se elektrodni potencijal uspostav-

lja na vrednosti korozijskog potencijala. Presečna tačka pojedinih polarizacijskih krivih je u stvari jednaka brzini anodnog rastvaranja cinka i korozijske struje cinka u tim uslovima. Jasno je da se ova korozijska struja može odrediti eksperimentalnim određivanjem polarizacijskih Tafelovih pravih i njihovom ekstrapolacijom do presečne tačke.



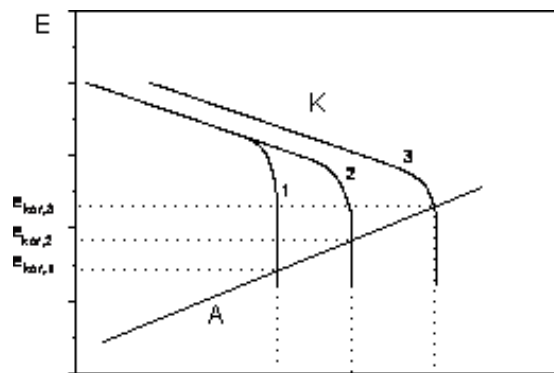
Slika 1. Parcijalne polarizacione krive za anodnu reakciju rastvaranja metala i katodnu reakciju redukcije oksidacionog sredstva

Važan elektrohemijski zaključak je da su korozivni potencijal i korozivna struja određeni presečnim tačkama polarizacijskih krivih, i da svako pomeranje potencijala u odnosu na spontano uspostavljen korozivni potencijal na korodirajućoj površini nameće bilo anodnu bilo katodnu elektrohemijsku reakciju, sa svim posledicama koje iz toga proističu. One mogu biti vrlo raznovrsne i u nekim slučajevima opasne za stabilnost materijala (na pr. vodonična krtaost, pitting). Polarizacijski dijagrami prikazani na sl. 1 odgovaraju samo situaciji kada je elektrohemijska reakcija zavisna od brzine prenosa elektrone ili jona kroz granični sloj metal-rastvor, ili kako se to obično zove električni dvojni sloj. U realnim uslovima, od posebnog značaja za koroziju su dve specifične situacije.

U prvom slučaju može doći do problema u dopremanju korozivnog agensa, u ovom slučaju kiseonika, do metalne površine. Najčešće se radi o sporom dopremanju rastvorenog kiseonika do metalne površine, što je određeno kombinovano konvekcijom i Fikovim zakonima difuzije. Na sl. 2 su prikazani polarizacijski dijagrami za slučaj kada je pristup kiseonika do površine metala određen brzinom dopremanja difuzijom. Karakteristično za polarizacijske krive sa ograničenim dopremanjem reagujuće supstance je prelaz od Tafelove prave u graničnu struju, što je prikazano na sl. 2.

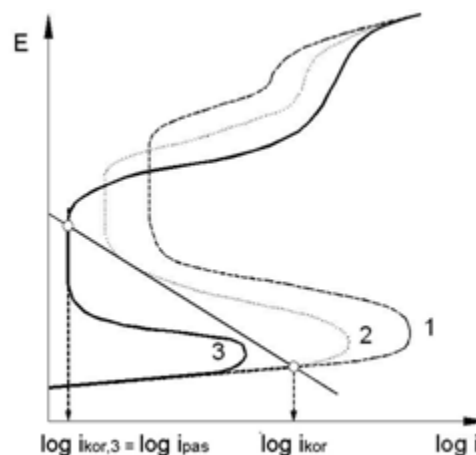
I u ovom slučaju brzina korozije je određena presekom polarizacijskih krivih, a takođe i korozivni potencijal. Cink bi mogao i brže da korodira kada bi dopremanje kiseonika bilo brže, odnosno kada bi difuzijska struja kiseonika bila veća. To se može postići na dva načina.

Prvi je (sl. 2, kriva 2) smanjenjem debljine difuzijskog sloja mešanjem, a drugi (kriva 3) povećanjem koncentracije rastvorenog kiseonika npr. povećanjem njegovog parcijalnog pritiska ili smanjenjem temperature rastvora. U oba slučaja se kaže da je korozija kontrolisana difuzijom, odnosno, transportom reaktivnog agensa, a korozivni potencijal je izrazito zavisna od hidrodinamike rastvora.



Slika 2. Parcijalne krive za tri granične difuzione struje i jedna anodna prava

Druga značajna pojava je prikazana na sl. 3. Pri anodnom rastvaranju većeg broja tehnički značajnih metala (gvožđe, nikal, hrom, titan, aluminijum), anodna polarizacijska kriva ima pravolinijski Tafelov deo koji odgovara aktivnom rastvaranju metala i jedan maksimum, posle kojeg struja rastvaranja opada do vrlo malih vrednosti. Uzrok tome je pojava pasivacije površine metala stvaranjem oksidnog pasivnog filma, koji blokira površinu za direktan kontakt sa elektrolitom. Pomeranjem potencijala metala u anodnom pravcu posle pasivne oblasti može se ući u oblast takozvane transpasivnosti, kao kod hroma kada se metal ponovo aktivno rastvara stvarajući rastvorne jone više valence, hromate. Daljim pomeranjem potencijala metala u anodnom pravcu dolazi do razlaganja vode iz elektrolita i izdvajanja gasovitog kiseonika.

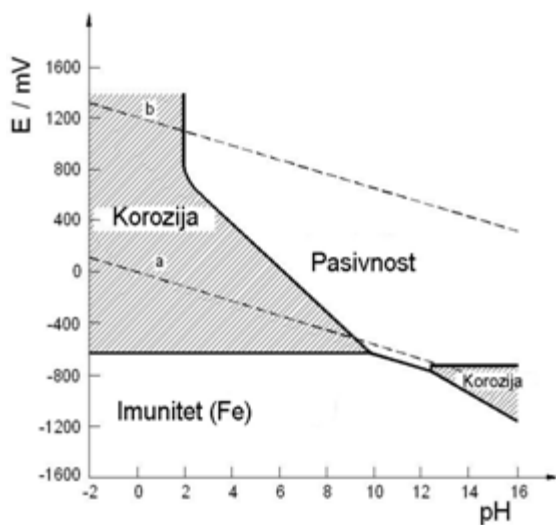


Slika 3. Anodne polarizacione krive u slučaju kada se pri koroziji metal aktivno rastvara (1) i kada se pasivira (3)

Za koroziju su od posebnog značaja dva slučaja: u prvom slučaju struja pasivacije je relativno visoka pa katodna kriva redukcije kiseonika ima presek sa anodnom u oblasti aktivnog rastvaranja (kriva 1), kada dolazi do velike brzine korozije metala. U drugom slučaju (kriva 3) zbog male vrednosti struje pasivacije presek anodne i katodne krive je u oblasti pasivnog stanja i brzina korozije je vrlo mala, obično svega nekoliko mikroampera po kvadratnom centimetru. U tom slučaju u prisustvu kiseonika metal je spontano u pasivnom stanju, tj. korozivni potencijal je u oblasti pasivnog dela parcijalne anodne krive. Ovakvo

stanje se postiže pogodnim legiranjem, na pr. gvožđa sa hromom i niklom (nerđajući čelici), ili veštačkim održavanjem potencijala metala u oblasti njegovog pasivnog stanja, kao kod takozvane anodne zaštite zadržanom spoljnjom strujom. Ova oblast potencijala pasivnog ponašanja metala je od posebnog značaja i kod piting korozije, i kod naponske korozije i propagacije prslina kod katastrofalnih lomova.

Kod mnogih reakcija važnu ulogu igra i koncentracija vodoničnih jona, odnosno pH rastvora, od koga može da zavisi njihov elektrodni potencijal. Takvu međuzavisnost koncentracije odgovarajućih jona, proizvoda rastvorljivosti teško rastvornih taloga, i pH, načinio je Purbe za različite metale i publikovao u Atlasu korozivnih dijagrama. Primer takvog dijagrama dat je na sl. 4 za gvožđe na 25°C.



Slika 4. Purbeov dijagram za gvožđe

Purbeov dijagram predstavlja korelaciju potencijala metala, u ovom slučaju gvožđa, pH rastvora, proizvoda rastvorljivosti teško rastvornih hidroksida odnosno, oksida i koncentracije slobodnih jona metala. Jednovremeno isprekidanim linijama su naznačene vrednosti potencijala kiseonične i vodonične reakcije. Pojedina naznačena polja označavaju vrednosti potencijala i pH pri kojima je naznačen oblik metala ili jedinjenja stabilan. Na primer, horizontalna linija označava vrednost elektrodnog potencijala elektrode od gvožđa u rastvorima fero jona za celu oblast pH u kojima su fero joni stabilni. Pri višim vrednostima pH ili pozitivnijim potencijalima, stabilan je hidroksid gvožđa ili njegov oksid, što prekriva metalnu površinu i gvožđe prelazi u pasivni oblik. Kosa linija **a** označava vodoničnu elektrodu, koja u spregu sa gvožđem obrazuje korozivni spreg, pa stoga oblast između ove linije i horizontalne linije potencijala gvožđa obuhvata oblast aktivne vodonične korozije gvožđa. Slično ovome, oblast između linije **b** i horizontalne linije za potencijal gvožđa označava oblast aktivne kiseonične korozije gvožđa. Ove oblasti nestabilnog ponašanja gvožđa označene su šrafurom. Šrafirana je i mala oblast pri pH većim od 12, zbog toga što se u tim uslovima kao rastvorna jonska vrsta javlja kompleksni jon ferata. Ovaj dijagram jasno pokazuje da će u prisustvu kiseonika u oblasti potencijala metala i pH rastvora, označenoj šrafira-

nom površinom, gvožđe da korodira, dok će u odsustvu kiseonika korodirati, ako je potencijal u oblasti između vodonične linije-a i potencijala gvožđa. Ovakvi dijagrami postoje za sve metale u vodenim rastvorima za različite temperature, kao i za koroziju u slučaju kada su drugi korozivni agensi u pitanju, npr. vodonik-sulfid, ugljen-dioksid.

MANIFESTACIJA I MEHANIZMI NASTAJANJA NAPONSKE KOROZIJE

Kao što je pomenuto, naponsko korozivni lom nastaje kao posledica jednovremenog delovanja nekoliko faktora, prvenstveno elektrohemijske korozije i unutrašnjih ili spolja nametnutih zateznih naprežanja na metal sklon naponskoj koroziji. Tok pojave se može vremenski podeliti u tri faze: inicijacija; propagacija prslina; lom.

Faza inicijacije je period ili proces koji dovodi do stvaranja male, početne prslina na površini metala. Uzroci mogu biti različiti, ali su najčešći mehanički i elektrohemijski. Mehanički se prslina inicira neadekvatnom mehaničkom obradom tupim alatom, neadekvatnom brzinom obrade ili jednostavno mehaničkim oštećenjem površine. Elektrohemijski inicijacija najčešće predstavlja pojavu pitinga na materijalima koji se elektrohemijski pasiviraju. Sam po sebi piting ne mora da bude opasan jer se pod određenim uslovima proces razvoja pitova sam zaustavlja, odnosno, produžavanje rupica prestaje ako je brzina pasivacije dna rupice veća od brzine njenog rastvaranja. Međutim, oštećenje pasivne površine pojavom pitova kombinovano sa zateznim naprežanjem dovodi do ubrzanog povećavanja dubine pita, pa je samozalečenje pita onemogućeno. Slično deluje i prisustvo halogenih jona, najčešće hloridnih jona, koji stimulišu razaranje pasivnog oksidnog filma.

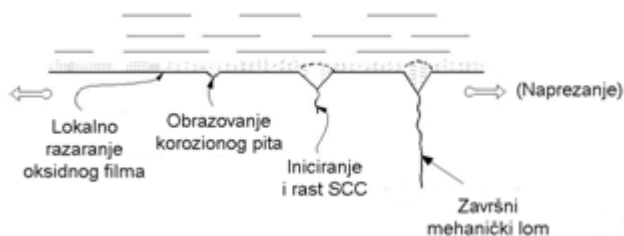
Nagli porast struje posle pasivne oblasti (sl. 3) pokazuje naglo povećanje rastvaranja gvožđa zbog povećanja broja pitova, kao i njihove veličine. Efekt je vrlo značajan kod svih lako i samopasivirajućih metala, kao što su nerđajući čelici, aluminijum i njegove legure, titan i njegove legure. Ne treba smetnuti sa uma da povećanje temperature olakšava pojavu pitinga i pomera potencijal pitinga ka negativnijim vrednostima potencijala.

Metal na dnu pita se aktivno elektrohemijski rastvara i predstavlja anodu sprega, a pasivne površine u okolini usta pita, na kojoj je moguća katodna reakcija redukcije molekula kiseonika ili čak i vode je lokalna katoda. Treba imati na umu da je pasivni film nepropustan za jone metala, ali tunelskim efektom je propustan za izlazak elektrona potrebnih katodnoj reakciji. Vremenom se na dnu pita akumuliraju joni metala, jer sporo difunduju u okolni rastvor, pa se zbog njihove hidrolize pH na dnu pita može smanjiti i na 2 do 3, i kada je pH spoljnog elektrolita neutralan, tj. oko 7.

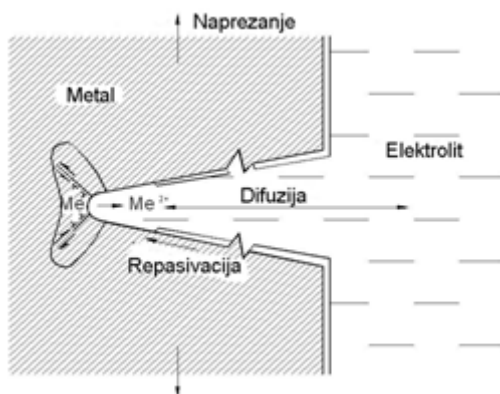
Kod korozije sa zateznim naprežanjem, metal na dnu pita trpi veće naprežanje nego što je prosečno naprežanje po poprečnom preseku. Naravno, što je pit dublji to je povećanje lokalnog naprežanja veće. Pri dostizanju napona tečenja dolazi lokalno do proklizavanja kristalnih ravni i pojave novih metalnih površina na dnu pita izloženih koroziji, odnosno, anodnom rastvaranju.

Eksperimentalnim ispitivanjem je utvrđeno da su sveže formirane površine anodno aktivnije i do 10 puta, tj. lakše

se anodno rastvaraju. Pri stalnoj sili zatezanja lokalna brzina deformacije metala na dnu pita postaje sve veća, dalje se ubrzava rastvaranje u jedan lavinski proces prelaska pita u prslinu, i eventualno u katastrofalni lom. Jasno je takođe, da povećanje koncentracije soli u elektrolitu pita povećava električnu provodnost rastvora i smanjuje otpor elektrolita R_{el} , pa time i stimulatивно deluje na pojavu i propagaciju pitinga i naponske korozije. Na sl. 5 i 6 dati su shematski prikazi nastajanja pita i razvoj korozijske prsline.



Slika 5. Razvoj pita u naponsko korozijsku prslinu



Slika 6. Shema mehanizma anodnog razvoja prsline

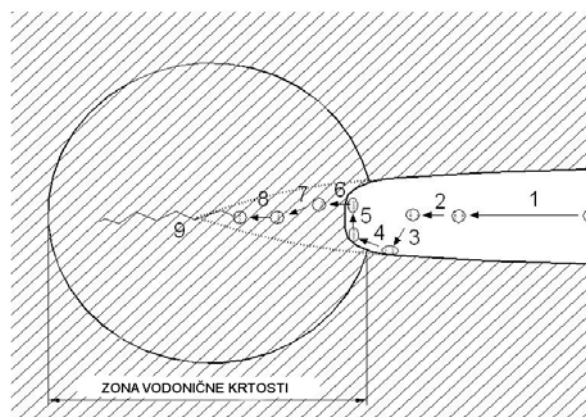
Navedeni razvoj pita u prslinu i konačni lom je primer mehanizma naponske korozije uz anodno rastvaranje metala na dnu prsline. Ovakav mehanizam delovanja naponske korozije najčešće se sreće kod austenitnih nerđajućih čelika.

Vodonični mehanizam razvoja naponske korozije (sl. 7), javlja se kao kombinovano dejstvo anodnog rastvaranja metala na dnu pita, ali i kao posledica prisustva vodonika na dnu prsline koji slabi materijal zbog vodonične krstosti. Pod dejstvom napona materijal popušta, a prsline raste u dubinu. Za ovaj mehanizam je neophodno prisustvo apsorbovanog vodonika i sklonost materijala ka vodoničnoj krstosti.

Za to neophodan vodonik ne bi trebalo da se javlja kao posledica primarne elektrohemijske reakcije na dnu prsline, jer je ona anodna, i naravno doprinosi produbljuvanju prsline. Međutim, kod ovog mehanizma napredovanja prsline važnija uloga je prisustvo vodonika od anodnog rastvaranja. Vodonik se u metalu može naći kao apsorbovan tokom prethodne tehnološke obrade metala, pri zavarivanju i razlaganjem vlage iz vazduha.

Postoje različite pretpostavke kako se i elektrohemijski može generisati vodonik na dnu prsline, ali i ozbiljne primedbe na ove pretpostavke, imajući na umu da je dno prsline anodno polarizovano u značajnoj meri i time zaštićeno od elektrohemijskog izdvajanja vodonika. Sledeći rezultate Kolotirkina i saradnika mi smo pokazali, /3-7/, da pored elektrohemijske reakcije korozije metala, kod nekih

metala, kao što su gvožđe i hrom, do korozije može doći i direktnom hemijskom reakcijom molekula vode sa metalom, bez posebnog udela slobodnih elektrona, i prema tome nezavisno od elektrodnog potencijala.



1. Transport mase do vrha prsline
2. Reakcije u blizini vrha prsline
3. Apsorpcija
4. Površinska difuzija
5. Reakcije na površini
6. Apsorpcija u masu metala
7. Difuzija do plastične zone ispred vrha prsline
8. Hemijske reakcije u masi metala
9. Raskidanje međuatomske veze

Slika 7. Shema mehanizma vodonične krstosti

Ako je ova hipoteza od značaja i za rastvaranje dna prsline kod ovog vida korozije, prisustvo vodonika koji izaziva ovaj vid rasta prsline ima logično objašnjenje. Međutim, ovu hipotezu tek treba dokazati i na konkretnim primerima propagacije prsline. Ovom mehanizmu pojave naponske korozije podložni su u prvom redu čelici visoke čvrstoće.

METODE ISPITIVANJA NAPONSKE KOROZIJE, /14/

Biće prikazane najčešće korišćene metode ispitivanja.

Ispitivanja statički opterećenih glatkih uzoraka

Ova ispitivanja se koriste za određivanje maksimalnog napreznja R_{cr} , koje se može primeniti bez rizika od naponsko korozijskog loma i za određivanje uticaja metalurških promena i promena sastava rastvora za ispitivanje sklonosti legura prema naponskoj koroziji. Obično se primenjuju pri različitim fiksnim nivoima napreznja i meri se vreme do loma uzorka u odgovarajućoj korozijskoj sredini. Kritično napreznje R_{cr} se određuje za beskonačno dugo vreme do loma, odnosno u praksi za dovoljno dug period ispitivanja.

Pri ovakvim ispitivanjima treba imati u vidu da procesi obrazovanja i rasta prsline i nestabilnog završnog loma uzorka nisu razdvojeni. Vreme do formiranja prsline zavisi od velikog broja faktora, kao što su stanje površine ili predistorija legure. Ukoliko su u leguri prisutni defekti, koji mogu igrati ulogu prsline, vreme do loma je znatno kraće. Neka se ispitivanja izvode pri konstantnoj deformaciji. Tada se meri vreme do obrazovanja prve vidljive prsline ili vreme do loma.

Ispitivanja malom brzinom priraštaja sile zatezanja

Ispitivanja naponske korozije ovom metodom se izvode uz blagi priraštaj opterećenja ili deformacije na kidalici, sa

glatkim uzorcima ili zezanim uzorcima, koji su u kontaktu sa korozivskom sredinom.

Ovo je kvalitativna metoda za određivanje relativne sklonosti različitih metala i legura prema naponskoj koroziji, čija je osnovna prednost brzo dobijanje rezultata. Pogodna je za ispitivanje uticaja metalurških faktora, kao što su struktura, termička obrada, zaostala naprezanja, ili uticaja korozivske sredine (sastav i koncentracija rastvora za ispitivanje), na sklonost neke legure prema naponskoj koroziji. Često se koristi za rangiranje različitih legura u pogledu njihove sklonosti prema naponskoj koroziji. Količnik izduženja do loma u korozivskoj sredini i izduženja do loma na vazduhu se daje u odnosu na brzinu zatezanja. Postoji kritični interval brzina zatezanja pri kojem dolazi do naponske korozije. Pri većim brzinama zatezanja dolazi do mehaničkog loma pre uspostavljanja korozivskih reakcija, pa je uslov mala brzina zatezanja uzorka. Međutim, pri isuviše malim brzinama zatezanja ne dolazi do naponske korozije, zato što je brzina pasiviranja sveže, korozivski aktivne površine na vrhu prsline veća od brzine njenog formiranja.

Ispitivanja metodama mehanike loma

Primena mehanike loma za ispitivanje naponske korozije se zasniva na pretpostavci da materijal sadrži prslinu (ili sličnu grešku) tako da je potrebno definisati kritične uslove pri kojima postojeća prslina počinje da raste (inicijacija), kao i brzinu njenog daljeg rasta (propagacija). Inicijacija i propagacija prsline zavise ne samo od veličine delujućeg napreznja, već i od dužine prsline i oblika konstrukcije. Da bi došlo do rasta naponsko korozivske prsline faktor intenziteta napona na vrhu prsline K_I mora da bude veći od kritične vrednosti $K_{I_{sc}}$, koja se naziva kritični faktor intenziteta napona za rast naponsko korozivske prsline.

Izračunavanje vremena do loma je moguće ako je poznata brzina rasta prsline $v = da/dt$ u funkciji faktora intenziteta napona K_I , u rasponu intenziteta napona od $K_{I_{sc}}$ do K_{Ic} . Kriva zavisnosti brzine rasta prsline od K_I se može podeliti na tri stadijuma. U prvom stadijumu brzina rasta prsline izrazito zavisi od K_I . Kada je $K_I < K_{I_{sc}}$, ne dolazi do rasta naponsko korozivske prsline ili je brzina rasta toliko mala da se može zanemariti. U drugom stadijumu brzina prsline praktično ne zavisi od K_I , ali je zato uticaj korozivske sredine veoma izražen i ogleda se u pomeranju nivoa drugog stadijuma (platoa brzine) prema većim ili manjim vrednostima. U okviru trećeg stadijuma v se brzo povećava sa povećanjem K_I , dok se ne dostigne kritična vrednost K_{Ic} , pri kojoj dolazi do brzog kvazistatičkog loma.

Osnovna prednost ispitivanja metodama mehanike loma se sastoji u tome što se direktno dobijaju kvantitativni podaci o sklonosti legure prema naponskoj koroziji, preko $K_{I_{sc}}$, ili $v = da/dt$, koji se mogu koristiti za inženjerske proračune, npr. proračun radnog veka konstrukcije. Osnovni zahtev za primenu mehanike loma je da debljina uzorka za ispitivanje bude veća od minimalne vrednosti, koja se proračunava na osnovu poznate žilavosti loma na vazduhu K_{Ic} i napona tečenja $R_{0,2}$ ispitivane legure.

Potenciodinamička metoda

Potenciodinamička metoda je elektrohemijaska metoda koja se primenjuje pri izučavanju naponske korozije i to

obično za određivanje oblasti potencijala naponske korozije. Radna elektroda se podvrgava najpre brzim, a zatim sporim promenama potencijala u anodnom smeru, uz merenje odgovarajućih vrednosti struje, odnosno registrovanje potenciodinamičkih krivih polarizacije. Brzom promenom potencijala formiranje filma na površini elektrode se svodi na minimum, tako da se izmerene vrednosti struje odnose na uslove bez filma ili na uslove tankog filma. Pri sporij promeni potencijala, vremenski faktor omogućuje formiranje filma na površini metala. Poređenje krivih anodne polarizacije pri velikoj i maloj brzini promene potencijala otkriva oblasti potencijala minimalne anodne aktivnosti. To je oblast kritičnih potencijala u kojoj je verovatan lom metalnog materijala u određenoj korozivskoj sredini usled naponske korozije (oblast potencijala naponske korozije).

MATERIJALI SKLONI NAPONSKOJ KOROZIJI

Nerđajući čelici, /8/

Austenitni nerđajući čelici. Najpoznatiji austenitni nerđajući čelik je 18-8 Cr-Ni čelik. Držanjem ovog čelika u temperaturnom intervalu od 500 do 800°C, ili sporim hlađenjem kroz taj temperaturni interval, dolazi do izdvajanja karbida hroma po granicama zrna i osiromašenja u hromu uskog prigraničnog sloja ispod nivoa potrebnog za obrazovanje pasivnog sloja na tom čeliku. Tako senzibilizovani čelici su skloni interkristalnoj koroziji, a u nekim sredinama i naponskoj koroziji. Smanjenjem sadržaja ugljenika u čeliku (ispod 0,03% C) ili dodatak čeliku Ti ili Nb (koji vežu C u odgovarajuće karbide) senzibilizacija se u znatnoj meri uklanja. Senzibilizovani 18-8 Cr-Ni austenitni čelici podležu naponskoj koroziji u rastvorima hlorida, pri čemu prslina raste interkristalno. Dodatak Mo ovim čelicima pojačava korozivsku otpornost pasivnog sloja, pa su tako legirani čelici otporniji prema piting koroziji i koroziji u zazorima. Do naponske korozije austenitnih čelika dolazi u hloridnim rastvorima na povišenim temperaturama, u prisustvu kiseonika, čak iako su ti čelici stabilizovani.

Otpornost prema naponskoj koroziji se povećava povećanjem sadržaja legirajućih elemenata. Kod nekih austenitnih Cr-Ni čelika koji ne sadrže dovoljnu količinu elemenata za stabilizaciju austenitne strukturu (npr. Ni), pod određenim uslovima dolazi do transformacije austenitne u martenzitnu strukturu, na pr. zbog plastične deformacije. Martenzitna struktura je podložna naponskoj koroziji po mehanizmu lokalne vodonične krtosti.

Do naponske korozije austenitnih nerđajućih čelika dolazi i u koncentrovanim rastvorima natrijum-hidroksida na povišenim temperaturama. Pri tome prslina raste transkristalno. Uopšte, do naponske korozije ovih čelika (kako u rastvoru hlorida, tako i hidroksida) ne dolazi na temperaturama ispod 60 do 80°C. Senzibilizovani austenitni Cr-Ni čelici su skloni naponskoj koroziji u politionskim kiselinama $H_2S_xO_6$ ($x = 3,4,5$) na sobnoj temperaturi. U tim rastvorima je olakšano rastvaranje graničnih oblasti osiromašenih u Cr, a stvara se i H_2S , koji olakšava apsorpciju atomarnog vodonika u čelik.

Feritni nerđajući čelici se sastoje samo od Fe i Cr, pa su strukturalno najjednostavniji nerđajući čelici. Hrom stabilizuje feritnu prostorno centriranu kubnu strukturu. Oni su viso-

ko otporni prema naponskoj koroziji u rastvorima hlorida. Međutim, dodatak Ni ovim čelicima (>2% Ni) čini ih sklonim naponskoj koroziji. Neki feritni nerđajući čelici su podložni senzibilizaciji u određenom intervalu temperatura, što ih čini sklonim interkristalnoj koroziji.

Martenzitni nerđajući čelici sadrže hrom (min. 13% Cr) i ugljenik. Posle visokotemperaturnog žarenja (austenitna oblast) i kaljenja, kod ovih čelika dolazi do transformacije austenitne strukture u martenzitnu. Ovi čelici su skloni naponskoj koroziji u različitim korozivskim sredinama po mehanizmu lokalne vodonične krtosti. Prslina se kreće po granicama prethodnih austenitnih zrna. Prisustvo H_2S i nekih drugih jedinjenja pojačava sklonost ovih čelika prema vodoničnoj krtosti. Otpuštanjem martenzitnih čelika dolazi do transformacija u strukturi, što dovodi do smanjenja čvrstoće i povećanja plastičnosti. Otpušteni martenzit je takođe sklon naponskoj koroziji, ali znatno manje.

Feritno-austenitni nerđajući čelici (Fe-Cr-Mo), imaju dobre mehaničke osobine i visoku otpornost prema naponskoj koroziji u rastvorima hlorida. Pri pojavi naponsko korozivske prsline u austenitnoj strukturi ona raste sve do sudara sa feritnom strukturom, gde se zaustavlja zbog visoke otpornosti feritne strukture prema naponskoj koroziji. Takođe, ovi čelici su otporni prema senzibilizaciji.

Niskougljenični niskolegirani čelici, /8/

Do naponske korozije ovih čelika dolazi u specifičnim korozivskim sredinama kao što su ključali rastvori hidrok-sida, nitrata ili karbonata. U tim rastvorima čelik se nalazi u pasivnom stanju, a ukoliko su granice zrna u aktivnom stanju može doći do naponske korozije, pri čemu se prslina kreće interkristalno. Utvrđeno je da su za naponsku koroziju ovih čelika odgovorne segregacije na granicama zrna atoma C i atoma N, a ne izdvojeni karbidi Fe_3C . Veoma su skloni naponskoj koroziji čelici koji sadrže manje od 0,1% C. Niskotemperaturno žarenje niskougljeničnih čelika dovodi do ravnomernog izdvajanja karbida, što smanjuje koncentraciju ugljenika na granicama zrna, pa prema tome povećava otpornost čelika prema naponskoj koroziji. Duže žarenje, ili povećanje temperature žarenja takođe izazivaju sklonosti ovih čelika prema naponskoj koroziji.

U hloridnim rastvorima, naročito u prisustvu jedinjenja koja sprečavaju rekombinaciju vodonika (na pr. H_2S) kod ovih čelika dolazi do naponske korozije mehanizmom lokalne vodonične krtosti. Pri tom povećanje čvrstoće čelika izaziva smanjenje otpornosti prema naponskoj koroziji.

Čelici visoke čvrstoće i martenzitno starenj čelici, /13/

Ovi čelici su veoma skloni naponskoj koroziji u različitim sredinama (čak i u destilovanoj vodi), pri čemu je mehanizam lokalna vodonična krtost. Povećanjem čvrstoće ovih čelika povećava se njihova sklonost prema naponskoj koroziji. Pri čvrstoći čelika većoj od 1400 MPa, uticaj nivoa čvrstoće je toliko izražen da u znatnoj meri prekriva uticaj drugih faktora, kao što su sastav čelika i njegova struktura. Pri istom nivou čvrstoće, najmanju otpornost prema naponskoj koroziji ima struktura neotpuštenog martenzita, a najveću struktura nastala visokotemperaturnim otpuštanjem martenzita kada se obrazuju sferoidni karbidi. Perlitna struktura u pogledu otpornosti prema naponskoj koroziji se

nalazi negde između navedenih struktura. Interesantan je uticaj temperature na otpornost čelika visoke čvrstoće prema vodoničnoj krtosti (gasoviti vodonik). Najveća sklonost čelika je na sobnoj temperaturi. To se objašnjava smanjenom brzinom difuzije vodonika kroz čelik na nižim temperaturama, a smanjenom rastvorljivošću vodonika na višim temperaturama. Brzina rasta prsline naponske korozije se povećava sa povećanjem temperature u vodenim sredinama.

Martenzitno starenj čelici su visokolegirani čelici koji se posle kaljenja podvrgavaju visokotemperaturnom starenju (žarenju na 480–500°C) radi povećanja čvrstoće. Pri starenju, izdvojeni talozi povećavaju čvrstoću ovih čelika. Pri istom nivou čvrstoće ovi čelici imaju znatno veću otpornost prema naponskoj koroziji nego ugljenični čelici.

Aluminijumske legure, /9-12,15/

Čist aluminijum nije sklon naponskoj koroziji. Od svih legura aluminijuma, prema naponskoj koroziji su sklone legure serije 2000 (Al-Cu-Mg, Al-Cu-Li), serije 5000 (Al-Mg) i serije 7000 (Al-Zn-Mg-Cu).

U seriju 2000 (Al-Cu-Mg) spadaju aluminijumske legure visoke čvrstoće (na pr. duraluminijum), koje su najmanje otporne prema naponskoj i drugim vidovima korozije. Sa povećanjem sadržaja Cu otpornost prema koroziji se smanjuje. Povećanje čvrstoće ovih legura se ostvaruje u prvom redu termičkim taloženjem (starenjem). Najveću sklonost prema naponskoj koroziji ima legura neposredno pre dostizanja maksimalne čvrstoće (podstareno stanje), a najveću otpornost u prestarenom stanju, kada je prisutna stabilna faza Al_2Cu . Pri nedovoljno brzom kaljenju sa temperature homogenizacijskog rastvornog žarenja, po granicama zrna može doći do izdvajanja čestica stabilne faze Al_2Cu , što te legure čini sklonim prema interkristalnoj, a time i naponskoj koroziji. Rast prsline pri naponskoj koroziji se odvija interkristalno, pri čemu se otpornost prema naponskoj koroziji povećava smanjenjem veličine zrna. Povećanje otpornosti prema naponskoj koroziji se ogleda u pomeranju vrednosti kritičnog faktora, $K_{I_{sc}}$, prema višim vrednostima. Brzina rasta prsline na platou kinetičkog dijagrama $\log v-K_1$ se praktično ne menja.

Kod serije 5000 (Al-Mg, Al-Mg-Mn) pri sadržaju Mg do 3%, sve legure su visokootporne prema svim vidovima korozije. Pri većem sadržaju Mg dolazi do izdvajanja po granicama zrna β' faze (Al_8Mg_5) čineći te legure sklonim prema interkristalnoj i naponskoj koroziji. Ove legure ne ojačavaju termičkim taloženjem već plastičnom deformacijom. Povećanje otpornosti prema naponskoj koroziji se ogleda u sprečavanju izdvajanja kontinualnog sloja β' faze (koja je anodna u odnosu na čvrsti rastvor Al-Mg) po granicama zrna. Ravnomerno izdvajanje β' faze i u zrnu i na granicama zrna daje leguri visoku otpornost prema naponskoj koroziji. To se postiže na više načina (na pr. stabilizacijskim žarenjem).

Serija 7000 (Al-Zn-Mg(-Cu)). U ovu seriju spadaju aluminijumske legure najveće čvrstoće. Visoka čvrstoća se ostvaruje termičkim taloženjem. Kao i kod aluminijumskih legura serije 2000, podstareno stanje se odlikuje najmanjom otpornošću prema naponskoj koroziji, a prestareno stanje najvećom otpornošću. Najbolja kombinacija mehaničkih osobina i otpornosti prema naponskoj koroziji se ostvaruje

dvostepenim termičkim taloženjem. Za razliku od aluminijskih legura serije 2000, kod ove serije legura otpornost prema naponskoj koroziji se ogleda u smanjenju brzine rasta prsline na platou v_{pb} , a ne u povećanju kritičnog koeficijenta K_{Isc} .

Legure bakra, /14/

Od legura bakra, najveću primenu ima mesing (Cu-Zn), kod koga do naponske korozije dolazi u prisustvu amonijaka i kiseonika rastvorenog u vodi.

Mesing sa većim sadržajem cinka (preko 15% Zn) naročito je sklon prema naponskoj koroziji. U uslovima eksploatacije, do naponske korozije mesinga često dolazi u prisus-

tvu zaostalih unutrašnjih naprezanja, pa se kao mera zaštite mesinga od naponske korozije ona uklanjaju, na pr. žarenjem na 300°C. Naponsko korozijski lom je nekad interkristalan, a nekad transkristalan, što zavisi od pH vrednosti amonijačnog rastvora. Najveća brzina naponsko korozijskog loma mesinga je u neutralnom amonijačnom rastvoru i pri tom lom je interkristalan, pri višim i nižim pH vrednostima lom je transkristalan, a pri pH manjem od 4 mesing je praktično otporan prema naponskoj koroziji. Do naponske korozije mesinga u nekim uslovima može doći i u prisustvu drugih jedinjenja, kao što su jedinjenja azota (nitrati, amini i oksidi azota), ili jedinjenja sumpora (sumpor-dioksid).

LITERATURA

1. Despić, A.R., Osnovi elektrohemije 2000, Zavod za izdavanje udžbenika, Beograd 2003.
2. Despić, A.R., Elektrohemijske tehnike i tehnologije, Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd, 2005.
3. Dražić, D.M., Popić, J.P., *Chemical dissolution of iron in aqueous solutions*, Russian J. Electrochemistry 36 (2000) pp. 1043-1049.
4. Dražić, D.M., Popić, J.P., *Tačkasta korozija aluminijuma*, Glas CCCLXXXVII SANU, Odelj. tehn. nauka, knj. 33 (2000), str. 25-32.
5. Dražić, D.M., Popić, J.P., *Electrochemistry of active chromium: Part 1—Anomalous corrosion and products of chromium dissolution in deaerated sulphuric acid*, Corrosion 60 (2004), pp. 297-303.
6. Dražić, D.M., Jegdić, B., Popić, J.P., *Uticaoj strukture metalnog hroma na njegovu elektrohemijsku koroziju*, Zaštita materijala 46 (2005), str. 29-34.
7. Jegdić, B., Dražić, D.M., Popić, J.P., *Influence of chloride ions on the open circuit potentials of chromium in deaerated sulphuric acid solutions*, J.Serb.Chem.Soc. 71 (2006), pp. 1187-1194.
8. Uhlig, H.H., Revie, R.W., *Corrosion and Corrosion Control – An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1985.
9. Hertzberg, R.W., *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, J. Wans Sons, New York, 1983.
10. Davis, J.R., *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM, Ohio, 1999.
11. Speidel, M.O., *Stress corrosion cracking of aluminum alloys*, Metall. Trans. A, Vol. 6A, 1975, pp.631-651.
12. Fontana, M.G., Steahle, R.W., Eds., *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 2, Vol. 3, and Vol. 7, Plenum Press, New York, 1972, 1973, 1980.
13. Marsh, P.G., Gerberics, W., *Stress-Corrosion Cracking of High-Strength Steels (Yield Strengths Greater than 1240 MPa)*, in *Stress-Corrosion Cracking*, R.H. Jones Ed, ASM, Ohio, 1992, Chapter 3, pp.41-63.
14. *Corrosion, Metals Handbook*, Vol. 13, 9th Ed., ASM, Ohio, 1997.
15. Brown, B.F., *Stress Corrosion Cracking Control Measures*, NBS monograph 156, NACE, Houston, 1981.