



Универзитет Св. „Кирил и Методиј“  
во Скопје

Перица Пауновиќ  
**Корозија и заштита  
на металите**

Скопје, 2024



УНИВЕРЗИТЕТ „СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“  
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ, СКОПЈЕ



Перица Пауновиќ

# КОРОЗИЈА И ЗАШТИТА НА МЕТАЛИТЕ

Скопје, 2024

**Издавач:**

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје  
Бул. „Гоце Делчев“ бр. 9, 1000 Скопје  
www.ukim@ukim.edu.mk

**Уредник за издавачка дејност на УКИМ:**

проф. д-р Биљана Ангелова, ректор

**Уредник на публикацијата:**

проф.д-р Перица Пауновиќ, Технолошко-металуршки Факултет – Скопје

**Рецензенти:**

1. проф.д-р Александар Димитров
2. д-р Александар Декански, научен советник

**Техничка обработка:**

Перица Пауновиќ

**Лектура на македонски јазик:**

Ивана Коцевска

**Илустратор:**

Перица Пауновиќ

CIP - Каталогизација во публикација

Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

620.194/.197-034:669(075.8)

ПАУНОВИЌ, Перица

Корозија и заштита на металите [Електронски извор] / Перица Пауновиќ ; [илустратор Перица Пауновиќ]. - Скопје : Универзитет "Св. Кирил и Методиј", 2024

Начин на пристапување (URL):

[https://www.ukim.edu.mk/e-izdanija/TMF/Korozija\\_i\\_zashtita\\_na\\_metalite.pdf](https://www.ukim.edu.mk/e-izdanija/TMF/Korozija_i_zashtita_na_metalite.pdf).

- Текст во PDF формат, содржи 194 стр., илустр. - Наслов преземен од екранот. - Опис на изворот на ден 24.01.2024. - Библиографија: стр. 193-194

ISBN 978-9989-43-501-0

а) Корозија -- Заштита -- Метали -- Металуршки процеси -- Високошколски учебници

COBISS.MK-ID 62822917

# Предговор

---

Учебникот претставува основна литература за студентите од трета година на студиските програми Металургија и инженерство на материјали и Нанотехнологији. Во фокусот на изложениот материјал се наоѓаат поглавја чија содржина има за цел запознавање со основните електрохемиски и металуршки аспекти на корозијата, основните и посебните облици на корозивен напад, корозија во вода, атмосфера и почви, пристапите и начините за заштита од корозија, како и методите за следење и испитување на корозијата. Учебникот е поделен во шеснаесет поглавја: 1. Теориски основи на корозијата, 2. Електрохемиски основи на корозијата, 3. Металуршки основи на корозијата, 4. Електрохемиска природа на корозијата, 5. Пасивирање на металите, 6. Поделба на корозијата, 7. Корозија во вода и водени раствори, 8. Атмосферска корозија, 9. Подземна корозија, 10. Корозивна заштита – пристапи и поделба, 11. Дизајн на металните објекти, 12. Менување на природата на металот, 13. Промена или обработка на корозивната средина, 14. Електрохемиска заштита, 15. Корозивна заштита со превлеку и 16. Испитување на корозијата.

Учебникот е наменет и како дополнителна литература за студентите на втор и трет циклус студии на металуршките студиски програми на Факултетот. Исто така, може да го користат дипломирани инженери – металурзи и технолози од која било инженерска област.

Голема благодарност до рецензентите д-р Александар Димитров, ред. проф. на Технолошко-металуршкиот факултет во Скопје и д-р Александар Декански, научен соработник на Институтот за хемија, технологија и металургија на Универзитетот во Белград, за внимателното читање на ракописот и за сите коментари и сугестии кои придонесоа оваа книга да изгледа многу поквалитетно.

Авторот



# СОДРЖИНА

## Поглавје 1

<b>Теориски основи на корозијата</b> .....	1
1.1 Дефиниција, основни поими и значење .....	1
1.2 Причини поради кои кородираат металите (термодинамички аспекти) .....	3
1.3 Кинетички аспекти .....	4
1.4 Цена на корозијата .....	6

## Поглавје 2

<b>Електрохемиски основи на корозијата</b> .....	9
2.1 Електрода и електроден потнцијал .....	9
2.2 Електрохемиски ќелии/корозивна ќелија .....	15
2.3 Електрохемиска кинетика .....	17

## Поглавје 3

<b>Металуршки основи на корозијата</b> .....	25
3.1 Влијане на структурата врз корозивното однесување на металите .....	25
3.2 Кристална структура .....	26
3.3 Грешки во кристалната структура .....	28
3.4 Корозивно однесување на легурите .....	31
3.5 Корозивно однесување на челиците .....	35
3.5.1 Видови челици .....	35
3.5.2 Дијаграм Fe-Fe <sub>3</sub> C .....	36
3.5.3 Легирани не'ргосувачки челици .....	38
3.5.4 Влијание на составот врз корозивната отпорност на челиците .....	43

## Поглавје 4

<b>Електрохемиска природа на корозијата</b> .....	47
4.1 Пурбе дијаграми .....	47
4.1.1 Пурбе дијаграм на водата .....	48
4.1.2 Општ Пурбе дијаграм на металите .....	51
4.1.3 Пурбе дијаграм на цинкот .....	54
4.1.4 Пурбе дијаграм на бакарот .....	56
4.1.5 Пурбе дијаграм на железото .....	57
4.1.6 Пурбе дијаграми – насоки за заштита од корозија .....	61
4.1.7 Ограничувања на Пурбе дијаграмите .....	62
4.2 Корозивни потенцијали .....	63
4.3 Кинетика на корозивни процеси .....	68

## Поглавје 5

<b>Пасивирање на металите</b> .....	75
5.1 Историјат, дефиниција и поделба .....	75
5.2 Хемиско пасивирање .....	77
5.3 Електрохемиско пасивирање .....	78
5.4 Фладе потенцијал .....	83
5.5 Однос Пилинг-Бедворт .....	89
5.6 Теории за пасивирање .....	91
5.6.1 Оксидна теорија .....	91
5.6.2 Атсорпциона теорија .....	91
5.6.3 Кинетичка теорија .....	92
5.6.4 Теорија на електронска конфигурација .....	92
5.7 Депасивирање .....	92

## **Поглавје 6**

<b>Поделба на корозијата</b> .....	96
6.1 Поделба според дејство на околината .....	96
6.1.1 Неелектрохемиска корозија .....	97
6.1.2 Корозија предизвикана од механички напрегања .....	101
6.2 Поделба според обликот на корозивниот напад .....	103
6.3 Поделба според причината за настанување .....	106
6.3.1 Диференцијално-аерациони ќелии .....	106
6.3.2 Концентрациски ќелии .....	109
6.3.3 Активно-пасивни ќелии .....	109
6.4 Поделба според видот на корозивниот агенс .....	110
6.5 Поделба според средината во која се одвива корозивниот процес .....	111
6.5.1 Корозија во суви средини .....	111

## **Поглавје 7**

<b>Корозија во вода и водени раствори</b> .....	113
7.1 Карактеристики на водата .....	113
7.2 Редукција на кислород .....	114
7.2.1 Влијание на концентрацијата/парцијалниот притисок на кислородот .....	114
7.2.2 Влијание на температурата .....	115
7.2.3 Влијание на растворени соли .....	116
7.2.4 Влијание на брзината на движење на водата .....	118
7.3 Издвојување водород .....	120
7.4 Корозија при истовремено присуство на растворен кислород и водородни јони .....	124



## **Поглавје 8**

<b>Атмосферска корозија</b> .....	125
8.1 Општи особености .....	125
8.2 Влијание на климатските услови .....	126
8.3 Влијание на локалните фактори .....	126
8.4 Влијание на влагата .....	128
8.5 Формирање тенок електролитски филм .....	129
8.6 Влијание на загаденоста .....	132

## **Поглавје 9**

<b>Подземна корозија</b> .....	137
9.1 Општи особености .....	137
9.2 Природна агресивност на почвата .....	137
9.3 Талкачки струи .....	140

## **Поглавје 10**

<b>Корозивна заштита – пристапи и поделба</b> .....	142
10.1 Пристапи за корозивна заштита .....	142
10.2 Прекин на електролитската врска .....	143
10.3 Отстранување на катодата .....	146
10.4 Отстранување на анодата .....	147
10.5 Прекин на електронската врска .....	148
10.6 Поделба на корозивната заштита .....	149

## **Поглавје 11**

<b>Дизајн на металните објекти</b> .....	152
--	-----

## **Поглавје 12**

<b>Менување на природата на металот</b> .....	156
---	-----

## **Поглавје 13**

### **Промена или обработка на корозивната средина** .....

160

13.1 Отстранување на корозивните агенски .....

160

13.2 Инхибитори .....

161

## **Поглавје 14**

### **Електрохемиска заштита** .....

165

14.1 Катодна заштита .....

165

14.2 Анодна заштита .....

170

## **Поглавје 15**

### **Корозивна заштита со превлеки** .....

172

15.1 Поделба .....

172

15.2 Претходна обработка на металните површини .....

173

15.3 Метални превлеки .....

175

15.4 Неоргански превлеки .....

181

15.5 Органски превлеки .....

182

15.5.1 Состав .....

183

15.5.2 Поделба .....

184

15.5.3 Нанесување .....

185

## **Поглавје 16**

### **Испитување на корозијата** .....

188

11.1 Цели на испитувањата .....

188

11.2 Методи на испитување .....

189

11.3 Услови на испитување .....

191

### **Литература** .....

193



# Поглавје 1

## Теориски основи на корозијата

---

### Содржина:

- 1.1 Дефиниција, основни поими и значење
- 1.2 Причини поради кои кородираат металите (термодинамички аспекти)
- 1.3 Кинетички аспекти
- 1.4 Цена на корозијата

### 1.1 Дефиниција, основни поими и значење

**Корозија** претставува процес на разградување на металите под дејство на околината (воздух, вода или почва), при што настанува промена на нивните својства, поточно губење на пожелните и корисните својства. Металот реагира со **корозивните агенси** од околината (кислород и влага), при што на металната површина се формира **корозивен продукт** – метално соединение. Тоа може да биде оксид, хидроксид, карбонат и др. Тоа се, всушност, соединенија во кои металот се наоѓа во неговите руди. Значи, металите со кородирањето се враќат во нивната првобитна состојба. Во секојдневниот живот корозивните продукти ги нарекуваме **’рѓа**. Кај најмасовно користениот метал – челикот, **’рѓата** е оксид на тровалентното железо – хематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и има препознатлива црвеникава боја (слика 1-1).

Имајќи го предвид фактот дека металите се најкористени материјали во човековото живеење (од објекти и конструкции со витално значење, предмети во домаќинствата, до високософистицирани аеронаутички и информатички технологии), познавањето на механизмите за настанок на крозија, како и преземање мерки за заштита од неа, е од приоритетно значење на современата наука и инженерство. **Корозивната наука** е интердисциплинарно подрачје кое вклучува инженерски профили од

областа на електрохемијата, металургијата, науката за материјали, машинството, електротехниката и др. Големата важност за изучување на корозијата во современото живеење потекнува од неколку суштински причини:

- Зголемената примена на металите во сите подрачја на технологијата и индустријата, како и во секојдневниот живот на човекот. Од тие причини, потребни се големи количества на различни видови метали кои ќе имаат што подолг работен век, односно употребна вредност;
- Поголема корозивност на средината, како резултат на интензивниот индустриски и технолошки развој. Самиот развој на индустријата предизвикува загадување на атмосферата, водите и почвата, што предизвикува нивна поголема агресивност и веројатноста за корозија на металите е поголема;
- Високите технологии имаат потреба од материјали/метали со специјални својства, кои треба да се задржат подолго време.



**Слика 1-1** *Кородирани челичен предмет – изглед на 'рѓа*

Изучувањето на корозијата не е така едноставно, бидејќи корозивните процеси се доста сложени и врз нивното одвивање влијаат голем број параметри. Сепак, наспроти бројните променливи параметри, корозивните процеси имаат неколку важни заеднички карактеристики:

- Подложност на термодинамичките законитости кои одредуваат кој процес е најверојатно можен во дадените услови и колкава е можноста тој да се одвива и
- Подложност на законитостите на електрохемиската кинетика, кои одредуваат со колкава брзина ќе се одвиваат корозивните реакции.

### 1.2 Причини поради кои кородираат металите (термодинамички аспекти)

Од термодинамиката е познато дека секој систем тежнее да заземе рамнотежна состојба со минимална енергија. Во текот на создавање на планетата Земја металите ја постигнале минималната енергетска состојба во облик на соединенија – оксиди, сулфиди, карбонати, силикати и др., од кои се составени рудите и минералите. Значи, термодинамички стабилната состојба на металите не е во елементарна состојба (чисти метали), туку во јонска состојба (метални соединенија). Единствен метал кој во природата може да се најде во метална состојба е златото, па поради тоа се смета за најблагороден метал. Сите останати метали се добиваат во метална состојба од рудите (сложени метални соединенија), со помош на различни металуршки постапки, кои може да бидат хидро или пирометалуршки. Заедничко за двата пристапа е тоа што металите од комплексните соединенија се извлекуваат со низа на повеќе последователни хемиски реакции кои се ендотермни, односно процеси при кои во системот се вложува (внесува) енергија.

Поради тоа, металите се „акумулирани“ со енергија, т.е. новонастанатата енергетска состојба е повисока од онаа што ја имаат на почетокот во соединенијата. Поради тоа, тие се стремат да ја заземат првобитната состојба на минимална енергија, а тоа го постигнуваат со интеракција со средината во која се експлоатирани. Така, повторно преминуваат во соединенија, т.е. кородираат. Значи, корозијата е термодинамичка тенденција на сите метали, односно претставува спонтан термодинамички процес. Со други зборови, **металите се термодинамички нестабилни.**

На слика 1-2 е прикажан термодинамичкиот циклус на производство на метали од руди и нивно натамошно кородирање, односно преминување во првобитната состојба на минимална енергија – соединение (корозивен продукт).



**Слика 1-2** Термодинамички циклус на добивање и корозија на металите

Металите се експлоатираат во природни средини, како воздух, води или почви и како термодинамички нестабилни лесно реагираат со кислородот и/или водата и преминуваат во јонска состојба (хемиско соединение) заземајќи ја состојбата на минимална енергија, т.е. кородираат. Во индустриски услови, каде природната средина е многу поагресивна поради присуство на кисели, алкални или оскидирачки агенси, корозивноста на металите е уште поголема.

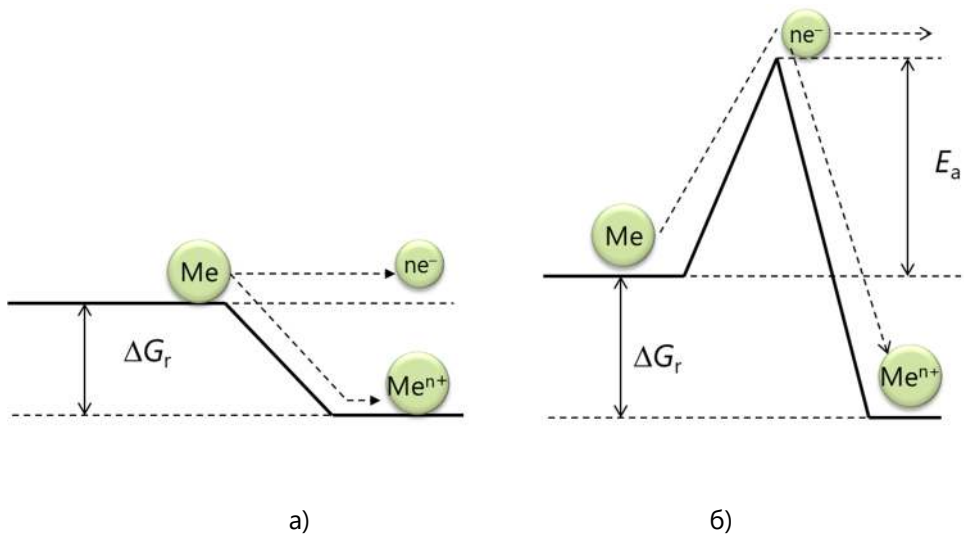
### 1.3 Кинетички аспекти

Фактот дека металите се термодинамички нестабилни и дека корозијата е спонтан термодинамички процес на прв поглед нè наведува на мислењето дека металите, всушност, се неупотребливи. Меѓутоа, исто така, факт е дека металите се употребуваат уште од праисторијата, од раните почетоци на човечката цивилизација, па дури и одредени ери биле наречени по металите – „бронзена ера“ и „железна ера“. Исто така, и самите сме сведоци дека безброј метални конструкции и предмети траат долга низа години.

Термодинамиката дава само предвидување за веројатноста и насоката на одвивање на процесите, но не може да даде одговор со која брзина тие се одвиваат. Одговор на ова прашање може да даде хемиската кинетика, или поточно електрохемиската кинетика, бидејќи, како што ќе видиме подоцна, корозијата има електрохемиска природа.

Фактот дека металите се употребливи, а добар дел од нив со доста голем век на примена, се објаснува со кинетичките ограничувања на корозивниот процес. Овие кинетички ограничувања се должат на една појава која е наречена **пасивирање** на металите. Имено, многу тенкиот оксиден слој кој се создава при почетната корозија е толку компактен и непропустлив за главните кородирачки агенси – воздух и вода, со што натамошната корозија е спречена или поточно многу забавена.

На слика 1-3 е илустрирана енергетската промена што се случува при спонтанa корозија која е термодинамички предвидена и при појава на пасивација. Општиот облик на корозивната реакција е:



**Слика 1-3** Промена на слободната енергија при корозија на метален атом а) без и б) со енергетска бариера

Ако во металот нема никаква енергетска бариера, т.е. не е пасивиран (сл.1-3а), тој тежнее да заземе пониска енергетска состојба од таа во која се наоѓа ( $\Delta G_r$ ). Тоа лесно го постигнува со оддавање електрони, при што



зазема состојба со минимална енергија, односно преминува во јонска состојба (кородира). Во вториот случај, кога металот е пасивиран, оддавањето електрони е спречено поради енергетската бариера која постои како последица на пасивниот слој на металната површина (сл. 1-3б). За да може електронот да биде испуштен, потребно е да се достигне некоја енергија потребна за совладување на енергетската бариера. Оваа енергија е наречена **активациона енергија** на корозивниот процес ( $E_a$ ). Вредноста на активационата енергија зависи од компактоста и стабилноста на пасивниот слој.

Не сите метали ја имаат способноста да се пасивираат. Металите кои лесно се пасивираат се нарекуваат **самопасивирачки метали**. Такви се алуминиумот, титанот, хромот, циркониумот и други преодни метали кои имаат малку електрони во надворешната електронска обвивка. Овие метали, всушност, се термодинамички нестабилни, а реално важат за највисоко корозивно отпорни метали. Металите кои не може да се самопасивираат, се пасивираат со помош на легирање со некој од самопасивирачките метали или, пак, со вртнување во азотна киселина или со анодна оксидација во сулфурна киселина. Најкарактеристична, најбројна и најмногу употребувана група технички метали кои се пасивираат со легирање се челиците (легури на железото со јаглерод).

### 1.4 Цена на корозијата

Цената на корозија е во директна корелација со штетите што може да бидат предизвикани од неа, како и со мерките и средствата што се применуваат за антикорозивна заштита на металните конструкции, објекти и предмети. На слика 1-4 се прикажани корозивни оштетувања на некои масивни метални конструкции.

Заштитата на металите од корозија има основна задача да го продолжи што повеќе векот на употреба на металот, односно металниот објект, со што се заштедуваат и рудните ресурси на дадениот метал и енергијата за негово производство. Поради ова, заштитата од корозија се вклопува во глобалниот концепт за одржлив развој – заштеда на природните материјални и енергетски ресурси за идните генерации.

Со анализа на обемот и типот на штетите при корозија, многу тешко може да се пресмета цената на корозија. Поради тоа се прави нејзина про-

цена. Според современите анализи, глобалната цена на корозијата изнесува околу 2500 милијарди американски долари, што е еквивалент на 3,4 % од глобалниот БДП<sup>1</sup>. Со користење достапни практики за контрола на корозијата се проценува дека може да се остварат заштеди помеѓу 15 и 35 % од трошоците за корозија, т.е. помеѓу 375 и 875 милијарди американски долари годишно.



а)

б)



в)

г)

**Слика 1-4** Корозивни оштетувања на челични конструкции и објекти: а) мост, б) железничка пруга, в) автомобил и г) погонски кран

За полесна процена на штетата предизвикана од корозија таа е поделена на директна и индиректна. **Директната штета** ги опфаќа трошоците за: 1) антикорозивна превенција (примена на корозивно-отпорни наместо обични јаглородни челици), 2) антикорозивна заштита и 3) замена

<sup>1</sup> Бруто домашен производ: основен показател на големината и успехот на една економија, кој е дефиниран како вкупна пазарна вредност на сите произведени добра и услуги во една земја во одреден период (вообичаено, една година).

на искородираниите делови или цели склопови или построенија. **Инди-ректната штета** опфаќа: 1) застои во работа додека се отстранат дефектите предизвикани од корозија, 2) валкање на производите со корозивни продукти, 3) загуби на производи што се чуваат или се пренесуваат во искородирани садови, 4) намалување на ефикасноста на одредени склопови поради искородираност на металните делови и 5) заболувања или смртни случаи како последица на хаварија или експлозија на транспортни средства (авиони, возови, автомобили и сл.) или индустриски машини, како последица на корозија на некој витален дел. Индиректните трошоци се најмалку во ист обем како и директните, а во одредени случаи може да бидат и повеќекратно поголеми.

Намалувањето на штетите настанати како последица од корозија на металите може да се постигне со интензивирање на научното истражување и развој во областа на корозивната наука. Ова опфаќа испитување на механизмите на корозивните процеси, изнаоѓање начини за нивно забавување или целосно спречување, како и развој на сите постапки за антикорозивна заштита објаснети во поглавјата од 11 до 15. Од друга страна, потребно е да се интензивира едуцираноста на стручниот кадар од средните стручни училишта до универзитетите. Исто така, потребна е и масовна едукација на населението за штетноста на корозијата и значењето на антикорозивните мерки во секојдневниот живот, преку електронските медиуми, преку сите нивоа на образование, невладини еколошки здруженија итн.

# Поглавје 2

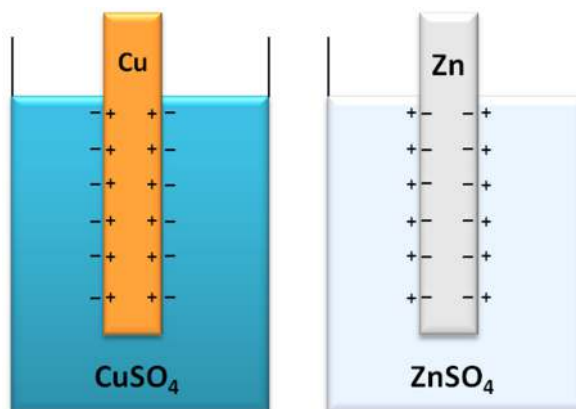
## Електрохемиски основи на корозијата

### Содржина:

- 2.1 Електрода и електроден потенцијал
- 2.2 Електрохемиски ќелии/корозивна ќелија
- 2.3 Електрохемиска кинетика

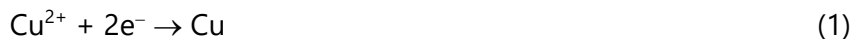
### 2.1 Електрода и електроден потенцијал

Секој метал во допир со воден раствор на негова сол (електролит) образува систем наречен **електрода**. На електродата се одвиваат електродни процеси – растворање на металот и редукција на металните јони до чист метал, при што помеѓу металот и електролитот се врши размена на наелектризирани честички – јони или електрони (слика 2-1).

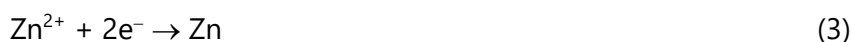


Слика 2-1 Бакарна и цинкова електрода

Во случај на потопување парче бакар во раствор на бакарни јони на бакарната електрода истовремено се одвиваат следните електродни реакции:



а во случај на потопување парче цинк во раствор на бакарни јони на цинковата електрода истовремено се одвиваат следните електродни реакции:



Кога оваа размена е избалансирана електродата е во рамнотежа, т.е. брзините на растворање и таложење на металот се еднакви и нема одвивање вкупна електродна реакција. Како што може да се види од сл. 2-1, на границата меѓу металот и електролитот се создаваат два слоја со спротивни електрични полнежи. Слично како кај електричен кондензатор, и овде постојат два пола со определена потенцијална разлика и електричен капацитет. Затоа и појавата е наречена **електричен двоен слој**. Потенцијалната разлика помеѓу металот и електролитот се нарекува **електроден потенцијал**. Значи, електродниот потенцијал ја прикажува разликата во содржината на полнежите меѓу металот и електролитот во кој тој е потопен. Додека пред воспоставувањето контакт метал/електролит и двете компоненти биле електронеутрални (имале колку позитивни толку и негативни полнежи – јони, односно електрони), по контактот тие веќе не се поединечно неутрални – се здобиваат со одреден полнеж, а електронеутрална е целината **метал + електролит**, односно електродата. Бидејќи бакарот има тенденција да испушта електрони, неговата површина е позитивно наелектризирана, а околниот раствор кој е во контакт со металот – негативно. Затоа велиме дека бакарот е електропозитивен метал. Кај цинкот е обратно. Бидејќи тој има тенденција да прима електрони, неговата површина е негативно наелектризирана а околниот раствор позитивно, поради што велиме дека цинкот е електронегативен метал.

Секоја електрода ја карактеризира процесот на размена на полнежи. Притоа, за електродниот процес е битно **постоењето** на оксиден (**Ox**) и

## Поглавје 2 Електрохемиски основи на корозијата

редуциран (**Red**) облик на учесниците во процесот, така што во општ облик може да се напише:



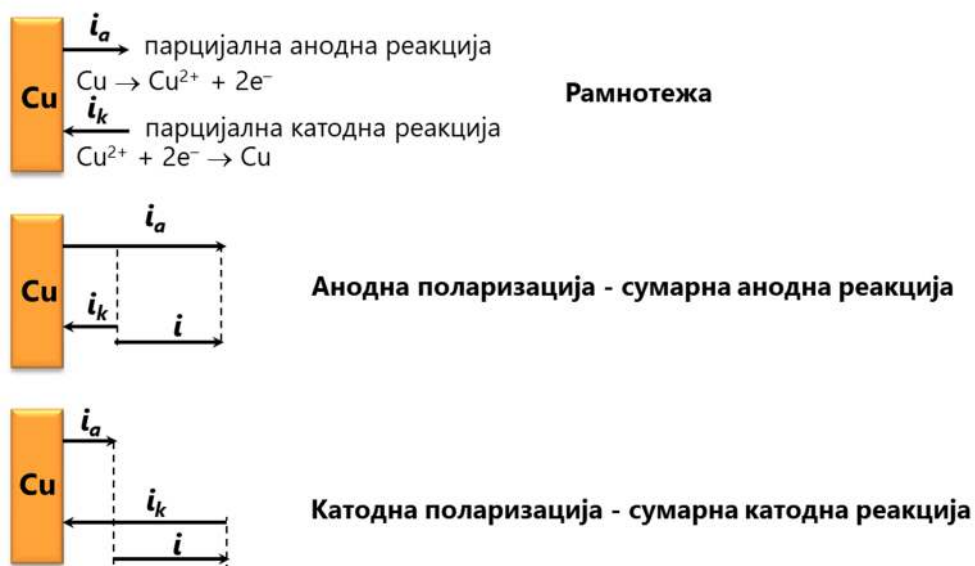
и



каде што **z** е бројот на разменети електрони. Овие две парцијални електрохемиски реакции секогаш се одвиваат истовремено врз една електрода.

Кога овие процеси се одвиваат со иста брзина, електродата е во рамнотежа. Кога едниот парцијален процес се одвива почесто од другиот на електродата настанува **нето**-хемиска претворба.

На слика 2-2 се прикажани трите можни состојби на бакарна електрода: рамнотежа или одвивање реакција во анодна, односно во катодна насока. Меродавна големина за состојбата на електродата е нејзиниот потенцијал.



Слика 2-2 Можни состојби на бакарна електрода

Симболично, електродата се означува како  $Me | MeA$  (на пример, цинкова електрода  $Zn | ZnSO_4$ ; бакарна електрода  $Cu | CuSO_4$ ). Во состојба на рамнотежа на електродата потенцијалот кој е воспоставен помеѓу металот и електролитот се нарекува **рамнотежен електроден потенцијал**. Рамнотежниот потенцијал е прикажан со Нернстовата равенка:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (2.1)$$

**Првиот член** во равенката  $E^0$  се нарекува **стандарден електроден потенцијал**, односно рамнотежен електроден потенцијал во стандардни услови, при температура од  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $298 \text{ K}$ ) и концентрација на металните јони  $C_{Me^{n+}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Вредноста на  $E^0$  е одраз на природата на металот и го прикажува неговото очекувано корозивно однесување. Стандардниот електроден потенцијал ја искажува природата на металот, односно афинитетот на електродната реакција да се одвива полесно во една или во друга насока. Колку рамнотежата  $Ox + ze^- \rightleftharpoons Red$  повеќе е поместена надесно (постабилен е редуцираниот облик, на пр., метален  $Cu$ , а не  $Cu^{2+}$ ), толку  $E^0$  ќе има попозитивна вредност. Обратно, колку материјата е постабилна во оксиден облик (на пр.,  $Zn^{2+}$ , а не  $Zn$ ), толку  $E^0$  ќе има понегативна вредност.

Со **вториот член** во равенството (2.1) се изразува влијанието на температурата  $T$ , валентноста на јоните  $z$  и активностите на учесниците во електродната реакција  $a_{red}$  и  $a_{ox}$ . Нернстовата равенка најчесто се користи во поедноставен облик:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \log \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (2.2)$$

Овој облик се добива откако ќе се внесат вредностите за  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $F = 96\,480 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{geq}^{-1}$  и ќе се изврши замена на природниот со декаден логаритам ( $\ln x = 2,303 \cdot \log x$ ), а под претпоставка дека температурата е  $298 \text{ K}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Во согласност со термодинамичките аспекти на електродниот потенцијал треба да се нагласи дека апсолутната вредност на стандардниот електроден потенцијал не може да се определи. Ова произлегува од

фактот дека стандардниот електроден потенцијал произлегува од слободната Гибсова енергија, што може да се види од следното равенство:

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0, \quad (2.3)$$

односно:

$$\Delta E^0 = -\frac{G^0}{z \cdot F} \quad (2.4)$$

каде што  $z$  е наелектризираност (валентност) на јоните (оксидирана/редуцираната состојба), а  $F$  е Фарадеева константа која има вредност  $96480 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{geq}^{-1}$ . Вредноста на  $G^0$  не може да се определи по апсолутна вредност поради неможноста за определување на енталпијата  $H^0$  и внатрешната енергија  $U^0$ , бидејќи не е возможно системот да се доведе во состојба на некое нулто енергетско ниво, т.е. состојба во која системот не поседува енергија. Ова значи дека и вредноста на  $E^0$  не може да се пресмета по апсолутна вредност.

По договор е усвоено дека потенцијалот на водородната електрода  $E^0$  ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ) при концентрација на водородните јони еднаква на еден ( $pH = 0$ ) и парцијален притисок на водородот од  $1 \text{ atm}$  ( $983 \text{ kPa}$ ) при која било температура е еднаков на  $\pm 0,000 \text{ V}$ . Сите други потенцијали се наведуваат како разлика во однос на потенцијалот на оваа универзално прифатена референтна електрода, наречена **нормална водородна електрода** (НВЕ).

Во табела 2-1 се наведени вредностите на  $E^0$  на некои метали. Таа се нарекува уште и напонска низа или Волтина низа. Металите се поделени во 4 групи на стабилност во водени раствори, врз основа на споредба на нивните стандардни електродни потенцијали со потенцијалот на водородната електрода.

Првата група е на **екстремно нестабилни метали** (алкални, земно-алкални, Al, Mn, Zn, Fe...), во интервал на  $E^0$  од  $-3,04$  до  $-0,44 \text{ V}$ . Нивните стандардни потенцијали се понегативни од водородната електродна реакција при  $pH = 7$ . Тие би требало да кородираат и во неутрална вода, односно во присуство на  $\text{H}^+$  јоните од само  $10^{-7} \text{ geq}\cdot\text{dm}^{-3}$ :





**Табела 2-1** Стабилност на металите во согласност со вредноста на стандардниот електроден потенцијал во однос на водородната електрода

I. екстремно нестабилни метали		II. нестабилни метали		III. стабилни метали		IV. полублагородни метали	
Метал	$E^0 / V$	Метал	$E^0 / V$	Метал	$E^0 / V$	Метал	$E^0 / V$
Li - e	-3,04	Cd - 2e	-0,40	Bi - 3e	+0,22	Hg - 2e	+0,85
K - e	-2,92	In - 3e	-0,34	Sb - 3e	+0,24	Pd - 2e	+0,99
Cs - e	-2,92	Tl - e	-0,34	Re - 3e	+0,30	Ir - 3e	+1,00
Ba - 2e	-2,90	Mn - 3e	-0,28	As - 3e	+0,30	Pt - 2e	+1,19
Ca - 2e	-2,87	Co - 2e	-0,28	Cu - 2e	+0,34	V. благородни метали	
Na - e	-2,71	Ni - 2e	-0,25	Co - 3e	+0,42	Метал	$E^0, V$
Mg - 2e	-2,37	Mo - 3e	-0,20	Cu - e	+0,52	Au - 3e	+1,50
Al - 3e	-1,66	Ge - 4e	-0,15	Rh - 2e	+0,60	Au - e	+1,68
Zr - 4e	-1,53	Sn - 2e	-0,14	Tl - 3e	+0,72		
Mn - 2e	-1,18	Pb - 2e	-0,13	Pb - 4e	+0,79		
Zn - 2e	-0,76	W - 3e	-0,11	Hg - e	+0,79		
Fe - 2e	-0,44	Fe - 3e	-0,04	Ag - e	+0,80		

Од  $-0,44$  до  $0 V$  се групирани металите од втората група, чии вредности на  $E^0$  се попозитивни од  $E^0$  на водородната електродна реакција при  $pH = 7$ , а понегативни од  $E^0$  на водородната електродна реакција при  $pH = 0$ . Ова е група на **нестабилни метали**, како Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Sn, Pb..., кои не кородираат во неутрална вода, но кородираат по реакцијата:



во киселина со концентрација на  $H^+$  од  $1 \text{ gmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Од 0 V до +0,815 V се групирани металите со вредности на  $E^0$  попозитивни од  $E^0$  на водородната електродна реакција при  $pH = 0$ , а понегативни од  $E^0$  на кислородната електродна реакција при  $pH = 7$ . Ова е група на **стабилни метали**, како Bi, Sb, Cu, Hg, Ag, кои не кородираат во киселини ( $pH = 0$ ), но го напаѓаат кислородот растворен и во неутрална вода. Тие кородираат по следната реакција:



Од +0,815 V до +1,23 V се групирани металите со вредности на  $E^0$  попозитивни од  $E^0$  на кислородната електродна реакција при  $pH = 7$ , а понегативни од  $E^0$  на кислородната електродна реакција при  $pH = 0$ . Ова е групата на **полублагородни метали**, како Pd, Ir и Pt, кои не кородираат во киселини ниту во неутрални раствори што содржат кислород. Тие може да кородираат по реакцијата (7).

Златото е единствениот метал чија вредност на  $E^0$  е попозитивна од вредноста на  $E^0$  на кислородната електродна реакција при  $pH = 0$ . Златото е **благороден метал** кој не кородира дури ни во киселини заситени со кислород. Тоа се раствора само во јаки оксидирачки средства, како што е смеса на концентрирани  $HNO_3$  и  $HCl$ , попозната како царска вода.

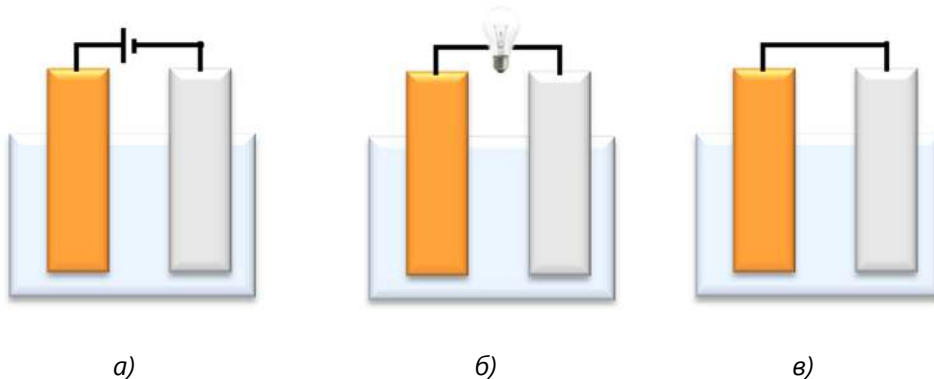
### 2.2 Електрохемиски ќелии/корозивна ќелија

Ако доведеме во контакт две електроди (метал + електролит), ќе добиеме електрохемиска ќелија. Во електрохемијата разликуваме три вида електрохемиски ќелии, шематски прикажани на слика 2-3:

1. Ќелија за електролиза (принудни електрохемиски процеси),
2. Галванска ќелија – извор на енергија (спонтани електрохемиски процеси) и
3. Корозивна ќелија (спонтани електрохемиски процеси).

За разлика од ќелијата за електролиза (сл. 2-3а) каде што се добива одреден тврд, гасен или течен продукт на електролизата или кај батериите (акумулаторите) електрична енергија (сл. 2-3б), при корозија на металите настанува само разградување на металот, односно не настанува

корисен продукт, а енергијата што се ослободува од спонтаните електрохемиски реакции неповратно се губи во околината. Тоа е последица на тоа што електродите се во кратка врска (сл. 2-3в).



**Слика 2-3** *Електрохемиски ќелии: а) ќелија за електролиза, б) галванска ќелија – батерија и в) корозивна ќелија*

Кога во ќелијата не се пушта струја од надворешниот извор по одредено време во неа нема да има одвивање сумарна реакција, односно на електродите се воспоставила состојба на рамнотежа. Тоа значи дека и ќелијата за електролиза е во рамнотежна состојба. Разликата на рамнотежните потенцијали помеѓу двете електроди во ќелијата за електролиза е наречена **теориски напон на разлагање на ќелијата,  $E_S$** . Ако ќелијата се состои од бакарна и цинкова електрода, на 25 °C напонот се прикажува со равенството:

$$E_S = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 + 0,029 \cdot \log \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}} \quad (2.5)$$

При еднаква концентрација на бакарните и цинковите јони:

$$\log \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}} = \log 1 = 0,$$

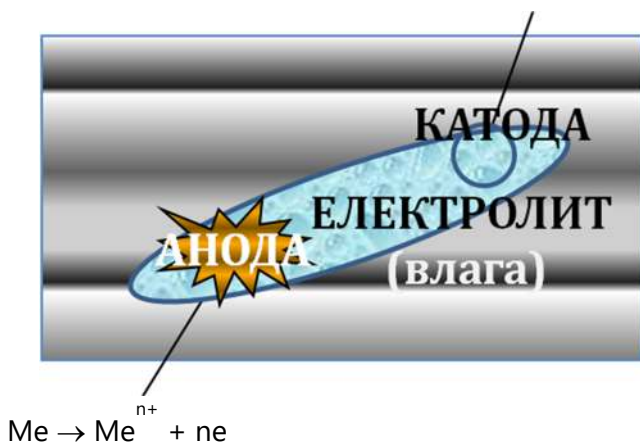
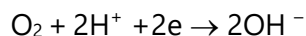
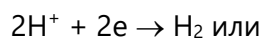
па за теорискиот напон на разлагање на ќелијата добиваме:

$$E_S = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ V}$$

## Поглавје 2 Електрохемиски основи на корозијата

Природата на процесот што се одигрува на една електрода е таа што го определува нејзиниот назив. **Анода** е онаа електрода на која се одвива **оксидација**, додека **катода** е електрода на која се врши **редукција**. Во ќелијата за електролиза анодата е позитивна, а катодата е негативна електрода.

Пореална илустрација на **корозивна ќелија** е прикажана на слика 2-4. Кај корозивната ќелија, всушност, анодата и катодата се наоѓаат на едно исто парче метал, а електролит претставува слој од атмосферска влага, влага во почвата или вода во водена средина. Врз катодата се одвива катодна реакција: редукција на кислород или на водород, а на анодата се одвива анодна реакција: оксидација на металот, т.е. негова корозија.



Слика 2-4 Корозивна ќелија врз парче метал

### 2.3 Електрохемиска кинетика

Предмет на изучување на електрохемиската кинетика е зависноста на брзината на размена на полнежи од пренапонот на електродата.

Течењето на струја во една ќелија за електролиза е условено со преместување на напонот на ќелијата од неговата рамнотежна вредност  $E_s$ , односно со оддалечување на вредностите на потенцијалите на двете

електроди. Колку е поголема промената на движечката сила (електричниот напон) толку е поинтензивно одвивањето на процесот предизвикан од неа. При одвивање електролиза настанува зголемување на разликата на потенцијалите на електродите.

Разликата помеѓу рамнотежниот потенцијал на ќелијата  $E_S$  (теорискиот напон на разлагање) и напонот  $U_I$  при течење струја со јачина  $I$  е наречена **поларизација  $\Delta U$** , на соодветната ќелија. Кај ќелијата за електролиза, поларизацијата е:

$$\Delta U = U_I - E_S \quad (E_S < U_I), \quad (2.6)$$

а кај галванската и корозивната ќелија е:

$$\Delta U = E_S - U_I \quad (E_S > U_I), \quad (2.7)$$

Поларизацијата по својата природа е сложена големина и претставува збир на падовите на напонот во сите елементи на струјното коло (електроди, електролит, метални спроводници) при течење струја со определена јачина. Во општ случај таа може да се прикаже со изразот:

$$\Delta U = |\eta_a| + |\eta_k| + \sum |\eta_d| + I \cdot R \quad (2.8)$$

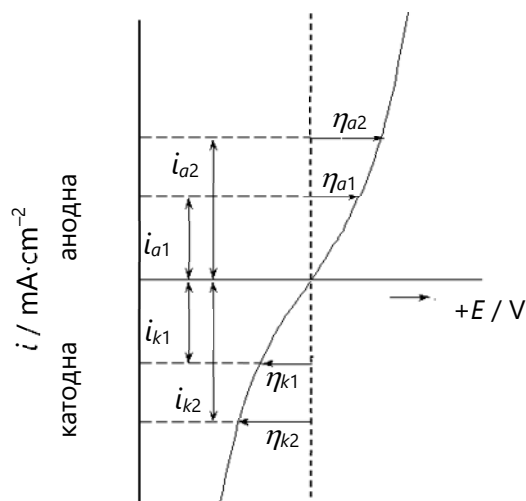
каде што  $\eta_a$  и  $\eta_k$  се пренапони за совладување на енергетските ограничувања за одвивање на реакциите на анодата, односно катодата,  $\eta_d$  е дифузиски пренапон, т.е. дополнителна енергија потребна за совладување на дифузиските ограничувања и  $I \cdot R$  е т.н. омски пад на напонот, односно компонента на напонот поради отпорноста на електролитот.

Поларизирањето на една електрода се нарекува **пренапон** и по дефиниција е еднакво на разликата помеѓу потенцијалот при течење струја (одвивање процес на електролиза) и рамнотежниот потенцијал:

$$\eta = U_I - E_r \quad (2.9)$$

каде што  $E_r$  е рамнотежен потенцијал на електродата, а  $U_I$  е потенцијал на електродата при течење струја  $I$  низ надворешното коло.

Големината на пренапонот зависи од јачината на струјата<sup>2</sup>, односно од густината на струјата<sup>3</sup>. При анодно поларизирање пренапонот има позитивна вредност, додека при катодно – негативна. Промената на густината на струјата со промената на пренапонот е прикажана на дијаграмот на слика 2-5.



Слика 2-5 Зависност на густината на струјата од потенцијалот

Појавата на пренапонот е последица на нужноста за трошење поголема енергија кога сакаме електродниот процес да се одвива со поголема брзина. Постојат повеќе причини за појавата на пренапон, па според тоа и повеќе видови пренапони. Зависно од причината што ги предизвикува ги разликуваме следниве пренапони:

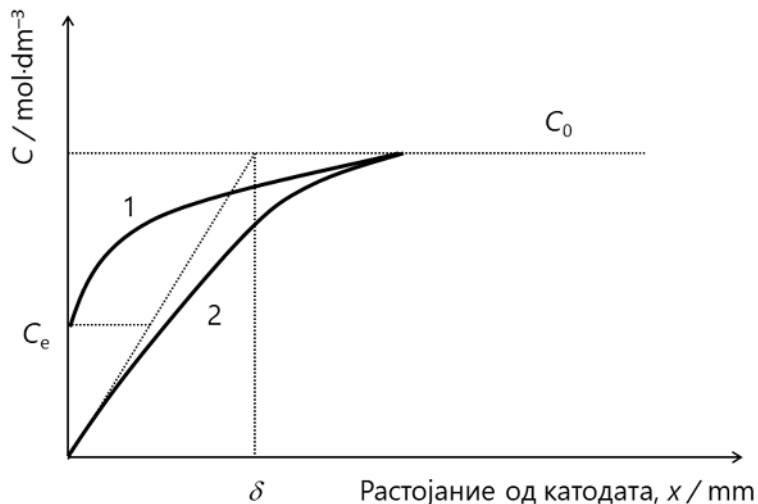
<sup>2</sup> Јачина на струјата кај електродните реакции претставува брзина на одвивање на електродните реакции. Да го појасниме ова: за една хемиска реакција брзината беше дефинирана како промена на реакциските учесници (изреагирани реактанти или добиени продукти) за единица време. Кај електродните реакции реакциски учесници се електроните, па нивната брзина претставува број на разменети електрони во единица време. Од електротехниката, пак, знаеме дека бројот на електрони поминати за единица време претставува јачина на струјата  $I$ , изразена во ампери (A).

<sup>3</sup> За споредба на брзините на одвивање на различни електродни реакции врз различни видови електроди се воведува специфична големина на струјата – густина на струјата, односно јачина на струја по единица електродна површина. Се означува со  $i$ , а најчесто се изразува во ампери по квадратни сантиметри ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

- пренапон на реакцијата на размена на полнежи,
- пренапон предизвикан од процесот на дифузија и
- омски пад на напонот.

Заеднички за сите нив е дека пренапонот е толку поголем колку што е поголема јачината на струјата. Во својата суштина пренапонот претставува потреба потенцијалот да се зголемува сè повеќе и повеќе, колку повеќе сакаме да ја забрзуваме реакцијата (течењето струја). Причина за настанување **пренапон при размена на електрони** е потребата тие да ја совладаат енергетската бариера на електронскиот облак на јонот – реактант.

При **дифузија**, тоа е постоењето разлика во концентрацијата на јоните-реактанти меѓу масата на растворот и растворот непосредно до електродата, која настанува поради исцрпување на јоните-реактанти од приелектродниот простор, односно акумулирање на продуктите во тој простор. Концентрацијата на јоните-реактанти во растворот пред да почне течењето струја е иста и на електродата и во масата на растворот. Откако ќе почне да се одвива електролизата околу катодата се исцрпуваат јоните што се таложат, а околу анодата се зголемува концентрацијата на јоните добиени со нејзино растворање.



**Слика 2-6** Промена на концентрацијата на јоните-реактанти со оддалеченоста од електродата при стационарно одвивање електролиза

На слика 2-6 е прикажана распределбата на концентрацијата на јоните-реактанти во прикатодниот електролит. Пред да почне електролизата, концентрацијата е иста –  $C_0$ . При одвивање на електролизата, јоните-реактанти се трошат и нивната концентрација околу електродата се смалува. Најмала е на самата електрода,  $C_e$ . При многу големи струи, јоните-реактанти може целосно да се исцрпат и нивната концентрација на електродата да стане 0 (крива 2). Флуксот јони што по пат на дифузија пристигнува до електродата е пропорционален на концентрацискиот градиент  $C_0 - C_e$ :

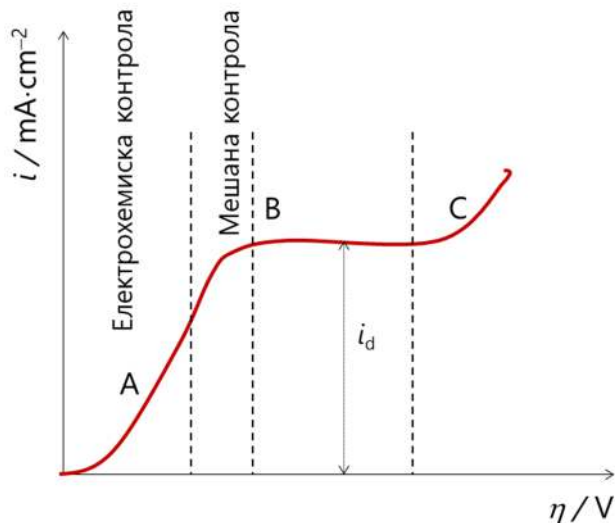
$$\phi = k \cdot (C_0 - C_e) \quad (2.10)$$

Ова значи дека при константна концентрација  $C_0$  дифузијата ќе биде толку побрза колку што е помала концентрацијата  $C_e$ . Максимален дотур на јони по пат на дифузија се постигнува кога  $C_e = 0$ . Условот  $C_e = 0$  е исполнет кога сите јони што пристигнуваат до електродата веднаш се трошат реагирајќи врз неа. Струјата што притоа тече е максимално можна и ја означуваме како **гранична дифузиска струја  $i_d$** .

Граничната дифузиска струја е определена со изразот:

$$i_d = \frac{D \cdot z \cdot F}{\delta} \cdot C_0 \quad (2.11)$$

каде што  $D$  е константа на дифузијата на јонот–реактант, а  $\delta$  е дебелина на дифузискиот слој.



Слика 2-7 Поларизациска крива со појава на гранична дифузиска струја  $i_d$



За разлика од дијаграмот на слика 2-5, зависноста на густината на струјата од потенцијалот при појава на дифузиски ограничувања има облик како што е прикажано на слика 2-7. На почетокот, порастот на пренапонот предизвикува пораст на густината на струјата исто како и на слика 2-5 и ова подрачје го нарекуваме електрохемиски контролирано подрачје (A). Меѓутоа, кога ќе се достигне максимално можната струја во тие услови  $i_d$ , натамошното зголемување на пренапонот не предизвикува пораст на струјата, што одговара на дифузиски контролирано подрачје (B). Помеѓу електрохемиски контролирано и дифузиското подрачје се јавува т.н. мешано подрачје, во кое се достигнува граничната дифузиска струја. Со натамошно зголемување на пренапонот струјата почнува да расте бидејќи почнува друг електроден процес, како таложење метал, издвојување водород и сл. На дијаграмот ова е прикажано со вториот бран, што се надоврзува врз граничната струја (C).

За да го намалиме пренапонот предизвикан со бавната дифузија на јоните-реактанти, неопходно е да ја зголемиме вредноста на граничната дифузиска струја  $i_d$ . Во согласност со равенството (2.11) таа може да се зголеми со:

- пораст на концентрацијата на јонот-реактант  $C_0$ ,
- намалување на дебелината на дифузискиот слој  $\delta$  и
- зголемување на константата на дифузија  $D$ , со зголемување на температурата.

Водените раствори на електролитите поседуваат одредена електрична спроводливост, определена концентрација и подвижност на јоните. Така, при течење струја низ електролит настанува пад на напонот  $\Delta U$ , пропорционален на јачината на струјата  $I$  и електричниот отпор на електролитот  $R$ . Овој пад на напонот се нарекува **Омски пад на напонот**, бидејќи се изразува со равенството на Омовиот закон:

$$\Delta U = I \cdot R \quad (2.12)$$

При корозија на металите, Омскиот пад на напонот може да забави некои корозивни реакции. На пример, при пасивирање, металите најчесто се привлечени со оксидни филмови или соли, кои имаат висок електричен отпор. Омскиот пад на напонот низ овие филмови ја нама-

## Поглавје 2 Електрохемиски основи на корозијата

лува разликата на потенцијалите помеѓу анодните (корозивни) и катодните површини на формираната корозивна ќелија, со што се намалува и корозивната струја, т.е. брзината на корозија.

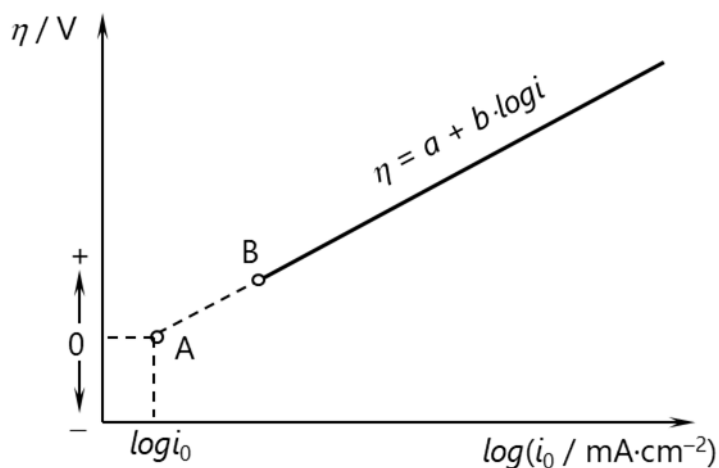
Функционалната зависност меѓу пренапонот и густината на струјата прв ја разјаснил Г. Тафел, кој во 1905 година предложил емпириска равенка:

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (2.13)$$

каде што  $a$  и  $b$  се константи.

Во координатниот систем  $\log i \div \eta$ , Тафеловата равенка се прикажува со права, како на слика 2-8.

Битно за Тафеловата равенка (2.13) е што предвидува логаритамски пораст на густината на струјата, што овозможува големи густини на струјата при пренапони помали од неколку стотини милivolти.



**Слика 2-8** Графички приказ на Тафеловата равенка  
Точка А:  $\eta = 0$ ;  $\log i_0$ , Точка В: почеток на примена на Тафеловата равенка

Во табела 2-2 се наведени вредностите на константите  $a$  и  $b$  во Тафеловата равенка за реакцијата на развивање водород врз катоди од различни метали.

**Табела 2-2** Вредности на константите  $a$  и  $b$  (V) за водородната реакција врз некои метали на 298 K

Катода и електролит	$a$	$b$
Hg, 0,1 M HCl	1,41	0,115
Ni, 0,1 M HCl	0,63	0,104
Cu, 0,1 M HCl	0,79	0,117
Ag, 0,01 M HCl	0,82	0,13
Pt, рамна, 1 M HCl	0,09	0,03

Од податоците во табела 2-2, со помош на Тафеловата равенка може едноставно да се пресметаат вредностите на пренапонот за одвивање дадена електродна реакција при некоја густина на струјата или, пак, да се конструираат дијаграми  $\eta - \log i$ .

Во електрохемиската кинетика, дали се работи за процеси на електролиза (ќелија за електролиза) или, пак, за електродни процеси на електрохемиски извори на енергија (галвански ќелии), се користи густина на струја – јачина на струја по единица површина, за да може да се споредуваат и да се класифицираат различни електродни процеси. Меѓутоа, кај електродните процеси при корозија кои се одвиваат врз исто парче метал практично е невозможно да ја измериме анодната и катодната површина, а поради тоа не може да ја определиме густината на струјата. Затоа, за опишување на кинетиката на корозивните реакции се користи јачина на струјата.

# Поглавје 3

## Металуршки основи на корозијата

---

### Содржина:

- 3.1 Влијание на структурата врз корозивното однесување на металите
- 3.2 Кристална структура
- 3.3 Грешки во кристалната структура
- 3.4 Корозивно однесување на легурите
- 3.5 Корозивно однесување на челиците

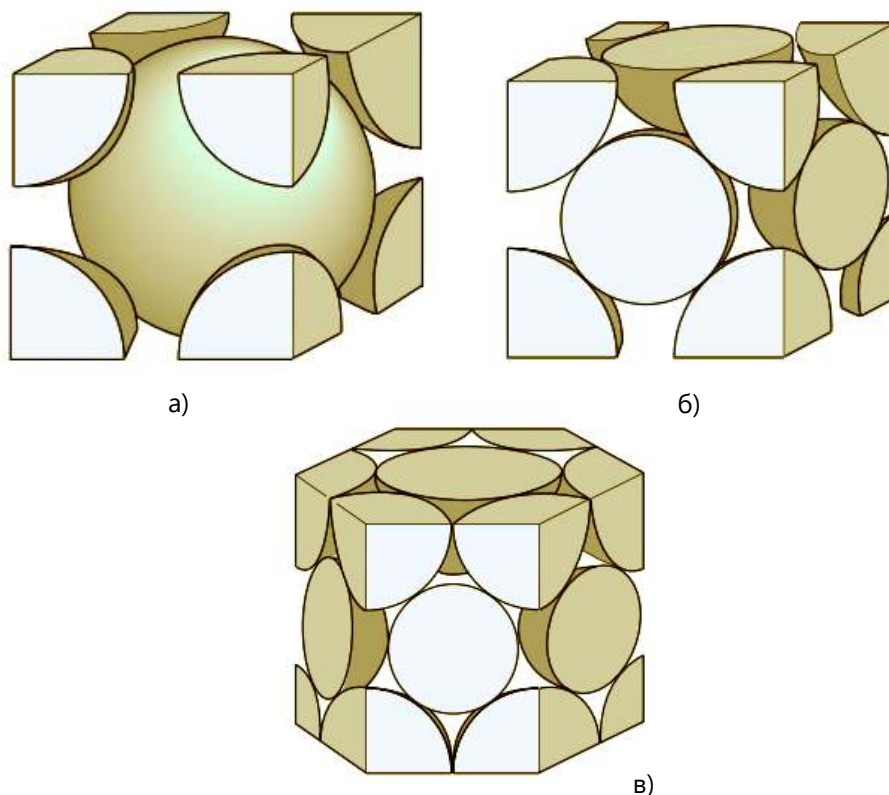
### 3.1 Влијане на структурата врз корозивното однесување на металите

Познавањето на својствата на металите, кои се условени од нивната структура на атомско и кристално ниво, е од суштинско значење како тие се однесуваат во корозивна средина и за разбирањето на корозијата. Зависно од **атомската структура**, односно афинитетот да испуштаат и да примаат електрони металите имаат различен рамнотежен електроден потенцијал, според кој се проценува нивната термодинамичка склоност кон корозија. Како што видовме, и покрај термодинамичката тенденција на сите метали кон корозија, тие се технички употребливи, како последица на појавата наречена пасивирање. Метали кои имаа силна тенденција кон самопасивирање беа оние на почетокот на транзициските серии, чија електронска конфигурација се состои од непополнети d-орбитали и малку електрони во надворешниот електронски слој (Ti, Cr, V, Nb, Mo, Zr и др.). Исто така, и **кристалната структура** на металите има големо вијание кон нивното корозивно однесување. Типот на елементарната кристална решетка, присуството на дефекти (точкести, линиски

или површински), границите на кристалните зрна, присуството на метални примеси, интерметални соединенија, неметални вклучоци (оксиди, сулфиди или карбиди) влијаат врз корозивната отпорност на металите.

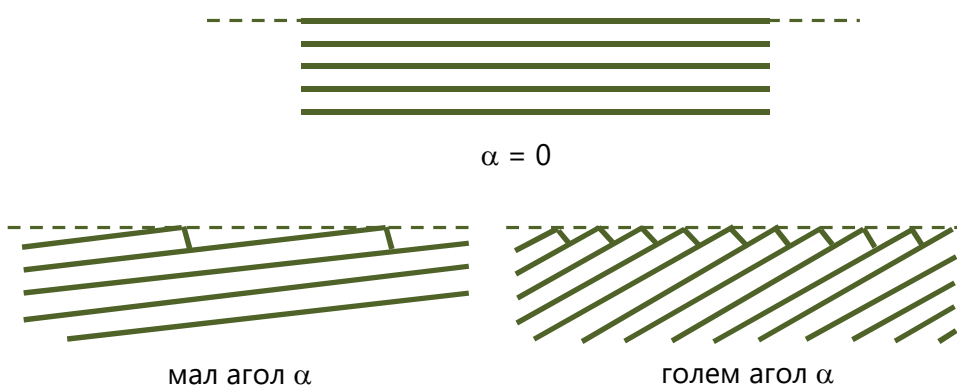
### 3.2 Кристална структура

Најголемиот дел метали се карактеризираат со внатрешна **кристална градба**. Металните атоми се рамномерно распоредени на големи растојанија во одредена матрица. Растојанијата на кои може да се сретне висока среденост на атомите може да бидат од над 100 nm до неколку cm. Матрицата во која атомите се поврзани со своите најблиски соседни атоми претставува основна градбена единица на кристалната структура и се нарекува **елементарна кристална решетка**. Елементарните кристални решетки кои може да се сретнат кај металите имаат едноставни геометриски форми, прикажани на слика 3-1.



**Слика 3-1** Елементарни кристални решетки кај металите:  
а) ВЦК, б) ПЦК и в) ХГП

На слика 3-1а е прикажана **волуменски центрирана кубна решетка** (ВЦК), кај која атомите се сместени по ќошињата на коцка и во нејзината внатрешност. Ваква елементарна кристална решетка поседуваат  $\alpha$ -железото (ферит), хромот, манганот, молибденот, волфрамот, ванадиумот, ниобиумот и др. Кај **површински центрирана кубна решетка** (ПЦК) атомите се сместени по ќошињата на коцка и по сите нејзини страни (сл. 3-1б). Ваква елементарна кристална решетка поседуваат  $\gamma$ -железото (аустенит), никелот, алуминиумот, бакарот, среброто, златото и др. Третиот тип елементарна кристална решетка која може да ја поседуваат металите е **хексагонална густо пакувана кристална решетка** (ХГП, сл. 3-1в). Кај неа атомите се сместени по ќошињата на призмата со шестоаголна основа и на сите нејзини страни. Најголема густина<sup>4</sup> има ХГП кристална решетка, па ПЦК, а најмала има ВЦК. Во секоја структура металните атоми имаат многу добро дефинирана, повторлива и уредна врска еден со друг. Металниот кристал може да се состави со спојување на слоеви рамнини за да се изгради севкупниот волумен на кристалот. Секоја рамнина има идентичен распоред на метални атоми во себе.



**Слика 3-2** Кристалографски рамнини кои ја сечат површината под различен агол

Површинскиот изглед на метален кристал на атомско ниво зависи од аголот на рамнините што ја пресретнуваат таа површина. Ова шематски е прикажано на слика 3-2. Ако површината е директно по аголот на

<sup>4</sup> Густина на кристали претставува однос на масата на атомите сместени во елементарна кристална решетка наспроти волуменот на елементарната кристална решетка.

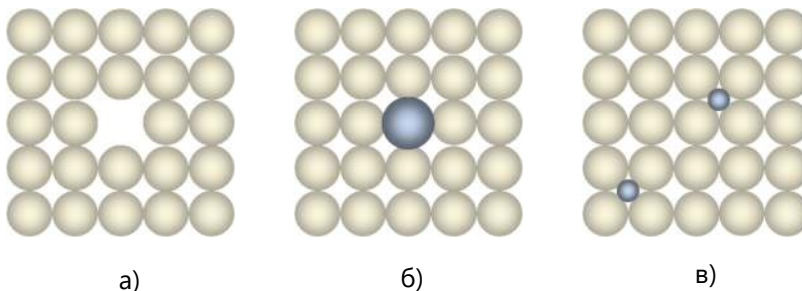
рамнините ( $\alpha = 0$ ), тогаш само една атомска рамнина е изложена долж површината. Како што се зголемува аголот  $\alpha$  на пресретнување на рамнините со површината, сè повеќе се изложуваат рабовите на рамнините. Аглите под кои рамнините ја пресретнуваат површината влијаат врз реактивноста на металот и неговата отпорност на корозија, бидејќи енергијата на врзување на „крајните“ атоми е помала од онаа на атомите во рамнината. Така, металите со поголем агол на пресретнување на површината ќе имаат поголема реактивност, односно помала корозивна отпорност.

### **3.3 Грешки во кристалната структура**

Идеална кристална градба на металите не постои, бидејќи постапките за нивно добивање и преработка не овозможуваат добивање идеално чист метал (100 %). Секогаш во него има мало количество примеси од други метали или неметални вклучоци. Затоа во кристалната структура на металот секогаш има грешки. Грешките, т.е. несовршеностите во кристалната структура може да бидат жаришта за корозија на металите. Грешките во кристалната структура може да бидат:

- бездимензионални (точкести),
- едnodимензионални (линиски),
- дводимензионални (површински) и
- тродимензионални (волуменски).

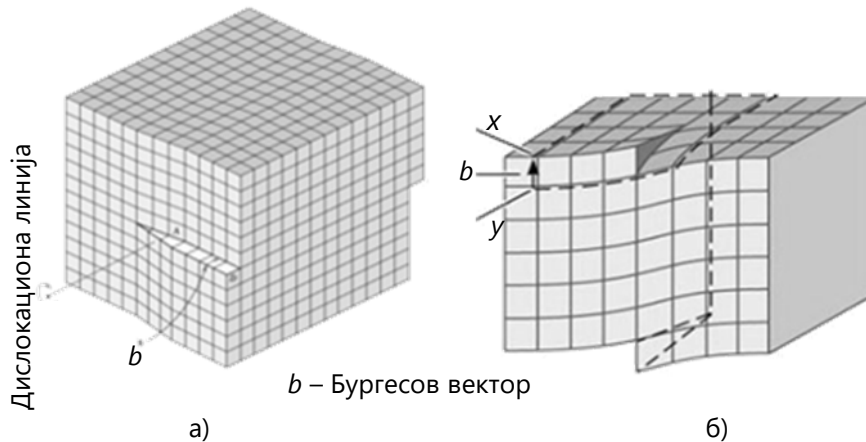
**Точкестите грешки** се несовршеност во кристалната структура, во која се вклучени еден или повеќе атоми, или, пак, недостасува атом, како што е прикажано на слика 3-3.



**Слика 3-3** Точкести грешки

Наједноставна форма е **ваканцијата** (сл. 3-3а), која претставува отсуство на некој атом (празно место) во кристалната решетка. Ако некој атом биде заменет со атом од друг метал, станува збор за **супституциски атом** (сл. 3-3б). Ако атомите на нематичната компонента се многу мали, како, на пример, оние на С, N или P, тогаш тие се вметнуваат во просторот помеѓу атомите и се нарекуваат **интерстициски атоми** (сл. 3-3в).

**Линиските грешки** претставуваат поврзана група точкести грешки кои формираат линија во кристалната решетка, чија должина може да биде до неколку стотини параметри на решетката. Тие најчесто настануваат при раст на кристалите од течна фаза или при пластична деформација. Најважни линиски грешки се **дислокациите** (слика 3-4), кои може да се шират во одреден правец (**ивични**) или спирално да се искачуваат (**завојни**).

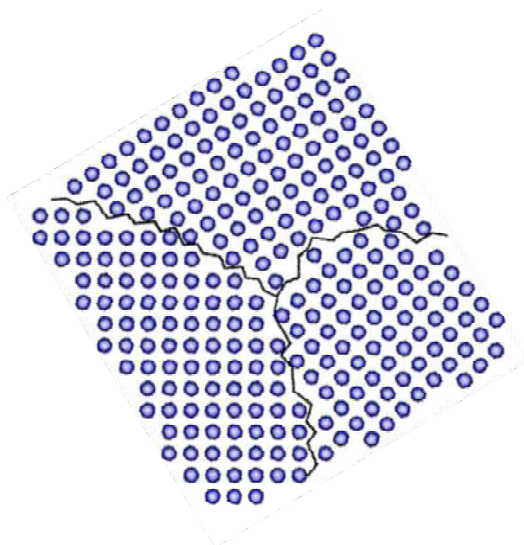


**Слика 3-4** Линиски грешки: а) ивична и б) завојна дислокација

Најголемиот број метали се составени од голем број мали кристали (кристални зрна). Ваквата структура се нарекува поликристална. Најважни облици на **површински дефекти** кај металите се граничните површини, чиј најчест облик се **границите на кристалните зрна**. Во секое кристално зрно металот има рамнини карактеристични за кристалната структура на тој метал. Рамнините од зрно до зрно немаат иста ориентација. Ова, при кристализација, доведува до граници помеѓу соседните кристални зрна. Границите на зрната шематски се прикажани на слика 3-5. Во суштина, границите на зрната се области на премин од ориента-

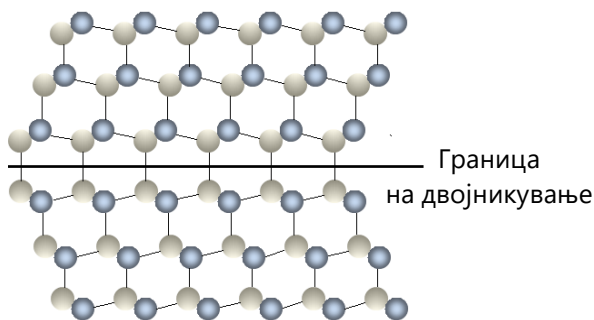


ција во едно зрно до ориентација во соседното зрно. Границите на зрната се места на структурен дисконтинуитет и тие, исто така, може да имаат микроструктурни и хемиски разлики во однос на најголемиот дел од зрната. Овие дисконтинуитети и разлики може да бидат места каде што може да се иницира корозија.



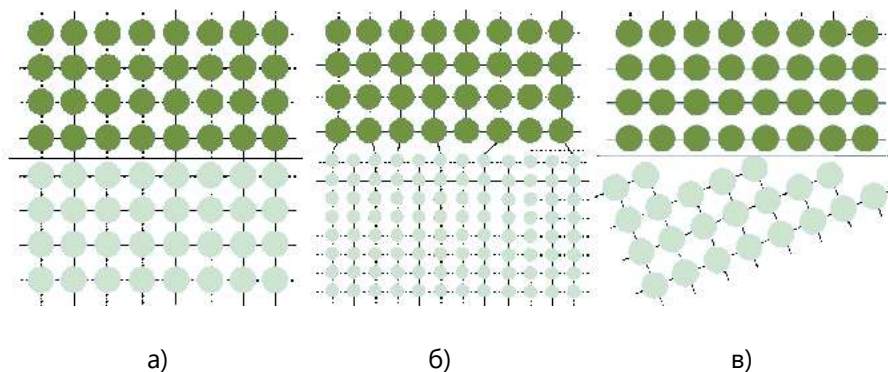
**Слика 3-5** Шематски приказ на граници на кристални зрна

Посебен случај на граница на зрната кај хомогените материјали е **граница на двојникување** (слика 3-6). Во овој случај се сретнуваат два кристала без дефекти, при што атомот на едниот кристал претставува огледална слика на соодветниот атом од другата страна на границата. Значи, границата на двојникување (близнаците) претставува оска на огледална симетрија на кристалите.



**Слика 3-6** Површинска грешка: граница на двојникување

Најсложена површинска грешка е границата помеѓу две различни фази – **фазна граница**. На слика 3-7 се прикажани три случаи на фазна граница. Ако двете фази имаат слична структура и сроден хемиски состав (сл. 3-7а), имаме **кохерентна** фазна граница. Ако имаме само периодична кохерентност на допирните фази (сл. 3-7б), имаме **делумно кохерентна** граница. Ако двете фази имаат сосема различни структури и хемиски состав (сл. 3-7в), станува збор за **некохерентна фазна граница**.



Слика 3-7 Површинска грешка: фазни граници

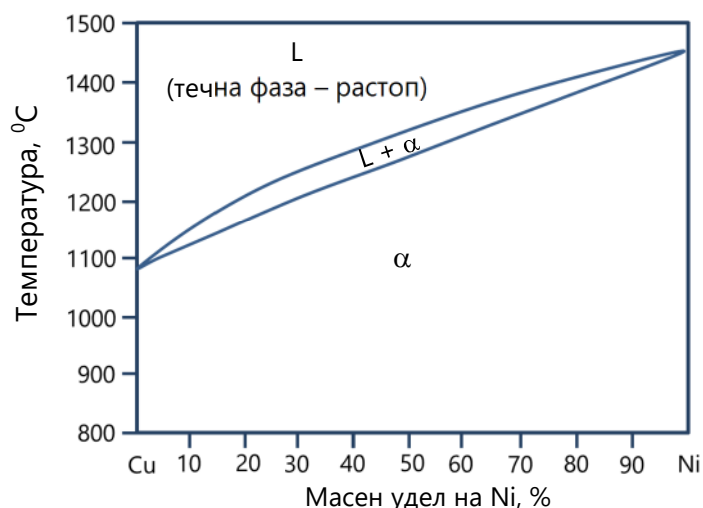
Од **волуменските дефекти** може да се сретнат групи на еднородни атоми во рамките на кристална решетка на мешан кристал, наречени **гроздови**. Исто така, постојат и групи на **агломерати од празни темиња**. Кога бројот на празни темиња е доволно голем, односно нивната димензија ја надминува онаа на кристалната решетка, настануваат макроскопски дефекти, како што се **пори и пукнатини**. Порите и пукнатините, кај кои може да се акумулира влага, претставуваат силни жаришта за корозија.

#### 3.4 Корозивно однесување на легурите

Иако чистите метали имаат многу голема примена, многу почесто се користат смеси од два или повеќе различни метали. Овие намерно приготвени смеси на метали или метали и неметали (на пример, Fe+C) се нарекуваат **легури**. Два или повеќе елементи измешани заедно создаваат легури со широк спектар на својства кои не се достапни со користење индивидуални метали. Микроструктурата на легурите може многу да варира. Во некои случаи двата елементи се целосно растворливи и се прикажува хомогена, еднофазна структура. Други метали имаат само

ограничена растворливост, а нивните смеси покажуваат повеќефазна структура. Генерално, легурите не се хомогени, туку најчесто претставуваат смеса од повеќе фази. Секоја фаза има своја карактеристична кристалографска структура и хемиски состав. Кога овие структури се изложени на корозивен напад, различните фази покажуваат различно однесување кон корозија. Ова доведува до преференцијална корозија<sup>5</sup> на некои фази на легурата.

Една од најкорисните алатки за проучување на ефектите од легирањето врз микроструктурата е фазниот дијаграм. Тој ја прикажува зависноста на фазната стабилност помеѓу различни состави на еден метал во друг, од температурата. Со други зборови, ги прикажува сите можни фази на различните можни смеси на легури и температурите на кои постојат овие фази.

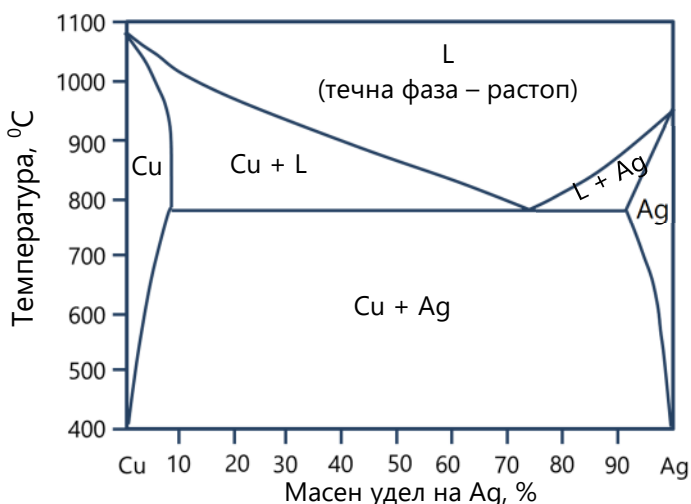


**Слика 3-8** Фазен дијаграм Cu–Ni со целосна растворливост во цврста состојба

Пример на фазен дијаграм кој покажува целосна растворливост во цврста состојба на два метала е прикажан на слика 3-8 (систем бакар–никел). Легурата бакар–никел ќе биде хомогена, индивидуална, хомогена фаза ( $\alpha$ ), во кој било процент на никел од чист бакар низ дијаграмот до

<sup>5</sup> Корозија на фазите во легурата кои имаат голема реактивност, односно силен афинитет кон корозија.

чист никел. Легурата има граници на зрната во регионите помеѓу единечните кристали со различна ориентација.

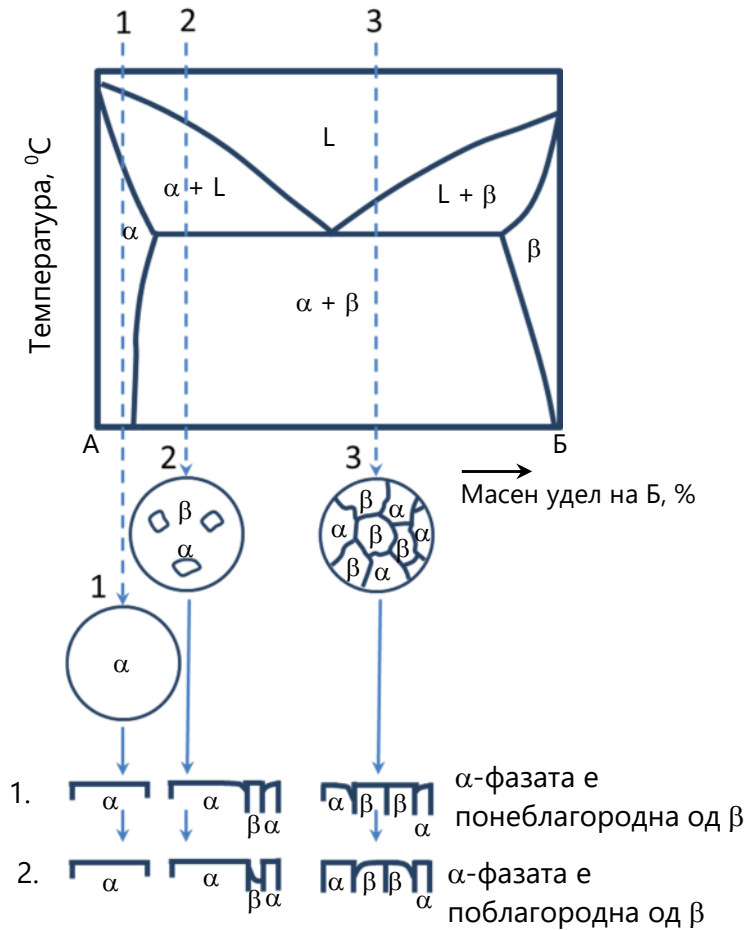


**Слика 3-9** Фазен дијаграм *Cu–Ag* со ограничена растворливост во цврста состојба

На слика 3-9 е прикажан фазен дијаграм со ограничена растворливост во цврста состојба, за системот бакар–сребро. Бакарот е многу слабо растворлив во сребро, а, исто така, и среброто е многу слабо растворливо во бакар. Ова резултира со двофазни структури, кои се изложени низ речиси целиот опсег на составот на легурите бакар–сребро. Постои фаза која се состои од речиси чист бакар и друга фаза која се состои од речиси чисто сребро. Односот на количествата на двете фази варира во зависност од релативните количества на бакар и сребро.

На слика 3-10 е прикажана врската помеѓу внатрешната структура на легурите при даден сооднос на компонентите од кои е составена и нивното корозивно однесување. Дадени се три легури со различен масен удел на компонентите А и В. Легурата 1 е речиси целосно составена од компонентата А. Легурата 2 има значително поголем удел на компонентата А и мал удел на компонентата Б. Легурата 3 е богата и со компонентата Б и со компонентата А. Микроструктурата на легурата 1 е индивидуална, хомогена фаза  $\alpha$ , со целосна растворливост на компонентата Б во  $\alpha$ -фазата. Содржината на компонентата Б во легурата 2 е над границата на растворливост, и резултира со двофазна структура, составена од мали

островчиња од  $\beta$ -фазата распределени низ континуирана матрица на  $\alpha$ -фазата. Микроструктурата на легура 3 е смеса од  $\alpha$  и  $\beta$  фазите.



**Слика 3-10** Корелација на микроструктурата со фазниот дијаграм на металите А и Б

Попречниот пресек на површината на легурата по изложување во корозивна средина е претставен под фазниот дијаграм на секоја микроструктура. Во случај кога  $\alpha$ -фазата е електропонегативна во однос на  $\beta$ -фазата, кај легурата 1 се забележува униформна корозија на  $\alpha$ -фазата. Кај легурата 2,  $\beta$ -фазата е речиси ненападната и  $\alpha$ -фазата од двете страни на  $\beta$ -фазата е под корозивен напад. За легурата 3, повторно  $\alpha$ -фазата е под корозивен напад, а  $\beta$ -фазата е ненападната. Во случај кога  $\alpha$ -фазата е

електропозитивна во однос на  $\beta$ -фазата, кај легурата 1 нема значителна корозија на  $\alpha$ -фазата. Кај легурата 2,  $\alpha$ -фазата останува ненападната, а настанува значително растворање на  $\beta$ -фазата. Слично на тоа, во легура 3, изложените кристални зрна од  $\beta$ -фазата се под корозивен напад, додека  $\alpha$ -фазата не е нападната.

### 3.5 Корозивно однесување на челиците

Челиците претставуваат легури на железото со јаглерод, во количество до 2,14 %. Тие се најупотребуваниот конструкциски метал и во минатото и денес.

#### 3.5.1 Видови челици

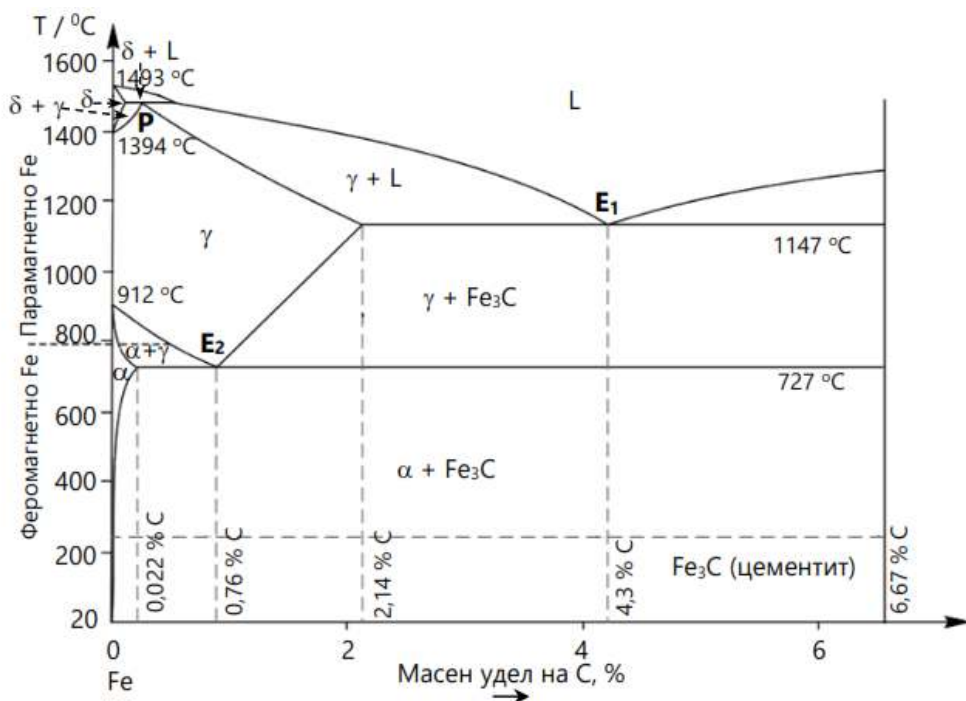
При производство на челик се добива метален продукт со соодветна содржина на јаглерод и минимално количество метални примеси, како резултат на нивното присуство во појдовните суровини и самата технологија на добивање. Овие челици ги нарекуваме **нелегирани**, односно **јаглеродни челици**. За разлика од нив, **легираните челици**, покрај јаглеродот, содржат одредено количество на намерно додадени легирни елементи (Cr, Ni, Mn, Mo, W, Si, V и др.), за подобрување на некои нивни својства.

Последна операција во технологијата за добивање челик е дезоксидација, односно отстранувањето на кислородот со помош на дезоксидатори, како што се манган, силициум или алуминиум. Ако по дезоксидацијата во челикот остане одредено количество кислород, станува збор за **несмирени челици**, а ако кислородот е целосно отстранет, за **смирени челици**. При леење на несмирениите челици заостанатиот кислород реагира со јаглеродот и гради CO во вид на меурчиња, кои се покриени со многу тенок, фин филм од чист ферит, во кој нема цементит или неметални вклучоци. Кај смирените челици ваков феритен слој не се создава. Токму присуството на овој фин феритен слој и отсуство на цементит и неметални вклучоци во него ги прави несмирениите челици поотпорни кон корозија, споредено со смирените. Присуството на цементит или некои сулфидни честички може да се однесуваат како ефикасни катоди и да предизвикаат соодветна анодна реакција – корозија на челикот. Присуството, пак, на оксидни неметални честички може да ја наруши хомогеноста на евентуално создадениот пасивен филм. Исто така, врз несмирениите челици многу полесно се нанесуваат галвански

превлеки од друг метал кој може да го штити челикот од корозија, како, на пример, никел (пониклување), бакар (побакрување) и др.

### 3.5.2 Дијаграм Fe-Fe<sub>3</sub>C

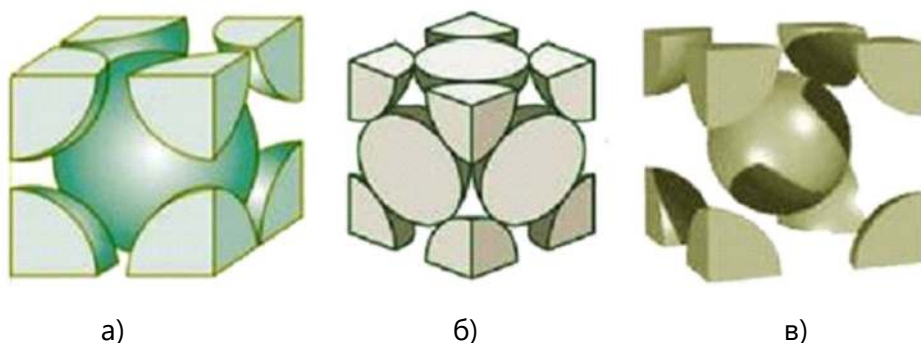
За подобро разбирање на челиците, ќе го разгледаме фазниот дијаграм железо–јаглерод, прикажан на слика 3-1. На апсцисата е нанесен масениот удел на составните елементи (од лево на десно расте уделот на јаглеродот), додека на ординатата – температурата.



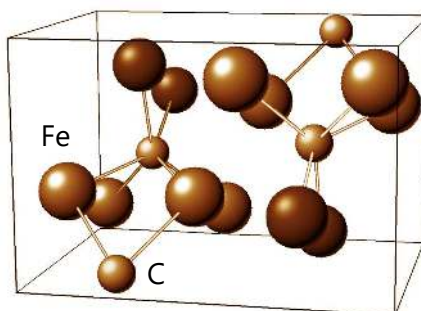
Слика 3-11 Фазен дијаграм на состојба железо–јаглерод

Ако го разгледаме чистото железо (% C = 0) на ординатата (левата вертикална линија), може да се уочи дека до постигнување на точката на топење (премин од цврста во течна фаза) тоа егзистира во неколку полиморфни форми. Во температурниот интервал од собна температура до 912 °C егзистира **α-ферит** (сл. 3-12а), кој има кубна, волуменски центрирана елементарна кристална решетка. На 912 °C тој се трансформира во **аустенит** (γ-фаза, сл. 3-12б), кој има кубна, површински центрирана елементарна кристална решетка. На 1394 °C аустенитот преминува во δ-

**ферит** (сл. 3-12в), кој исто како  $\alpha$ -феритот има кубна, волуменски центрирана кристална решетка. Разликата помеѓу овие две елементарни решетки е тоа што меѓуатомското растојание кај  $\delta$ -феритот е поголемо поради поинтензивните вибрации на високите температури на кои тој егзистира. Поради поголемиот празен простор во внатрешноста на кубот на  $\delta$ -феритот, постои поголема можност за интерстициско инкорпорирање на јаглеродни атоми, поради што растворливоста на јаглеродот кај него е поголема отколку кај  $\alpha$ -феритот. На температура над  $1538\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\delta$ -феритот преминува во растопено железо (течна фаза).



**Слика 3-12** Елементарна кристална решетка на железните фази:  
а)  $\alpha$ -ферит, б) аустенит и в)  $\delta$ -ферит



**Слика 3-13** Елементарна кристална решетка на цементит

Десната ордината на дијаграмот претставува линија на интерметалното соединение помеѓу железото и јаглеродот, железен карбид – **цементит**, кој содржи 6,67 % јаглерод. Цементитот има орторомбична кристална решетка, во која се инкорпорирани јаглеродните атоми (слика 3-13). Тој се карактеризира со висока тврдост и кртост.



На дијаграмот има три карактеристични хоризонтални линии. На првата (најкратката) на 1493 °C се одвива **перитектичка реакција** (точка P) во која смесата од растопено железо и  $\delta$ -ферит преминува во аустенит:



На втората хоризонтална линија на 1147 °C се одвива **евтектичка реакција** (точка E<sub>1</sub>), во која растопеното железо се разложува до аустенит и цементит:



Евтектичката смеса од аустенит и цементит се нарекува **ледебурит**, со содржина на јаглерод од 4,3 %.

На третата хоризонтална линија на 727 °C се одвива **евтектоидна реакција** (точка E<sub>2</sub>) во која аустенитот се разлага до  $\alpha$ -ферит и цементит:



Евтектоидната смеса од  $\alpha$ -ферит и цементит се нарекува **перлит**, со содржина на јаглерод од 0,76 %.

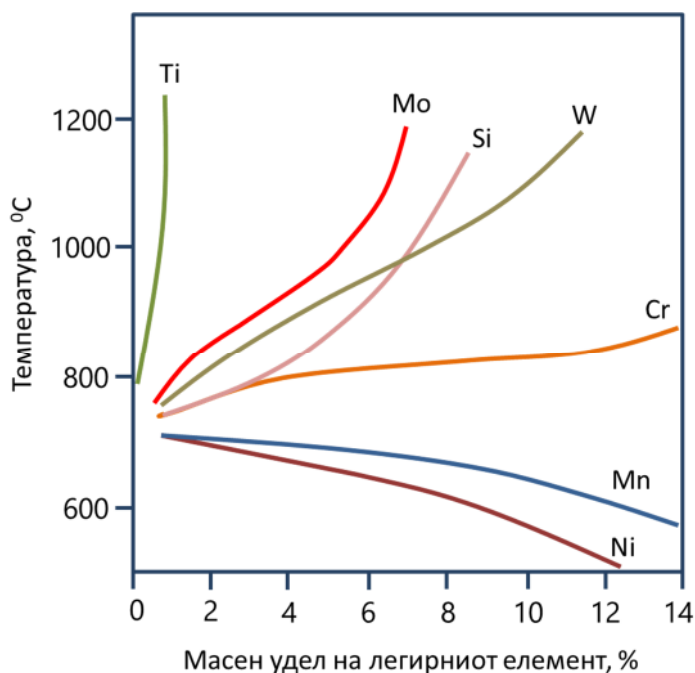
Челиците што се создаваат со разложување на соодветните фази на евтектоидната линија може да се поделат на:

- евтектоидни, со содржина на јаглерод од 0,76 % и чисто перлитна структура;
- подевтектоидни, со содржина на јаглерод помала од 0,76 % и мешана перлитно-феритна структура и
- надевтектоидни, со содржина на јаглерод поголема од 0,76 % и мешана перлитно-цементитна структура.

### 3.5.3 Легирани не'рѓосувачки челици

Кај легираните челици се сретнуваат истите фази како и кај нелегираните –  $\alpha$ -ферит и аустенит. Но, во зависност од легирниот елемент стабилноста на овие фази не е иста како што е прикажано на дијаграмот Fe-Fe<sub>3</sub>C (слика 3-11). Доколку легирниот елемент е растворлив во одредена

од наведените фази, тогаш со растворањето ќе се фаворизира стабилноста на таа фаза. Според тоа, легирните елементи кај челиците може да бидат феритни или аустенитни стабилизатори. Типични **феритни стабилизатори** се Cr, Si, Mo Nb, Ti и W, додека **аустенитни стабилизатори** се C, N, Ni и Mn. Легирните елементи ја поместуваат температурата на евтектоидната трансформација на фазите кон повисоки или кон пониски вредности. Како што може да се види од слика 3-14, феритните стабилизатори (Cr, Si, W, Mo и Ti) ја зголемуваат температурата на евтектоидната реакција, со што се стеснува аустенитното подрачје на Fe-Fe<sub>3</sub>C дијаграмот, односно се проширува подрачјето на α-феритот. Аустенитните стабилизатори, пак, ја намалуваат температурата на евтектоидната реакција, поради што се проширува подрачјето на стабилност на аустенитот.



**Слика 3-14** Влијание на содржината на легирниот елемент врз температурата на евтектоидната трансформација

Зависно од составот и видот на термичкиот третман, легираните не'рѓосувачки челици се делат на:

- феритни,
- аустенитни,
- феритно-аустенитни,

- мартензитни и
- преципитационо оцврснати.

Секоја од овие пет групи на легирани не'рѓосувачки челици се карактеризира со различна кристалографска структура, а со тоа и различни механички својства. Исто така, секоја од нив има различна тенденција во однос на отпорност/подложност на одредени облици на корозија.

**Феритните челици** се легирани со хром. Своето име го добиле по тоа што нивната структура е базирана на ферит ( $\alpha$ -фаза на железото), со волуменски центрирана кубна решетка. Додавањето хром го стеснува подрачјето на егзистирање на аустенитната фаза ( $\gamma$ -фаза на железото), за сметка на феритната. При содржина на хром до 12 % структурата на челикот е мешана (ферит и аустенит). Меѓутоа, при содржина на хром над 12 % структурата е целосно феритна, во температурно подрачје до точката на топење. Феритните челици покажуваат исклучителна ниска растворливост на интерстициски елементи, како С или N. Сепак, присутниот јаглерод силно реагира со хромот, градејќи хромен карбид,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Со тоа се намалува уделот на хромот во челичната матрица, поради што се намалува корозивната отпорност на челикот. Затоа, при ниски содржини на хром (~12 %), челикот не смее да содржи повеќе од 0,08 % С, додека при поголеми содржини на хром (~30 %), дозволени се 0,25 % С. Покрај хромот како основен легирен елемент, овие челици може да содржат и мало количество други феритни стабилизатори, како, на пример, титан или ниобиум. Легурите со ниска содржина на јаглерод, повишена содржина на хром до 30 % и содржина на молибден до 4 % и никел до 2 %, се нарекуваат **суперферитни челици**. Поради исклучителните својства на феритните не'рѓосувачки челици (добра магнетичност, мал коефициент на термичко ширење, висока корозивна отпорност и во морска вода и др.), наоѓаат широко подрачје на примена во техниката и секојдневниот живот. Така, поради добрата магнетичност, нашле примена за изработка на делови за прицврстување и индукциски шпорети. Помалиот коефициент на термичко ширење и повисоката топлинска спроводливост во однос на аустенитните челици ги прави особено применливи за пренос на топлина, како кај садовите за готвење. Високата корозивна отпорност е доволна да ги замени аустенитните во производството на машини за миење садови, кујнски мијалници и опрема за преработка на храна. Суперферитните не'рѓосувачки челици се незаменливи за апликации во морска вода. Исто така, тие се многу корисни во автомобилската индустрија и нуклеарните реактори.

**Аустенитните челици** го добиле името по тоа што нивната структура е базирана на аустенит ( $\gamma$ -фаза на железото), со површински центрирана кубна решетка. За чистото железо, аустенитот е стабилен помеѓу  $910^{\circ}\text{C}$  и  $1400^{\circ}\text{C}$ . Аустенитот е немагнетичен и лесно се деформира. Тој е главна и единствена фаза на аустенитните не'рѓосувачки челици на собна температура, која егзистира како стабилна или метастабилна структура, во зависност од составот. Главен легирен елемент е никелот – изразит аустенитен стабилизатор. Никелот во голема мера е одговорен за задржување на аустенитот при калење на Cr-Fe-Ni челиците од високи температури. Манган, кобалт, јаглерод и азот, исто така, придонесуваат за задржување и стабилност на аустенитната фаза. Подобрена отпорност на корозија на аустенитните не'рѓосувачки челици се постигнува со додавање молибден. Со додавање азот можно е да се добијат аустенитни челици со 6 % Mo, со висока корозивна отпорност во хлоридни раствори, морска вода, а особено во силни неоргански киселини. Затоа, аустенитните челици со Mo се наречени **киселоотпорни челици**. Други специјални типови аустенитни челици вклучуваат висока содржина на хром, за високотемпературни апликации, и висока содржина на никел, за примена во високоагресивни корозивни средини (неоргански киселини). Присуството на хром во аустенити челици со повисока содржина на јаглерод може да биде штетно, бидејќи хромот лесно гради карбид ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), кој се исталожува на границите на аустенитните зрна. Од друга страна, пасивирачкиот елемент – хромот се троши. Поради ова, ваквите челици се подложни на меѓукристална корозија (види погл. 6). Ова е многу поизразено по заварување на челиците или каква било друга изложеност на висока температура. Овој проблем се надминува со ниска содржина на јаглерод во челикот (0,03 % <), или, пак, со легирање со елементи кои имаат поголем афинитет кон јаглеродот (Ti, Nb или Ta) и ги стабилизираат карбидите. Со ова не се намалува содржината на хромот и карбидите се стабилни и не се таложат по границите на зрната. Аустенитните не'рѓосувачки челици се користат за општа намена, во автомобилската индустрија, разни структурни единици во прехранбената и хемиската индустрија и др.

**Мартензитните челици** содржат пониско количество хром (12–17 %) и поголемо количество јаглерод. Како што кажува нивното име, главна фаза е мартензит, кој се добива со калење на челикот – нагло ладење по загревањето на повишени температури. Поради високата содржина на јаглерод, пред калењето, челикот треба да се загрее до температури на

целосна егзистенција на аустенит, кој во себе го раствора јаглородот. Мартензитот има волуменски центрирана тетрагонална решетка и се карактеризира со висока тврдина и кртост. Затоа, челикот се темперира<sup>6</sup>, при што се постигнува задоволителна јакост и жилавост (намалена кртост). Исто така, мартензитните челици поседуваат добри магнетни својства. Бидејќи хромот е феритен стабилизатор, неговата вкупна содржина е ограничена, а со тоа и корозивната отпорност на мартензитните челици донекаде е ограничена. Во поново време, со додавање азот, никел и молибден, при нешто пониско ниво на јаглород, се добиваат мартензитни не'рѓосувачки челици со подобрена јакост и корозивна отпорност. Мартензитните челици се користат за изработка на прибори за јадење, лопатки на парните турбини, алати и др.

**Феритно-аустенитните челици** содржат и аустенит и ферит, обично во сооднос аустенит : ферит = 60 : 40. Тие се сметаат како хром-молибденски феритни не'рѓосувачки челици, на кои им се додадени доволно аустенитни стабилизатори за да се добие рамнотежа на феритот и аустенитот на собна температура. Овие челици поседуваат добра корозивна отпорност поради присуството на феритната фаза која ја фаворизираат хромот и молибденот. Од друга страна, аустенитната фаза која ја фаворизираат аустенитните стабилизатори (Ni, N) е заслужна за поволните механички својства. Всушност, феритно-аустенитните челици со приближно еднакви количества ферити и аустенит имаат одлична жилавост, а нивната јакост е повисока од јакоста на секоја присутна фаза поединечно. Додавањето азот побрзо го обновува фазниот баланс на аустенитот и феритот, и ја минимизира сегрегацијата на хром и молибден без жарење. Поради добрите механички својства, високата отпорност на хлоридно прскање, добрата отпорност на ерозија и абеење и ниската термичка експанзија, феритно-аустенитните челици нашле широка примена, како за садови под притисок, резервоари за складирање киселини (на пр., фосфорна киселина) и разменувачи на топлина. За

---

<sup>6</sup> Темперирање е вид на термичка обработка на челиците, која опфаќа загревање на челиците на температури помеѓу 150 и 700 °C, а потоа се потопуваат во масло или солена бања одредено време. Потоа се изложуваат на струење на ладен воздух. Точната температура, времето на загревањето и времето на ладење во масло или водена бања зависат од посакуваните својства кои треба да се постигнат.

преработка на морска вода се развиени феритно-аустенитни челици со поголема содржина на Мо.

**Преципитационо оцврзнати челици** се добиваат со посебен вид термичка обработка, наречена принудно стареење<sup>7</sup>. Процесот на принудно стареење се изведува со подигање на температурата на термички обработената метална легура до точка под температурата на рекристализација, но доволно висока за да се забрза формирањето дисперзирани фази – **преципитати**. Откако преципитатот ќе добие правилна големина, металната легура брзо се лади, за да се спречи каква било понатамошна промена на металните преципитати. Составот на овие челици е базиран на хром и никел. Тие имаат аустенитна, полуаустенитна или мартензитна кристална структура. При жарење, имаат својства слични на оние на аустенитните челици. Стврднувањето се постигнува со ладење за релативно кратко време на 480 – 620 °C. Преципитатите не смеат да бидат подложени на понатамошно термичко третирање, бидејќи со претерано стареење може да се изгуби јакоста. Тие се применуваат секогаш кога е пожелна подобрена корозивна отпорност што ја дава легирниот елемент – никел.

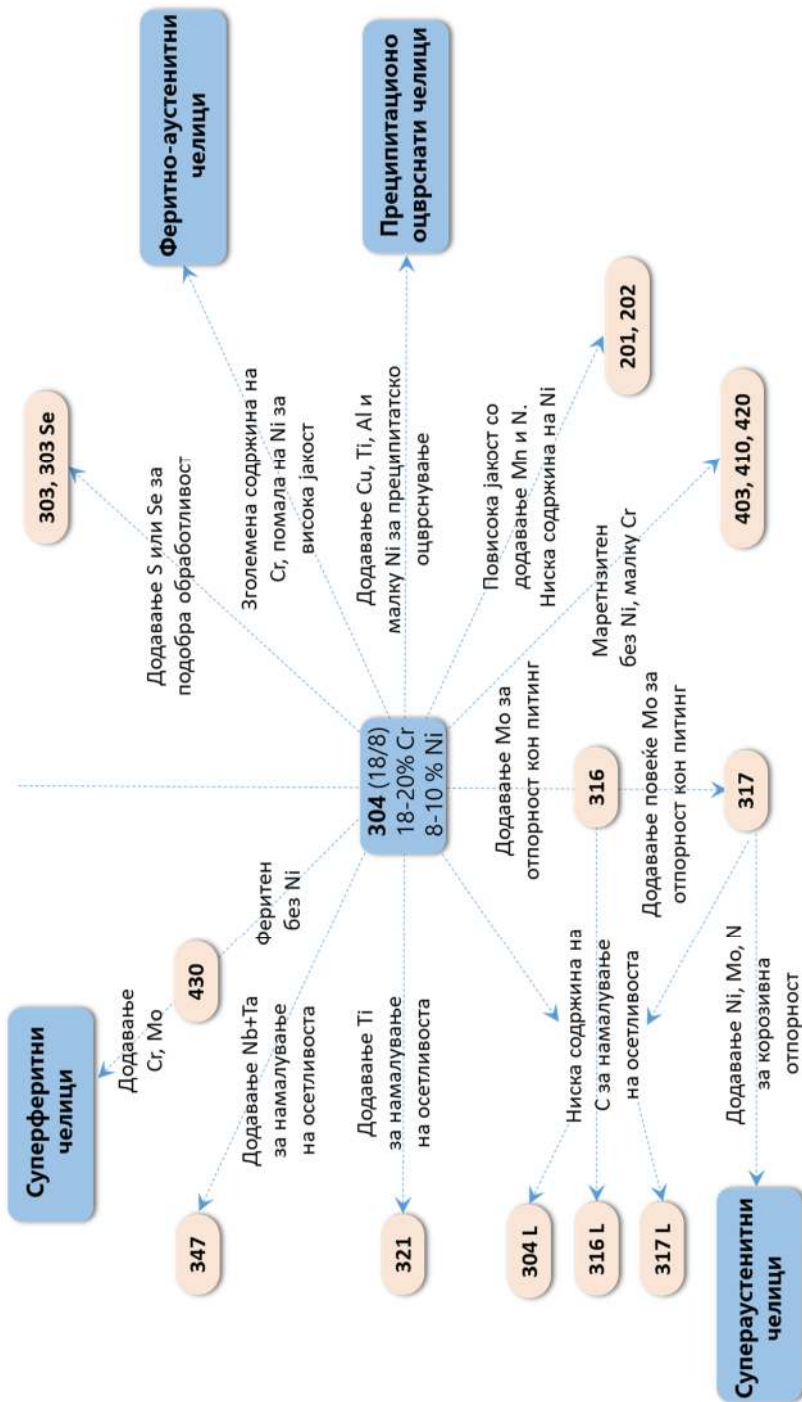
На слика 3-15 шематски е прикажана градацијата на составот и својствата на легираните не'рѓосувачки челици, тргнувајќи од најмногу употребуваниот челик 18/8, кој содржи 18 % хром и 8 % никел.

#### 3.5.4 Влијание на составот врз корозивната отпорност на челиците

Да видиме какво влијание имаат неметалните и металните елементи присутни во хемискиот состав на челиците.

---

<sup>7</sup> Стареење на металот е процес кој се користи за третирање на термички обработени метални легури, што може да се направи вештачки или природно. Природното стареење се јавува во тек на целиот употребен век на металната легура. Притоа, суперзаситените легирни елементи во металната легура формираат диспергирани фази во основниот метал, кои ги блокираат дислокациите во металот, зголемувајќи ја јакоста и жилавоста на легурата, а ја намалуваат нејзината еластичност. Принудното стареење е процес кој се користи за да се забрза формирањето диспергирани фази во термички обработена метална легура многу побрзо од природниот процес на стареење, со помош на термичко третирање.



Слика 3-15 Градација на составот и својствата на не'рѓосувачките челици

Кај јаглородните и нисколегираните челици, составот и нема некое влијание врз брзината на одвивање на корозијата во природните води или почви. Меѓутоа, кај легираните не'рѓосувачки челици брзината на корозија значително се намалува, бидејќи таа не е веќе контролирана со процесот на дифузија на кислород. При додавање многу мали количества од одредени елементи (на пр., 0,1 – 1 % Cr, Cu или Ni) во челиците наменети за експлоатација во атмосферски услови брзината на корозија значително се намалува како резултат на изразитото заштитно дејство на формиранитот корозивен филм на површината.

Содржината на **јаглерод** во челикот нема влијание врз брзината на корозија во слатките води. Меѓутоа, со зголемување на неговата содржина од 0,1 на 0,8 %, забележано е одредено зголемување на брзината на корозија (максимум 20 %) во морска вода. Причината за ова зголемување е поинтензивното катодно развивање водород во хлориден раствор наместо редукцијата на кислород, како се зголемува катодната површина од цементит ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Ова значи дека цементитот се однесува како активна катода врз која се одвива катодна реакција, која, пак, ја активира соодветната анодна реакција – корозија на металот.

**Сулфурот** и **фосфорот** значително ја зголемуваат брзината на корозија, особено во кисели средини. И нивните соединенија со металите (сулфиди и фосфиди) се добри спроводници и може да бидат добри активни катоди, со низок пренапон за одвивање на водородната катодна реакција. Покрај тоа, тие имаат тенденција да ја намалат анодната поларизација, така што корозијата е стимулирана и на анодните и на катодните површини. Утврдено е дека сулфидните вклучоци дејствуваат како места за иницијација на т.н. питинг корозија кај меките челици во неутрални раствори. Од друга страна, содржината на сулфур нема значаен ефект врз корозијата во киселини на челиците со повеќе од 0,01 % Cu. Издолжените сулфидни вклучоци, најчесто манган сулфид, се места за започнување водородно прскање, во челици кои се користат за цевководи под висок притисок (нафтоводи и гасоводи).

**Арсенот** е присутен во некои челици во мали количества. Во количества до 0,1 % ја зголемува брзината на корозија во киселини (помалку од сулфур и фосфор), а во поголеми количества (0,2 %) ја намалува брзината на корозија.



**Манганот** во вообичаените количества ефикасно ја намалува корозијата на челик со мала содржина на сулфур. Имено, MnS има пониска електрична спроводливост од FeS, а, од друга страна, поголем афинитет кон сулфурот. Значи, манганот ги намалува катодно активните површини врз челикот. Манганот ја намалува растворливоста на сулфурот во железото, а со тоа ја враќа анодната поларизација на железото, која е намалена во присуство на сулфур.

**Бакар** присутен во челиците до неколку десетинки од % умерено ја зголемува брзината на корозија во кисели средини. Меѓутоа, во присуство на фосфор или сулфур, кои вообичаено се присутни во комерцијалните челици, бакарот го неутрализира нивниот забрзувачки ефект врз корозијата. Според тоа, челиците што содржат бакар обично побавно кородираат во неоксидирачки киселини отколку челиците без бакар. Додавањето на 0,25 % Si во нисколегиран челик предизвикува намалување на брзината на корозија од 1,1 на 0,8 mm·год.<sup>-1</sup>, во раствор од 0,5 % оцетна киселина и 5 % натриум хлорид заситен со сулфурводород. Челиците што содржат неколку десетинки од % бакар се поотпорни на атмосферска корозија, во однос на оние кои не содржат бакар, но не покажуваат подобрена корозивна отпорност во природните води или во почвата, каде што брзината на корозија е контролирана од дифузијата на кислород врз катодната површина.

# Поглавје 4

## Електрохемиска природа на корозијата

---

### Содржина:

- 4.1 Пурбе дијаграми
- 4.2 Корозивни потенцијали
- 4.3 Кинетика на корозивни процеси

### 4.1 Пурбе дијаграми

Проучувајќи ја зависноста на рамнотежата на електродните процеси, белгискиот научник Марсел Пурбе конструирал дијаграми „потенцијал–рН–природа на јонскиот облик“, подоцна наречени „Пурбе дијаграми“. Дијаграмите се базираат врз термодинамички податоци за можните (електро)хемиски рамнотежи меѓу металот и неговите јони, односно соединенија со компонентите на водата ( $H^+$ ,  $OH^-$ ) и се многу важни за разбирањето на корозивните и електрохемиските процеси воопшто.

Со Нернстовата равенка се пресметува електродниот потенцијал на некој метал кој е во рамнотежа со неговите јони ( $Me/Me^{n+}$ ). Ако системот  $Me/Me^{n+}$  не е во рамнотежа, потенцијалот ќе се разликува од оној пресметан со Нернстовата равенка. Ако тој се одржува на вредност попозитивна од рамнотежната, металот ќе оксидира (кородира), а ако се одржува на понегативна вредност, металот е стабилен во елементарна состојба, односно не кородира. За процена на одвивање на корозивниот процес е неопходно да се знае во каков јонски облик егзистира металот при потенцијали попозитивни од рамнотежниот. Покрај прости хидратирани јони ( $Me^{n+}$ ), во растворите може да постојат и комплексни

јони или, пак, продукти на хидролиза на металните јони. Од сите овие можни облици, растворливи се јонските (едноставни јони, како, на пр.,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др., или комплексни јони, како, на пр.,  $\text{HFeO}_2^-$ ,  $\text{FeO}_2^{2-}$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$  и др.), а нерастворливи се оксидите, хидратираните оксиди и некои хидроксиди. Создавањето нерастворливи облици на оксиди или хидроксиди е од особена важност ако се тие компактни и можат да го заштитат металот од натамошна корозија (пасивирање).

#### 4.1.1 Пурбе дијаграм на водата

Бидејќи водата е присутна во најголем број електродни реакции, најнапред ќе се запознаеме со Пурбе дијаграмот на водата, односно ќе го определеме подрачјето на потенцијали и рН вредности во кои таа е стабилна. Пурбе дијаграмот на водата е и наједноставен за толкување и разбирање.

Јоните од кои е составена водата ( $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ) учествуваат во следните електрохемиски реакции, прикажани подолу.

Водородна реакција:



Електродниот потенцијал според Нернстовата равенка (2.2) за реакцијата (1) е:

$$E = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{C^2_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} \quad (4.1)$$

$$E = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,059 \cdot \log C_{\text{H}^+} - \frac{0,059}{2} \cdot \log p_{\text{H}_2} \quad (4.2)$$

каде што активноста на оксидираниот облик на водородните јони може да се прикаже со нивната концентрација ( $a_{\text{ox}} = a_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+}$ ), редуцираниот облик на водородот во гасна состојба може да се прикаже со неговиот парцијален притисок  $p_{\text{H}_2}$ . При  $p_{\text{H}_2} = 1$ ,  $\log p_{\text{H}_2} = 0$ , и знаејќи дека  $p\text{H} = -\log C_{\text{H}^+}$  и  $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$ , равенството (4.2) можеме да го запишеме како:

#### Поглавје 4 Електрохемиска природа на корозијата

$$E = -0,059 \cdot \text{pH} \quad (4.3)$$

Кислородна реакција (оксидација):



Рамнотежниот потенцијал за реакцијата (2) се пресметува на следниот начин:

$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log \frac{C_{\text{H}^+}^4}{p_{\text{O}_2}} \quad (4.4)$$

$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + 0,059 \cdot \log C_{\text{H}^+} - \frac{0,059}{4} \cdot \log p_{\text{O}_2} \quad (4.5)$$

Со внесување на вредностите на стандардниот потенцијал на кислородот,  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$ , вредноста на  $p_{\text{O}_2} = 1$ , и  $\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$ , горните равенки се упростуваат до обликот:

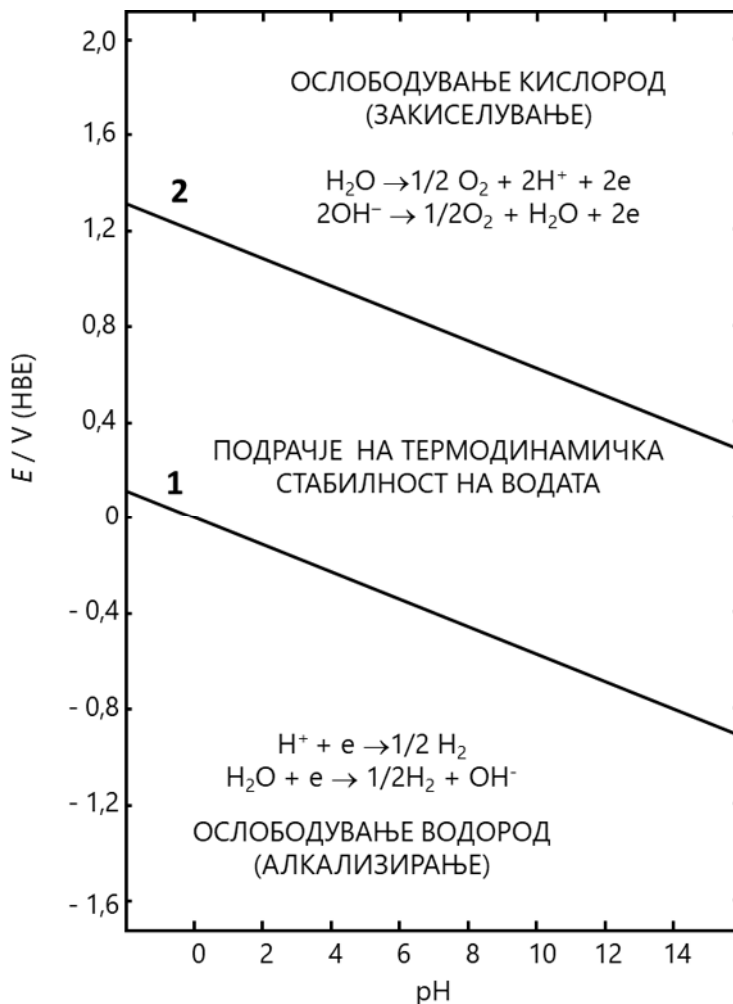
$$E = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (4.6)$$

Во координатниот систем  $E - \text{pH}$  овие две равенки се прикажуваат со прави, како што може да се види на слика 4-1. Потенцијалот  $E$  е изразен во волти наспроти нормалната водородна електрода (НВЕ).

Правата 1 ги означува точките во кои, при определени вредности на  $\text{pH}$  и  $E$ , водородот ( $\text{H}_2$ ) е во рамнотежа со  $\text{H}_2\text{O}$  (односно со  $\text{H}^+$ ). Со правата 2 е прикажана соодветната рамнотежа меѓу  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (односно  $\text{OH}^-$ ). Соодветно, за разложување на водата до кислород е неопходно, при постојното  $\text{pH}$ , да се примени потенцијал попозитивен од оној на правата 2, т.е. да се навлезе во подрачјето на термодинамичка стабилност на кислородот.

Правите 1 и 2 го делат подрачјето на можни комбинации на  $\text{pH}$  и  $E$  во три полиња. Во секое од нив е стабилна една од специите:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . Така, водата е термодинамички стабилна во подрачјето меѓу правите 1 и 2. Нејзино разложување до водород може да настане единствено ако при дадено  $\text{pH}$  се примени потенцијал понегативен од оној на

правата 1, т.е. со навлегување во подрачјето на термодинамичка стабилност на водородот.

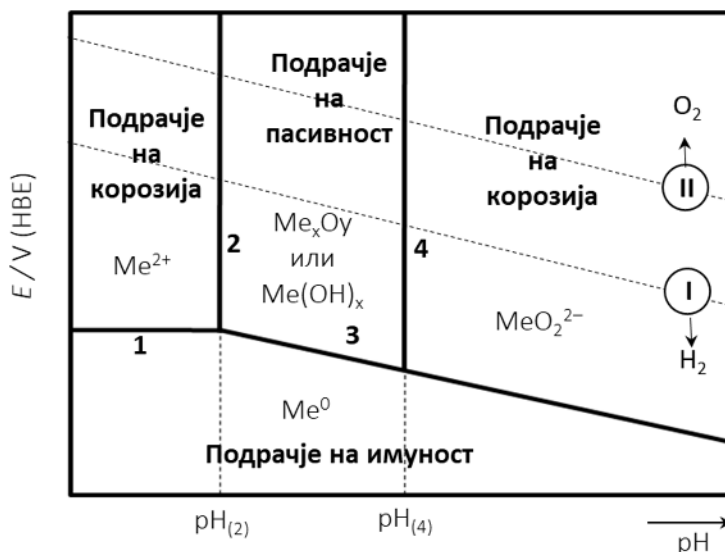


Слика 4-1 Пурбе дијаграм на водата на 25 °C

Од равенките за разлагање на водата до  $H_2$ , односно до  $O_2$ , се гледа дека во првиот случај настанува алкализирање ( $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ ), а во вториот закиселување на преостанатиот раствор ( $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ ). Треба да се нагласи дека положбата на правите 1 и 2 на дијаграмот зависи од парцијалниот притисок на  $H_2$ , односно на  $O_2$ . Со зголемување на овие притисоци правите 1 и 2 се доближуваат една кон друга (се стеснува подрачјето на стабилност на водата), и обратно – со смалување на притисокот се проширува подрачјето на стабилност на водата.

### 4.1.2 Општ Пурбе дијаграм на металите

Да го објасниме општиот Пурбе дијаграм на металите, односно на системот метал–H<sub>2</sub>O (слика 4-2). Во дијаграмот се вклучени двете линии (I и II) од Пурбе дијаграмот на водата. Конструкцијата на дијаграмот се состои од определување на потенцијалот  $E$  со помош на Нернстовата равенка за хоризонталната линија 1 и наклонетата линија 3, како и pH вредноста за вертикалните линии 2 и 4, со помош на константата на рамнотежа  $K$ . Концентрациското подрачје на металните јони е  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \leq [\text{Me}^{n+}] \leq 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , но заради упростување на процедурата на конструкција на дијаграмот ќе избереме концентрација  $[\text{Me}^{n+}] = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .



**Слика 4-2** Општ Пурбе дијаграм на системот Метал–H<sub>2</sub>O на 25 °C

Конструкција на линијата 1:

Електрохемиската реакција е:



Константата на рамнотежа за реакцијата (3) е:

$$K = \frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{Me}]} = [\text{Me}^{n+}] \quad (4.7)$$

Нернстовата равенка за реакцијата (3) е:

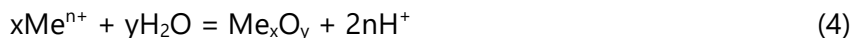
$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log[\text{Me}^{n+}] \quad (4.8)$$

Заменувајќи ги вредностите за универзалната гасна константа  $R$  ( $8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), температурата ( $T = 298 \text{ K}$ ), Фарадеевата константа  $F$  ( $96,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) и  $[\text{Me}^{n+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , ја добиваме равенката која одговара на линијата 1 во дијаграмот:

$$E = E^0 + \frac{0,3552}{n} \quad (4.9)$$

Конструкција на линијата 2:

Претворбата која е во рамнотежа на оваа линија е премин на јонскиот облик на металот во оксид:



Константата на рамнотежа за реакцијата (4) е:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^{2n}}{[\text{Me}^{n+}]^x} \quad (4.10)$$

Ако го логаритмираме равенството (4.10), и дополнително го средиме по  $\log p\text{H}$ , се добива:

$$\begin{aligned} \log K &= 2 \cdot n \cdot \log[\text{H}^+] - x \cdot \log \text{Me}^{n+} \Rightarrow \log K = -2 \cdot n \cdot \text{pH}_{(2)} + 6 \cdot x \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{pH}_{(2)} &= -\frac{1}{2 \cdot n} \cdot [\log K - 6 \cdot x] \end{aligned} \quad (4.11)$$

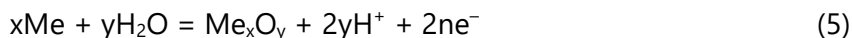
Со равенството (4.11) се определува  $p\text{H}$  вредноста при која егзистира линијата 2 ( $\text{pH}_{(2)}$ ), која започнува од точката со координати ( $E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ ,  $\text{pH}_{(2)}$ ).

Треба да напоменеме дека зависно од металот, продуктот на реакцијата (4) наместо метален оксид ( $\text{Me}_x\text{O}_y$ ) може да биде и хидроксид ( $\text{Me}(\text{OH})_2$  или  $\text{Me}(\text{OH})_3$ ).

## Поглавје 4 Електрохемиска природа на корозијата

### Конструкција на линијата 3:

Во овој случај се одвива претворбата:



Константата на рамнотежа за реакцијата (5) е:

$$K = [\text{H}^+]^{2y} \quad (4.12)$$

Бидејќи во реакцијата (5) имаме вклучена размена на електрони, потребно е да се пресмета потенцијалот според Нернстовата равенка:

$$E = E_{\text{Me}/\text{Me}_x\text{O}_y}^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot 2 \cdot \log[\text{H}^+] \quad \text{или}$$
$$E = E_{\text{Me}/\text{Me}_x\text{O}_y}^0 - 0.059 \cdot \text{pH} \quad (4.13)$$

### Конструкција на линијата 4:

Во овој случај, со зголемување на pH вредноста, се одвива претворба на нерастворливиот оксид во присуство на вода, во растворлив комплексен јон:



Константата на рамнотежа за реакцијата (6) е:

$$K = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Me}_{y-1}^-]^x \quad (4.14)$$

Ако го логаритмираме равенството (4.14), и дополнително го средиме по  $\log \text{pH}$ , и за  $[\text{Me}_{y-1}^-]$  земеме да е  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , се добива:

$$\log K = 2 \cdot \log[\text{H}^+] + x \cdot \log[\text{Me}_{y-1}^-] \Rightarrow \log K = -2 \cdot \text{pH}_{(4)} - 6 \cdot x \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \text{pH}_{(4)} = -\frac{1}{2} \cdot [\log K + 6 \cdot x] \quad (4.15)$$



Вертикалната линија се црта на вредноста на  $pH_{(4)}$ , како што е прикажано на слика 4-2.

Во натамошниот текст ќе биде дадена анализа на Пурбе дијаграмите на неколку технички метали кои доста се користат во секојдневниот живот: цинкот, како негативен метал во напонскиот низ, бакарот како позитивен метал и железото со потенцијал помеѓу претходните два метала, а кој е најприменуваниот метал.

### **4.1.3 Пурбе дијаграм на цинкот**

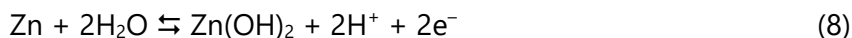
На слика 4-3 е прикажан Пурбе дијаграм на цинкот. Тој се состои од пет отсечки што формираат 4 полиња. Во секое поле е стабилна определена специја, и тоа:  $Zn$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)_2$  и  $HZnO_2^-$ . Во согласност со сликата, цинкот во метална состојба е стабилен при секоја  $pH$  вредност доколку потенцијалот е понегативен од околу  $-1,5 V$  (НВЕ), односно во потесното подрачје  $pH = 0 - 8$  доколку потенцијалот е понегативен од  $-0,9 V$  (НВЕ). Во кисела и во неутрална средина цинкот е во рамнотежа со  $Zn^{2+}$  јоните, односно се раствора формирајќи прости јони. Во слабо алкална средина е нерастворлив во вид на  $Zn(OH)_2$ , а во силно алкална е повторно растворлив, но сега формирајќи комплексни јони  $HZnO_2^-$ .

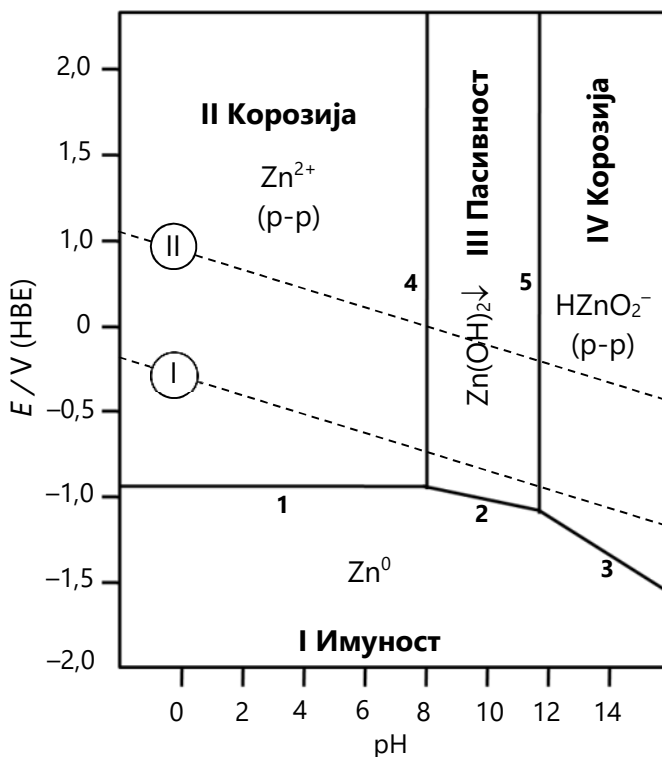
Секоја комбинација на  $pH$  вредноста и електродниот потенцијал дефинира една точка на Пурбе дијаграмот. Доколку таа точка лежи внатре во едно од полињата, тоа значи дека при дадената  $pH$  вредност и даден електроден потенцијал стабилна е специјата што одговара на тоа поле ( $Zn$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)_2$  или  $HZnO_2^-$ ). Доколку точката лежи на некоја од отсечките, исполнети се условите за рамнотежа меѓу двете специи што се граничат со таа отсечка.

Така, отсечката 1 ја означува оксидо-редукциската рамнотежа:



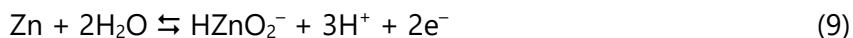
Отсечката 2 ја означува оксидо-редукциската и кисело-базната рамнотежа:





Слика 4-3 Пурбе дијаграм на цинкот на 25 °C

Отсечката 3 ја означува оксидо-редукциската и кисело-базната рамнотежа:

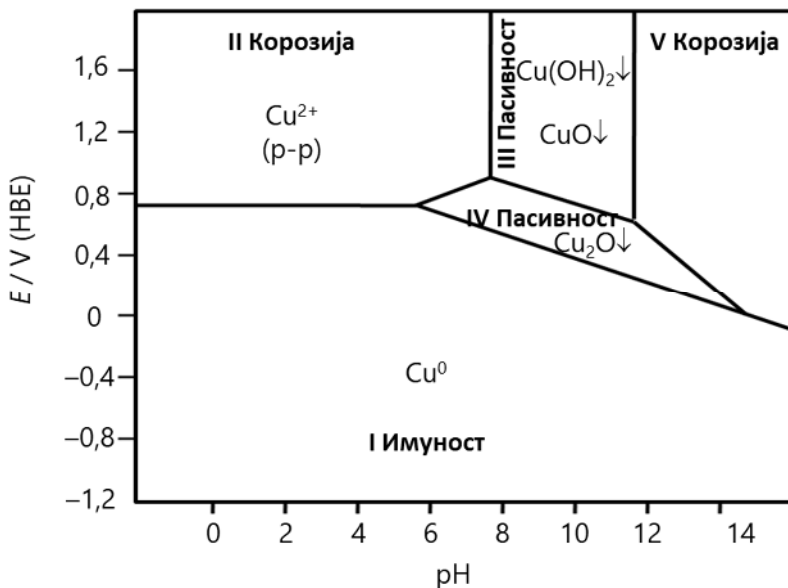


Оксидните специи на цинкот меѓу себе учествуваат во кисело-базни рамнотежи. Така, при  $pH \approx 8$ , во рамнотежа се Zn и Zn(OH)<sub>2</sub>, а при  $pH \approx 12$ , Zn(OH)<sub>2</sub> и HZnO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

При секоја комбинација на pH и потенцијал што лежи во полето I цинкот е стабилен во метална состојба. Во полињата II (кисела средина со помали вредности на pH) и IV (силно базна средина со многу високи вредности на pH), цинкот е во растворена состојба во вид на прости цинкови јони (Zn<sup>2+</sup>, поле II), односно во вид на комплексни анјони (HZnO<sub>2</sub><sup>-</sup>, поле IV). Во полето III не се создава јонска специја, туку слабо растворливо соединение Zn(OH)<sub>2</sub>. Со менување на концентрацијата на цинковите јони во растворот се менува и положбата на отсечките што ги дефинираат рамнотежите во системот Zn – цинкови специи – вода.

#### 4.1.4 Пурбе дијаграм на бакарот

На слика 4-4 е прикажан Пурбе дијаграм на бакарот, изразито електро-позитивен метал. Тој се состои од 7 отсечки што формираат 5 полиња. Поголемиот број линии и полиња во однос на претходниот дијаграм на цинкот се должи на двете валентни состојби на бакарот ( $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ).



**Слика 4-4** Пурбе дијаграм на бакарот на 25 °C

Од дијаграмот може да се види дека бакарот во кисели раствори кородира со создавање прости јони  $\text{Cu}^{2+}$ . Со алкализирање на средината, зависно од потенцијалот, тој се пасивира како  $\text{CuO}$  или  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При алкализирање до екстремно високи pH вредности, тој повторно кородира создавајќи комплексни јони  $\text{CuO}_2^{2-}$ .

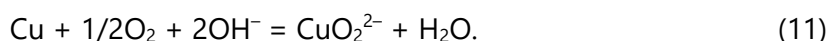
Споредувајќи ги Пурбе дијаграмите на бакарот и цинкот може да се воочи дека правата I од Пурбе дијаграмот на водата за рамнотежата  $\text{H}^+/\text{H}_2$  лежи во различни подрачја. Кај бакарот, таа целосно лежи во подрачјето на имуност, додека кај цинкот таа во најголем дел лежи во подрачјето на корозија и помалку во пасивното подрачје. Ова значи дека корозивната реакција  $\text{Cu} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$  не може да се одвива спонтано, затоа што бакарот се наоѓа во имуното подрачје, т.е. во елементарна (метална) состојба. Наспроти ова, соодветната корозивна реакција

## Поглавје 4 Електрохемиска природа на корозијата

$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$  се одвива спонтано при сите рН вредности. Сепак, треба да се истакне дека корозивната отпорност на бакарот постои само во деаерирани раствори, без присуство на кислород. Во присуство на кислород (рамнотежната крива II лежи во подрачјето на корозија) бакарот кородира и тоа во кисели раствори (ниски рН вредности) со создавање прости бакарани јони:



додека во силно алкални раствори (многу високи рН вредности) до создавање комплексни јони:



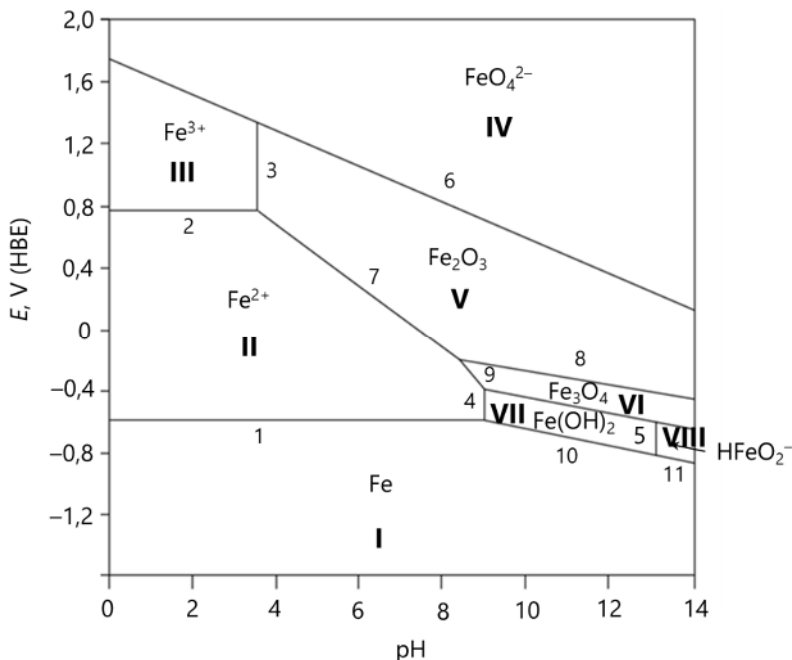
Овие реакции се одвиваат на потенцијали под кривата II, додека на повисоки потенцијали од неа влегуваме во подрачје на термодинамичка стабилност на кислородот, ќе имаме одвивање на две анодни реакции: корозија на бакарот и разлагање на водата до кислород, проследено со закиселување на средината.

### 4.1.5 Пурбе дијаграм на железото

Пурбе дијаграм на железото (слика 4-5) е доста посложен во однос на оние на цинкот и на бакарот. Тоа се должи на двете валентни состојби ( $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ), а покрај нивните основни оксиди, вистит и хематит ( $FeO$  и  $Fe_2O_3$ ), постои и мешан оксид – магнетит ( $Fe_3O_4$  или  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ). Дијаграмот опфаќа повеќе коси, хоризонтални и вертикални линии, кои ограничуваат 8 подрачја на стабилност на различни фази: метално железо, нерастворливи хидроксици и оксиди, како  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ , прости јонски облици, како  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , комплексни јони, како  $FeO_4^{2-}$  и  $HFeO_2^-$ .

Хоризонталните прави 1 и 2 ги прикажуваат редокс рамнотежите независни од рН, т.е. премин на металот (железото) од една во друга валентна состојба при константен потенцијал:



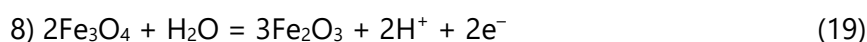
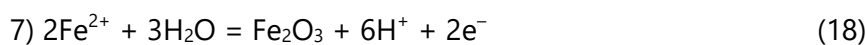
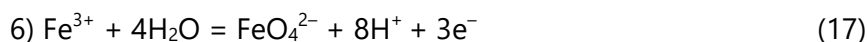


**Слика 4-5** Пурбе дијаграм на железото на 25 °C: Подрачје на I – имуност, II – корозија, III – корозија, IV, V, VI и VII – пасивност и VIII – корозија

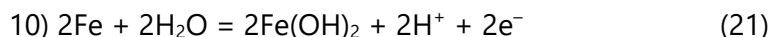
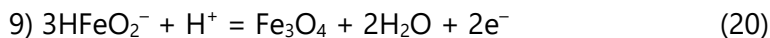
Вертикалните линии 3, 4 и 5 одговараат на рамнотежи независни од потенцијалот, во кои не се менува валентноста на металот (железото):



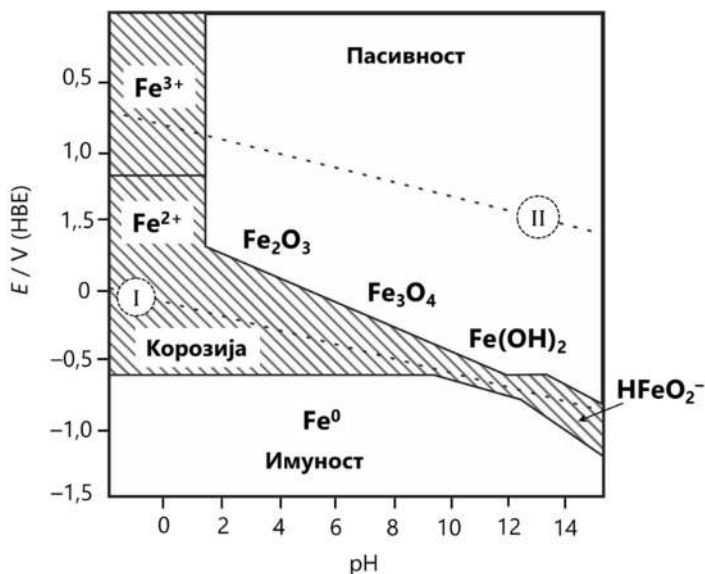
Наклонетите линии одговараат на рамнотежни реакции зависни од pH, т.е. реакции во кои како реакциски учесници се појавуваат  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Наклонетите линии од 6 до 11 одговараат на следните хемиски реакции:



#### Поглавје 4 Електрохемиска природа на корозијата



На слика 4-6 е прикажан Пурбе дијаграмот на железото, со означени подрачја на имуност, пасивност и корозија.

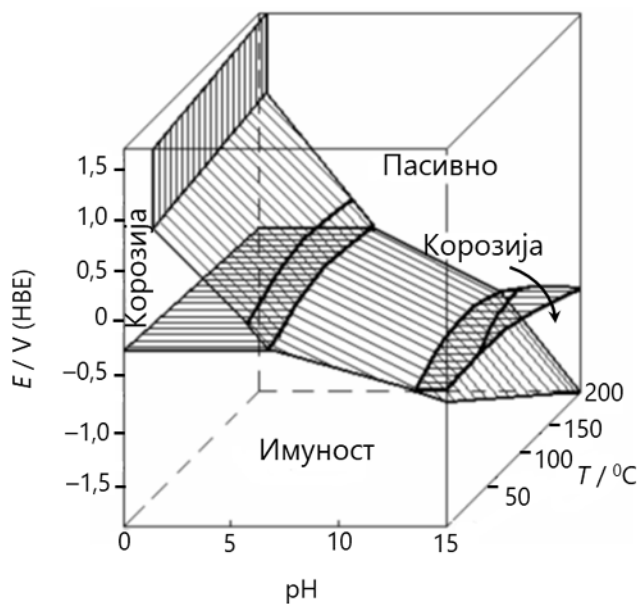


**Слика 4-6** Подрачја на имуност, пасивност и корозија кај железото во водени раствори на 25 °C

Во согласност со дијаграмот, металната фаза е стабилна при потенцијали понегативни од -0,6 V (HBE) во раствори чиј pH е помал од 9,4, или при која било вредност на pH, ако потенцијалот е понегативен од 0,9 V (HBE). Во ова подрачје стабилна состојба на железото е металната, односно ова подрачје се нарекува подрачје на **имуност** на железото. Во исшрафраниот дел од дијаграмот е подрачје на **корозија** на железото. Релативно брзо кородирање на железото може да настане при комбинации на потенцијал и pH, што на дијаграмот одговараат на стабилност на јонските видови Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Преостанатите подрачја одговараат на стабилност на следните фази: Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. Сите овие соединенија се слабо растворливи, така што кога ќе се надмине границата на растворливост во растворот тие може да се исталожат врз железото и врз неговата површина да создадат заштитен

филм кој го изолира металот од корозивното дејство на средината, а, исто така, и значително се намалува брзината на натамошната корозија. Ова подрачје се нарекува подрачје на **пасивност**. Меѓутоа, постоењето на вакви соединенија и не мора да значи дека металот е пасивиран. За оксидниот или хидроксидниот филм да има заштитни својства, тој треба да биде компактен (непорозен) и добро да е прилепен врз површината на металот. Имајќи предвид дека Пурбе дијаграмите имаат термодинамичка природа, тие не можат да ја предвидат структурата и компактоста на филмот и дали ќе има заштитни својства. Досегашното искуство покажало дека барем во раствори што не содржат хлоридни јони ( $\text{Cl}^-$ ) оксидните филмови покажуваат заштитни својства кај алуминиумот, хромот, железото, калајот, но не и кај бакарот. Од друга страна, оксидните филмови кај титанот, танталот и ниобиумот покажуваат заштитни својства и во присуство на хлоридни јони ( $\text{Cl}^-$ ).

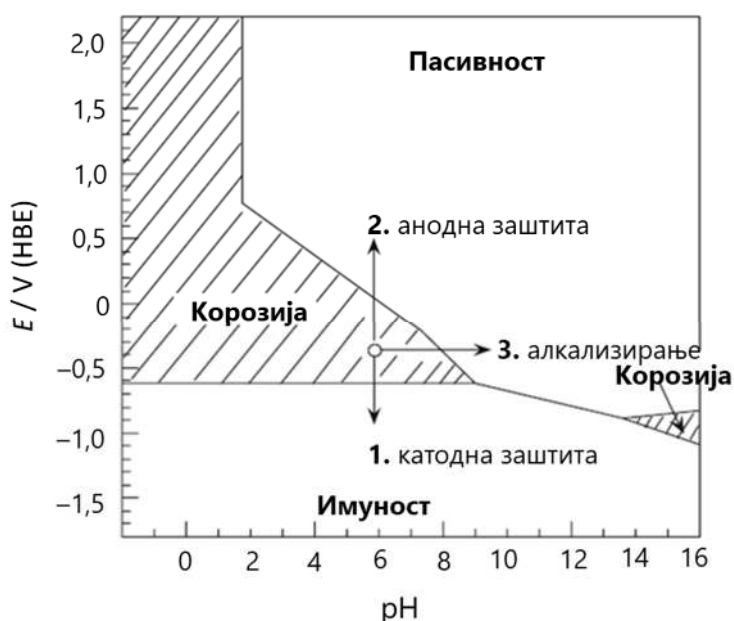
Покрај киселоста/базноста на средината (pH) и потенцијалот, влијание врз корозијата може да покаже и температурата. Досегашните дијаграми што ги видовме важеа за нормална температура од 25 °C. Прикажувањето на влијанието и на температурата може да се прикаже во тројни, тродимензионални Пурбе дијаграми, како што е прикажан оној за железото на слика 4-7.



**Слика 4-7** Троен  $E$ - $pH$ - $T$  Пурбе дијаграм за железото

### 4.1.6 Пурбе дијаграми – насоки за заштита од корозија

Една од најважните предности на Пурбе дијаграмите е тоа што со помош на анализа на подрачјата на корозија, пасивност и имуност може да се определи начинот на заштита од корозија за даден метал. Така, на пример, нека се наоѓаме во точката А, во подрачје на корозија на железото ( $pH = 6$ ), прикажано на слика 4-8. Постојат три можности да го преведеме железото од состојба на корозија во некорозивна – состојба на имуност или, пак, пасивност.



**Слика 4-8** Пурбе дијаграм на железото од кој може да се дефинираат начините на заштита од корозија

Според патот 1, со негативизирање на потенцијалот на железото при константна  $pH$  вредност може да се преведе во состојба на имуност, т.е. железото да биде во елементарна, метална состојба. Ова е првиот начин на заштита од корозија со промена на потенцијалот, кој го нарекуваме **катодна заштита**. Во пракса, штитениот објект (најчесто некој цевковод) се поврзува во една електрохемиска ќелија, каде што тој се однесува како катода. Тоа значи дека цело време врз катодата се одвиваат реак-



ции на редуција, што го одржуваат металот во метална состојба, а оксидира друг, понегативен метал кој се поврзува како анода. Постојат два типа на катодна заштита: **со наметната струја** и **со жртвувани аноди**. Кај првиот начин електрохемиската ќелија што се формира е ќелија за електролиза, која се напојува со надворешен извор на еднонасочна струја, а во вториот ќелијата е галванска, односно се одвиваат спонтани електрохемиски процеси. И во двата случаја катодата е штитениот објект, а анодата е метал кој кородира.

Според патот 2, со помош на позитивирање на потенцијалот на железото при константна рН вредност може да се преведе во пасивирана состојба. Ваквиот начин на заштита на металот од корозија се нарекува **анодна заштита**. Ова може да се постигне на два начина: со оксидација со силен оксидирачки агенс (инхибитор) или, пак, со поврзување на металот во ќелија за електролиза како анода, најчесто во раствор (електролит) на  $H_2SO_4$ . Најсилен оксидирачки агенс – пасиватор е концентрираната азотна киселина.

Според патот 3, при константен потенцијал, а со зголемување на рН вредноста на средината (алкализирање), металот пак може да се преведе во пасивно подрачје. Ова е еден од начините на **заштита од корозија со промена на корозивната средина**.

### **3.1.7 Ограничувања на Пурбе дијаграмите**

Бидејќи Пурбе дијаграмите се термодинамички и се конструирани теоретски, врз основа на литературни податоци, при нивна примена во пракса треба да се земат предвид следните ограничувања:

1. Пурбе дијаграмите во основа претпоставуваат постоење рамнотежа помеѓу металот и неговите јони, поточно помеѓу јоните во растворот и корозивните продукти што ги содржат тие јони. Меѓутоа, најчесто во пракса процесот на корозија е далеку од рамнотежа, што го потврдува фактот на многу корозивно оштетени метални конструкции или предмети, било тоа да е со општа или со питинг корозија.

2. Подрачјата во Пурбе дијаграмите што ги означуваме со „пасивно подрачје“ ја означуваат стабилноста на оксиди или хидроксиди, без оглед на тоа дали нивната дебелина и структура овозможува заштита на

металот. Во пракса, некои од овие оксиди или хидроксида може да немаат заштитни пасивирачки својства.

3. pH вредностите кај Пурбе дијаграмите се оние што навистина постојат на површината на металот. Но, овие вредности често се менуваат од точка до точка и обично на анодните површини се пониски, а на катодните се повисоки од измерената вредност во масата на корозивниот раствор (електролит).

4. Пурбе дијаграмите не даваат никакви информации за брзината на корозивниот процес, бидејќи, како што рековме на почетокот, тие се базирани на термодинамички, а не на кинетички податоци.

### 4.2 Корозивни потенцијали

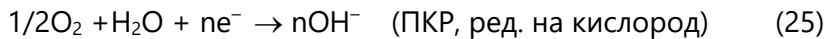
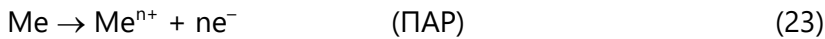
Кога го дефинираме рамнотежниот електроден потенцијал на една метална електрода (парче метал потопено во воден раствор на некоја негова сол), видовме дека во вкупниот електроден процес парцијалната анодна реакција (ПАР) беше растворање на металот, а парцијалната катодна реакција (ПКР) таложее на металот врз металната прачка:



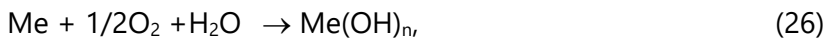
Вредностите на рамнотежните потенцијали за повеќето метални електроди, односно рамнотежни потенцијали на електроден процес со парцијални електродни реакции 23 и 24 беа прикажани во табела 2-1. Овие електродни процеси се состојат од две спротивни електродни реакции и во состојба на рамнотежа немаме одвивање на електроден процес, т.е. колку метални атоми се раствориле, толку метални јони се разелектризираше и се исталожиле врз металната електрода. Значи, сумарна реакција на реакциите 23 и 24 нема. Ваквите електродни процеси ги нарекуваме реверзибилни, а нивните рамнотежни потенцијали – **реверзибилни рамнотежни потенцијали**.

Меѓутоа, не сите електродни процеси се реверзибилни. Повеќето електродни процеси не се состојат од две спротивни електродни реакции, туку од сосема различна природа. Кога дефинираме корозивна ќелија, видовме дека врз катодата се одвиваше некоја реакција на редукција

(најчесто редукација на кислород или водород), а врз анодата оксидација на металот:



Во овој случај, во состојба на рамнотежа има сумарна електрохемиска реакција:



чиј рамнотежен електроден потенцијал претставува разлика на потенцијалот на анодната реакција (23) и катодната реакција (25):

$$E = E_{(23)} - E_{(25)} \quad (4.16)$$

Кај корозивните реакции условите при кои настануваат електродните потенцијали се разликуваат од оние кај реверзибилните рамнотежни потенцијали. Прво, електролитот во кој кородира металот (раствор или површински филм од влага) не содржи јони на металот, што значи дека на почетокот на корозија не постојат услови за воспоставување реверзибилен рамнотежен потенцијал. По некое време, како што металот се кородира (се раствора), се создава мало количество метални јони во близина на анодната површина. Нивната концентрација зависи од растворливоста на корозивниот продукт (метален оксид или хидроксид). При создавање тешко растворливи соединенија, електродните потенцијали на металите што кородираат може да се сметаат за приближно реверзибилни и да се пресметуваат со помош на Нернстовата равенка. Во табела 4-1 е дадена споредба на рамнотежните **реверзибилни потенцијали** ( $\text{Me}/\text{Me}^{n+}$ ) и **електродните потенцијали при создавање тешко растворливи соединенија** ( $\text{Me}/\text{Me}_x\text{A}_y$ ). Во истата табела се наведени и вредностите на **корозивните потенцијали** ( $E_{\text{кор}}$ ), пресметани во 3 % воден раствор на NaCl, што претставува најагресивна корозивна средина за металите. Исто така, тоа е и приближната концентрација на NaCl во морска вода.

Како што може да се види од табелата, вредностите на трите различни вида електродни потенцијали генерално се разликуваат за исти метали.

#### Поглавје 4 Електрохемиска природа на корозијата

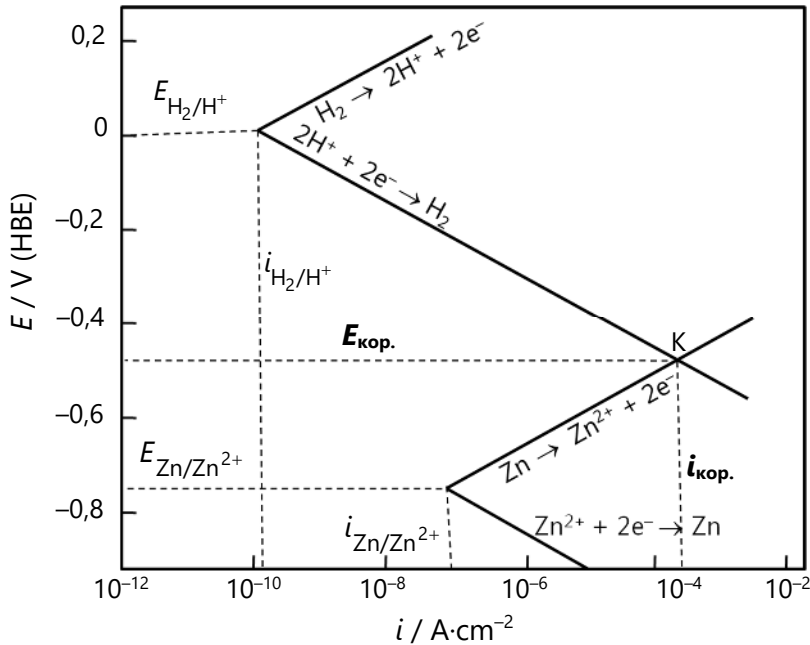
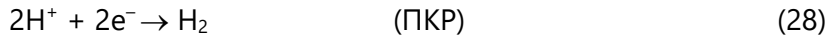
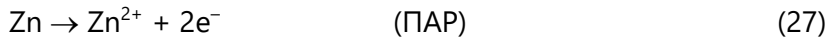
Најголеми разлики се учуваат кај металите со изразит негативен електроден потенцијал, а имаат силен афинитет за самопасивација. Такви се титанот и алуминиумот. Кај позитивните метали, како што се платината, среброто и бакарот, вредностите на потенцијалот на тешко растворливи соединенија и корозивниот потенцијал се понегативни од соодветниот реверзибилен рамнотежен потенцијал. Меѓутоа, кај цинкот и железото вредноста на сите три потенцијали е скоро еднаква.

**Табела 4-1** Споредба на вредностите на стандардниот реверзибилен електроден потенцијал  $E^0(\text{Me}/\text{Me}^{n+})$ , електродниот потенцијал при создавање тешко растворливи соединенија  $E^0(\text{Me}/\text{Me}_x\text{A}_y)$  и корозивниот потенцијал измерен во 3 % раствор на NaCl

$E^0(\text{Me}/\text{Me}^{n+}) / \text{V}$		$E^0(\text{Me}/\text{Me}_x\text{A}_y) / \text{V}$		$E_{\text{cor.}}(3\% \text{ NaCl}) / \text{V}$	
Pt/Pt <sup>2+</sup>	+1,20	Pt/PtO	+0,57	Pt	+0,47
Ag/Ag <sup>+</sup>	+0,80	Ag/AgO	+0,22	Ag	+0,30
Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0,34	Cu/CuO	+0,05	Cu	+0,04
Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0,13	Pb/PbCl <sub>2</sub>	-0,27	Pb	-0,27
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,25	Ni/NiO	-0,30	Ni	-0,03
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,44	Fe/FeO	-0,46	Fe	-0,40
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,76	Zn/ZnO	-0,83	Zn	-0,76
Ti/Ti <sup>2+</sup>	-1,63	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	-1,50	Ti	+0,37
Al/Al <sup>3+</sup>	-1,67	Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,90	Al	-0,53

На слика 4-9 е илустрирано како се определува корозивниот (мешан) потенцијал при корозија на цинкот. Тоа е поларизациски дијаграм на кој е прикажана промената на потенцијалот од густината на струјата. Да се потсетиме од погл. 2.3, густината на струјата претставуваше брзина на одвивање на електрохемиската реакција, во нашиот случај, корозивната реакција. Значи, прикажана е промената на брзината на корозивната

реакција од промената на потенцијалот, за двете парцијални електродни реакции:



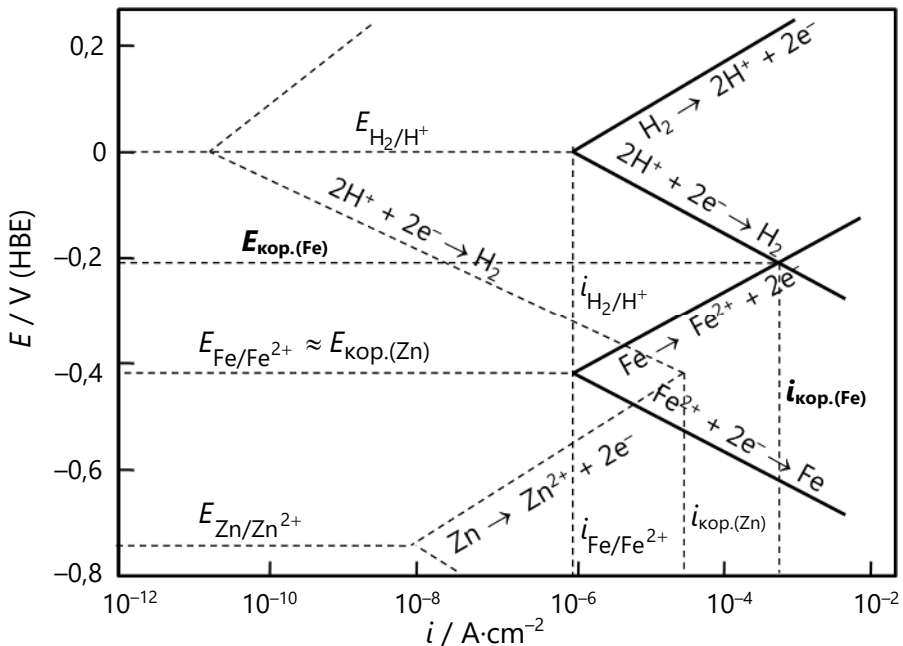
**Слика 4-9** *Поларизациска крива на корозивна реакција на цинкот*

На дијаграмот може да видиме Тафелови прави (погл. 2.3) за два реверзибилни процеса (четири електродни реакции): 1) развивање и разлагање водород и 2) растворање и таложење цинк. Врз металната површина која кородира ќе се одвиваат само две од овие четири можни реакции и тоа оние кои имаат најголеми индивидуални можности да предизвикаат најбрза размена на електрични полнежи. Тоа се растворање на цинкот (анодна реакција) и развивање водород (катодна реакција). Во овој случај, потенцијалот на корозивната реакција нема да биде дефиниран како разлика на потенцијалите на двата реверзибилни потенцијала на водородната и цинковата електрода ( $-0,76 - 0$ ), туку ќе биде урамнотежен во пресечната точка на Тафеловите прави на анодната и

## Поглавје 4 Електрохемиска природа на корозијата

катодната реакција, со вредност  $E_{\text{кор.}}$ . Корозијата ќе се одвива со брзина еднаква на корозивната струја  $i_{\text{кор.}}$ .

На слика 4-10 е прикажана соодветна поларизациска крива за корозивна реакција на железото. За споредба, со испрекинати линии се внесени и Тафеловите прави од корозивната реакција на цинкот и соодветните вредности на корозивниот потенцијал и струја. На сличен начин како и во претходниот случај ги отчитуваме вредностите на мешаниот корозивен потенцијал на железото и соодветната корозивна струја.



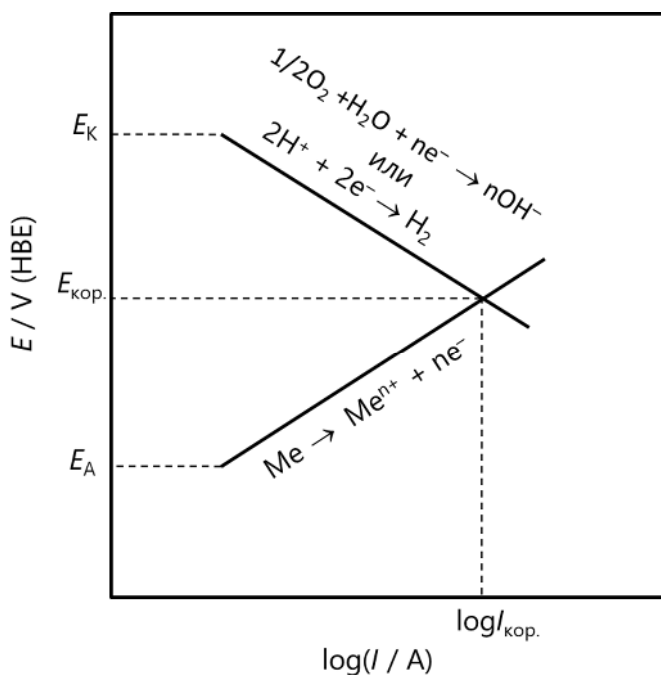
**Слика 4-10** Поларизациска крива на корозивна реакција на железото

Од дијаграмот се гледа дека реверзибилниот електроден потенцијал на цинкот ( $-0,76\text{ V}$ ) е понегативен од оној на железото ( $-0,44\text{ V}$ ). Исто така, и мешаниот корозивен потенцијал на цинкот ( $E_{\text{кор. Zn}} = -0,44\text{ V}$ ) е понегативен од мешаниот корозивен потенцијал на железото ( $E_{\text{кор. Fe}} = -0,22\text{ V}$ ). Ова укажува дека цинкот би требало да кородира полесно. Меѓутоа, ако ги споредиме корозивните струи на цинкот и железото, ќе видиме дека корозивната струја на железото  $i_{\text{кор. (Fe)}}$  е поголема од онаа на цинкот  $i_{\text{кор. (Zn)}}$ . Ова се должи на поголемата струја на развивање на водород врз железото, отколку врз цинкот. Со оглед на тоа дека струјата беше директен показател за брзината на корозивната реакција, ова укажува

дека цинкот кородира побавно од железото, иако има понегативен реверзибилен и корозивен потенцијал. Поради ова, железото се поцинкува (нанесување на цинков слој на површината на железото), со цел да се заштити од корозија.

### 4.3 Кинетика на корозивни процеси

Брзината на одвивање на корозивниот процес најчесто се прикажува на поларизациски дијаграми во кои е дадена промената на потенцијалот со промената на логаритамот на струјата. Ваквите дијаграми се наречени **Евансови дијаграми**, по нивниот изумител, британскиот корозионист Улик Еванс. Евансовиот дијаграм се состои од Тафелови прави за парцијалната анодна ( $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$ ) и парцијалната катодна реакција ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  или  $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + n\text{e}^- \rightarrow n\text{OH}^-$ ), како што е прикажано на слика 4-11. Бидејќи при корозија врз металната површина не може да ги определиме катодната и анодната површина, наместо густина на струја  $i$ , користиме јачина на струја  $I$ . Во дадениот случај, Евансовиот дијаграм е конструиран при претпоставка дека анодната и катодната површина се приближно еднакви.

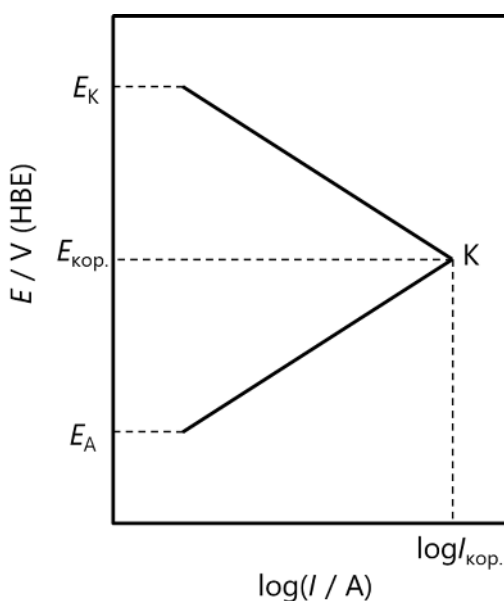


Слика 4- 11 Општ Евансов дијаграм за корозија на метал

#### Поглавје 4 Електрохемиска природа на корозијата

Во согласност со положбата на Тафеловите прави, разликуваме неколку различни типови Евансови дијаграми, кои ќе ги разгледаме во понатамошното излагање.

На слика 4-12 е прикажан Евансов дијаграм на **мешана или општа корозија**. Ја нарекуваме општа, затоа што се одвива врз целата метална површина, а ја нарекуваме мешана, зашто корозивниот потенцијал е мешан потенцијал во пресекот на анодната и катодната Тафелова права. Во овој случај, корозивните ќелии имаат многу мали димензии, поради што отпорот на електролитот помеѓу анодите и катодите е занемарлив, односно Омскиот пад на напонот е 0 ( $I \cdot R = 0$ ).



**Слика 4-12** Евансов дијаграм за општа корозија на метал

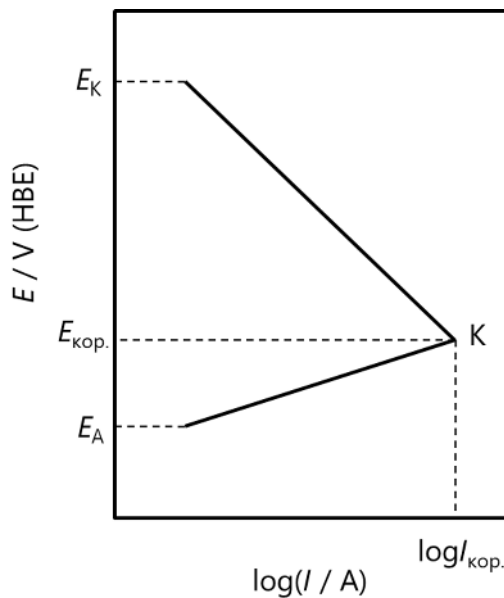
Во пресекот на Тафеловите прави се координатите на точката К, кои се, всушност, вредноста на корозивната струја ( $\log I_{кор.}$ ) на апсцисата и корозивниот потенцијал на ординатата. Бидејќи катодната и анодната Тафелова права имаат еднаков наклон, значи дека анодната и катодната парцијална реакција се одвиваат со еднаква брзина.

Меѓутоа, не секогаш кај мешаната корозија анодната и катодната реакција се одвиваат со иста брзина. Во тој случај, Тафеловите прави на анодната и катодната реакција ќе имаат различен наклон. Реакцијата што има помал наклон ќе се одвива побрзо, бидејќи за мала промена на



потенцијалот имаме голем пораст на струјата, т.е. на брзината на електродната реакција. Кај реакцијата со поголем наклон, при иста промена на потенцијалот ќе имаме помал пораст на струјата, т.е. реакцијата ќе се одвива побавно во однос на онаа со помал наклон. Од хемиската кинетика знаеме дека брзината на најбавниот процес ја определува брзината на вкупниот процес. Така, брзината на парцијалната електродна реакција со поголем наклон ќе ја определува брзината на вкупниот корозивен процес на металот.

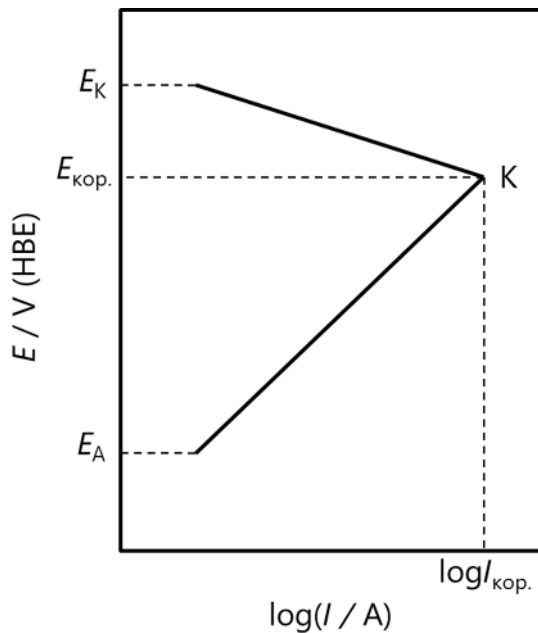
На слика 4-13 е прикажан Евансов дијаграм на **катодно контролирана корозија** на даден метал. Во случајов, побавно се одвива парцијалната катодна реакција и нејзината брзина претставува брзина на вкупниот корозивен процес.



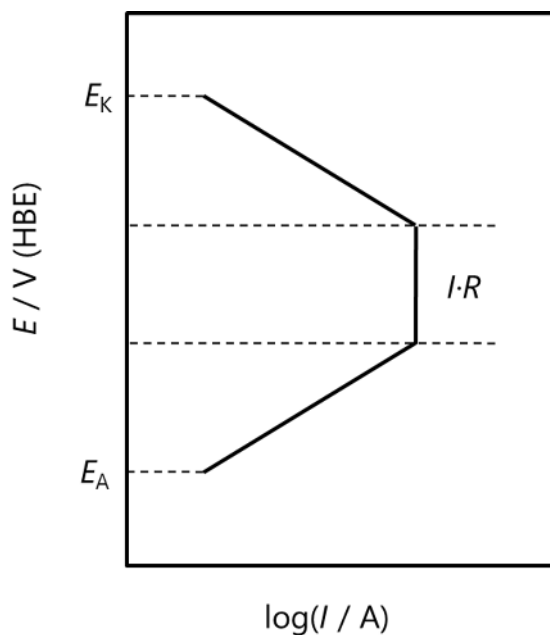
**Слика 4- 13** *Евансов дијаграм за општа катодно контролирана корозија*

На слика 4-14 е прикажан Евансов дијаграм на **анодно контролирана корозија**.

Кај корозивните процеси е покажано дека успешно забавување на брзината на корозија може да се постигне со забавување на брзината на побавната реакција.

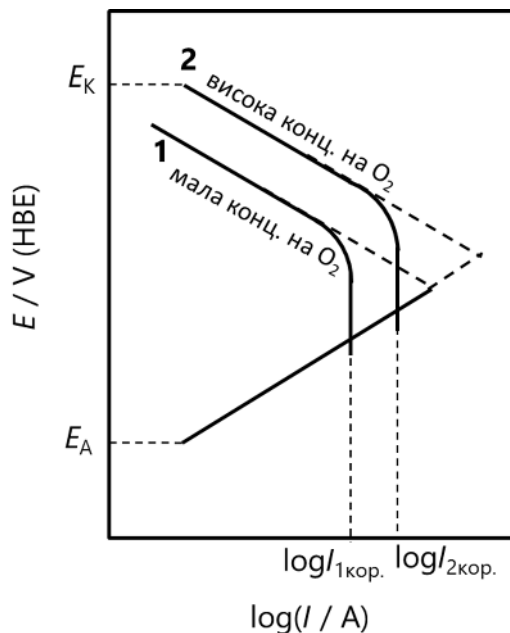


Слика 4- 14 Евансов дијаграм за општа анодно контролирана корозија



Слика 4- 15 Евансов дијаграм за локална (отпорна) корозија

На слика 4-15 е прикажан Евансов дијаграм на **локална** или **отпорна корозија**. При ваков вид корозија анодните и катодните површини се разделени, поради што електролитот помеѓу нив е доволно долг и покажува отпорност  $R$ . Корозивната ќелија во вкупната своја поларизација ќе содржи и Омски пад на напонот  $I \cdot R$ . Поради ова, не може да се воспостави корозивен потенцијал за целата метална површина. Отпорот може да покаже доста голема вредност на места како што се дупчиња, кај кои дното на дупката е анода, а катодата е површината на металот, при што се создава голема разлика во потенцијалите. Големиот напон предизвикува висока јачина на струја, односно многу брзо ширење на дупчето и целосно дупчење на металниот предмет. Ова е т.н. локална дупчеста питинг<sup>8</sup> корозија, која често пати и не е видлива со голо око и може да биде фатална за металниот предмет.



**Слика 4- 16** Евансов дијаграм за катодна дифузиски контролирана корозија

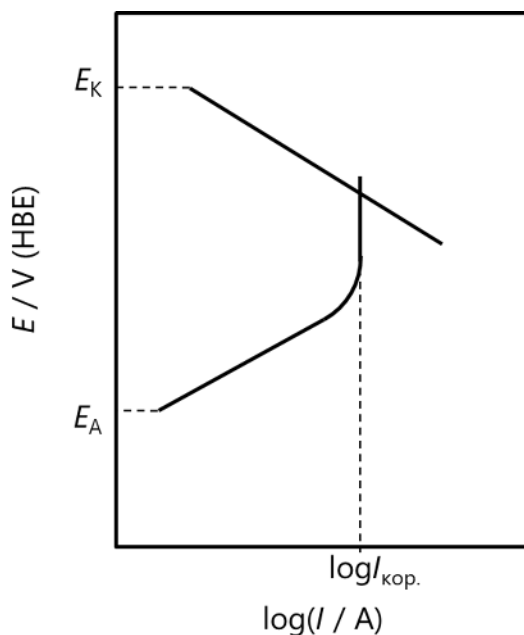
Во сите претходни случаи на контрола на корозивната реакција, бавен степен беше некоја од парцијалните електрохемиски реакции – анодна или катодна. Меѓутоа, има случаи кога некоја од овие две реакции може

<sup>8</sup> Англ. pitting – дупчење, односно дупчеста корозија.

#### Поглавје 4 Електрохемиска природа на корозијата

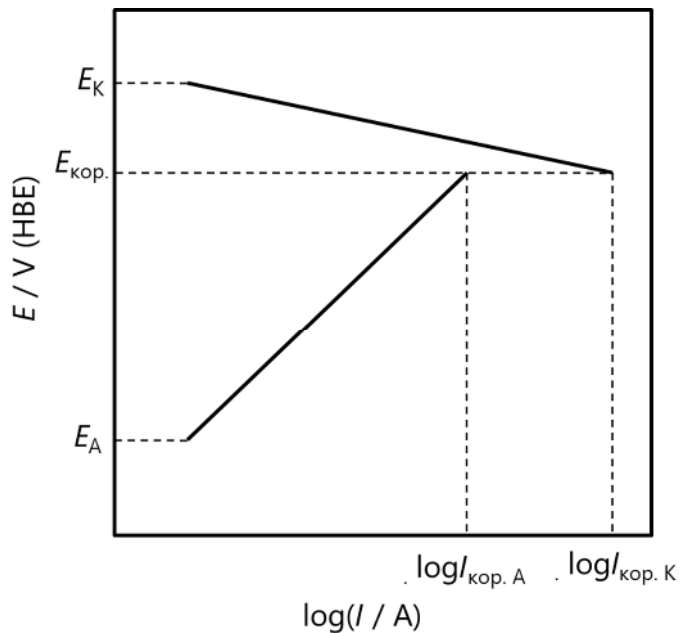
да навлезе во подрачје на дифузиски ограничувања на процесот, односно електрохемиската парцијална реакција да биде дифузиски контролирана. Најчесто, катодната реакција на редукција на кислородот може да влезе во дифузиски ограничувања, поради ограничената растворливост на кислородот во водени раствори и бавната дифузија кон катодната површина на металот. На слика 4-16 е прикажан Евансов дијаграм на катодна дифузиски контролирана корозивна реакција, која се одвива со катодна редукција на кислородот. При помала концентрација на кислородот во растворот, корозивната струја е помала. Со пораст на концентрацијата на  $O_2$ , расте и корозивната струја (брзина на корозијата).

На слика 4-17 е прикажан Евансов дијаграм за анодна дифузиски контролирана корозивна реакција.

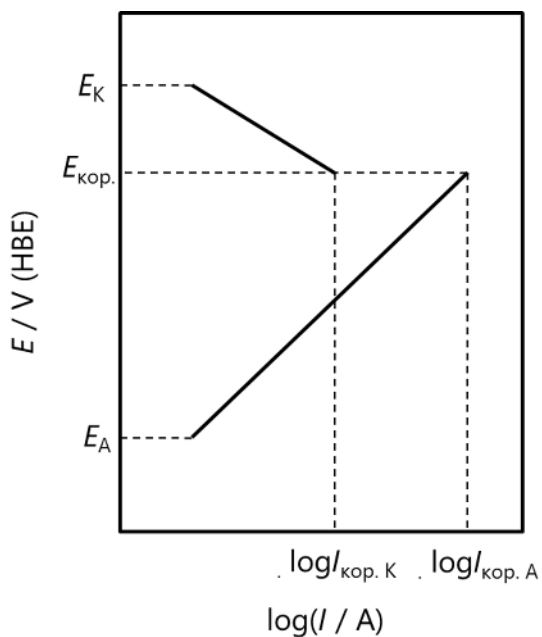


**Слика 4- 17** Евансов дијаграм за анодна дифузиски контролирана корозија

Сите Евансови дијаграми што ги видовме досега беа конструирани под претпоставка дека анодната и катодната површина се приближно еднакви. Меѓутоа, во корозивната пракса има случаи кога анодната и катодната површина доста се разликуваат. На слика 4-18 и 4-19 се прикажани Евансови дијаграми за анодно контролирана корозија кога анодната и катодната површина не се еднакви.



**Слика 4- 18** Евансов дијаграм за анодно контролирана корозија, каде што  $S_K \gg S_A$



**Слика 4- 19** Евансов дијаграм за анодно контролирана корозија, каде што  $S_K \ll S_A$

# Поглавје 5

## Пасивирање на металите

---

### Содржина:

- 5.1 Историјат, дефиниција и поделба
- 5.2 Хемиско пасивирање
- 5.3 Електрохемиско пасивирање
- 5.4 Фладе потенцијал
- 5.5 Однос Пилинг-Бедворт
- 5.6 Теории за пасивирање
- 5.7 Депасивирање

### 5.1 Историјат, дефиниција и поделба

Пасивноста како појава била забележана пред повеќе од 250 години. Терминот „пасивност“ во 1836 година прв пат го употребил германскиот хемичар Кристијан Шенбајн, иако пасивноста била набљудувана и истражувана многу порано. Најважни се истражувањата во 1738 година на Михаил Ломоносов во Русија, во 1782 година на Карл Венцел во Германија, во 1790 година на Џејмс Кир во Англија, а подоцна и од Шенбајн и Мајкл Фарадеј. Овие рани истражувања покажале дека растворањето на железо во одредени кисели раствори престанало откако тоа претходно било подложено на интензивно растворање во концентрирани киселини. Исто така, било забележано дека пасивната состојба на металот може да се прекине со механичко гребење на пасивниот филм, во присуство на хлориди или со електрохемиска редукција на пасивниот филм.

**Општата дефиниција** за пасивност на металите укажува на нивна подбрана корозивна отпорност во која било средина (во течности, атмосфера или под земја), во услови кога е зголемена нејзината корозивна агресивност.

**Од термодинамичка гледна точка** пасивноста на металите е дефинирана како намалена тенденција кон корозија, во услови кога корозивниот процес е термодинамички фаворизиран (веројатен).

Вагнер дал две интерпретации на дефиницијата за пасивност на металите: електрохемиска и хемиска.

Според **Вагнеровата електрохемиска дефиниција**, металот е пасивен кога брзината на електрохемиската корозивна реакција во одредено време е значително помала, во услови кои одговараат на поголем термодинамички афинитет за нејзино одвивање (попозитивни вредности на електродниот потенцијал), отколку во услови кои одговараат на помал термодинамички афинитет (понегативни вредности на електродниот потенцијал).

Според **Вагнеровата хемиска дефиниција**, металот е пасивен ако брзината на неговото оксидирање во поконцентрирани раствори на оксидансот е побавна отколку оксидирањето во разблажени раствори на оксидансот.

Пасивирањето на металите може да настане **спонтано** или **принудно**.

**Спонтано пасивирање** настанува при допир на металот со кислородот од воздухот или водата. Тенкиот оксиден или хидроксиден слој врз металот се нарекува спонтан или **природен пасивен филм** и го штити металот од натамошна корозија, спречувајќи го контактот на металот со кислород и влага. Металите кои се пасивираат на ваков начин се нарекуваат **самопасивирачки метали**. Најпознати самопасивирачки метали се хромот, алуминиумот, титанот и др. Овие метали се наоѓаат на левата страна на преодната серија и поседуваат малку електрони во надворешната електронска обвивка, кои лесно може да ги отпуштат. Поради тоа, тие лесно може да преминат во јонска состојба, односно да кородираат. Затоа имаат изразено негативен реверзибилен рамнотежен потенцијал. Значи, сите хемиски и термодинамички показатели укажуваат на лесна корозивност на овие метали, но поради нивното самопасивирачко својство тие претставуваат најизразени корозивно отпорни метали. Најмасовно користениот конструкциски метал железото (челикот) не може да се пасивира спонтано. Меѓутоа, ако се легира со доволно количество самопасивирачки метал, најчесто хром, и челикот станува самопасивирачки и силно отпорен на корозија. Групата челици легирана со хром и

други слични легирачки елементи се нарекува **корозивно отпорни челици** или **легирани не'рѓосувачки челици** (англ. *stainless steels*).

За пасивирање на металите кои немаат самопасивирачко својство е потребно посилено оксидирачко средство, т.е. пасиватор. Постојат два пристапа за **принудно пасивирање** на металите:

- 1) **хемиско пасивирање**, во кое како оксидирачко средство најчесто се користи концентрирана азотна киселина и
- 2) **електрохемиско пасивирање**, со помош на анодна поларизација на металот што се пасивира.

Во натамошниот текст подетално ќе ги разгледаме двата начина на принудно пасивирање.

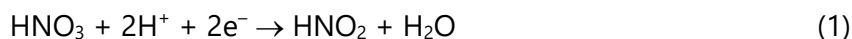
### 5.2 Хемиско пасивирање

Пасивацијата на железото со азотна киселина била експериментално изведена уште кон крајот на XVIII век од страна на шкотскиот хемичар Џејмс Кир, иако не била уочена големата практична важност на овој експеримент. Тој само забележал дека во силно концентрирана азотна киселина железото не кородира, а кога растворот значително го разблажил железото интензивно кородирало. Педесеттина години подоцна швајцарскиот хемичар Фридрих Шенбејн дополнително го специфицирал експериментот. Имено, едно парче железо го потопил во разблажена киселина, при што тоа се растворало произведувајќи гасен водород, исто како што забележал и Кир. Меѓутоа, кога железото претходно го потопил во силно концентрирана азотна киселина па потоа во разблажена, не забележал значително растворање на железото, ниту, пак, издвојување водородни меури. И во овој случај не била уочена пасивацијата на железото. Меѓутоа, научно и практично објаснување на овој експеримент дал британскиот електрохемичар Мајкл Фарадеј. Тој поставил хипотеза дека „оксидната кожа“ создадена од силна киселина може да предизвика пасивна состојба на металот и да го спречи неговото растворање во разблажена азотна киселина. Оксидната кожа, всушност, бил пасивниот филм што се создал врз металната површина, која го штити од негова натамошна корозија.

При пасивирање на металите во азотна киселина металот, всушност, се пасивира не под дејство на азотната, тука на азотестата киселина. Таа се



создава во доволно количество на почетокот, при брза реакција на железото со азотната киселина, при што доаѓа до редукција на  $\text{HNO}_3$ :



Како расте количеството создадена азотеста киселина, расте анодната струја и при достигнување критична вредност на струјата  $I_{\text{крит.}}$ , настанува пасивирање. Ако во растворот од концентрирана азотна киселина додадеме уреа, пасивноста престанува поради хемиско разлагање на азотестата киселина според реакцијата:



Меѓутоа, оваа реакција се одвива со помала брзина отколку создавањето уреа по реакцијата 1, поради што по одредено време азотестата киселина се добива во доволно количество, за да настане повторна пасивација. Сличен ефект се постигнува со додавање водороден пероксид во растворот со концентрирана азотна киселина, поради оксидација на  $\text{HNO}_2$  до  $\text{HNO}_3$ .

Покрај азотната киселина, најчесто користени оксидирачки средства за хемиско пасивирање на металите се хромната и лимонската киселина.

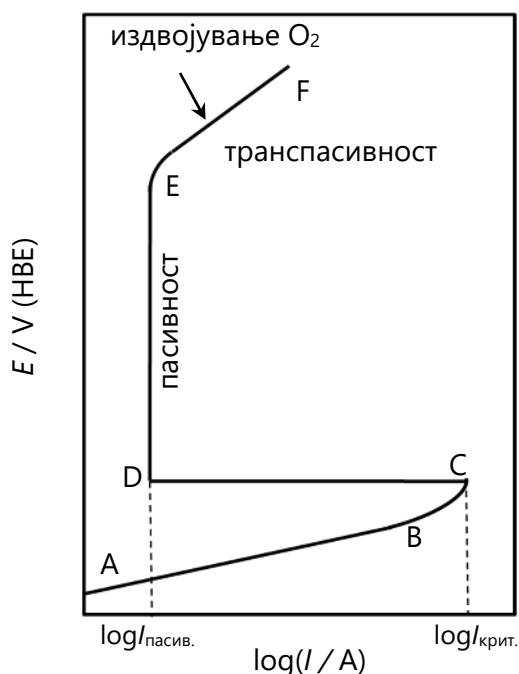
Ако парче железо се потопи неколку минути во разблажен хроматен раствор, тоа останува пасивно и кога ќе се потопи во азотна киселина, без потреба од чекање на почетниот период за создавање азотеста киселина. Имено, железото е веќе пасивирано и не е потребна азотеста киселина за постигнување на критичната струја на пасивирање. Азотестата киселина е потребна во помало количество, за да се одржува веќе присутниот пасивен филм.

### 5.3 Електрохемиско пасивирање

Електрохемиското пасивирање најчесто се изведува во 0,5 М сулфурна киселина, при што металот што го пасивираме, на пример, железото, анодно се поларизира.

На слика 5-1 е даден поларизациски дијаграм на промена на струјата од потенцијалот при анодно поларизирање на железото.

На дијаграмот јасно се разликуваат неколку подрачја, карактеристични за различни чекори при настанување на пасивирањето.



Слика 5-1 Дијаграм на анодно поларизирање на Fe при пасивација

Во подрачјето од точка А до точка В се одвива **анодно растворање** на железото до  $Fe^{2+}$ , во согласност со Фарадеевиот закон<sup>9</sup>.

Во подрачјето од точка В до точка С, како што струјата расте, на површината на електродата се формира делумно **изолирачки слој** (филм) од  $FeSO_4$ . Овој филм полаку се отстранува со конвекција и условува појава на критична струја  $I_{крит.}$ .

Во подрачјето од точка С до точка D настанува **пасивирање** и како резултат на тоа доаѓа до нагло опаѓање на струјата (брзината на корозијата) за  $10^5$  до  $10^6$  пати, до вредност на пасивирачката струја  $I_{пасив.}$ . Имено, по достигнување на критичната вредност на струјата  $I_{крит}$  изолирачкиот

<sup>9</sup> Фарадеевиот закон гласи: „Количеството издвоена материја ( $m$ ) е пропорционално на количеството пропуштена струја  $I$  и на електрохемискиот еквивалент на реактантот,  $q$ , а се прикажува со изразот:  $m = I \cdot t \cdot q$ .

филм од  $\text{FeSO}_4$  се раствора, а наместо него се формира друг потенок и покомпактен филм со многу поизразени заштитни својства.

Подрачјето од точка D до точка E е **пасивно подрачје**, во кое металот е заштитен од корозија. Пасивирачката струја е многу мала (околу  $7\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) и не се менува со промена на потенцијалот, а самата претставува брзина на процесот на растворање на железото низ порите на пасивниот филм до  $\text{Fe}^{3+}$ .

Подрачјето од точка E до точка F е наречено **транспасивно подрачје**. Тоа започнува при вредност на потенцијалот од 1,2 V (точка E), што претставува потенцијал на електрохемиското развивање гасен кислород врз железната електрода. Со започнување на оваа електродна реакција доаѓа и до пораст на струјата, но оваа струја претставува брзина на издвојување гасен кислород. Покрај кислородната реакција, можна е и оксидација на железото до  $\text{Fe}^{3+}$ .

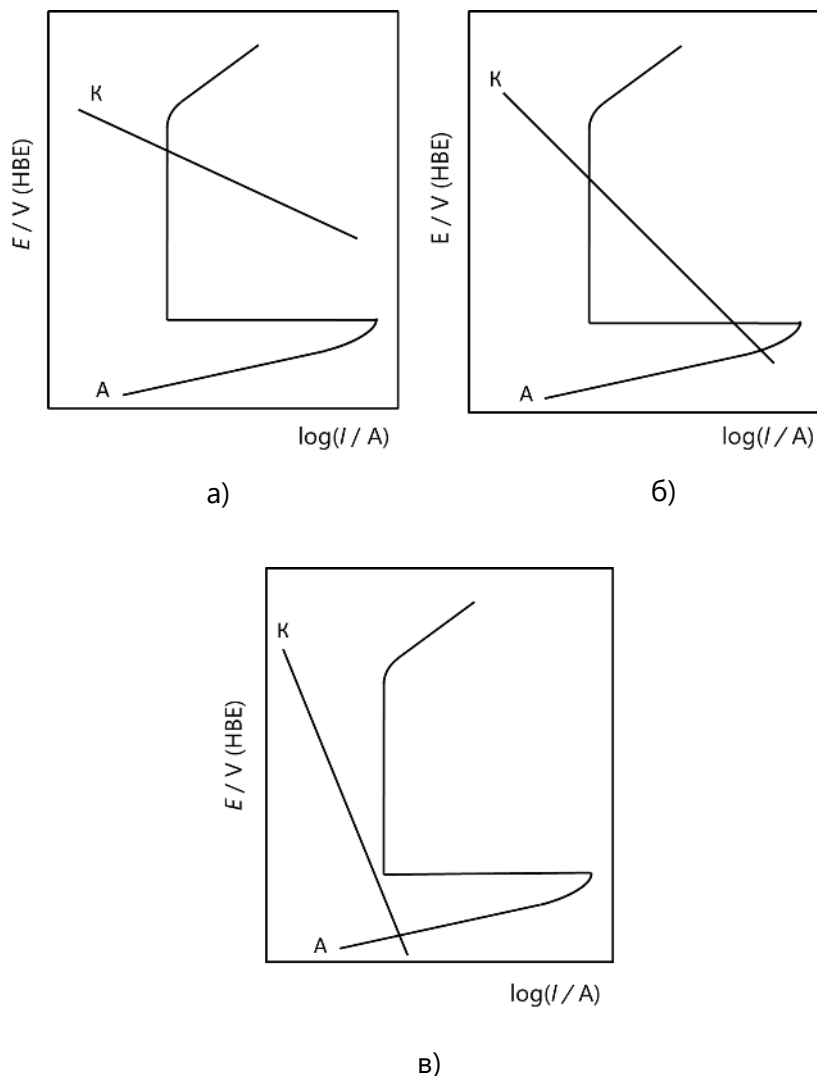
Поларизациската крива што ја разгледавме ја опишува анодната реакција во корозивната ќелија за метал што се пасивира. Таа е пандан на Тафеловата анодна права во Евансовите дијаграми (види погл. 4.3). Ако на дијаграмот на слика 5-1 ја внесеме катодната Тафелова права за катодната реакција, ќе добиеме Евансов дијаграм за пасивиран метал. Зависно од тоа во кој дел Тафеловата права K ја сече анодната крива A, разликуваме три типа дијаграми за пасивиран метал, односно три типа пасивација (слика 5-2):

- стабилна,
- нестабилна и
- неостварлива.

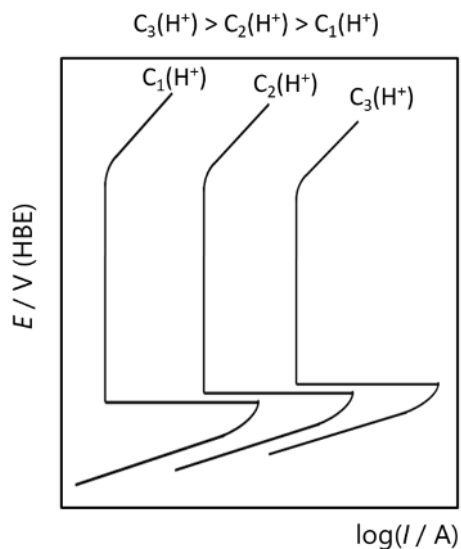
Ако катодната права ја сече анодната крива во пасивното подрачје, станува збор за стабилна пасивација (сл. 5-2a). Ако ја сече и во пасивното и во активното подрачје, станува збор за нестабилна пасивација (сл. 5-2б), а ако ја сече во активното подрачје, металот не може да се пасивира (сл. 5-2в).

Во деаерирани раствори (без присуство на  $\text{O}_2$ ), катодната реакција во корозивната ќелија е развивање водород (редукција на вода). За брзината на одвивање на оваа реакција е важна концентрацијата на водо-

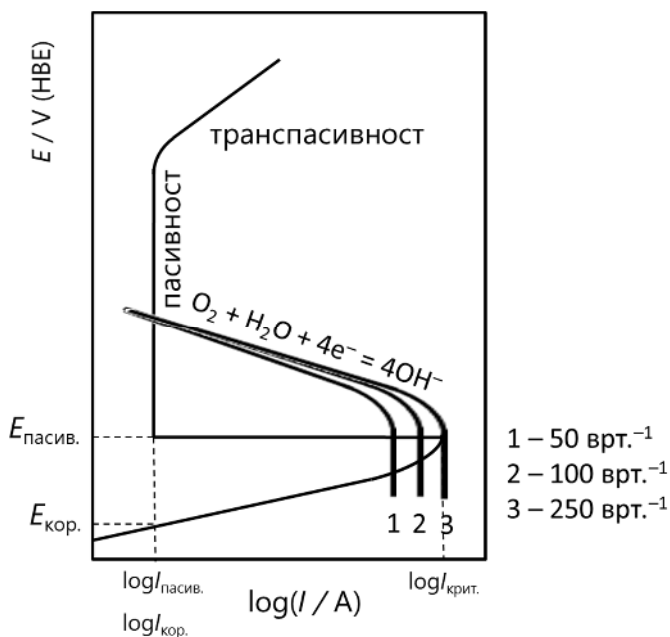
родните јони во растворот, односно киселоста. На слика 5-3 е прикажано влијанието на концентрацијата на киселината врз поларизациските криви на металите што се пасивираат. Со зголемување на концентрацијата на водородните јони се зголемува густината на критичната анодна струја и се намалува опсегот на пасивниот потенцијал. Поголемувањето на агресивноста при повисока киселост, исто така, ја зголемува густината на струјата и брзината на корозија при сите потенцијали.



**Слика 5-2** Евансови дијаграми за различни видови пасивација: а) стабилна, б) нестабилна и в) неостварлива – активно растворање на металот



**Слика 5-3** Влијание на концентрацијата на киселината врз поларизациските карактеристики на пасивирани метални



**Слика 5-4** Влијание на бразината на растворот врз поларизациските карактеристики на пасивирани метални во деаерирани раствори, природни води или раствори со висока рН вредност

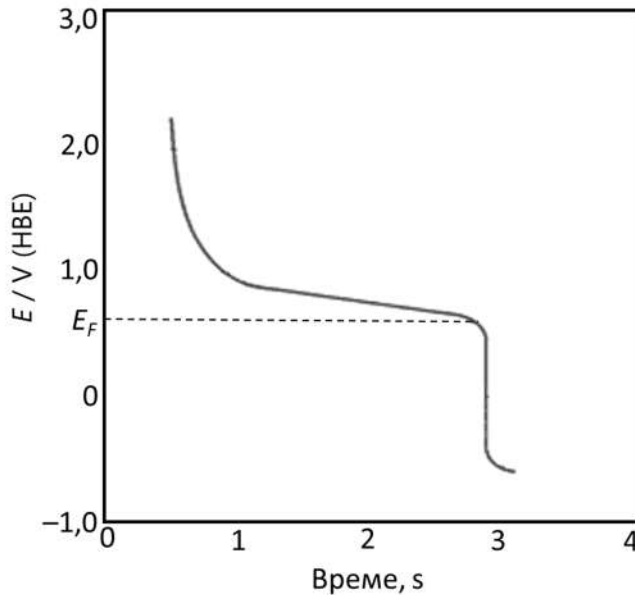
Во аерирани раствори, природни води или во раствори со висока  $pH$  вредност концентрацијата на водородните јони е премногу ниска за одвивање на реакцијата на развивање водород и да ја контролира брзината на корозија. Во вакви случаи врз катодата се одвива редукација на кислород и брзината на корозија е контролирана со брзината на одвивање на оваа катодна реакција. Притоа, брзината на растворот е главен фактор кој го контролира корозивниот потенцијал и брзината на корозија на металот. Зголемувањето на брзината на растворот ја зголемува граничната дифузијска струја и тежнее да ја достигне вредноста на критичната анодна струја  $I_{\text{крит.}}$  (слика 5-4). Во моментот кога граничната дифузијска струја ќе ја достигне вредноста на  $I_{\text{крит.}}$ , корозивниот потенцијал се зголемува до вредноста на пасивирачкиот потенцијал, а брзината на корозија се намалува до вредноста на пасивирачката струја  $I_{\text{пасив.}}$

Значи, зголемувањето на граничната дифузијска струја на реакцијата на редукација на кислород, предизвикува зголемување на потенцијалот на создавање на пасивниот филм. При овој потенцијал, како резултат на создавање пасивен филм, брзината на корозија се намалува од вредноста на критичната анодна струја, до вредноста на струјата на пасивација. Кога катодната гранична струја е поголема од критичната анодна струја, брзината на растворот не влијае ниту врз корозивниот потенцијал, ниту врз корозивната струја во подрачјето на пасивација. Ова го дефинира критериумот за пасивација: **пасивниот филм врз металот е стабилен само кога катодната струја или граничната дифузијска струја на реакцијата на редукација на кислородот е поголема од анодната критична струја**. Една од целите на корозивната наука и корозивното инженерство е да се определи составот на металот (легурата) при кој најлесно се пасивизира. Таквиот метал (легура) треба да поседува многу негативен потенцијал на пасивација и многу мала критична анодна струја.

### 5.4 Фладе потенцијал

Кога ќе се отстрани применетиот потенцијал при електрохемиско пасивирање, пасивноста се распаѓа за кратко време на начин прикажан на слика 5-5. Потенцијалот прво брзо се менува до вредност сè уште позитивна во однос на водородната нула, а потоа бавно опаѓа за неколку секунди до неколку минути. На крај, многу брзо го постигнува нормалниот потенцијал на активното железо. Потенцијалот непосредно пред

брзото достигнување на потенцијалот на активното железо го открил Фладе, кој покажал дека тој е попозитивен колку е поголема киселоста на растворот во кој се пасивира металот. Овој карактеристичен потенцијал,  $E_F$ , подоцна бил наречен **Фладе потенцијал**. Фладе потенцијалот е термодинамичка големина, која ја опишува промената на слободната Гибсова енергија на металот непосредно пред премин од пасивна во активна состојба.



**Слика 5-5** Промена на потенцијалот на пасивноста на железото со времето, по прекинување на течење на струјата – постигнување на Фладе потенцијал

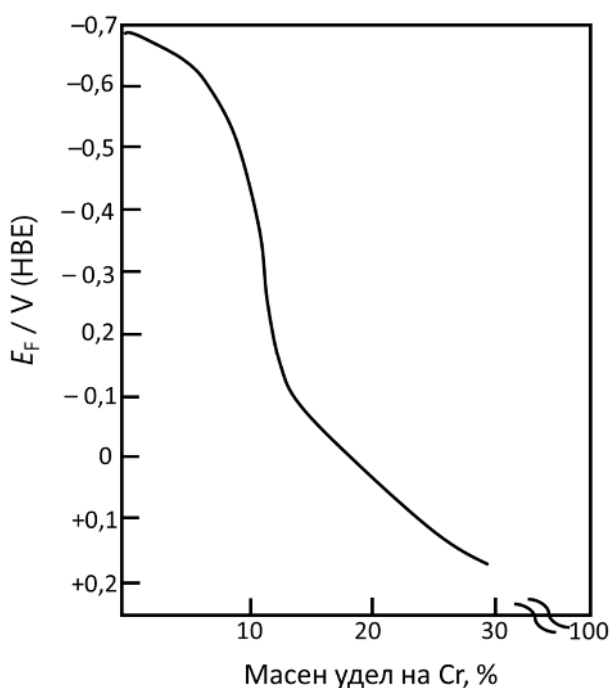
Фладе потенцијалот го покажува термодинамичкиот афинитетот на металите кон пасивација. Тој е линеарна функција од  $pH$  вредноста на растворот во кој се врши пасивирањето. За железото, тој се изразува со равенството:

$$E_F = -0,63 - 0,059 \cdot pH \quad (5.1)$$

При  $pH = 0$ , Фладе потенцијалот има вредност  $-0,63 V$  и се нарекува стандарден Фладе потенцијал  $E_F^0$ . Така, општата равенка на зависност на Фладе потенцијалот од  $pH$  вредноста, за кој било метал, има облик:

$$E_F = E_F^0 - 0,059 \cdot pH \quad (5.2)$$

Слично како и кај стандардните електродни потенцијали, вредноста на стандардниот Фладе потенцијал претставува мерка за термодинамичка стабилност за формиранiot пасивен филм врз некој метал. Колку неговата вредност е попозитивна, толку пасивниот филм е постабилен и обратно. Кај хромот стандардниот Фладе потенцијал изнесува 0,2 V, што укажува на формирање стабилен пасивен филм. Оваа вредност за никелот изнесува -0,2 V, што значи дека пасивниот филм во однос на хромот е понестабилен, но доста постабилен во однос на железото. При легирање на железото со хром (хромирани челици), како расте уделот на хромот, стандардниот Фладе потенцијал се позитивира, а пасивниот филм се стабилизира (слика 5-6). При содржина на хром од 25 %, стандардниот Фладе потенцијал достигнува вредност од +0,1 V.



**Слика 5-6** Промена на Фладе потенцијалот на легирани хромни челици со пораст на содржината на хром

Процесот на пасивација има електрохемиската природа, поради што анодната поларизација доведува до формирање заштитен пасивен филм



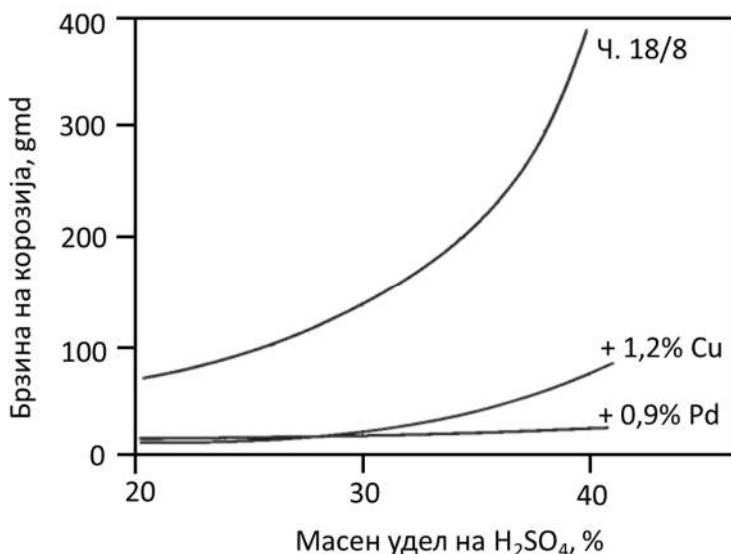
врс металната површина. Потребната анодна поларизација за формирање пасивен филм може да се постигне со:

- анодно поларизирање со примена на надворешен извор на енергија,
- со зголемување на катодната површина и
- зголемување на брзината на катодната реакција.

Создавањето пасивен филм со **анодна поларизација со надворешна струја во сулфурна киселина** веќе беше разгледано во погл. 5.3.

Пасивирање со **зголемување на катодната површина** се постигнува најчесто кај високојаглеродните челици. Тие многу полесно се пасивираат во азотна киселина отколку чистото железо. Ова е последица на тоа што поради поголемото количество јаглерод се формираат повеќе цементитни области на металната површина. Во погл. 3.5 видовме дека цементитот ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) се однесува како многу добра локална катода, врз која катодната реакција (редукција на кислород или развивање водород) се одвива многу брзо, со минимален пренапон. Значи, кај високојаглеродните челици, во вкупната метална површина е зголемен уделот на катодната површина, што овозможува нивно стабилно пасивирање. Ваквите челици се користат за изработка на садови (цистерни, танкови и буриња) за складирање и транспортирање смеса од азотна и сулфурна киселина.

Не'рѓосувачките челици кои можат да ја изгубат пасивноста во разредена сулфурна киселина може да го стабилизираат пасивниот филм, а со тоа да ја задржат својата корозивна отпорност, ако се легираат со мали количества на благородни метали со низок пренапон на катодната реакција (развивање водород или редукција на кислород), како што се Pd, Pt или Cu. Поради нискиот пренапон, со легирањето се постигнува значително **забрзување на катодната реакција**. Зголемувањето на корозивната отпорност, односно намалувањето на брзината на корозија со додавање благородни метали (Cu и Pd) во челик 18/8, е прикажано на слика 5-7. Друг пример за подобрување на корозивната отпорност со забрзување на катодната реакција е титанот. Тој кородира интензивно во 10 % зовриена хлороводородна киселина (HCl). Меѓутоа, со додавање на само 0,1 % на паладиум или платина лесно се пасивира и брзината на корозија е значително намалена.



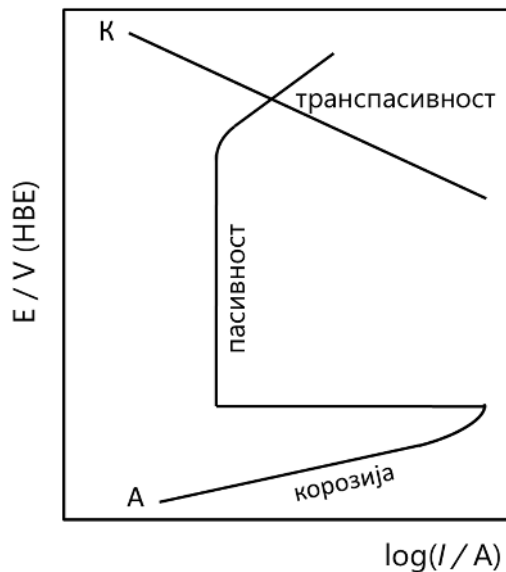
**Слика 5-7** Промена на брзината на корозија<sup>10</sup> со промена на концентрацијата на сулфурна киселина за чист челик 18/8 и истиот легиран со 1,2 % бакар и 0,9 % паладиум

Со доведување доволно голема анодна струја, поголема од критичната струја на пасивирање, значително може да се подобри корозивната отпорност на металите или легурите. Имено, потенцијалот навлегува во подрачјето на пасивирање, а брзината на корозија е еднаква на струјата на пасивирање, која има многу мала вредност. Овој процес се нарекува **анодна заштита**. За разлика од катодната заштита која може да се примени на сите метали, анодната заштита се применува само кај метали што може да се пасивираат.

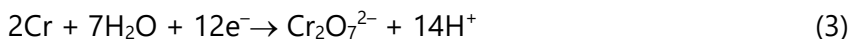
На слика 5-2 беа прикажани Евансови дијаграми за метали кои се пасивираат и видовме три случаи кога катодната права ја сече анодната крива во различни подрачја: во активниот дел на кородирање, во

<sup>10</sup> Брзината на корозија во светската периодика најчесто се изразува во единици: gmd и mm·y<sup>-1</sup>. Првата, **gmd**, е англиска кратенка од грами на создадениот корозивен продукт по метар квадратен површина на металот врз кој се создава, за еден ден (англ. *gram per m<sup>2</sup> daily*). Втората, **mm·y<sup>-1</sup>** е англиска кратенка од дебелината на корозивниот продукт изразен во милиметри, кој се создава за една година (англ. *millimeter per year*). За полесно разбирање може да ја запишеме како **mm·год.<sup>-1</sup>**.

пасивниот дел и во двата дела на кородирање и пасивација. Меѓутоа, има случаи кога катодната права може да ја сече анодната крива во подрачјето на транспасивност (слика 5-8). На пример, кај хромираните не'рѓосувачки челици, брзината на корозија е значително поголема во однос на онаа при понегативни потенцијали во пасивниот регион. Како корозивни продукти се јавуваат  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Ова се јавува не само кај хромираните не'рѓосувачки челици, туку и кај хромот. Потенцијалот на реакцијата на анодно растворање на хромот до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ :



**Слика 5-8** Евансов дијаграм каде што катодната и анодната поларизациска крива се сечат во транспасивното подрачје



изнесува 0,3 V и е понегативен во однос на реакцијата на развивање кислород (1,23 V). Поради тоа, во транспасивното подрачје ќе се одвива анодно растворање на хромот. Кај железо вронето во сулфурна киселина нема забележлива корозија во транспасивното подрачје (примарна реакција е развивање гасен кислород), но значителна корозија се јавува во алкални раствори, во кои се формира ферат,  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Транспасивноста е причина за значителен пораст на брзината на корозија на челикот 18/8 во зовриена концентрирана азотна киселина, во која се акумулираат корозивни продукти, особено  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , и го поместуваат корозивниот потенцијал во транспасивното подрачје.

## 5.5 Однос Пилинг-Бедворт

За процена на заштитните својства на некој корозивен продукт (најчесто оксид или хидроксид) се користи т.н. **однос Пилинг-Бедворт** (англ. *Pilling-Bedworth ratio*). Овој однос покажува дали волуменот на корозивниот продукт е поголем или помал од волуменот на металот од кој се формирал. Тој се изразува со следното равенство:

$$R_{PB} = \frac{V_{\text{оксид}}}{n \cdot V_{\text{метал}}} = \frac{M_{\text{оксид}} \cdot \rho_{\text{метал}}}{n \cdot A_{\text{метал}} \cdot \rho_{\text{оксид}}} \quad (5.3)$$

каде што  $V$  е моларен волумен на оксидот и металот соодветно,  $M$  е молекулска маса на оксидот,  $A$  е атомска маса на металот,  $\rho$  е густина на оксидот и металот соодветно, а  $n$  е број на атоми на металот во молекулата на формиранит оксид. На пример, кај железните оксиди  $n$  може да има различна вредност. Кај виститот (FeO),  $n = 1$ , кај магнетитот (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),  $n = 3$ , а кај хематитот (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),  $n = 2$ .

**Табела 5-1** Вредности на односот Пилинг-Бедворт за оксиди на различни метали

Метал	Оксид	$R_{PB}$	Метал	Оксид	$R_{PB}$
Калиум	K <sub>2</sub> O	0,47	Никел	NiO	1,65
Натриум	N <sub>2</sub> O	0,54	Железо	FeO	1,70
Литиум	Li <sub>2</sub> O	0,57	Титан	TiO <sub>2</sub>	1,73
Стронциум	SrO	0,61	Кобалт	CoO	1,90
Калциум	CaO	0,64	Железо	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,90
Бариум	BaO	0,67	Хром	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00
Магнезиум	MgO	0,81	Железо	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14
Алуминиум	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28	Силициум	SiO <sub>2</sub>	2,15
Олово	PbO	1,28	Тантал	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,47
Платина	PtO	1,56	Ниобиум	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,69
Циркониум	ZrO <sub>2</sub>	1,56	Ванадиум	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,25
Цинк	ZnO	1,58	Волфрам	WO <sub>3</sub>	3,3
Хафниум	HfO <sub>2</sub>	1,62			

## Перица Пауновиќ *Корозија и заштита на металите*

Во табела 5-1 се наведени вредности на односот Пилинг-Бедворт за оксиди на различни метали. Корозивната пракса покажала дека заштитните својства на металните оксиди може да бидат поделени во три групи:

- $R_{PB} < 1$ : слојот со оксидниот филм е премногу тенок, кршлив и не дава заштитен ефект (на пример, магнезиум оксид);
- $1 < R_{PB} < 2$ : оксидниот филм се пасивизира и обезбедува заштитен ефект од понатамошна оксидација на површината (на пример, оксиди на алуминиум, титан, хромирани челици) и
- $R_{PB} > 2$ : оксидниот филм се откинува и не дава заштитен ефект (на пример, хематит).

На слика 5-9 се прикажани модели на оксидните филмови на различните групи метални оксиди во согласност со односот Пилинг-Бедворт. Првата група на тенки и крти филмови ги опфаќа оксидите на металите во табела 5-1, од калиум до магнезиум. Во втората група, најпожелната, се опфатени оксидите на металите од алуминиум до хром. Во последната група на кршливи и непожелни оксиди се оние од хематитот ( $Fe_2O_3$ ) до волфрамот. Сепак, постојат исклучоци во дадените низи во табела 5-2. На пример, кај волфрамот односот Пилинг-Бедворт е 3,3, се очекува оксидниот филм од  $WO_3$  да нема заштитни својства. Меѓутоа, тој покажува добри заштитни карактеристики и стабилност, освен при високи температури (над  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), при што испарува.



**Слика 5-9** Шематски приказ на зависноста на оксидната структура од односот Пилинг-Бедворт

Многу од исклучоците може да се припишат на механизмот на раст на оксидот: кислородот дифундира низ оксидниот слој до металната површина. Но, во реалноста, најчесто металниот јон е тој што дифундира до границата оксид-воздух. На пример, ако филмот се формира на границата метал-оксид со дифузија на оксидните јони, тогаш може да се развијат напрегања на притисок, поради ограничениот простор што треба да го заземе оксидот. Од друга страна, филмот што се формира на границата оксид-воздух со дифузија на металните јони нанадвор не е ограни-

чен да го заземе волуменот на металот што бил оксидиран. Во овие услови се очекува филмот да има заштитни карактеристики. Покрај односот Пилинг-Бедворт заштитни својства на оксидниот филм се добиваат при добра адхеренција (прилепување) на оксидот врз металната подлога, нискиот напон на пареите и високата температура на топење на оксидот, неговиот бавен раст и високата термодинамичка стабилност.

### 5.6 Теории за пасивирање

За објаснување на појавата на пасивација на металите се предложени повеќе теории, од кои некои и се во противречност една со друга. Во понатамошниот текст ќе бидат разгледани најрелевантните четири теории: оксидна, адсорпциона, кинетичка и теорија на електронска конфигурација.

#### 5.6.1 Оксидна теорија

Ова е најстарата теорија и може да се каже дека претставува најсериозен обид да се вникне во појавата на пасивација. Според неа, причината за пасивност на металите се крие во **образувањето многу тенок оксиден слој врз металната површина**, кој понатаму се однесува заштитно, т.е. спречува контакт помеѓу металот и корозивните агенси од околината (кислород и влага). Заштитен оксиден слој може да се образува на неколку начини: 1) при заемно дејство на металот со кислородот од воздухот, 2) со анодно поларизирање на металот и 3) со заемно дејство со кислородот од силно оксидирачко средство, како што е, на пример, концентрирана азотна киселина. За заштитната улога на оксидниот слој може да се посочат следните фактори: 1) целосно изолирање на металната површина од корозивната средина; 2) забавување на катодната реакција со покривање на катодните делови врз металната површина, а тоа предизвикува соодветно забавување и на анодната реакција, т.е. кородирање на металот и 3) забавување на анодната реакција, т.е. намалување на активноста на анодните површини и фаворизирање на процесот на пасивирање.

#### 5.6.2 Адсорпциона теорија

Адсорпционата теорија дава подлабоко толкување и објаснување на основните причини за настанување на процесот на пасивација. Според неа, основните процеси што придонесуваат за пасивирање не се должат

на формирање заштитни оксидни филмови колку тие и да се тенки, туку на **образување мономолекуларен атсорпционен слој од кислород врз металната површина** и тоа претежно на оние места каде што започнува растворањето (корозијата). Ваквиот слој ги истиснува молекулите на вода од металната површина и спречува хидратација на металните јони, а со тоа ја забавува, односно целосно ја блокира анодната реакција на растворање. Атсорпциската врска на слојот со металот е многу силна, блиска на јачината на хемиска врска (хемисорпција). Оваа теорија најдобро го објаснува процесот на пасивација од сите останати.

### 5.6.3 Кинетичка теорија

Според оваа теорија, пасивирањето се должи на способноста на кислородот од оксидирачкото средство да **образува цврст раствор со металот**, кој го отежнува преминот на јони во електролитот. Недостаток на оваа теорија е што не може да го објасни депасивирачкото дејство на халогените јони, пред сè,  $\text{Cl}^-$ .

### 5.6.4 Теорија на електронска конфигурација

Во согласност со оваа теорија, **афинитетот на металите кон пасивирање зависи** од електронската конфигурација, т.е. **од непополнетите внатрешни електронски нивоа на атомот**, пред сè, d-нивото. Според тоа, пасивните метали припаѓаат на преодната група на Периодниот систем, како, на пример Cr, Ti, Mo, W и др. Тие имаат нецелосно пополнета d-орбитала и имаат тенденција да примаат електрони. Пасивната состојба одговара на онаа со непополнети d-орбитали, додека активната состојба (корозија) на онаа со пополнети d-орбитали. Атсорбирањето на кислород (оксиданс) води кон одземање електрони од металот и се создаваат услови на непополнети d-орбитали, т.е. пасивна состојба. При атсорбирање водород металот прима електрони и се пополнува d-орбиталата, со што се создаваат услови за активно растворање на металот (корозија).

## 5.7 Депасивирање

Халогените јони, пред сè, хлоридните ( $\text{Cl}^-$ ), негативно влијаат врз пасивноста на металите, т.е. го спречуваат пасивирањето или, пак, ако е создадено, го прекинуваат. Прекинувањето на пасивноста се нарекува **депасивирање**.

**Според оксидната теорија**, депасивирањето се должи на тоа што хлоридните јони лесно навлегуваат низ порите или дефектите на оксидниот филм, а, исто така, тие колоидно го диспергираат оксидниот филм со што се зголемува неговата пропустливост.

**Според адсорпционата теорија**, кога хлоридните јони ќе се адсорбираат врз металната површина тие го фаворизираат хидратирањето на металните јони, а со тоа се олеснува нивното преминување во раствор (корзија). Ова дејство може да биде толку изразено што може целосно да се спречи пасивирање на железото, хромот и не'рѓосувачките челици во раствори со доволно количество хлоридни јони. За разлика од нив, ефектот на хлоридните јони врз Ti, Mo, W и Zr е многу мал и тие може да останат во пасивна состојба и при повисоки концентрации на Cl<sup>-</sup> во растворот.

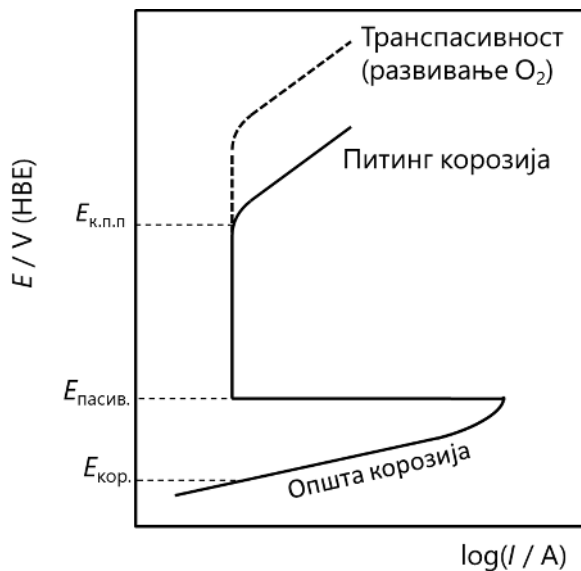
Губењето на пасивноста под влијание на хлоридните јони се јавува локално, на одредени места на металната површина. Тоа се места кај кои има мала промена во структурата или дебелината на пасивниот филм. Притоа, се формираат многу мали аноди опкружени со големи катодни површини од пасивираниот метал, со голема разлика во потенцијалите. Таа може да изнесува повеќе од 0,5 V. Формираната ќелија со огромна катодна и многу мала анодна површина се нарекува **пасивно-активна корозивна ќелија**. Високите струи на анодата предизвикуваат висок степен на пенетрација на металот во длабочина на анодната површина. Металната површина веднаш околу анодата останува катодно заштитена (не кородира). Напредувањето на дупчето во длабочина се нарекува **питинг или дупчеста корозија**. Колку е поголема струјата во формираното дупче и катодната заштита околу него, толку е помала веројатноста дека може да се формира друго дупче во негова близина. Поради можноста за формирање пасивно-активни ќелии питинг корозијата е многу почеста кај пасивните отколку кај непасивните метали.

Хлоридните и халогените јони, воопшто, имаат помало влијание врз анодното однесување на титанот, танталот, молибденот, волфрамот и циркониумот. Тие може да останат пасивни во средини со повисока концентрација на Cl<sup>-</sup>, за разлика од однесувањето на железото, хромот и хромираните челици, кои ја губат пасивноста при повишена концентрација на Cl<sup>-</sup>. Ова се објаснува со формирање нерастворливи заштитни Ti, Ta, Mo, W и Zr базни хлоридни филмови. Сепак, вистинската причина



е најверојатно поврзана со високиот афинитет на овие метали кон кислородот, при што хлоридните јони не можат да го поместат кислородот од пасивниот филм.

Афинитетот на некој метал кон питинг корозија е одреден со т.н. **критичен питинг потенцијал**. Да ја разгледаме поларизациската крива на метал што пасивира, на слика 5-10. Во отсуство на хлоридни јони, металот ја задржува својата пасивност до потенцијалот на транспасивноста, кога започнува реакцијата на развивање гасен кислород (дел од кривата со испрекинати линии). Меѓутоа, во присуство на хлоридни јони пасивниот филм претрпува локален напад, т.е. нарушување на неговата структура, компактноста или хомогеноста. Потоа, при строго дефиниран потенцијал се формира дупче, кое зависно од неговата површина напредува помалку или повеќе во длабочина на металот. Овој потенцијал при кој настанува формирање на дупчето е наречен критичен питинг потенцијал,  $E_{к.п.п.}$ . Ширењето на дупчето во длабочина се одвива многу брзо, што се манифестира со нагло зголемување на струјата, при потенцијали веднаш над критичниот питинг потенцијал, како што е прикажано на дијаграмот.



**Слика 5-10** Анодна поларизациска крива на пасивирање на метал кој трпи питинг корозија

Критичниот питинг потенцијал за дупчење,  $E_{к.п.п.}$ , е карактеристично својство за даден метал или легура, иако неговата вредност претставува функција од концентрацијата на хлоридните јони. При одредена концентрација на хлоридни јони колку е попозитивен критичниот питинг потенцијал, толку е поотпорен металот или легурата кон питинг корозија. Во табела 5-2 се наведени критичните питинг потенцијали за различни метали и легури во 0,1 М NaCl. Металите се подредени така што нивната отпорност кон питинг корозијата расте од горе надолу.

**Табела 5-2** Критичен питинг потенцијал (НВЕ) за различни метали и легури

Метал/легура	$E_{к.п.п.} / V$
Цинк	-0,776
Алуминиум	-0,456
Алуминиумова легура 5656 (Al- 5Mg)	-0,436
Железо	-0,166
Челик М-50 (Fe- 4Cr 5Mo 1 V)	-0,014
Бакар	0,204
Молибден	0,299
Никел	0,324
Хром	0,369
Циркониум	0,464
Не'рѓосувачки челик 304	0,544
Не'рѓосувачки челик 316	0,744
Титан	1,244

Сепак, карактеристичниот питинг потенцијал не е единствениот параметар при процена на отпорноста на металите кон питинг корозија. Други важни параметри се густината на формираните дупчиња (број по единица површина) и нивната брзина на ширење. Со ова може да се одреди длабочината на дупчињата и долготрајноста на металната структура.

# Поглавје 6

## Поделба на корозијата

---

### Содржина:

- 6.1** Поделба според дејство на околината
- 6.2** Поделба според обликот на корозивниот напад
- 6.3** Поделба според причината за настанување
- 6.4** Поделба според видот на корозивниот агенс
- 6.5** Поделба според средината во која се одвива

За полесно изучување на различните корозивни процеси, како и за полесно справување со проблемите што корозијата ги носи, потребно е тие да се систематизираат и разграничат. Во ова поглавје е прикажана поделбата на корозијата од различни аспекти и какви сè видови корозија може да се појават. Поделбата е направена според четири аспекти:

- дејство на околината,
- обликот на корозивниот напад,
- причината за настанување,
- видот на корозивниот агенс (катодната реакција) и
- средината во која се одвива.

### **6.1 Поделба според дејство на околината**

Во зависност од видот на дејство на околината, корозијата може да биде електрохемиска, неелектрохемиска или, пак, може да биде предизвикана од механички напрегања. За електрохемиската природа на корозијата беше дискутирано во погл. 4, и таа претставува најчест начин на кородирање на металите. Меѓутоа, постојат случаи кога корозивниот

напад не е електрохемиски предизвикан или, пак, е предизвикан од механичките напрегања во металите, што ќе биде дискутирано во натамошниот текст.

### 6.1.1 Неелектрохемиска корозија

Од корозивните напади кои немаат електрохемиска природа, ќе разгледаме:

- микробиолошка корозија,
- корозија во течни метали (жива) и
- корозија во безводни органски супстанции.

**Микробиолошка корозија** е предизвикана од присуство и активност на микроорганизми – живи организми кои не може да се видат со човечкото око. Најчести микроорганизми предизвикувачи на корозија се микроалги, бактерии и габи. Корозијата предизвикана од микробиолошко влијание може да предизвика различни форми на локално оштетување: питинг, растворање легирни елементи (разлегирање), засилена ерозивна корозија, засилена галванска корозија, корозивно прскање под напрегање и водородна кртост. Корозијата може да се појави на места каде што не се очекува и со невообичаено големи брзини. Сите метали и легури, со исклучок на титан и челици со висока содржина на хром и никел, се подложни на микробиолошка корозија. Микробиолошката корозија се одвива во морска, свежа, дестилирана/деминерализирана вода, јаглеводородни горива, процесни хемикалии, храна, почви и отпадни води. Микробиолошката корозија може да биде предизвикана од тиобацити (бактерии кои го оксидираат сулфурот до сулфурна киселина) и други микроорганизми кои генерираат киселина, вклучувајќи ги и бактериите и габите. Најчеста и најпроучувана е микробиолошката корозија предизвикана од бактерии кои ги редуцираат сулфатите. Тие се активни во анаеробни услови (без кислород). Микроорганизмите се прилепуваат врз металната површина формирајќи биофилм, кој се состои од заедница на микроорганизми и предизвикува корозија. Кога киселите реакциони продукти од бактериското дејство се заробени на границата биофилм–метал, нивното влијание врз корозијата се интензивира. Иако железото не кородира значително во деаерирана вода, брзината на корозија во некои природни деаерирани (анаеробни) средини е невообичаено голема. Вака брзата корозија е проследена со присуство на бактерии кои ги редуцираат сулфатите. Тие се закривени, со

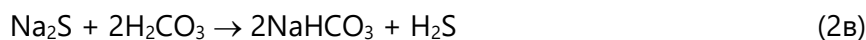
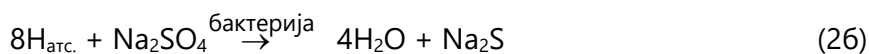
димензии околу 1 – 4  $\mu\text{m}$  и се наоѓаат во многу природни води и почви. Тие напредуваат само во анаеробни услови во подрачје на рН вредности од околу 5,5 – 8,5. Одредени видови се размножуваат во природни води и во почви што содржат сулфати, други во морска вода, а трети егзистираат во длабоки почви на температури од 60 до 80  $^{\circ}\text{C}$ . Овие бактерии лесно ги редуцираат неорганските сулфати до сулфиди во присуство на водород или органски супстанции, а металната површина има каталитичко дејство врз реакцијата. Каталитичкото дејство се манифестира со снабдување со водород, кој вообичаено се атсорбира врз металната површина и кој бактериите го користат за редукција на сулфатите. На секој еквивалент атом на водород што тие го конзумираат, еден еквивалент на  $\text{Fe}^{2+}$  влегува во растворот за да формира 'рѓа и  $\text{FeS}$ . Бактериите, според тоа, дејствуваат како деполаризатори.

Електродните реакции кои се одвиваат во формираната корозивна ќелија во присуство на бактерии што ги редуцираат, се следните:

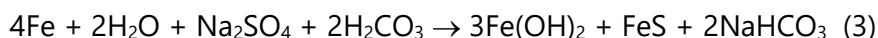
анодна реакција:



катодна реакција:



сумарна реакција:



Железниот хидроксид и железниот сулфид се образуваат во молски сооднос од 3:1. Со додавање неколку капки  $\text{HCl}$  во 'рѓата, квалитативно може да се докаже дејството на бактериите кои ги редуцираат сулфатите, како причина за корозија во вода без сулфиди. По додавањето  $\text{HCl}$ , се забележува мирис на сулфур водород ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

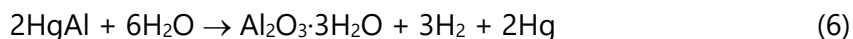
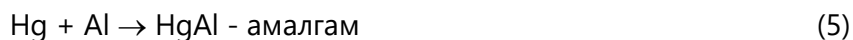
Покрај катодната реакција (2), може да се одвиваат и други катодни реакции, како, на пример, редукција на  $\text{H}_2\text{S}$ :



Сериозни оштетувања од вакви бактерии се случуваат во обвивката на нафтените бунари, подземните цевководи, валавниците што се ладат со вода и цевките во длабоки бунари за вода. Еден од начините за спречување на растот на бактериите е одржување ниска температура и ниска влажност. Меѓутоа, габите може да растат и во такви услови. Редовно чистење на објектите е добра пракса за спречување создавање биофилм и последователна корозија. За елиминирање на бактериите кои предизвикуваат корозија се користи хлорирање, но овој третман може да создаде нуспродукти кои се еколошки неприфатливи. Со аерација на водата се намалува активноста на анаеробните бактерии, бидејќи тие не можат да напредуваат во присуство на растворен  $\text{O}_2$ . Се користат и додавање на некои биоциди, но микроорганизмите се способни да станат отпорни на специфични хемикалии по долготрајна употреба. Искоренувањето на микроорганизмите може да се постигне со комбинирање на неколку хемикалии или со зголемување на концентрацијата на биоцидот.

При **контакт на металите со жива**, која е течна во нормални услови, доаѓа до услови за нивно растворање, кое најчесто има физичка природа. Притоа се одвиваат следните процеси: 1) легирање на металот со жива (амалгамирање) – амалгамска корозија, 2) навлегување на течната жива по границите на зрната на металот и 3) нарушување на пасивниот филм кај пасивирани метали. Овие процеси се најочливи кај алуминиумот.

**Амалгамска корозија** е комбинирано дејство на жива и влага врз металите (Al, Ag, или Zn). Разликата помеѓу амалгамскиот корозивен напад и едноставното амалгамирање е во тоа што процесот на корозија бара вода и се шири со мали количества жива. Реакциите се:



Амалгамската корозија не ја троши живата сè додека живата е во контакт со алуминиумот и има вода. При доволно количество влага и жива, алуминиумовата структура може да биде нападната прилично брзо. Брзината на корозивниот процес е контролирана со пренос на маса.

**Навлегувањето на течната жива по границите на зрната** на металот може да предизвика **кртост**, односно прскање на металот предизвикано од напрегањата на границите на зрната. Кртоста предизвикана од течна жива се разликува од амалгамската корозија, по тоа што во овој случај се создава брза фрактура и може да се јави кај повеќе метали и легури (Al, Ni-Cu, месинг, бакарни легури, калајни легури и некои не'рѓосувачки челици). Оваа кртост е многу поизразена во однос на другите видови кртости, како водородната кртост или корозивното прскање под напрегање (погл. 6.1.2). Штом ќе започнат пукнатините, може да се случи многу брзо субкритично пукање, дури и при мали напрегања. Пукнатините се јавуваат преференцијално, долж границите на зрната (интергрануларни), но може да се појават и во внатрешноста на зрната (трансгрануларни), како фрактури на расцепување. Течните метали се вовлекуваат во растечките пукнатини, така што врвот на пукнатината е секогаш во контакт со атоми на металот што пука.

Бидејќи алуминиумските легури се покриени со тенок, заштитен оксиден филм, нивната површина може да биде покриена со течна жива без никаква реакција, сè додека не настане **оштетување на заштитниот филм**. Оксидните филмови може да се оштетат механички (гребење или триење), хемиски или со пластична деформација. Исто така, на местата каде што настанува амалгирање заштитниот филм веќе не постои. Под тие места настанува корозија на непасивираниот алуминиум.

**Корозијата во безводни органски супстанции** има сосема различен механизам од корозијата во водени раствори на неоргански соединенија (киселини, бази или соли), кој зависи, пред сè, од природата на растворувачот. Карактеристично за органските соединенија е тоа што тие се поврзани со ковалентни врски (нема јонски врски) и поради тоа тие не дисоцираат на јони. Според тоа, органските растворувачи немаат поларен карактер како водата, немаат сопствени јони, како и не раствораат јони на други супстанции, поради што се сметаат за **неелектролити**, а корозивните реакции имаат хемиска природа. Во неспроводливите органски раствори, сепак, може да има некои оксиданти или супстанции кои можат да ги отстранат електроните од металните атоми и да ги претворат во јонска состојба. На пример, сулфурот ја менува валентноста со одземање електрон од металот. Органските соединенија со врзан сулфур за себе се претежно растворливи. Па дури и ако се нерастворливи, тие создаваат нестабилен корозивен продукт, така што процесот на ко-

розија не се запира. Во некои видови нафта има многу растворлив сулфур, кој ги напаѓа сите обоени метали и нивните легури со кои доаѓа во контакт. Сулфур водородот кој се раствора во нафтата го напаѓа и железото и обоените метали. Агресивни се и фенолите кои содржат сулфур.

### 6.1.2 Корозија предизвикана од механички напрегања

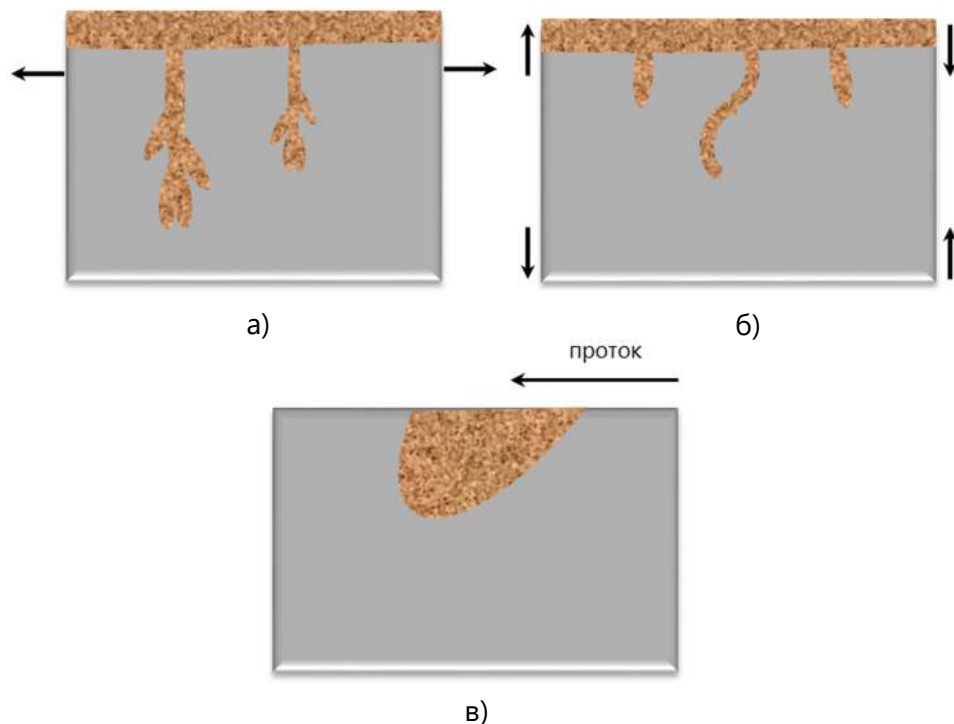
Корозијата на металите може да биде предизвикана и под влијание на **механички напрегања**. На пример, ладно обработен комерцијален челик кородира во вода со иста брзина како и жарен челик. Меѓутоа, во раствори на киселини, брзината на корозија кај ладно обработениот челик е повеќекратно поголема. Првично, овој ефект бил припишуван на заостанатото напрегање во металот кое ја зголемува тенденцијата кон корозија. Меѓутоа, енергијата произведена со ладната обработка ( $\sim 30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) е премала за да се пресмета забележлива промена на слободната енергија на системот, поради што овој концепт не е термодинамички издржан. Поинтензивната корозија е резултат на сегрегација на атоми на јаглерод или азот на местата на грешки во кристалите, предизвикани од ладната пластична деформација. Ваквите места покажуваат помал пренапон на издвојување гасен водород, споредено со цементитот или железото. Ова значи дека ваквите сегрегирани места се подобри локални катоди и од цементитот. Во помала мера придонес кон зголемената корозија имаат и: 1) зголемената површина на металот изложен на лизгање при ладна деформација, 2) зголемената површина на цементитните ламели скршени при ладна деформација и 3) преферентна ориентација на феритните зрна.

Најзначајни корозивни оштетувања под механички напрегања се:

- корозивно прскање под напрегање,
- корозивен замор и
- ерозија.

**Корозивно прскање под напрегање** настанува кога металот е истовремено изложен на напрегање на истегнување и на локален корозивен напад од околната средина. Локалните корозивни ќелии формираат тесни бразди со клинесто дно, како што е прикажано на слика 6-1а. Прскањето може да настане за време од неколку минути до неколку години, зависно од интензитетот на напрегањето.





**Слика 6-1** Шематски приказ на корозивен напад под дејство на механички напрегања: а) корозивно прскање под напрегање, б) корозивен замор и в) ерозивна корозија

Во случај кога металот е изложен на динамичко оптоварување (наизменично истегнување и притисок) во агресивна средина, по неколку циклуси на напрегањата може да настане лом. Ваквата корозија се нарекува **корозивен замор** (сл. 6-1б). При корозивен замор оштетувањето на металот е транскристално, т.е. низ внатрешноста на кристалните зрна, а не по нивните граници.

**Ерозивна корозија** (сл. 6-1в) настанува при турбулентно движење на електролитот (растворот), при што се смалува дифузиониот слој врз металната површина, со што се олеснува преминот на корозивниот агенс до металот и се отстранува корозивниот продукт. Можно е и механичко оштетување со цврсти корозивни продукти со енергичен удар на течноста врз металната површина. Ова е поизразено во присуство на гасни меурчиња или суспендирани цврсти честички (песок или сл.) и уште повеќе го потенцира механичкиот момент на ерозивната корозија.

## 6.2 Поделба според обликот на корозивниот напад

Според обликот на корозивниот напад врз металот, корозијата може да биде **општа** и **локална**. Кај **општата корозија** (сл. 6-2) имаме рамномерен корозивен напад врз целата метална површина.

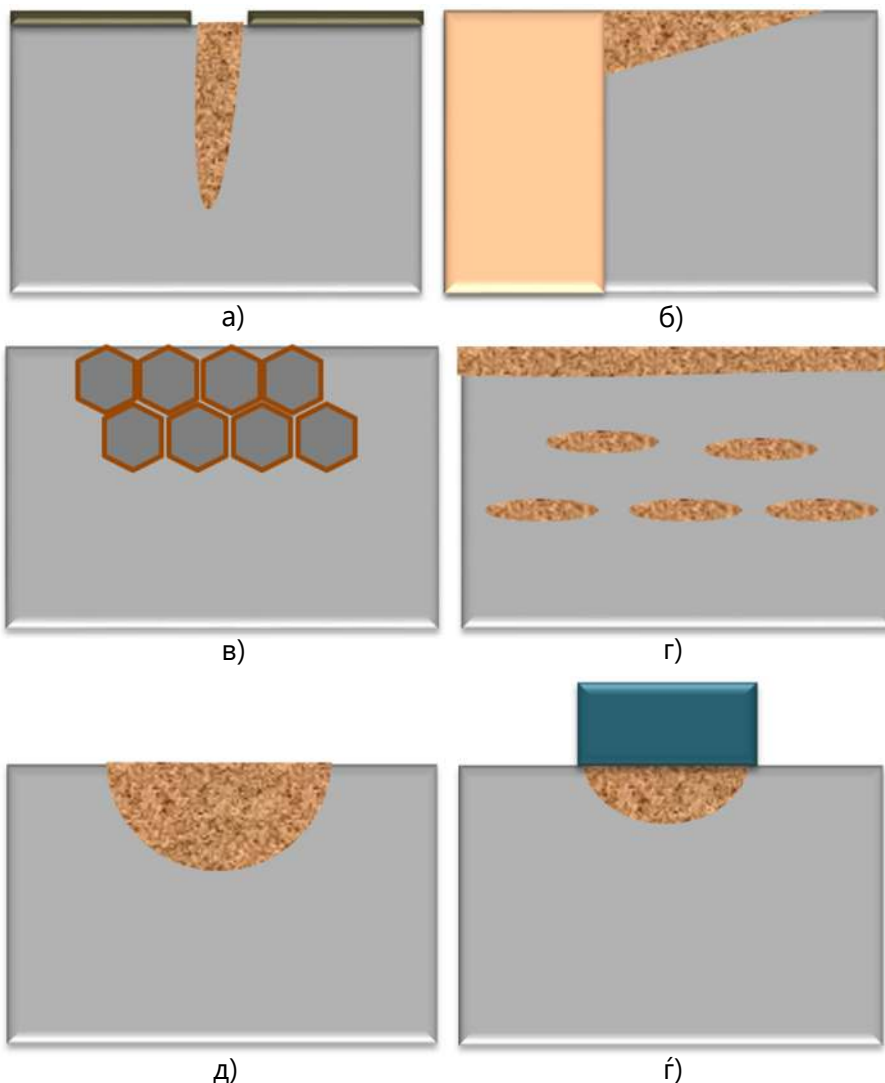


**Слика 6-2** Шематски приказ на општ корозивен напад врз целата метална површина

Кај **локалната корозија** (слика 6-3) имаме напад врз помала површина или во внатрешноста на металот. Постојат повеќе видови локален корозивен напад, кои ќе бидат објаснети во понатамошниот текст.

**Дупчеста или питинг корозија** (сл. 6-3а) настанува врз оксидирани, т.е. пасивирани метални површини, во присуство на активирачки јони, како што се хлоридните  $Cl^-$ . Таа започнува при постигнување на некој критичен питинг потенцијал (помеѓу вредностите на пасивирачкиот и транспасивниот потенцијал, види сл. 5-10). Притоа, јачината на електричното поле е многу голема над најтенките места на пасивирачкиот филм,  $Cl^-$  јоните може да се пробијат низ него и да создадат оксихлорид. Понатаму, поради високата струја што се создава на многу мала површина (дијаметар на дупчето) корозијата многу брзо се развива по длабочина и настанува дупче – перфорација на металот. Ова е многу штетен облик на корозија, бидејќи дупчето не секогаш може да се види со голо око и е чест облик на корозија на не’рѓосувачките челици во раствори со хлоридни јони.

**Галванска корозија** настанува при контакт на два метала или легури со различни електродни потенцијали, како, на пример, бакарот и железото (сл. 6-3б).



**Слика 6-3** Шематски приказ на различни видови локална корозија:  
а) дупчеста (питинг); б) галанска; в) меѓуќристална; г) слоевита;  
д) селективна; з) допирна (покривна)

Ако имаме спој од бакар и поцинкуван челичен лим, на почетокот цинкот кој е во контакт со бакарот и е понегативен од него ќе се однесува како анода и ќе се раствора (кородира), а врз бакарот како попозитивен ќе се одвива катодната реакција на редуција. Така, цинкот ќе кородира, а бакарот ќе биде под катодна заштита. Во моментот кога цинкот целосно ќе се раствори, во контакт стапуваат бакарот и железото и како понегативно железото ќе продолжи да се раствора. Ваквите корозивни ќелии се наречени **макрогалански ќелии**. Меѓутоа, кога имаме само

едно парче метал или легура, во него постојат структурни нехомогености, поради што некои структурни фази имаат попозитивен потенцијал, а некои понегативен. И во ваков случај се формираат галвански ќелии, но овие ги нарекуваме **микрогалвански ќелии**, кои се формираат кај меѓу-кристалната, слоевитата и селективната корозија.

На пример, по границите на зрната се исталожуваат неорганските примеси во металот (оксидни или сулфидни честички), поради што имаат понегативен потенцијал во однос на внатрешноста на кристалното зрно, каде што структурата е посредена. Така, ако металот биде нападнат со корозивен агенс, како понегативни ќе оксидираат границите на зрната, а внатрешноста на зрното ќе се однесува како катода и нема да биде нападната. Ваквата корозија е позната како **меѓукристална** (сл. 6-3в). Таа се користи кај металографските испитувања, за документирање на поликристалната (зрнеста) структура на металите и легурите.

**Слоевита корозија** (сл. 6-3г) настанува со варирање на составот на една иста фаза во структурата. Таа може да се сретне кај валани лимови. На пример, кај лимови од легура на алуминиум која содржи бакар при валање интерметалните соединенија се ориентираат и формираат корозивни ќелии во кои чистата алуминиумова фаза е анода и кородира. Корозијата е локализирана во внатрешни слоеви паралелни со металната површина.

**Селективна корозија** (сл. 6-3д) настанува исклучиво кај легури кои градат цврст раствор, а притоа електродните потенцијали на составните компоненти доста се разликуваат. Најкарактеристичен пример е месингот – легура на бакар и цинк. Како почетни катоди се однесуваат местата со попозитивен потенцијал, т.е. оние побогати со бакар, а аноди се околните места посиромашни со бакар, т.е. побогати со цинк. Значи, при корозија се раствора легурата, поточно цинкот од цврстиот раствор каде што е посиромашен со бакар. На местата каде што се растворил цинкот, останува т.н. порозен бакар.

**Допирна (покривна) корозија** (сл. 6-3ѓ) се случува кога некој метал е покриен со ист или друг метал, или, пак, неметален предмет (дрво или пластика). Кај спојното место достапноста на кислород е отежната, па настанува корозивна пукнатина во која достапноста на  $O_2$  е уште помала. Се формира корозивна ќелија во која катода е местото на металот до

кое кислородот е лесно достапен, а анода местото до кое кислородот не е достапен, т.е. местото под покривката.

### **6.3 Поделба според причината за настанување**

Основна причина поради која може да се формира корозивна ќелија врз парче метал и тој да искородира е постоењето на некоја **нехомогеност**. Нехомогеноста може да се јави во:

- составот на металот,
- составот на електролитот или
- површинската состојба на металот.

Како резултат на **нехомогеноста на составот на металот** настанува **галанванска корозија** – макро и микрогаланванска корозија. Макрогаланванска корозија имавме при спој на два различни метала, а микрогаланванска во едно парче метал и таа може да биде меѓукристална, слоевита и селективна. Сите тие претходно беа објаснети.

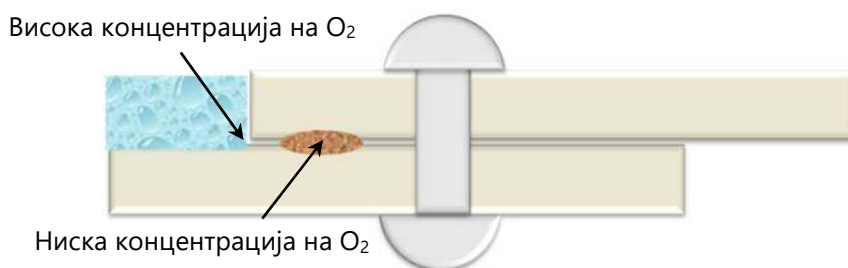
**Нехомогеноста на составот на електролитот** може да биде во концентрацијата на корозивниот агенс (кислородот) и во концентрацијата на металните јони. Поради **разликата во концентрацијата на растворениот кислород** настанува **диференцијално-аерациона ќелија**, а поради разликата во **концентрацијата на металните јони** настанува **концентрациска ќелија**.

Како резултат на **нехомогеноста на металната површина** доаѓа до создавање на т.н. **активно-пасивни ќелии**, кои предизвикуваат питинг корозија.

#### **6.3.1 Диференцијално-аерациони ќелии**

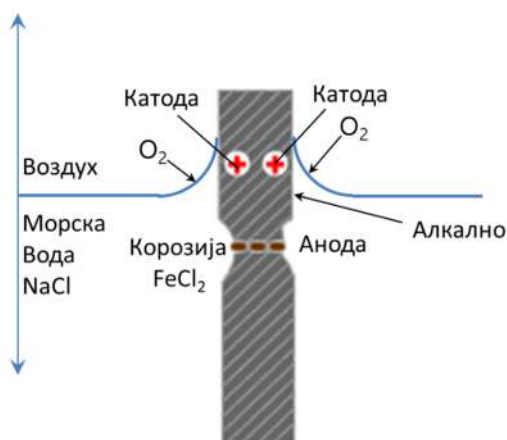
На едно исто парче метал може да дојде до корозија ако концентрацијата на кислородот во електролитот на различни места е различна. Така, делот од металот што е во контакт со електролитот е побогат со  $O_2$  и се поларизира како катода, а делот што е во контакт со електролитот посиромашен со  $O_2$  – анода (кородира). Ваквата корозивна ќелија се нарекува **диференцијално-аерациона ќелија**. Од ова произлегува дека кородираат оние места на металот кои се помалку достапни за корозивниот агенс – кислородот, што е своевиден парадокс. Корозивниот напад

настанува во непосредна близина на површината со лесна достапност на кислородот, како што е прикажано на слика 6-4. Катодните површини се пасивираат со кислород или хидроксидите создадени при катодната реакција, додека анодните се активираат со анјони (претежно  $\text{Cl}^-$ ). Ова значи дека диференцијално-аерационите ќелии се автокаталитички, т.е. кога еднаш ќе се формираат сами од себе се одржуваат во функција.



Слика 6-4 Диференцијално-аерациона ќелија

**Покривната (допирна) корозија** што беше објаснета во претходниот параграф (сл. 6-3f) припаѓа во групата диференцијално-аерациони ќелии. Во оваа група ќе ги спомнеме уште корозија под водена линија, корозија под капка електролит и кончеста корозија.

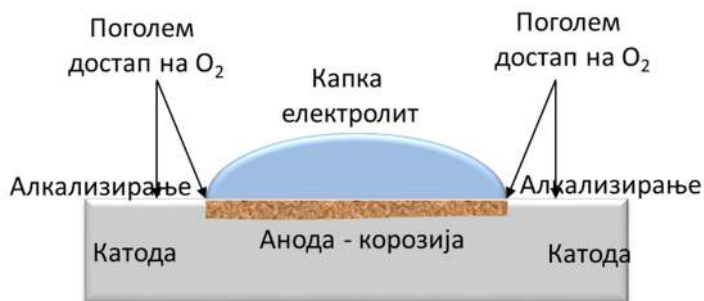


Слика 6-5 Корозија под водената линија

**Корозија под водената линија** (слика 6-5) се одвива под нивото на течности во која е вронет металот. Како последица на површинскиот напон на течности таа го намокрува металот и на граничната површина се формира менискус. Транспортот на кислород (корозивен агенс) низ тенкиот

менискус е многу поолеснет отколку во внатрешноста на морската вода. Поради тоа делот од металот до менискусот станува катода, а анода, т.е. местото каде што металот кородира е подлабоко, односно подалеку од водената линија. Сличен ефект може да се забележи и во почвата. На пример, челичен колец набиен во почвата кородира со најголем интензитет под нивото на подземните води.

**Корозија под капка електролит** (слика 6-6) настанува како резултат на различниот достап на кислород до металот под самата капка, и околу капката. Околу капката кислородот е подостапен до металот, при што на тие места се одвива катодна реакција. Притоа, на овие места се создава вишок кислород и алкализирање на средината, со што металот се пасивизира и не може да кородира. Под самата капка достапот на кислород е најмал и потенцијалот во тој дел од металот е најнегативен, поради што под капката електролит металот се однесува како анода, односно кородира.



**Слика 6-6** *Корозија под капка електролит*

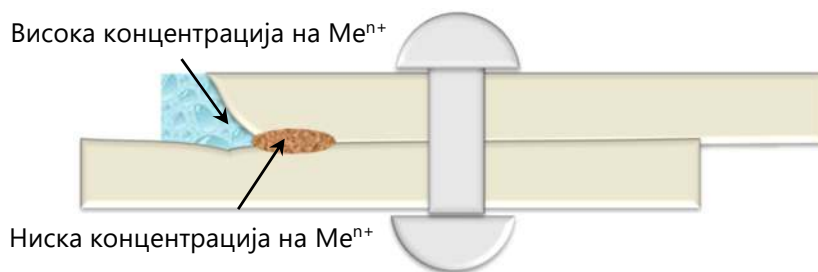


**Слика 6-7** *Кончеста корозија (создавање филаменти) кај превлечен алуминиум: а) пред и б) по симнување на превлеката*

**Кончеста корозија** најчесто се јавува кај челици, алуминиум и магнезиум, превлечени со органски превлеку, кога се изложени на топол и влажен воздух. Корозијата се јавува на места каде што превлеката е најслаба или има одредени дефекти и се шири во облик на филаменти (слика 6-7). Филаментите се составени од глава и опашка, кои ја сочинуваат корозивната ќелија на металната површина. Механизмот на корозијата е следен: капки концентриран раствор создаден со адсорпција на влага од атмосферата се движат под дејство на капиларни сили. На опашката (периферијата) филаментот се однесува како катода, врз која се одвива катодна реакција – редукција на кислород. Главата (центарот) на филаментот се однесува како анода и е место на кое металот кородира.

### 6.3.2 Концентрациски ќелии

Нека две парчиња од ист метал се потопени во раствори со различна концентрација на металните јони. Ако ги доведеме во кратка врска, а растворите ги поврземе, ќе се формира ќелија низ која ќе тече струја. Металот во поразблажениот раствор ќе се раствора, бидејќи во согласност со Нернстовата равенка (рав. 2.1, погл. 2.1) има понегативен потенцијал од оној во поконцентрираниот раствор. Од поконцентрираниот раствор ќе се редуцираат металните јони и ќе се таложат како чист метал врз металната површина. Значи, текот на струјата во ќелијата се стреми да се изедначат концентрациите на металните јони во двата раствора. Затоа е наречена **концентрациска ќелија** (сл. 6-8).



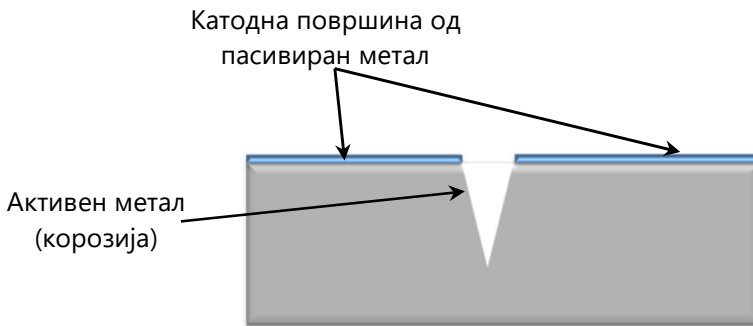
**Слика 6-8** Концентрациска ќелија

### 6.3.3 Активно-пасивни ќелии

Во поглавје 5.7 видовме дека хлоридните јони го депасивираат металот, т.е. ја нарушуваат пасивноста на места каде што постојат мали промени на дебелината или структурата на пасивниот слој. Така, се создаваат



многу мали аноди (места кои кородираат), кои се опкружени со големи катодни површини од пасивиран метал. Разликата во потенцијалите помеѓу катодата и анодата достигнува над 0,5 V. Ваквите корозивни ќелии, со мала анода и многу голема катода и висока потенцијална разлика помеѓу нив, се нарекуваат **активно-пасивни ќелии** (слика 6-9).



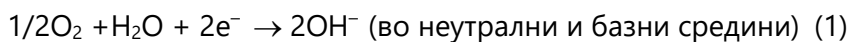
**Слика 6-9** Активно-пасивна ќелија

Анодните струи се многу големи, што значи висока брзина на прогресирање на корозијата. Бидејќи местата околу анодата се катодно заштитени, корозијата не може да се шири по површината, туку напредува, и тоа многу брзо, по длабочина на металното парче. На тој начин се формира мало дупче, т.е. се перфорира металот. Ваквата корозија предизвикана од активно-пасивни ќелии се нарекува питинг (дупчеста) корозија. Можноста за настанување длабок питинг е поголема кај пасивирани металите, отколку кај непасивираниите.

#### **6.4 Поделба според видот на корозивниот агенс**

Кога металот кородира во корозивна електрохемиска ќелија, на анодата секогаш се раствора металот (кородира), а **на катодата** се одвива една од следните реакции:

1. редукција на растворениот кислород;



2. издвојување водород;



3. редукција на оксидирачки метални јони, на пример, железни  $\text{Fe}^{3+}$  јони до  $\text{Fe}^{2+}$ ;

4. редукција на оксидирачки киселини ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) или оксидирачки анјони ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ) и

5. истиснување поблагородни метали (цементација), кога нивни јони се присутни во растворот, на пример, истиснување бакарни јони при корозија на железо, цинк, алуминиум и сл.

Најзастапен од овие процеси е редукцијата на кислородот во сите корозивни средини, издвојувањето водород е застапено претежно во вода и водени раствори, а последните три се случуваат многу поретко во специфични ситуации. Некои поважни аспекти на редукцијата на кислородот и издвојувањето водород ќе бидат изнесени во поглавје 7.

## 6.5 Поделба според средината во која се одвива корозивниот процес

Според средината во која се одвива корозивниот процес, разликуваме неколку видови корозија:

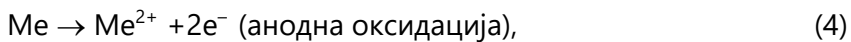
- корозија во суви средини,
- корозија во вода/водени раствори,
- атмосферска корозија и
- подземна корозија.

Во натамошниот текст ќе биде објаснета корозијата во суви средини, а останатите ќе бидат изложени посебно во наредните три поглавја.

### 6.5.1 Корозија во суви средини

На повишени температури, многу над точката на вриење на водата, на металната површина нема филм од течен електролит (**сува средина**), па во присуство на агресивни гасови металите се прекриваат со слој од оксид или друг вид соединенија, како, на пример нитриди, карбиди, сулфиди, хлориди, халогениди и др. Ваквата корозија уште се нарекува оксидирање, нитрирање, цементирање, сулфидизирање, хлорирање итн.

Формирањето оксиден слој, т.е. реакцијата помеѓу металот и кислородот се одвива во неколку етапи: 1) адсорбирање на кислородот врз металната површина, 2) создавање нуклеуси на оксидот и 3) растење на оксидниот филм. Примарно формираните слоеви од оксидот претставуваат бариера низ која треба да поминат металните јони и јоните на оксидансот. Со тоа се спречува нивниот контакт и понатамошното оксидирање. Сепак, овде може да најдеме елементи на електрохемиска корозија. Имено, оксидните филмови претставуваат т.н. **цврсти електролити**. Низ нив може да се движат (мигрираат) јони, а понекогаш и електрони. Оксидирањето во сува средина се состои од следните електродни реакции:



или сумарна реакција:



Електродните реакции може да бидат просторно раздвоени, доволно е само да постои размена на електрони. Финалниот продукт на реакцијата на оксидација – оксид  $\text{MeO}$ , ќе се формира на границата на фазите  $\text{Me/MeO}$  или  $\text{MeO/O}_2$ , зависно од условите.

На слика 6-10 се прикажани двата случаја на оксидација – со дифузија на кислородни јони низ оксидниот слој (сл.6-3а) и со дифузија на метални јони кон границата  $\text{Me/MeO}$  (сл.6-3б).



**Слика 6-10** Механизам на оксидирање на металите во сува средина преку оксиден филм

# Поглавје 7

## Корозија во вода и водени раствори

---

### Содржина:

7.1 Карактеристики на водата

7.2 Редукција на кислород

7.3 Издвојување водород

7.4 Корозија при истовремено присуство на растворен кислород и водородни јони

### 7.1 Карактеристики на водата

**Водата** има поларна природа, поради што претставува добар и универзален растворувач во кој може да се раствораат соли, киселини, бази, гасови, па и некои органски соединенија. Покрај поларноста, таа уште се карактеризира со добра физичка и хемиска стабилност, доволно широк интервал на постоење во течна состојба, неотровност, распространетост и достапност. Од аспект на корозијата, посебно е важно што во неа се раствораат потенцијалните корозивни агенси: кислород, киселини и метални соли. Чистата вода не е агресивна средина, но кога корозивните агенси се растворени во неа таа станува корозивно агресивна. Покрај растворените корозивни агенси, на нејзината агресивност влијае и температурата, брзината на движење и евентуално присуство на суспендирани честички.

Во наредниот параграф ќе биде објаснето влијанието на овие параметри врз брзината на корозија, кога како катодна реакција се одвива редукција на кислород.

## 7.2 Редукција на кислород

**Кислородот** е опасен корозивен агенс, бидејќи е присутен во сите раствори, додека водородните јони се присутни само во кисели раствори. Растворливоста на кислородот во водени раствори е доста мала. На 25 °C се раствораат 24 g кислород во 1m<sup>3</sup> вода. Сепак, и ова е доволно да се предизвика корозија на металите. Бидејќи при корозија растворениот кислород во водата брзо се троши, за понатамошно одвивање на корозијата е потребно кислородот од воздухот да се раствори во водата и потоа со помош на дифузија да премине до површината на металот кој кородира. Практично, брзината на пренос на кислородот (дифузија) ја одредува и брзината на корозија на металот. Со ова се објаснува зошто различни видови нелегирани челици во вода кородираат со иста брзина (0,1 mm·год.<sup>-1</sup>), иако имаат различен состав и структура.

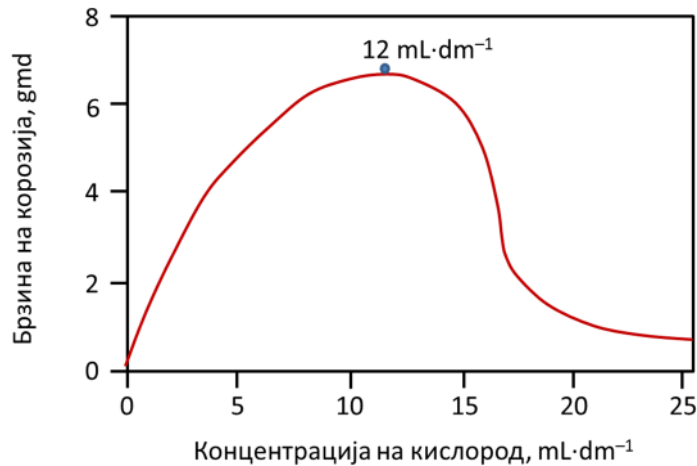
Катодната реакција на редукција на кислород зависи од следните параметри:

- концентрација/парцијален притисок на кислородот,
- температура,
- присуство на растворени соли и
- брзина на движење на водата (електролитот).

### 7.2.1 Влијание на концентрацијата/парцијалниот притисок на кислородот

Зголемувањето на концентрацијата на кислород во почетокот ја забрзува корозијата на железото (слика 7-1). Меѓутоа, по достигнување некоја критична концентрација брзината на корозија почнува да опаѓа. Во дестилирана вода критичната концентрација на кислород над која корозијата почнува да опаѓа е околу 12 mL·dm<sup>-3</sup>. Оваа вредност се зголемува во присуство на растворени соли и со зголемување на температурата, а се намалува со зголемување на брзината на движење (мешање) и рН вредноста. При рН од околу 10, критичната концентрација на кислород ја достигнува вредноста на заситена вода со воздух (mL·dm<sup>-3</sup>), а кај повеќе алкални раствори е уште помала. Намалувањето на брзината на корозија е предизвикано од пасивирање на железото со кислород. Очигледно, при повисоки парцијални притисоци до металната површина стигнува повеќе кислород отколку што може да се намали со корозивната реакција. Затоа, вишокот кислород е достапен за формирање

пасивен филм. Зголемувањето на брзината на катодната реакција со поголема концентрација на кислород ја зголемува поларизацијата на анодните области додека не се достигне критичната струја за пасивност (види сл. 5.1, погл.5.3).



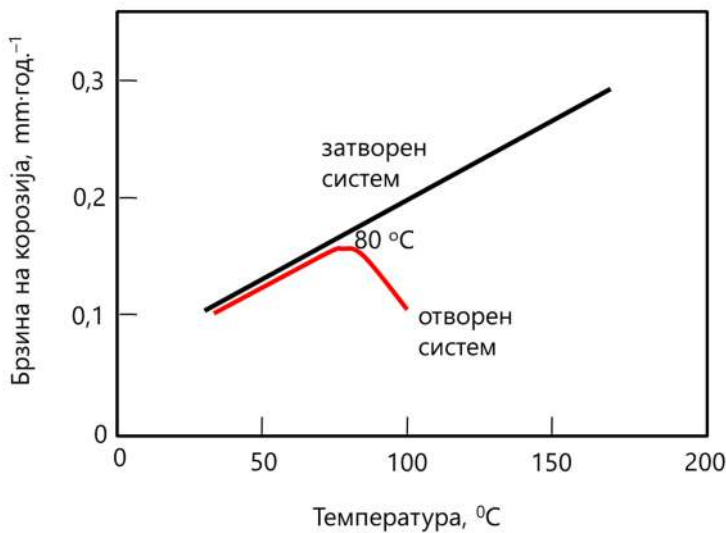
**Слика 7-1** Влијание на концентрацијата на кислород во растворот врз брзината на корозија

Бидејќи пасивноста е проследена со повисоки притисоци на кислородот, во случај пасивноста да се наруши на одредени места (на пример, во пукнатините), се воспоставуваат пасивно-активни ќелии. Ова е придружено со силно пенетрирање во металот (длабок питинг), особено на повисоки температури, во присуство на хлоридни јони или при критичен притисок на кислородот, при кој пасивноста е на работ или да се формира или да се распадне. Со ова се ограничува практичната примена на високи парцијални притисоци на кислородот како начин за намалување на корозијата на челикот. При значителна концентрација на хлориди, како и во морска вода, пасивноста на железото воопшто не се воспоставува, а во такви средини зголемениот притисок на кислородот резултира со зголемена брзина на корозија.

### 7.2.2 Влијание на температурата

Влијанието на температурата се манифестира преку нејзиното влијание врз количеството кислород што може да се раствори и да се донесе до металната површина. Со зголемување на температурата растворливоста на гасовите во течности се намалува. Така, со загревање на водата или

водените раствори се намалува концентрацијата на растворениот кислород, што значи дека водата станува помалку агресивна. Меѓутоа, со зголемување на температурата дифузијата на растворениот кислород кон металната површина се забрзува. Искуството покажало дека до температура на водата од 80 °C брзината на корозија на железото и челикот се зголемува, а над таа температура веќе има толку малку кислород, што брзината на корозија почнува да се намалува. Ова важи за отворени системи. Во затворени системи, каде што кислородот не може да го напушти растворот, брзината на корозија постојано се зголемува со зголемување на температурата (слика 7-2).

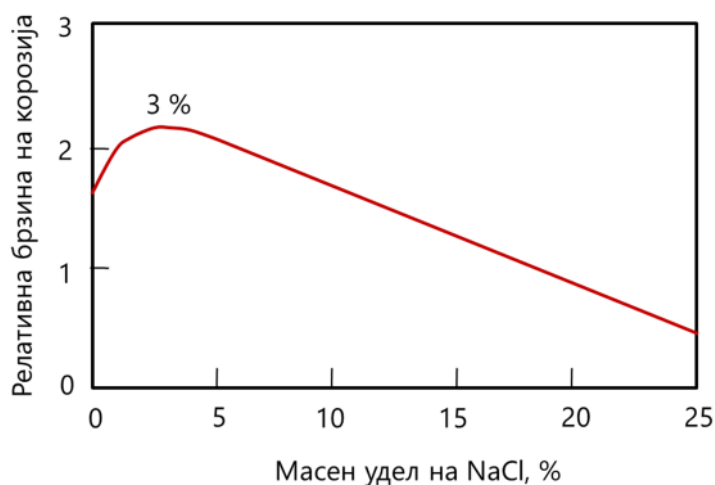


**Слика 7-2** Влијание на температурата врз брзината на корозија на железо во вода, што содржи растворен кислород

### **7.2.3 Влијание на растворени соли**

Во присуство на растворени соли и други супстанции, исто така, се постигнуваат два спротивни ефекта. Од една страна, расте електричната спроводливост на растворот, со што се фаворизира корозијата. Од друга, пак, се намалува растворливоста на кислородот (корозивниот агенс) во вода, со што се забавува корозивниот процес. Имено, бројот на расположивите места за растворени супстанции во водата е фиксен, па местата што ги зазеле јоните на растворените соли не може да ги запоседне кислородот. Како резултат на овие два ефекта корозијата прво се забрзува поради зголемената подвижност на јоните (поголема електрична

спроводливост на електролитот), а потоа доаѓа до израз недостатокот на корозивниот агенс – кислородот, па корозијата забавува, како што е прикажано на слика 7-3. На сликата може да се види дека во водени раствори на NaCl брзината на корозија на железото расте, достигнува максимум при 3 % NaCl, а потоа постојано опаѓа. Ова е многу интересен податок, бидејќи оваа концентрација на NaCl одговара на неговата концентрација во морската вода. Значи, морската вода претставува нај-агресивна природна средина за металите.



**Слика 7-3** Влијание на концентрацијата на NaCl врз брзината на корозија на железо во вода, што содржи растворен кислород

**Солиите на алкалните метали** (KCl, LiCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KI, NaBr, итн.), влијаат врз брзината на корозија на железото, приближно на ист начин како и натриум хлоридот. Корозивноста на алкалните хлориди опаѓа од литиумот кон калиумот (Li, Na и K).

**Солиите на земноалкалните метали** (CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, итн.) се малку помалку корозивни од солиите на алкалните метали. Нитратите се помалку корозивни од хлоридите или сулфатите при ниски концентрации, но не и при повисоки концентрации.

**Киселите соли** (соли кои при хидролиза формираат кисели раствори) предизвикуваат корозија со истовремено катодно развивање на водород и редукција на кислород. Примери за такви соли се AlCl<sub>3</sub>, NiSO<sub>4</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> и др. Амониумовите соли (на пр., NH<sub>4</sub>Cl) се, исто така, кисели,



но предизвикуваат повисока брзина на корозија отколку што одговара на нивната  $pH$  вредност при концентрацији на  $NH_4Cl > 0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Зголемената корозивност се должи на способноста на  $NH_4^+$  јоните да ги комплексира простите железни јони, со што се намалува активноста на  $Fe^{2+}$  јоните и се зголемува тенденцијата на железото да кородира. Амониум нитратот во висока концентрација е покорозивен (дури осум пати повеќе) од хлоридот или сулфатот, поради деполаризирачката способност на  $NO_3^-$  јоните.

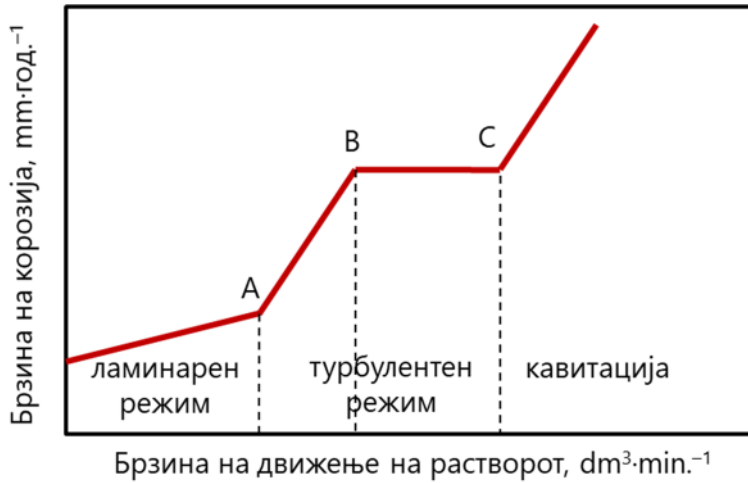
**Алкалните соли** (соли кои при хидролиза формираат алкални раствори со  $pH > 10$ ) дејствуваат како инхибитори на корозија. Тие го пасивираат железото во присуство на растворен кислород. Примери за такви соли се тринатриум фосфат ( $Na_3PO_4$ ), натриум тетраборат ( $Na_2B_2O_7$ ), натриум силикат ( $Na_2SiO_3$ ) и натриум карбонат ( $Na_2CO_3$ ). Покрај тоа што ја фаворизираат пасивацијата на железото со растворен кислород, тие може да формираат слоеви од корозивни продукти од железен фосфат во случај на  $Na_3PO_4$ , или аналогни соединенија во случај на  $Na_2SiO_3$ . Таквите слоеви дејствуваат како поефикасни дифузни бариери од  $FeO$ . Тие можат да ја инхибираат корозијата и при  $pH < 10$ , а при  $pH > 10$  се подобри инхибитори од  $NaOH$  или  $Na_2CO_3$ .

**Оксидирачките соли** се или добри деполаризатори, а со тоа и корозивни, или пасиватори и ефикасни инхибитори. Примери од првата група се  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $HgCl_2$  и натриум хипохлорит. Тие ја претставуваат најагресивната група хемикалии за ракување во метална опрема. Примери од втората група се  $Na_2CrO_4$ ,  $NaNO_2$ ,  $KMnO_4$  и  $K_2FeO_4$ .

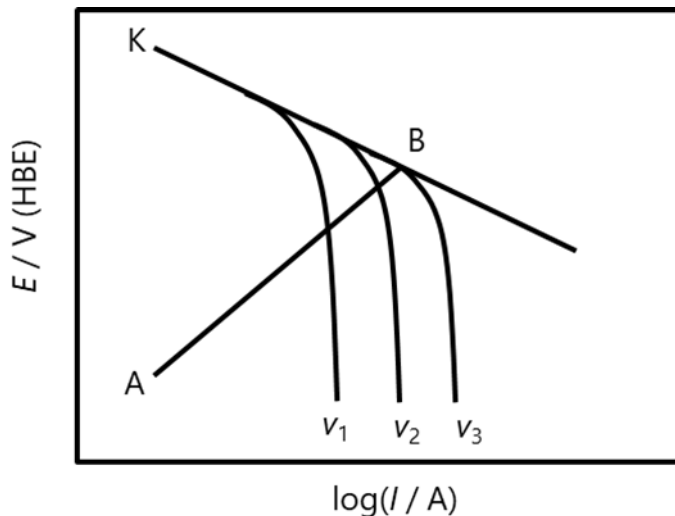
### 7.2.4 Влијание на брзината на движење на водата

Движењето на водата (течење или мешање на растворот) влијае врз брзината на корозија. Со пораст на брзината на движењето се смалува дебелината на дифузиониот слој, а со тоа се намалува патеката по која доаѓа кислородот до металната површина, односно се олеснува (забрзува) корозијата. При нормално (ламинарно) движење како се зголемува неговата брзина, се зголемува и брзината на корозија. При премин на движењето од ламинарен во турбулентен режим (точка А, сл. 7-4) брзината расте до некоја вредност во точка В, каде што се постигнува максимална растворливост на кислородот во растворот. Со натамошно зголемување на брзината на турбулентното движење брзината на корозија

останува константна до точка С. Оваа појава што се случува во подрачјето на турбулентниот режим на движење ќе ја објасниме со дијаграмот на слика 7-5. Имено, со зголемување на брзината на движење на електролитот доаѓа до поинтензивен дотур на кислород, поради што се зголемува граничната дифузииска струја, а со тоа и брзината на корозија.



**Слика 7-4** Влијание на брзината на движење на растворот (мешање или течење) врз брзината на корозија



**Слика 7-5** Евансов дијаграм на корозивен процес контролиран со дифузија на кислород, при различни брзини на движење на електролитот ( $v_1 < v_2 < v_3$ )

При брзина на движење на електролитот  $v_1$  и  $v_2$  (подрачје на движење помеѓу точка А и В на сл. 7-4), анодната права на Евансовиот дијаграм ја сече катодната крива во дифузискиот дел и како расте брзината расте и дифузиската струја. Меѓутоа, при брзина на движење на електролитот  $v_3$  (сл. 7-5), анодната права ја сече катодната крива во праволинискиот дел, во кој електродната реакција е контролирана електрохемиски, а не дифузиски. Притоа, се постигнува максимална брзина на електродната реакција на редукција на кислород, а со тоа и на целиот процес на корозија, така што порастот на брзината на движење на електролитот веќе не предизвикува пораст на брзината на корозија. Затоа, при брзини на движење на електролитот во подрачјето помеѓу точките В и С, на слика 7-4, имаме константна брзина на корозија. Во точката С доаѓа до премин од турбулентно движење во кавитација<sup>11</sup>, по што брзината на корозија повторно расте. Меѓутоа, овој раст на корозијата се должи на механичко ерозивно дејство на течноста.

### **7.3 Издвојување водород**

Втора по застапеност катодна реакција во корозивните ќелии е **издвојувањето водород**, кое се одвива претежно во кисели водени раствори. За разлика од корозијата со редукција на кислород која беше ограничена со растворливоста на кислородот во водата (катодна контрола), корозијата со редукција на водородните јони може да биде ограничена од:

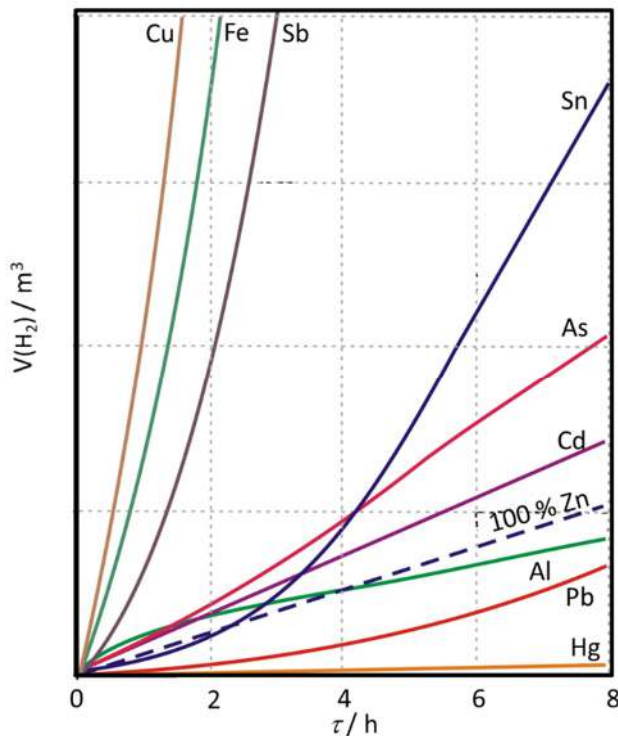
- 1) реакцијата на издвојување на водород (катодна контрола),
- 2) од брзината на растворање на металот (анодна контрола) и
- 3) од двете (мешана контрола).

При **катодна контрола** на корозивниот процес лимитирачки фактор е бавното издвојување на водородот врз металите, како, на пример, цинкот. Монокристал од цинк со висока чистота не кородира во концентрирана сулфурна киселина, бидејќи водородот многу тешко се издвојува врз цинкот. Значи, катодната реакција ја нема, поради што не може да

---

<sup>11</sup> Лат. *cavitas, cavus* – шуплив. При кавитационо движење се образува вакуум во течноста која вително се движи. При режим на кавитација, брзините на течноста се толку големи што настанува локално смалување на притисокот и создавање меурчиња од пара.

се индуцира и анодната реакција – корозија на цинкот. Меѓутоа, познато е дека една од најпознатите постапки за лабораториско издвојување на водород е токму растворањето на цинк во концентрирана сулфурна киселина. Оваа противречност се објаснува со тоа што во вториот случај се користи технички поликристален цинк, кој во себе содржи примеси. Ако примесите имаат попозитивен потенцијал од цинкот (се поблагородни) и водородот полесно се издвојува врз нив, тогаш корозијата е многу брза. Такви примеси се, на пример, бакар, железо или калај. Ако цинкот ги содржи и во минимални количества, тој кородира многу побрзо отколку чистиот цинк.

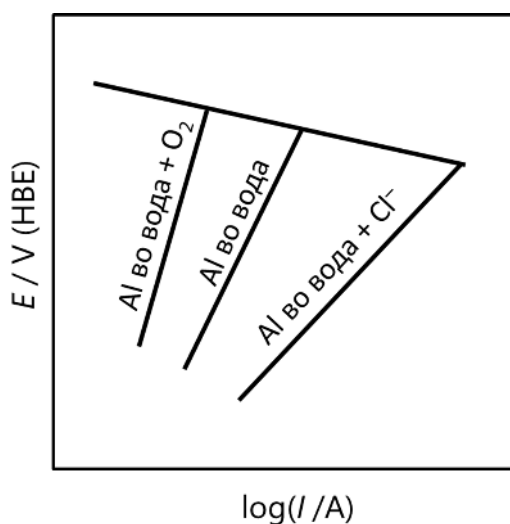


**Слика 7-6** Влијание на некои метални примеси во цинкот врз брзината на неговата корозија

На слика 7-6 е прикажана промената на брзината на корозија со времето, за цинк кој содржи 1 % различна метална примеса. Може да се види дека бакарот, железото и антимонот го зголемуваат волуменот на водо-

родот што се формира поради корозија на цинкот, за сто пати. За разлика од нив, живата, оловото и алуминиумот значително ја забавуваат корозијата на цинкот, поради многу бавното развивање водород.

Катодната контрола на корозивниот процес може да се илустрира со Евансов дијаграм, прикажан на слика 7-7, за чист цинк и цинк легиран со калај, железо и бакар. Корозивната струја, т.е. брзината на корозивната реакција е најмала за чистиот цинк, а најинтензивна кога цинкот содржи бакар.

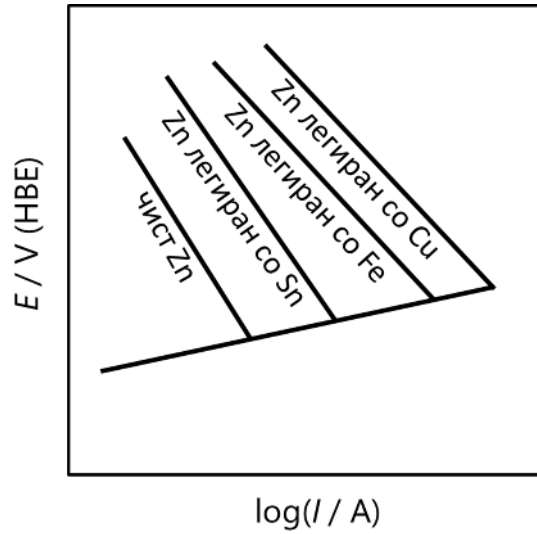


**Слика 7-7** Евансов дијаграм ( $E-\log I$ ) за корозивни реакции на чист цинк и цинк легиран со калај, железо и со бакар

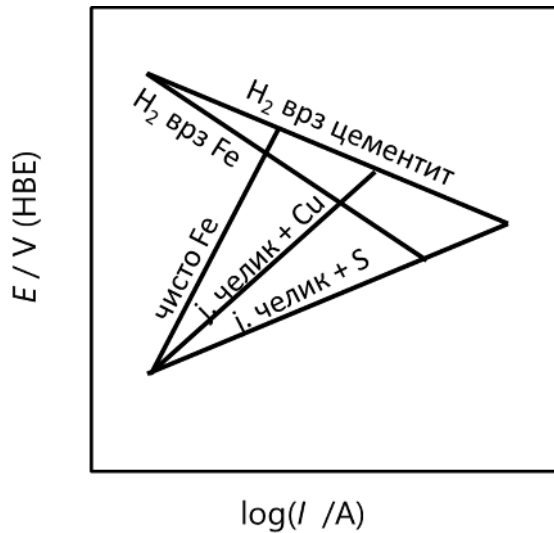
**Анодна контрола** на корозивниот процес се јавува кога кородираат пасивирани метали во разблажени киселини. Во овој случај анодниот процес е побавен од катодниот (издвојување водород). Ова се должи на тоа што металните јони за да дојдат до растворот треба да поминат низ порите на пасивниот филм, што предизвикува голема анодна поларизација. Да го разгледаме Евансовиот дијаграм за анодно контролиран процес на кој се дадени анодните Тафелови прави за растворање алуминиум во вода, во аерирана вода и во вода која содржи хлоридни јони (слика 7-8). Најбрза корозија имаме во присуство на хлоридни јони, а најбавна во аериран раствор. Ова е многу логично, затоа што видовме дека хлоридните јони го депасивираат металот (вода + Cl<sup>-</sup>), а присутниот

## Поглавје 7 Корозија во вода и водени раствори

кислород во водата ги поправа дефектите во пасивниот филм и го прави покомпактен и понепорозен (вода + O<sub>2</sub>).



**Слика 7-8** Евансов дијаграм ( $E-\log I$ ) за корозивни реакции на алуминиум во вода, аерирана вода и вода со хлоридни јони



**Слика 7-9** Евансов дијаграм ( $E-\log I$ ) за корозивни реакции на јаглероден челик кој содржи бакар или сулфур и чисто железо

**Мешана контрола** на корозивниот процес проследен со издвојување водород настанува најчесто при корозија на железо и нисколегирани челици, бидејќи анодната и катодната поларизација се приближно исти. Евансовиот дијаграм на корозивниот процес за овие материјали е прикажан на слика 7-9. Анодната и катодната поларизација се исти, а и двете се помали кај јаглеродниот челик, поради што тој кородира побрзо.

#### 7.4 Корозија при истовремено присуство на растворен кислород и водородни јони

Кога во воден раствор истовремено се присутни растворен кислород и водородни јони, и двата корозивни агенса учествуваат во корозивниот процес, зависно од условите во дадениот случај. Во табела 7-1 се наведени брзините на корозија на некои метали во киселина, со и без присуство на растворен кислород. Очигледно е дека корозијата во киселини со присуство на кислород е повеќе стотици пати побрза, отколку само дејството на водородните јони (киселина без растворен кислород).

**Табела 7-1** Влијание на кислородот врз брзината на корозивната реакција во водени раствори на киселини, на 25 °C

Метал	Киселина	Брзина на корозија, mm·год. <sup>-1</sup>	
		Киселина без O <sub>2</sub>	Киселина со p-рен O <sub>2</sub>
Челик	0, 6 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31	358
Калај	0, 6 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9	1.100
Олово	1,1 M HCl	17	163
Бакар	1,1 M HCl	17	1.380
Никел	1,1 M HCl	6	440

# Поглавје 8

## Атмосферска корозија

### Содржина:

- 8.1 Општи особености
- 8.2 Влијание на климатските услови
- 8.3 Влијание на локални фактори
- 8.4 Формирање тенок електролитски филм
- 8.5 Влијание на влагата
- 8.6 Влијание на загаденоста

### 8.1 Општи особености

Атмосферата е средина со која металите најчесто доаѓаат во контакт. Затоа, **атмосферската корозија е најзастапен вид на корозија** на металите. Се проценува дека трошоците за заштита од атмосферска корозија изнесуваат 50 % од вкупните трошоци за заштита од сите видови корозија. Металните објекти и предмети кородираат на воздух без оглед на тоа дали се користат на отворено или во затворени простории. Причинител на атмосферската корозија е **кислород од воздухот**, во содејство со **влага**. Корозијата е уште поинтензивна кога воздухот е загаден (присуство на  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$  и др.). Бидејќи влагата и загадувачите се присутни повремено во воздухот, општо земено, металите многу побавно кородираат, отколку во водени раствори или под земја, бидејќи таму металите се во постојан контакт со корозивните агенси. Така, на пример, металот во морска вода кородира 10 пати побрзо отколку во атмосферата, а под земја два до три пати побрзо. Во атмосферата, металите кородираат најчесто рамномерно (општа корозија), а многу ретко се случува локална дупчеста корозија.

Главна карактеристика на атмосферската корозија, која ја разликува од останатите, е што таа се одвива во **тенок слој (филм) на електролитот**



врз металната површина. Овој филм настанува со кондензација на атмосферската влага или, пак, директно од врнежите. Ако не постои ваков филм, корозијата се одвива занемарливо. За разлика од корозијата во вода, во овој случај патот што треба да го помине кислородот до металната површина низ тенкиот филм од електролит е многу помал. Затоа, полесно и поинтензивно се одвива катодната редукција на кислородот, а тоа предизвикува и побрза анодна реакција – корозија на металот. Така, брзината на корозија низ филм од електролит со дебелина 30  $\mu\text{m}$  е 7,5 пати поинтензивна ако истиот метал кородира во вода. Колку дебелината на филмот е поголема, корозијата е побавна.

### 8.2 Влијание на климатските услови

Брзината на корозија на еден ист метал зависи од **географската положба и климатските услови** на атмосферата во која се експлоатира. Истражувањата покажале дека разликата во брзината на корозија на различни места во светот може да се разликува и до 100 пати. На пример, во индустриска зона во Велика Британија со влажна клима мартензитен челик кородира 100 пати побрзо од истиот во Картум, Судан, каде што имаме сува пустинска клима. Исто така, предмети оставени во пустински области (Сахара) или, пак, во поларни области (Арктик и Антарктик) остануваат недопрени од корозија, поради немање влага во атмосферата. Истражувачите на Северниот Пол си ги наоѓале забораените предмети недопрени од корозија и по десетина, дваесет години. Од друга страна, во тропските области со интензивни врнежи и високи температури атмосферата е многу поволна за интензивна корозија. Во приморските тропски области агресивноста на атмосферата е зголемена и од присуството на хлоридни јони, поради испарувањето на морската вода.

Имено, климатските услови влијаат директно врз влажноста и температурата на атмосферата. Во различни делови во светот овие параметри варираат, со што варира и брзината на корозија. Влијанието, пак, на влажноста и температурата врз корозијата ќе биде објаснето во поглавје 8.4.

### 8.3 Влијание на локалните фактори

Покрај климатските, и **локалните фактори** влијаат врз содржината на влага и содржината на други штетни гасови во атмосферата, а со тоа и

врз брзината на корозија на металите. Како што видовме, во близина на морскиот брег (**приморски подрачја**) е зголемено количеството хлоридни јони во атмосферата и корозијата е поагресивна. Во **индустриските подрачја** е зголемена содржината на штетни компоненти во атмосферата ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и др.), што значително ја зголемува корозивната агресивност. Исто така, има разлика во атмосферата во рурални (селски) и урбани (градски) подрачја. **Руралната атмосфера** е најчиста и многу е помала корозијата отколку во урбаната. **Урбаната атмосфера** е поагресивна и зависи од бројот на населението, големината на градот, интензитетот на неговата активност, развиеност на економијата, индустријата и еколошката свест.

**Табела 8-1** Брзина на корозија на челик, цинк и бакар во различни видови корозивна средина

Атмосфера/средина	Брзина на корозија, gmd		
	Челик	Цинк	Бакар
Рурална	—	0,017	0,014
Приморска	0,29	0,031	0,032
Индустриска	0,15	0,10	0,029
Морска вода	2,5	1,0	0,8
Почва	0,5	0,3	0,07

Во табела 8-1 е прикажана споредба на брзината на корозија во различни атмосферски средини (рурална, приморска и индустриска), а за споредба се прикажани и податоците за брзината на корозија во морска вода и почва. Како што може да се види, корозијата е доста помала во атмосферски услови, споредено со онаа во морската вода или почвата, за сите наведени метали. Ако, пак, направиме споредба на брзината на корозија во различни атмосферски средини, ќе уочиме дека најмала корозија се постигнува во руралните средини, додека индустриската и приморската атмосфера се доста поагресивни. За челикот и бакарот поагресивна е приморската атмосфера, додека за цинкот индустриската. Инаку, атмосферската корозија кај пасивните метали (на пример, алуминиум или не'рфосувачки челици) е порамномерна и со помалку изразени дупчиња (питинг) отколку во водите или почвите.

## 8.4 Влијание на влагата

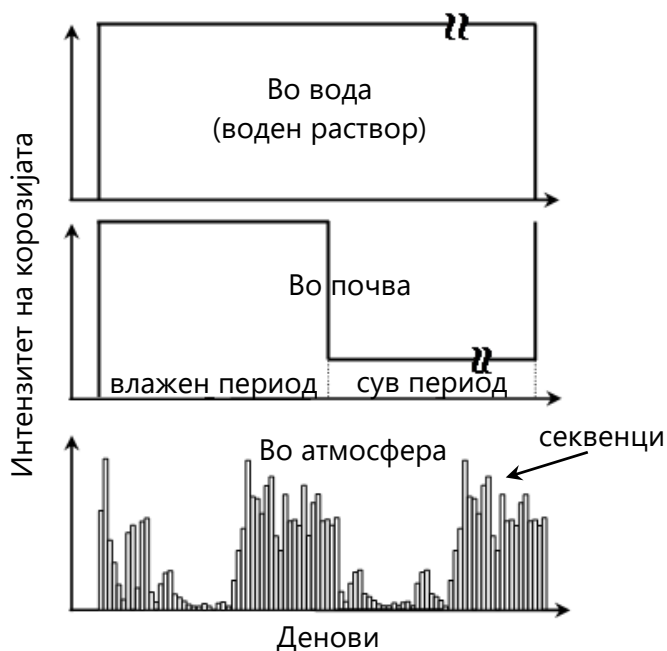
Влажноста на воздухот е еден од највлијателните фактори врз атмосферската корозија. Таа директно зависи од температурата. Зависно од температурата, содржината на влагата во воздухот е различна во различни географски подрачја, во различни годишни времиња и во различни периоди од денот (ден-ноќ).

Воздухот чија релативна влажност е под 30 % се смета за сув. Во **сува атмосфера** металите кородират многу бавно, создавајќи многу тенки оксидни филмови. Поради отсуството на влага врз металната површина корозијата е чисто хемиска, а не електрохемиска. Воздух со содржина на влага од 50 до 60 % е наречен нормален (**нормална атмосфера**). Со 85 – 90 % влага станува збор за **влажна атмосфера**. Овде постојат услови за создавање тенок слој од електролит и корозијата е значително побрза. Релативна влажност од 100 % значи дека воздухот содржи максимално количество влага за дадена температура и е наречен заситен воздух или **мокра атмосфера**. Во овој случај настанува директно влажнење на металната површина со дождовните капки и се формираат подебели слоеви на електролит отколку во претходниот случај, па затоа и корозија е нешто побавна. Релативната влажност при која започнува корозија врз металната површина се нарекува **критична релативна влажност**. За чиста атмосфера таа ги има вредностите на влажен воздух, а ако содржи  $\text{SO}_2$  или  $\text{NH}_3$  корозијата настанува при пониски вредности (80 – 85 %). Ако, пак, содржи хлоридни јони критичната релативна влажност опаѓа под 40 %, т.е. под вредностите на нормалната атмосфера.

Кога говориме за влијание на влажноста на атмосферата врз брзината на корозија, треба да споменеме уште еден параметар кој влијае врз стабилноста, односно константноста на одвивањето на корозијата, а тоа е **време на задржување на течниот електролитски филм** врз металната површина. Тоа многу често се менува, зависно од климатските и географските особености на подрачјето, пред сè, од температурата и интензитетот на ветровите.

Поради честата променливост на влажноста, температурата, движењето и загаденоста на воздухот, атмосферската корозија е доста нестабилна. На слика 8-1 може да се види дека брзината на корозија во вода е цело време константна, додека во почвата таа се менува само во суви и

влажни периоди. За разлика од нив, атмосферската корозија постојано се менува, при што периодите на константно одвивање на корозијата се многу мали и се наречени **секвенци**.



**Слика 8-1** Споредба на стабилноста на брзината на корозија во вода, почва и атмосфера

### 8.5 Формирање тенок електролитски филм

Водата врз металната површина може да се атсорбира во молекуларна или во дисоцирана форма. Во првиот случај, атомите на кислород се врзуваат за металната површина, донирајќи електронски пар, како што е прикажано на слика 8-2. Водата може да се атсорбира и во дисоцирана форма, формирајќи врски метал-кислород или метал-водород. Филмот од хидроксилни групи формиран врз металната површина е прилично заштитен. Водената фаза врз металната површина дејствува како растворувач за гасните компоненти на атмосферата. Растворањето на корозивни гасни компоненти во атсорбраниот слој обезбедува места за започнување на корозија. Кога дебелината на атсорбраниот слој ќе достигне три монослоја, својствата на атсорбраниот слој се приближуваат до оние на водата, а релативната влажност се приближува до критичната влажност. Над критичната релативна влажност брзината на корозија

значително се зголемува, а под неа корозијата е практично незначителна. Во присуство на  $\text{SO}_2$  и други атмосферски полутанти критичното ниво на релативната влажност се намалува.



**Слика 8-2** *Атсорпција на вода врз метална површина*

Зависно од атмосферските услови, електролитски филм врз металната површина може да биде формиран и од:

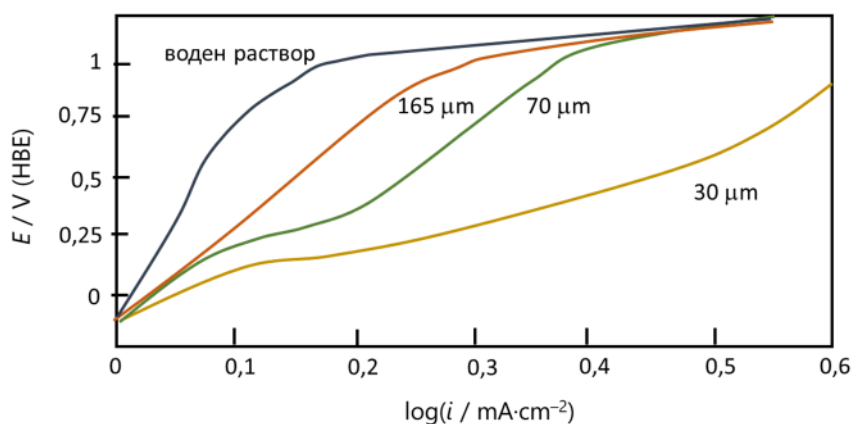
- роса,
- дожд или растопен снег и
- магла.

**Роса** се формира кога температурата на металната површина е пониска од точката на росење на атмосферата. Ова може да се случи на отворено во тек на ноќ, кога температурата на површината може да се намали со размена на топлина помеѓу металната површина и небото. Друга причина за формирање роса може да бидат условите во раните утрински часови, кога температурата на воздухот се зголемува побрзо од температурата на металот, особено ако масата, а со тоа и топлинскиот капацитет на металот, е голема. Роса се формира и кога металните производи, по транспортот на ладно, се внесуваат во топли складишта. Росата е значителен причинител на корозија, особено во заштитени услови. Во споредба со количеството вода во атсорбираните слоеви во нормални услови, количеството вода врз металната површина од росата е значително поголемо. Бидејќи ефектот на миење е обично мал или занемарлив, периодите на роса се сметаат за многу корозивни. Еден од факторите одговорен за високата корозивност на росата е големата содржина на атмосферски полутанти во неа. Во силно загадените индустриски атмосфери рН вредноста се спушта до 3.

**Дождот** создава уште подебели електролитски филмови врз металната површина од росата. Масата на водениот слој е  $100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Дождот предизвикува корозија, така што создава слој од влага врз металната површина, во кој се раствораат гасни полутанти – стимулатори на корозија, во јонска форма, на пример  $\text{H}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Од друга страна, дождот ги промива полутантите исталожени на површината за време на сувиот период. Во силно загадена атмосфера корозијата на челични плочи е значително помала на горната страна отколку на долната. Во овој случај доминира ефектот на миеење на дождот, при што содржината на гасни полутанти во електролитскиот слој се минимизира. Се чини дека рН вредноста на врнежите е важна за металите чија отпорност на корозија може да се припише на пасивен филм од карбонати или сулфати, како на пример, цинк или бакар. Ако рН на дождот падне до вредности под 4, тоа може да доведе до забрзано растворање на пасивниот филм.

Во области со високо загадување на атмосферата во капките **магла** може да се создаде особено висока киселост и високи концентрации на сулфати и нитрати. рН вредноста на водата во магла е во опсег од 2,2 до 4. Поради тоа, таа претставува потенцијален причинител на корозија со слична агресивност на дождот и росата.

Врз корозивната агресивност на електролитскиот филм, покрај неговиот атмосферски облик (роса, дожд или магла), влијае и неговата дебелина и содржината на растворени атмосферски гасни полутанти.



**Слика 8-3** Влијание на дебелината на електролитскиот филм врз катодната редукција на кислород врз бакар во 0,1 M NaCl

Испитувањата на катодната реакција на редуција на кислород во воден раствор и во електролитски филмови со различна дебелина покажале дека таа се одвива со различна брзина, а со тоа и корозивната реакција е со различна брзина. На слика 8-3 е прикажана поларизациска крива, од која се гледа влијанието на дебелината на електролитскиот филм врз брзината на одвивање на реакцијата на редуција на кислород. Ако ги споредиме густините на струите (брзината на одвивање на електродната реакција) при некој константен потенцијал, на пример 0,5 V, ќе видиме дека од раствор и понатаму како се намалува дебелината на електролитскиот филм од 165 до 30  $\mu\text{m}$ , густината на струјата расте од 0,06 до 0,46  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

## **8.6 Влијание на загаденоста**

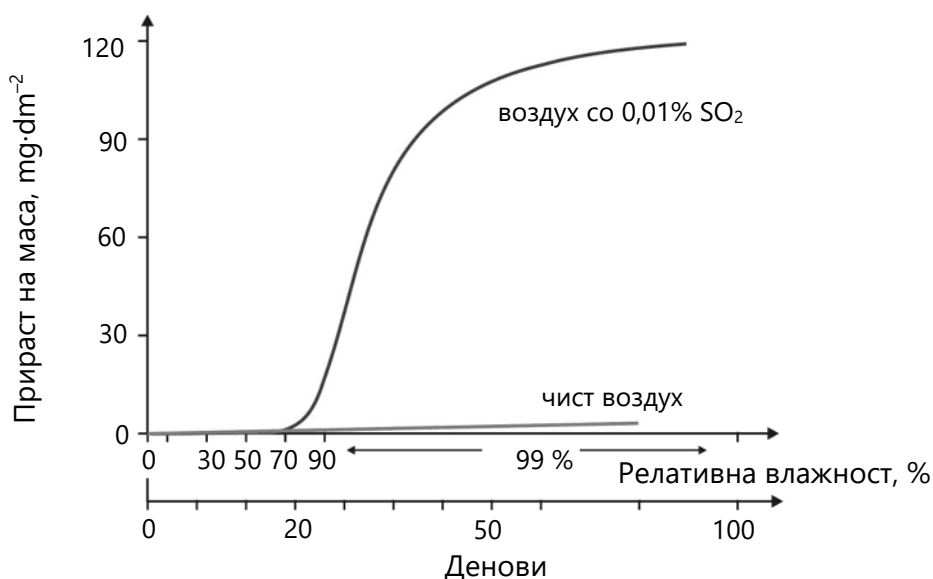
Атмосферската корозија во голема мера зависи од присутните загадувачки компоненти присутни во воздухот, како што се  $\text{SO}_2$ , цврсти честички (прашина),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  и др. Филмовите од влага врз металните предмети не би предизвикале значителна корозија кога би содржеле само чиста вода. Растворените гасни примеси и цврсти честички во филмовите предизвикуваат минерализирање на електролитот, а со тоа се зголемува неговата електрична спроводливост и е олеснета хидратацијата на металните јони, што е предуслов за интензивна корозија.

**Табела 8-2** Содржина на корозивни гасни полутанти во атмосферата

Гасни полутанти	Содржина, ppm
$\text{H}_2\text{O}_2$	10 – 30
$\text{SO}_2$	1 – 65
$\text{H}_2\text{S}$	0,7 – 24
$\text{NO}_2$	9 – 78
$\text{NH}_3$	7 – 16
HCl	0,18 – 30
HCOOH	4 – 20

Во табела 8-2 се наведени податоци за содржината на некои корозивни гасни полутанти во атмосферата. Во натамошниот текст ќе го објасниме штетното влијание на поважните гасни конститuentи што може да се најдат во атмосферата, врз корозија на металите.

**Сулфур диоксидот** е застапаен во урбаните и индустриските средини, како резултат на согорување различни видови горива (дрво, јаглен, нафта, бензин и др.). Неговото штетно влијание ќе го илустрираме на слика 8-4, на која е прикажан дијаграм на промена на брзината на корозија со тек на времето, за чиста атмосфера и атмосфера која содржи само 0,01 % SO<sub>2</sub>.



**Слика 8-4** Зависност на брзината на корозија на железо од релативната влажност и содржината на SO<sub>2</sub> во атмосферата

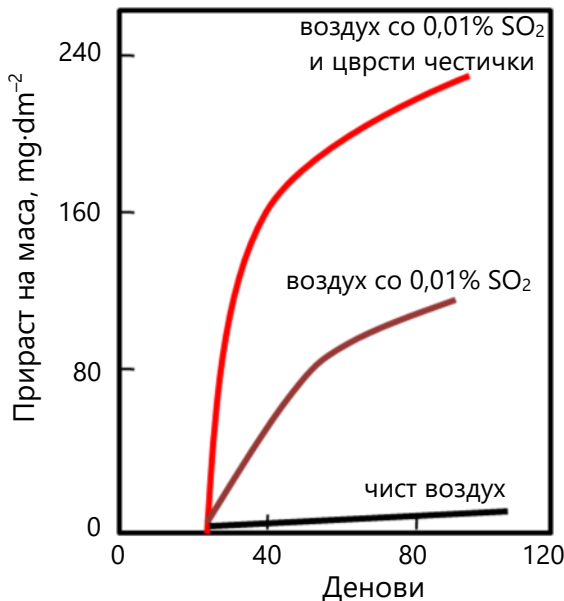
Како што може да се види, во чиста атмосфера, при максимална релативна влажност, корозијата се одвива со симболична брзина, додека присуството од само 0,01 % SO<sub>2</sub> во воздухот ја забрзува корозијата повеќе од 100 пати. Корозивното дејство на SO<sub>2</sub> се манифестира преку негово растворање во водата до сулфуреста киселина и создавање HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> анјони:





$\text{HSO}_3^-$  јоните полесно се редуцираат од кислородот врз катодната површина и ја забрзуваат катодната реакција, а со тоа и анодната – корозија на металот.

**Цврстите честички прашина** може да бидат примарен загадувач на многу атмосфери. Најчесто се генерираат од возилата, домашното заоплување, пожари, различни индустриски постројки, термоелектрични центри итн. При исталожување врз металната површина тие значително ја забрзуваат корозијата поради тоа што: 1) можат да апсорбираат агресивни гасови од атмосферата, 2) ја зголемуваат спроводливоста на електролитот и предизвикуваат создавање растворливи корозивни продукти и 3) ја блокираат површината на металот и го спречуваат неговото пасивирање. На слика 8-5 е прикажана промената на брзината на корозија од претходниот случај (сл. 8-4), но сега и во присуство на цврсти честички. Тие ја зголемуваат брзината на корозија уште за повеќе од 100 пати, во однос на присуството само на  $\text{SO}_2$ .



**Слика 8-5** Зависност на брзината на корозија на железо од релативната влажност, содржината на  $\text{SO}_2$  и цврсти честички во атмосферата

Индустриските атмосфери носат суспендирани честички од јаглерод и јаглеродни соединенија, метални оксиди,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  и други соли. Морските атмосфери содржат честички од  $\text{NaCl}$ , кои можат да се

пренесат многу милји од морето кон внатрешноста, во зависност од јачината и насоката на ветровите. Овие супстанции, во комбинација со влага, иницираат корозија со формирање галвански или диференцијално-аерациони ќелии. Поради нивната хигроскопна природа тие формираат електролит врз металната површина.

Штетното дејство на **хлоридните јони** ( $\text{Cl}^-$ ) веќе беше објаснето во поглавје 5.7. Тие се најзастапени во приморските краеве. Така, на пример, корозијата на самиот морски брег била 10 пати поинтензивна во однос на местата оддалечени 250 m од брегот. При одредено количество  $\text{Cl}^-$  јони во атмосферата, брзината на корозија пропорционално расте со порастот на содржината на влага. Меѓутоа, при многу висока релативна влажност, во присуство на  $\text{SO}_2$ , додавањето хлоридни јони ја намалува корозијата, што на прв поглед е парадоксално. Но, да се потсетиме дека присуството на какви било јони во електролитот го намалува растворањето на кислородот, а со тоа и брзината на катодната реакција, па и вкупната брзина на корозија.

**Молекуларниот хлор** се генерира во различни постројки од хемиската индустрија која користи  $\text{Cl}_2$ . Инволвирање хлор во атмосферата и во многу мали количества предизвикува интензивирање на катодната реакција на редукција на кислород и ја поместува граничната дифузијска струја кон повисоки вредности. Ова се објаснува со неговата редукција на катодата:



Покрај оваа реакција може да се одвиваат и некои споредни реакции, како, на пример, негова хидролиза:



Хипохлорестата киселина ( $\text{HOCl}$ ) е силен оксидирачки агенс и може катодно да се редуцира според следните реакции:



**Јаглерод диоксид** ( $\text{CO}_2$ ) се јавува во атмосферата во концентрација од 0,03 до 0,05 %. Неговата временска варијација е мала, поради неговиот

циклус во природата. Неговото влијание врз корозијата не е во целост утврдено. Поради тоа што при негово растворање во вода се создава јагленова киселина, се очекува да ја забрзува корозијата. Меѓутоа, утврдено е забавување на корозијата на бакар и челик во присуство на  $\text{CO}_2$  во електролитскиот филм.

**Сулфур водородот** ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ја забрзува корозијата, бидејќи тој се раствора во електролитскиот филм и ја зголемува неговата киселост. Со тоа се интензивира катодната реакција на издвојување водород.

**Азотните оксиди** ( $\text{NO}_x$ ) скоро секогаш се појавуваат во индустриските подрачја заедно со  $\text{SO}_2$ , па и корозивното дејство го вршат заедно со него. Емисиите на  $\text{NO}_x$  првенствено потекнуваат од различни процеси на согорување, сообраќајот и термоелектраните. Во процесите на согорување повеќето азотни оксиди се испуштаат како  $\text{NO}$ . При ниски релативни влажности на воздухот додавањето азотни оксиди не го менува значително ефектот што веќе го создал  $\text{SO}_2$ , но при релативни влажности над критичната нивното присуство го зголемува ефектот создаден од  $\text{SO}_2$  и до 30 пати.

# Поглавје 9

## Подземна корозија

---

### Содржина:

- 9.1 Општи особености
- 9.2 Природна агресивност на почвата
- 9.3 Талкачки струи

### 9.1 Општи особености

Подземната корозија заслужува посебно внимание, имајќи предвид дека огромен број капитални објекти и инсталации (цевководи, кабли) се наоѓаат во почвата. За илустрација, само во САД се инсталирани околу четири милиони километри разни видови цевководи (вода, гас, нафта и др.). Во почвите водата и гасовите го зафаќаат просторот помеѓу цврстите честички почва, а овој простор може да достигне дури половина од волуменот на сувата почва. Дел од водата се врзува за минералните површини, додека најголемиот дел од водата тече низ порите на почвата. Корозивното однесување на железото и челикот во почва е приближно исто со она во вода, само што брзината на корозија во почвата варира во суви и влажни периоди (сл. 8-1, поглавје 8.4).

Корозијата на металите под земја може да биде предизвикана од самата корозивна агресивност на почвата, но и како резултат на течење на подземни, талкачки струи.

### 9.2 Природна агресивност на почвата

Основни параметри со кои се карактеризира корозивната агресивност на почвата се следните:

- порозност,

- влажност,
- електрична спроводливост,
- содржина на растворени соли и инхибитори и
- *pH* вредност.

**Порозноста**, односно пропустливоста на почвата влијае врз можноста за пропуштање, односно **задржување влага**, како и растворање кислород – **аерирање**. И двата фактора ја забрзуваат почетната корозија. Меѓутоа, корозивните продукти во аерирани почви (побогати со кислород) може да имаат подобри заштитни својства од оние во неаерираниите (посиромашни со кислород). Кај неаерираниите почви поголема е опасноста од настанување длабока дупчеста корозија (питинг). Во добро аерираниите почви брзината на питингот со тек на времето опаѓа, бидејќи има доволно количество кислород за да се создаде заштитен оксиден слој непосредно над дупчето. Питингот почесто се појавува на долниот дел на цевката отколку на горниот. Тоа се должи на тоа што цевката постојано налегнува на долната страна, додека горната може да биде изолирана со слој од воздух, поради нејзино слегнување. За продолжување на векот на цевката по одредено време таа се завртува за 180°.

Варирањето на порозноста на почвата може да доведе до формирање диференцијално-аерациона ќелија кај подземни цевки, поради различната достапност на кислородот до различни места од цевката.



**Слика 9-1** Диференцијално-аерациона ќелија врз цевка во почва со различна порозност (порозен чакал и слабо порозна глина)

На слика 9-1 е прикажана таква ќелија, каде што подземна цевка поминува низ почва од чакал и глина. Достапноста на кислородот врз металната површина во чакалот е поголема, додека во делот со глината, која има многу слаба порозност, кислородот многу тешко може да пристигне до металната површина. Така, делот од цевката кој се наоѓа во чакалот ќе се однесува како катода врз која се одвива редукција на кислородот, а делот во глината ќе се однесува како анода, т.е. цевката ќе кородира.

Во почвата воздухот има поинаков состав од атмосферскиот. Ова се должи на различни биохемиски процеси кои се одвиваат во почвата, како, на пример, гниење на органската материја и дишењето на коренјата. Затоа, концентрацијата на кислород е помала, а расте уделот на CO<sub>2</sub>, особено кога е отежната размената со атмосферата, како што е тоа во зимски услови кога почвата е покриена со снег или мраз.

**Електричната спроводливост** е важен параметар за корозивната агресивност на почвите. Кога достапноста на кислород во почвата е доволно голема, агресивноста на почвата ја одредува нејзината електрична спроводливост. Колку е поголемо количеството **растворени соли** во почвата, толку е поголема електричната спроводливост. Во табела 9-1 е прикажана корозивноста на почвите, во зависност од содржината на растворените соли и електричната спроводливост.

**Табела 9-1** Агресивност на почвите во зависност од електричната спроводливост и содржината на растворени соли

Специфична спроводливост, $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	Содржина на соли, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Брзина на кородирање на челик, $\text{mm}\text{--год.}^{-1}$	Агресивност кон корозија
$> 10^{-2}$	$> 7,5$	$> 0,1$	Многу голема
$10^{-2} - 10^{-3}$	$7,5 - 0,75$	$0,1 - 0,03$	Голема
$10^{-3} - 10^{-4}$	$0,75 - 0,075$	$0,03 - 0,004$	Мала
$< 10^{-4}$	$< 0,075$	$< 0,004$	Многу мала

На слика 9-2 е даден шематски приказ на подземната корозија и како се менува контролата на корозивниот процес по длабочина во почвата,

зависно од промената на нејзината порозност и количеството достапен воздух.



Слика 9-2 Шематски приказ на подземната корозија

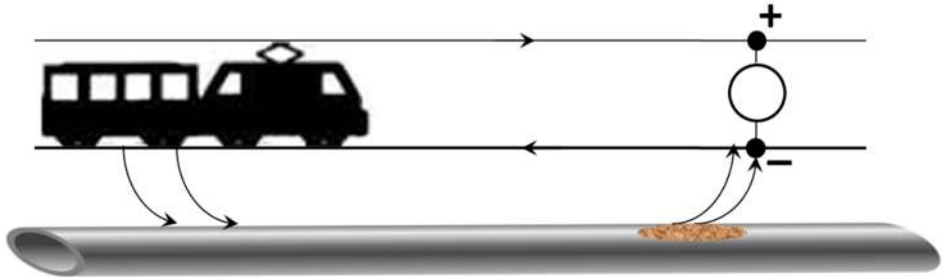
### 9.3 Талкачки струи

Талкачките струи во почвата се јавуваат инцидентно и течат по патеки различни од оние на намерно инсталираните електрични кола. Најчесто потекнуваат од трамвајски и железнички системи, инсталации за катодна заштита, системи за пренос на струја и др. Ако во почвата постои метална инсталација поставена паралелно на текот на талкачките струи, тогаш дел од струјата наместо низ почвата ќе тече низ металниот објект.



Слика 9-3 Корозија со талкачки струи на едноставен метален објект

Местото каде што струјата влегува во подземниот метален објект се однесува како катода и не кородира, а местото каде што струјата го напушта објектот се однесува како анода, т.е. кородира. Ова е илустрирано на слика 9-3, кај едноставен метален објект под земја, и на слика 9-4, при корозија на подземен цевковод под шините на трамвајска линија.



**Слика 9-4** Корозија со талкачки струи на цевковод под трамвајски шини

Оштетувањата на металот од талкачките струи зависат од тоа дали се тие еднонасочни или наизменични. Еднонасочната струја предизвикува поголеми оштетувања од наизменичната. На пример, наизменична струја со фреквенција од 50 Hz кај челикот предизвикува само 1 % од оштетувањата кои ги предизвикува еднонасочната. Ако на истонасочна струја се суперпонира наизменична струја од 1 V, со фреквенција од 54 Hz, целосно се нарушува пасивноста на никелот во 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и доаѓа до течење на големи анодни струи во подрачјето на позитивни потенцијали.

Корозијата со талкачки струи под трамвајска пруга може целосно да се избегне со поврзување на пругата и цевководот со отпорник со мал отпор, на местото каде што струјата го напушта цевководот (анодниот дел кој кородира). Ако, пак, тоа е неизводливо, на местото на излез на струјата од цевката може да се закопа жртвувана анода од отпадно железо, која со бакарен спроводник се поврзува со цевката.



# Поглавје 10

## Корозивна заштита – пристапи и поделба

---

### Содржина:

- 10.1 Пристапи за корозивна заштита
- 10.2 Прекин на електролитската врска
- 10.3 Изоставување на катодата
- 10.4 Изоставување на анодата
- 10.5 Прекин на електронската врска
- 10.6 Поделба на корозивната заштита

### 10.1 Пристапи за корозивна заштита

Во претходното поглавје се запознавме со основните елементи на електрохемијата и со електрохемиските аспекти на формирање метална корозија. Видовме дека процесите на корозија на металите се по природа главно електрохемиски, како и колку е важен електродниот потенцијал на даден метал за неговото електрохемиско, а особено за корозивното однесување. Со помош на Пурбеовите дијаграми го разгледавме сложеното корозивно однесување на металите, кога покрај потенцијалот на електродата се зема предвид и  $pH$  вредноста на средината во која се изложени. Понатаму, дознавме дека корозијата е посебен случај на однесување на металот изместен од рамнотежна состојба и кои се причините (подржувачите) на корозија. Видовме како можеме да ги користиме Евансовите дијаграми за да ги определиме најважните параметри на дадена корозивна реакција. Научивме и за начинот на функционирање на електрохемиските ќелии, особено на корозивните. Видовме и како се изразува брзината на корозивната реакција.

Во ова поглавје ќе ја разгледаме заштитата на металите од корозија од аспект на електрохемијата. Фактот за електрохемиското потекло на корозивните реакции води до идејата дека нивното спречување треба да има исти корени. Понатаму, ќе ја прошириме примената на концептот на корозивна ќелија, не само за да ја научиме нејзината изградба и функционирање, туку и да препознаеме начини за борба против корозија. По ваквиот „теоретски“ пристап, ги препознаваме воспоставените принципи на борбата против корозија во веќе воспоставената пракса на заштита од корозија, за да констатираме дека и на прв поглед емпириските мерки се засноваат на теоретски основи.

За одвивање на корозивна реакција е потребно да постојат сите компоненти на корозивната ќелија: анода и катода, краток спој и електролит. Отсуството на која било од овие 4 компоненти е доволно за да се спречи одвивањето на процесот на корозија. Знаејќи ги причините зошто металите кородираат и низ кои фази мора да помине корозивната реакција, концептот на корозивна ќелија ни овозможува да ги најдеме патиштата и да ја научиме суштината на секој од бројните методи за заштита од корозија. Едноставен начин да се спречи корозија е да се изостави барем една од компонентите на корозивната ќелија. Во согласност со ова, разликуваме четири различни пристапи за заштита од корозија:

1. прекин на електролитската врска,
2. отстранување на катодата,
3. отстранување на анодата и
4. прекин на електронската врска.

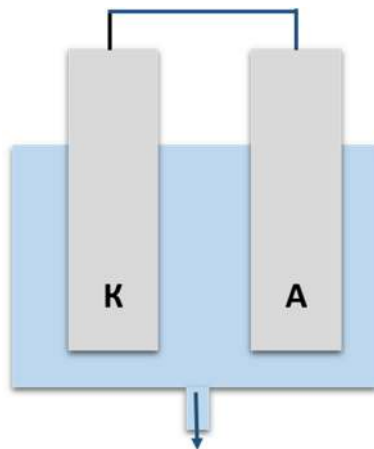
Во продолжение ќе ги анализираме случаите на изоставување на секоја од компонентите на корозивната ќелија и последиците од таквата интервенција.

### 10.2 Прекин на електролитската врска

Прекинувањето на електролитската врска може да се постигне на следните начини:

- со отстранување на електролитот,
- со отстранување само на корозивниот агенс од електролитот,
- со спречување на активноста на електролитот (превлекување на металот).

Со **отстранување на електролитот** (слика 10-1) процесот на корозија запира, бидејќи јонскиот медиум помеѓу електродите на корозивната ќелија повеќе не постои, а учеството на јоните е неизбежно за да се појават електродни реакции. Јонскиот спроводник е неопходен и за затворање на струјното коло на корозивната ќелија. Отстранувањето на електролитот („сушење“ на корозивната ќелија) е ефикасен пристап за заштита од корозија, но може да се примени само во ограничен број случаи. На пример, за да се спречи атмосферска корозија на металите на релативно мал простор се отстранува влагата или воздухот се загрева над температурата на која врз металот се создава електролитски филм. Отстранувањето на електролитот (поточно, спречување на задржување на електролитот) е една од поважните заштитни цели што се постигнуваат со наменски дизајн на металните предмети или конструкции. Понекогаш ефектот на отстранување се постигнува со замена на електролитот со неелектролит, како во процесот на складирање метален натриум во нафтени фракции.

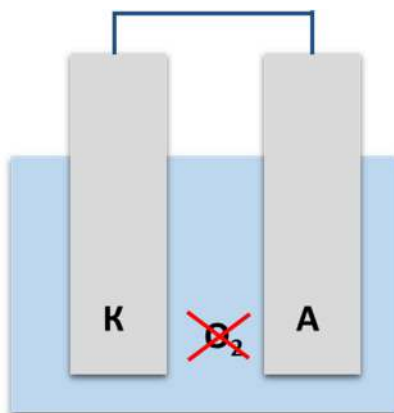


**Слика 10-1** Шематски приказ на отстранување на електролитот од ќелијата

Со **дехидрација на електролитот** (слика 10-2) или отстранувањето на вишокот на јони на  $H^+$  (**неутрализација**) драстично се намалува брзината на корозивната реакција. Корозивен агенс во електролитот е најчесто растворениот кислород или водородниот јон, а поретко металните катјони со попозитивен електроден потенцијал (на пр.  $Cu^{2+}$ ) или ок-

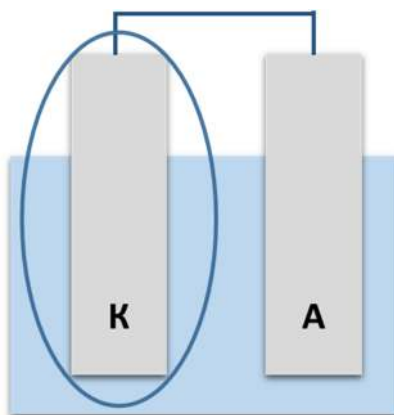
## Поглавје 10 Корозивна заштита – пристапи и поделба

сидирачки анјони (на пр.  $\text{NO}_3^-$ ). Постапките за отстранување на агресивниот корозивен агенс се практикуваат во рамките на заштитата од корозија со менување или обработка на корозивната средина.



**Слика 10-2** Шематски приказ на отстранување на корозивниот агенс од електролитот

Ако отстранувањето на електролитот или барем агресивните видови од него е непрактично, можно е во електролитот да се додадат специи што ја попречуваат реакцијата на корозивните агенси. Таквите специи се наречени **инхибитори** и ја спречуваат/забавуваат катодната и/или анодната реакција на корозивната ќелија. И оваа постапка е дел од заштитата со промена на околината од корозија.

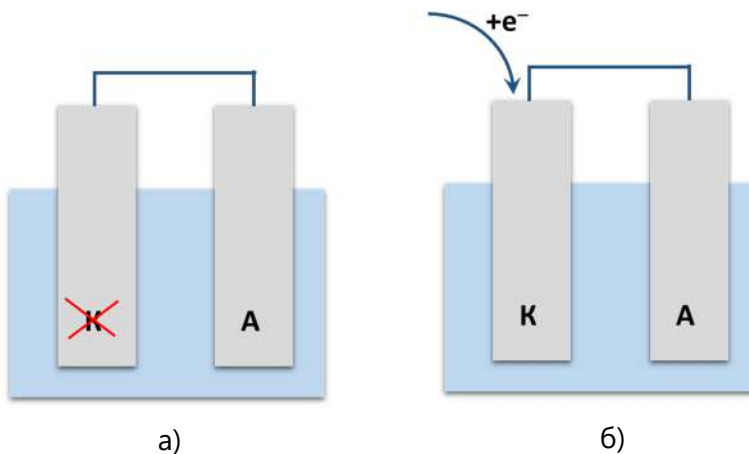


**Слика 10-3** Шематски приказ на нанесување превлека со која се спречува дејството на електролитот

Целосно спречување на дејството на оксидансите се постигнува со **нанесување превлеки** (слика 10-3), кои ја изолираат металната површина од контакт со електролитот. И покрај фактот дека целосната изолација е тешка за изведба или барем скапа, процесот на корозија толку многу се забавува што процесот на заштита на металите со превлеки е најчестиот начин за спречување корозија, особено атмосферската. Ефект сличен на заштитните превлеки или премази се постигнува со пасивирање на металната површина, што може да биде спонтано или со помош на примена на анодна заштита.

### 10.3 Отстранување на катодата

Со **отстранување на катодата** (слика 10-4а) корозивната ќелија останува без површина врз која растворените кислородни или водородни јони (или други катодно активни агенси) примаат електрони генерирани од анодата, како резултат на оксидација на металните атоми. Со ова се запира одвивањето на корозивниот процес.



**Слика 10-4** Шематски приказ на сузбивање на дејството на катодата: а) отстранување на катодата и б) катодна заштита

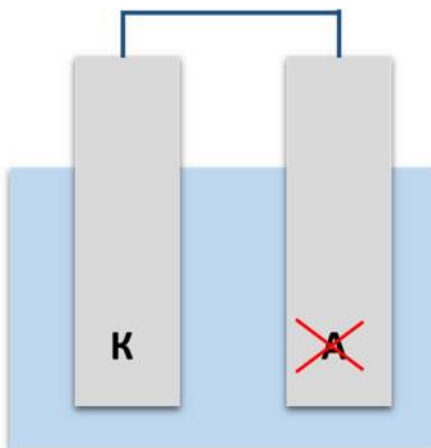
Сличен ефект се постигнува со прекинување на електронската врска помеѓу катодата и анодата. Вакво нешто е изводливо само кај макрогалванските корозивни ќелии, каде што има јасно дефинирана катодна површина. Спречувањето контакт со различни метали е еден од прин-

ципите на **антикорозивниот дизајн** на метални предмети и конструкции. Во случај на микрогалвански корозивни ќелии бројот на катоди е голем и не е можно да се отстранат, ниту, пак, да се прекине врската со анодата. Во такви случаи се применува **рафинирање на металот** што кородира (т.е. отстранување на нечистотиите кои служат како ефикасни микрокатоде) или **легирање**, што ја неутрализира катодната активност на нечистотиите присутни во металот. Двете мерки се дел од **заштитата со промена на природата на металот**.

Кога ниту една од споменатите мерки не може да се примени, сепак, постои алтернатива за сузбивање на штетното дејство на анодата. Тоа е **катодна заштита** (види слика 10-46). Знаејќи дека анодата ѝ овозможува на корозивната ќелија да работи со трошење на електрони од анодата, еквивалентен ефект на отстранување на анодата е одржување на нивото на електрони на анодата. Со внесување електрони однадвор анодата престанува да троши електрони од корозивната ќелија, со што го запира процесот на оксидација на анодата. На овој начин, катодната заштита го постигнува посакуваниот ефект во корозивната ќелија. Катодната заштита може да се примени само на предмети потопени во спроводен медиум, каде што е можно да се воспостави надворешно коло. Најчесто тоа се метални предмети под земја или во водени раствори. Катодната заштита е постапка која спаѓа во категоријата позната како заштита со промена на електродниот потенцијал или електрохемиска заштита.

### 10.4 Отстранување на анодата

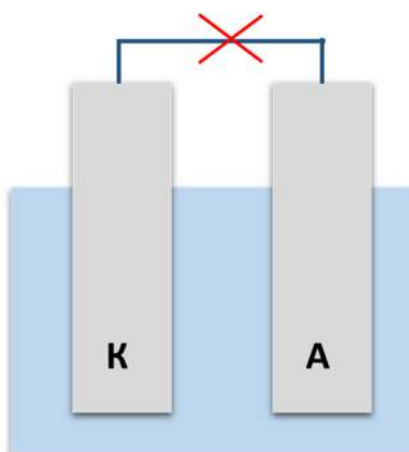
Единствената можна интервенција на анодата, во согласност со концептот на корозивната ќелија, е отстранување на анодата (слика 10-5). Меѓутоа, ова е само хипотетичка можност, бидејќи анодата е металот што кородира, а кога ќе ја отстраниме нема потреба да се бориме со корозија. Анодата може да се отстрани со замена на метални предмети со предмети направени од други материјали (пластика, гума, стакло, бетон итн.). Ова не е секогаш можно и не мора да е оправдано. Оправданоста може да биде и субјективна (кога ја вршат оние кои се занимаваат со добивање/преработка на метали или нивна заштита од корозија).



**Слика 10-5** Шематски приказ на отстранување на анодата

### 10.5 Прекин на електронската врска

Со прекинување на контактот на анодата со електронскиот спроводник низ кој електроните минуваат до катодата, како и со отстранување на тој спроводник, активноста на корозивната ќелија престанува (10-6). Веќе нагласивме дека тоа е изводливо само кај макрогалванските корозивни ќелии, а во практиката на корозивната заштита со дизајн на металните предмети и конструкции по правило треба да се избегнува допирање метали со различен електроден потенцијал.



**Слика 10-6** Шематски приказ на прекин на електронската врска

## 10.6 Поделба на корозивната заштита

Заштитата на металите во пракса е одговорна и интердисциплинарна активност, која ја вршат стручни лица од повеќе области, кои применуваат различни методи на заштита. Врз основа на претходно изнесените пристапи, корозивната заштита може да ја класифицираме во пет основни категории:

### 1. Заштита со соодветен дизајн на металните објекти

Рационалното дизајнирање на метални предмети/конструкции е многу важен елемент за заштита од корозија. Тоа треба да обезбеди функционалност, механичка издржливост и задоволителна изработка на металниот предмет/конструкција.

Основните принципи на дизајнирање кои се важни за корозивната заштита се:

- едноставност на формата,
- незадржување влага/електролити,
- спречување галванска корозија.

Воедно, проектантот треба да ги земе предвид не само трошоците за примарното производство на металниот предмет/конструкција, туку и вкупните трошоци, вклучувајќи го и одржувањето на корозивната заштита во тек на целиот период на експлоатација.

### 2. Заштита со менување на природата на металот

Во многу случаи, отпорноста на корозија на металите може да се подобри со нивно рафинирање. Ова се постигнува со менување, на пример:

- составот на металот (со отстранување на нечистотиите со рафинирање или барем потиснување на нивниот ефект со легирање),
- структурата на металот и
- состојбата на напрегатосст во металот.

### 3. Заштита со промена или обработка на корозивната средина

Со третирање на корозивната средина, корозивниот агенс се отстранува на следните начини:



- растворениот кислород од водата во затворените системи се отстранува со деаерација, поместување со друг (инертен) гас или хемиски врзан,
- вишокот на водородни (или хидроксилни) јони се отстранува со неутрализација на растворот,
- влажноста на воздухот се намалува со сушење или загревање,
- додавањето инхибитор ја забавува реакцијата на корозија.

### **4. Заштита со промена на потенцијалот на електродата (електрохемиска заштита)**

Со промена на потенцијалот на електродата, металот може да се пренесе од состојба на корозија во состојба на имуност или во состојба на пасивност, во согласност со Пурбе дијаграмите. Ова се постигнува со:

- катодна заштита (со негативизирање на потенцијалот до вредност што одговара на состојбата на имуност на металот на соодветниот Пурбе дијаграм),
- анодна заштита (со позитивизирање на потенцијалот до вредност што одговара на состојба на пасивност на металот).

### **5. Заштита со превлеки**

Нанесувањето соодветни превлеки или премази го спречува контактот на металите со агресивните корозивни агенси од околината во која се користат. Превлеките може да се класифицираат на неколку начини:

- според составот, облогите се метални, органски и неоргански,
- според природата во однос на штитениот метал, металните превлеки се катодни или анодни,
- според начинот на нанесување, органските превлеки или премази се нанесуваат со четка/валјак, прскање, потопување во боја, електростатско прскање, електроталожување итн.,
- современите методи за нанесување премази се со нанесување на пар метали/соединенија со физички или хемиски процес, до температури/притисоци каде што материјалот за обложување е во состојба на плазма.

Со внимателна анализа на текстот за заштита од корозија со интервенција во сите четири елементи на корозивната ќелија лесно се заклучува

## **Поглавје 10 Корозивна заштита – пристапи и поделба**

---

дека ги содржи сите категории на корозивна заштита: заштита со промена на околината од корозија, промена на природата на металот, промена на електродниот потенцијал, заштита со премази и заштита со дизајн. Ова потврдува дека чисто теоретската категорија на концептот на корозивни ќелии има силна основа во практичната корозивна заштита на металите.

# Поглавје 11

## Дизајн на металните објекти

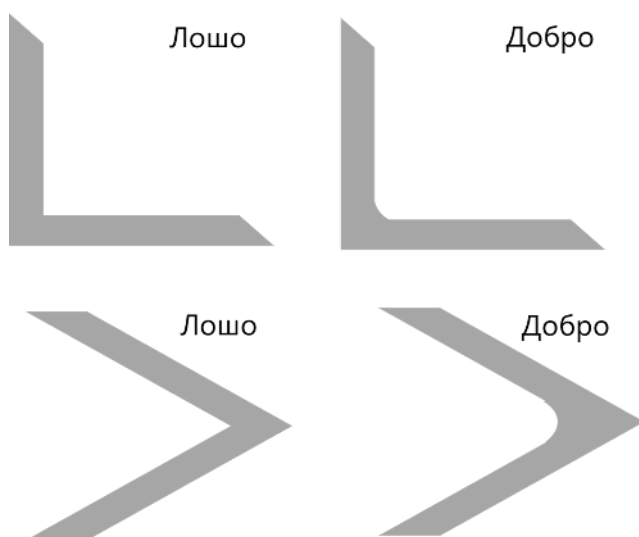
---

Започнувањето на многу корозивни процеси може да биде иницирано од несоодветниот дизајн на металните објекти/предмети. Затоа, многу важен сегмент во корозивната заштита е нивното правилно дизајнирање. При дизајн на кој било објект/предмет воопшто, треба да се води сметка тој да може да ја врши наменетата функција, да има доволна механичка јакост и да е погоден за обработка. Сите овие барања нема да бидат остварени ако металот не е заштитен од корозија. Затоа, корозивните аспекти на дизајнот се многу важни. Ние ќе се задржиме на најважните три: 1) користење поедноставни геометриски облици, 2) (не)задржување влага и 3) спречување галванска корозија.

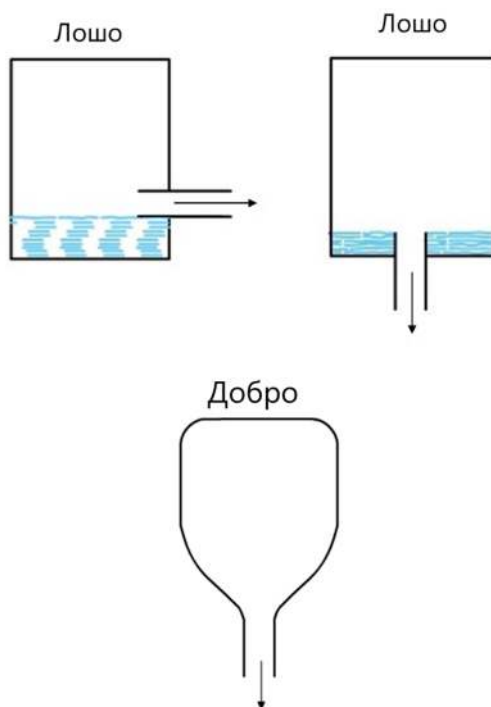
Колку објектот се состои од **поедноставни облици**, толку е помала можноста за настанување корозија. Колку предметот има повеќе работви, агли и внатрешни површини, толку е потешка површинската обработка, и поголема е можноста за корозија. Понатаму, сложената геометриска форма има поголема површина што е изложена на корозија. Заоблените делови се полесни за одржување и фарбање, а и не задржуваат вода – еден од двигателите на корозијата. На слика 9-1 се прикажани некои основни форми кои се поволни, односно неповолни во однос на корозијата. На пример, кружните профили се попогодни од често користените L, T и U-профили.

Без присуство на влага (електролит во корозивната ќелија) обично нема можности за настанување корозија. При дизајнирање на металните објекти, особено садовите за течности (цистерни, резервоари, и сл.), од

особена важност е да се води сметка за **(не)задржување на водата** во нив.

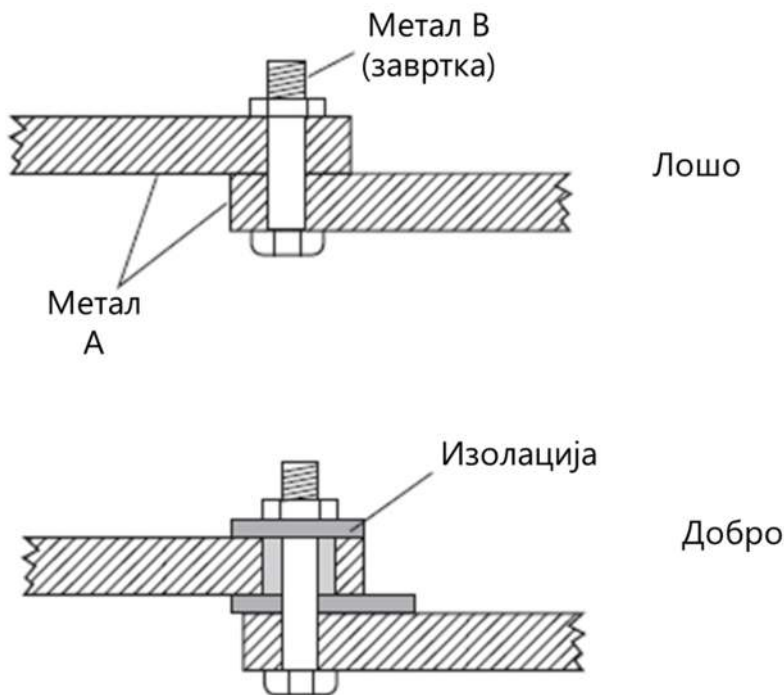


**Слика 9-1** Примери за лошо и добро избрани елементарни облици



**Слика 9-2** Примери за лошо и добро дизајнирани садови за течности

Резервоарите или садовите за складирање треба да овозможат целосно одводнување. Во спротивно, корозивните течности може да се концентрираат во садот на дното, а, исто така, ако садот е отворен за атмосферата може да се растворат и да се акумулираат гасни корозивни агенси (кислород,  $SO_2$  и др.). Вентилите за одвод треба да бидат дизајнирани со наклонето дно, за да се избегне пробивање на основата на вентилот. Исто така, дизајнот треба да предвиди лесно празнење и чистење на резервоарите. На слика 9-2 се илустрирани добри и лоши дизајни на садови за течности, од аспект на корозијата.

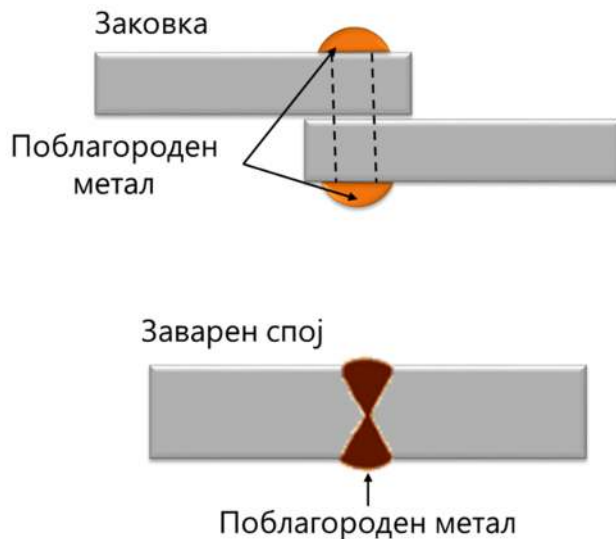


**Слика 9-3** *Спречување галванска корозија со изолација*

Многу метални објекти и конструкции содржат споеви од два или повеќе метали (легури). Ова особено е изразено кај спојувањето на некои елементи со завртки или со заварување. Металите од кои се изработени завртките или варот обично се различни метали од основниот метал. Во ваква случаи можна е галванска корозија поради различните електродни потенцијали на металите. Да се потсетиме од поглавје 6.2,

попозитивниот метал ќе се однесува како катода (ќе биде катодно заштитен), а понегативниот како анода, односно ќе кородира. Прв чекор во **спречување галванска корозија** е користење метали чија разлика во електродните потенцијали не преминува 0,05 V. Понатаму, ако функционалноста на објектот или конструкцијата не го дозволува тоа, погоден начин за спречување галванската корозија е користење електричен изолатор помеѓу двата метала (сл. 9-3). Овие изолатори најчесто се од синтетички полимерни материјали, па често пати не можат да ги издржат притисоците на споевите. Исто така, се користат органски премази со кои се премачкува само понегативниот метал, ако условите на експлоатација на објектот го дозволуваат тоа.

Спојувањето на металните делови може да се изведе со завртки/навртки, заковки или со заварување. Ако е добро изведено, заварувањето има предност од аспект на корозивното однесување, во однос на другите два начина. При селекција на металите за завртки, заковки или варови треба да се избегне опасната комбинација мала анода/голема катода, а да се стреми кон мала катода/голема анода. Ова се постигнува ако завртките, заковките или варовите се изработени од поблагороден (попозитивен) метал од основниот (слика 9-4).



**Слика 9-4** Спречување галванска корозија со комбинација мала катода/голема анода

# Поглавје 12

## Менување на природата на металот

---

При избор на металот најважни параметри на кои треба да се води сметка од аспект на корозивната отпорност се:

- содржина на примеси,
- содржина на легирни елементи,
- структура и
- состојба на напрегнатост.

Вообичаеното количество **примеси** кај челикот по неговото производство не влијае врз брзината на корозијата во природни води и почви, а таа е условена од условите за дотур на кислород до металната површина. Содржината на **јаглерод** во слатки води не влијае врз брзината на корозија, додека во морска вода таа се забрзува до 20 % при количество од 0,1 до 0,8 % C. **Фосфорот и сулфурот** значително ја интензивираат корозијата на челиците во раствори на киселини. Тие создаваат честички од фосфиди, односно сулфиди, врз кои лесно се редуцираат водородните јони, т.е. се интензивира катодната реакција, а таа, пак, предизвикува соодветна анодна реакција – корозија на челикот. Корозивното дејство на сулфурот го неутрализира присуството на **манган**, кој има афинитет да гради сулфиди што не влијаат врз корозијата. **Бакарот** кога е сам ја забрзува корозијата. И неговите честички се поволни катоди за редукција на водородните јони. Меѓутоа, во присуство на сулфур и/или фосфор, кои негативно влијаеја врз корозијата, нивното меѓусебно дејство значително ја забавува корозијата.

Видовме дека железото/челикот нема способност да се самопасивира и како такво е склоно кон корозија. Таа склоност е поизразена во присуство на некои примеси, какви што беа сулфурот и фосфорот. Меѓутоа, со **легирање** на челикот со метал кој има исклучителни самопасивирачки карактеристики, како, на пример, **хром**, тој може да се пасивира. Хромот во челикот се додава во количество од 13 до 30 %. Челиците со содржина на хром над 13 % и самите се самопасивирачки и ги нарекуваме не'рѓосувачки челици. Не'рѓосувачките челици покрај хром може да содржат и други **легирни елементи**, како никел, молибден, манган, титан, ниобиум и др. Во зависност од структурата, која зависи од присуството на различни легирни елементи, не'рѓосувачките челици може да бидат феритни, аустенитни, феритно-аустенитни и мартензитни. Феритни стабилизатори се Cr, Mo, Nb, Ti и др., а аустенитни стабилизатори се Ni, Mn, C и др.

Да ги разгледаме механизмите со кои легиρνите елементи ја подобруваат корозивната отпорност.

Пред сè, тие **го пасивираат основниот метал или легурата**.

Понатаму, тие **ја намалуваат катодната активност** на легурата, со зголемување на пренапонот за издвојување водород врз катодните површини.

Исто така, тие **ја намалуваат и анодната активност**, со зголемување на термодинамичката стабилност на основниот метал/легурата кон корозија.

Внатрешната **структура** на металите/легурите може да биде генератор на локална корозија, како, на пример, меѓукристалната корозија, која е резултат на различните потенцијали на границите на зрната и во внатрешноста на зрната. Исто така, и **состојбата на напрегнатост** во структурата може да доведе до корозивен замор или корозивно прскање. Овие недостатоци може да бидат надминати со соодветна **термичка обработка** на металот/легурата. Со **отпуштање** проследено со брзо ладење се постигнува растворање на секундарните фази (интерметални соединенија или карбиди) кои можат да бидат ефикасни катодни места. Со отпуштање во услови при кои не смее да се промени јакоста на металот се отстрануваат заостанатите напрегања. Создавањето напрегања на притисок (компресивни напрегања) во површинските слоеви



## Корозија и заштита на металите

е пожелна појава, затоа што со нив се зголемува отпорноста на металот кон корозивен замор и корозивно прскање под напрегање. Намалување на напрегањата на истегнување може да се случи со **механичка обработка** на металот, на пример, со **валање**.

Во табела 9-1 е прикажана релативната отпорност на корозија на некои метали/легури во зависност од атмосферата во која се експлоатира.

**Табела 9-1** Оценка на корозивната отпорност на некои метали/легури во различни корозивни средини

Метал/легура	Индустр. атмосфера	Слатка вода	Морска вода	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5 – 15 %)
Нискојаглероден челик	1*	1	1	1
Галванизиран челик	4	2	4	1
Сив лив	4	1	1	1
Челик со 4 – 6 % Cr	3	3	3	1
Не'рѓосувачки челик (18 % Cr + 8 % Ni)	5	5	4	2
Не'рѓосувачки челик (18 % Cr + 35 % Ni)	5	5	4	4
Монел (70 % Ni + 30 % Cu)	4	5	5	4
Никел	4	5	5	4
Бакар	4	4	4	3
Месинг (85 % Cu + 15 % Zn)	4	3	4	3
Алуминиумска бронза	4	4	4	3
Ново сребро (65 % Cu + 18 % Ni + 17 % Zn)	4	4	4	4
Алуминиум	4	2	1	3
Al-Cu легура	3	1	1	2

## **Поглавје 12 Менување на природата на металот**

---

\* - Оценки на корозивната отпорност: 1 = слаба (брз напад), 2 = средна (привремена употреба), 3 = добра (умерена употреба), 4 = средна (сигурна употреба), 5 = одлична (неограничена употреба).

# Поглавје 13

## Промена или обработка на корозивната средина

---

### Содржина:

**13.1** Отстранување на корозивните агенски

**13.2** Инхибитори

---

Брзината на корозија на металните објекти/предмети во водени раствори може да се намали со третирање на корозивната средина. Овие методи најмногу се користат за заштита на топлотни разменувачи, парни котли, кондензатори, кади за декапирање и резервоари наменети за транспорт на разни агресивни раствори. Намалувањето на корозивноста на средината може да се постигне на два начина:

1. отстранување на корозивните агенски (третирање на корозивната средина) и
2. воведување инхибитори на корозивниот процес.

### **13.1 Отстранување на корозивните агенски**

**Отстранувањето на корозивните агенски** и состојките кои ја зголемуваат агресивноста на средината може да се изврши на неколку начини:

- неутрализација на киселини,
- отстранување кислород од водата,

- отстранување сол од водата,
- намалување на релативната влажност,
- отстранување цврсти честички.

**Неутрализација** на киселините во водени раствори се врши со примена на вар или натриум хидроксид. Неутрализација на киселиот раствор до  $pH = 5$  е доволна за да се заштити железото, при што нагло се намалува агресивноста на корозивната средина.

**Отстранувањето на кислородот** (деаерација) од водата или водените раствори се постигнува со: 1) термичка деаерација (загревање), 2) десорпција (дување со инертен гас), 3) хемиски процес (со додавање редуцирачки агенси во водата или поминување на водата низ филтри исполнети со челични струготини) и др.

**Отстранување на солите** присутни во водата се изведува со помош на јонски разменувачи.

**Отстранување на влагата од воздухот** во мали затворени простори се изведува со помош на силика гел. Намалувањето на релативната влажност на амбиенталниот воздух во просториите за складирање се врши со зголемување на температурата за  $6 - 7^{\circ}C$ , во однос на надворешната температура.

**Отстранување цврсти честички** од вода или воздух се врши со филтрација.

### 13.2 Инхибитори

Инхибитори се неоргански или органски супстанции, кои во многу мали концентрации ја намалуваат брзината на корозија до технолошки прифатливи вредности. Според механизмот на нивното дејство, инхибиторите може да ги поделиме на:

- анодни,
- катодни и
- мешани (анодно-катодни).

**Анодните инхибитори** ја спречуваат јонизацијата и хидратацијата на металните атоми, односно создаваат филмови од оксиди или слабо растворливи соли на местата на анодата, со што се формира бариера која

го изолира основниот метал. Кај анодните инхибитори посебно е важна нивната концентрација, бидејќи при помали концентрации може да стимулираат дупчеста (питинг) корозија. Поради тоа се нарекуваат и **„опасни“ инхибитори**. Најважни анодни инхибитори се пасиваторите, односно растворливите соли на оксидативните анјони, како што се хроматите, нитритите, молибдатите, волфрамите и ванадатите. Поради токсичноста хроматите и нитритите се заменуваат со молибдати. Меѓу анодните инхибитори се вбројуваат и т.н. **таложни инхибитори**. Од ваквите инхибитори се издвојува воденото стакло (натриум силикат), кое на анодите формира слој од силика гел и метален силикат. Прениска концентрација на таложните инхибитори не може да предизвика питинг корозија. Таложните инхибитори се користат за заштита од корозија на метални објекти кои се наоѓаат во слабо кисели, неутрални и слабо алкални средини.

**Катодните инхибитори** директно ја забавуваат катодната реакција (редукција на водородни јони или кислород), или, пак, дејствуваат како таложни инхибитори, формирајќи нерастворливи продукти врз локалните катоди. Најважните катодни инхибитори се соединенијата на арсен, антимон или бизмут, а како таложни инхибитори се користат бикарбонати, сулфати, силикати и полифосфати.

**Мешаните (анодно-катодни) инхибитори** се органски соединенија кои имаат тенденција да се акумулираат врз металната површина. Најважни мешани инхибитори се амини, амиди, сулфурни и фосфорни соединенија. Највисок степен на инхибиција се постигнува со сулфурни и фосфорни соединенија, но тие се потоксични од другите. Затоа, треба да се користат многу претпазливо. Треба да се напомене дека природните макромолекули со колоиден карактер (скроб, декстрин, желатин, танин и др.) служат и како инхибитори.

Често пати се користат два или повеќе инхибитори, кои го зголемуваат степенот на инхибиција, односно дејствуваат синергетски.

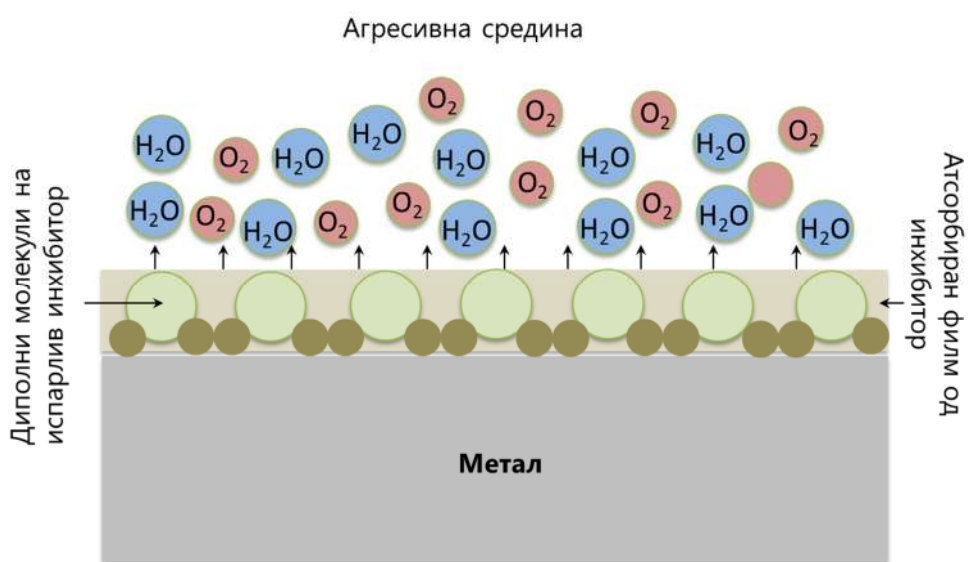
За заштита на челични објекти/конструкции при транспортот или складирање се користат **испарливи инхибитори – VCI**<sup>12</sup>. Тие се користат за заштита од атмосферска корозија. Тоа се органски супстанции во цврста

---

<sup>12</sup> VCI, англ. *volatile corrosion inhibitors*, испарливи корозивни инхибитори.

### Поглавје 13 Промена или обработка на корозивната средина

состојба, кои имаат доволно висок напон на пареите (рамнотежен притисок над течната фаза) за да го направат некорозивен амбиенталниот воздух или некој друг гас, по пат на сублимација (директно испарување на цврстата фаза). Се користат во форма на прашок или како алкохолен раствор се натопуваат врз хартии или сунѓери. Нивниот механизам на дејство се базира на тоа што тие испаруваат и доаѓаат до сите делови на металната површина и ја покриваат. Кога пареата доаѓа во контакт со металната површина таа се кондензира и формира тенок мономолекуларен филм кој го штити металот преку јонско дејство, како што е прикажано на слика 13-1.



**Слика 13-1** Механизам на дејство на испарливи инхибитори

Покрај заштитата на челични објекти при транспорт или складирање, испарливите инхибитори може да се користат и како адитиви во премази за привремена или трајна корозивна заштита. Тие се додаваат и во средства за одмастување и чистење, како и во средствата за отстранување корозивни продукти и премази.

Примената на испарливи инхибитори ги има следните предности:

- долготрајна заштита од корозија дури и во екстремни услови (висока влажност, високи температури до над  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , солена атмосфера, агресивна атмосфера со  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , хлор и др.);

- не е потребна посебна или долготрајна подготовка на површината пред нанесување на конзервансот;
- работат и на непристапни места кои се центри на силна корозија;
- ефикасност во спречување на галванска корозија и
- ефикасност во спречување на питинг корозија.

# Поглавје 14

## Електрохемиска заштита

---

### Содржина:

**14.1** Катодна заштита

**14.2** Анодна заштита

---

Принципите на електрохемиската заштита ги видовме на Пурбе дијаграмот на железото прикажан на слика 4-8 (поглавје 4.1.6). Како што може да се види, металот може да го доведеме во состојба на имуност (состојба на чист метал) при негативизирање на потенцијалот, при константна  $pH$  вредност. Ваквата заштита ја нарекуваме **катодна заштита**. Ако, пак, го позитивираме потенцијалот, врз металот ќе се создадат оксиди или хидроксида, кои имаат заштитни својства. Значи, металот сме го превеле во состојба на пасивност. Ваквата заштита ја нарекуваме **анодна заштита**.

### 14.1 Катодна заштита

При катодна заштита штитениот метален објект се поврзува во една електрохемиска ќелија, каде што тој ја има улогата на катода. Бидејќи врз катодата се одвива реакција на редукција, металот постојано се одржува во метална состојба. Како анода се поврзува некој друг понеблагороден (понегативен) метал, кој оксидира (кородира). Затоа, по одредено време, кога анодата целосно ќе искородира, треба да се замени со нова. Важно за ваквиот тип на заштита е почвата да има задоволителна влажност и електрична спроводливост. Затоа во анодните лежишта се става

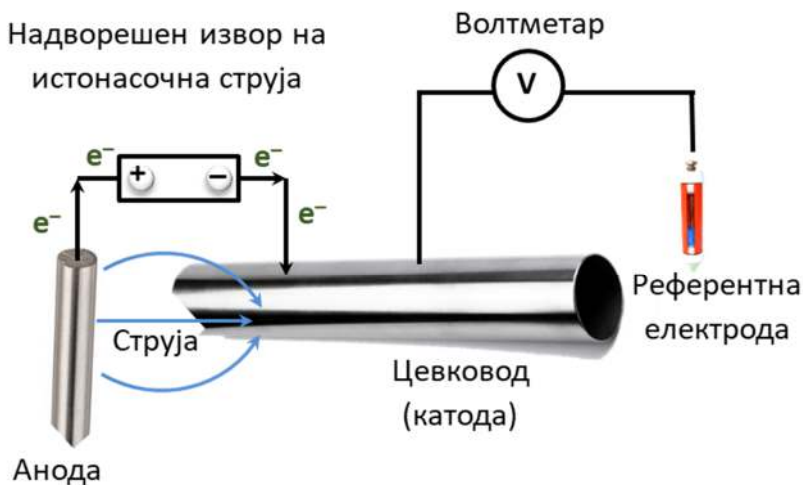


ситен јаглен за да ја зголеми електричната спроводливост и гасена вар ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) за да ја апсорбира влагата.

Постојат два типа на катодна заштита:

- **со наметната струја** и
- **со жртвувани аноди.**

Нема голема разлика помеѓу двете методи, бидејќи се базираат на исти електрохемиски принципи. Кај првиот начин, електрохемиската ќелија што се формира е ќелија за електролиза, која се напојува со надворешен извор на едностранна струја, а во вториот ќелијата е галванска, односно се одвиваат спонтани електрохемиски процеси. И во двата случаја катодата е штитениот објект, а анодата е металот што кородира.



**Слика 14-1** Шематски приказ на систем за катодна заштита со наметната струја

Шематскиот приказ на системот за **катодна заштита со наметната струја** е прикажан на слика 14-1. Како што може да се види, штитениот метален објект (цевковод) се поврзува на негативниот пол на надворешен извор на едностранна струја. На границата помеѓу штитениот објект и електролитот (влага во почвата) се воспоставува потенцијална разлика (електроден потенцијал). Така, врз целата површина на цевководот се

одвива катодна реакција, т.е. таа станува катодно заштитена. Анодната реакција – корозија се одвива на другата вронета електрода – анода. Заштитниот катоден потенцијал се мери со помош на референтна електрода (РЕ) –  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ , а се отчитува на волтметар.

**Анодите** може да бидат растворливи и нерастворливи. Растворливите се најчесто од леани жезеза (сл. 14-2) или конструкциски јаглероден челик. Во групата растворливи аноди припаѓаат уште и феросилициум, графит, магнетит, никел, олово и др. Сите овие многу бавно се раствораат, а некои научници ги класифицираат како нерастворливи аноди. Целосно нерастворливи аноди се оние изработени од платинизиран титан. Предност на челичните аноди е нивната евтина цена, а недостаток нивната растворливост. Графитните аноди се долготрајни, но лесно кршливи. Анодите се вкопуваат во т.н. анодни лежишта, во кои се ставаат слоеви од јаглен, кокс или графит, поради нивната добра електрична спроводливост и преносот на струјата во почвата, со што се забавува растворањето на анодите, т.е. се намалува нивната потрошувачка. Анодите може да бидат закопани повеќе од 500 m подалеку од штитениот објект. Работниот век на анодите е 10 – 20 години, зависно од материјалот од кој се изработени.

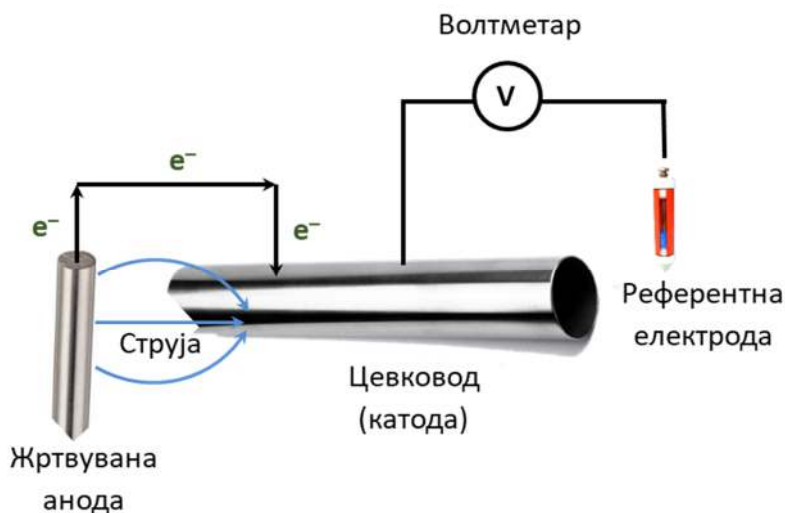


**Слика 14-2** Аноди од сиво леано жезезо: а) неупотребени, со залиени кабли за поврзување во системот за КЗ и б) по употреба

При вкопување на анодите во подрачја на населени места или индустриски зони постои можност струјата од надворешниот извор, како талкачка струја, да предизвика корозија на околните незаштитени подземни метални објекти. Затоа, се практикува во системот за катодна заштита да бидат поврзани повеќе подземни објекти/инсталации (регионален и

локален цевковод, гасовод и водовод, гасовод, водовод и нафтовод итн.).

**Критериуми за катодна заштита** се заштитниот потенцијал и заштитната струја. За различни услови на експлоатација, нивните вредности значително може да се разликуваат. Електродниот потенцијал на челикот во природни почви е  $-0,55\text{ V}$ , а како критериум за целосна заштита на металниот објект е усвоен потенцијал од  $-0,85\text{ V vs. Cu/CuSO}_4$ . Во анаеробни почви (со многу малку растворен кислород), каде што бактериите ги редуцираат сулфатите и сулфитите, заштитниот потенцијал на челикот е понегативен од  $-0,95\text{ V}$ . Густината на струјата при овие потенцијали се движи од 20 до  $40\text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ , за јаглороден челик. Колку струјата е помала, толку објектот е позаштитен (во поглавје 2.3 видовме дека густината на струјата претставува брзина на електрохемиска реакција). Ако цевката ја превлечеме со некоја изолациска превлека, густината на струјата може да падне до  $0,3\text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ . Затоа, во најголем број случаи катодната заштита се комбинира со нанесување изолациски превлеку. Со ова, покрај подобрата заштита на објектот, значително се намалува и потрошувачката на електрична струја од надворешниот извор. Како извори на наметна струја се користат исправувачи од 10 до 20 V, кои овозможуваат фина регулација на системот и ефикасна катодна заштита. Заштитниот потенцијал се мери помеѓу штитената цевка и референтна  $\text{Cu/CuSO}_4$  електрода во почвата.



**Слика 14-3** Шематски приказ на систем за катодна заштита со жртвувани аноди

Кај системот за **катодна заштита со жртвувани аноди** штитениот метален објект/конструкција не се поврзува со надворешен извор на струја, туку директно со анодата изработена од понегативен (понеблаго-роден) метал. Во овој систем анодата се нарекува жртвувана. При формирање на електрохемиската ќелија (во случајов галванска ќелија со спонтани електродни процеси), жртвуваната анода почнува да се раствора, а на штитениот објект се воспоставува електроден потенцијал при кој се одвива катодна реакција. Значи, штитениот објект е катода и при работа на ќелијата тој е под катодна заштита. Бидејќи анодите се трошат, потребно е по одреден временски период да се заменат со нови. Поврзувањето на ваков систем е прикажано на слика 14-3.

За намалување на заштитната струја кај челичните објекти/конструкции се користат **заштитници** изработени од цинк, магнезиум, алуминиум или нивни легури. Технички, цинкот лесно се пасивира со корозивни продукти, со што значително се намалува заштитната струја. Затоа, најчесто се користат цинкот или негови легури со малку алуминиум или магнезиум. Магнезиумот пребрзо се троши, па затоа тој не се користи како чист метал, туку негови легури, како, на пример, 6 % Al и 3 % Zn. Алуминиумот (изразит самопасивирачки метал) се користи во вид на легури активирани со Zn, Cd, Sn, In и др. Овие легури се погодни за заштита на челикот во изразито спроводливи почви. Заштитниците се поставуваат поединечно или во групи, заради намалување на електричниот отпор во близина на објектот кој се заштитува. Во водени средини се поставуваат директно на конструкцијата што ја штитат, со помош на заварување, лемење или зашрафување. Во почви се поставуваат на 3 – 4 m од штитениот објект, на длабочина од 2 до 4 m. Заштитниците се сместуваат во лежишта исполнети со доста спроводливи смеси од фина глина, гипс и вода. Кон смесата може да се додаде  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{NaCl}$ . Заштитниците успешно може да штитат цевководи, вкопани резервоари и резервоари за гориво, опрема за ладење, бушотински цевки во нафтените полиња, подводни делови на брод, подводни столбови, пристанишни објекти итн.

Предностите на системот за катодна заштита со жртвувани аноди се следните:

- независност од надворешен извор на енергија,
- лесна инсталација,
- не многу чести проверки и

- мало влијание врз соседните метални објекти/конструкции.

Негови недостатоци се:

- неповратно губење на анодниот материјал и потреба од периодични промени,
- загадување на животната средина со анодните корозивни продукти и
- неприменливост во средини со поголема електрична отпорност.

Во пракса, не постојат остри граници на примена на катодната заштита со наметната струја или со жртвувани аноди. Најчесто, изборот на заштитна постапка се разгледува поединечно за секој конкретен случај, земајќи ги предвид економските фактори, техничките можности и основните предности и недостатоци на двете постапки. Генерално, системот за катодна заштита со наметната струја има поголеми можности, а со тоа и поширока примена.

### 14.2 Анодна заштита

Анодната заштита се базира на забавување на корозијата со анодна поларизација на металите, односно со поместување на електрохемискиот потенцијал на металите во позитивна насока, поместувајќи го металот во пасивно подрачје. Во пракса, се користат две методи за анодна заштита:

- со извор на еднонасочна струја (поврзување со позитивниот пол) и
- со заштитник (поврзување со попозитивен метал).

При **анодна заштита со извор на еднонасочна струја** корозијата на челикот се намалува со одржување во областа на пасивација. Затоа, најважно за изведбата е да се одреди областа на потенцијали во која металот е во пасивна состојба. Кај јаглороден челик во првата фаза на анодна заштита мора да се пасивира со поголема густина на струја (од редот на  $A \cdot m^{-2}$ ). Таа трае 15 – 60 минути со користење специјален исправувач, генератор или акумулатор, а потоа се префрла на нормален режим на анодна заштита, кај кој густината на струјата е далеку помала отколку кај катодната заштита.

**Анодна заштита на металите со заштитник** се постигнува со спојување метал, чиј потенцијал е попозитивен од потенцијалот на металот што се заштитува. Попозитивниот метал се нарекува **катоден заштитник**. Анодна заштита на металите со примена на катоден заштитник може да се постигне доколку корозивниот потенцијал на заштитникот е попозитивен од потенцијалот на пасивација на штитениот метал. Како катодни заштитници за челик може да се користат благородни метали (платина, паладиум, сребро, бакар) или графит. За анодна заштита не е доволно катодниот заштитник да го позитивира корозивниот потенцијал, туку е потребно да го помести корозивниот потенцијал на металот во подрачје на пасивна состојба.

За добра анодна заштита се потребни мали густини на струја ( $15 - 100 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-1}$ ), при што брзината на корозија се намалува до 100 000 пати. Но, поради скапата инсталација (потенциостат) и техничките ограничувања поврзани со склоноста на металите кон пасивација, анодната заштита не се користи често.

## Поглавје 15

# Корозивна заштита со превлеки

---

### Содржина:

**15.1** Поделба

**15.2** Претходна обработка на металните површини

**15.3** Метални превлеки

**15.4** Неоргански превлеки

**15.5** Органски превлеки

### 15.1 Поделба

Заштитните превлеки без сомнение се најкористениот начин за заштита од корозија. Тие се користат за долготрајна заштита на различни метални објекти/конструкции, во широк опсег на корозивни агресивни средини, од атмосферска изложеност до најагресивни услови во индустриските погони на хемиската индустрија. За нивната важност доволно зборува и фактот што заштитните превлеки зафаќаат многу мал дел од вкупниот волумен на целата конструкција, а целосно го зачувуваат нејзиниот интегритет и обезбедуваат можност за непречено работење. Според некои податоци, преку 80 % од корозивната заштита на металите се изведува со различни видови превлеки, т.е. со изолирање на металот од корозивната средина. Поделбата на заштитните превлеки е прикажана на слика 15-1.

**Примарна функција** на сите превлеки е заштита од корозија.

**Секундарна функција** може да биде:

- постигнување одредени физички својства на површината,
- заштита од механичко абење,
- постигнување естетски впечаток,
- зголемување на димензиите на истрошените делови итн.



Слика 15-1 Поделба на корозивните превлеку

Често пати, на некои сложени конструкции, како што е брод, некои делови од конструкцијата се изложени на значително различни корозивни средини, па за ефикасна заштита е потребно да се посвети големо внимание, односно да се изберат соодветни системи за заштита на секој поединечен дел од конструкцијата и да се комбинираат со други методи на заштита (електрохемиска, инхибиторска, мерки при дизајнот итн.).

## 15.2 Претходна обработка на металните површини

За да се постигне добра заштита, потребна е добра претходна обработка на металната површина пред нанесувањето на кој било вид заштитна превлека. Таа се состои од отстранување 'рѓа, нечистотии, маснотии, влага, прашина и сè друго што би можело да спречи добро прилепување на превлеката врз металната површина или да предизвика дефекти на нанесениот заштитен слој. Се користат следниве методи за чистење на површината:

- механички,
- термички,
- хемиски и
- електрохемиски.

**Механички постапки** кои се користат за обработка на металната површина се четкање, пескарење, брусење и полирање. **Четкање** се користи за грубо отстранување корозивни продукти ('рѓа) и нечистотии. **Пескарење** е постапка на чистење на металната површина, пред сè, со песок или, пак, со некое друго средство, како зрнца од електрокорунд,



челични струготини, пресечена ладно извлечена челична жица, стаклени мониста и сл. Средството за пескарење се доведува врз металната површина со голема брзина, под млаз на компримиран воздух или водена емулзија. Со **брусење и полирање** се отстрануваат фините нечистотии и нерамнините на површината. По брусењето површината е рамна, но со голем број бразди од абразивното средство (шмиргла). Овие бразди се отстрануваат со полирање врз ткаенина од чоја и полирачко средство (дијамантска паста), при што површината станува огледална.

**Пламено чистење** се користи главно за поправка на оштетувања врз металната површина. Обично се изведува во комбинација со механичко чистење. По третманот се добива топла и сува површина погодна за обложување.

**Хемиските постапки** за чистење на површината опфаќаат нагризување со киселина, хемиско полирање и декапирање. **Нагризување со киселина** се користи за отстранување оксидни слоеви или наслаги од 'рѓа. Изборот на киселина зависи од природата на корозивниот продукт што треба да се отстрани. Најчесто се користат сулфурната, хлороводородната и фосфорната киселина. **Хемиско полирање** се применува кога не може да се примени механичкото полирање поради сложениот облик на металниот објект/конструкција, или, пак, кога не е потребна висока сјајност. Тоа е слично на претходната постапка, но во овој случај се врши и рамнење на површината со растворање на испакнатините на површината. **Декапирање** е најfino чистење на веќе исчистени и исполирани метални површини, кои на површината имаат многу тенок, за окото невидлив оксиден филм. Се користат раствори што го раствораат само оксидниот филм, а не и основниот метал. На пример, челиците се декапираат со раствор на хлороводородна или сулфурна киселина за време од 30 до 60 секунди, а бакарот со раствор на калиум цијанид за време од 3 до 5 секунди. Декапирањето се изведува на собна температура.

**Електрохемиските постапки** вклучуваат електрохемиско полирање и електрохемиско нагризување на металната површина. При **електрохемиско полирање** металот се поврзува како анода, при што се раствораат нерамните делови на површината. На ваков начин се добиваат исклучително сјајни површини, а се третираат претежно ситни украсни предмети. **Електрохемиското нагризување** се користи многу ретко, во

исклучителни случаи. Тоа се изведува со истонасочна струја која периодично ја менува насоката. На пример, при нагризување челик во базен раствор за време на катодниот циклус  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (фери оксид) се редуцира до  $\text{FeO}$  (феро оксид), кој е растворлив во базна средина. За време на анодниот циклус, растворањето на феро оксидот продолжува со истовремено издвојување гасен кислород. Кислородот ги откинува графитните и карбидните честички што заостанале на металната површина.

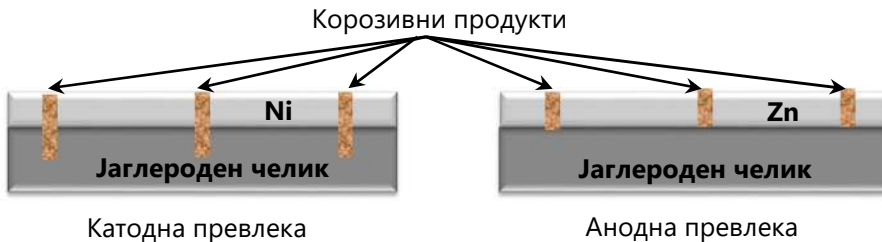
Последна фаза при обработка на металната површина, непосредно пред нанесување на превлеката, е **обезмастување**. Со ова се постигнува целосно отстранување на маснотиите од пастите за полирање и допирањето со раце. При изведување на обезмастувањето металниот објект се поставува на соодветен носач, за да не дојде до допир со рацете на изведувачите. Како обезмастувачки средства се користат **органски растворувачи** (тетрахлоретилен –  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ , трихлоретилен –  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ , дихлорметан –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и др.), **алкални средства** (раствор на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  +  $\text{NaOH}$ , алкални фосфати, алкилсиликати и синтетички средства за перење) и **емулзивни средства**. Органските средства се погодни за отстранување нечистотии од неорганско потекло, алкалните за нечистотии од органско потекло, а емулзионите средства се погодни за сите видови нечистотии. Тие се состојат од органски растворувач нерастворлив во вода, емулгатор и вода.

### 15.3 Метални превлеку

Металните превлеку се применуваат врз голем број метали, а покрај корозивната заштита се постигнува и подобрување на механичките својства и естетиката. Зависно од природата на заштита, металните превлеку може да бидат катодни или анодни.

**Катодните превлеку** имаат попозитивен електроден потенцијал од оној на металите што ги штитат. Тие може да бидат од никел, хром, калај или олово, нанесени врз нисколегиран јаглороден челик. Катодните превлеку механички го штитат металот и се ефикасни само ако се компактни. Порозните превлеку не обезбедуваат сигурна заштита, бидејќи може да се формираат галвански спрегови. Особено е опасна комбинацијата на голема катодна површина и микроскопски мала анодна површина.

**Анодните превлеку** се понегативни од штитениот метал. Пример за вакво тип заштита е јаглороден челик превлечен со цинк и кадмиум. Анодните превлеку го штитат основниот метал од корозија не само механички, туку и електрохемиски. Во воспоставената корозивна ќелија ќе кородира заштитната превлека, а основниот метал ќе биде катодно заштитен. За разлика од катодните превлеку, каде што може да биде нападнат и основниот метал, кај анодните превлеку е нападната само превлеката а не и основниот метал (слика 15-2).



**Слика 15-2** Катодна (Ni) и анодна (Zn) превлека врз јаглороден челик

Постојат повеќе постапки за нанесување метални превлеку, меѓу кои најважни и најраспространети се:

- потопување во растопен метал,
- плакирање,
- термодифузија (цементирање),
- напрскување стопен метал,
- напарување и
- галванизирање (електродепозиција).

**Потопување во растопен метал** е постапка за добивање метална превлека, каде што имаме краткотрајно задржување на штитениот метален предмет во друг растопен метал. Процесот се користи за добивање превлеку од метали со релативно ниска точка на топење, како, на пример, цинк (420 °C), калај (232 °C), олово (327 °C) и од неодамна алуминиум (720 °C). Превлеките кои се добиваат при овој процес се подебели од превлеките добиени со галванизација. Затоа се користат кога е потребна подебела превлека, бидејќи галванизацијата во овој случај не е економична. Пример за постапки на потопување во растопен метал се **топло поцинкување** и **калаисување** бакарни садови.

**Топлото поцинкување** на челични предмети/конструкции со потопување во растопен цинк е најраспространета постапка за заштита од атмосферска корозија и корозија во неутрална почва. Цинковата превлека може да трае во атмосфера која не е многу агресивна и повеќе од 50 години. Но, доколку во атмосферата се присутни  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  или  $\text{HCl}$  овие облоги брзо ќе бидат подложени на корозија. Цинкот има заштитно дејство, бидејќи се пасивизира со создавање сопствени корозивни продукти (цинк карбонат хидроксид,  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ). Покрај тоа, цинковата обвивка дејствува како заштитна анода (заштитник) во корозивната ќелија цинк-електролит-челик.

Процесот на топло поцинкување (слика 15-3) се изведува во бања, која во влезниот дел над растопениот цинк има флуксен слој ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) за отстранување на остатоците од корозивните продукти, на пр., оксидниот слој. Температурата на топење на цинкот е приближно  $480^\circ\text{C}$  (над точката на топење). Штитениот предмет се чува во растворот околу две минути. За процесот е важна температурата на растопот. При премногу ниска температура се добиваат нерамни и многу дебели превлеку, а при премногу висока, слабо залепени превлеку. Дебелината на цинковата превлека е обично околу  $50\ \mu\text{m}$ . Предноста на топлото поцинкување е тоа што може да се обработат големи количини метал, со голема брзина и да се добијат превлеку со добра заштитна моќ и поволни механички својства. Недостаток е големата загуба на растопен метал и можноста за искривување на предметот поради високата температура на процесот.



**Слика 15-3** Погон за топло поцинкување

Постапката на потопување во растопен метал може да се изведе и на начин што врз штитениот предмет ќе се стопи мало количество метал и ќе се размачка рамномерно врз неговата површина. Таков процес е **калаисувањето** на бакарните предмети (слика 15-4).



**Слика 15-4** *Калаисани бакарни предмети*

**Плакирање** претставува постапка на обвивање на штитениот метал со чист или поблагороден метал. Се прави двоен ингот, на пример, од бакар и нискојаглероден челик, така што железото да биде целосно обвиткано со слој од бакар. Инготот се вала во облик на плочи, ленти, прачки или жици. Потребно е превлеката и подлогата да имаат слични својства за валање. Дебелината на слојот зависи од релативната дебелина на бакарот и челикот во почетниот ингот и степенот на редуција при валањето. Плакирањето нашло примена при обложување бакарни легури со сребро или злато, а во поново време се прават биметални ленти или плочи.

**Цементирање** или **термодифузија** е постапка при која основниот метал се опкружува со прав од друг метал или неметал загреан до температура пониска од точката на топење на полеснотопливиот метал. Значи, во овој случај немаме растопени метали. На овој начин се загрева железото опкружено во средина на камен јаглен, при производство на челик. Мали предмети можат да се цементираат директно со гасна смеса на јаглерод монооксид или јаглеводороди. Постојат повеќе постапки на цементирање, како што се нитрирање, карбуризирање, силицирање, цијанидизирање, молибденизирање, титанизирање, борирање и други, зависно од атомите кои дифундираат во челикот во температурен интервал од 800 до 1400 °C. Како превлеки можат да се користат и метални карбиди на волфрамот, титанот, силициумот и други. Покрај челикот, со оваа постапка може да се цементираат бакарот, никелот и кобалтот. Комерцијален назив за постапката на поцинкување е шерардизирање, а за

алуминизирањето е калоризирање. Недостаток на процесите на цементирање е неможноста да се употребат за мали серии.

**Напрскување стопен метал** е процес при кој стопениот метал излегува од млазница во форма на многу фини честички и формира слој од заштитна превлека, во кој честичките се поврзани без редослед (**пламено напрскување**, сл. 15-5). Затоа ваквата превлека има голем број на пори. Кога подлогата врз која удираат честичките претходно е загреана, адхезијата е поголема, бидејќи честичките ја задржуваат својата топлина и пластичност подолго. Оваа постапка се спроведува за заштита од атмосферска корозија, за подобрување на декоративноста на површината, да се поправат истрошените делови и да се добијат посебни површински својства. Покрај пламеното напрскување, тоа може да се изведе и со помош на плазма – јонизиран гас од металот што треба да се нанесе. Со **плазменото напрскување** се нанесуваат превлеку на метали со високи точки на топење во однос на оние кај пламеното напрскување. Предности на напрскувањето се: можност за заштита на големи конструкции и објекти, релативно едноставен и лесен начин на работа, можност за заштита на терен и можност за регулирање на дебелината на превлеката. Недостатоци се: висока порозност на превлеката кај потенцики слоеви, голема загуба на материјал при прскањето и мала јакост на поврзување на превлеката со површината на предметот.

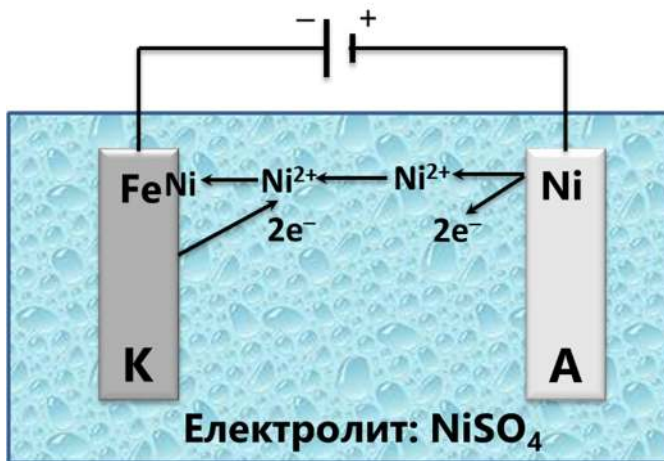


**Слика 15-5** Пламено напрскување

При процес на **напарување**, металот што го нанесуваме кој е во гасна состојба (пареа) кога ќе дојде во контакт со основниот метал настанува кондензирање на пареата и формирање фина метална превлека. Зависно од тоа како се добиваат металните пареи, разликуваме три начини на напарување: 1) од стопен метал, 2) со катодно прскање и 3) со редукција

или термичко разлагање на халогенидни или органометални соединенија. При **напарување од стопен метал** металот што треба да испари се доведува во контакт со загреана волфрамова или платинска жица. Исто така, се користи и електрично загревање во сад од алуминиум оксид или графит што е вметнат во грејна спирала. За процесот е потребен вакуум од  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  Pa. При **катодно прскање** имаме трошење на катодата со празнење на електричен лак во вакуум, а материјалот излачен од неа се таложи како тенок филм врз сидовите на катодната цевка. Затоа, штитените метални предмети се поставуваат во близина на катодната цевка. Катодата е потребно да се загрева локално со бомбардирање на јони со цел испарување на металот.

**Галванизација** е најраспространета постапка за нанесување метални превлеки, а по својата природа тоа е процес на електролиза, каде што штитениот метал се поврзува како катода, а металот-превлека како анода. На анодата никелот испушта два електрона и преминува во раствор како никелов јон –  $Ni^{2+}$ . Никеловиот јон се движи кон челичната катода и кога ќе дојде во контакт со неа прима од неа два електрона и се таложи на нејзината површина како метален никел (слика 15-6). Како електролит се користи воден раствор на никел сулфат.



Слика 15-6 Шематски приказ на процес на галванизација

Својствата на електролитските превлеки зависат од составот на електролитот и условите на галванизација. Во некои случаи се нанесуваат два слоја од ист метал, но од различни бањи за галванизирање, како, на пример, при добивање сјајни никлени превлеки. Во првата бања која

содржи додатоци за израмнување се нанесува рамна полуматна превлека, а во втората бања со додатоци за сјајност се добива сјајна превлека. Ова има предност, бидејќи е намалена веројатноста за надоврзување на порите од првиот слој во вториот, со што се подобрува корозивната отпорност. Исто така, слојот од сјаен никел е понеблагороден од полуматната никлена подлога, со што се обезбедува катодна заштита на превлеката.

Предности на процесот на галванизација се економичност, можност за спојување на метали со различни механички својства, едноставно контролирање на процесот, добро врзување на превлеката со основниот метал, висока чистота на превлеките и ниски работни температури. Недостатоци се нерамномерна дебелина на превлеката на профилирани површини, механички напрегања, галвански питинг (дупчење), што предизвикува порозност на потенки облоги.

### 15.4 Неоргански превлеку

Неоргански превлеку се механички или хемиски формирани филмови или слоеви од соодветно хемиско соединение врз металната површина. Механички се добиваат емајлирани премази кои помалку се прилепуваат врз основниот метал. Овие превлеку се користат за заштита на металите од корозија во многу агресивни средини. Хемиски добиените превлеку можат да го обојат штитениот метал. Поинаквата боја на основниот метал по ваквиот процес е резултат на хемиска реакција помеѓу металот и компонентите на средината. На овој начин се јавува вештачки предизвикана корозија, бидејќи се создаваат превлеку од корозивни продукти кои имаат заштитни својства. Најчесто користени неоргански неметални превлеку се оксиди, фосфати, хромати или смеси од нив.

За добивање **оксидни превлеку** врз челик се користат термички, хемиски и електрохемиски процеси. Термичките и електрохемиските процеси многу ретко се користат. Хемиските процеси на формирање оксидни превлеку врз челик се познати како **брунирање**. Брунирањето првенствено се користи за обработка на оружје и нема значителна примена кај челичните конструкции.

**Фосфатизирање** е процес на обработка на металите во раствори од фосфати и фосфорна киселина, за да се зголеми отпорноста кон атмосферска корозија. Исто така, може да се користи како предтретман за



боење и лакирање. Фосфатизирањето може да биде хемиско или електрохемиско. Електрохемиското нема голема примена, бидејќи е скапо и не дава квалитетни превлеки. Фосфатизирањето најчесто се врши со потопување во раствор или со прскање. Тоа може да биде топло и ладно. **Топло фосфатизирање** се врши на температура од приближно 100 °C и трае 30 – 60 минути. Со додавање оксиданс работната температура се намалува до 60 °C, а времетраењето се скратува на 10 – 15 минути. Недостаток на топлото фосфатизирање е високата потрошувачка на енергија и сложеното одржување на бањата поради честото надополнување на испарената вода. Водата не може да се дополни при фосфатизирање, бидејќи талогот од дното на бањата се меша и постои опасност да навлезе во облогата. **Ладно фосфатизирање** се врши на собна температура со помош на спрејување. Предноста на ладното фосфатизирање во однос на топлото е тоа што може да се користи за заштита на поголеми површини. Фосфатните слоеви се порозни и поради таа причина не обезбедуваат целосна заштита од корозија, но затоа се одлична подлога за нанесување органски превлеки.

**Хроматизирање** е процес сличен на фосфатизирањето и честопати се користи како последователна пасивирачка постапка по него. Разликата е тоа што хроматизирањето не се користи кај челиците, туку кај лесните обоени метали, цинкот и кадмиумот. Нанесениот хроматен слој е непорозен и има структура на гел. Зависно од условите на создавање, слојот може да биде зелен, жолт или безбоен. Потемните премази обезбедуваат поголема отпорност кон корозија, а со тоа го зголемуваат работниот век на металниот објект/конструкција. Растворите за хроматизирање се разликуваат по својот состав, зависно од металите што треба да се превлечат. Предности на овој процес се тоа што 1) слојот дејствува како инхибитор, 2) може да биде добар предслој за некоја следна органска превлека, 3) ја подобрува електричната спроводливост и 4) има одлични декоративни карактеристики.

### 15.5 Органски превлеки

Органските превлеки се користат за заштита од корозија на металните објекти/конструкции во сите средини: атмосфера, вода или почва.

Иако се најстари, тие се најкористени средства за корозивна заштита на глобално ниво. Развојот на науката и технологијата довел до бројни

промени и осовременувања, како на механизмите на нанесување така и во составот на самите превлеки.

Со цел да се постигне максимална ефикасност на органската превлека (премазот), потребно е да се нанесе рамномерно на целата површина, но тоа е така само теоретски. Праксата покажала дека тоа не е така едноставно поради порозноста и пропустливоста на органските соединења. Органските превлеки имаат инхибиторски способности.

### 15.5.1 Состав

Во составот на органските превлеки може да има:

- пигменти,
- врзивно средство и
- испарлив растворувач или разредувач.

**Пигментите** покрај тоа што се користат за обојување, имаат и улога на пополнување на нерамнините. Некои од боите имаат доста изразени инхибиторски карактеристики. Може да бидат во повеќе облици, од кои најчесто употребуван е лушпестиот. Според потеклото, пигментите може да бидат природни и синтетизирани. Главната поделба на пигментите е на бели, обоени, црни и метални. Најчесто употребувани се оловно црвено, оловно бело, цинково жолто, цинк оксид, метална цинкова прашина и др.

**Врзивните средства** не само што ги соединуваат компонентите на превлеката, туку и овозможуваат добра атхезија на превлеката со металот. Дел од најпознатите врзивни средства се сушливи масла (соино, рицинусово, ленено, кокосово и др.) и смоли (акрилни, аминок, целулозни, епоксидни и др.).

**Растворувачите** се користат кога врзивното средство при нормални услови се наоѓа во тврда агрегатна состојба, но, исто така, ја помагаат и атхезијата. Кај боите во кои не се наоѓа голем процент вискозно масло нема потреба од растворувачи.

**Разредувачи** се додаваат за намалување на вискозитетот и добивање на посакуваната густина. Најчесто, растворувачот и разредувачот се иста супстанција.

### 15.5.2 Поделба

Органските превлеки може да ги поделеме во три групи:

- бои,
- лакови и
- емајли.

**Бои** се течни супстанции, кои по нанесувањето се претвораат во цврст, непроѕирен филм, преку испарување на растворувачот. Испарувањето е процес кој најчесто долго трае. Пигментите се внесуваат во врзивното средство и обоеноста се добива со т.н. механичка активација, односно ситнење на зрната на пигментот и нивна рамномерна распределба низ целата течност. Боите најчесто се користат за заштита на големи и неподвижни метални предмети, како, на пример: мостови, резервоари за нафта или гас, цевководи и др. (слика 15-7).



**Слика 15-7** Метални објекти заштитени со бои

**Емајли** претставуваат особено мазно обоени превлеки. Врзивни средства кои се користат кај емајлите се: смола и фирнајс. Отврднувањето се добива со оксидирање или загревање. Големиот избор на синтетички смоли гарантира производство на емајли со супериорни карактеристики. Емајлите наоѓаат примена во автомобилската, електротехничката, телефонската и многу други индустрии.

**Лакови** се течни заштитни средства кај кои врзивната материја е органска супстанција, која при сушењето создава цврст филм. Потеклото на врзивното средство може да биде природно или синтетичко (смоли, сушливи масла и др.) или, пак, во поново време – вода. Лаковите кои се на база на сушливи масла се сушат по пат на оксидација и уште се познати како сушливи лакови. Кај останатите лакови, стврднувањето се врши по пат на испарување. За разлика од боите и емајлите, сушењето

на лаковите е брза постапка и повеќето лакови остануваат растворливи во растворувачот и по нивното сушење.

### 15.5.3 Нанесување

Нанесувањето на органските заштитни превлеку може да се врши на повеќе начини, како, на пример: со четка, со валјак, со потопување, со прскање, со електростатско прскање, електродепозиција итн. По нанесувањето, бидејќи станува збор за течна превлека, металната површина заедно со нанесениот филм се суши или се пече, за да се постигне посакуваниот ефект.

Нанесувањето со помош на **четка** иако е најстар, сепак, е еден од најчесто употребуваните методи. За постигнување поголема хомогеност и израмнување на површината се нанесуваат неколку слоеви од органската заштита. Заштитната супстанција може да се нанесе со четка дури и кога металната површина не е премногу исчистена, па нечистотиите се диспергираат во бојата и на тој начин се отстрануваат.

Методата на **прскање** на заштитниот слој се одликува со екстра мазна површина по сушењето. За разлика од останатите методи, со прскање се добива подебел филм, доколку бојата се загрее пред започнување на процесот. Ова нанесување се базира на испрскување со помош на компримиран воздух. Недостаток е тоа што се можни загуби на материјалот, кој по прскањето поради притисокот се одбива од металот и неповратно се губи во околината. Едно од можните решенија е прскање без воздух, под дејство на високи притисоци.

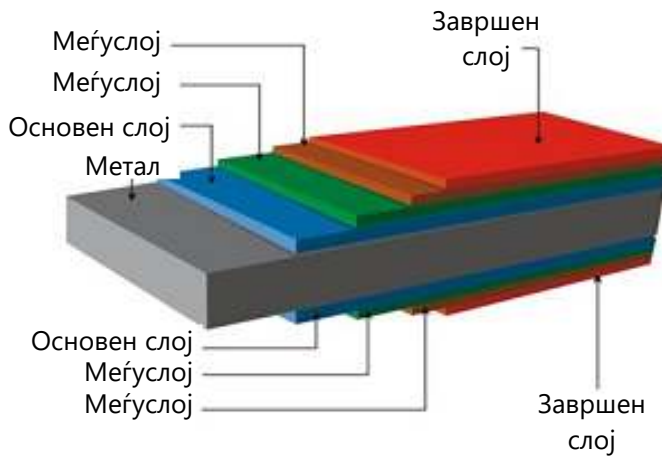
При **електростатско прскање** најпрво пигментираните честички се разбиваат до многу мали димензии, кои се наелектризираат со електрони и под дејство на електричното поле во кое се наоѓаат рамномерно се распределуваат по металната површина.

Една од побрзите постапки претставува нанесувањето со **валјаци**, кое најчесто се користи кога треба да се нанесат превлеку врз големи и претходно обработени површини. Покрај бројните позитивни аспекти на нанесувањето со валјак, има и еден недостаток – недоволно поврзување на бојата со металната површина.

Заштита на мали метални предмети, кои најчесто се обојуваат и од надворешната и од внатрешната страна, се врши со **потопување во органско соединение**. По извлекување на предметот од садот во кој се наоѓа течната заштита, тој се цеди и по сушењето се добива прилично рамномерно распореден слој. Пред внесувањето на објектот во садот, потребно е да биде претходно темелно исчистен.

При боење со **електродепозиција** предметот се поврзува како анода и се внесува во електролит, во кој бојата се наоѓа во вид на негативно набиени колоидни капки. Нанесувањето се врши на тој начин што бојата патува низ електролитот кон анодата, каде што се таложи. Со помош на електродепозиција се добиваат релативно дебели и рамномерно нанесени заштитни слоеви.

Посебен вид на обојување е **пропуштањето „дожд“ од боја** во специјални тунели. Оваа постапка се употребува при масовно боење на поголем број на предмети.



**Слика 15-8** Шематски приказ на заштитните слоеви на органска превлека

Нанесувањето органски превлеки се одвива со нанесување повеќе слоеви (слика 15-8) и секој од нив има различна намена:

- основен слој (прајмер) има за цел да обезбеди добра атхезивност,
- одреден број на меѓуслојеви, во зависност од металот и посакуваните својства и

- завршен слој, декоративна улога, но и заштита од атмосферски и сончеви влијанија.

Како и секој процес, така и при нанесувањето заштитни превлеки постојат одредени параметри со чија оптимизација се добиваат посакуваните резултати. Во овој случај параметри кои се од особено значење се: конзистентност, сушење и добра атхезија.

**Густината** е во директна корелација со вискозитетот, количеството и природата на пигментот, како и со температурата на изведување на процесот. Секој од начините на нанесување на превлеката се одликува со различни барања за густината.

**Сушењето** може да биде **физичко** (испарување на растворувач/разредувач/диспергирано средство, или стврднување при кое доаѓа до интензивно приближување на молекулите) или **хемиско** (хемиска реакција и ковалентно поврзување на молекулите на врзивното средство).

Атхезивните сили може да бидат механички или специфични. Во случај на порозна (нерамна) површина доаѓа до **механичка атхезија**, како резултат на навлегување честички од органскиот филм во порите и прилепување со капиларни сили. **Специфичната атхезија** е резултат на привлечните сили помеѓу металната површина и нанесената превлека. Важен фактор при остварувањето врска кај специфичната атхезија е постоењето поларни групи во молекулите на нанесениот филм.

Филмовите од боја имаат повисоки вредности на коефициентот на термичко ширење од металната површина. Од огромно значење е нанесување премази со задоволителна еластичност, бидејќи во спротивен случај би дошло до негово одлепување при чести температурни промени. Врзивните средства со подолги молекули гарантираат поголема еластичност.

# Поглавје 16 Испитување на корозијата

---

## Содржина:

- 16.1 Цели на испитувањата
- 16.2 Методи на испитување
- 16.3 Услови на испитување

### 16.1 Цели на испитувањата

Испитувањето на корозијата опфаќа многу аспекти, а се изведува заради определување на работниот век на даден метален објект, а што е поважно за изнаоѓање можности за негово продолжување во условите во кои се експлоатира. Покрај оваа основна цел, со испитувањето се постигнуваат и други цели, како:

- Проучување на механизмот на корозивниот процес, кој опфаќа утврдување на реактантот во катодната реакција ( $O_2$ ,  $H^+$  или др.) и определување на бавниот степен на процесот (мешана, отпорна, анодна, катодна или дифузиска контрола на корозивниот процес);
  - Определување на структурните карактеристики на металот (состав, големина на кристални зрна, присуство на неметални вклучоци, ефекти од термички третмани, присуство на внатрешни напрегања, состојба на површината) и утврдување на нивното влијание врз корозијата;
  - Определување на влијанието врз корозија на надворешните фактори, како што се видот на корозивната средина во која се експлоатира металот, нејзиниот состав, температура и сл., како и рангирање на корозивните средини според нивната агресивност кон одредени метали или легури;
  - Избор на најсоодветен метал или легура за дадена средина на експлоатација. Покрај корозивната отпорност, овде треба да се земат предвид и нивните механички и технолошки својства;

- Избор на најсоодветен тип на заштита од корозија за даден метален објект, како и развој на сите видови корозивна заштита.

### 16.2 Методи на испитување

Испитувањето на корозијата се врши во различни услови и на различни начини, зависно од корозивната средина, металниот објект и други фактори. Од аспект на **местото на изведување**, испитувањата може да ги поделиме на:

- **Лабораториски**, кои се изведуваат врз метални примероци во лаборатории за таа намена со симулација на природни услови,
- **Теренски**, кои се изведуваат врз метални примероци во природни услови и
- **Експлоатациони**, кои се вршат врз реални метални објекти/предмети во реални услови на експлоатација.

Од аспект на **времетраењето**, испитувањата може да бидат:

- **Нормални**, кои се изведуваат во услови на реална експлоатација, т.е. корозивните процеси се одвиваат со својата природна брзина. На овој начин се добиваат точни и веродостојни резултати за корозијата, но може да траат многу долго време, и до десетина години;
- **Интензивирани**, кои се изведуваат во симулирани услови кои ја забрзуваат корозијата. Забрзувањето на испитувањата се постигнува со забрзување на бавниот степен на корозивниот процес, но без да се промени природата на целокупниот корозивен процес.

Во корозивната наука и пракса се применуваат и двата вида испитувања, а добиените резултати заемно се споредуваат и се надополнуваат.

Наједноставен начин за процена на корозивниот напад, но и прв чекор во процената е **визуелно набљудување** на метален објект/предмет. Утврдување на видот на корозивниот напад (општ или локален) или видот на корозивниот продукт може да се изврши со **голо око** или со помош на **лупа**. Со **микроскоп** се набљудуваат пресеци на испитуваните примероци, при што може да се определи длабочината на дупчето кај питинг корозијата, постоењето меѓукристална или слоеста корозија и др.



За определување на најважниот корозивен индикатор – брзина на корозијата се користат **хемиски методи**, за кои не е потребна специјализирана и скапа опрема. Хемиската анализа може да биде **гравиметриска** (следење на загубата или прирастот на маса на испитуваниот примерок), **волуметриска** (следење на волуменот на ослободениот гасен водород), како и со други методи на **квантитативна анализа**. Наједноставна и најчесто користена е гравиметриската метода со потопување на металниот примерок во електролит. Се мери разликата на масата на примерокот пред, и по стоење на примерокот во електролитот за одредено време. Испитувањата може да се вршат и на повишени температури или притисоци, при што се изведуваат во затворени садови или затворени садови со повишен притисок (автоклави).

За определување на корозивните струи, корозивните потенцијали, снимање поларизациски криви (Евансови дијаграми) се користат **електрохемиски методи**. Со мерење на **корозивниот потенцијал** може да се добие информација за одвивањето на корозивниот процес, за неговата природа, бавниот степен и сл. Тој се мери во однос на претходно избрана референтна електрода, која може да биде водородна, каломелова,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  или  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ . Мерењето се врши со помош на осетливи волтметри. На сличен начин, со осетливи амперметри, се мери **корозивната струја**, која ни дава информација за брзината на одвивање на корозивната реакција. Со снимање **поларизациски криви** се добиваат мноштво податоци за механизмот на корозивната реакција, определување на бавниот степен на реакцијата, определување на корозивната струја и мешаните корозивни потенцијали. Поларизациска крива претставува дијаграм на зависност помеѓу струјата и потенцијалот. Евансовите дијаграми (погл. 4.3) се, всушност, поларизациски криви. Тие содржат прави линии, бидејќи на дијаграмот е нанесена зависноста потенцијал–логаритам од струјата. Поларизациските криви се снимаат со специјализиран уред, наречен потенциостат/галваностат. Снимањето на поларизациските криви може да се изведе на два начина: потенциостатски и галваностатски. Кај **потенциостатскиот метод** на металот му се задава одреден потенцијал и се мери соодветната струја која притоа тече. Со мерење на струјата на различни потенцијали се добива поларизациската крива. Кај **галваностатскиот метод** на примерокот му се задава струја, а се мери потенцијалот што притоа се воспоставува.

### 16.3 Услови на испитување

Со цел резултатите од испитувањето на корозијата да имаат поширока примена и да може да се споредуваат резултатите за различни метали од различни лаборатории и подрачја во светот, испитувањата треба строго да се дефинираат и да се стандардизираат. При дефинирањето се земаат повеќе аспекти на средината во која се изведуваат и карактеристиките на испитуваниот метал.

При **дефинирање на средината** се земаат предвид следните фактори:

- **Состав на растворот** (електролитот). Се дефинира содржината на основните компоненти и на адитивите во електролитот. Најчесто користен раствор е 3 % (масени) воден раствор на NaCl, што претставува количество на NaCl во морска вода – најагресивна корозивна средина;

- **Количеството на растворот** за испитување треба да биде пропорционално на она во реалните услови на експлоатација. Ако количеството раствор биде помало, може да се случи корозивната компонента да се исцрпи, со што се менува кинетиката на корозивната реакција и се добиваат нереални резултати за испитуваниот систем;

- **Времетраење на испитувањето** е важно, бидејќи брзината на корозија опаѓа со тек на времето. Ова се случува поради корозивните продукти кои се акумулираат врз металната површина, а доста од нив може да имаат заштитни пасивирачки карактеристики. Затоа краткотрајните испитувања даваат поголеми брзини на корозија, а долготрајните – помали. Долготрајните испитувања даваат пореална слика за брзината на корозивниот процес;

- **Потопеноста на металот** во растворот може да биде различна: целосна, делумна и со наизменично потопување и извлекување од растворот. При целосна потопеност е важно сите испитувани примероци да бидат потопени на еднаква длабочина, поради еднакво количество на растворен кислород во растворот, со што резултатите може да се споредуваат едни со други. При делумна потопеност, испитувањата се вршат на линијата на намокрување, со што може да се утврди агресивноста на пареите над течноста. Со наизменично потопување и извлекување се постигнуваат пореални работни услови во однос на претходните постапки, слични на оние при услови на експлоатација. Потопувањето и влажнењето се задаваат однапред автоматски, а се постигнуваат со поместување на примерокот или, пак, на садот со растворот;

- **Аерираноста на растворот** е важна кога како корозивен агенс се јавува кислородот. Кога е потребно, аерирањето се врши со пропуштање меурчиња кислород или воздух низ растворот, низ порозна плочка или синтерувано стакло. Ако, пак, испитувањето треба да се врши без кислород, тогаш се пропушта инертен гас, како, на пример, азот или аргон;

- **Температурата** има сложено влијание врз корозивните процеси (поглавје 7.2.2), поради што е потребно испитувањата да се вршат во поширок температурен интервал. Константноста на температурата се постигнува со примена на термостати;

- **Хидродинамичките услови** (течење или мешање на растворот) се важен фактор при испитување на корозијата, но истовремено многу тешко може да се контролираат, особени при многу мали и многу високи брзини. Контролата се изведува со автоматизирани уреди за задавање на брзината на мешање или проток.

При **дефинирање на карактеристиките на металот** се земаат предвид следните фактори:

- **Хемиски состав** – целосна анализа на основните конституенти и сите присутни примеси,

- **Структура** – присуство на сите структурни фази, неметални вклучоци, големина на зрната и сл.,

- **Присуство на напрегања** – каква термичка или механичка обработка претходно била применета,

- **Состојба на површината** – начин на чистење и подготовка на површината (погл. 15.2), дали постојат оксидни филмови, коварина и сл.,

- **Технолошки карактеристики** – валан или леан материјал, степен на деформирање, термичка обработка и др.

# Литература

---

1. R. W. Revie, H. H. Uhlig, Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering, John Wiley & Sons, Inc., 2008.
2. J. R. Davis, Corrosion: Understanding and basics, ASM International, 2000.
3. P. A Schweitzer, Fundamentals of corrosion - mechanisms, causes, and preventative methods, Taylor and Francis Group, LLC, 2010.
4. L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, Corrosion Volume I: Metal/Environment Reactions, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000.
5. L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, Corrosion Volume II: Corrosion control, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000.
6. S. Hadži Jordanov, P. Paunović, Korozija i koroziono ponašanje metala, KOROZIJA I ZAŠTITA MATERIJALA, monografija, urednici Zvonko Gulšija i Časlav Lačnjevac, ITNMS Beograd, Inženjersko društvo za koroziju, Beograd, 2012, p. 1-49.
7. С. Хаџи Јорданов, Корозија и заштита на металите, Нова Македонија, 1993.
8. С. Хаџи Јорданов и П. Пауновиќ, Електролиза – теорија и технологија, Технолошко-металуршки факултет, Скопје, 2008.
9. B. N. Grgur, Korozija i zaštita, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2020.
10. S. Hadži Jordanov and P. Paunović, Basic principles for corrosion control tips based on the electrochemical corrosion cell, Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 26 (2007) 65-68.
11. E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer Science+Business Media, LLC, 2010.
12. B. N. Popov, Corrosion engineering: principles and solved problems, Elsevier B.V. A, Amsterdam, 2015.

13. Z. Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control, Elsevier, Elsevier Science & Technology Books, 2007.
14. A. Groysman, Corrosion for everybody, Springer Science+Business Media B.V., 2010.
15. G.S. Frankel, Fundamentals of corrosion kinetics, in A.E. Hughes et al. (eds.), Active protective coatings, Springer Series in Materials Science 233, 2016.
16. N. Perez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.
17. Stephen D. Cramer and Bernard S. Covino, Jr., Eds, ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, testing, and protection, ASM International, 2003.
18. E. Ghali, V. S. Sastri, M. Elboujdaini, Corrosion prevention and protection Practical Solutions, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2007.
19. V. Cicek, Corrosion engineering and cathodic protection Handbook, Scrivener Publishing LLC, 2017.
20. E. Bardal, Corrosion and protection, Springer-Verlag London Limited, 2004.
21. M. Aliofkhazraei, Developments in corrosion protection, AvE4EvA, 2014.
22. E. Heitz, Corrosion of metals in organic solvents, in M. G. Fontana et al. (eds.), Advances in Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York 1974.
23. M. Morcillo, Fundamental and research frontier of atmospheric corrosion, MDPI AG, Basel, 2017.
24. P. Marcus, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
25. Pierre R. Roberge, Corrosion engineering: theory and practice, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 2008.

Ниту еден дел од оваа публикација не смее да биде репродуциран на било кој начин без претходна писмена согласност на авторот

Е-издание: [https://www.ukim.edu.mk/e-izdanija/TMF/Korozija\\_i\\_zashtita\\_na\\_metalite.pdf](https://www.ukim.edu.mk/e-izdanija/TMF/Korozija_i_zashtita_na_metalite.pdf)





Перица Пауновиќ е редовен професор на Технолошко-металуршкиот факултет при Универзитетот „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје. Негово поле на научен интерес е: примената на наноматеријали во водородната економија; добивање, карактеризација и примена на јаглеродни наноструктури; синтеза и примена на наночестички од  $TiO_2$ ; наносензори. Наставни предмети: Теорија на металуршки процеси 1, Теорија на металуршки процеси 2, Корозија и заштита на металите и Вовед во инженерство на материјали.