

veće od 3%, konzerviranje sa octenom kiselinom kombinira s konzerviranjem solju ili pasterizacijom.

**Konzerviranje etanolom** zasniva se na njegovu aseptičkom djelovanju. Upotreba je tog konzerviranja prilično ograničena. Uglavnom se primjenjuje pri konzerviranju voća, obično u kombinaciji sa šećerom.

**Konzerviranje (kemijskim) konzervansima** zasniva se na oštećivanju stanične stijenke mikroorganizama ili ometanju enzimskih procesa važnih za metabolizam tim tvarima. Takvo konzerviranje u hrani sprečava razvitak mikroorganizama, a rjeđe uzrokuje njihovo uništenje.

Da bi neka tvar mogla biti konzervans, mora zadovoljiti više zahtjeva. Prije svega mora biti topljiva u vodi. Najvažniji su konzervansi sumpor(IV)-oksid, sumporasta, sorbinska, benzojeva, mravljia i propionska kiselina i njihove soli, etilni ester benzojeve kiseline, propilni ester *p*-oksibenzojeve kiseline i dietilni ester pirouglijčne kiseline.

Djelovanje konzervansa ovisi o njihovoj koncentraciji, te kemijskom sastavu i kiselosti hrane. Općenito se konzervansi upotrebljavaju u malim koncentracijama. Zbog toga što je za konzerviranje djelotvoran samo nedisocirani udjel konzervansa, njihov je efekt to jači što je pH hrane niži.

Općenito se smatra da je konzerviranje hrane konzervansima neizbjježno zlo i da je namjesto toga potrebno primijeniti druge metode konzerviranja gdje god je to moguće. Uglavnom se tako konzerviraju neke poluprerađevine iz kojih se u daljoj preradbi potpuno uklanjanju konzervansi ili im se smanjuje koncentracija na neznatnu mjeru. Konzerviranje gotovih proizvoda konzervansima u svakoj je zemlji regulirano posebnim propisima.

### KONZERVIRANJE IONIZIRAJUĆIM ZRAČENJEM

Iako je mogućnost konzerviranja hrane ionizirajućim zračenjem zapažena znatno ranije (nakon otkrića rendgenskih zraka i radioaktivnosti), počela se iskorištavati tek prvih godina poslije drugoga svjetskog rata, ali ni do danas nije iskorištena u razmjeru s prednostima koje pruža (jednostavnost postupaka, mali troškovi, neškodljivost), prije svega zbog legislativnih i psiholoških prepreka.

**Vrste i izvori zračenja za konzerviranje.** Za konzerviranje hrane upotrebljavaju se  $\gamma$ -zračenje, rendgenske i, eventualno, ultraljubičaste zrake, te katodne zrake,  $\beta$ -čestice, a rijetko  $\alpha$ -čestice. Najviše se upotrebljavaju  $\gamma$ -zrake i  $\beta$ -čestice. (Moć je prodiranja  $\gamma$ -zraka u hranu veća, ali  $\beta$ -čestice jače ioniziraju.) Za izvore zračenja za konzerviranje dolaze u obzir radioaktivni izotopi, npr.  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Ce}$ , te različiti akceleratori elektrona.

**Mehanizam konzerviranja zračenjem.** Djelovanjem energije zračenja u hrani nastaju ionski parovi i slobodni radikali koji se rekomбинiraju i reagiraju s drugim molekulama. To uzrokuje promjene mikroorganizama, enzima i nekih sastojaka hrane. Učinci ovise o svojstvima hrane i mikroorganizama (spore su pri tom otpornije od vegetirajućih stanica), o uvjetima pod kojima se ozračuje i, bez obzira na izvor, o jakosti doze zračenja.

**Postupak konzerviranja zračenjem.** Već prema jakosti, zračenje se može upotrijebiti za usporavanje fizioloških procesa u voću i povrću, smanjenje i prekid aktivnosti mikroorganizama koji uzrokuju kvarenje, uništenje organizama opasnih za zdravlje, sprečavanje zagadživanja nekih namirnica (npr. dehidratiranog voća, povrća, cerealijskih, ribe) kukcima (tabl. 7). Doza zračenja za decimalnu redukciju ( $D_M$ ) *Clostridium botulinum* iznosi 370 krad, a 4,5 Mrad za njegovu inaktivaciju do razine 12 D.

Osim toga, uspješnost se konzerviranja zračenjem promatra i s gledišta njegova utjecaja na prehrambenu vrijednost hrane, na mogućnosti da uzrokuje nastajanje toksičnih i kancerogenih tvari, te da inducira radioaktivnost. Međutim, utjecaj je konzerviranja zračenjem na prehrambenu vrijednost hrane približno jednak utjecaju drugih metoda konzerviranja, a dosad nije utvrđeno nastajanje ni toksičnih ni kancerogenih tvari, ni inducirana radioaktivnost u hrani ozračenoj vrstama i dozama zračenja koja se upotrebljavaju u praksi.

Negativni efekti zračenja mogu se ublažiti ako se izvodi na niskim temperaturama, pod sniženim tlakom ili u inertnoj atmosferi, te npr. dodavanjem akceptora slobodnih radikalova, sredstva za povećanje osjetljivosti mikroorganizama i kombiniranjem s drugim metodama konzerviranja. Pri ozračivanju važno je održavanje konstantne doze i homogene raspodjele zračenja. Moguće je šaržno i kontinualno konzerviranje zračenjem s automatskom kontrolom doza i uz mjere za biološku zaštitu okoliša. U pojedinim zemljama primjena je konzerviranja hrane zračenjem regulirana posebnim propisima.

Tablica 7  
UČINCI DOZA ZRAČENJA

Doza zračenja krad	Učinak
0...1	stimulirajuće djelovanje na sjemenje
1,2...15	sterilnost kukaca
5...15	inhibiranje klijavosti
10...500	uništenje kukaca
300...500	radiopasterizacija
(1,5...5) · 10 <sup>3</sup> iznad 8 · 10 <sup>3</sup>	inaktivacija virusa inaktivacija enzima

### KOMBINIRANE I OSTALE METODE KONZERVIRANJA

Najčešće su kombinacije dehidratacija sa smrzavanjem ili pasterizacijom (poznate pod engleskim nazivima *dehydronfreezing*, *dehydroncanning*), zakiseljavanje s pasterizacijom, soljenje s dimljenjem i dehidratacijom.

Voćni se sokovi mogu konzervirati i *ultrafiltracijom* (tj. upotrebo bakterioloških filtera), često u kombinaciji s komprimiranim (na ~0,7 MPa) ugljik(IV)-oksidom (postupak Seitz-Boehi). Za suzbijanje kukaca i termofilnih bakterija u hrani s osjetljivom aromom (npr. čokolade u prahu, mirodije) upotrebljava se *fumigacija* (obrada parama) metilbromidom i epoxidima (npr. etilenoksidom, propilenoksidom) ili njihovim smjesama s ugljik(IV)-oksidom. U nekim je zemljama dopušteno i konzerviranje hrane antibioticima.

LIT.: F. Emanuele, Industria delle conserve. U. Hoepli, Milano 1950. — D. K. Tressler, C. F. Evers, The freezing preservation of foods. AVI, Westport/Conn. 1957. — S. W. Souci, E. Mergenthaler, Fremdstoffe in Lebensmitteln. Bergmann, München 1958. — A. Lock, Practical canning. Food Trade Press, London 1960. — L. Scheid, Moderne Konzervenherstellung. Holzmann, Bad Wörishofen 1965. — J. Schormüller, Die Erhaltung der Lebensmittel. Enke, Stuttgart 1966. — N. W. Derosier, The technology of food preservation. AVI, Westport/Conn. 1970. — M. Pyke, Food science and technology. Murray, London 1971. — K. Herrmann, Tiegefrorene Lebensmittel. Parey, Berlin-Hamburg 1971. — L. W. Aurand, A. E. Woods, Food chemistry. AVI, Westport/Conn. 1973. — E. Lienhop, Handbuch der Fleischwarenherstellung. G. Hempel, Braunschweig 1974. — K. Knopf, Lebensmitteltechnologie. Schöning, Paderborn 1975. — W. Heimann, Grundzüge der Lebensmittelchemie. Steinkopf, Darmstadt 1976. — M. P. Defigueiredo, D. F. Splitstoesser, Food microbiology. AVI, Westport/Conn. 1976. — T. Hoyem, O. Kvale, Physical, chemical and biological changes in food caused by thermal processing. Applied Science Publ., Barking/Essex 1977.

T. Lovrić

**KOROZIJA METALA**, nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala kemijskim djelovanjem okoline, tj. kemijskim procesom između barem jedne faze ili komponente metala i barem jedne komponente okoline. Korozijom metalni atom iz kristalne rešetke direktno reagira s nekom molekulom iz okoline tvoreći molekulu spoja (korozija u neelektrolitima ili kemijska korozija), ili se taj atom gubitkom elektrona (elektrokemijskom oksidacijom) primarno pretvara u slobodni ion (korozija u elektrolitima ili elektrokemijska korozija).

Naziv korozija potječe od latinskog *corrodere*, *nagrizi*. Navedena definicija korozije odnosi se na tehničku koroziju. Općenito se korozija definira kao trošenje čvrstog materijala kemijskim djelovanjem okoline. Takva definicija vrijedi i za geološku

koroziju, tj. za kemijsko razaranje stijena u prirodi, i za tehničku koroziju, tj. za štetno djelovanje okoline na konstrukcijske materijale (metale i nemetale). Korozija nemetala je redovno povezana s drugim razornim pojavama (starenje, drobljenje, bubreњe itd.). Skup svih tih pojava zove se degradacija ili razgradnja nemetala i proučava se odvojeno od korozije metala.

Korozija se u tehniči često javlja istodobno ili uzastopno s mehaničkim oblicima smanjivanja upotrebitne vrijednosti metalnih artikala. Postoje dvije grupe takvih pojava. U prvoj grupi, kao i prilikom korozije, metal gubi masu (abrazija i erozija, tj. trošenje metala trenjem zbog relativnog gibanja prema čvrstim ili fluidnim tvarima). To se dogada, npr., u cilindrima motora s unutarnjim izgaranjem, u cjevovodima i pumpama. U drugoj grupi tih pojava masa se metala ne smanjuje, ali mu se pogoršavaju svojstva ili mijenja oblik. Tako prilikom zamora opada čvrstoća metala pod utjecajem dinamičkih naprezanja, a puzanjem nastaje trajna deformacija metala dugotrajnim djelovanjem naprezanja. Zamor nastaje npr., na dijelovima vozila i na strojevima koji rade periodički, a puzanje u konstrukcijama koje su na povišenim temperaturama izložene mehaničkom opterećenju.

**Ekonomsко značenje korozije.** Korozija smanjuje masu metala i njegovu upotrebitnu vrijednost u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda. Budući da su svi metali u određenim okolnostima podložni koroziji, nastaju u privredi znatni gubici. Korozija skraćuje vijek trajanja industrijske i druge opreme i artikala, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje zastoje u radu, havarije i nesreće, te smanjuje proizvodne kapacitete korodirane i s njom povezane opreme. Korozija u elektrani može uzrokovati prekid opskrbe energijom u čitavom industrijskom bazenu. Korozija u rudniku ili na avionu čest je uzrok nesreće. U kemijskoj i prehrambenoj industriji korozija kvari proizvode, a pri havarijama uzrokuje gubitak proizvoda, požare i eksplozije. Gubici metala korozijom u metaloprerađivačkoj industriji nastaju pretvorbom u okujinu pri vrućoj obradi i otapanjem pri kiselinskom dekapiranju. Korozija znatno smanjuje vrijednost metalnog otpada. Korozija i abrazija u motorima s unutarnjim izgaranjem povećavaju potrošnju goriva i maziva, a smanjuju snagu. Debljine stijenki različitih cijevi i posuda moraju se zbog korozije povećavati. Neznatnom promjenom dimenzija ili povišenjem hravosti zbog korozije postaju neupotrebljivi elementi preciznih mehanizama, elektroničke komponente i mjerila. Korozija često otupljuje oštircu alata, npr. tokarskog noža ili britvice. Zbog korozije poljoprivrednih strojeva može kasniti sjetva ili žetva. Proizvodi korozije, npr. rđa, zapečljaju cijevi u različitim postrojenjima. U transportu korozija može uništiti nove proizvode prije nego što stignu na mjesto upotrebe. Korozija nekoliko gramu čelika na magistralnom cjevovodu često uzrokuje istjecanje znatnih količina dragocjenih fluida (npr. nafte, plina, vode), a i prekid proizvodnje u industriji koju cjevovod opskrbljuje sirovinom. Zbog korozije postaju neupotrebljive mnogo veće količine metala od onih koje su korodirale, i to u obliku gotovih konstrukcija, a te su zbog uložene energije i radnog vremena često mnogo skuplje od materijala.

Ekonomsko značenje korozije raste s industrijalizacijom i mehanizacijom privrede jer se primjenjuje sve veća količina metala pod sve težim uvjetima (visoke temperature, tlakovi i naprezanja, agresivne kemikalije, zagađena atmosfera, voda i tlo). Uz to osiromašuje rezerve metala u rudama, a u novim granama tehnike (elektronika, nuklearna energetika i sl.) naglo raste primjena skupih metala osjetljivih na koroziju. Istodobno se, duduše, razvija i antikorozivna tehnologija, ali njena primjena zaostaje za mogućnostima. Stoga se ukupni korozioni gubici povećavaju, premda se u njima smanjuje udio neizbjegljivih gubitaka. Stvarna šteta zbog korozije jednaka je razlici između ukupnih gubitaka i gubitaka koji su neizbjegni uz trenutnu razinu razvoja antikorozivne tehnologije. Činjenica je da se racionalnom primjenom suvremenih zaštitnih metoda na svaki uloženi dinar uštedjuje 3–6 dinara.

Vrlo je teško izračunati korozione gubitke u nekoj privrednoj grani ili državi. Procijenjeno je, npr., da je u SAD 1967. godine utrošeno oko 10 milijardi dolara samo za popravak i zamjenu

korodirane opreme, nanošenje prevlaka i provedbu drugih zaštitnih mjera, te za primjenu antikorozivnih legura umjesto ugljičnog čelika. Tako izračunati troškovi čine sigurno manji dio ukupnih troškova. Procjenjuje se da se u industrijskim razvijenim zemljama zbog korozije godišnje troši 50–100 \$ po stanovniku. U SSSR postaje zbog korozije neupotrebljivo oko 30% godišnje proizvodnje tehničkog željeza. Premda se veći dio tog materijala ponovno iskoristi u metalurškim poduzećima, ipak se smatra da oko 8% ugrađenog željeza zbog korozije nepovratno propada. Iz navedenih procjena očito proizlazi da je korozija jedan od važnih faktora svjetske krize materijala i energije.

### VRSTE KOROZIJE

Pojave korozije klasificiraju se prema mehanizmu procesa, prema mediju u kojemu se nalazi metal, prema industrijskim granama, prema vrsti postrojenja i prema geometriji koroziskog razaranja. Temeljna je podjela prema mehanizmu procesa, i to na kemijsku i elektrokemijsku koroziju.

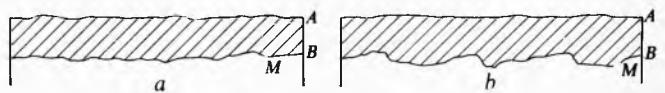
**Kemijska korozija** zbiva se u neelektrolitima, pri čemu nastaju metalni spojevi s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi). Kemijska korozija nastaje u vrućim plinovima (npr. u vrućem zraku ili u dimnim plinovima) i u nevodenim tekućinama (npr. u nafti i njenim derivatima kao što su goriva i maziva) koje ne provode električnu struju.

**Elektrokemijska korozija** zbiva se u elektrolitima. To je redoks-proces u kojemu nastaje oksidacija (deelektronacija) metala (donora elektrona) u slobodni metalni ion, te redukcija (elektronacija) nekog depolarizatora (akceptora elektrona). Elektrokemijska korozija nastaje u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u tlu, u sokovima biološkog podrijetla, u talinama soli i hidroksida te u atmosferi. Atmosfera, duduše, nije elektrolit, ali se atmosferska korozija odvija u vodenom adsorbatu ili kondenzatu koji zbog vlažnosti zraka nastaje na metalnoj površini i ima karakter elektrolita.

Specifične korozione pojave javljaju se istodobno s djelovanjem mehaničkih, bioloških i električnih faktora. Uz statičku naprezanja nastaje *napetosna korozija* (engl. stress corrosion), a uz dinamičku naprezanja *koroziski zamor* (engl. corrosion fatigue). Uz eroziju ili uz kavitaciju nastaje *erozijska*, odnosno *kavitacijska korozija*. *Tarna korozija* (engl. fretting corrosion) pojavljuje se na dodirnim plohama dva dijelova koji su u eksploraciji izloženi smicanju, i to najčešće uz vibracije. *Biočišćujuća korozija* ili *biokorozija* nastaje uz djelovanje metabolizma živih bića na proces (npr. korozija u tlu u prisutnosti anaerobnih bakterija). Posebnu vrst korozije uzrokuju *lutajuće struje* u tlu i u vodi.

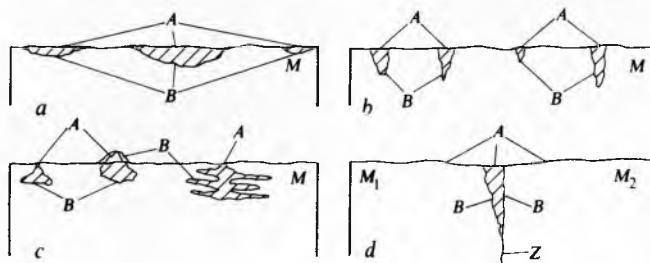
Klasifikacija korozije prema industrijskim granama (npr. u rудarstvu, metalurgiji, kemijskoj industriji) ili prema vrstama postrojenja (npr. u generatorima pare, u sustavima za grijanje ili hlađenje, u motorima s unutarnjim izgaranjem) opravdava se specifičnošću koroziskih pojava u tim granama, odnosno postrojenjima. Odvojeno razmatranje korozije prema industrijskim granama može biti korisno za pronalaženje i provođenje najracionalnijih metoda zaštite u poduzećima određene grane.

Prema geometriji, tj. prema obliku razaranja metalnog profila korozija može biti opća, lokalna, selektivna i interkristalna. *Opća korozija* zahvaća čitavu izloženu površinu metala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna (sl. 1). Mikroskopski gledano nije ni ravnomjerna korozija svuda jednako brza, pa obično uzrokuje ohrapavljenje glatke metalne površine. Ipak je takva korozija u praksi najmanje opasna jer se lako može pratiti proces i predvidjeti kad valja metalni predmet zamijeniti novim. Opasnija je, naravno, neravnomjerna opća korozija. *Lokalna korozija* (sl. 2) može biti pjegasta (školjkasta), tj. ograničena na pojedine veće dijelove metalne površine, ili točkasta (jamičasta),



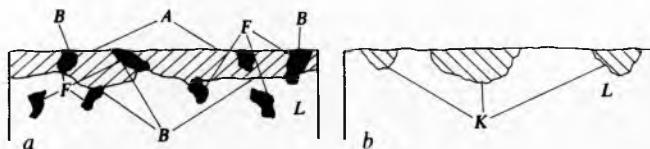
Sl. 1. Opća korozija: a) ravnomjerna, b) neravnomjerna; A površina metala prije korozije, B površina metala poslije korozije, M metal

tj. usko lokalizirana na žarišta približno kružnog presjeka, pri čemu je dubina koroziskog oštećenja nekoliko puta veća od početnog promjera. Razumije se da je pjegasta korozija, a pogotovo točkasta korozija, mnogo opasnija od opće korozije, jer je koroziski proces teže kontrolirati. Stoga su moguće havarije, osobito u mehanički opterećenim konstrukcijama. Točkasta korozija često se naziva pitting (od engl. pitting, stvaranje udubina).

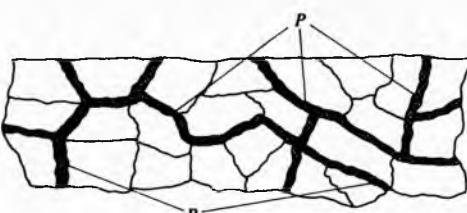


Sl. 2. Lokalna korozija: a) pjegasta, b) jamičasta (točkasta), c) potpovršinska, d) kontaktna; A površina metala prije korozije, B površina metala poslije korozije, M metal, M<sub>1</sub> neplemeniti metal (pri galvanskoj koroziji) ili metal općenito (pri pukotinskoj koroziji), M<sub>2</sub> plemeniti metal (pri galvanskoj koroziji) ili nemetal (pri pukotinskoj koroziji), Z zazor između dvaju elemenata

Ova se katkad širi ispod površine metala (potpovršinska korozija), pri čemu konačno nastaje korozisko mjehuranje ili raslojavanje. Poseban oblik pjegaste i točkaste korozije javlja se na kontaktu dvaju elemenata u elektrolitu. Ako su ti elementi različiti metali, nastaje galvanska kontaktna korozija neplemenitijeg metala, a ako se radi o dva elementa od istog metala, odnosno od metala i nemetala, pojavljuje se pukotinska kontaktna korozija. *Selektivna korozija legura* (sl. 3) može uništavati jednu fazu višefazne legure (npr. grafitizacija sivog lijeva), ili jednu komponentu jednofazne legure (npr. decinkacija mjeđi).



Sl. 3. Selektivna korozija: a) fazna, b) komponentna; A površina metala prije korozije, B površina metala poslije korozije, L legura, F plemenitija faza, K plemenitija komponenta (u poroznom obliku)



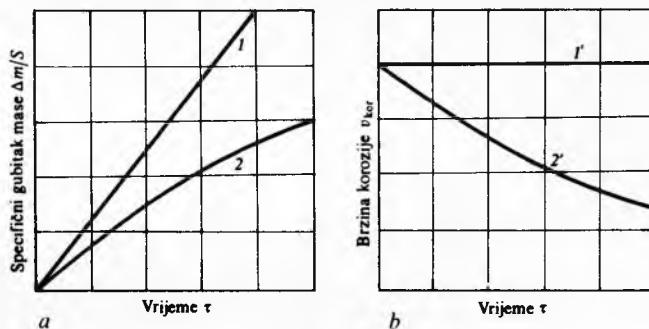
Sl. 4. Interkristalna korozija. P granice zrna ispunjenje koroziskim produktima

*Interkristalna (intergranularna) korozija* (sl. 4) širi se uzduž granica metalnog zrna u dubinu. Ta vrsta korozije može dugo ostati nevidljiva, pa je najopasnija, pogotovo s obzirom na naglo smanjenje čvrstoće elemenata. Konačna posljedica interkristalne korozije jest lom ili čak raspad metala u zrna. Interkristalne pukotine mogu nastati i kao posljedica napetosne korozije, premda se pri tom pukotine šire i transkristalno. U praksi se često istodobno pojavljuju različiti oblici korozije. Tako npr. točkasta korozija može biti prikrivena općom korozijom.

## TEORIJA KOROZISKIH PROCESA

Kao i tok svakog drugog kemijskog procesa, tako je i tok koroziskog procesa ovisan o kemijskom afinitetu kao njegovu uzroku i o veličini otpora koji se suprotstavljuje djelovanju afiniteta. Ako se afinitet i otpori vremenski ne mijenjaju, tok koro-

zije je linearan, a brzina koroziskog procesa konstantna. Često se otpori s vremenom povećavaju, pa se dobiva zakočen tok korozije, a brzina procesa se smanjuje. Promatralj li se takvi procesi uz konstantnu temperaturu i nanese li se na apscisu vrijeme  $\tau$ , a na ordinatu neki pokazatelj korozije (npr. površinski gubitak mase, tj. gubitak mase po jedinici početne geometrijske površine metala  $\Delta m/S$ ), dobivaju se izoterme koroziskog toka (sl. 5a). Grafičkim deriviranjem tih izotermi nastaju izoterme brzine korozije (sl. 5b).



Sl. 5. Izoterme koroziskog toka (a) i izoterme brzine korozije (b). 1 i 1' linearni tok, 2 i 2' zakočeni tok

Intenzitet koroziskog procesa i njegov tok ovise o tzv. unutrašnjim i vanjskim koroziskim faktorima koji utječu na afinitet i otpore što mu se suprotstavljaju. Unutrašnji faktori u vezi su s metalom izloženim koroziji. To su, npr., sastav, struktura i tekstura metala, defekti kristalne rešetke, postojanje napetosti i stanje metalne površine. Vanjski faktori su nametnuti okolinom. Takvi su faktori sastav i koncentracija (ili tlak) medija, temperatura, relativno gibanje medija prema metalu, naprezanje, promjena električnog potencijala, osvjetljenje, radijacija itd.

## Teorija kemijske korozije

**Termodinamika kemijske korozije.** Kemijska korozija je heterogeni kemijski proces između metala i plinovite ili tekuće sredine. Da bi taj proces tekao, mora, naravno, postojati afinitet. Ako se promatra proces izotermno i izobarno, reakcijska slobodna entalpija  $\Delta G$  mora biti negativna, što odgovara pozitivnom afinitetu:

$$A = -\Delta G = T \Delta S - \Delta H > 0, \quad (1)$$

gdje je: A afinitet, T apsolutna temperatura,  $\Delta H$  reakcijska entalpija, a  $\Delta S$  reakcijska entropija.

Jedan od najvažnijih tehničkih procesa kemijske korozije jest spajanje metala s kisikom iz suhog vrućeg plina. To se zbiva pri vrućem kovanju, valjanju, izvlačenju i prešanju, pri lijevanju i zavarivanju, pri žarenju i pri radu uređaja na visokim temperaturama (industrijske peći, termoenergetska postrojenja, motori s unutarnjim izgaranjem itd.). Proces oksidacije metala kisikom je egzoterman ( $\Delta H < 0$ ), pa entalpijski faktor u izrazu (1) pridonosi afinitetu, a zbog negativnosti reakcijske entropije ( $\Delta S < 0$ ) entropijski faktor smanjuje afinitet. Proces teče prema shemi:



gdje je Me atom metal. Ako je  $n$  valencija metalnog atoma, onda je  $y = nx/4$ , pa je konstanta kemijske ravnoteže (v. *Termodinamika*) tog procesa:

$$K_p = \left[ \frac{(p_{\text{O}_2})_t}{p_0} \right]^{-nx/4}, \quad (3)$$

gdje je  $(p_{\text{O}_2})_t$  ravnotežni tlak kisika. Izobarni i izotermni afinitet je tada:

$$A = RT \ln K_p - RT \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} \right)^{-nx/4}, \quad (4)$$

gdje je  $R$  opća plinska konstanta, a ako se uzme u obzir izraz (3), izlazi:

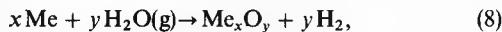
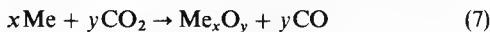
$$A = \frac{RT nx}{4} \ln \frac{p_{O_2}}{(p_{O_2})_r}, \quad (5)$$

gdje je  $p_{O_2}$  parcijalni tlak kisika u plinu. Dakle, afinitet postoji, tj. pozitivan je ako je parcijalni tlak kisika veći od ravnotežnog tlaka kisika:

$$p_{O_2} > (p_{O_2})_r. \quad (6)$$

U zraku pod barometarskim tlakom parcijalni je tlak kisika oko  $2,1 \cdot 10^4$  Pa, a ravnotežni tlakovi kisika za većinu metalnih oksida (tlakovi njihove termičke disocijacije) niži su od te vrijednosti na temperaturama nižim od tališta metala. To znači da većina metala ima afinitet za spajanje s kisikom u zraku u temperaturnom području u kojem su oni mogu primjenjivati kao konstrukcijski materijali. Za spajanje metala s kisikom afinitet raste linearno s logaritmom njegova parcijalnog tlaka, a opada s porastom temperature. Pri tom se, naime, povećava apsolutna vrijednost entropijskog faktora afiniteta  $\Delta S$  iz jednadžbe (1) koji je negativan. Pad afiniteta zagrijavanjem očituje se u povišenju ravnotežnog tlaka kisika, tj. tlaka disocijacije metalnog oksida. Zlato već na sobnoj temperaturi nema afiniteta za oksidaciju u zraku, srebro ga gubi na  $140^\circ\text{C}$ , platina na  $470^\circ\text{C}$ , a drugi platinški metali također na temperaturi nižoj od tališta. Ostali metali imaju znatan afinitet za oksidaciju u zraku sve do tališta. Osobito visok afinitet prema kisiku imaju magnezij, aluminij, krom i titan.

Afinitet za kemijsku koroziju općenito ovisi o karakteru procesa, o koncentracijama (parcijalnim tlakovima) reaktanata u mediju i o temperaturi. Tako, npr., metal može korodirati u plinu koji sadrži ugljik-dioksid ili suhu vodenu paru prema shemama:



gdje je  $y = nx/2$ , ako su afiniteti:

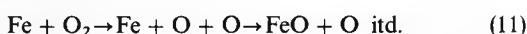
$$\begin{aligned} A_1 &= -\Delta G_1 = RT \ln K_{p1} - yRT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \\ &= yRT \ln \left( \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right)_r - \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} A_2 &= -\Delta G_2 = RT \ln K_{p2} - yRT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O(g)}}} = \\ &= yRT \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O(g)}}} \right)_r - \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O(g)}}} \end{aligned} \quad (10)$$

pozitivne veličine, tj. ako je stvarni omjer tlakova CO i CO<sub>2</sub> odnosno H<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O(g) manji od ravnotežnog omjera. Taj je uvjet u dimnim plinovima u praksi obično ostvaren.

U plinovima koji sadrže sumporne spojeve (npr. sumporovodik) ili pare sumpora postoji obično afinitet za koroziju uz stvaranje metalnih sulfida. U tekućim derivatima nafte (maziva i goriva) afinitet prema metalima najčešće imaju onečišćenja u obliku otopljenog sumporovodika ili organskih spojeva dvovalentnog sumpora (npr. merkaptani). Pri koroziji u takvim tekućinama obično također nastaju sulfidi.

**Otpori kemijskoj koroziji.** Uz dani afinitet otpor odvijanju kemijske korozije uvjetovan je u prvom redu niskom energetskom razinom reaktanata ili zaštitnim svojstvima čvrstih korozijskih produkata. Energetska razina reakcijskog sustava mjerodavna je za brzinu kemijske korozije, jer energija reaktanata mora biti dovoljna za svaladanje aktivacijske barijere. Da bi, npr., neki sudar molekule kisika s atomom na metalnoj površini bio uspešan u smislu inciranja korozije, potrebno je da taj sudar bude geometrijski povoljan i toliko snažan da probudi niz suksesivnih reakcija, kao što su:



Dovoljnu energiju za pobuđivanje tih procesa pri sudaru ima

samo vrlo mali udio molekula reaktanata koje sadrže slobodnu entalpiju aktivacije. Taj je udio prema H. Eyringu:

$$N/N_0 = e^{-G_a/R T}, \quad (12)$$

gdje je  $N$  broj aktivnih molekula,  $N_0$  broj svih prisutnih molekula, a  $G_a$  slobodna entalpija aktivacije. Pri porastu temperature povećava se udio aktivnih molekula i broj svih sudara, a time, naravno, i broj uspješnih sudara u jedinici vremena po jedinici metalne površine. Grijanjem se, dakle, ubrzava kemijska korozija, pod uvjetom da se pri tom ne poništiti afinitet. Energetska razina reaktanata kemijske korozije može se povisiti u djelovanju elektromagnetskog zračenja (npr. rendgenskim zrakama) ili radioaktivnog zračenja (npr.  $\alpha$ -zrakama ili  $\beta$ -zrakama).

Produkti korozije u nenelektrolitima najčešće su čvrsti i ostaju na metalu u obliku sloja. Ako su ti slojevi tanji od 40 nm, nisu vidljivi, ako im je debljina 40–500 nm, javljaju se zbog poluprozirnosti boje interferencije, a još deblji slojevi imaju vlastitu boju (ako nisu bezbojni). Ako je sloj produkata kemijske korozije kompaktan, on pruža otpor daljoj koroziji, tj. djeluje zaštitno. Takav sloj, naime, sprečava direktne sudare između molekula rektanta iz agresivnog medija i metalnih atoma na površini.

Jedan je od uvjeta kompaktnosti sloja da volumen korozijskog produkta bude jednak ili veći od volumena metala iz kojega je nastao. Samo tada može korozinski produkt pokriti kordanu površinu i prianjati na nju, a bez toga nema zaštitnog djelovanja. Kvocijent između volumena korozijskog produkta  $V_{kp}$  i volumena metala  $V_m$  iz kojega je nastao mora, dakle, biti jednak ili veći od jedan. Prema autorima koji su prvi shvatili značenje tog kvocijenta, on se naziva Pilling-Bedworthovim omjerom (PB), a definiran je jednadžbom:

$$PB = \frac{V_{kp}}{V_m} = \frac{M \rho_m}{x A \rho_{kp}}, \quad (13)$$

gdje je  $M$  relativna molekularna masa korozijskog produkta,  $A$  relativna atomska masa metala,  $\rho_{kp}$  volumna masa (gustoća) korozijskog produkta,  $\rho_m$  volumna masa metala, a  $x$  broj atoma metala u molekuli korozijskog produkta. Pilling-Bedworthovi omjeri za neke metalne okside i sulfide navedeni su u tablici 1. Previsok Pilling-Bedworthov omjer također nije povoljan, jer tada dolazi do bujanja korozijskog produkta na metalu uz visoke tlačne napetosti. Sloj se odlupljuje od metalne površine stvarajući mješure koji pucaju. U određenim okolnostima sloj

Tablica 1  
SVOJSTVA NEKIH METALA I PRODUKATA  
NIHOVE KEMIJSKE KOROZIJE

Metal	Talište metala °C	Korozijski produkt	Talište korozijskog produkta °C	Pilling-Bedworthov omjer	Specifična svojstva korozijskih produkata
Na	98	Na <sub>2</sub> O	—	0,59	sublimira na 1275°C
Ca	848	CaO	2580	0,63	sublimira na 1559°C
Mg	651	MgO	2800	0,79	
Cd	321	CdO	—	1,21	
Pb	327	PbO	888	1,28	
Al	660	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2045	1,31	
Sn	232	SnO <sub>2</sub>	1127	1,33	
Ni	1455	NiO	1990	1,52	
Ag	961	Ag <sub>2</sub> O	—	1,58	raspada se na 140°C
Zn	419	ZnO	1975	1,58	
Cu	1083	Cu <sub>2</sub> O	1235	1,67	
Cu	1083	CuO	1326	1,74	
Ti	1800	TiO <sub>2</sub>	1840	1,76	
Fe	1535	FeO	1420	1,77	
Cr	1800	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2435	2,02	
Fe	1535	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	2,09	raspada se na 1538°C
Fe	1535	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565	2,14	
V	1720	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	690	3,12	
W	3370	WO <sub>3</sub>	1473	3,36	
Mo	2622	MoO <sub>3</sub>	795	3,45	
Ag	961	Ag <sub>2</sub> S	825	1,64	
Cu	1083	Cu <sub>2</sub> S	1100	2,11	sublimira na 980°C
Cd	321	CdS	—	2,30	
Fe	1535	FeS	1196	2,57	
Zn	419	ZnS	—	2,58	sublimira na 1185°C
Ni	1455	NiS	797	2,59	
Cu	1083	CuS	—	2,92	raspada se na 220°C

se čak ljušti ili drobi. Kompaktne slojeve mogu stvarati koroziski produkti s Pilling-Bedworthovim omjerom između 1 i 2,5. Iz tablice 1 vidi se da  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{NiS}$  i  $\text{CuS}$  ne mogu stvarati kompaktne slojeve na metalu.

Drugi uvjet kompaktnosti sloja koroziskog produkta jest njegova fizička stabilitet. Kompaktan sloj može nastati samo ako je koroziski produkt netopljiv u okolnom mediju, ako se u danim uvjetima ne tali i ne sublimira, ako s okolinom (npr. s pepelom) ne stvara tekuće eutektičke smjese i ako ne prelazi u drugu polimorfnu modifikaciju. Zbog zahtjeva za fizičku stabilitet koroziskog produkta važan je odnos između njegova tališta i tališta metala (tabl. 1). Kemijski stabilan koroziski produkt ne smije se kemijski raspadati niti dalje reagirati s okolinom (npr. pretvorbom iz nijevaletnog u viševaletni oksid ili iz oksida u sulfid). Kao što se vidi iz podataka u tablici 1, fizičko nestabilni  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  i  $\text{MoO}_3$  te  $\text{NiS}$ , jer su im tališta mnogo niža od tališta metala. Kemijski nestabilni, npr.,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , jer daljom oksidacijom prelaze u  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , odnosno  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Prividno kompaktan sloj koroziskog produkta ne može imati dobro zaštitno djelovanje ako je mikroporozan. Mikropore obično nastaju zbog napetosti, i to u prvom redu na granicama zrma, na kliznim plohami i na dislokacijama. Kroz mikropore mogu molekule reaktanta iz okoline doprijeti do površine metala. Mikropore nekih slojeva same se začepljuju, što kosi koroziju.

Ni potpuno kompaktan sloj koroziskih produkata ne može u praksi imati zaštitnu funkciju ako je osjetljiv na vanjske utjecaje. Takvi su npr. slojevi koji slabo prianjanju na metal jer ih mogu ošteti neznačajna mehanička opterećenja. Prianjanje je osobito dobro ako kristalne rešetke metala i koroziskog produkta u tolikoj mjeri međusobno korespondiraju da kristalna zrna produkta mogu bez većih napetosti rasti na kristalitima metala (epitaksija). Za dobro prianjanje važno je i to da koeficijenti termičke dilatacije metala i koroziskog produkta ne budu veoma različiti. U protivnom, veće i naglige temperaturne promjene uzrokuju znatne napetosti, pa sloj koroziskog produkta puca ili se ljušti. Vrlo su osjetljivi i slojevi koji sami imaju loša mehanička svojstva kao što su čvrstoća, elastičnost, tvrdoća i otpornost prema habanju.

Ako kemijskom korozijom nastaje kompaktan i stabilan sloj koroziskih produkata, onda dalje korozija teče samo transportom metalnih atoma i reaktanta (npr. kisika) iz okoline, ili transportom samo jednoga od njih kroz sloj. Mechanizam tog transporta može biti difuzijski. Brzina difuzije proporcionalna je gradijentu koncentracije i koeficijentu difuzije koji ovisi o vrsti tvari što difundira, o sredstvu u kojem difundira i o temperaturi. Na koeficijent difuzije u čvrstim tvarima ne djeluje samo sastav medija u kojem se difuzija zbiva, nego i njegova struktura i tekstura. Što je kristalna rešetka savršenija, difuzija je sporija. Defekti kristalne rešetke u sloju pogoduju, dakle, difuziji i koroziji. S temperaturom raste i koeficijent difuzije. Slojevi produkata kemijske korozije imaju većinom poluvodička svojstva, pa kroz njih, prema C. Wagneru, ne difundiraju atomi ni molekule nego elektroni i kationi (npr.  $\text{Fe}^{2+}$ ), ili anioni (npr.  $\text{O}^{2-}$ ) nastali iz agresivnih komponenata okoline. Tada uz mehanizam klasične difuzije može djelovati i električno polje stvoreno u sloju poluvodiča (slično električnom dvosloju na metalu u elektrolitu, v. Elektrokemija, TE 4, str. 376). Metalni oksidi i sulfidi poluvodičkog karaktera imaju višak ili manjak metalnih atoma s obzirom na stehiometrijski sastav, što se tumači defektima kristalne rešetke. Oksidi i sulfidi s viškom metala mogu imati metalne katione u intersticijskom prostoru kristalne rešetke uz ekvivalentni broj slobodnih elektrona. To su poluvodiči tipa  $n$ , kao npr.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Druga mogućnost postojanja viška metala jest nepotpunjenošću nekih čvorista kristalne rešetke kisikovim ili sumpornim anionima (anionske praznine), što se opet kompenzira postojanjem slobodnih elektrona. To su također poluvodiči tipa  $n$ , kao npr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$ . Neka čvorista kristalne rešetke oksida i sulfida s manjkom metala nisu popunjena kationima (kationske praznine), što se kompenzira prisutnošću kationa više valencije na drugim čvoristima rešetke

(pozitivne šupljine, elektronski defekti). To su poluvodiči tipa  $p$ , kao npr.  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  i  $\text{CoO}$ . U poluvodičima tipa  $n$  materija se prenosi kretanjem kationa kroz intersticijski prostor, odnosno kretanjem aniona kroz praznine uz istodobno gibanje elektrona. U poluvodičima tipa  $p$  materija se prenosi kretanjem kationa kroz praznine uz istodobno gibanje elektrona kroz pozitivne šupljine. Udio defekata kristalne rešetke u sloju koroziskih produkata ovisi o mnogim faktorima. Taj udio raste s temperaturom i veći je u sulfidima nego u oksidima, pa zbog toga sulfidni slojevi imaju slabije zaštitno djelovanje. Među okside s najboljim zaštitnim svojstvima ubrajaju se  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pa su aluminij i krom stabilni prema vrućim oksidacijskim plinovima. Zbog visokog afiniteta prema kisiku, to svojstvo imaju i njihove legure u kojima prevladava neki drugi metal (npr. željezo u kromnim čelicima, bakar u aluminijskoj bronci).

**Tok kemijske korozije.** Izoterme toka kemijske korozije najčešće prikazuju ovisnost debljine sloja koroziskog produkta  $h$  o vremenu  $\tau$ . Linearni tok odgovara tada jednadžbi:

$$h = kt, \quad (14)$$

gdje je  $k$  konstanta. Takav je tok kada sloj koroziskih produkata nema zaštitna svojstva, pa je za brzinu korozije mjerodavna kinetika kemijske reakcije (kinetičko upravljanje), npr. prilikom oksidacije magnezija na zraku ili prilikom oksidacije vanadija, volfratma i molibdena na temperaturi višoj od tališta njihovih oksida.

Ako sloj koroziskih produkata ima zaštitna svojstva, korozija ima zakočeni tok. Kad je za tok koroziskog procesa mjerodavna obična difuzija reaktanta kroz takav sloj (difuzijsko upravljanje), onda je prema Fickovu zakonu izoterma brzine korozije:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{k}{h}. \quad (15)$$

Prepostavi li se da na početku korozije nema na metalu nikakva sloja ( $h = 0$  za  $\tau = 0$ ), rješenjem te diferencijalne jednadžbe dobiva se izoterna koroziskska toka u obliku parabole:

$$h^2 = kt. \quad (16)$$

Tako, npr. oksidiraju bakar i nikal (iznad  $500^\circ\text{C}$ ) te željezo (iznad  $250^\circ\text{C}$ ). Parabolički zakon oksidacije vrlo je čest u praksi na višim temperaturama (npr. za aluminij i krom).

U nekim slučajevima kemijska je korozija pod difuzijsko-kinetičkim upravljanjem, čemu odgovara zakočena korozija, koja se može prikazati izotermom:

$$k_1 h^2 + k_2 h = \tau, \quad (17)$$

gdje su  $k_1$  i  $k_2$  konstante. Zakočenost korozije je slabija nego što odgovara paraboličkom zakonu. Tako oksidira željezo u ugljikodioksidu i u suhoj vodenoj pari te bakar u kisiku niskog tlaka. Taj zakon oksidacije vrijedi za mnoge metale na temperaturama na kojima se oksidni sloj počinje razarati.

Rast vrlo tankih slojeva koroziskih produkata (do nekoliko desetaka nanometara) na niskim temperaturama, u kojima prevladava transport materije kroz sloj pod utjecajem električnog polja, redovno je jače zakočen nego što odgovara paraboličkom zakonu prema jednadžbi (16). Takav tok korozije obično se može izraziti logaritamskom funkcijom:

$$h = k_1 \ln(k_2 \tau + 1), \quad (18)$$

ili recipročnom logaritamskom funkcijom:

$$1/h = k_1 - k_2 \ln \tau. \quad (19)$$

Direktni logaritamski zakon prema jednadžbi (18) može se teorijski izvesti pod pretpostavkom da je za brzinu korozije mjerodavan prijenos elektrona tuneliranjem kroz tanki sloj. Recipročni logaritamski zakon prema jednadžbi (19) odgovara pretpostavci da je brzina procesa pod upravljanjem transporta iona kroz tanki sloj. Često jednadžba (18) vrijedi za najtanje slojeve, a jednadžba (19) za nešto deblje. Logaritamski zakoni rasta prema navedenim jednadžbama odgovaraju spajaju mnogih metala (Cu, Ni, Fe, Al, Zn, Ti, Pb, Sn, Cd i dr.) s kisikom na

niskim temperaturama pri kojima je klasična difuzija tvari kroz sloj praktički nemoguća.

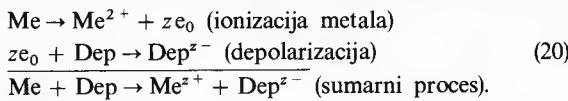
Izoterme kemijske korozije teku katkad i po drugim zakonima rasta (kubički, asimptotski, sigmoidni), što se tumači, npr., istodobnim upravljanjem procesa difuzijom i transportom u električnom polju, transportom tvari kroz mikropore koje se blokiraju, stvaranjem šupljina ili prepreka u prevlaci, lateralnim rastom korozijских žarišta itd.

Vrlo se često u praksi pojavljuju diskontinuirane izoterme kemijske korozije, što znači da se u toku korozije mijenjaju parametri navedenih funkcija ili čak zakon rasta. Poznati su slučajevi kombinacije dviju logaritamskih funkcija, nekoliko parabola, logaritamske funkcije koja prelazi u parabolu ili u pravac, parabole koja prelazi u pravac itd.

Osim sastava, strukture i teksture metala, sastava i koncentracije medija, te temperature, na tok kemijske korozije utječu i drugi faktori. Tako npr., hrapavost metalne površine pogoduje kemijskoj koroziji ne samo zato što je hrapavija površina razvedenija nego i zato na hrapavoj površini nastaju slojevi korozijskih produkata s većim napetostima i s više defekata u strukturi i teksturi. Nečistoće na metalnoj površini također onemogućuju stvaranje kvalitetnog zaštitnog sloja korozijskih produkata. Napetosti u metalu ubrzavaju kemijsku koroziju u početnoj fazi zbog više energetske razine metala na površini i lošeg utjecaja tih napetosti na kvalitetu primarnog sloja korozijskog produkta. Vlačne napetosti mogu uzrokovati lokalnu ili čak interkristalnu kemijsku koroziju. S obzirom na kemijsku koroziju, jednofazne legure obično su kvalitetnije od višefaznih, što se tumači većim napetostima i većom nejednoličnošću sloja korozijskih produkata na površini višefazne legure. Brzina gibanja medija prema metalu također djeluje na intenzitet kemijske korozije. Tako se, npr., oksidacija čelika u vrućem zraku, vodenoj pari i ugljik-dioksidu ubrzava povišenjem brzine gibanja plina do približno 0,15 m/s. Dalji prirast brzine gibanja ne djeluje na koroziju, što je razumljivo, jer se koncentracija agresivne tvari na površini metala ili korozijskog produkta ne može više povećati.

### Teorija elektrokemijske korozije

Elektrokemijska korozija je redoks-proces u kojemu sudjeluje metal izložen elektrolitu kao donor elektrona i neka tvar ili grupa tvari kao akceptor elektrona (tzv. depolarizator). Proses se sastoji od paralelnih dionih reakcija oksidacije i redukcije. Metalni atom (zapravo metalni kation kojemu je naboj kompenziran slobodnim elektronima u kristalnoj rešetki) oksidira se u slobodni kation u elektrolitu, pri čemu u metalu nastaje višak slobodnih elektrona. Depolarizator se reducira vezanjem tog viška elektrona. Depolarizator može biti kation ili anion otopljen u elektrolitu, molekula prisutne čvrste tvari (npr. korozijskog produkta) ili tvari otopljene u elektrolitu, odnosno nekoliko kationa, aniona ili molekula. Proces elektrokemijske korozije sastoji se, dakle, od ionizacije metala i depolarizacije (redukcije depolarizatora), pa se može prikazati shemom:



**Termodynamika elektrokemijske korozije.** Za tok redoks-procesa potreban je afinitet koji je u izobarno-izotermnim uvjetima definiran jednadžbom (1). Za elektrokemijske procese vrijedi, međutim, izraz:

$$\Delta G = -zF\Delta E_r, \quad (21)$$

gdje je  $z$  broj elektrona koji sudjeluju u procesu prema navedenoj shemi,  $F$  je Faradayeva konstanta, faradej, a  $\Delta E_r$  razlika ravnotežnih (reverzibilnih) elektrodnih potencijala parcijalnih procesa elektronacije i deelelektronacije, tj. depolarizacije i ionizacije metala. Stoga afinitet iznosi:

$$A = zF\Delta E_r = z(F(E_{rd} - E_{ri})), \quad (22)$$

gdje je  $E_{rd}$  ravnotežni potencijal depolarizacije, a  $E_{ri}$  ravnotežni potencijal ionizacije metala. Za elektrokemijsku koroziju

postoji, dakle, afinitet samo ako je ravnotežni potencijal depolarizacije pozitivniji (plemenitiji) od ravnotežnog potencijala ionizacije metala. Afinitet je tada prema izrazu (22) direktno proporcionalan  $\Delta E_r$ , tj. sa tzv. elektromotornom silom procesa.

Za ravnotežne potencijale elektrokemijskih procesa vrijedi Nernstova jednadžba (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 380), koja se može pisati u obliku:

$$E_r = E_r^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod(a_i^{v_i})_{\text{oks}}}{\prod(a_i^{v_i})_{\text{red}}}, \quad (23)$$

gdje je  $E_r^{\circ}$  standardni ravnotežni potencijal,  $R$  opća plinska konstanta,  $T$  apsolutna temperatura,  $\prod(a_i^{v_i})_{\text{oks}}$  i  $\prod(a_i^{v_i})_{\text{red}}$  su produkti potencija aktiviteta oksidansa, odnosno reducensa u elektrodnom procesu, pri čemu eksponenti  $v_i$  odgovaraju stehiometrijskim koeficijentima u jednadžbi procesa.

Tako je, npr., za ionizaciju metala koja odgovara jednadžbi:

$$\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + z e_0 \quad (24)$$

u smjeru od lijeva nadesno ravnotežni potencijal jednak:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (25)$$

Standardni potencijal metala  $E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^{\circ}$  jednak je ravnotežnom potencijalu u elektrolitu s aktivitetom metalnih iona jednakim jedinici, jer je tada drugi član izraza (24) jednak nuli. Standardni potencijali za procese ionizacije nekih metala, izraženi prema potencijalu standardne vodikove elektrode, navedeni su u tablici 2. Ravnotežni potencijal nekog procesa ionizacije metala ovisi prema izrazu (25) o standardnom potencijalu (tj. o karakteru procesa), o temperaturi i o aktivitetu (koncentraciji) metalnih iona. Što je ravnotežni potencijal ionizacije viši, tj. što je pozitivniji ili manje negativan, to je metal plemenitiji, tj. manje

Tablica 2  
STANDARDNI POTENCIJALI NEKIH PROCESA  
IONIZACIJE METALA I DEPOLARIZACIJE

Proces	Standardni potencijal V
Mg $\rightleftharpoons$ Mg <sup>2+</sup> + 2e <sub>0</sub>	-2,363
Al $\rightleftharpoons$ Al <sup>3+</sup> + 3e <sub>0</sub>	-1,663
Ti $\rightleftharpoons$ Ti <sup>2+</sup> + 2e <sub>0</sub>	-1,630
2e <sub>0</sub> + 2H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0,828
Zn $\rightleftharpoons$ Zn <sup>2+</sup> + 2e <sub>0</sub>	-0,761
Cr $\rightleftharpoons$ Cr <sup>3+</sup> + 3e <sub>0</sub>	-0,744
Fe $\rightleftharpoons$ Fe <sup>2+</sup> + 2e <sub>0</sub>	-0,440
2e <sub>0</sub> + H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	-0,414
Cd $\rightleftharpoons$ Cd <sup>2+</sup> + 2e <sub>0</sub>	-0,403
Ni $\rightleftharpoons$ Ni <sup>2+</sup> + 2e <sub>0</sub>	-0,250
2e <sub>0</sub> + 2Fe(OH) <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> $\rightleftharpoons$ 2Fe <sup>2+</sup> + 3OH <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	-0,184
Sn $\rightleftharpoons$ Sn <sup>2+</sup> + 2e <sub>0</sub>	-0,136
Pb $\rightleftharpoons$ Pb <sup>2+</sup> + 2e <sub>0</sub>	-0,126
Fe $\rightleftharpoons$ Fe <sup>3+</sup> + 3e <sub>0</sub>	-0,037
2e <sub>0</sub> + 2H <sup>+</sup> $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub>	0
Cu $\rightleftharpoons$ Cu <sup>2+</sup> + 2e <sub>0</sub>	0,337
4e <sub>0</sub> + O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ 4OH <sup>-</sup>	0,401
Cu $\rightleftharpoons$ Cu <sup>+</sup> + e <sub>0</sub>	0,521
e <sub>0</sub> + Fe <sup>3+</sup> $\rightleftharpoons$ Fe <sup>2+</sup>	0,771
Ag $\rightleftharpoons$ Ag <sup>+</sup> + e <sub>0</sub>	0,799
4e <sub>0</sub> + O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> $\rightleftharpoons$ 2OH <sup>-</sup>	0,815
5e <sub>0</sub> + MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> $\rightleftharpoons$ Mn <sup>2+</sup> + 4OH <sup>-</sup>	0,846
3e <sub>0</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> $\rightleftharpoons$ NO + 2H <sub>2</sub> O	0,960
3e <sub>0</sub> + MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> $\rightleftharpoons$ MnO <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	1,140
Pt $\rightleftharpoons$ Pt <sup>2+</sup> + 2e <sub>0</sub>	1,188
4e <sub>0</sub> + O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> $\rightleftharpoons$ 2H <sub>2</sub> O	1,229
2e <sub>0</sub> + Cl <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ 2Cl <sup>-</sup>	1,358
2e <sub>0</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> O + OH <sup>-</sup>	1,362
Au $\rightleftharpoons$ Au <sup>3+</sup> + 3e <sub>0</sub>	1,498
Au $\rightleftharpoons$ Au <sup>+</sup> + e <sub>0</sub>	1,691
2e <sub>0</sub> + S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> $\rightleftharpoons$ 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,050
2e <sub>0</sub> + F <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ 2F <sup>-</sup>	2,866

sklon ionizaciji (elektrokemijskoj koroziji). Metali s nižim standardnim potencijalima (npr. Mg, Al, Zn, Fe) imaju obično i niži ravnotežni potencijal ionizacije, pa prema tome i veći afinitet za koroziju od metala s višim standardnim potencijalom (npr. Cu, Ag, Pt, Au).

Depolarizacijski procesi pri elektrokemijskoj koroziji mogu biti različiti. U praksi su najvažniji procesi vodikova depolarizacija, tj. redukcija vodikovih (zapravo hidronijevih,  $H_3O^+$ ) iona u vodenim otopinama, odnosno kisikova depolarizacija, tj. redukcija u vodi ottopljenog kisika. Standardni ravnotežni potencijali tih i nekih drugih procesa depolarizacije unijeti su takođe u tablicu 2. Ravnotežni potencijal depolarizacije ovisi prema izrazu (23) o standardnom potencijalu (tj. o karakteru procesa), o temperaturi i o aktivitetu (koncentraciji) njegovih sudionika. Što je ravnotežni potencijal depolarizacije viši, to je veći afinitet za koroziju uz određeni ravnotežni potencijal ionizacije metala.

Vodikova depolarizacija u medijima različite pH-vrijednosti odgovara sljedećim jednadžbama u smjeru od lijeva nadesno:



Ravnotežni potencijali tih procesa, svedeni na istu temperaturu i jednak aktivitet sudionika, međusobno su jednaki jer se zapravo radi o identičnom procesu prikazanom na tri načina. Dakle, prema izrazu (23) vrijedi:

$$\begin{aligned} E_{H_2/H} &= E_{H_2/H^+}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2 \cdot p_O}{p_{H^2}} E_{(26b)}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+} \cdot p_O}{p_{H^2} \cdot a_{OH^-}} = \\ &= E_{(26c)}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{OH^-}^2 \cdot p_{H_2}}{p_O}, \end{aligned} \quad (27)$$

gdje je standardni potencijal reakcije (26a)  $E_{H_2/H}^\circ$  prema konvenciji jednak nuli na svim temperaturama, dok je na  $25^\circ C$  standardni potencijal reakcije (26b)  $E_{(26b)}^\circ = -0,414 V$ , a reakcije (26c)  $E_{(26c)}^\circ = -0,828 V$ .

Uz vodikovu depolarizaciju metal može korodirati samo ako je

$$\Delta E_r = E_{H_2/H^+} - E_{Me/Me^{2+}} = -E_{Me/Me^{2+}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} \cdot p_O^{\frac{1}{2}}}{p_{H^2}^{\frac{1}{2}} \cdot a_{Me^{2+}}^z} \quad (28)$$

pozitivna veličina. Tada porastu afiniteta pridonosi negativiranje standardnog potencijala ionizacije metala, povišenje aktiviteta vodikovih iona (tj. sniženje pH-vrijednosti), te sniženje parcijalnog tlaka vodika i aktiviteta metalnih iona. Uz vodikovu depolarizaciju teče stoga korozija neplemenitih metala u dovoljno kiselim mediju (npr. željeza i cinka u solnoj i sumpornoj kiselini), korozija veoma neplemenitih metala u neutralnoj sredini (npr. magnezija u otopini natrij-klorida), te korozija amfoteričnih metala u veoma bazičnoj otopini koja kompleksiranjem vrlo snažno snižuje aktivitet metalnih kationa (npr. korozija aluminija, olova, kositra i cinka u otopini natrij-hidroksida).

Kisikova depolarizacija u medijima različite pH-vrijednosti odgovara sljedećim jednadžbama u smjeru slijeva nadesno:



Budući da se zapravo radi o identičnom procesu prikazanom na tri načina, za njih su ravnotežni potencijali, svedeni na istu temperaturu i jednake aktivitete sudionika, međusobno jednaki. Dakle, prema izrazu (23) vrijedi:

$$\begin{aligned} E_{OH^-/O_2} &= E_{(29a)}^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2} \cdot a_{H^+}^4}{p_O} = E_{(29b)}^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2} \cdot a_{H^+}^2}{a_{OH^-}^2 \cdot p_O} = \\ &= E_{(29c)}^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}^4 \cdot p_O}, \end{aligned} \quad (30)$$

gdje je uz  $25^\circ C$  standardni potencijal reakcije (29a)  $E_{(29a)}^\circ = 1,229 V$ , reakcije (29b)  $E_{(29b)}^\circ = 0,815 V$ , a reakcije (29c)  $E_{(29c)}^\circ = 0,401 V$ .

Uz kisikovu depolarizaciju metal može korodirati samo ako je

$$\Delta E_r = E_{OH^-/O_2} - E_{Me/Me^{2+}} = E_{(29a)}^\circ - E_{Me/Me^{2+}}^\circ = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \cdot a_{H^+}^{\frac{1}{2}}}{a_{Me^{2+}}^{\frac{1}{2}} \cdot p_O^{\frac{1}{4}}} \quad (31)$$

pozitivna veličina. Tada porastu afiniteta pridonosi negativiranje standardnog potencijala ionizacije metala, povišenje parcijalnog tlaka kisika i aktiviteta vodikovih iona (tj. sniženje pH-vrijednosti), te sniženje aktiviteta metalnih iona. Elektrokemijska korozija vrlo često teče uz kisikovu depolarizaciju (npr. korozija mnogih metala u slatkoj i morskoj vodi, u približno neutralnim ili bazičnim otopinama soli, u atmosferi, u zračnim — aeriranim otopinama slabih kiselina, u tlu).

Ako se usporedi izraz (28) i (31) i ako se zna da je  $E_{(29a)}^\circ = 1,229 V$ , može se ustanoviti da je afinitet za koroziju uz kisikovu depolarizaciju pod približno jednakim okolnostima (tj. uz približno istu pH-vrijednost, parcijalni tlak kisika, odnosno vodika, aktivitet metalnih iona i temperaturu) mnogo veći od afiniteta za koroziju uz vodikovu depolarizaciju. Mnogi metali, tj. oni s pozitivnim standardnim potencijalom ionizacije (npr. bakar, srebro, zlato i metali platinске grupe), i njihove legure obično nemaju afiniteta za koroziju uz vodikovu depolarizaciju. Nasuprot tome, afinitet za koroziju uz kisikovu depolarizaciju imaju skoro svi metali u uobičajenim okolnostima. Taj afinitet nemaju neplemeniti metali samo uz ekstremno nizak parcijalni tlak kisika, a nemaju ga ni plemeniti metali u neutralnim i lužnatim medijima uz normalni parcijalni tlak kisika.

U specifičnim slučajevima depolarizacijski proces prilikom korozije nekog metala može biti redukcija kationa drugog metala, korozijskog produkta istog ili drugog metala, odnosno nekog oksidansa prisutnog u elektrolitu. Tako, npr., redukcija iona  $Cu^{2+}$  može djelovati kao depolarizacija pri koroziji cinka ili željeza, a redukcija iona  $Ag^+$  kao depolarizacija pri koroziji bakra. Korozija željeza može teći uz depolarizaciju korozijskim produktima, kao što su okujina, rđa, ion  $Fe^{3+}$  ili bakar(II)-oksid. Depolarizacija jakim oksidansima kao što su nitrat-ion ili klor vrlo je česta prilikom korozije plemenitih metala.

Kao što se vidi iz izraza (28) i (31), afinitet za elektrokemijsku koroziju mijenja se i s temperaturom. Temperatura utječe i na veličinu standardnih potencijala i na drugi član izraza (23). Afinitet se pri grijanju može povećavati ili smanjivati.

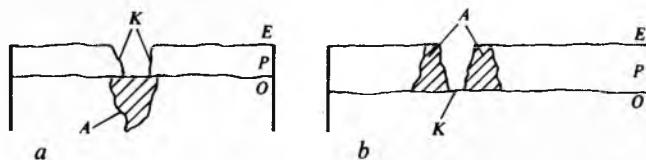
**Korozijski članici.** Elektrokemijska korozija može u principu teći tako da se ionizacija metala i depolarizacija zbivaju na istom mjestu metalne površine. To se, međutim, rijetko događa u praksi (npr. na određenoj kristalnoj plohi vrlo čistog metala ili na amalgamima čistih metala). Redovno su pojedini dijelovi metalne površine u elektrolitu, zbog neravnopravnosti unutrašnjih ili vanjskih korozijskih faktora, elektrokemijski toliko različiti da su neki od njih pogodniji za odvijanje ionizacije metala, a drugi za odvijanje depolarizacije. Zbog toga se obično procesi ionizacije metala i depolarizacije, više-manje potpuno, lokalno razdvajaju na metalnoj površini. Za dijelove metalne površine na kojima se metal ionizira vrijedi tada ravnotežni potencijal te ionizacije. Taj je potencijal niži od ravnotežnog potencijala depolarizacije, što vrijedi za dijelove metalne površine na kojima se odvija depolarizacija. Metal se, dakle, ionizira na anodnim dijelovima površine, a depolarizacija teče na katodnim dijelovima. Proces korozije analogan je, prema tome, procesu u galvanskom članku koji je kratko spojen. Posebno promatran takav galvanski članak (tj. kratko spojen par anoda—katoda), koji djeluje pri elektrokemijskoj koroziji, zove se *korozijski članak*, a ako su mu dimenzije elektroda mikroskopske, zove se *mikročlanak* (lokalni članak). Praktički je, dakle, afinitet za elektrokemijsku koroziju proporcionalan ravnotežnom naponu korozijskog članka prema izrazu:

$$A = zF(E_{rk} - E_{ra}), \quad (32)$$

gdje su  $E_{rk}$  i  $E_{ra}$  ravnotežni potencijali katode, odnosno anode.

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

Ako su u elektrolitu u kontaktu dva metala s nejednakim ravnotežnim potencijalima ionizacije, nastaje korozjni članak u kojemu je neplemenitiji metal anoda. To se zbiva pri kontaktu dvaju elemenata od različitih metala (sl. 2d), odnosno uz poru, pukotinu ili oštećenje električki vodljive prevlake na metalu (sl. 6). Zato će, npr., čelični lim ubrzano korodirati u mor-skoj vodi uz bakrenu zakovicu. Na pori niklene prevlake na čeliku u elektrolitu će se pojaviti točkasta korozija, a na cinkovoj prevlaci na čeliku pora će se širiti korozijom cinka. Točkasta će se korozija na čeliku u elektrolitu pojaviti i na mjestu oštećenja okujine, koja doduše nije metal, ali ima metalnu vodljivost i plemenitija je od čelika.



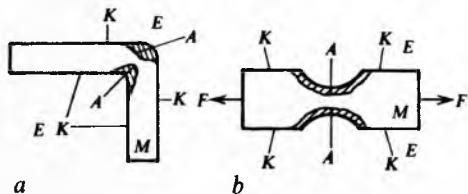
Sl. 6. Korozija na pori vodljive prevlake: a) točkasta korozija na pori plemenitije prevlake (npr. na čeliku prevučenom niklom ili okujinom), b) korozija neplemenitije prevlake (npr. cinkove prevlake na čeliku); O osnovni metal, P prevlaka, A anoda, K katoda, E elektrolit: korozijom uništeni metal je iscrtkan

Na površini heterogene legure u elektrolitu korozjni članici nastaju ako pojedine strukturne faze imaju nejednake ravnotežne potencijale ionizacije (sl. 3a). Neplemenitije faze tada korodiraju. Tako npr., pri koroziji niskougljičnog čelika u elektrolitima korodira obično feritna anoda, a na katodi od cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) odvija se depolarizacija (v. Čelik, TE 3, str. 49). Na sivom lijevu u prirodnim vodama i tlu nastaje grafitizacija, tj. fazno-selektivna korozija koja uništava ferit kao anodu, pa zaostaje spužvasti grafit pomiješan s rđom. I različite vodljive uključine u metalu mogu djelovati kao katode ili anode korozijskih članaka. Inter-kristalnu koroziju u elektrolitima često uzrokuju izlučevine neke faze uzduž granica zrna.

Položaj kristalita u metalu redovno je kaotičan, pa se na površini nalaze različite kristalne plohe, bridovi i uglovi. Te plohe, bridovi i uglovi međusobno se razlikuju po sklonosti ionizaciji i po pogodnosti za depolarizaciju, pa u elektrolitu nastaju korozjni članici koji su obično malih dimenzija (mikročlanici).

Korozjni članici na metalu izloženom elektrolitu pojavljuju se i zbog različitog stupnja nesavršenosti kristalne rešetke na površini. Defekti rešetke kao što su distorzija, dislokacije, praznine i pogreške slaganja osobito su učestale na granicama zma i blokova, te na poliranim plohama koje čak mogu biti amorfne. Dijelovi površine s većim udjelom defekata rešetke anodični su ili katodični prema dijelovima sa srednjom rešetkom. Anodičnost ili katodičnost materijala na granicama zrna može biti u vezi s interkristalnom korozijom.

Submikroskopska neravnomjernost sastava kristala mješanača monofazne legure može u elektrolitu pobuditi stvaranje korozijskih članaka osobito malih dimenzija (submikročlanici), uz pojavu komponentno-selektivne korozije (npr. decinkacija mjeđu vodi, sl. 3b).

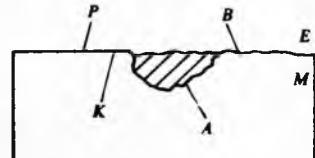


Sl. 7. Napetosna korozija: a) zbog zaostalih napetosti nakon savijanja, b) zbog neravnomjernog naprezanja; M metal, F sila, A anoda, K katoda, E elektrolit; korozijom uništeni metal je iscrtkan

Neravnomjerne mehaničke napetosti u metalu uzrokuju također nastajanje korozijskih članaka u elektrolitima. Dijelovi površine na napetijim mjestima redovno postaju anode, pa nastaje napetosna korozija (sl. 7). Napetosti mogu biti rezidualne koje zaostaju nakon obrade metala deformiranjem, nakon termičke obrade ili zavarivanja, odnosno nametnute koje su pobudene opterećenjem metala vanjskim silama (mekanička naprezanja).

Sklonost ionizacijskom procesu ovisi i o kvaliteti metalne površine. Hrapavije površine redovno su sklonije ionizaciji od gladih, pa i zbog toga mogu u elektrolitu nastati korozjni članici, pri čem su glade površine katode (sl. 8).

Sl. 8. Utjecaj kvalitete površine na koroziju. M metal, E elektrolit, P fino poliran, B grubo brušeno, A anoda, K katoda; korozijom uništeni metal je iscrtkan



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

Anodni proces olakšavaju aktivatori (aktivni anioni) kao što su  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  i  $\text{F}^-$ . Tako djeluju i ligandi (tvorci kompleksa) koji s metalnim kationima stvaraju kompleksne ione. Cijanid-ioni ( $\text{CN}^-$ ) olakšavaju na taj način ionizaciju bakra, cinka, kadmija, srebra i zlata, hidroksid-ioni ( $\text{OH}^-$ ) ionizaciju aluminija, olova, kositra i cinka, a amonijak ( $\text{NH}_3$ ) i amonij-ioni ( $\text{NH}_4^+$ ) ionizaciju bakra, srebra i cinka. Anodni proces otežavaju kationi metala koji korodira. Njihovo nagomilavanje koroziskim procesom u elektrolitu uz metal pogoduje, dakle, katodnoj depolarizaciji, a njihovo uklanjanje (miješanjem elektrolita, taloženjem itd.) stimulira anodno otapanje metala. Zato mogu nastati korozjni članici kojima je anoda smještena uz elektrolit s nižom koncentracijom vlastitih metalnih iona. Takvi članici katkad djeluju u protočnim sustavima. Katode su tada smještene tamo gdje je otežano uklanjanje metalnih iona difuzijom i miješanjem (npr. u brtvama, utorima i pukotinama). Anodni proces koče i anodni inhibitori kao što su nitriti, kromati i benzoati. Na mjestima povišene koncentracije takvih inhibitora u elektrolitu nalazit će se katode korozijskih članaka.

Katodni proces stimuliraju depolarizatori kao što su vodikovi ioni ( $\text{H}^+$ ), kisik i različiti oksidansi (npr.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Stoga su katode korozijskih članaka često smještene uz elektrolit s povišenom koncentracijom tih tvari. Nasuprot tome, produkti katodne depolarizacije koče taj proces (npr. atomarni ili molekularni vodik, hidroksid-ioni itd.). Tako djeluju i reduensi, kao što su natrij-sulfit i hidrazin, i katodni inhibitori, kao što su arsen(III)-oksid, antimон(III)-klorid i kalcij-hidrogenkarbonat. Zato su anode korozijskih članaka često smještene uz elektrolit s povišenom koncentracijom tih tvari. S obzirom na već spomenuto, posebno valja razmotriti utjecaj neravnomjernosti u pH-vrijednosti i u pristupačnosti kisika na djelovanje korozijskih članaka.

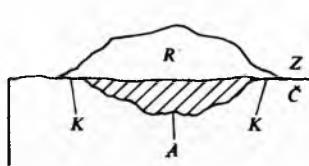
Različita pH-vrijednost vodenih elektrolita u kontaktu s pojedinim dijelovima metalne površine pojavljuje se vrlo često u aparaturama kemijске industrije i na podzemnim konstrukcijama. Budući da je pH-vrijednost definirana kao

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{OH}^-}}, \quad (33)$$

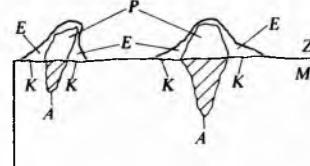
gdje su  $a_{\text{H}^+}$  i  $a_{\text{OH}^-}$  aktiviteti vodikovih, odnosno hidroksid-iona, a  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  je ionski produkt vode, očito je njome uz određenu temperaturu definiran aktivitet (i koncentracija) iona  $\text{H}^+$  i

$\text{OH}^-$ . Vodikovi su ioni sirovina za mnoge depolarizacijske procese, a hidroksid-ioni često su produkt tih procesa (v. tabl. 2), pa je očito da snižena pH-vrijednost pogoduje depolarizaciju. Uz mesta veće kiselosti (niže pH-vrijednosti) elektrolita smještene su stoga redovno katode korozijskih članaka.

Pri korozijskim procesima uz kisikovu depolarizaciju kisik otopljen u elektrolitu troši se na katodama korozijskih članaka. Uz to se kisik može trošiti i u drugim procesima (npr. prilikom oksidacije dvovalentnog željeza u trovalentno ili sulfata u sulfat, prilikom truljenja organskih tvari itd.). U elektrolitu uz katode kisik se nadoknađuje difuzijom iz mase elektrolita, a u toj masi apsorpcijom iz zraka. Posljedica toga jest neravnomjerna pristupačnost kisika u elektrolitu uz pojedine dijelove metalne površine. Uz manje pristupačna mesta uspostavlja se, naravno, niža koncentracija kisika, što otežava kisikovu depolarizaciju za koju je kisik sirovina. Stoga se uspostavlja nova raspodjela anoda i katoda. Anode se smještaju na mjestima manje pristupačnosti (i koncentracije) kisika, a katode na mjestima veće pristupačnosti. Tako nastali korozijski članci nazivaju se člancima diferencijalne aeracije. Članak tog tipa pojavljuje se često pri koroziji ispod obale kapi tekućine na horizontalnoj metalnoj površini, pri čemu je prstenasta ploha uz rub kapi (gdje je sloj elektrolita tanji) katoda, a kružna ploha ispod sredine kapi (gdje je sloj elektrolita deblji) anoda. Na metalnim predmetima djelomično uronjenim u elektrolit katoda članka diferencijalne aeracije nalaze se na području konkavnog meniska uz nakvašeni metal, jer je tamo pristupačnost kisika najveća. Anodna zona nalazi se ispod meniska. Pukotinska korozija također često nastaje zbog članaka diferencijalne aeracije, jer je otezan pristup kisika u pukotinu, pa metalna ploha u njoj djeluje kao anoda (sl. 2d). Zbog toga često intenzivno korodiraju narezi vijaka i matica. I zbog neravnomjerne raspodjele rahljih nevodljivih taloga (kamenca, mulja, rde, itd.) na metalnoj površini nastaju članci diferencijalne aeracije, pri čemu je na mjestu bez taloga ili s tanjim talogom smještena katoda zbog bolje pristupačnosti kisika. Ta se pojava pojavljuje i na metalu djelomično pokrivenom vlažnom rđom kada je izložen atmosferi (sl. 9). Analogan fenomen susreće se na porama i pukotinama nevodljivih prevlaka na metalima, kao što su emajli, boje, lakovi, guma, bitumen i plastične mase, gdje se korozija širi oko pore ili pukotine. Anoda je tada smještena podalje od pore ili pukotine. Anoda je tada smještena podalje od pore ili pukotine i nalazi se ispod prevlake, jer je tamo otezan pristup kisika. Samo ogljelo mjesto na pori (pukotini) djeluje kao katoda. Često i korozija u tlu teče djelovanjem makročlanaka ili mikročlanaka diferencijalne aeracije. Takvi članci nastaju i na porama i pukotinama loših zavara ili odljevaka. Vrlo je raširena i atmosferska korozija, uz diferencijalnu aeraciju, ispod zrnaca prašine, pogotovo ako je prašina higroskopna (sl. 10).



Sl. 9. Članak diferencijalne aeracije ispod rđe na čeliku. Čelik, Z zrak, A anoda, K katoda; korozijom uništeni metal je iscrtkan



Sl. 10. Piting ispod higroskopne prašine. M metal, Z zrak, P zmica prašine, E kondenzirani elektrolit, A anoda, K katoda; korozijom uništeni metal je iscrtkan

U tlu i u vodi može se sastav elektrolita lokalno mijenjati i zbog životnih procesa mikroorganizama, pa i na taj način nastaju koncentracijski korozijski članci. Tako npr. bakterije koje reduciraju sulfate u tlu stimuliraju katodni proces, pa su uz njihove kolonije smještene katode na metalu. Obratno je sa željeznim bakterijama koje oksidiraju ion  $\text{Fe}^{2+}$  u ion  $\text{Fe}^{3+}$ , čime stimuliraju anodni proces.

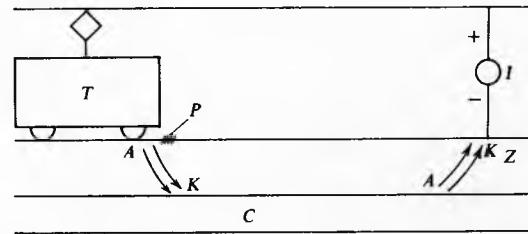
Razdvajanje metalne površine u elektrolitu u anodna i katodna područja može nastati i zbog različite brzine relativnog gibanja metala prema elektrolitu. Što je gibanje brže i turbulentnije, to je tanji difuzijski sloj uz metal, pa se time uz njegovu

površinu poviše koncentracija tvari otopljenih u elektrolITU (npr. depolarizatora, kao što su vodikovi ioni ili kisik, aktivatora, tvoraca kompleksa, inhibitora i reducensa), a sniže koncentraciju tvari nastalih korozijom (npr. metalnih iona, hidroksid-iona, vodika itd.). Zbog toga mogu dijelovi metalne površine uz brzu struju elektrolita postati anodični ili katodični s obzirom na dijelove uz sporiju struju elektrolita. Pri tom, zapravo, djeluju koncentracijski korozijski članci.

Temperaturne promjene različito utječu na pogodnost metalne površine za odvijanje ionizacije, odnosno depolarizacije. Zato pri neravnomjernoj raspodjeli temperature na metalu u elektrolitu nastaju termokorozijski članci. Obično su toplja mesta anodična. Time se mogu objasniti neke korozijске pojave u termoenergetskim postrojenjima, u toplinskim izmjenjivačima i u sustavima za grijanje i hlađenje.

Neravnomjerno izlaganje metalne površine radijaciji (svjetlu, ultraljubičastom i rendgenskom zračenju, radioaktivnosti) uzrokuje također stvaranje korozijskih članaka na metalu u elektrolitu. Pri tom su obično radijaciji izloženija mesta anodična.

Djelovanjem vanjskog električnog polja na metal u elektrolitu nastaju prividni korozijski članci. Oni često uzrokuju katastrofalne korozijске pojave, a stvaraju ih redovno istosmjerne lutajuće struje u tlu i u vodi. Dijelovi metalne površine na kojima pozitivna struja ulazi iz elektrolita u metal postaju katode, jer depolarizacijskom procesu, koji troši elektrone odgovara kretanje elektrona kroz metal prema elektrodi. Nasuprot tome, procesu ionizacije metal-a, kojim se elektroni oslobadaju, odgovara kretanje elektrona od elektrode kroz metal. Stoga dijelovi metalne površine na kojima pozitivna struja izlazi iz metal-a u elektrolit postaju anode. Uzrok je korozije, dakle, izvor istosmjerne struje koji daje lutajuće struje, jer mu strujni krug nije propisno zatvoren. Takvi prividni korozijski članci razlikuju se od svih spomenutih po tome što ne nastaju spontano, nego djelovanjem vanjskog uzroka, te po tome što se elektrode prividnog članka ne nalaze jedna uz drugu. Na cjevovodima može udaljenost anode od katode takva članka biti nekoliko kilometara. Lutajuća struja obično potječe iz mreže električne željeznice ili tramvaja (sl. 11), iz galvanskog pogona ili pogona elektrolize, iz uređaja za zavarivanje itd. Zbog irreverzibilnosti korozijskih procesa razaranje metala mogu prouzročiti i izmjenične lutajuće struje, osobito ako im je frekvencija niska (v. Elektrifikacija željeznica, TE 4, str. 291).



Sl. 11. Korozija zbog lutajućih struja. I izvor istosmjerne struje, T tramvaj, C cjevovod ili kabel, Z zemlja, P prekid povratnog vodiča (zardali spoj tračnica), A anoda, K katoda

**Otpori elektrokemijskoj koroziji.** Brzina elektrokemijske korozije proporcionalna je afinitetu definiranom izrazima (22) i (32), odnosno ravnotežnom naponu korozijskog članka, a obrnuto proporcionalna otporima koji se suprostavljaju djelovanju tog napona. Prema sl. 5 brzina korozije u određenom momentu može se izraziti ovako:

$$v_{\text{kor}} = \frac{d(\Delta m)}{S \tau}, \quad (34)$$

gdje je  $\Delta m$  gubitak mase,  $S$  početna geometrijska površina metala, a  $\tau$  vrijeme. U nekom vremenskom intervalu prosječna brzina korozije iznosi:

$$\bar{v}_{\text{kor}} = \frac{\Delta m}{S \tau}. \quad (35)$$

Za svaki korozijski članak prema Faradayevim zakonima (v. Elektrokemijska, TE 4, str. 369) vrijedi:

$$I_{\text{kor}} d\tau = Fdn = F \frac{d(\Delta m)}{M/z} = \frac{zF}{M} d(\Delta m), \quad (36)$$

pa izlazi:

$$d(\Delta m) = \frac{M}{zF} I_{\text{kor}} d\tau, \quad (37)$$

gdje je  $I_{\text{kor}}$  struja koroziskog članka,  $F$  Faradayeva konstanta (96487 C po molu elektrona),  $n$  broj molova elektrona ekvivalentan masi korozijom otopljenog metalala, a  $M$  molarna masa za atom metalala.

U koroziskom članku otapa se metal samo s anodnog dijela površine. Označi li se početna anodna površina sa  $S_a$ , iz izraza (34) i (37) proizlazi da je brzina korozije na anodi pojedinog koroziskog članka:

$$v_{1\text{kor}} = \frac{MI_{\text{kor}}}{zFS_a} = \frac{M}{zF} i_a, \quad (38)$$

gdje je  $i_a$  anodna gustoća struje u koroziskom članku.

Struja je članka prema Ohmovu zakonu proporcionalna njegovu radnom naponu  $\Delta E$ , a obrnuto proporcionalna omskom otporu članka, koji se sastoji od otpora metalnog i elektrolitičkog dijela strujnog kruga ( $R_m$  i  $R_e$ ):

$$I_{\text{kor}} = \frac{\Delta E}{R_m + R_e} = \frac{E_k - E_a}{R_m + R_e}, \quad (39)$$

gdje su  $E_k$  i  $E_a$  radni potencijali katode, odnosno anode.

Radni napon članka manji je od ravnotežnog napona zbog anodne i katodne polarizacije (v. *Baterija*, TE 1, str. 688, i *Elektrokemija*, TE 4, str. 381), tj. zbog pojave kočenja elektrodnih procesa s obzirom na struju elektrona u metalu. Zato je radni potencijal anode, koja gubi elektrone njihovim kretanjem prema katodi, pozitivniji od ravnotežnog potencijala, a radni potencijal katode, koja prima elektrone njihovim kretanjem s anode, negativniji od ravnotežnog potencijala. Polarizacija je, dakle, definirana pomakom potencijala katode ili anode aktivnog koroziskog članka u odnosu na ravnotežnu vrijednost. Označi li se polarizacija katode, odnosno anode, sa  $\eta_k$  i  $\eta_a$ , vrijedi:

$$\Delta E = E_k - E_a = \Delta E_r - \eta_k - \eta_a = (E_{rk} - \eta_k) - (E_{ra} + \eta_a), \quad (40)$$

pa uvezši u obzir jednadžbe (38) i (39) slijedi:

$$v_{1\text{kor}} = \frac{M(E_{rk} - \eta_k) - (E_{ra} + \eta_a)}{zF S_a (R_m + R_e)} = k \frac{E_k - E_a}{S_a R} = k \frac{I_{\text{kor}}}{S_a}, \quad (41)$$

pri čemu je  $k = M/(zF)$  konstanta za određeni proces korozije,  $R$  je ukupni omski otpor koroziskog članka, a  $r$  označuje ravnotežno stanje. Polarizacija smanjuje, dakle, napon koroziskog članka s ravnotežne na radnu vrijednost. Može se smatrati da je taj pad napona uzrokovan postojanjem otpora na granici faza katoda/elektrolit, odnosno anoda/elektrolit (polarizacijski otpor).

Polarizacija katode ili anode raste s gustoćom struje prema nekoj određenoj zavisnosti (polarizacijska krivulja). Budući da površine katode i anode obično nisu jednake, prikladno je rad koroziskog članka prikazati u *IE*-dijagramu (sl. 12). Iz dijagrama i činjenice da je  $E = I_{\text{kor}} R$  proizlazi da struja koroziskog članka teži maksimumu ( $I_{\text{max}}$ ) ako njegov omski otpor teži nuli. U graničnom slučaju uspostavio bi se na površini članka stacionarni potencijal  $E_0$ . Približno je takva situacija pri koroziji djelovanjem mikročlanaka i submikročlanaka u elektrolitima visoke provodnosti. Polarizacijske krivulje desno od točke  $A$  (na sl. 12) nemaju smisla ako koroziski članak nije spojen s vanjskim izvorom istosmjerne struje ili s nekim metalom drugačijih polarizacijskih karakteristika.

Metal zapravo u elektrolitu obično kôrodira djelovanjem mnogih koroziskih članaka, ali navedena razmatranja u principu vrijede ne samo za djelovanje jednog koroziskog članka nego i za sumarnu aktivnost mnogih članaka. Odatile proizlazi da je brzina korozije za skup koroziskih članaka:

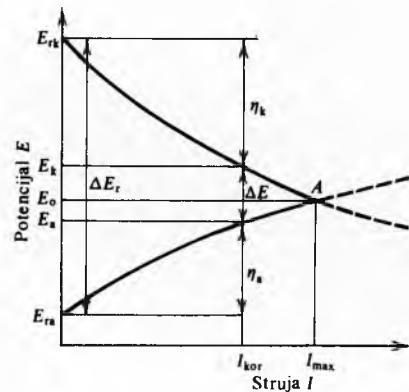
$$v_{\Sigma\text{kor}} = k \frac{\sum I_{\text{kor}}}{\sum S_a}. \quad (42)$$

Početni udio anodne površine na metalu  $x_a = \sum S_a/S$  može se smatrati konstatnim, pa je brzina korozije svedena na jedinicu početne geometrijske površine metala:

$$v_{\Sigma\text{kor}} = k \frac{\sum I_{\text{kor}}}{S} = k \frac{x_a \sum I_{\text{kor}}}{\sum S_a} = x_a v_{\Sigma\text{kor}} = K \frac{\sum I_{\text{kor}}}{\sum S_a}, \quad (43)$$

gdje je  $K = kx_a$  također konstanta.

Očito je da će velikoj brzini korozije, osim visokog afiniteta (visokog ravnotežnog napona koroziskog članka), pogodovati niski omski otpor, slaba polarizacija i mala anodna površina.



Sl. 12. *IE*-dijagram koroziskog članka.  $I_{\text{kor}}$  koroziski struja,  $I_{\text{max}}$  maksimalna struja,  $E_{\text{ra}}$  ravnotežni potencijal anode,  $E_{\text{rk}}$  ravnotežni potencijal katode,  $E_a$  radni potencijal anode,  $E_k$  radni potencijal katode,  $E_0$  stacionarni (koroziski, mješani) potencijal,  $\Delta E_r$  ravnotežni napon,  $\Delta E$  radni napon,  $\eta_a$  anodna polarizacija,  $\eta_k$  katodna polarizacija

Omski otpor koroziskog članka ovisi o njegovoj geometriji i o provodnosti metala i elektrolita. Budući da su metali s obzirom na elektrolite veoma vodljivi, a elektrode koroziskog članka nalaze se u neposrednom kontaktu, redovno se omski otpor metala može zanemariti ( $R \approx R_e$ ). Taj otpor može biti znatan samo pri koroziji uz lutajuće struje ako je anoda veoma udaljena od katode. Otpor elektrolita iznosi:

$$R_e = C \varrho = C/x, \quad (44)$$

gdje je  $C$  geometrijski faktor,  $\varrho$  specifični otpor elektrolita, a  $x$  provodnost elektrolita. Provodnost elektrolita ovisi o vrsti i koncentraciji (aktivnosti) iona, te o temperaturi (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 364 i dalje). Provodnosti nekih tvari dane su u tabl. 3.

Tablica 3  
ELEKTRIČNA PROVODNOST NEKIH TVARI

Tvar	Električna provodnost (18 °C) S/cm
Čista voda	$3,85 \cdot 10^{-8}$
Destilirana voda	$10^{-6} \text{ do } 10^{-5}$
Slatka voda	$5 \cdot 10^{-5} \text{ do } 10^{-3}$
Morska voda	0,03, 0,05
20%-tna solna kiselina (HCl)	0,7615
Solna kiselina (0,1 M)	0,0351
Solna kiselina (0,001 M)	$3,77 \cdot 10^{-4}$
20%-tna otopina NaCl	0,1957
Natrij-klorid (0,1 M)	$9,2 \cdot 10^{-3}$
Natrij-klorid (0,001 M)	$1,063 \cdot 10^{-4}$
20%-tna octena kiselina ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	$1,605 \cdot 10^{-3}$
Octena kiselina (0,1 M)	$4,60 \cdot 10^{-4}$
Octena kiselina (0,001 M)	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Vlažna gilina	$\sim 1,1 \cdot 10^{-3}$
Suhu šljunak	$\sim 3,3 \cdot 10^{-6}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	30
Grafit	$10^3$
Čelik	$4 \cdot 10^4 \text{ do } 10^5$
Srebro	$6,1 \cdot 10^5$
Transformatorsko ulje	$\sim 10^{-10}$
Tvrda guma	$\sim 10^{-16}$

Provodnosti više pridonose ionima s višim nabojem i ionima s većom pokretljivošću u električnom polju, tj. ionima manjih dimenzija, odnosno slabije hidratirani (solvatirani) ioni. Najveću pokretljivost imaju vodikovi kationi i hidroksidni anioni. Zbog pada viskoznosti tekućih elektrolita i povišenja energetske razine pri porastu temperature povećava se ionska pokretljivost i provodnost. Pripast provodnosti zagrijavanjem za 1 °C pri sobnoj temperaturi iznosi oko 2%. Na višim temperaturama taj je pripast veći. S povišenjem koncentracije elektrolita raste provodnost, ali sve sporije što je koncentracija viša. Za jake elektrolite to se tumači činjenicom da pri povišenju koncentracije raste, doduše, i koncentracija iona, ali opada njihov koeficijent aktiviteta. Slabijim elektrolitima pri povišenju koncentracije opada stupanj disocijacije.

Ako je omski otpor elektrolita u koroziju članku vrlo visok, polarizacijske pojave ne dolaze do izražaja, pa korozija teče uz omsko upravljanje. To se javlja prilikom korozije u tlu i u slatkotu, odnosno destiliranjo (deioniziranju) vodi.

Anodnu polarizaciju može uzrokovati nagomilavanje metalnih iona uz anodu (koncentracijska polarizacija), energetska zakočenost anodnog procesa (aktivacijska polarizacija, prenapon ionizacije) ili postojanje primarnih zaštitnih filmova na anodi (pasivnost).

Metalni ioni nastaju na anodi, pa se zbog sporosti difuzije i gibanja u električnom polju (prema katodi) njihova koncentracija uz anodu povećava s obzirom na koncentraciju u masi elektrolita. Time se uz anodu povećava i aktivitet metalnih iona, pa anoda postaje pozitivnija za iznos koncentracijske polarizacije:

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{Me^{+}})_a}{(a_{Me^{+}})_e}, \quad (45)$$

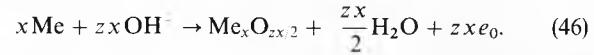
što se može izvesti iz izraza (25), pri čemu se indeks a odnosi na aktivitet metalnih iona uz anodu, a indeks e na aktivitet tih iona u masi elektrolita. Maksimalna je koncentracijska polarizacija anode ako koncentracija metalnih iona uz anodu dosegne vrijednost koja odgovara zasićenju otopine odgovarajućim metalnim spojem (hidroksidom, oksidom ili solju). Koncentracijska polarizacija raste s anodnom gustoćom struje, a može se smanjiti miješanjem elektrolita i zagrijavanjem. Što je intenzivnije miješanje, to je tanji difuzijski sloj uz metal. Što je viša temperatura, to je veći koeficijent difuzije (v. Difuzija, TE 3, str. 299). Prema tome, miješanje i zagrijavanje ubrzavaju difuziju metalnih iona, čime se smanjuje njihovo nagomilavanje uz anodu. Kvocijent iza logaritma u jednadžbi (45) postaje manji (bliži jedinicu), pa opada i koncentracijska polarizacija ( $\eta_c$ ).

Prenapon ionizacije metala svladava zakočenost procesa ionizacije, tj. aktivira ionizaciju. Ta aktivacijska polarizacija raste s gustoćom struje, a opada pri zagrijavanju. Njena vrijednost redovno je malena. Od važnijih metala najviši prenapon ionizacije pokazuju željezo, kobalt i nikal.

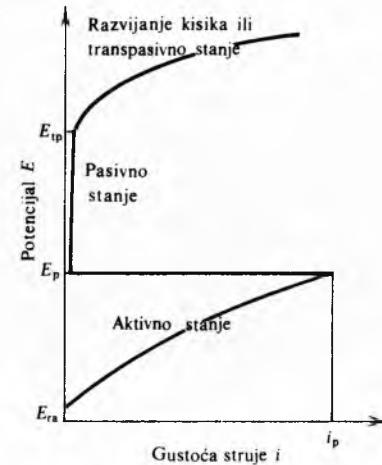
Vrlo jaku anodnu polarizaciju mogu uzrokovati primarni zaštitni filmovi. Oni nastaju ili ranijom kemijskom korozijom ili anodnim procesom u koroziju članku, odnosno pri djelovanju struje iz vanjskog izvora. Takvi filmovi na metalu debeli su 1...10 nm, a sastoje se od faznog sloja (tj. sloja posebne faze) produkta (npr. oksida) nastalog direktno korozijskim procesom ili od kemisoriranog sloja oksidansa (npr. kisika). Ako je taj sloj kompaktan, metal je u pasivnom stanju, pa mnogo sporije (oko 10<sup>5</sup> puta) korodira nego bez sloja (tj. u aktivnom stanju), a stacionarni mu je potencijal za 0,5...2,0 V plemenitiji. Ta se pojava naziva pravom (elektrokemijskom ili anodnom) pasivnošću. Neki metali su osobito skloni pasivnosti (npr. Ti, Al, Cr, Ni i Co) tako da se već na zraku pasiviraju. Sklonost pasivnosti pokazuju i legure koje sadrže dovoljno barem jednog od tih metala (npr. nerđajući Cr-čelici sa >12% Cr, odnosno CrNi-čelici sa >18% Cr uz barem 8% Ni, CuNi-legure sa >42% Ni itd.). Uz kisik pasivnosti pogoduju drugi oksidansi (npr. HNO<sub>3</sub>, nitriti, dikromati, kromati itd.) koji se nazivaju pasivatorima, te povišena pH-vrijednost i anodna polarizacija izvana. U povoljnijim okolnostima pasivira se i ugljični čelik. Djelovanjem reducensa (npr. vodika ili sulfita), katodnom polarizacijom izvana, utjecajem aktivnih aniona (npr. klorida i bro-

mida) i zagrijavanjem elektrolita može se otežati pasivacija ili aktivirati (depasivirati) metal.

Tipična polarizacijska krivulja za anodu koja se pasivira prikazana je na sl. 13. Uz potencijale između  $E_{ra}$  i  $E_p$  anoda je aktivna i normalno korodira (npr. Fe kao Fe<sup>2+</sup>, Cr kao Cr<sup>3+</sup>). Pri potencijalu  $E_p$  metal se pasivira, što se može prikazati anodnim procesom stvaranja faznog oksidnog sloja (npr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):



Uz potencijale između  $E_p$  i  $E_{tp}$  metal je pasivan i korodira vrlo sporo, pri čemu nastaje ion više valencije (npr. Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>), a pri potencijalu  $E_{tp}$  započinje neki novi anodni proces koji teče sve brže što je potencijal pozitivniji. Taj proces može biti razvijanje kisika, pri čemu metal ostaje pasivan, ili ubrzana korozija metalu u obliku iona još više valencije (npr. ferati FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ili dikromati Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> u kojima je metal šesterovalentan). Ta se pojava naziva korozijom u transpasivnom stanju. Ako se polarizacijska krivulja katode koroziskog članka sijeće s polarizacijskom krivuljom anode u pasivnom području, korozija će biti nezatnata.



Sl. 13. Anodna polarizacijska krivulja uz pasiviranje.  $E_{ra}$  ravnotežni potencijal,  $E_p$  potencijal pasiviranja,  $E_{tp}$  potencijal transpasiviranja ili razvijanja kisika,  $i_p$  pasivirajuća gustoća struje

Ako je polarizacija anode koroziskog članka mnogo veća od polarizacije katode i od omskog pada napona ( $I_{kor}R = \Delta E$ ), onda je za brzinu korozije mjerodavna anodna polarizacija, pa proces teče uz anodno upravljanje. Takvi su procesi najčešći uz pasivne anode (npr. korozija aluminija ili nerđajućeg čelika u zračenim otopinama soli bez aktivnih aniona).

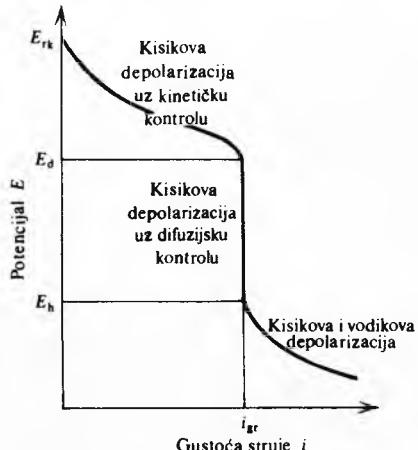
Katodnu polarizaciju može uzrokovati nedostatak sirovina ili nagomilavanje produkata depolarizacije uz katodu (koncentracijska polarizacija), odnosno energetska zakočenost depolarizacije (aktivacijska polarizacija, prenapon depolarizacije). Te će pojave biti posebno razmotrene za vodikovu i kisikovu depolarizaciju. Pri vodikovoj depolarizaciji prema jednadžbama (26a, b, c) koncentracijska polarizacija nastaje zbog nedostatka vodikovih kationa ili zbog nagomilavanja vodika, odnosno hidroksid-iona uz katodu. Vodikovi se ioni, naime, troše depolarizacijom, pa se zbog sporosti difuzije i gibanja u električnom polju blizu katode snizuje koncentracija i aktivitet tih iona (raste pH-vrijednost). Istodobno se depolarizacijom razvijeni vodik, zbog sporosti difuzije, nagomilava na katodi. Budući da se katodnim procesom najprije stvaraju vodikovi atomi koji se naknadno spajaju u molekule, jasno je da se i H i H<sub>2</sub> mogu nagomilati na katodi, a pri tom eventualno nastaju i spojevi metala s vodikom (hidridi). Hidroksid-ioni također se kao produkti vodikove depolarizacije nagomilavaju uz katodu zbog sporosti difuzije i gibanja u električnom polju, pa i njima raste koncentracija i aktivitet.

Pri kisikovoj depolarizaciji prema jednadžbama (29a, b, c) koncentracijska polarizacija nastaje zbog nedostatka kisika ili

vodikovih kationa, odnosno zbog nagomilavanja hidroksid-iona uz katodu. Kisik se troši depolarizacijom, pa se zbog sporosti difuzije i otapanja u elektrolitu blizu katode snizuje njegova koncentracija i aktivitet. Isto vrijedi za vodikove katione zbog sporosti difuzije i gibanja u električnom polju. Nasuprot tome, zbog sporosti difuzije i gibanja u električnom polju nagomilavaju se uz katodu hidroksid-ioni koji su produkt kisikove depolarizacije, čime raste njihova koncentracija i aktivitet.

Sve te pojave prema izrazima (23), (27) i (30) čine potencijal katode negativnijim s obzirom na početni ravnotežni potencijal kad se uz katodu nalazio elektrolit u početnom stanju. Koncentracijska polarizacija katode raste s gustoćom struje, a smanjuje se mijenjanjem elektrolita i zagrijavanjem. Pri tom vrijede objašnjenja tih efekata dana za koncentracijsku polarizaciju anode.

Zbog slabe topljivosti kisika u vodenim elektrolitima i zbog otežanog pristupa kisika iz zraka do katodne površine (otapanjem i difuzijom) često je uz kisikovu depolarizaciju vrlo jaka koncentracijska polarizacija. Ako pri tom koncentracija kisika padne na nulu, brzina difuzije postaje maksimalna, što odgovara graničnoj katodnoj gustoći struje koja ograničava brzinu korozije. Ta je gustoća struje proporcionalna tlaku kisika iznad elektrolita. Tada katodna polarizacijska krivulja ima oblik prikazan na sl. 14. Ako se anodna polarizacijska krivulja siječe s katodnom u području granične gustoće struje i ako je površina anode konstantna, i brzina korozije je konstantna bez obzira na potencijal tog sjecišta.



Sl. 14. Katodna polarizacijska krivulja s područjem difuzijskog upravljanja.  $E_{rk}$  ravnotežni potencijal,  $E_d$  potencijal postizanja difuzijskog upravljanja,  $E_h$  potencijal razvijanja vodika,  $i_{gr}$  granična gustoća struje

Prenapon vodikove depolarizacije svladava zakočenost tog procesa, tj. aktivira ga. To vrijedi i za prenapon kisikove depolarizacije. Prenapon depolarizacije raste s katodnom gustoćom struje, a smanjuje se pri zagrijavanju. Što je metal hrapaviji, to je manji prenapon, jer su na hrapavoj površini manje stvarne gustoće struje. Prenapon veoma ovisi o procesu depolarizacije i o vrsti metala, a slabije o vrsti i koncentraciji elektrolita. Prenapon vodikove depolarizacije osobito je malen na platini i raste, otpriklike, u nizu Au, Ni, Fe, Ag, Cu, Zn, Sn, Cd, Pb, Hg. Prenapon kisikove depolarizacije znatan je na svim metalima i raste približno u nizu, Pt, Au, Cu, Fe, Ni, Cr, Sn, Cd, Pb, Zn, Al, Mg. Uz gustoću struje  $1 \text{ mA/cm}^2$  na glatkom metalu pri sobnoj temperaturi prenaponi vodikove depolarizacije na Pt, Fe, i Pb iznose oko 0,03 V, 0,40 V, odnosno 1,02 V. Pripadne vrijednosti za kisikovu depolarizaciju jesu 0,71 V, 1,08 V, odnosno 1,45 V. Primjese u metalu i elektrolitu mogu znatno izmijeniti prenapon depolarizacije. Tako, npr., primjese arsenovih i bizmutovih spojeva u elektrolitu obično znatno povećavaju prenapon vodikove depolarizacije. Premda usporava koroziju, visok prenapon vodikove depolarizacije može biti štetan, jer je za neke metale povezan s apsorpcijom vodika i s tzv. vodikovom bolešću koja uzrokuje krtost čvršćih i mjeđuranje, odnosno slovitost manje čvrstih metala.

Ako je polarizacija katode koroziskog članka mnogo veća od polarizacije anode i od omskog pada napona ( $I_{kor}R = \Delta E$ ), tada je za brzinu korozije mjerodavna katodna polarizacija, pa proces teče uz katodno upravljanje. Takvi su procesi vrlo česti jer je katodna polarizacija, bilo zbog prenapona, bilo zbog otežane difuzije sirovina ili proizvoda, obično jača od anodne polarizacije, dok je omski pad napona redovno male. Ako je katoda polarizirana u području granične difuzijske struje, proces je difuzijski upravljan što je samo specijalan slučaj katodnog upravljanja.

Razumije se da rad koroziskog članka i brzina korozije koju on uzrokuje mogu teći uz tzv. mješovito upravljanje, što ovisi o međusobnim odnosima iznosa anodne i katodne polarizacije, te omskog otpora. Prema tome, postoji mogućnost anodno-katodnog, anodno-omskog, katodno-omskog i anodno-katodno-omskog upravljanja procesom.

Prema izrazima (41) i (43) brzina korozije proporcionalna je anodnoj gustoći struje, pa se smanjuje pri povećanju anodne površine. Stoga su najopasniji koroziski članci s malim omjerom anodne i katodne površine, pod uvjetom da se anoda ne pasivira. Takvi članci uzrokuju točkastu koroziju na porama vodljive prevlake koja je plemenitija od osnovnog metala (sl. 6), ili na lokalnim oštećenjima pasivnog filma (aktivno-pasivni članci). Vrlo opasni koroziski članci javljaju se i na limenoj konstrukciji spojenoj zavarivanjem neplemenitijom elektrodom ili pomoću zakovica, odnosno vijaka od neplemenitijeg metala. Članci s relativno malom anodnom površinom djeluju i prilikom pukotinske i prilikom interkristalne korozije. Interkristalna korozija najčešće zahvaća legure u kojima je neplemenitiji materijal koncentriran uzduž granica zrna. Promjene unutrašnjih i vanjskih koroziskih faktora utječu vrlo često na omjer anodnih i katodnih površina, a time i na brzinu korozije. Tako je, npr., pri kontaktu dvaju metala različite plemenitosti u elektrolitu niske provodnosti (npr. u destiliranoj vodi) efektivna površina anode ograničena na platu neplemenitijeg metala neposredno uz mjesto dodira. Na toj maloj anodi bit će visoka gustoća struje, pa će ona brzo korodirati. U elektrolitu visoke provodnosti (npr. u morskoj vodi) bit će efektivna površina anode mnogo veća. Tom zamjenom elektrolita porast će, doduše, gubitak mase neplemenitijeg metala u određenom vremenu, ali će u morskoj vodi korozija biti ravnomjernije raspoređena na anodi. Uz mjesto dodira anoda će sporije korodirati u morskoj nego u destiliranoj vodi. Dodir metala različite plemenitosti opasniji je, dakle, u slabije vodljivom elektrolitu.

**Sekundarne koroziskske reakcije.** Uz primarne elektrodne reakcije u koroziskom članku pri koroziji često teku i sekundarne reakcije, koje također mogu utjecati na intenzitet cijelokupnog procesa. Tako npr., pri koroziji čelika uz  $pH < 2$  teče uz prisutnost kisika sekundarna reakcija:



Taj proces stimulira koroziju jer ioni  $\text{Fe}^{3+}$  djeluju depolarizatorski. Uz  $2 < pH < 5,5$  u prisutnosti kisika talože se pri koroziji čelika hidratirani oksidi i hidroksidi dvovalentnog i trovalentnog željeza, npr. prema jednadžbi:

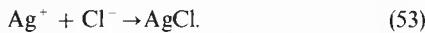
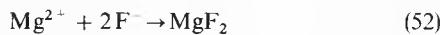


Uz  $pH > 5,5$  taloži se najprije željezo(II)-hidroksid, koji se u prisutnosti kisika oksidira, npr. prema jednadžbama:



Smjesa hidratiranih željeznih oksida i hidroksida, nastala tim i srodnim reakcijama, zove se rđa. Sastav rđe izražava formula  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{FeO} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Iznad određene  $pH$ -vrijednosti talože se u sekundarnim reakcijama pri koroziji i hidroksidi (ili oksidi) drugih metala kao što su Sn, Al (uz  $pH > 4,1$ ), Pb, Zn, Cr, Cu (uz  $pH > 5,3$ ), Cd, Co, Ni (uz  $pH > 8$ ), Ag i Mg. U nekim slučajevima (osobito pri atmosferskoj koroziji obojenih metala) sastoje se čvrsti koroziski produkti od bazičnih soli, tj. od smjese metalnog hidroksida i soli. Tako, npr., na cinku u čistoj atmosferi nastaje obična bijela rđa  $x\text{Zn(OH)}_2 \cdot y\text{ZnCO}_3$ ,

a na bakru u industrijskoj atmosferi sulfatna patina  $x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot y\text{CuSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Sekundarnom reakcijom između kationa kromiranog metala i aniona elektrolita također često nastaju netopljeve soli, kao npr. pri koroziji Pb, Mg i Ag:



Neki od čvrstih produkata korozije mogu zakočiti dalju koroziju jer pružaju znatan otpor koroziskoj strui. Takvi proizvodi stvaraju na metalu relativno kompaktne slojeve koji dobrprianjavaju. Rđa na čeliku rijetko ima povoljna svojstva u tom smislu jer je obično vlažna i nije kompaktna. Zaštitno djeluju mnogi hidroksidi, kao što su  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  i  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , soli, kao što su  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{MgF}_2$  i  $\text{AgCl}$ , te bazične soli, kao što su bijela rđa na cinku i patina na bakru. Izraz (41) za brzinu procesa u koroziskom članku poprima tada oblik:

$$v_{1\text{ kor}} = k \frac{E_k - E_a}{S_a(R_m + R_e + R_{kp})}, \quad (54)$$

gdje je  $R_{kp}$  otpor koroziskog produkta u članku. Usporenje korozije zbog prisutnosti sloja sekundarnih koroziskih produkata na metalu naziva se nepravom (kemijskom ili mehaničkom) pasivnošću. Takva pasivnost nije povezana s oplemenjivanjem stacionarnog potencijala metala. Razumije se da na brzinu korozije u elektrolitima djeluju i slojevi produkata prethodne kemijske korozije (npr.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ili već postojeći pasivni filmovi.

**Tok elektrokemijske korozije.** Izoterme elektrokemijske korozije (sl. 5) rijetko teku linearne (npr. prilikom korozije neplemenitog metala u velikom višku kiselini). Mnogo je češći zakočeni tok, jer se polarizacija i otpor koroziskog produkta procesom povećavaju. Općenito se glavne karakteristike koroziskog članka pri radu znatno mijenjaju, što utječe na tok korozije. Na pasivnim metalima često se javlja tok korozije s induksijskim periodom, u kojoj se otapa pasivni film uz neznatnu brzinu korozije. Nakon te periode korozija teče zakočeno ili linearne kao na sl. 5. Valja napomenuti da se u mnogim slučajevima nakon početnog nelinearnog (najčešće zakočenog) toka korozije konačno uspostavlja neko stacionarno stanje u kojemu je brzina korozije približno konstantna.

## BORBA PROTIV KOROZIJE

Metode borbe protiv korozije temelje se na teoriji koroziskih procesa. Pri tom se izmjenama unutrašnjih ili vanjskih koroziskih faktora koči ili zaustavlja proces.

Iz teorije kemijske korozije proizlazi da se osnovne metode borbe protiv te pojave mogu temeljiti na smanjenju ili poništenju kemijskog afiniteta, na sniženju energetske razine sustava ili na poboljšanju zaštitnih svojstava koroziskih produkata.

Afinitet se može smanjiti ili poništiti primjenom pogodnog metala (legure) ili prevlake odnosno promjenom medija. Malen ili nikakav afinitet prema vrućim oksidativnim plinovima imaju plemeniti metali, pa se drugi metali u tom mediju mogu zaštititi platiranjem srebrom ili zlatom. Moguća je i zaštita nemetalnim prevlakama koje nemaju afinitet prema vrućim oksidativnim plinovima (npr. vratostalnim emajlima, oksidima kao što su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ , karbidima kao što je  $\text{SiC}$  itd.). Afinitet prema vrućim plinovima može se sniziti i primjenom vakuma (npr. pri ambalažiranju, u žarulji) ili zaštitne atmosfere (npr. žarenje metala u disociranom amonijaku, elektrozavarivanje u argonu ili heliju). Afinitet metala prema mazivima može se smanjiti uklanjanjem spojeva dvovalentnog sumpora iz maziva.

Energetska razina snizuje se radi zaštite od kemijske korozije najčešće hlađenjem, pri čemu se primjenjuje cirkulacija različitih fluida (npr. vode, ulja, zraka, vodika) i različite konstrukcijske mjere (npr. termička izolacija). Energetska razina snizuje se i zaštitom od zračenja.

Zaštitna svojstva koroziskih produkata poboljšavaju se legiranjem ili prevlačenjem. Na čelicima legiranim s dovoljno

kroma (eventualno uz aluminij, silicij i kobalt) nastaju u vrućim oksidativnim plinovima oksidni slojevi koji izvrsno štite od daljnje korozije. Kvalitetni oksidni slojevi nastaju i na čeliku ili ljevanom željezu obrađenom alitiranjem ili inkromiranjem (difuzijskim nanošenjem aluminija ili kroma).

Iz teorije elektrokemijske korozije proizlazi da se ta pojava može zakočiti ili onemogućiti sprečavanjem nastanka elektrolita, sniženjem ili poništenjem afiniteta, tj. razlike ravnotežnih potencijala anodnog i katodnog procesa, povlašćenjem omskog otpora u strujnom krugu koroziskog članka, povlašćenjem anodne ili katodne polarizacije i povećanjem anodne površine.

Sprečavanjem nastanka elektrolita može se provesti zaštitu od korozije u vlažnim plinovima (npr. u atmosferi). To se postiže sniženjem relativne vlažnosti bilo zagrijavanjem, bilo oduzimanjem vlage (pomoću tzv. desikansa, tj. pogodnih higroskopnih tvari, ili ranjom kondenzacijom hlađenjem ili kompresijom).

Afinitet za elektrokemijsku koroziju može se sniziti negativiranjem katodnog ili pozitiviranjem anodnog ravnotežnog potencijala. Uklanjanjem kisika otopljenog u vodi može se kisikova depolarizacija zamijeniti vodikovom, čime se znatno negativira katodni ravnotežni potencijal (npr. pri napajanju kotlova). Taj potencijal može se negativirati katodom zaštitom, tj. privodenjem elektrona na metal iz negativnog pola izvora istosmjerne struje ili kontaktiranjem s još neplemenitijim metalom (npr. kontaktiranjem čelika s cinkom ili magnezijem). Pozitiviranje ravnotežnog potencijala anode može se postići prevlačenjem plemenitijim metalom (npr. čelika bakrom, bakra ili mjeđi srebrrom).

Omski otpor koroziskog članka može se, npr., povećati zamjenom morske vode slatkom (u sustavima za hlađenje) ili deionizacijom slatke vode ionskim izmjenjivačima (prilikom pripreme vode za napajanje kotlova). Vrlo visok omski otpor nastaje korozijom u uvjetima neprave pasivnosti (npr. pri koroziji olova u sumpornoj kiselini, cinka u atmosferi). Mnoge prevlake također imaju visok omski otpor (npr. fosfatne prevlake na čeliku, oksidne prevlake na aluminiju, prevlake emajla, boja i lakova, poliplasta, bitumena, gume itd.).

Anodna polarizacija može se pojačati tzv. anodnim inhibitorima, među kojima su najvažniji pasivatori (npr.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ). Legiranje također znatno pojačati anodnu polarizaciju. Tako se, npr., legiranjem sa 0,3–0,5% bakra koji je vrlo djelotvoran kao katoda, dobiva čelik relativno otporan prema atmosferi. Legiranjem čelika s barem 12% kroma dobiva se nerđajući čelik koji je pasivan u atmosferi i u mnogim elektrolitima. Neki metali (nerđajući čelici, aluminij, titan i njihove legure) mogu se pasivirati i anodnom zaštitom, tj. spajanjem s pozitivnim polom izvora istosmjerne struje.

Katodna polarizacija može se pojačati legiranjem s metalima koji imaju visok katodni prenapon (npr. amalgamiranjem cinka) ili uklanjanjem djelotvornih katoda iz metala (npr. rafinacijom aluminija i cinka). Katodnu polarizaciju mnogo povisuju i katodni inhibitori (npr.  $\text{As}_2\text{O}_3$  za čelik u sumpornoj kiselini, polifosfati za čelik u vodi).

Anodna površina može se povećati racionalnim izborom metala (ili prevlaka) u složenim konstrukcijama ili različitim konstrukcijskim ili tehnoškim mjerama (npr. primjenom plemenitijeg dodatnog materijala pri zavarivanju).

U tehnicu se metode zaštite od korozije obično ne klasificiraju prema primjenjenom teorijskom principu, nego prema načinu provođenja. Prema takvoj klasifikaciji borba protiv korozije metala može se provesti racionalnim izborom konstrukcijskog materijala, zaštitnim prevlačenjem, tj. nanošenjem metalnih, anorganskih nemetalnih ili organskih prevlaka, konstrukcijsko-tehnoškim mjerama, smanjenjem agresivnosti medija i električnim metodama.

## Korozisko ponašanje važnijih metala

Racionalan izbor konstrukcijskog metala (legure) nije moguć bez poznavanja koroziskog ponašanja tih materijala. Ono naravno ovisi o unutrašnjim i vanjskim koroziskim faktorima. Stoga se određeni metal koroziski ponaša vrlo različito, već prema mediju u kojemu se nalazi i fizikalnim uvjetima.

Upotrebljivost konstrukcijskog materijala za neku svrhu definirana je njegovom cijenom, te mehaničkim, tehnološkim i korozijским svojstvima. U tehnici se brzina korozije najčešće izražava u mm/god., tj. kao prosječna dubina godišnjeg prodiranja korozije u materijal. Ta veličina mjerodavna je za ocjenu nekog konstrukcijskog metala samo ako korozija približno ravnomjerno napada čitavu izloženu površinu i ako se njen tok može odrediti približno pravcem. Tada je metal obično upotrebljiv kad je brzina koroziskog prodiranja manja od 0,1 mm/god. Ako navedeni uvjeti nisu ostvareni, što je u praksi češće, ne može se upotrebljivost nekog metala za određenu svrhu egzaktno odrediti bez dubljeg uvida u njegovo korozisko ponašanje pod danim okolnostima. Takav se uvid stječe svršišodnim koroziskim ispitivanjima. U prvom redu potrebno je poznavati koroziski tok i sklonost posebnim oblicima korozije (npr. točkasto ili interkristalnoj koroziji). Pri određivanju upotrebljivosti treba paziti i na to da se u mnogim slučajevima korozija određenog metala može znatno zakočiti primjenom odgovarajućih antikoroziskih mjera.

Zahtjevi s obzirom na korozisku stabilnost u tehnici znatno variraju. Osobito strogi zahtjevi postavljaju se za metalne elemente kojima su tolerancije dimenzija ili kvalitete površine vrlo stroge (npr. za osovine, ležajeve, vodilice pokretnih sklopova, dijelove s navojima, sjedišta ventila), za dijelove koji su u kontaktu s osjetljivim proizvodima (npr. s hranom, lijekovima, čistim kemikalijama), za opremu koja mora biti sigurna i pouzdana (npr. visokotlačni autoklavi, termoenergetska i nuklearna postrojenja, dijelovi vozila, elementi električkih sklopova), odnosno osobito trajna (npr. dijelovi hidroenergetskih postrojenja, podzemni cjevovodi).

Najvažniji vanjski koroziski faktori jest sastav i koncentracija okolnog medija. Agresivni mediji kojima se metal izlaže u tehnici mogu se klasificirati na ovaj način: a) suhi vrući plinovi oksidativnog karaktera (npr. vrući zrak i plinovi izgaranja); b) tekuća maziva i goriva; c) vlažna atmosfera (seoska, gradska, industrijska i morska); d) tlo (kiselo ili lužnato, slabo ili veoma vodljivo); e) voda i vodene otopine kao što su kišnica, čista voda, kondenzat, slatka i morska voda; kisele otopine (razrijeđene i koncentrirane otopine slabih i jakih, neoksidativnih i oksidativnih kiselina, otopine neoksidativnih i oksidativnih soli koje potječu od slabih baza i jakih kiselina); lužnate otopine (razrijeđene i koncentrirane otopine slabih i jakih baza, otopine neoksidativnih i oksidativnih soli koje potječu od jakih baza i slabih kiselina); neutralne otopine soli i nedejektrolita (otopine neoksidativnih i oksidativnih soli koje potječu od jakih baza i jakih kiselina, odnosno od slabih baza i slabih kiselina, otopine alkohola, šećera itd.); f) taline soli, oksida i hidroksida.

Opći uvid u korozisko ponašanje određenog metala moguće je dobiti na temelju podataka o njegovoj koroziji u nekoliko tipičnih agresivnih medija. Šest takvih medija odabранo je za prikaz koroziskog ponašanja nekih metala (tabl. 4). Izneseni su podaci za tehnički najvažnije crne, obojene, lake i plemenite metale i legure. Podaci za čiste metale odnose se na uobičajenu kvalitetu s obzirom na sadržaj primjesa. Neki od navedenih metala primjenjuju se gotovo isključivo (Cr, Cd, Rh) ili pretežno (Ni, Zn, Sn, Ag, Au) kao prevlake. Korozisko ponašanje različitih metala i legura obrađeno je detaljnije u člancima: *Aluminij*, TE 1, str. 240; *Bakar*, TE 1, str. 651 i 659; *Bizmut*, TE 2, str. 46; *Cink*, TE 2, str. 647 i 660; *Čelik*, TE 3, str. 109, i u drugim člancima o pojedinim metalima.

Tablica 4  
KOROZJSKO PONAŠANJE NEKIH METALA

Metal ili legura	Maksimalna temperatura upotrebe u vrućem zraku, °C	Brzina korozije, mm/god.					Specijalni oblici razaranja
		u gradskoj atmosferi	u morskoj vodi	u $H_2SO_4$ (5%)	u $HNO_3$ (5%)	u $NaOH$ (5%)	
Ugljični čelik	570	0,03 - 0,2	0,003 - 0,3	0,4 - 10	vrlo velika	do 0,005	kaustična krstost
Sivi lijev	570	0,01 - 0,1	0,2 - 2	1,3	3	0,05 - 0,5	grafitizacija, »rast«
Ferosilicij sa 14% Si	650	do 0,005	do 0,08	do 0,13	do 0,5	do 0,3	
Kromni čelik sa 13% Cr	795	do 0,01	do 0,1	vrlo velika	0,08 - 0,9	do 0,1	točkasta, interkristalna i napetosna korozija
Krom-nikleni čelik sa 19% Cr i 10% Ni	865	do 0,005	do 0,05	0,1 - 3	do 0,05	do 0,05	
Krom	1000	do 0,01	do 0,1	0,6 - 3	oko 0,3	do 0,1	
Nikal	800	do 0,05	0,05 - 0,5	0,05 - 1	1 - 10	do 0,005	
Bakar	700	do 0,05	0,05 - 0,5	0,08 - 1	vrlo velika	0,05 - 0,5	
Mjed (mesing) sa 30 - 42% Zn	750	do 0,03	0,05 - 0,5	0,05 - 0,5	vrlo velika	0,05 - 0,5	decinkacija, sezonski lom
Cink	400	do 0,01	0,01 - 0,3	vrlo velika	vrlo velika	0,4 - 5	
Kadmij	280	do 0,01	do 0,01	vrlo velika	vrlo velika	do 0,1	
Oovo	300	do 0,005	0,005 - 0,4	do 0,05	2,5 - 15	0,15 - 15	
Kositar	200	do 0,005	do 0,003	0,05 - 15	2,5 - 10	0,13 - 1	»kuga«, amalgamiranje
Aluminij	600	do 0,013	0,03 - 1,3	0,2 - 2,5	0,4 - 2	vrlo velika	
Magnezijeve legure	200	0,02 - 0,05	vrlo velika	vrlo velika	vrlo velika	0,03 - 0,3	
Titan	750	0	0	0,25 - 2,5	0,003 - 0,03	do 0,005	
Srebro	960	0	0	do 0,03	vrlo velika	0	amalgamiranje
Zlato	1063	0	0	0	0	0	amalgamiranje
Platina	1769	0	0	0	0	0	krstost
Rodij	1960	0	0	0	0	0	

Za vrući zrak u tabl. 4 navedena je maksimalna temperatura upotrebe metala ili legure samo s koroziskog stanovišta. To je temperatura iznad koje metal tako brzo oksidira da postaje neupotrebljiv kao konstrukcijski materijal ili kao prevlaka. No, mehanička su svojstva mnogih metala i na nižim temperaturama već toliko nepovoljna da je time ograničena njihova tehnička upotrebljivost bez obzira na korozisko ponašanje. Tako je, npr., cink kao konstrukcijski materijal neupotrebljiv iznad 250 °C jer grijanjem postaje vrlo krt. Za plemenite metale (Ag, Au, Pt, Rh) navedene maksimalne temperature upotrebe jednake su njihovim talištima. Ti metali, naime, nemaju sklonost za oksidaciju u vrućem zraku.

Brzine koroziskog prodiranja, iznijete u tabl. 4, izmjerene su pri dugotrajnim pokusima za koje se uz manje-više grubu aproksimaciju može pretpostaviti da korozija teče linearno ako nema uvjeta za pojavu posebnih oblika korozije. Navedene brzine korozije u gradskoj atmosferi i u morskoj vodi odnose se na temperaturno područje koje postoji u prirodi uz uobičajene ostale uvjete (npr. strujanje zraka ili vode). Kisele neoksidativne otopine reprezentira 5%-tina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kisele oksidativne otopine 5%-tina HNO<sub>3</sub>, a lužnate ottopine 5%-tina NaOH. Podaci za brzinu koroziskog prodiranja u tim ottopinama odnose se na temperature 20...100 °C, i to uz aeraciju bez mijehanja. Oznaka 0 za brzinu korozije znači da je ona sporija od 0,001 mm/god. Tada je uz odsutnost posebnih oblika korozije materijal redovno upotrebljiv za sve svrhe. Oznaka *vrlo velika* za brzinu korozije znači da je ona brža od 5 mm/god. Tada je materijal redovito potpuno neupotrebljiv.

U tabl. 4 spomenuti su i specijalni oblici razaranja karakteristični za pojedine metale i legure pod određenim okolnostima. Takvi oblici razaranja mogući su i za metale, za koje je primarni stupac tabl. 4 prazan, ako za to postoje uvjeti, ali se takvi slučajevi rijede susreću u praksi. Uz pojavu specijalnih oblika razaranja podaci u ostalim stupcima tabl. 4 nisu mjerodavni. Kao specijalni oblici razaranja obuhvaćene su i neke pojave koje nemaju koroziski karakter (kositrena »kuga«, amalgamiranje kositra, srebra i zlata te krtost platine zbog legiranja). Tehničke posljedice tih pojava analogne su posljedicama korozije, što opravdava njihovo uvrštenje u tabl. 4.

**Ponašanje metala u zraku.** Prema ponašanju u vrućem zraku razlikuju se četiri skupine metala: a) metali koji stvaraju okside dobrih zaštitnih svojstava, a talište im je relativno visoko (nerđajući i vatrostalni čelici, krom, ferosilicij, nikal, kobalt, mjad, aluminijска bronca, bakar, aluminij, titan itd.); b) metali koji su inertni u vrućem zraku, tj. nemaju sklonost za oksidaciju u tom mediju (srebro, zlato, platina, rodij, iridij, paladij); c) metali koji ne stvaraju okside dobrih zaštitnih svojstava (uglični čelik, sivi lijev, magnezijeve legure); d) metali s niskim talištem (cink, kadmij, olovo, kositar itd.).

Neki metali korodiraju u vrućem zraku uz nagli porast volumena (npr. rast ili bujanje sivog lijeva), jer uz vanjsku nastaje i unutrašnja oksidacija interkristalnog karaktera, a volumen oksida znatno je veći od volumena oksidiranog metala. Povišenjem sadržaja silicija ili legiranjem s niklom sprečava se sklonost sivog lijeva prema toj pojavi.

Legiranjem se općenito može znatno izmijeniti koroziski ponašanje metala u različitim sredinama, pa i u vrućem zraku. Primjeri legiranja kojim se usporava korozija u tom mediju navedeni su i u dosadašnjem tekstu i u tabl. 4. Takvim legiranjem treba poboljšati zaštitna svojstva oksida koji nastaje korozijom u vrućem zraku. To se postiže ili smanjenjem gustoće defekata rešetke u oksidu osnovnog metala, ili stvaranjem novog oksida, tj. oksida legirajućeg elementa ili dvojnog oksida legirajućeg elemenata i osnovnog metala.

Na prvoj mogućnosti zasniva se dodavanje malih količina elemenata koji se otapa u osnovnom metalu, a pri izlaganju vrućem zraku daje oksid otopljen u oksidu tog metala. Trajna oksidacija metala teče obično difuzijom metalnih kationa ili kisikovih aniona kroz oksidni sloj preko defekata rešetke, tj. preko intersticijskih metalnih kationa, odnosno preko kationskih ili anionskih praznina. Smanjenjem gustoće defekata usporava se difuzija kroz oksidni sloj, pa prema tome i dalja oksidacija. Radi smanjenja gustoće defekata u metalnom oksidu valja dodati

element više valentnosti ako je oksid osnovnog metala poluvodič tipa *n*, a element niže valentnosti ako je oksid osnovnog metala poluvodič tipa *p*. Tako se, npr., oksidacija dvovalentnog cinka u vrućem zraku koči dodavanjem 0,1% trovalentnog aluminija, a oksidacija dvovalentnog nikla dodavanjem jednovalentnog litija. Pri zamjeni triju iona Zn<sup>2+</sup> sa dva iona Al<sup>3+</sup> prelazi, naime, jedan ion Zn<sup>2+</sup> iz intersticijskog prostora u čvoriste kristalne rešetke, dok se pri zamjeni jednog iona Ni<sup>2+</sup> sa dva iona Li<sup>+</sup> popunjava jedna kationska praznina. Prema tome bi legiranje cinka s malom količinom litija, odnosno legiranje nikla s malom količinom aluminija, bilo štetno za otpornost prema vrućem zraku, jer bi se time povisila gustoća defekata rešetke u oksidnom sloju.

Legiranje metala s većim količinama elementa koji prema kisiku ima veći afinitet može potpuno promijeniti karakter oksida koji nastaje u vrućem zraku. Korozija se pri tom usporava ako nastali oksidni sloj ima bolja zaštitna svojstva od oksida osnovnog metala. *\*Najvažnije takvo legiranje jest dodavanje kroma željezu u količini > 15%.* Oksidacijom legura tog tipa u vrućem zraku nastaje pretežno miješani oksid spinelne strukture FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, i to u obliku sloja izvrsnih zaštitnih svojstava. Čelik sa 17% kroma oksidira se vrlo polako u temperaturnom području do 900 °C, a čelik sa 25% kroma, 20% nikla i 2,5% silicija čak u području do 1150 °C. Takvi se čelici nazivaju vatrootpornim, a brzina oksidacije u vrućem zraku može im se dodatno smanjiti legiranjem s aluminijem (do 10%), silicijem (do 5%) i kobaltom (do 3%), što, međutim, pogoršava mehanička svojstva. Kromni čelici legiraju se i s molibdenom, vanadijem, volframom i niobijem radi održavanja čvrstoće na visokim temperaturama, pri čemu se donekle snizuje vatrootpornošć. Legiranje kromnih čelika s niklom djeluje donekle povoljno i na vatrootpornost i na visokotemperaturnu čvrstoću. Jedna od najvatrootpornijih legura na bazi željeza jest Kanthal A, koji sadrži 24% kroma, 6% aluminija i 3% kobalta, a oksidira se vrlo sporo sve do 1350 °C. Dodavanjem kroma lijevanom željezu također se postiže vatrootpornost i sprečava rast u vrućem zraku.

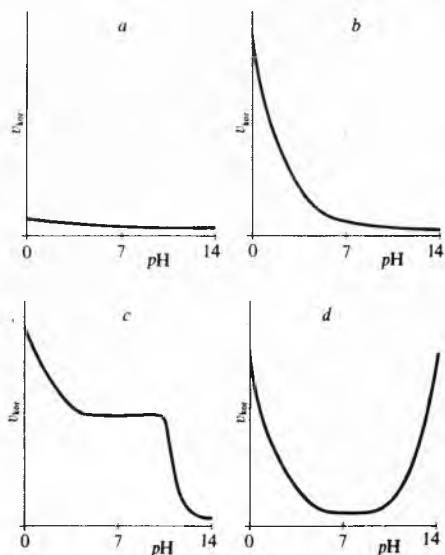
Niklu se vatrootpornost povisuje legiranjem s više od 10% kroma, što se pripisuje stvaranju zaštitnog sloja NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pri oksidaciji u vrućem zraku. Legura sa 20% kroma sporo se oksidira u zraku sve do 1150 °C. Zanimljivo je da dodatak kroma do 3% ubrzava oksidaciju nikla u vrućem zraku povećavanjem gustoće defekata rešetke u nikl-oksidi. Kobaltne legure s visokim sadržajem kroma također su vatrootpome, jer i na njima nastaje vrlo kvalitetan zaštitni sloj oksida. Kobaltova legura strelit sa 30% kroma, 10% volframa i 2% ugljika nije samo stabilna prema oksidativnim plinovima nego je i tvrda i otporna prema udarcima sve do temperature 1100 °C. Vatrootpornost bakra može se povisiti legiranjem s berilijem (1...3%), aluminijem (8...10%) i cinkom (> 20%). Pri izlaganju vrućem zraku na površini tih legura stvara se zaštitni sloj koji pretežno sadrži oksid legirajućeg elementa (tj. BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili ZnO).

Prema ponašanju u vlažnoj atmosferi razlikuju se: a) metali koji se u atmosferi elektrokemijski pasiviraju (nerđajući čelici, krom, aluminij, titan); b) metali koji se u atmosferi kemijski pasiviraju, tj. pokriju zaštitnim slojem produkata sekundarnih koroziskih reakcija (bakar i njegove legure, nikal i njegove legure, ferosilicij, cink, kadmij, olovo, kositar, a obično i srebro i magnezijeve legure); c) metali koji su po svom ravnotežnom potencijalu ionizacije termodinamički stabilni u elektrolitu kojim su nakvašeni u atmosferi (zlato, platina, rodij i eventualno srebro); d) metali koji korodiraju u atmosferi (uglični čelik, sivi lijev i eventualno magnezijeve legure).

Agresivnost atmosfere prema metalima ovisi o klimatskim uvjetima (prije svega o relativnoj vlažnosti i temperaturi) i o stupnju i vrsti onečišćenja. Agresivnosti najčešće i najviše pridonose sumpor-dioksid i prašina (u gradskoj i industrijskoj atmosferi), te različite soli (u morskoj atmosferi).

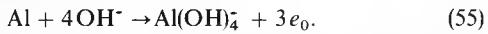
**Ponašanje metala u elektrolitima.** Prema koroziskom poнаšanju u elektrolitima metali se redovno klasificiraju na temelju ovisnosti brzine korozije o pH-vrijednosti vodenih otopina. U tom smislu valja razlikovati ove tipove metala: a) metali otporni prema kiselim, neutralnim i lužnatim elektrolitima (srebro,

zlato, platina, rodij i drugi plemeniti metali, sl. 15a); b) metali neotporni prema veoma kiselim elektrolitima, a otporni prema slabo kiselim, neutralnim i lužnatim elektrolitima (nikal, kobalt, krom, nerđajući čelici, ferosilicij, kadmij, a redovno i bakar i njegove legure, sl. 15b); c) metali potpuno neotporni prema veoma kiselim elektrolitima, prilično neotporni prema slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima, a otporni prema veoma lužnatim elektrolitima (uglični čelik, sivi lijev, magnezijeve legure, sl. 15c); d) amfoterni metali, neotporni prema veoma kiselim i veoma lužnatim elektrolitima, a otporni prema slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima (aluminij, olov, kositar, cink, a uvjetno i bakar i njegove legure, sl. 15d).



Sl. 15. Utjecaj pH-vrijednosti na brzinu korozije. a plemeniti metali, b nikal, kobalt, krom, kadmij, bakar, nerđajući čelici, ferosilicij, c ugljični čelik, sivi lijev, magnezijeve legure, d amfoterni metali

Prva grupa metala zbog svoje plemenitosti, tj. zbog visokog ravnotežnog potencijala ionizacije, termodynamički je stabilna u vodenim otopinama bez obzira na pH-vrijednost. U drugoj grupi nalaze se nepllemeniti metali koji u veoma kiselim mediju neometano korodiraju uz vodikovu ili kisikovu depolarizaciju. Pri nižim pH-vrijednostima depolarizacija teče lakše, pa je korozija brža. U slabo kiselim, neutralnom i lužnatom mediju pasiviraju se ti metali netopljivim hidroksidima ili oksidima. Metali treće grupe razlikuju se od druge samo većom topljivosti hidroksida ili oksida, tako da se oni u srednjem području pH-vrijednosti ne mogu pasivirati. Pri tom, doduše, nastaju čvrsti hidroksidi ili oksidi, ali ne kao film na metalu, nego kao talog podalje od metala, tako da je korozija upravljana difuzijom (npr. kisika) kroz elektrolit i neovisna je o pH-vrijednosti. Tako se, npr., ponaša ugljični čelik uz pH 4–10. Daljim povišenjem bazičnosti snizuje se topljivost hidroksida ili oksida toliko da se i metali treće grupe pasiviraju. U četvrtoj grupi nalaze se amfoterni metali koji se hidroksidnim ili oksidnim filmom mogu pasivirati samo u srednjem području pH-vrijednosti, jer su im hidroksidi, odnosno oksidi, topljni i u veoma kiseloj i u veoma lužnatoj sredini. Korozijom takvih metala uz visoke pH-vrijednosti ne nastaju metalni kationi nego kompleksi anioni s ligandima OH<sup>-</sup>. Primjer za to jest korozija aluminija u lužnatom mediju:



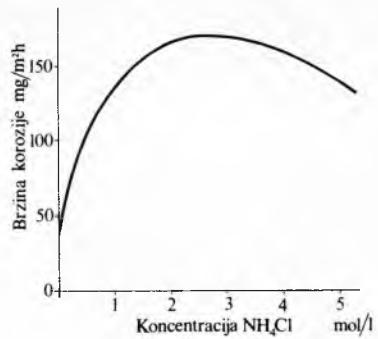
Korozija amfoternog metala teče najsporije uz pH-vrijednost koja odgovara minimalnoj topljivosti njegova hidroksida ili oksida (za Al uz pH = 7, za Pb uz pH = 8, za Sn uz pH = 9, a za Zn uz pH = 10). Amfoternost bakra slabo je izražena jer se njegova korozija tek pri ekstremnom povišenju pH-vrijednosti polako ubrzava. U jakim lužinama vrlo visoke koncentracije (npr. 50%-tina NaOH) na povišenim temperaturama

i ugljični čelik postaje amfoteran. Uz napetosti čelik tada korodiра interkristalno i postaje krt, pa se ta pojava naziva kaustičnom krtošu. Ona može nastati u parnim kotlovima, i to s katastrofalnim posljedicama. Korozija amfoternih metala ubrzava se, naravno, i pri sniženju pH-vrijednosti u veoma kiseloj sredini i pri povišenju pH-vrijednosti u veoma lužnatoj sredini.

Intenzitet korozije metala uz određenu pH-vrijednost često znatno ovisi o stupnju aeracije otopine. Tako je, npr., brzina korozije metala treće grupe u srednjem području pH-vrijednosti znatno viša s propuhivanjem elektrolita zrakom (a pogotovo kisikom) nego bez aeracije. Propuhivanjem dušika korozija tih metala u srednjem području pH-vrijednosti postaje neznatna, kao da se radi o metalima druge grupe. Aeracijom se osobito ubrzava korozija bakra i njegovih legura, cinka, kadmija, ugljičnog čelika i sivog lijeva, i to u neoksidativnom kiselim i približno neutralnom mediju. Metali skloni pasiviranju (nerđajući čelici, krom, aluminij, titan) korodiraju u tim medijima sporije uz bolju aeraciju.

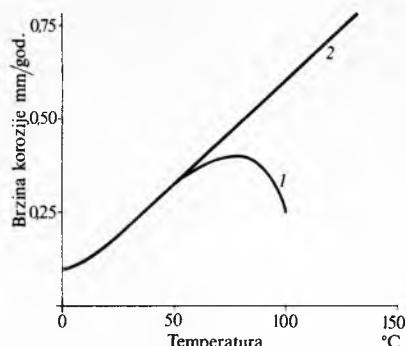
Utjecaj pH-vrijednosti na koroziju općenito se mijenja u prisutnosti depolarizatora, pasivatora, aktivnih aniona, tvoraca kompleksa i inhibitora. Tako se, npr., srebro u dušičnoj kiselinii brzo otapa, jer ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> fungira kao depolarizator. Nasuprot tome, olov u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (do 98% na 20 °C) ne korodira zbog kemijskog pasiviranja slojem PbSO<sub>4</sub>. Ugljični čelik kemijski se pasivira u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (> 70%), a elektrokemijski u HNO<sub>3</sub> (> 40%). U dosadašnjem tekstu navedeni su mnogi slični primjeri.

Utjecaj koncentracije na brzinu korozije u elektrolitu vrlo je raznoličan, jer otopljeni tvar može različito djelovati na korozijski proces. Ako otopljeni tvar koja daje ione nema inhibitorsko djelovanje i ako je veoma topljiva, tako da koncentracija njene otopiće može biti vrlo visoka, tada je korozija obično najbrža uz neku srednju koncentraciju (sl. 16). Ubrzanje korozije pri povišenju koncentracije razrijeđenih otopina objašnjava se u tom slučaju povećanjem vodljivosti elektrolita. Pri tom raste viskoznost elektrolita, pa se povećava koncentracijska polarizacija. Uz to se kisik u koncentriranim otopinama slabije otapa, čime se koči depolarizacija. Uz vrlo visoke koncentracije (npr. kiselina) opada čak i provodnost elektrolita zbog niske ionske pokretljivosti u elektrolitima s malim sadržajem vode, a u slabim elektrolitima i zbog manjeg stupnja disocijacije. Korozija se zato pri daljem povišenju koncentracije sve polaganje ubrzava, postiže maksimum, a zatim se usporava.



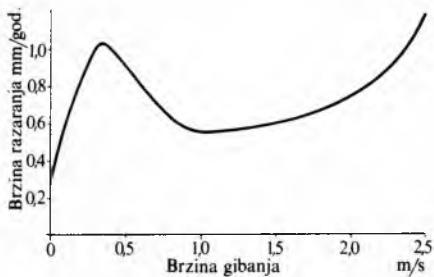
Sl. 16. Utjecaj koncentracije amonij-klorida na brzinu korozije ugljičnog čelika na temperaturi 20 °C

Temperatura također utječe na intenzitet elektrokemijske korozije (sl. 17). Korozija uz kisikovu depolarizaciju u otvorenom sustavu teće obično najbrže na temperaturi 20–30 °C nižoj od vrelista. Pri zagrijavanju se, naime, povišenjem energetske razine i ubrzanjem difuzije snizuje prenapon, odnosno koncentracijska polarizacija, a uz to raste provodnost elektrolita. Sve to ubrzava koroziju. Pri daljem povišenju temperature u otvorenom sustavu kisik, zbog smanjenja topljivosti, izlazi iz elektrolita, što koči depolarizaciju, pa pri zagrijavanju intenzitet korozije prolazi kroz maksimum, a zatim opada. Ako se radi o koroziji uz kisikovu depolarizaciju u zatvorenom sustavu (npr. u autoklavu) ili o koroziji uz vodikovu depolarizaciju (odnosno o koroziji u neelektrolitu), tada se iz razumljivih razloga zagrijavanjem korozija stalno ubrzava.



Sl. 17. Utjecaj temperature na brzinu korozije željeza u vodi, 1 u zatvorenom, 2 u otvorenom sustavu

Znatan utjecaj na brzinu korozije u elektrolitima ima i relativno gibanje elektrolita prema metalima (sl. 18). Povećanje brzine gibanja najprije stimulira koroziju zbog smanjenja koncentracijske polarizacije. Pri vrlo velikim brzinama javlja se uz to erozija ili čak kavitacija. Te pojave mehanički razaraju metal, a naravno i pasivne filmove ili slojeve korozijских produkata ako postoje na metalu. Pri koroziji uz kisikovu depolarizaciju u elektrolitima bez aktivnih aniona koncentracija kisika uz metal toliko se povećava u području srednjih brzina gibanja da nastaje pasivacija. Tada krivulja utjecaja brzine gibanja na koroziju ima maksimum tamo gdje najviše dolazi do izražaja depolarizatorsko djelovanje kisika, a minimum tamo gdje se najčešće manifestira njegovo pasivatorsko djelovanje. Uz još veće brzine erozija ili kavitacija razaraju pasivni film, pa metal sve brže strada. Takav tok krivulje utjecaja brzine gibanja na koroziju najčešće vrijedi za metale donekle sklonle pasiviranju (uglični čelik, sivi lijev, nikal, kobalt i njihove legure, magnezijeve legure). Za bakar i njegove legure, olovu, kadmij i cink krivulje tog tipa obično ne vrijede, jer ti metali nisu skloni pasiviranju.



Sl. 18. Utjecaj gibanja vode prema ugljičnom čeliku na brzinu razaranja metala

Na korozionsko ponašanje metala osobito se može utjecati izmjenom njegova sastava (legiranjem ili rafinacijom) ili strukture (toplinskom obradom). U koroziskom smislu legiranje može biti povoljno i nepovoljno, a rafinacija je redovno povoljna.

Legiranje može biti koroziski nepovoljno kad mu je svrha poboljšanje mehaničkih, drugih fizikalnih ili tehnoloških svojstava, odnosno sniženje cijene metala. Tako se, npr., aluminij očvršćuje dodatkom 3–5% bakra (legure tipa dural), ali mu se time pogoršavaju koroziski svojstva. Takve legure su često sklonе točkastoј i interkristalnoј koroziji. Točkasta korozija nastaje zbog lokalnih slabosti pasivnog filma u vodi i u neoksidativnim otopinama soli. Već pri neznatnom zagrijavanju legura AlCu tokom prerađbe ili primjene izljučuje se iz čvrste otopine intergranularno CuAl<sub>2</sub> (s 54% Cu), pri čemu se sadržaj bakra u graničnoj zoni zrna znatno snizi. Tako osiromašena čvrsta otopina bakra u aluminiju nije dovoljno sklona pasivnosti. Osim toga, anodična je i prema CuAl<sub>2</sub>, koji je vrlo djelotvorna katoda, i prema bogatijoj čvrstoј otopini bakra u aluminiju, koja se nalazi u masi zrna. Stoga se u mnogim elektrolitima anodno otapa materijal uz granice zrna, tj. nastaje interkristalna korozija. Dodavanjem magnezija (do 1,8%) i mangana (do 1,2%)

toj leguri snizuje se potencijal mase zrna, što smanjuje sklonost interkristalnoj koroziji. Zagrijavanjem aluminijevih legura s bakrom iznad 480 °C otapa se bakar u zrnima, a naknadnim naglim hlađenjem može se takva struktura zamrznuti bez izljučivanja CuAl<sub>2</sub> i time spriječiti interkristalna korozija.

Legure plemenitih metala s visokim sadržajem neplemenitijegmeta koji se dodaje radi pojeftinjenja, a eventualno i radi povišenja čvrstoće, često su s obzirom na koroziju mnogo lošije od osnovnog metala. Za njih postoji tzv. granice reaktivnosti, tj. korozionska se svojstva naglo pogoršavaju pri sniženju sadržaja plemenitijeg metala ispod određenog atomskog udjela. Taj je udio prema G. Tammannu često jednak  $n/8$ , gdje je  $n$  cijeli broj (najčešće 2 i 4). Tako se, npr., korozija zlata u HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> znatno ubrzava pri legiranju s više od 24% bakra ili 35% srebra, što odgovara atomskom udjelu zlata 4/8 (0,5). Kad se legiranjem plemenitog metala snizi njegov atomski udio ispod granice reaktivnosti, pojavljuje se selektivna korozija, pri čemu strada neplemenitiji metal, a plemenitiji zaostaje kao prah ili spužvasta masa. U manje agresivnim medijima granica reaktivnosti legura zlata odgovara atomskom udjelu zlata 2/8 (0,25). Analognе pojave susreću se i u legurama platine i paladija s bakrom, srebrom i niklom. Fenomen granica reaktivnosti tumači se određenim položajem atoma pojedinih metala u kristalnoj rešetki.

Legiranje koje koči koroziju u elektrolitima, najčešće se osniva na slabljenju anodne ili katodne aktivnosti metalne površine, odnosno na poboljšanju zaštitnih svojstava slojeva sekundarnih korozijskih produkata na toj površini.

Legiranje s dovoljnom količinom drugog metala sklonijeg pasiviranju slabiji anodnu aktivnost metala. Korozionsko ponašanje legure postaje time vrlo slično ponašanju metala koji se dodaje. Tehnički najvažnije takvo legiranje jest dodavanje kroma željezu. Tako se dodavanjem > 12% kroma niskougljičnom čeliku (što odgovara atomskom udjelu kroma jednakom 1/8) dobiva nerđajući čelik koji je pasivan u atmosferi, u slatkoj vodi, u ljužnim otopinama, u približno neutralnim otopinama soli bez aktivnih aniona, u organskim kiselinama i u oksidativnim veoma kiselim otopinama. Takav je čelik neotporan u reduktivnim otopinama (npr. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i osobito u HCl. Nerđajući kromni čelik sadrži 12–28% kroma i 0,05–1,2% ugljika. Čelici s višim omjerom kroma prema ugljiku ne daju se kaljenjem otvrdnuti i imaju feritnu strukturu. Čelici s nižim omjerom između Cr i C mogu se kaljenjem otvrdnuti i struktura im je perlitna ili nakon kaljenja martenzitna. Feritni čelici korozionski su nešto stabilniji od martenzitnih. Dalje povećanje sklonosti nerđajućeg čelika pasivnosti uz istodobno poboljšanje mehaničkih i tehnoloških svojstava postiže se dodatnim legiranjem s niklom. Ako se doda > 8% nikla, stabilizira se austenitna struktura na sobnoj temperaturi. Nerđajući austenitni CrNi-čelici sadrže 18–28% kroma i 8–22% nikla. Dodatkom > 14% kroma niklu, odnosno > 8% kroma kobaltu, dobivaju se također legure vrlo sklone pasivnosti.

Anodna aktivnost može oslabiti i legiranjem metala, relativno sklonog pasivnosti, malom količinom plemenitijeg metala koji je djelotvoran kao katoda. Pri izlaganju elektrolitu plemenitiji se metal fino raspodijeli na površini, pri čemu nastaju korozionski članci. Njihovim se djelovanjem osnovni metal anodno polarizira i time eventualno pasivira. Stoga je, npr., ugljični čelik sa 0,2–0,4% bakra relativno otporan prema koroziji u atmosferi. Iz istog razloga stabilnost visokolegiranih Cr-čelika i CrNi-čelika prema H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> znatno se povećava legiranjem sa 1–3% bakra ili sa 0,5% paladija, platine, odnosno srebra. Korisno je i legiranje titana i cirkonija malim količinama paladija, platine i srebra.

Katodna aktivnost može oslabiti legiranjem metala komponentama koje povećavaju prenapon depolarizacije. Tako se, npr., legiranjem cinka sa 0,1% žive ili olova, odnosno legiranjem magnezija s manganom (do 3%), znatno usporava korozija tih metala u neoksidativnim kiselinama, jer je prenapon vodikove depolarizacije vrlo visok na katodama od žive, olova ili mangana.

Vrlo se često legiranjem poboljšavaju zaštitna svojstva slojeva sekundarnih korozijskih produkata. Tako pri atmosferskoj koroziji čelika niskolegiranog s niklom, bakrom i kromom (pojeftinjenjem) se dobiva rezultat smanjene korozije u odnosu na nelegirani čelik.

dinačno ili u kombinaciji) nastaje rđa s donekle zaštitnim svojstvima što koči koroziju. To, međutim, ne vrijedi za ugljični čelik na kojem nastaje rđa koja često zbog higroskopnosti čak stimulira dalje rđanje. Legiranje ugljičnog čelika s niklom ( $> 3\%$ ) sprečava kaušićnu krtost, jer u lužini na površini te legure nastaju hidroksidni slojevi vrlo dobre zaštitne moći.

Stabilnost ferosilicija (sa  $> 14\%$  silicija) prema kiselinama temelji se na stvaranju netopljivog zaštitnog sloja korozijskih produkata koji sadrži silicij-dioksid,  $\text{SiO}_2$ . Otpornost prema kloridnim kiselim otopinama može se dodatno povećati legiranjem sa 3–4% molibdena, jer pri tom nastaje i netopljivi molibden-hidroksiklorid. To svojstvo molibdena primjenjuje se i pri legiranju CrNi-čelika koji sadrži 10–14% nikla sa 2–4% molibdена. Time se smanjuje sklonost tih čelika općoj i točkastoj koroziji u kloridnim otopinama, a povećava se i otpornost prema neoksidativnim kiselinama ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Izvrsna zaštitna svojstva imaju slojevi korozijskih proizvoda koji nastaju u kiselim kloridnim i drugim otopinama na NiMo-legurama. To su legure koje uz nikal sadrže 15–30% molibdena, 5–20% željeza i 5% volframa (legure tipa hasteloj). Dodatak molibdena (do 10%) legurama CoCr iz istog razloga pruža visoku otpornost prema sokovima živih bića, pa se te legure primjenjuju za kirurške implantate.

Zaštitna svojstva slojeva korozijskih produkata u atmosferi, slatkoj i slanoj vodi, te u tlu, mogu se poboljšati legiranjem bakra s cinkom, kositrom, aluminijem i niklom. Istodobno legiranje bakra s cinkom (oko 25%) i niklom (oko 10%) pruža otpornost prema živežnim namirnicama, pa je ta legura, poznata pod nazivom alpaka ili novo srebro, jedina legura bakra koja se može upotrijebiti u kontaktu s hrana bez opasnosti od otrovanja.

Zanimljivo je da i legiranje nikla s bakrom (oko 30%) poboljšava zaštitna svojstva sloja korozijskih produkata. Takve legure tipa monel otporne su prema morskoj vodi i neoksidativnim kiselinama.

Legiranjem se može sprječiti i tzv. kositrena kuga. To je pojava prijelaza kompaktne tetragonske modifikacije, bijelog kositra, u praškastu kubičnu modifikaciju sivi kositar. Taj se prijelaz zbiva na niskim temperaturama (obično nižim od  $-10^\circ\text{C}$ ). Legiranje s kadmijem i olovom smanjuje opasnost od kositrene kuge, a dodatak 5% bizmuta ili antimona potpuno je sprečava. Takve su legure kositra otrovne, što je vrlo nepovoljno jer se kositar kao metal ili prevlaka najčešće primjenjuje u kontaktu s hrana.

Legiranje može razoriti metal i fizikalno (npr. otapanje željeza u rastaljenom cinku, otapanje kositra, srebra i zlata u živi uz stvaranje amalgama). Spomenuti metali često se razaraju amalgamiranjem i pri izlaganju otopinama živih soli, jer se depolarizacijom katodno izlučuje živa. Ostali metali amalgamiraju se samo površinski ili se uopće ne amalgamiraju, pa pri tom nema razaranja. Površinsko amalgamiranje aluminija ipak je opasno, jer na amalgamiranom aluminiju ne može nastati pasivni film. Stoga aluminij nakon kontakta sa živom ili s otopinama živih soli katastrofalno brzo korodira, čak i u vlažnoj atmosferi.

Platina se na visokim temperaturama lako legira s mnogim elementima. To može biti štetno, jer često nastaju vrlo krte legure koje se već pri neznatnim mehaničkim opterećenjima lome. Krte legure stvara platina sa Sn, Pb, Ag, Au, Sb, Bi, Si, B, P, S i C.

Rafinacijom nepllemenitih metala do visokog stupnja čistoće često se znatno poboljšavaju korozijска svojstva. U nepasivirajućim okolnostima razlog tome vjerojatno je nedostatak djelotvornih katoda na čistom metalu, a u pasivirajućim okolnostima mogućnost stvaranja kompaktnijeg pasivnog filma. Stoga su željezo i cink visoke čistoće otporniji prema neoksidativnim kiselinama nego ugljični čelik, odnosno cink uobičajene čistoće. Rafinal, tj. 99,99%-tni aluminij, mnogo je skloniji pasiviranju od 99,5%-tnog aluminija, i to u prvom redu zato što se rafinacijom uklanja željezo. Za pllemenite metale (Zn, Al, Mg) i njihove legure često se opaža granica tolerancije, tj. postotak ispod kojeg treba održavati sadržaj neke primjese da se korozijsko ponašanje ne bi znatno pogoršalo. Tako, npr., granica tolerancije za

željezo u magneziju iznosi oko 0,015%. U legurama cinka za tlačno lijevanje (sa 2–5% Al, 1–3% Cu i 0,05% Mg) granice tolerancije za željezo, oovo i kadmij iznose 0,1%, 0,007%, odnosno 0,005%.

Utjecaj toplinske obrade na korozjsko ponašanje očituje se, npr., pri kaljenju ugljičnog čelika. Tim se postiže martenzitna struktura, pri čemu se ugljikovi atomi nalaze u intersticijskom prostoru tetragonske rešetke umjesto u obliku Fe-karbida. Kaljenjem se stoga smanjuje djelotvornost katoda na čeliku i koči korozija u neoksidativnim kiselinama (npr. u razrijedenoj  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Za legure su česte specijalne korozione pojave. Jedna je od njih selektivna korozija (sl. 3). Tako strada sivi lijev u vodi i tlu uz grafitizaciju, tj. uz zaostajanje spužvaste i meke smjese grafitnih pahuljica i rde, bez promjene oblika predmeta. Grafit, naime, djeluje kao katoda korozijskih članaka, pa se zadržava u koroziskom produktu. Ako nema većih mehaničkih naprezanja, grafitirani sivi lijev može neko vrijeme ostati upotrebljiv. Grafitizacija se sprečava legiranjem sivog lijeva sa 14–32% nikla (tzv. Ni-rezist).

Decinkacija mijdi također je selektivna korozija, a pojavljuje se u neutralnim i slabim kiselim otopinama kao opća (slojevita) i lokalna (čepovna) korozija, koja je, naravno, mnogo opasnija. Pri tom se primarnom anodnom reakcijom otapa i bakar i cink, ali se bakar kao pllemeniti metal katodno ponovno izlučuje i sam dalje djeluje kao katoda na kojoj se obično zbiva i kisikova depolarizacija. Zaostaje rahli spužvasti bakar tamne boje, onečišćen eventualno koroziskim produktima. Decinkaciju je osobito skloni mjeđ s višim sadržajem cinka. Dodavanje 1% Sn ili malih količina As, Sb i P (obično  $< 0,1\%$ ) veoma koči decinkaciju, i to vjerojatno povišenjem prenapona za izlučivanje bakra.

Na metalima, a pogotovo na legurama sklonim pasivnosti, često se pojavljuje točkasta korozija. Njoj je uzrok lokalna slabost pasivnog filma, a nastaje u prvom redu u kloridnim otopinama. Osobito je stimuliraju  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  i  $\text{HClO}_4$ . Povoljne okolnosti za točkastu koroziju postoje u blizini pllemenitijih uključaka i izlučevina, te na površinama djelomično pokrivenim prašinom, kamencem, rđom, koksonom, čađom, algama i drugim talozima. Točkastoj koroziji skloni su prije svega nerđajući čelici i aluminijeve legure, ali se, npr., u nekim vrstama vode susreće čak i na bakru i bakrenim legurama. Točkasta korozija sporije se razvija na nerđajućim čelicima s višim sadržajem molibdena i nikla. Za aluminijeve legure zaštitno djeluje povišen sadržaj magnezija i mangana, jer oni kompenziraju negativan utjecaj željeza, bakra i silicija stvaranjem nepllemenitijih faza.

Kao i legure AlCu, i nerđajući čelici također su podložni pod određenim uvjetima interkrstalnoj koroziji. Uzrok toj pojavi je izlučivanje krom-karbida sa  $> 90\%$  kroma uzduž granica zrna. To se zbiva u određenom temperaturnom području, i to najčešće pri preradi metalova (npr. pri vrućem oblikovanju ili pri zavarivanju). Izlučivanjem karbida opada sadržaj kroma u materijalu na granici zrna ispod kritične koncentracije potrebne za stabilno pasivno stanje. Taj je materijal anodičan i prema masi zrna i prema izlučenim karbidima, pa je takav čelik senzibiliziran za interkrstalnu koroziju. Izložen kiselim otopinama ili slanoj vodi on će sporije ili brže korodirati uz katastrofalne posljedice (velik pad čvrstoće i duktilnosti te konačno raspad u metalni prah). Temperaturno područje senzibilizacije za austenitne CrNi-čelike nalazi se između 400 i  $870^\circ\text{C}$ . Na temperaturi  $730^\circ\text{C}$  čelik se senzibilizira već za 1 minutu, dok je na višim i nižim temperaturama proces izlučivanja karbida znatno sporiji. Na udaljenosti od desetak milimetara s obje strane zavara praktički je nemoguće izbjegći stvaranje senzibiliziranih zona. Za feritne kromne čelike temperaturno područje izlučivanja karbida nalazi se između 950 i  $1100^\circ\text{C}$ . Stoga se najosjetljivije zone nalaze u zavaru ili neposredno uz njega. Sklonost nerđajućih čelika interkrstalnoj koroziji može se smanjiti ili poništiti adekvatnom toplinskom obradom, legiranjem ili rafinacijom. Tako se grijanjem austenitnih čelika na  $1000$ – $1100^\circ\text{C}$  izlučeni karbidi mogu otopiti u zrnima. Kaljenjem, tj. naglim hladnjem zamrzne se takva struktura i sprečava se naknadna interkrstalna korozija. Korisno može biti i dugo-

trajno grijanje austenitnih čelika na  $850^{\circ}\text{C}$ , pri čemu se čestice karbida koaguliraju uz istodobno izjednačenje koncentracije kroma difuzijom iz mase zrna na njegovu granicu. Slične pojave zbijaju se i pri zagrijavanju feritnih kromnih čelika na  $650\cdots815^{\circ}\text{C}$  tokom  $10\cdots60$  minuta. Izlučivanje krom-karbida može se spriječiti legiranjem austenitnih i feritnih nerđajućih čelika karbidotvornim elementima koji prema ugljiku imaju veći afinitet nego što ga ima krom. To su titan, niobij i tantal, koji u opasnom temperaturnom području vežu na sebe ugljik. Titana treba dodati pet puta više nego što ima ugljika, niobija deset puta više, a tantala petnaest puta više. Pri zavarivanju dio se titana gubi oksidacijom, pa je elektrode za zavarivanje nerđajućih čelika povoljnije legirati s niobijem. Tantal obično služi samo za zamjenu dijela niobia. Nerđajući čelici legirani s titanom, niobijem i tantalom nazivaju se stabiliziranim. Najsigurnija metoda borbe protiv sklonosti nerđajućih čelika interkristalnoj koroziji svakako je rafinacija, tj. smanjenje sadržaja ugljika s uobičajenih  $0,08\cdots0,1\%$  na  $0,02\cdots0,05\%$  u austenitnim čelicima i čak  $<0,01\%$  u feritnim čelicima.

Na legurama se uz zatezna naprezanja ili napetosti u nekim elektrolitima pojavljuje napetosna korozija. Ona stvara pukotine i konačno uzrokuje krti lom metalnog predmeta. Nerđajući čelici i legure aluminija i magnezija stradaju na taj način u prisutnosti klorida, i to osobito uz povišenu temperaturu i dobru aeraciju. Nerđajući kromni čelici otporniji su prema toj pojavi od CrNi-čelika. Na spomenutim legurama pukotine obično imaju ishodište na žarištu točkaste korozije, na kojemu su koncentrirana naprezanja ili napetosti. Širenje pukotine teče interkristalno ili transkristalno (po kliznim ravninama). Ako su uzrok tih pojava napetosti zaostale od obrade deformiranjem, od zavarivanja ili toplinske obrade, može se napetosna korozija spriječiti popuštanjem tih napetosti zagrijavanjem (npr. za austenitni CrNi-čelik na  $900^{\circ}\text{C}$ ). U ugljičnom čeliku napetosna korozija najčešće se pojavljuje u obliku kaustične krtosti. Mjed je skljona napetosnoj koroziji u prisutnosti amonijaka, amina i amonijevih soli, te žive i živinih soli. Pri tom nastaju duge interkristalne pukotine u obliku izlomljene crte (cikcak oblik). Zbog toga se nastali lom predmeta naziva sezonskim, jer se u atmosferi zbiva u vlažno godišnje doba. Sezonski lom redovno se susreće pri hladno oblikovanim mjedenim artiklima sa zaostalim napetostima. Grijanjem na  $200\cdots350^{\circ}\text{C}$  napetost popušta, čime se sezonski lom sprečava.

Konačno valja napomenuti da se korozionsko ponašanje nekog metalu u elektrolitima može znatno izmijeniti u pozitivnom ili negativnom smislu pri kontaktu s drugim metalom.

### Zaštitno prevlačenje

Korozija metala može se zakočiti ili spriječiti nanošenjem prevlaka koje u prvom redu služe kao barijera prema agresivnom mediju. Razumije se da materijal prevlake mora biti što postojaniji prema tom mediju. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne mogu biti anorganske i organske.

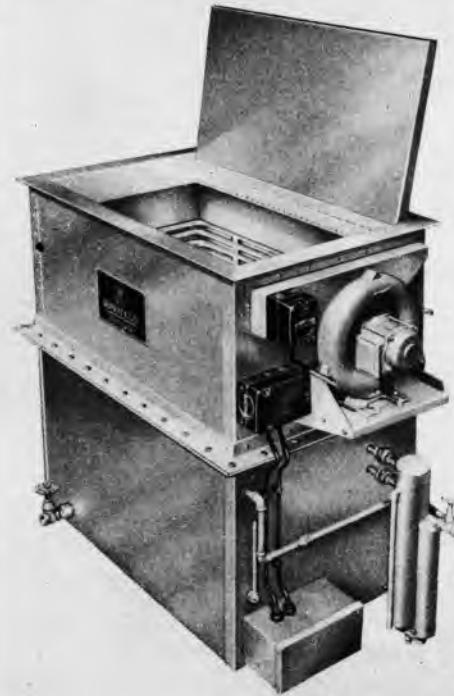
Svrha prevlačenja metala može biti ne samo zaštita od korozije nego i zaštita od mehaničkog trošenja (npr. tvrdi kromiranje), promjena fizikalnih svojstava površine iz funkcionalnih ili estetskih razloga (npr. srebrenje radi smanjenja kontaktnog električnog otpora, lakiranje radi električne izolacije, bruniranje radi apsorpcije svjetla, niklanje ili bojenje radi dekoracije), ili regeneracija istrošenih predmeta odnosno reparatura loše izrađenih predmeta (npr. metalizacija prskanjem ili navarivanjem). Ipak je i u tim slučajevima radi trajnosti sustava podloga-prevlaka važan antikorozivni efekt prevlake. Zaštitno djelovanje prevlaka ovisi o vrsti prevlake, o njenoj debljinji, o stupnju kompaktnosti i o čvrstoći prianjanja. S obzirom na to, na kvalitetu prevlake znatno utječe postupak nanošenja, koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje, nanošenje u užem smislu i završnu obradu prevlake, koja nije potrebna u svim postupcima prevlačenja.

**Predobrada metalne površine za prevlačenje.** Svrha predobrade je kondicioniranje metalne površine za prevlačenje uklanjanjem onečišćenja i postizanjem određenog stupnja hravrosti. S površine najčešće valja odstraniti korozione produkte (npr. rđu i okujinu s čelika, patinu s bakra) i masne tvari, koje po-

tječu od tekućine za hlađenje pri mehaničkoj obradi, od sredstava za konzerviranje ili od rukovanja predmetima. S obzirom na hravrost postoji određena kvaliteta površine koja je najpovoljnija za odabranu vrstu prevlake i način prevlačenja. Specijalni problemi predobrade susreću se prilikom popravljanja loših i obnavljanja dotrajalih prevlaka. Tada se često tokom predobrade mora odstraniti postojeća prevlaka (npr. nalič) s predmeta.

Postoje dvije skupine operacija predobrade metala za prevlačenje. Prvu skupinu tvore operacije odmašćivanja, a drugu operacije kojima se istodobno mogu skinuti korozioni produkti i promijeniti kvalitetu metalne površine. Cjelokupna predobrada sastoji se obično od nekoliko operacija iz obje skupine. Izbor i redoslijed tih operacija ovisi o vrsti metala, o polaznom stanju njegove površine i o stanju koje treba postići predobradom, da bi prevlačenje što bolje uspjelo (v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 10). Bez adekvatne predobrade ne može se postići čvrsto prianjanje prevlaka, pa ni kvalitetna zaštita osnovnog metalova od korozije.

Odmašćivanje služi za uklanjanje masnih tvari mineralnog porijekla (teških ugljikovodika) ili biološkog porijekla (triglicerida masnih kiselina) s metalne površine. Masne tvari mogu se otopiti u organskim tekućinama. Najčešće se za to primjenjuju ugljikovodici (npr. benzin, petrolej), kojima je mana zapaljivost, te halogenirani ugljikovodici (npr. trikloretilen, perkloretilen, dikloreten, triklortrifluoretan), koji nisu zapaljivi, ali su im pare otrovne. Odmašćuje se trljanjem tkaninom natopljenom otapalom, uranjanjem predmeta u otapalo, prskanjem otapala i djelovanjem pare otapala. To odmašćivanje parom provodi se pomoću nezapaljivih halogeniranih ugljikovodika, i to tako da se hladni predmeti izlazu vrućoj pari otapala, koja se na njima kondenzira, otapa masne tvari i otkapljuje (sl. 19). Primjenjuju se i nezapaljive vodene emulzije benzina i drugih



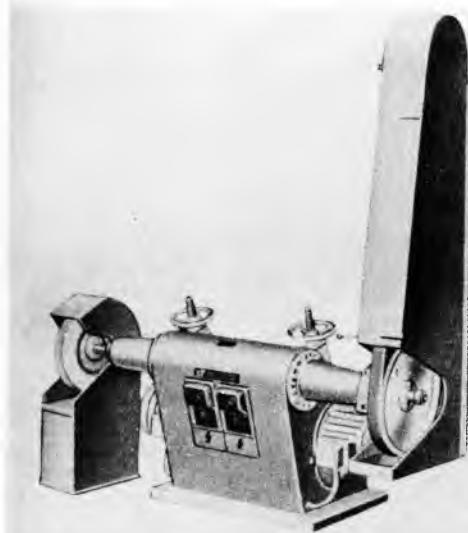
Sl. 19. Uredaj za odmašćivanje parom

otapala. One sadrže emulgator (npr. natrij-oleat) i stabilizator emulzije (npr. butanol). Za odmašćivanje služe i tople alkalne otopine, tj. otopine hidroksida, karbonata, fosfata, silikata, borata i cijanida, koje emulgiraju masne tvari mineralnog porijekla i osapunjaju masne tvari biološkog porijekla. Odmašćivanje alkalnim otopinama može se ubrzati istosmjernom strujom (elektroličko odmašćivanje, v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 10). Za laboratorije i manje radionice podesno je i odmašćivanje kašom tzv.

bečkog vapna. Ta se kaša priprema miješanjem prženog i mljevenog dolomita s vodom, a primjenjuje se trljanjem četkama. Odmašćivanje se provodi i pomoću topnih otopina detergenata (v. *Detergenti*, TE 3, str. 248), spaljivanjem masnih tvari i mehaničkim čišćenjem pomoću mlaza vodenе pare. Odmašćivanje u alkalnim otopinama i organskim otapalima može se ubrzati primjenom ultrazvuka. Veoma nečiste metalne površine često se odmašćuju stupnjevito (npr. grubo odmašćivanje petrolejem, srednje odmašćivanje otopinom detergenta i fino odmašćivanje elektrolitički).

Skidanje korozijskih produkata i postizanje određene kvalitete površine izvodi se mehaničkim ili kemijskim operacijama predobrade metala prije prevlačenja.

Mehanička predobrada najčešće se provodi brušenjem i poliranjem, obično pomoću koluta koji rotiraju. Na njihovu radnu plohu, na kojoj se nalaze zrnca abraziva (npr. smirkica ili glinice), pritišću se predmeti ručno ili strojno. Sve glađa površina metala postiže se stupnjevitom obradom sa sve finijim zrnom abraziva. Detalji o brušenju nalaze se u drugim člancima TE (v. *Alati*, TE 1, str. 95; *Alatni strojevi*, TE 1, str. 146). Polira se kolutima od pusta (filca), tkanine ili kože. Na obod tih koluta nanosi se pasta za poliranje, tj. smjesa vrlo finih abrazivnih zrnaca i loja, lanolin, voska, stearina ili parafina. Brušenje i poliranje izvodi se i pomoću abrazivnih traka (od tkanine ili kože) koje se kreću preko remenica. Strojevi za brušenje i poliranje mogu se prepraviti za rad s trakama jednostavnom napravom (sl. 20). Za brušenje i poliranje velikih predmeta upotrebljavaju se prenosivi pneumatički ili električni uređaji s kolutima ili s valjcima koji se omataju abrazivnim papirima.



Sl. 20. Stroj za brušenje i poliranje; lijevo je montiran kolut, a desno traka

Za predobradu metalne površine upotrebljavaju se i ručne ili mehaničke četke od žice (čelične, mjeđene ili od novog srebra) ili vlakana (od sisala, čekinja, najlona ili perlona). Četke mogu biti i u obliku koluta koji se montiraju na strojeve za brušenje. I pri četkanju katkada se primjenjuju abrazivna zrnca uz upotrebu pasta i suspenzija. Za predobradu služe i ručna ili mehanička strugala.

Sitni predmeti bruse se i poliraju najčešće u bubnjevima od čelika (eventualno gumiranog) ili od drva (sl. 21). Bubnjevi imaju oblik horizontalnog cilindra ili višekutne prizme i rotiraju 15...60 puta u minuti. U bubnjeve se stavljaju predmeti i sredstva za obradu (kremeni pjesak, smirkic ili plovućac u prahu, čelična sačma, pilovina, odresci kože ili pusta, bečko vapno i dr.). Radi se na suho ili uz dodavanje tekućina (npr. parafinskog ulja ili sapunske otopine). Pri tom se često skida i sruši i zaobljuju bridovi. Brže poliranje sitne robe u bubnjevima postiže se poliranim kuglama od nerđajućeg čelika umjesto abraziva. Te kugle pri rotaciji bubnja utiskivanjem smanjuju neravnine na površini predmeta.

Najbrži postupci čišćenja i poliranja sitnih predmeta osnivaju se na mehaničko-kemijskoj obradi u bubnjevima uz upotrebu brusnih tijela i otopina kemikalija (npr. postupak Trowal). Brusna tijela dimenzija 8...30 mm različitih su oblika (valjci, tetraedri, oktaedri i dr.), a sadrže keramički vezana abrazivna zrnca. Otopine kemikalija ubrzavaju proces obrade otapanjem oksida, emulgiranjem masnih tvari itd. Pri upotrebni brusnih tijela često se umjesto rotiranja primjenjuje vibriranje bubnjeva.

Mehaničko čišćenje od okujine izvodi se i čekićarenjem čelika, tj. obradom pomoću ručnih ili pneumatičkih čekića, pri čemu se zbog krtosti okujina otpucava i mrvi. Ostaci okujine uklanjuju se četkanjem ili struganjem. Brušenje metala može se provesti i elektroerozijski (v. *Elektroerozijska obrada*, TE 4, str. 360).



Sl. 21. Bubanj za predobradu sitnih dijelova

Mehanička predobrada obavlja se i mlazom abraziva (kremenog pjeska, zrnaca elektrokorunda, čelične sačme, sjećene čelične žice, loma tvrdog lijeva, staklenih perli i sl.). Mlaz se dobiva pneumatički (komprimiranim zrakom) ili centrifugalno rotirajućim diskovima. Najeffektivnija je primjena kremenog pjeska (pjeskarenje), ali se taj pjesak pri upotrebni djelomično runi u prašinu koja je vrlo opasna za dišne organe (uzrokuje silikozu). Stoga se za pjeskarenje često primjenjuje postupak Vacublast, pri čemu se prašina odsisava izravno s mesta na kojem se obrađuje mlazom. Primjenjuje se i vlažno pjeskarenje, tj. obrada mlazom vodene emulzije kremenog pjeska.

Posebno mjesto među postupcima mehaničke predobrade zauzima čišćenje plamenom. Pri tom se široki plamen acetilena i kisika usmjerava kratkotrajno na metal pokriven korozijskim produktima. U sloju tih produkata nastaju napetosti zbog toplinske dilatacije, pa on otpucava i lako se skida žičanim četkama.

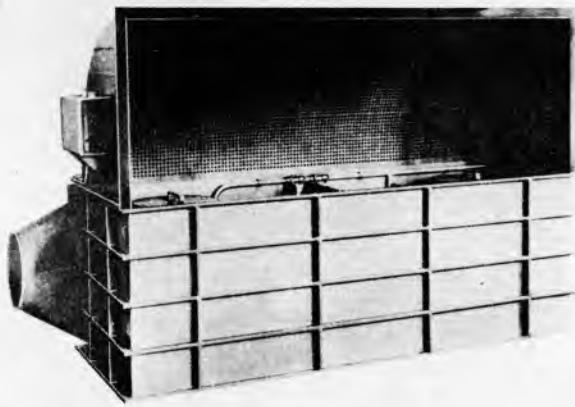
Kemijska predobrada može služiti za nagrizanje (dekapiranje), tj. skidanje korozijskih produkata s metala. Najvažniji takav postupak jest nagrizanje čelika radi skidanja rđe i okujine. To se obično čini uranjanjem u 5...15%-tņu sumpornu kiselinu na 50...65 °C ili u 10...20%-tņu solnu kiselinu na 15...30 °C. Da bi se zakočilo otapanje željeza u kiselini i sprječila pojave vodikove krtosti, dodaju se inhibitori koji su djelotvorni već uz niske koncentracije (npr. 1 g/dm<sup>3</sup> tiokarbamida). Nagrizanje aluminija i njegovih legura provodi se redovito u 10%-tņoj otopini natrij-hidroksida na 20...50 °C, a zatim u 30%-tņoj dušičnoj kiselini na 15...25 °C uz međuispiranje vodom. Lužina otapa korozijskie produkute aluminija, a kiselina prateće i legirajuće elemente (Fe, Mg, Mn, Cu, Zn). I drugi se metali nagrizaju u agresivnim (obično veoma kiselim) otopinama. Agresivnost otopina za nagrizanje može se smanjiti ako se dodaju tvari koje s ionom obrađivanog metala stvaraju topljive komplekse.

Među kemijske postupke predobrade ubraja se i vjetrenje, tj. dugotrajno izlaganje agresivnoj atmosferi uz eventualno povre-

meno polijevanje čelika slatkom ili morskom vodom. To se primjenjuje isključivo za čelik pokriven okujinom koja pri vjetrenju prelazi u rđu. Ta rđa slabo prianja i lako se skida žičanim četkama.

Nagrizanje se ubrzava primjenom istosmrjerne struje (elektroličko nagrizanje; v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 10).

Predobrade metala za prevlačenje može se izvršiti i kemijskim ili elektroličkim poliranjem. Kemijsko poliranje obično se obavlja u kiselim otopinama. Tako se npr. aluminij polira u vrućoj smjesi dušične i fosforne kiseline, a bakar i mjeđ u hladnoj smjesi dušične i sumporne kiseline (tzv. žuto paljenje). Pri provođenju kemijskog poliranja razvijaju se redovno otrovni plinovi, pa se postupak provodi uređajima s ugrađenim ventilacijskim sustavom (sl. 22). Pri elektroličkom poliranju (elektropoliranju) predmeti se obrađuju anodno u agresivnim otopinama uz gustoće struje od  $3\cdots100 \text{ A}/\text{dm}^2$ . Elektropoliraju se najviše aluminij, nerđajući čelik i mjeđ. Elektropoliranjem se može postići viši sjaj nego kemijskim poliranjem. Elektropoliranje može služiti i za skidanje srha, oštrenje (npr. britvica), doradu komplikiranih profila (npr. zupčanika) itd. Pri kemijskom poliranju i elektropoliranju otapanje metalova zbiva se u uvjetima granične gustoće struje (v. *Elektrokemijska obrada*, TE 4, str. 384), pa se brže otapaju mikroizbočine od mikrourdubina metalnog profila. Posljedica toga je efekt poliranja. Iz tog proizlazi da se grublje neravnine ne mogu ukloniti tim postupcima bez velikih gubitaka metala.



Sl. 22. Uredaj za kemijsko poliranje

Dodata informacije o nekim postupcima predobrade metala za prevlačenje nalaze se u drugim člancima TE (v. *Elektrokemijska obrada*, TE 4 str. 393; *Emajliranje*, TE 5, str. 308; v. *Ljevarstvo*).

**Nanošenje metalnih prevlaka.** Metalne se prevlake nanose kad je uz antikorozivnu zaštitu važan metalni karakter površine, npr. radi čvrstoće i tvrdoće, otpornosti prema habanju, sjaja, toplinske ili električne vodljivosti itd. Među postupcima nanošenja metalnih prevlaka tehničko značenje imaju metode vrućeg uranjanja, difuzijske metalizacije, metalizacije prskanjem, fizikalne i kemijske metalizacije iz parne faze, metode oblaganja, platiranja, navarivanja, galvanotehnike, ionske izmjene i katalitičke redukcije.

Pri vrućem uranjanju predmeti se stavljuju u talinu metala koji treba stvoriti prevlaku. Talište metala prevlake mora biti znatno niže od tališta osnovnog metala. Uz to je potrebno da postoji međusobna topljivost metala prevlake i podloge u čvrstom stanju. Tada ispod prevlake nastaje međusloj legure, čime je uvjetovano čvrsto prianjanje prevlake. Postupak je brz i pogodan za serijsku proizvodnju. Debljinu prevlake teško je regulirati na profiliranim predmetima. Ona je često prevelika (npr.  $50\cdots100 \mu\text{m}$ ) i neravnomjerna. Na žici, traci i sitnoj robi može se prevlaka stanjiti naknadnim provlačenjem, valjanjem ili centrifugiranjem. Znatan dio metala za prevlačenje gubi se u

obliku troske ili krti legure koja nastaje otapanjem osnovnog metala u talini. Najčešće se vrućim uranjanjem nanose cink, kositar, PbSn-legure i aluminij. Detalji o vrućem uranjanju na laze se u drugim člancima TE (v. *Cink*, TE 2, str. 660, i *Kositar*).

Difuzijska metalizacija provodi se na visokim temperaturama, pri čemu je metalna roba u kontaktu s prahom metala koji stvara prevlaku ili je izložena pari nekog spoja tog metala. I u tom slučaju mora postojati međusobna topljivost metala prevlake i podloge u čvrstom stanju. Na kontaktu podloge s metalnim prahom ili s atomom metala izdvojenim iz parne faze zbiva se difuzija i nastaje legura koja velikim dijelom čini prevlaku. Difuzijska metalizacija srodnja je kemijsko-termičkoj obradi metala (v. *Čelik*, TE 3, str. 100). Postupak je spor i pogodan samo za male predmete, ali prevlake izvanredno dobro prianju. Regulacijom vremena i temperature obrađe mogu se dobiti prevlake željene debljine. Površina prevlaka obično je fino hrapava. Najčešće se difuzijski nanosi cink (šerardiziranje), aluminij (alitiranje, kolorizacija), krom (inkromiranje, kromiziranje) i silicij (termosiliciranje). Za običnu difuzijsku metalizaciju upotrebljava se smjesa metalnog praha s vatrostalnim prahom (npr. šamotno brašno) na temperaturama nižim od tališta prevlake. Za metalizaciju u parnoj fazi redovno služe metalni kloridi. Oni se reduciraju reakcijom s osnovnim metalom, čime se u atomskom stanju oslobođa metal prevlake, koji brzo difundira u kristalnu rešetku osnovnog metala.

**Metalizacija prskanjem** (Schoopov postupak, po izumitelju M. U. Schoopu) provodi se prskanjem kapljica rastaljenog metala na hladnu podlogu pištoljem. Metal prevlake privodi se pištolju u obliku žice ili praha. Taj se metal zagrijava plamenom acetilena i kisika, električnim lukom ili plazmom, tj. užarenim neutralnim plinom (npr. argonom, dušikom) koji je prošao kroz električni luk. Metal se raspršuje u kapljice strujom zraka ili plazme. Prskanjem se najčešće nanosi aluminij, cink, te nerđajući i vatrootporni čelici (sl. 23). Postupak se može primijeniti i za obradu velikih predmeta i montiranih konstrukcija, čak i na terenu. Metalizacija prskanjem je univerzalna, jer se bilo koji metal može nanijeti na bilo koju podlogu. Gubici prskanjem mogu biti znatni. Prevlake dosta slabo prianju, porozne su i hrapave. Prianjanje se može popraviti hrapavljenjem podloge. Prevlake tanje od  $0,1 \text{ mm}$  obično su veoma porozne, pa se ne primjenjuju. Redovno se prevlakes nanose višeslojno. Debljina im se može grubo regulirati promjenom broja slojeva i načina nanošenja.



Sl. 23. Metalizacija prskanjem

*Metalizacija iz parne faze* izvodi se u vakuumu. Aparature su skupe i podesne samo za obradu malih predmeta. Fizikalna metalizacija iz parne faze (v. *Finomehanička tehnika*, TE 5, str. 445) može se provesti sublimacijom metala prevlake zagrijavanjem u visokom vakuumu uz taloženje na hladnu podlogu. Time se dobivaju neravnomjerne prevlake koje slabo prianjaju. Raspršivanje metala u vakuumu može se postići i električnim izbijanjem uz istosmjerni napon. Tako se, npr., metal prevlake može katodno raspršiti u argonu, pri čemu je predmet koji se obrađuje anoda. Tako se dobiju ravnomerne prevlake koje dobro prianjaju. Fizikalno se iz parne faze najčešće nanose aluminij, nikal, krom, srebro i zlato. Kemijska metalizacija iz parne faze provodi se u parama metalnih spojeva (npr. halogenida, karbonila), koje se na vrućoj podlozi reduciraju (npr. vodikom) ili termički disociraju. Tako se titan i cirkonij izlučuju redukcijom svojih klorida, a nikal raspadom  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Dodavanjem ugljikovodika, dušika i  $\text{BCl}_3$  ili  $\text{SiCl}_4$  u atmosferu aparature mogu se kemijskom metalizacijom iz parne faze dobiti vrlo tvrdi ili vatrootporni karbidi, nitridi, boridi i silicidi različitih metala. Pri fizikalnoj metalizaciji u vakuumu postižu se obično brzine prevlačenja do  $20 \mu\text{m}/\text{min}$ , a pri kemijskoj metalizaciji do  $200 \mu\text{m}/\text{min}$ . Kemijskom metalizacijom dobivene prevlake redovno dobro prianjaju jer postoji međusloj legure s osnovnim metalom koji se stvara difuzijom.

*Oblaganje* je mehaničko prekrivanje jednog metala drugim (npr. unutrašnje poolovljavanje čeličnih posuda). *Platiranje* se izvodi zajedničkim valjanjem, provlačenjem ili prešanjem metala prevlake i podloge (npr. platiranje ugljičnog čelika nerđajućim čelikom, durala čistim aluminijem, bakra srebrom). Platiranje se može izvršiti i eksplozijom (v. *Eksplozivi*, TE 3, str. 536; *Finomehanička tehnika*, TE 5, str. 442). Oblaganjem i platiranjem ne mogu se nanijeti posve tanke prevlake. Pri preradbi platiranjem dobivenog bimetalnog materijala pojavljuju se mnoge poteškoće.

Platiranju je vrlo srođno mehaničko-kemijsko pocinčavanje i kadmiranje sitnih čeličnih predmeta u bubenjevima koji rotiraju uz dodatak metalnog praha, staklenih kugli i otopine tzv. promotora koji aktivira površinu predmeta.

*Navarivanjem* se dobivaju debele i grubo hrapave prevlake uz strukturne promjene u prijelaznoj zoni između osnovnog i pokrivnog metala (v. *Zavarivanje*). Najčešće se navarivanjem nanose nerđajući i vatrootporni čelici na ugljični čelik, monel na sivi lijev i sl.

*Galvanotehnika* (galvanostegija, elektroplatiranje) služi za dobivanje metalnih prevlaka katodnom obradom u vodenim elektrolitima (v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 6). Debljina prevlake može se regulirati promjenom trajanja obrade i gustoće struje. Brzina prevlačenja prilično je niska (obično  $< 1 \mu\text{m}/\text{min}$ ). Prevlake su neravnomjerne na profiliranim predmetima. Oprema je prilično skupa. Galvanskim postupkom dobivaju se prevlake različitih metala, pa čak i binarnih i ternarnih legura. Aluminij i magnezij ne mogu se galvanski izlučiti iz vodenih elektrolita.

*Ionskom izmjenom* (cementacijom) dobivaju se prevlake uranjanjem predmeta u vodenim elektrolitom što sadrži ione metala koji je u danim uvjetima plemenitiji od osnovnog metala ili od nekog koji je s njim u kontaktu (npr. aluminij ili cink). Osnovni ili kontaktni metal pri tom se otapa u obliku iona, a ioni iz otopine stvaraju prevlaku. Oprema je jednostavna, a postupak vrlo brz, ali prevlake su vrlo tanke (obično  $< 2 \mu\text{m}$ ) i porozne, a često i slabu prianjaju. Ionskom izmjenom nanose se bakar i kositar na ugljični čelik, te srebro i zlato na bakar i njegove legure. Elektroliti za ionsku izmjenu brzo se troše.

*Katalitičkom redukcijom* dobivaju se prevlake uranjanjem predmeta u elektrolitolu koji uz metalne ione sadrži reducens (reduksijsko sredstvo). Taj reducens postaje aktivan tek katalitičkim djelovanjem osnovnog metala, odnosno metala prevlake. Reducens tada reducira metalne ione stvarajući prevlaku i pri tom se troši oksidacijom. Tehnički je potpuno riješeno jedino niklanje katalitičkom redukcijom, pri čemu se kao reducensi primjenjuju natrij-hipofosfit (postupak Kanigen) ili spojevi bora s vodikom (npr. natrij-bor-hidrid;  $\text{NaBH}_4$ ; postupak Nibodur). Pri tom se dobiju legure nikla s 5–8% fosfora, odnosno bora. Prevlake se izlučuju sporo ( $< 25 \mu\text{m}/\text{h}$ ), ali su vrlo ravnomerne

i debljina im se može regulirati. Održavanje kupelji za takvo kemijsko niklanje prilično je komplikirano. Kemijski izlučen nikal tvrdi je od nikla izlučenog galvanski.

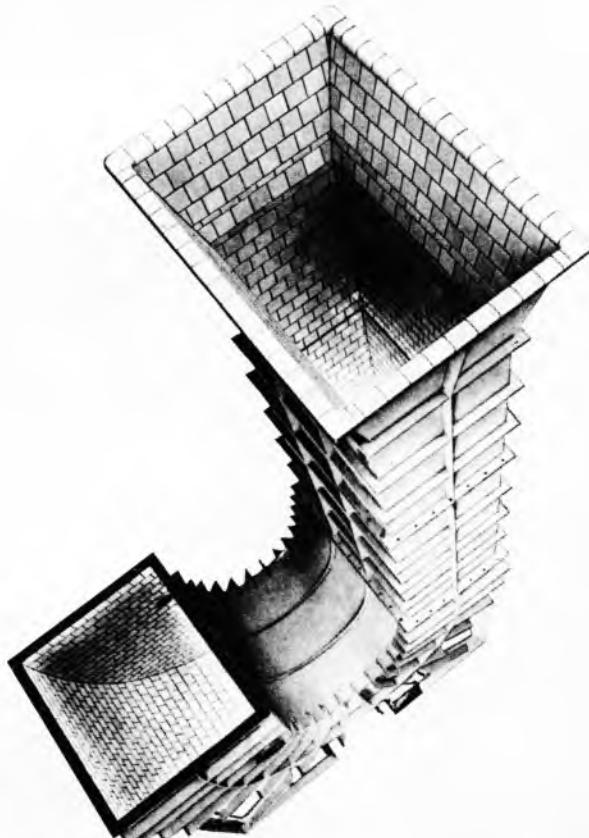
Galvanskim postupkom ili katalitičkom redukcijom mogu se dobiti i disperzijske prevlake, tj. metalni slojevi u kojima su dispergirane nemetalne čestice. U elektrolitu te su čestice suspendirane miješanjem. Metalnu bazu najčešće čini nikal, a u njemu su dispergirani oksidi (npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), karbidi (npr.  $\text{SiC}$ ), grafit itd. Disperzijskim prevlakama postiže se veća tvrdoća i otpornost na habanje, niži koeficijent trenja, vatrootpornost ili antikorozivnost u specifičnim uvjetima.

**Nanošenje nemetalnih anorganskih prevlaka.** Nemetalne anorganske prevlake nanose se mehanički i kemijski.

Najvažniji postupak mehaničkog nanošenja jest emajliranje, tj. stvaranje sloja alkalnog borosilikatnog stakla na metalnoj površini (v. *Emajliranje*, TE 5, str. 308). Najčešće se emajlira ugljični čelik i sivi lijev, a u posljednje vrijeme i aluminij. Ima različitim emajlom, ali im je zajedničko svojstvo znatna korozionska otpornost, osim prema fluorovodičnoj kiselini i prema vrućim otopinama jakih lužina. Emajli su vrlo krti i osjetljivi na nagle temperaturne promjene. Pri mehaničkim i termičkim naprezanjima nastaju pukotine koje omogućuju koroziju ispod prevlake. Emajl se nanosi na metal u obliku kaše uranjanjem, prelijevanjem i prskanjem, ili u obliku praha (pudera) napravljivanjem. U posljednje vrijeme primjenjuju se i elektrostatski i elektroforetski postupci. Emajl se peče da bi se stalio i stvorio kompaktnu prevlaku koja prianja na metal. Oprema za emajliranje je skupa.

Nemetalne anorganske prevlake (npr. oksidi) mogu se nositi i prskanjem u rastaljenom stanju (v. *Metalizacija prskanjem* u ovom članku).

Mehanički se na metal često nanose slojevi cementa ili betona. Debeli su  $5\text{--}30 \text{ mm}$ , a dobivaju se premazivanjem lopaticom, prskanjem ili prelijevanjem cementne (betonske) kaše. Metali se mogu i oblagati kiselostalnim ili vatrostalnim keramičkim pločicama ili opekama, pri čemu kao veziva služe specijalni malteri, a fuge se popunjavaju kitovima (sl. 24).



Sl. 24. Element opreme za kemijsku industriju obložen kiselostalnim keramičkim pločicama

Primjenjuju se i naliči na temelju silikatnih veziva. Ta veziva (npr. vodeno staklo, etilsilikat) otopljeni su u vodi ili alkoholu i nakon sušenja stvaraju sloj silikatnih polimera. Najvažniji su cink-silikatni naliči s cinkovim prahom kao pigmentom. U strukturu polimera ulaze tada i ioni  $Zn^{2+}$  i ioni osnovnog metalu, koji prije toga mora biti obrađen mlazom. Tako dobiveni slojevi dobro prianjanju.

Ličenjem se na čelik nanosi i vapneno mlijeko radi zaštite od slabo kiselih medija (npr. nekih vrsta talata). Antikorozivna zaštita čelika postiže se i nanošenjem sumpora. U tu svrhu služi sumporni prah, eventualno u smjesi s kremenim ili koksnim prahom, a prevlačenje se izvodi nataljivanjem. Za vatrostalne svrhe metal se oblaže i grafitnim opekama.

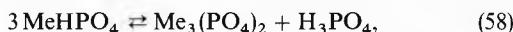
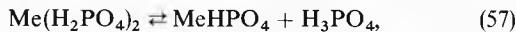
Pri kemijskom nanošenju nemetalnih anorganskih prevlaka osnovni metal obično sudjeluje u stvaranju prevlaka, čime se osigurava dobro prianjanje. Prevlaka ima, bar djelomično, karakter koroziskog produkta. Mnogo su rjeđe nemetalne anorganske prevlakte koje nastaju isključivo kemijskom reakcijom tvari iz okoline obradivog metala. Tako se, npr., neki vatrostalni i tvrdi oksidi (npr.  $ZrO_2$ ) nanose kemijski iz parne faze (v. *Metalizacija iz parne faze* u ovom članku). Prevlačenje tankim slojem olovo-sulfida provodi se također bez sudjelovanja metala podloge kemijskim izlučivanjem iz topnih otopina olovo-acetata i natrij-tiosulfata. Takve prevlakte često slabo prianjuju. Kemijskim procesima u kojima sudjeluje metal podloge dobivaju se različite oksidne, fosfatne, kromatne i druge prevlakte.

*Oksidne prevlakte* dobivene kemijski proizvode se najčešće na čeliku, aluminiju, bakru i bakrenim legurama. Stvaranje oksidnih prevlaka na čeliku naziva se bruniranjem. Pri tom se obično dobivaju crne prevlakte (pretežno  $Fe_3O_4$ ) velike tvrdoće i male debljine (do 2  $\mu\text{m}$ ). Te su prevlakte krte i porozne. Najčešće se čelik brunira u vreloj otopini  $NaOH$  (na  $\sim 140^\circ\text{C}$ ) koja sadrži neki oksidans (npr.  $NaNO_2$ ). Brunira se i u talinama oksidansa, u vrućim plinovima itd. Sloj je električki vodljiv i plemenitiji od čelične podloge, pa pore treba popuniti da ne bi nastali opasni koroziski članci. To se redovno provodi impregniranjem pora strojnim uljem. Aluminij se oksidira kemijski ili elektrolitički. Kemijska oksidacija izvodi se često modificiranim Bauer-Vogelovim postupkom (MBV-postupak) u toploj otopini natrij-karbonata pomoću natrij-kromata. Dobivaju se tanki sivi slojevi kojima se pore mogu popuniti parafinom ili vodenim stakлом, a često služe kao podloga za naliče (v. *Aluminijum*, TE 1, str. 241). Aluminij se kemijski oksidira i obradom u vreloj vodi ili izlaganjem vodenoj pari. Pri tom nastaje  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  (bemitiranje), pa se postupak naziva bemitiranjem. Elektrolitičkom oksidacijom aluminija i njegovih legura (anodizacijom, eloksiiranjem) stvara se  $Al_2O_3$  anodnom obradom u kiseloj otopini (v. *Aluminijum*, TE 1, str. 241). Prevlake su obično debele 10–25  $\mu\text{m}$ , tvrde su, krte i ravnomjerne. Oprema za anodizaciju vrlo je srodnja galvanotehničkoj opremi. Oksidne prevlakte na bakru i njegovim legurama dobivaju se redovno uranjanjem u oksidativne otopine, a najčešće imaju dekorativni karakter. Vrlo tanke oksidne prevlakte nastaju i pri pasiviranju metala (npr. čelika u koncentriranoj dušičnoj kiselinici).

*Fosfatne prevlakte* najčešće se izlučuju na čeliku, i to iz otopina cinkovih ili manganovih dihidrogenfosfata u prisutnosti fosforne kiseline,  $H_3PO_4$ . Prvi korak procesa jest otapanje željeza u  $H_3PO_4$ :



Taj proces troši  $H_3PO_4$ , čime se ravnoteža reakcija



gdje je Me atom cinka, mangana ili željeza, pomiče udesno, tj. u smjeru fosfatiranja izlučivanjem netopljivih hidrogenfosfata i normalnih fosfata. Oksidansi (npr. nitrati i klorati) ubrzavaju fosfatiranje i omogućuju njegovo provođenje na nižoj temperaturi jer oksidacijom vodika stimuliraju proces (56). Fosfatiranjem se dobiju sive, neugledne prevlakte debljine 0,5–15  $\mu\text{m}$ . Te su prevlakte kristalinične, krte i slabo porozne, ali su električni izolatori i vrlo dobro prianjuju. Sasvim tanke fosfatne prevlakte

služe kao podloga za naliče, koji tada mnogo duže traju jer čvrše prianjuju, a izolacijsko djelovanje fosfata spriječava koroziju na porama i pukotinama naličia. Deblje fosfatne prevlakte služe za antikorozivnu zaštitu. Pore im se redovno impregniraju strojnim uljem ili se kromatiraju (npr. u otopini kalij-dikromata,  $K_2Cr_2O_7$ ). Deblje prevlakte služe i za olakšavanje hladne obrade čelika deformiranjem, za smanjivanje trošenja trenjem i sprečavanje zajedanja te za električnu izolaciju. Po nazivima komercijalnih preparata fosfatiranje se često zove parkerizacija ili bonderizacija. Fosfatira se uranjanjem ili prskanjem (sl. 25). Tanki slojevi željezo-fosfata, pogodni za ličenje, nastaju i pri dekapiranju čelika u otopini  $H_3PO_4$  u vodi ili trikloretilenu, te pri obradi u otopini natrij-dihidrogenfosfata,  $NaH_2PO_4$  ( $pH = 4-6$ ). Specijalni preparati služe za fosfatiranje cinka, bakra, bakrenih legura, aluminija i magnezijevih legura.



Sl. 25. Uredaj za fosfatiranje prskanjem

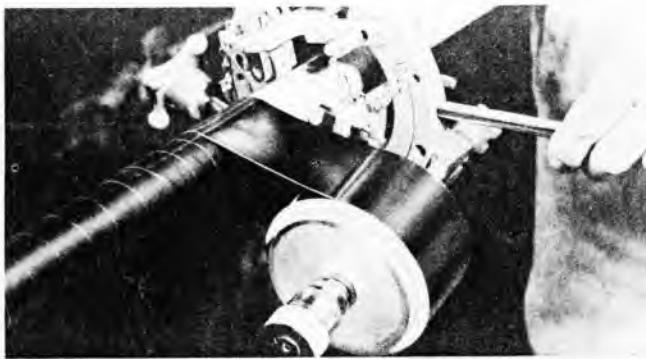
*Kromatne prevlakte* nanose se najčešće na prevlakte cinka i kadmija te na aluminij i na magnezijeve legure. Sve one sadrže kromat-ion,  $CrO_4^{2-}$ , koji ima pasivirajuće djelovanje, a dobivaju se uranjanjem u otopine kojima je uz spoj šestovalentnog kroma (npr.  $CrO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ) dodana neka kiselina radi aktivacije obradivog metala. Postupak je brz i jeftin, a pruža zaštitu u prvom redu od atmosferske korozije. Slojevi su neotporni prema abraziji. Otopine za kromatiranje cinka i kadmija sadrže često sumporu i dušičnu kiselinu, a otopine za kromatiranje aluminija i magnezija sadrže sumporu kiselinu i fluorovodik. Kromatiranjem cinka, kadmija i aluminija nastaju tanki slojevi (0,1–1  $\mu\text{m}$ ). Najtanji slojevi su bez boje, a deblji su žućkasti, irizirajući, zeleni ili smeđi. Bezbojno kromatiranje naziva se i pasiviranjem ili posjajivanjem. Najbolju zaštitu protiv atmosferske korozije pružaju zeleni i smeđi slojevi. Prevlake se sastoje od hidroksida i kromata kroma i obradivog metala. Magnezijeve legure kromatiraju se kemijski (slojevi do 5  $\mu\text{m}$  debljine) i elektrolitički (anodno; slojevi do 20  $\mu\text{m}$  debljine). Za elektrolitičko kromatiranje (i za anodizaciju aluminija) može poslužiti i izmjenična struja, pri čemu je aktivno samo anodno razdoblje obrade. Struju može proizvesti i galvanski članak između magnezijevih legura i čelične posude. Kromatni slojevi na magnezijevim legurama često sadrže i magnezij-fluorid,  $MgF_2$ . Kromatne prevlakte vrlo dobro prianjuju na metal i odlična su podloga za naliče.

*Zeleno patiniranje bakra i njegovih legura* također je postupak nanošenja nemetalne anorganske prevlakte kemijskim putem, pri čemu nastaju bazični bakreni sulfati, kloridi, karbonati ili acetati. Sulfidnim patiniranjem bakra nastaju smeđi, sivi ili crni slojevi, koji sadrže bakar(II)-sulfid,  $CuS$ , i bakar(I)-sulfid,  $Cu_2S$ . Bakar se patinira pomoću različitih otopina uranjanjem (obično višestrukim) ili premazivanjem. Tehnički su važni i sljedeći postupci: nitriranje čelika (stvaranje nitrida kemijskom termičkom obradom), fluoridiranje magnezijevih legura (stvaranje  $MgF_2$ ), silikatiranje aluminija i magnezijevih legura (stvaranje silikata tih metala), kloridiranje srebra (stvaranje  $AgCl$ ) itd.

**Nanošenje organskih prevlaka** obuhvaća gumiranje, bitumenizaciju, nanošenje poliplasta (plastičnih masa), ličenje (bojenje i lakiranje), te nanošenje sredstava za konzerviranje.

**Gumiranje** metala jest nanošenje prirodne ili sintetske gume u obliku folija ili ploča koje se gumenim lijepkom nalijepe na mlazom očišćeni metal, a zatim se vulkaniziraju (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 742). Pri vulkanizaciji, koja se provodi na 100–140 °C vodom, vodenom parom ili zrakom, znatno se poboljšavaju zaštitna svojstva gume umrežavanjem molekula. Dođavanje ubrzivača i aktivatora sintetskoj gumi omoguće vulkanizaciju na sobnoj temperaturi. Nanositi se može meka guma i ebonit (tvrdna guma). Često se na sloj ebonita stavlja sloj meke gume. Za prevlačenje primjenjuje se obično guma na bazi modificiranog prirodnog kaučuka (ciklo-kaučuk, klorkaučuk) ili na bazi sintetskih kaučuka kao što su butilni, polikloroprenski (neopren), alkilpolisulfidni (tikol) i silikonski kaučuk. Prevlake gume debele su 2 mm i više, a otporne su prema udaru i habanju. Stabilne su u lužinama i neoksidativnim kiselinama. Njihova gornja temperatura granica upotrebljivosti iznosi 70–160 °C. Koncentrirane oksidativne kiseline (npr. dušična) i ultraljubičasto svjetlo, pogotovo na povišenoj temperaturi, uzrokuju starenje gume, pri čemu ona postaje vrlo krta. Ebonit je kemijski otporniji od meke gume, ali je osjetljiv prema temperaturnim promjenama i brže se haba. Sintetska guma može biti otporna i prema uljima i benzину.

**Bitumenizacija** je prevlačenje metala slojevima bituminoznih tvari kao što su naftni bitumen i katran kamenog ugljena. (v. *Bitumen*, TE 2, str. 40, i *Katran*, TE 6, str. 733). Prevlake redovno sadrže i praškasta punila koja mogu biti kiselostalna (npr. kremen, granit) i lužnatostalna (npr. vapnenac). Bituminozne prevlake primjenjuju se za zaštitu metala u tlu, vodi i vodenim otopinama. Najčešće se bitumeniziraju cijevi. Prevlake se dobivaju lijevanjem sirovine u rastaljenom stanju (na 200 °C) na metalnu podlogu uz četkanje. Unutrašnjost cijevi bitumenizira se rotacijskim postupkom, tj. cijev se pri lijevanju bitumena vrti oko svoje osi, čime se postiže ravnomjerno zalijevanje. Debljine prevlaka variraju od 0,5–10 mm. Deblje se prevlake armiraju. Armirati se može jutenim ili pamučnim platnom, vunenim putom ili sintetskom tkaninom, ali se najkvalitetnije prevlake dobiju armiranjem staklenim ili azbestnim tkanjem. Za omatanje cijevi sve se više primjenjuju bitumenske bandaže, tj. tvornički proizvedene trake od bitumena armiranog staklenim tkanjem ili folijom plastične mase. Te se bandaže namataju na cijevi, i to obično pomoću mehaničkih naprava (sl. 26) uz eventualno predgrijavanje. Bituminozne prevlake mogu biti otporne do 120 °C. One su često krte na niskim, a ljepljive na visokim temperaturama.



Sl. 26. Omatanje cijevi bitumenskim bandažama

**Nanošenje plastičnih masa** na metale provodi se najčešće oblaganjem, omatanjem, kaširanjem, vrućim prskanjem, fluidizacijom i elektrostatskim naprašivanjem. Za nanošenje služe redovno plastične mase koje sadrže punila i pigmente (v. *Plastične mase i umjetne smole*). Prevlake su debele 0,1–5 mm. Za oblaganje služe plastične folije, listovi ili ploče koje se lijepe na metal. Obično se metali oblažu termoplastima (npr. polivinilklorid), pri čemu se dijelovi obloge spajaju zavarivanjem pomoću meke žice od iste plastične mase uz zagrijavanje toplim

zrakom. Oblaze se najčešće unutrašnjost posuda, i to za kiselostalne svrhe. Kaširanje je nanošenje plastičnih folija na limove i folije pomoću valjaka. Prianjanje se postiže primjenom ljepila ili vrućom obradom. Cijevi se često omataju plastičnim trakama, koje mogu biti samoljepljive ili se nanose u topлом stanju, odnosno pomoću ljepila. Za kaširanje i omatanje najčešće se primjenjuju polivinilklorid i polietilen.

**Vruće prskanje** je postupak analogan metalizaciji prskanjem. Plastična masa se privodi pištolju za vruće prskanje u obliku praha, a zagrijava se plamenom acetilena i zraka. Kapljice plastične mase raspršuju se komprimiranim zrakom. Prije vrućeg prskanja metal se predobrađuje mlazom i predgrijava istim pištoljem uz zatvoren dovod plastične mase. Vrućim prskanjem obrađuju se najčešće posude i limovi. Pri obradi malih predmeta znatni su gubici prskanjem u okolini. Prevlake su debele 0,3–1,2 mm. Deblje prevlake dobiju se nanošenjem više slojeva. Vrućim prskanjem nanose se polietilen, polifluoretleni, polipropilen, poliamidi, poliakrilati, polutvrđi epoksiđi itd.

**Fluidizacija** (vrtložno sinteriranje) je prevlačenje predgrijanog metala u smjesi zraka i praškaste plastične mase. To se provodi u posudi s dvostrukim dnom. Kroz otvor na donjem dnu dovodi se komprimirani zrak. Gornje dno je porozno (od pusta, keramike ili sinter-metala), pa se zrak, prolazeći kroz njega, fino raspodjeljuje i uživljava praškastu plastičnu masu stvarajući smjesu fluidnog karaktera. Pri uranjanju vrućeg predmeta u tu smjesu rastali se plastična masa uz predmet, pa nastaje prevlaka. Postupak je osobito pogodan za male profilirane artefakte. Pri fluidizaciji gubi se vrlo malo praha plastične mase. Deblje prevlake dobiju se ako se predmeti predgrijaju na višu temperaturu ili duže drže u fluidu. Tankostjene predmete treba i naknadno grijati kako bi se čestice plastične mase što kompaktnije sinterirale. Za fluidizaciju primjenjuju se iste plastične mase kao za vruće prskanje.

**Elektrostatsko naprašivanje** (EPS-postupak, od engl. Electrostatic Powder Spraying, tj. elektrostatsko prskanje praha) provodi se u uređajima u kojima se prah plastične mase nabija u električnom polju pod visokim naponom (5–60 kV) negativno ili pozitivno s obzirom na predmet koji je preko transporteru uzemljen i spojen sa suprotnim polom izvora visokog napona (v. *Elektrostatičke operacije*, TE 5, str. 46). Nabijeni prah taloži se na predmetima, a prevlaka nastaje naknadnim grijanjem. Pri tom se termoplasti stale (npr. poliamidi), a duroplasti se stale i kemijski otvrdnu (npr. epoksidne smole). Prah koji nije iskorišten pri prskanju rekuperira se pneumatski. Udubljeni dijelovi predmeta ne mogu se elektrostatski prevlačiti (Faradayevi kavez).

**Ličenje** metala detaljno je obrađeno u drugim člancima (v. *Lakovi i boje*; *Elektrostatičke operacije*, TE 5, str. 46; *Elektrokinetičke operacije*, TE 4, str. 400; *Brod, gradnja*, TE 2, str. 392; *Aluminijum*, TE 1, str. 240; *Cink*, TE 2, str. 662; *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 98). Boje i lakovi sastoje se od organskih veziva (umjetna smola, sušivo ulje, bitumen, kaučuk, celulozni nitrat) koja stvaraju prevlaku, od praškastih većinom anorganskih pigmenata i punila, i od razrjeđivača. Kao naliči mogu se upotrebljavati i lateksi, organosoli i plastisoli, tj. fine disperzije umjetnih smola u vodi, u organskim otapalima, odnosno u omešivaču. Liči se pomoću četaka, lopatica ili valjaka, uranjanjem, prelijevanjem, prskanjem komprimiranim zrakom ili hidrauličkim tlakom (tzv. bezračno, engl. airless, visokotlačno prskanje), toplim i elektrostatskim prskanjem te elektroforezom (za ličenje iz vodenih disperzija). Antikorozivno ličenje izvodi se višeslojno (temeljni naliči s antikorozivnim ili inertnim pigmentima kao što su Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, cinkov prah, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, te pokrivni naliči sa što nepropusnjijim vezivom). Naliči se suše isparivanjem razrjeđivača ili otapala, te kemijskim procesima (oksidacijom, polikondenzacijom, poliadičijom). Suši se na zraku ili u sušarama uz grijanje toplim zrakom, infracrvenim zrakama ili induksijski. Radi trajne zaštite naličje treba održavati reparativnim ličenjem. Tada naliči štiti 5–10 godina, pa i više. Najsloženija je obnova dotrajalog naličja jer se on prije toga mora ukloniti. To se izvodi brušenjem, obradom mlazom, smještom organskih otapala, otopinom natrij-hidroksida ili spaljivanjem. U razvoju naliča teži se sniženju sadržaja zapaljivih,

eksplozivnih i otrovnih razređivača ili njihovoj zamjeni povoljnijim tvarima (npr. vodom).

*Sredstva za konzerviranje* služe za privremenu zaštitu metala, tj. za međuoperacijsku, skladišnu, transportnu i izvanpogonsku zaštitu. Rok zaštite je od 2 mjeseca do 2 godine. Često se primjenjuju rafinirana maziva ulja koja sadrže antikorozivne (inhibitorske), vodooodbojne i stabilizatorske (antioksidativne) dodatke. Za trajniju zaštitu služe masti za podmazivanje (smjese mazivih ulja i sapuna) ili voskovi. I te tvari sadrže spomenute dodatke. Zaštitna ulja nanose se premazivanjem ili uranjanjem metala. Masti i voskovi obično se nanose u rastaljenom stanju na hladan metal. Primjenjuju se i zaštitni fluidi, tj. otopine zaštitnih ulja, masti ili voskova u benzинu. Tim fluidima često se dodaje bitumen ili lanolin (vunena mast). Uz fluide danas se upotrebljavaju i vodene emulzije zaštitnih ulja i masti. Fluidi i emulzije mogu se nanositi prskanjem komprimiranim zrakom. Posebnu grupu sredstava za konzerviranje čine lakovi za privremenu zaštitu. Najčešće se upotrebljavaju lakovi na bazi bitumena, modificirane celuloze i vinilnih kopolimera. Privremena zaštita nekim termoplastičnim masama (npr. etilceluloza, celulozni acetobutirat, vinilni kopolimeri) može se izvesti uranjanjem hladnog metala u talinu. Takvim masama često se dodaje zaštitno ulje da bi se poboljšala kvaliteta zaštite. Prevlake za privremenu zaštitu debele su 0,1–2,5 mm. Prije upotrebe metalnog artikla treba obično ukloniti sredstva za konzerviranje (dekonzerviranje). Ulja i masti katkad ne treba skidati jer ne ometaju primjenu artikla, pa čak mogu poslužiti kao maziva u prvom razdoblju eksploracije. Često je dovoljno obrisati višak ulja i masti tkaninom. Prevlake na bazi zaštitnih fluida i emulzija najčešće se otapaju benzинom. Lakovi za privremenu zaštitu mogu se također otopiti jestinom otapalom (benzinom ili špiritem) ili se mogu oljuštitи. Ljuštenjem se skidaju i prevlake na bazi termoplasta, nanijeti iz taline.

### Ostale metode zaštite

**Smanjenje agresivnosti okoline.** Agresivnost okoline prema metalima može se smanjiti uklanjanjem agresivne komponente iz nje, dodavanjem antikorozivne komponente (inhibicijom) i zamjenom okoline. Te se metode mogu primijeniti na plinovite i na tekuće medije.

Agresivnost zraka prema metalima izvan eksploracije, a katkad i u eksploraciji, može se smanjiti slabo propusnim ili nepropusnim omotom ili kućištem. Tada je metalni predmet u kontaktu s malim volumenom zraka koji sadrži ograničenu količinu agresivnih tvari (vodenе pare, kisika, sumpornih oksida). Neznatnom početnom korozijom agresivne tvari se troše, pa se agresivnost atmosfere u omotu ili kućištu smanjuje. Ta se metoda primjenjuje pri ambalažiranju metalne robe i pri konstruiranju kućišta mnogih instrumenata.

Zaštitni omoti razlikuju se od prevlaka time što ne moraju biti u kontaktu s metalnom površinom koju zaštićuju (v. Ambalaža, TE 1, str. 251). Primjenjuju se navošteni, parafinirani i bitumenizirani papiri, folije od celofana, polietilena, polivinilklorida, aluminija itd., te kaširane folije (polietilen s papirom, s polipropilenom ili s aluminijem i sl.). Omoti se spajaju lijepljenjem. Termoplastične folije mogu se zavarivati.

Posebna vrsta zaštite omatanjem jest *kokonizacija* (franc. cocon, čahura dudova svilca) kojom se konzerviraju strojevi i oružje. Predmeti se stavljuju na drvenu ploču obloženu limom, a izbočeni dijelovi oblože se materijalom za jastučenje. Tada se oko predmeta izradi mreža od ljepljive trake na koju se višeslojno prska otopina pigmentiranog vinilnog kopolimera u lakohlapljivom otapalu.

Za antikorozivnu zaštitu elektrotehničkih i drugih preciznih uređaja služi *hermetična* transportna ambalaža, tj. zaledljene ili zavarene metalne posude. Kućišta instrumenata moraju biti temeljito zabrtvljena, a katkad se izvode i hermetično.

Zaštita od korozije u zraku i u drugim plinovima na niskoj temperaturi provodi se i sušenjem (odvlaživanjem, dehumidifikacijom). Plinovi se suše pomoću hidroskopnih tvari (desikansa) te hlađenjem i kompresijom, pri čemu se vlaga kondenzira (ili smrzne). Najvažniji je desikans silikagel (v. Adsorpcija, TE 1, str. 5), koji može primiti do 35% vlage s obzirom na svoju

masu u suhom stanju. Desikansi se stavljuju u zaštitne omote i kokone, te u šuplje konstrukcije u procesnoj industriji i energetici pri suhoj konzervaciji. Za sušenje omota i uredaja s velikim volumenom umjesto statičke primjenjuje se dinamička dehumidifikacija, tj. zrak se suši cirkulacijom kroz sloj desikansa. Prilikom proizvodnje tehnički plinovi također se suše različitim postupcima (npr. ispiranjem koncentriranom sumpornom kiselinom).

Uzmesto sušenjem može se agresivnost vlažnih plinova smanjiti *grijanjem*, jer se pri tom snizuje relativna vlažnost ( $\phi$ ):

$$\phi = \frac{p_{H_2O}}{(p_{H_2O})_s} \cdot 100, \quad (59)$$

gdje je  $p_{H_2O}$  parcijalni tlak vodene pare u plinu, a  $(p_{H_2O})_s$  tlak zasićenja vodenom parom, tj. napetost para vode koja raste s temperaturom. Stoga se u skladištima nastoji održavati temperatura viša za  $\sim 10^{\circ}\text{C}$  od vanjske. U većini slučajeva atmosferska korozija prestaje pri  $\phi < 50\%$  (kritična relativna vlažnost). Prema iznjetedom uredaji za klimatizaciju mogu poslužiti za antikorozivnu zaštitu.

Sniženjem tlaka plina smanjuje se parcijalni tlak njegovih agresivnih komponenata (npr. kisika), a time i njegova agresivnost. Tako se, npr., žarna nit žarulje štiti visokim vakuumom. Hermetična izvedba ambalaže ili kućišta također omogućuje evakuiranje. U metalurgiji se primjenjuju vakumske peći.

Plinovima se agresivnost može smanjiti filtracijom, pri čemu se uklanja prašina i raspršene kapi. U pogonima u kojima se razvijaju agresivni plinovi i pare korozija se može znatno usporiti ventilacijom.

Za antikorozivnu zaštitu u plinovima služe i *inhibitori* u parnoj fazi, tzv. VPI (od engl. Vapour Phase Inhibitor). To su hlapljive čvrste organske tvari (npr. dicikloheksilaminnitrit) čijim se parama zasićuje atmosfera ili drugi plin. Stavljuju se u zaštitne omote u praškastom obliku ili se upotrebljava papir impregniran alkoholnom otopinom tih tvari. Njihova se para otapa u filmu vlage, odnosno u kondenzatu eventualno nastalom na metalu. Time se film vlage, odnosno kondenzat inhibira. Inhibitori u parnoj fazi slabo štite obojene metale, a koroziju olova, kositra, cinka, kadmija i srebra čak ubrzavaju, pa se dijelovi građeni od tih metala unutar omota moraju štititi lakom za privremenu zaštitu. Ti inhibitori služe i za zaštitu od kroviznog djelovanja plinovitih goriva.

U metalurgiji se pri zagrijavanju često primjenjuje *zaštitna atmosfera* koja spričava oksidaciju metala, te eventualno razuglijenje ili nauglijenje čelika. Zaštitna atmosfera dobiva se, npr., termičkom disocijacijom amonijaka (nastaje smjesa  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$ ) ili generatorskim procesom (smjesa  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$ ). Može se primijeniti i dušik, vodik, argon i helij. Visokokvalitetno elektrolučno zavarivanje provodi se također u zaštitnoj atmosferi argona ili helija. Žarulje se radi povišenja trajnosti žarne niti puno prije evakuiranja argonom ili smjesom argona i dušika. Uzmesto u plinovima metali se žare i u inertnim talinama (npr. u talinama olova, kloridnih, nitratnih ili hidroksidnih smjesa ili stakla).

Agresivnost kiselih tekućih medija može se smanjiti *neutralizacijom* pomoću  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  ili  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Optimalna pH-vrijednost za čelik iznosi 9–11, pa se u mnogim cirkulacijskim sustavima za grijanje i hlađenje vodom i vodenim otopinama (npr.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , glikola) podržava pH-vrijednost u tom području dodavanjem  $\text{NaOH}$  ili  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Obradom pojne vode osigurava se slaba bazičnost medija i u kotlovskim postrojenjima. Važna je i neutralizacija kiselih otpadnih voda. Pri preradbi nafta također se provodi neutralizacija pomoću natrij-hidroksida ili plinovitog amonijaka.

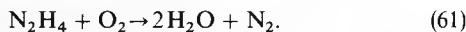
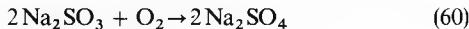
Uklanjanje stranih iona iz vode, tj. deionizacija pomoću ionskih izmjjenjivača, također se može smatrati zaštitnom mjerom, a služi u prvom redu za pripremu pojne vode kotlova.

U tehničkoj vodi najčešća agresivna komponenta jest otopljeni kisik. On se uklanja fizikalno (degazacija, deaeracija) ili kemijski (deaktivacija).

*Deaeracija* se osniva na smanjenju topljivosti plina u tekućini pri zagrijavanju i pri smanjenju parcijalnog tlaka tog plina

iznad tekućine. Parcijalni tlak smanjuje se evakuiranjem, odnosno propuhivanjem tekućine drugim plinom ili parom. Za tretiranje pojne vode kotlova najčešće se primjenjuju termički deaeratori koji se zagrijavaju vodenom parom. Da bi kisik što brže izašao iz vode, treba joj povećati površinu. U kasadnjem deaeratoru to se postiže plitkim tavama preko kojih se voda preljeva slobodnim padom, a para struji kroz vodu u suprotnom smjeru i odnosi kisik. Postoje i parni deaeratori s prskalicama kojima se voda fino raspršuje kako bi joj se povećala površina. Na sobnoj temperaturi deaeracija se izvodi visokim vakuumom ili strujom neagresivnog plina (dušik, vodik). Taj se plin regenerira uklanjanjem kisika izgaranjem.

*Deaktivacija* se provodi obradom vode reducentsima koji vežu kisik (željezna strugotina, natrij-sulfit, hidrazin). Filtracijom kroz željeznu strugotinu troši se kisik rđanjem te strugotine, a natrij-sulfit i hidrazin vežu kisik prema reakcijama:



Željezna strugotina sporo djeluje i onečišćuje vodu suspendiranim rđom koju treba ukloniti filtracijom. Natrij-sulfit povisuje trajnu tvrdoću vode. Stoga je najpovoljniji hidrazin koji stvara hlapljive produkte, a i sam je hlapljiv. Deaktivacija se često provodi poslije deaeracije radi potpunog uklanjanja kisika. Mokro konzerviranje kotlova obično se provodi uz deaktivaciju.

U tekuće medije često se dodaju *inhibitori* korozije, tj. tvari koje znatno koče koroziju, djelujući već pri niskim koncentracijama. Inhibitori djeluju selektivno, tj. djelotvorni su samo za određene parove metal—medij. Oni mogu biti anodni, katodni i adsorpcijski. Anodni i katodni inhibitori koče anodni, odnosno katodni proces, a adsorpcijski inhibitori stvaraju na metalu zaštitne filmove. Neki vrlo dobri inhibitori pasiviraju metal pozitivirajući mu potencijal (npr. nitriti i kromati, sl. 13). Uz prenisku koncentraciju takvi inhibitori mogu biti opasni jer male anodne površine pri tom ostaju aktivne, a katodna površina se znatno poveća, pa nastaje točkasta korozija. Katodni inhibitori djeluju često u kiselom mediju povisujući prenapon vodikove depolarizacije (npr. arsen(III)-oksid, antimон(III)-klorid, tiourea). Neki katodni inhibitori talože na katodi zaštitne filmove (hidrokside, karbonate). Kalcij-hidrogenkarbonat,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , djelotvoran je u tvrdoj vodi u tom smislu što daje film kalcij-karbonata,  $\text{CaCO}_3$ , reakcijom s hidroksidnim ionima nastalim kisikovom depolarizacijom na katodi:



Kao adsorpcijski inhibitori djeluju neke tvari koloidnog charaktera (škrob, tanin, želatina, polifosfati). Inhibitori se upotrebljavaju pri kiselinskom nagrizanju, u vodi i vodenim otopinama za grijanje i hlađenje (u otopini natrij-klorida i kalcij-klorida, u alkoholnim rashladnim smjesama), u sredstvima za konzerviranje, pri rafinaciji nafte, u sredstvima za hlađenje pri strojnoj obradi itd. Stupanj djelovanja inhibitora definiran je izrazom:

$$\eta_{inh} = \frac{v_{kor} - v'_{kor}}{v_{kor}} \cdot 100, \quad (63)$$

gdje je  $v_{kor}$  brzina korozije u neinhibiranom mediju, a  $v'_{kor}$  brzina korozije u inhibiranom mediju. U praksi  $\eta_{inh}$  iznosi 80–90%, što znači da inhibitori usporavaju koroziju 5–10 puta. Inhibitori (pasivatori) služe često kao pigmenti u temeljnim naličima.

Antikorozivnu ulogu imaju i neki neinhibitorski aditivi koji se dodaju uljima za loženje i podmazivanje, sredstvima za konzerviranje, trikloretilenu itd. Tako, npr., vodoobojni aditivi suše predmete pri konzerviranju, stabilizatorski aditivi koče stvaranje kiselina oksidacijom ulja na zraku ili hidrolizom trikloretilena, specijalni aditivi sprečavaju stvaranje  $\text{SO}_3$  pri izgaranju ulja za loženje itd.

Antikorozivna zaštita može se provesti i zamjenom tekućeg medija (npr. morske vode slatkom vodom za hlađenje, vodenog medija uljnim medijem za grijanje).

**Električne metode zaštite.** Metal u elektrolitu neće korodirati ako mu se potencijal negativira do ravnotežnog potencijala

anoda korozijskih članaka (sl. 12). Takva katodna polarizacija metala naziva se *katodnom zaštitom*, a može se postići kontaktom s neplemenitijim metalom ili spajanjem s negativnim polom vanjskog izvora struje u zatvorenom strujnom krugu.

Katodna zaštita neplemenitijim metalom koji fungira kao anoda korozijskog članka naziva se protektorskim zaštitom. Anoda se pri tom žrtvuje, tj. ubrzano korodira. Za zaštitu čelika mogu poslužiti anode od čistog cinka, aluminijeva legura s cinkom ili magnezijeva legura s aluminijem i cinkom. Bakar i njegove legure mogu se štititi i anodama od niskougličnog čelika. Za zaštitu aluminija upotrebljavaju se anode od čistog cinka ili magnezijevih legura. Anode za katodnu zaštitu (tabl. 5) nazivaju se i protektorima. Protektorska zaštita zadovoljava u veoma vodljivim sredinama (morska voda, otopine soli, močvarno tlo). U tlu niže vodljivosti treba anode stavljati u ležišta koja se nasipavaju smjesom gline, gipsa, natrij-sulfata i natrij-klorida kako bi se snizio prijelazni otpor prema tlu.

Tablica 5  
NEKA SVOJSTVA ANODNIH MATERIJALA

Materijal	Magnezij	Cink	Aluminij	Željezo
Teorijski potrošak metala u kg/Agod.	3,97	10,69	2,94	9,15
Teorijsko iskorišćenje u Ah/kg	2204	820	2982	960
Gustoća u kg/dm <sup>3</sup>	1,74	7,14	2,74	7,86
Teorijsko iskorišćenje Ah/dm <sup>3</sup>	3836	5849	8170	7549
Razlika potencijala prema čeliku u V	1,0	0,5	varira	0

Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje primjenjuje se u slabije vodljivim sredinama i za vrlo velike konstrukcije. Izvor struje treba imati napon 10–20 V uz mogućnost fine regulacije napona. Anode su od čelika, ferosilicija, aluminija, olova, grafita ili platiniranog titana. Čelične anode brzo se troše, a platinirane i grafite anode izvanredno su trajne. Ležišta za grafite anode u tlu pune se drobljenim koksom.

Najčešće se katodna zaštita primjenjuje na konstrukcijama u morskoj vodi i u tlu. Zaštićuju se brodski trupovi, balastni tankovi brodova (v. *Brod, gradnja*, TE 2, str. 393), temelji mostova, platforme za bušenje, podzemni cjevovodi, kabeli i rezervoari, oprema za dubinsko bušenje, dokovi, lukobrani itd. Za potpunu zaštitu treba potencijal metala negativirati za 0,25...0,45 V. Potrebna gustoća struje ovisi o sredini i o stanju metalne površine. Tako je, npr., za zaštitu golog čelika u mirnoj morskoj vodi potrebno ~140 mA/m<sup>2</sup>, a u tlu prosječne vodljivosti ~20 mA/m<sup>2</sup>. Za zaštitu olijenog brodskog trupa dovoljno je 10–15 mA/m<sup>2</sup>, a za zaštitu bitumeniziranog cjevovoda u tlu 0,01–0,3 mA/m<sup>2</sup>. U posljednje vrijeme širi se primjena katodne zaštite i u procesnoj industriji i energetici (za posude, kondenzatore, hladionike i druge izmjenjivače topline). Redovito se katodno zaštićuje metal prevučen nekom nevodljivom prevlakom (nalič, bitumen, plastična masa, emajl) jer je to ekonomski opravданo.

Metale sklene pasiviranju (titan, nerđajući čelik, aluminij, krom) moguće je i *anodno zaštititi*. To se izvodi pomoću vanjskog izvora struje spajanjem s pozitivnim polom u zatvorenom strujnom krugu, tj. anodnom polarizacijom koja metal pasivira (sl. 13). Za samo pasiviranje potrebna je znatna gustoća struje, ali se pasivno stanje brzo postigne, a nakon toga se ono može održavati vrlo niskom gustoćom struje (obično < 5 mA/m<sup>2</sup>). Kao katoda često služi željezo. Anodna zaštita ne uspijeva u veoma aktivirajućim medijima. Nasuprot tome, u pasivirajućim medijima moguće je anodno zaštiti i ugljični čelik. Anodna zaštita najviše se primjenjuje u kemijskoj industriji.

Posebne metode primjenjuju se u borbi protiv korozijskog djelovanja *lutajućih struja* (sl. 11). Najbolje je konstrukciju (npr. podzemni cjevovod) spojiti s negativnim polom izvora koji uzrokuje lutajuću struju. Ako je to nemoguće, spaja se s konstrukcijom posebna elektroda od starog gvožđa, i to na mjestu gdje najvjerojatnije pozitivna struja izlazi iz metala u

elektrolit (tlo). Ta elektroda (anoda) usmjerava se prema vodiču iz koga je došla lutajuća struja (npr. tramvajska tračnica). Anoda se naravno brzo troši. Treća mogućnost zaštite cjevovoda od lutajućih struja sastoji se u prekidanju strujnog kruga pomoću jedne ili više izolatorskih spojki na cjevovodu. Valja napomenuti da metode borbe protiv lutajućih struja često štetno utječu na sustav katodne zaštite.

**Konstrukcijsko-tehnološke zaštitne mjere.** Mnoge konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozionski proces i produžiti vijek trajanja opreme. Osnovna su pravila u tom smislu: a) za termičke uređaje predviđeni djelotvoran sustav za hlađenje konstrukcijskog materijala; b) što jednostavnije oblikovati konstrukciju kako bi se mogla lako čistiti i kvalitetno zaštititi prevlakama; c) onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina u uređaju tako da tekućine mogu lako otjecati pri eksploataciji i pranju uređaja; d) pri proračunu uzeti u obzir predviđeno smanjenje dimenzija zbog korozije; e) izbjegavati visoke temperature, tlakove, naprezanja i brzine gibanja medija ako to nije funkcionalno potrebno; f) provoditi plansko i preventivno održavanje; g) racionalno kombinirati konstrukcijske materijale (metale i nemetale) i zaštitne metode (npr. bruniranje s uljenjem, fosfatiranje s ličenjem, katodnu zaštitu s bitumenizacijom).

LIT.: U. R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals*. Edward Arnold Ltd., London 1961. — F. L. LaQue, H. R. Copson, *Corrosion resistance of metals and alloys*. Reinhold Publishing Corp., New York 1963. (Prijevod: *Otpornost metala i legura na koroziju*. Naučna knjiga, Beograd 1975). — H. H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control*. John Wiley and Sons, New York 1964. — I. A. Вороб'ев, *Коррозионная стойкость материалов*. Издательство Химия, Москва 1967. — Н. Н. Жук, *Курс коррозии и защиты металлов*. Издательство Металлургия, Москва 1967. — G. Wranglén, *An introduction to corrosion and protection of metals*. Institut för Metallskyd, Stockholm 1972.

I. Esih

**KOSITAR, kalaj** (stannum, Sn), hemijski element s atomskim brojem 50 i relativnom atomskom masom 118,69. Nalazi se u IVB grupi periodnog sistema elemenata između indijuma i antimona. Prirodni kalaj čine deset izotopa:  $\text{Sn}^{112}$  (1,0%);  $\text{Sn}^{114}$  (0,65%);  $\text{Sn}^{115}$  (0,35%);  $\text{Sn}^{116}$  (14,2%);  $\text{Sn}^{117}$  (7,6%);  $\text{Sn}^{118}$  (23,9%);  $\text{Sn}^{119}$  (8,6%);  $\text{Sn}^{120}$  (32,9%);  $\text{Sn}^{122}$  (4,8%) i  $\text{Sn}^{124}$  (6,0%). Elektronska konfiguracija spoljne ljske atoma kalaja jest  $5s^2 5p^2$  (uz popunjene  $4d$  orbitale). Energija njegove ionizacije prema shemi:  $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{5+}$  karakteriše se sledećim vrednostima:  $1,27 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ ,  $2,34 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ ,  $4,88 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ ,  $6,30 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ ,  $1,29 \cdot 10^{-17} \text{ J}$  ( $7,3 \text{ eV}$ ,  $14,6 \text{ eV}$ ,  $30,5 \text{ eV}$ ,  $39,4 \text{ eV}$ ,  $80,7 \text{ eV}$ ). Presek zahvata toplotnih neutrona kalajevog atoma iznosi  $0,6 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$  ( $0,6$  barna).

Kalaj je bio poznat još u preistorijsko doba. Smatra se da on potiče iz Azije (Kine). Najstariji predmeti od bronze (legure kalaja i bakra) nadeni su u iskopinama grada Ura u Mesopotamiji i pripadaju kasnijem bronzanom dobu ( $\sim 3500 \rightarrow \sim 3200$ ). Bronza je iz Azije preko Egipta preneta u Evropu. U preistorijsko (bronzano) doba bronza je služila za izradu oružja, štitova i ukrasnih predmeta. Čisti metalni kalaj imao je tada ograničenu primenu i služio je za izradu ukrasa i posuda. Početak industrijske proizvodnje i primene kalaja datira od druge polovine XIV veka, kada se on masovno upotrebljava za izradu posuda. U XVI veku počinje primena kalaja za izradu belog lima.

Ime kositar dobio je prema reći *kastira*, koja je sanskrtskog porekla.

Prosečni sadržaj kalaja u Zemljinoj kori iznosi  $6 \cdot 10^{-4}\%$ . Kalaj se u prirodi ne javlja u elementarnom stanju. Poznato je 16 minerala kalaja, koji predstavljaju okside, sulfide i silikate kalaja. Za industriju je važan samo kasiterit ( $\text{SnO}_2$ ) i u ograničenom stepenu stamin ( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$ ). Najvažnija nalazišta kalajnih ruda u svetu nalaze se u Maleziji, Burmi, Vijetnamu, Nigeriji, Kongu, Bolivijsi i Indoneziji. U Jugoslaviji su vršene geološke istrage i nađeno je više pojave kalaja od kojih nijedna nema veći industrijski značaj.

Kalaj i njegove mnogobrojne legure veoma su važne u industriji i savremenom životu uopšte. On spada u grupu visokovrednih i deficitarnih metala, pa se zbog toga čine naporci da se on zameni jeftinijim metalima ili drugim materijalima

svuda gde je to moguće. Danas se kalaj najmasovnije troši za proizvodnju belog lima za industriju konzervi i za izradu mnogobrojnih legura na bazi kalaja ili na bazi drugih metala u kojima je kalaj neophodna legirajuća komponenta. Od legura najviše vrede: bronza, legure za lemljenje, legure za ležajeve, tipografske legure itd. Zbog svoje deficitarnosti kalaj se danas, pored preradom primarnih sirovina, dobija u znatnoj meri i iz sekundarnih sirovina — već upotrebljenog belog lima i kalajevih legura.

### ELEMENTARNI KALAJ

Kalaj je metal srebrnastobele boje sa slabo sivkastom nijansom, svetlij je od srebra i cinka. Najtanje folije u propuštenom svetlu mrke su boje. Metal se dobro polira i poseduje visoku refleksionu sposobnost. Površina metala pokrivena je slojem oksida kojemu debljina zavisi od temperature livenja. Male količine primesa (olova, antimona, arsena) smanjuju refleksiju površine kalaja.

Kalaj je polimorfan metal. Ima dve postojane alotropske modifikacije: alfa-kalaj (sivi kalaj) s kubnom rešetkom, tipa almaza, te beta-kalaj, obični beli metal tetragonalne strukture. Postoji verovatno i treća, gama-modifikacija, rombičnog sistema, koju još i danas niz istraživača osporava. Ipak, znatna promena osobina beta-kalaja, naročito temperaturne provodljivosti pri temperaturi od  $+161^\circ\text{C}$  do tačke topljenja, daju osnove za postojanje alotropske gama-modifikacije kalaja. Prelaz beta-modifikacije u alfa-modifikaciju kalaja održava se uz znatno smanjenje gustine (gustina beta-modifikacije jest 7,2984, a alfa-modifikacije  $5,8466 \text{ g cm}^{-3}$ ), što prouzrokuje raspadanje kompaktnog metala u sivi prah. Do te pojave dolazi pri hlađenju metala i najveća je brzina preobražaja iz beta-modifikacije u alfa-modifikaciju pri temperaturi od  $-33^\circ\text{C}$ . Znatno se ubrzava u prisustvu klica alfa-kalaja, pa se jednom započeti preobražaj teško zaustavlja. Zbog toga se ta pojava naziva *kalajna kuga*. Da bi se sprečio prelaz kalaja u sivu modifikaciju, odlivci i polufabrikati metala čuvaju se pri temperaturama višim od  $+10^\circ\text{C}$ . Nepoželjan je i transport kalaja u zimskim mesecima u prevoznim sredstvima bez grejanja. Prah sivog kalaja lako se pretapa pod slojem kolofonijuma uz minimalne gubitke na metalu od  $0,3 \dots 0,5\%$ .

Pri savijanju kalajnih štapića proizvodi se karakterističan zvuk, koji verovatno potiče od obrazovanja kristala blizanaca. Temperatura topljenja kalaja pri atmosferskom pritisku iznosi  $231,9^\circ\text{C}$ . Pri povišenom pritisku temperatura topljenja raste za 0,0022 do 0,0031°C za svaku atmosferu. Tačka ključanja kalaja jest  $2270^\circ\text{C}$ , latentna toplota topljenja  $7,15 \text{ kJ mol}^{-1}$  a toplotna provodljivost pri  $20^\circ\text{C}$  iznosi  $0,65 \text{ J cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Koeficijent linearног širenja polikristalnog belog kalaja jest  $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  ( $20 \dots 100^\circ\text{C}$ ), električna otpornost kalaja (čistoće 99,9885% Sn) iznosi  $11,5 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}$  pri  $20^\circ\text{C}$ , a temperaturni je koeficijent električnog otpora  $0,00440 \text{ K}^{-1}$  ( $0 \dots 100^\circ\text{C}$ ). Sivi kalaj pripada grupi poluprovodnika s visokim zapreminskim otporom. Jedna je od veoma važnih fizičkih osobina kalaja mali površinski napon u rastopljenom stanju, koji omogućuje obrazovanje veoma tankih prevlaka kalaja na drugim metalima, na čemu se i zasniva njegova primena za toplo kalajisanje limova (izrada belog lima, pored galvanske prevlake).

Kalaj je veoma mek i plastičan metal. Njegove osobine zavise od čistoće, stanja termičke obrade i temperature. Za metal standardne čistoće srednje vrednosti najvažnijih mehaničkih osobina kalaja jesu: modul elastičnosti  $40,7 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$ ; granica čvrstoće  $18,6 \dots 20,6 \text{ N/mm}^2$  za liveni i  $16,7 \text{ N/mm}^2$  za žarenji metal; relativno je izduženje livenog metala 45...60%, a žarenog 80...90%. Tvrdoća prema Brinellu iznosi  $48 \dots 51 \text{ N/mm}^2$  za liveni i  $41,2 \dots 44,1 \text{ N/mm}^2$  za žarenji kalaj. Po kovkosti kalaj je iza zlata, srebra i bakra. Kalaj se veoma lako valja u tanke folije (stanirole). Plastičnost kalaja se popovećava do temperature od  $160^\circ\text{C}$  (do prelaska u gama-fazu), a zatim metal postaje veoma krt. Rekristalizacija deformisanog kalaja počinje već pri sobnoj temperaturi. Nečistoće povišavaju temperaturu početka rekristalizacije kalaja.