

KOROZIJSKI PROCESI, VRSTE KOROZIJE IN NJIHOVE ZAŠČITE

Tadeja Kosec Mikić, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V članku je povzeta teorija o korozijskih procesih, upoštevajoč termodinamiko in kinetiko. Seznanimo se z različnimi vrstami korozije ter različnimi zaščitami pred korozijskimi napadi. Korozijo lahko spremljamo na različne načine, ki jih opisujemo s poudarkom na elektrokemijskih metodah.

Corrosion processes of corrosion mechanisms and its prevention

ABSTRACT

In the article we define the corrosion theory based on thermodynamics and kinetics. There are many types of corrosion processes which we get known to as well as different types of corrosion prevention and control. We describe traditional and electrochemical techniques for monitoring and measuring corrosion process.

1 SPLOŠNO O KOROZIJI

Korozija je v določenem okolju proces neželenega napada na kovino ⁽¹⁾. To je pojav, pri kateri kovina postane lokalni člen, ki porablja sam sebe. Partnerska reakcija pri samoraztapljanju je sproščanje vodika, ki je favorizirana v kislem okolju, ter redukcija kisika, ki je favorizirana v bazičnem okolju ⁽²⁾. Večina korozijskih procesov je po naravi elektrokemijska. Poznanje takšnih procesov in njihove kontrole je pomembno zaradi širokega področja uporabe kovin, ki so lahko izpostavljene različnim agresivnim medijem. Pojav korozije tako lahko škoduje avtomobilom, hišnim pripomočkom, stavbam, vodovodnim in centralnim napeljavam, ladjam, naftnim črpališčem in kemijskim tovarnam.

V splošnem je korozija tako zahrbtnen pojav, da jo lahko opazimo šele, ko so spremembe že vidne. Posledice korozije so:

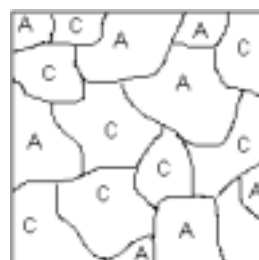
1. škoda pri tehnološkem procesu, strukturnih postavitvah in drugi opremi
2. posledična zaustavitev procesa med popravljanjem škode
3. tveganje zaradi možne poškodbe osebja
4. kontaminacija produkta
5. izguba produkta
6. slabša učinkovitost procesa
7. potrebe po novih postavitvah
8. neželena publiciteta
9. onesnaženje okolja
10. izguba strank

Tako je bila v zadnjih desetletjih velika pozornost usmerjena v razumevanje korozijskih procesov in v razvijanje novih preventivnih metod.

2 OSNOVE KOROZIJE

Večina kovin je v naravi v obliki sulfidov ali oksidov. Iz take oblike jih pretvorimo v kovine z veliko vložene energije. Zato je po zakonih termodinamike vračanje v stanje oksidov in sulfidov spontan proces. Tako je korozija večine materialov neizogiben proces, pri čemer pa je njegova hitrost pogosto majhna. Obstaja nekaj možnosti upočasnitve tovrstnih procesov.

Vsaka korozijska celica nekega materiala je v določenem trenutku sestavljena iz pet komponent: (1) anodne cone, (2) katodne cone, (3) električnega kontakta med obema conama, (4) prevodne raztopine in (5) katodnega reaktanta.

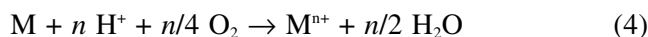
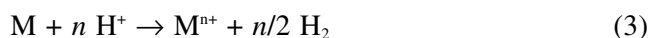
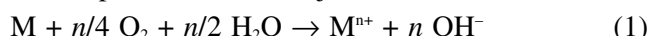


Slika 1: Lokalizirane anodne (A) in katodne cone (C) na površini kovine, prekrte z elektrolitom. To je posnetek trenutnega stanja v dinamičnem procesu: katodne in anodne cone se spreminjajo po obliki, s časom in po poziciji

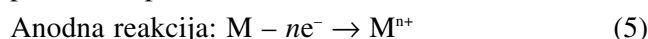
V kovini se lahko zaradi razlik v sestavi tvorijo številne mikrocelice z variacijami zaradi obremenitve materiala, z različnimi naravnimi zaščitnimi plastmi (npr. oksidi) ali drugimi zaščitnimi plastmi, s spremembami v ionski prevodnosti sestavi elektrolita, npr. različno prezračevanje.

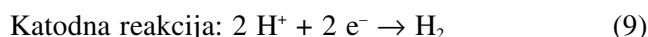
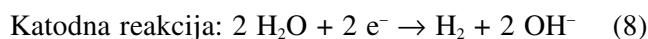
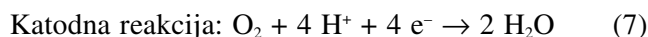
Elektrolit si predstavljamo kot raztopino, v kateri je kovina, in lahko teče po ceveh ali pa se pojavlja kot tanka kondenzirana ali adsorbirana plast na površini. Tu se bomo omejili na vodne raztopine.

Skupni korozijski proces je kemijska reakcija, ki je spontano raztapljanje kovine v različnih okoljih. To lahko opišemo na naslednji način:

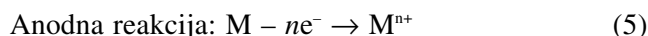


Vsaka reakcija je rezultat anodnega ali katodnega procesa na površini:





Korozijski proces, predstavljen v reakcijah od (1) do (4), je skupna reakcija anodne in katodne:



Ta poenostavitev kaže na nekatera dejstva:

1. Na anodi se kovina odtaplja in prehaja iz oksidacijskega stanja 0 v n^+ ; M^{n+} je lahko preprost ali hidratiziran ion, ali pa bolj kompleksna topna ali netopna oblika.
2. Hitrost anodnega procesa se lahko znatno spremeni, če se M^{n+} tvori v raztopini ali če M^{n+} vstopa še v druge reakcije, kot je hidroliza.
3. En anodni proces (5) lahko spremlja več različnih katodnih reakcij (6)–(9).
4. Katodni proces lahko odloča o naravi korozijskih produktov, lokalno povečanje pH vodi do prekritja kovine z oksidno ali hidroksidno plastjo.
5. Korozijski produkti so lahko raztopljeni ioni (M^{n+}), netopne oborine (M_2O_n) in plini (H_2).
6. Korozijski reaktanti so lahko trdni (M), raztopina ali raztopljeni ioni (H_2O , OH^- , H^+).
7. Katodni proces je odvisen od množine katodnih reaktantov.
8. Katodni proces vpliva na sestavo elektrolita.
9. V teh predpostavkah smo zanemarili možne reakcije med korozijskimi produkti in reakcije med kovino in korozijskimi produkti.

Vse te ugotovitve kažejo na to, da je korozija v splošnem heterogen proces in da moramo, če je to le mogoče, identificirati elektrodne reakcije.

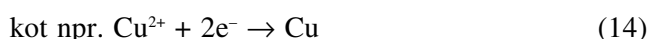
V zgornji razlagi smo kot možne katodne reaktante navedli le O_2 , H_2O , H^+ . V posebnih sistemih pa se seveda lahko odvijajo tudi naslednje možne reakcije:

1. Znižanje oksidacijskega stanja kovinskega iona:



Posebno v raztopinah z veliko vsebnostjo kloridnih ionov, kjer se Cu(I) stabilizira v kloro kompleksu kot CuCl_2^- .

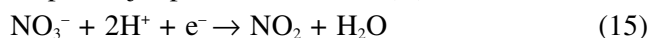
2. Elektrodepozicija kovine:



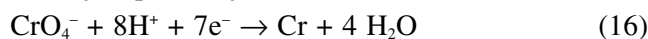
V raztopinah z raztopljenimi bakrovimi ioni lahko pride do elektrodepozicije bakra na površino železne

vodovodne napeljave (npr. pri centralnih napeljavah ali v ogrevalnih telesih za vodo).

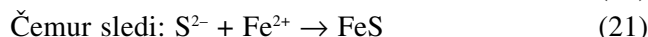
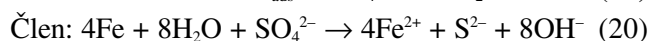
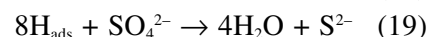
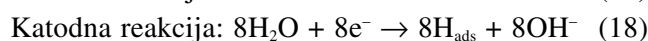
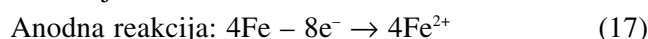
3. Redukcija oksidirajočih kislin in njenih ionov, posebej v primeru dušikove (V) kisline:



Redukcija kromata je eden od načinov zaustavitve korozije s pasivacijo:



4. Če pride do kontaminacije raztopine z mikrobiološkimi organizmi, imamo nov izvir katodnih reaktantov. V posodah, kjer se dalj časa zadržuje voda, lahko pride do rasti bakterij, ki reducirajo sulfate ("desulphovibrio desulphurican"), tako da tvorijo nevarne sulfide.



Korozijski člen lahko izvira iz lokalizirane razlike v sestavi elektrolita, kot npr. pH, raztopljen kisik, kovinski ioni, oksoanioni in razgradni produkti mikrobnih kontaminacij.

Korozijski proces je sestavljen iz številnih korakov. Vsak od teh lahko vpliva na hitrost poteka reakcije pod določenimi pogoji. To vse govori o kompleksni naravi korozijskega procesa.

2.1 Termodinamika

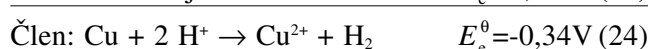
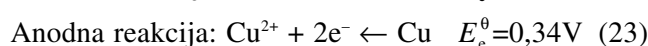
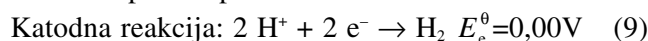
Pogoj, da je korozijska reakcija spontan proces, je, da je Gibsova prosta energija člena negativna $\Delta G_{\text{člen}} < 0$. Te spremembe so povezane z odgovarjajočimi ravnotežnimi potenciali:

$$\Delta G_{\text{člen}} = -nFE_{\text{člen}}^e < 0, \text{ to je} \quad (22)$$

$$E_{\text{člen}}^e > 0 \text{ in } E_e^c - E_e^A > 0$$

Katodna reakcija mora imeti bolj pozitiven ravnotežni potencial od ravnotežnega potenciala anodne reakcije.

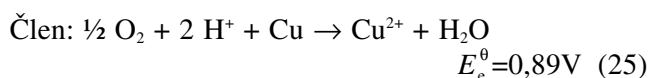
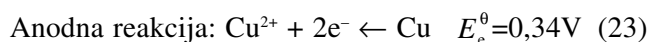
Pod standardnimi pogoji in upoštevajoč standardne elektrodne potenciale ima npr. raztapljanje bakra bolj pozitiven potencial kot reakcija za sporoščanje vodika, kar pomeni, da spontana korozija v neprezračevani, kisli raztopini ne poteče.



$$\Delta G_{\text{člen}} = + 66 \text{ kJ/mol Cu}$$

Če pa je kisli elektrolit pri pH = 0 nasičen s kisikom, je alternativna katodna reakcija redukcija kisika, kar pomeni da lahko korodira tudi baker.

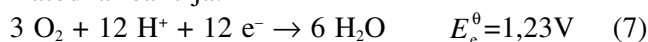
Katodna reakcija:



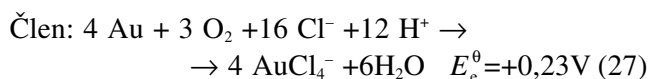
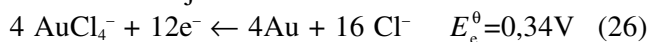
$$\Delta G_{\text{člen}} = -172 \text{ kJ/mol Cu}$$

Termodinamsko gledano lahko z anodnim raztapljanjem korodirajo le kovine, kjer je katodna reakcija tista z bolj pozitivnim ravnotežnim potencialom. Tako imajo žlahtne kovine dobro odpornost proti kovini. Z alternativno katodno reakcijo pa lahko korodiramo tudi zlato (v koncentrirani HCl):

Katodna reakcija:



Anodna reakcija:



$$\Delta G_{\text{člen}} = -22 \text{ kJ/mol Au}$$

Elektrokemijska vrsta upošteva idealizirane pogoje za zelo čiste kovine pri pH = 0, zato ne more upoštevati naslednjega:

1. prevleke, ki se lahko tvorijo na površini kovine
2. kompleksne reakcije, ki tvorijo OH⁻ in H⁺ ione, in niso upoštevane
3. vsi faktorji, ki vodijo proč od idealnosti, npr. aktivnostni koeficient ali prisotnost kompleksanta
4. vrednost elektrodnega potenciala kovine v trenutku, ko je potopljena v raztopino, je nedoločljiva zaradi odsotnosti oksidnih oblik.

Ko sta kovina in raztopina, v katero je potopljena kovina, v ravnotežju, izražamo ravnotežni elektrodni potencial kovine z Nernstovo enačbo:

$$E_e^M = E_e^\theta + (RT/nF) \ln a(\text{M}^{n+})/a(\text{M}) \quad (28)$$

Večanje aktivnosti kovinskih ionov spremeni elektrodni potencial k bolj pozitivnim vrednostim.

Ker elektrokemijska vrsta upošteva idealizirane pogoje za zelo čiste kovine pri strogih pogojih, so izdelali bolj praktično tabelo elektrodnih potencialov, imenovano galvanska vrsta. Ta je nastala s praktičnim opazovanjem kovin v nekem sistemu. Primer je npr. Al, ki ima zelo negativen standardni potencial, pa kljub temu kaže dobro korozijsko odpornost, saj lastnosti takemu sistemu daje plast Al₂O₃.

V tabeli 2 je primer galvanske vrste za kovine in zlitine v morski vodi v primerjavi z elektrokemijsko vrsto (tabela 1).

Tabela 1: Elektrokemijska vrsta

Elektrodna reakcija	E _e ^θ / V
Au ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Au	+1,50
Cl ₂ + 2e ⁻ ↔ 2Cl ⁻	+1,36
2O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ↔ 2H ₂ O	+1,23
Pt ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pt	+1,19
Ag ⁺ + e ⁻ ↔ Ag	+0,80
Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ↔ 2 Hg	+ 0,79
Fe ³⁺ + e ⁻ ↔ Fe ²⁺	+0,77
Cu ⁺ + e ⁻ ↔ Cu	+0,52
Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu	+0,34
2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂	0,00
Pb ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb	-0,13
Sn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sn	-0,14
Ni ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ni	-0,25
Co ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Co	-0,28
Cd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cd	-0,40
Fe ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Fe	-0,44
Cr ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Cr	-0,74
Zn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Zn	-0,76
Mn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mn	-1,18
Al ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Al	-1,66
Ti ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Ti	-1,80
U ³⁺ + 3e ⁻ ↔ U	-1,80
Be ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Be	-1,85
Mg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mg	-2,63
Na ⁺ + e ⁻ ↔ Na	-2,71
Ca ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ca	-2,87
K ⁺ + e ⁻ ↔ K	-2,92
Li ⁺ + e ⁻ ↔ Li	-3,04

Tabela 2: Galvanska vrsta za kovine in zlitine v morski vodi

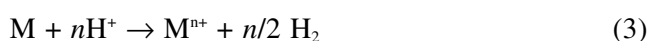
Najmanj korodira
platina
zlato
grafit
titan
srebro
Chlorimet 3 (62 % Ni, 18 % Cr, 18 % Mo) (pasiven)
Hastelloy C (pasiven)
18 % Cr-8 % Ni-3 % Mo jeklo (pasiven)
18 % Cr-8 % Ni jeklo (pasiven)
13 % Cr-Fe (pasiven)
Inconel (pasiven)
nikelj (pasiven)
Ag spajkalna zlitina
monel
baker-nikelj
bronze (Cu-Sn)
baker
medenine (Cu-Zn)
klorimet 2 (66 % Ni, 32 % Mo, 1 % Fe)
Hastelloy B (65 % Ni, 30 % Mo, 5 % Fe)
Hastelloy A (60 % Ni, 20 % Mo, 20 % Fe)
Inkonel (80 % Ni, 13 % Cr, 7 % Fe) (aktiven)
nikelj (aktiven)
kositer
železo
železo-kositrova spajkalna zlitina
Hastelloy C (62 % Ni, 18 % Mo, 15 % Mo) (aktiven)
18 % Cr-8 % Ni-3 % Mo jeklo (aktiven)
18 % Cr-8 % Ni jeklo (aktiven)
Ni-zaščita
13 % Cr-železo (aktiven)
surovo železo
jeklo ali železo
aluminij 24S-T
kadmij
aluminij 2S
cink
magnezijske zlitine
magnezij
močno korodira

2.2 Kinetika

Pourbaixov diagram je termodinamski graf odvisnosti redoks potenciala od pH za dano kovino pri standardnih pogojih. Diagram upošteva tako elektrokemijske kot kemijske enačbe in definira stabilnost elektrolita, kovine in izbranih komponent⁽³⁾.

Če bi upoštevali le Pourbaixove diagrame, bi prišli do sklepa, da večina kovin ni stabilna: večina jih reagira s kisikom, in veliko se jih raztaplja, pri čemer nastaja vodik. Na srečo kovine korodirajo sorazmerno počasi in iz tega je očitno, da na stabilnost kovine vpliva kinetika.

Korozija neke kovine je nereverzibilna in neravnotežna reakcija. Kovina privzame mešan potencial, ki je odvisen od termodinamike ter kinetike raztapljanja kovine ter katodnega procesa.



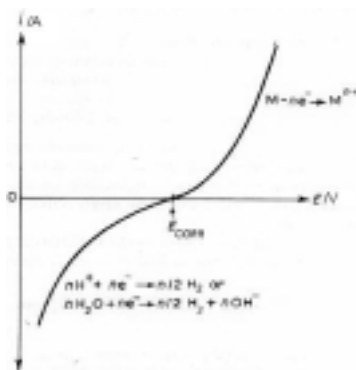
1. Reakcija gre v smeri kontinuirnega nastajanja M^{n+} in H_2 pri stalni porabi H^+ ; proces ni v ravnotežju.
2. Ni zadrževanja elektronov. Hitrost, s katero nastajajo elektroni pri raztapljanju kovine, je uravnotežena s hitrostjo porabe le-teh pri sproščanju vodika.
3. M^{n+} je elektrokemijsko ekvivalenten $n/2 H_2$.

Slika 3 prikazuje krivuljo I-E za kovino M v vodni raztopini elektrolita brez kisika. Katodni tok odgovarja sproščanju vodika, medtem ko anodni tok raztapljanju kovine pri potencialu odprtega kroga ali, če košček kovine vržemo v raztopino elektrolita, privzame kovina korozijski potencial E_{KOR} , tj. potencial, kjer sta si katodni in anodni tok enaka:

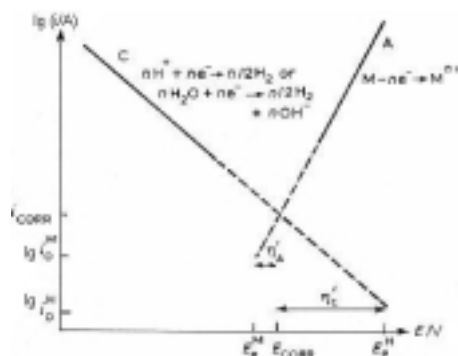
$$i_{M/M^{n+}} = i_{H^+/H_2} = i_{KOR} \quad (29)$$

i_{KOR} je korozijski tok, po katerem določujemo hitrost korozije.

Korozijski potencial je torej mešan potencial, določen s kinetiko ter termodinamiko dveh prenosov elektronov v členih M/M^{n+} ter H^+/H_2 . Če je napad splošen, potem površino kovine obravnavamo kot katodo in anodo. Če kovina ne korodira in jo



Slika 2: Tokovno-napetostna krivulja za kovino M, ki korodira v vodni, neoksidirajoči kislini brez raztopljenega kisika



Slika 3: $\lg |i|$ -E diagram za kovino M, ki korodira s sproščanjem vodika

potopimo v raztopino ionov M^{n+} , poteče le naslednja reakcija:



Pri tem je ravnotežni potencial E_e^M za člen M/M^{n+} . Če pa je nekorodirajoča kovina potopljena v kislno raztopino, nasičeno z vodikom, poteče reverzibilna reakcija, pri čemer je ravnotežni potencial E_e^H . Odgovorjajoča reakcija je:

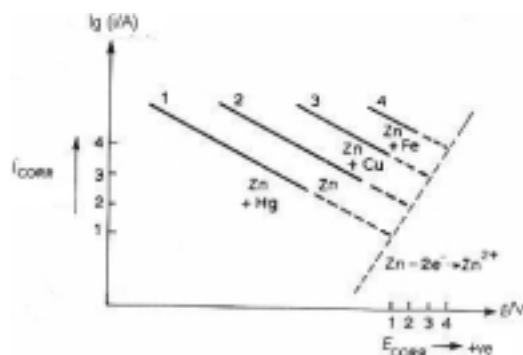


V praksi ima kovina neko srednjo vrednost korozijskega potenciala E_{KOR} . E_{KOR} in i_{KOR} se pojavita na presečišču linearne polarizacijske krivulje za raztapljanje kovine ter sproščanja vodika na semilogaritemski skali (slika 3).

Diagrami I-E so zelo preprosti polarizacijski diagrami, njihova uporabnost pa je v možnosti napovedi naslednjih korozijskih procesov:

1. vpliv anodnih in katodnih reakcij na korozijski proces
2. linearni del ("Tafel"-področje) na E - $\lg|i|$ označuje aktivacijsko kontrolo, ko prevladuje proces prenosa elektronov
3. dobimo Taflove koeficiente za anodni in katodni proces
4. skupna gonilna sila za korozijsko reakcijo je $E_{\text{člen}} = E_e^C - E_e^A$
5. anodne in katodne polarizacije $\eta'_A = E_{KOR} - E_e^A$ in $\eta'_C = E_{KOR} - E_e^C$
6. izmenjalni tok za katodno in anodno reakcijo i_0^M in i_0^C
7. korozijski potencial E_{KOR} .

Vidimo, da sta tako korozijski tok kot potencial odvisna od ravnotežnega potenciala za sproščanje vodika kot za raztapljanje kovine in tudi od kinetičnih parametrov: izmenjalnega toka in Taflovih koeficientov. S slike 4 je razviden učinek elektrodnega materiala (kovine) na izmenjalni tok za sproščanje vodika, ki je pri nekaterih kovinah precej velik (Cu in Fe).



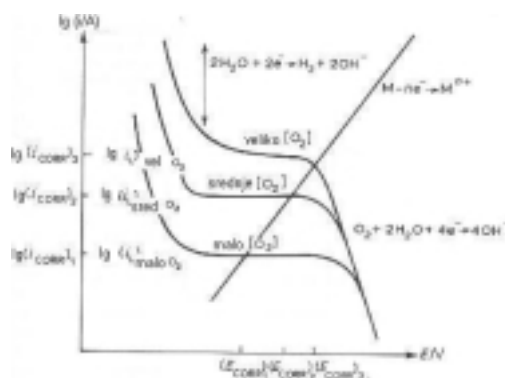
Slika 4: Lg $|i|$ - E diagram prikazuje katodno kontrolo in vpliv nečistoč na raztapljanje cinka v kisli raztopini

Posledica visokega izmenjalnega toka i_0^H je večja hitrost korozije (npr. zlitine s cinkom in kovino, ki ima velik i_0^H). Dodatek fosforja tako lahko nerjavnemu jeklu izboljša korozijske lastnosti.

Na hitrost korozije vpliva tudi pH v termodinamskem in kinetičnem pomenu.

Drugače pa poteka korozija v raztopinah, ki vsebujejo kisik, kar je v praksi pogostejše. Kako potem kisik vpliva na korozijo? Predvidimo dve možni situaciji:

1. Ko imamo velike zaloge kisika, da vzdržuje korozijski tok, bo situacija podobna kot pri vodik, le da bo sedaj katodna reakcija redukcija kisika. Korozijski potencial in tok sta tako določena s prerezom Taflovih premic za redukcijo kisika ter oksidacijo kovine. Ker pa je ravnotežni potencial za kisik bolj pozitiven od vodikovega za 1,23 V, je termodinamska gonilna sila za korozijo večja in zato lahko pričakujemo večjo hitrost korozije.
2. V večini primerov je koncentracija kisika v raztopini majhna. (V vodi, nasičeni z zrakom, je raztopljenega kisika okoli 40 mg/L pri 20 °C. Pri 5 °C se v morski vodi raztopi 10 mg kisika na liter.)



Slika 5: Krivulja Lg $|i|$ - E za kovino, ki korodira v elektrolitu z malo raztopljenega kisika. Proces je kontroliran z masnim transportom. Povečana koncentracija kisika vpliva na višjo vrednost limitnega toka za kisik vse dotlej, dokler ni dosežena kritična točka (i_{KOR}), ko katodna reakcija postane kontrolirana s prenosom elektronov. Katodna reakcija za redukcijo kisika: $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4OH^-$.

3. Korozijski tok je v tem primeru kontroliran z masnim transportom kisika k površini kovine. Korozijski potencial je prerez kisikovega platoja s Taflovo premico za raztapljanje kovine. Krivulja Lg $|i|$ - E je prikazana na sliki 5.

V takih sistemih je hitrost korozije odvisna od masnega transporta, v sistemih, kjer se premika ali elektrolit ali kovina.

Kovina se v posebnih razmerah (pH, potencial, temperatura) lahko pasivira in zato ne raztaplja.

Ko kovino potopimo v oksidirajočo raztopino, lahko kljub ugodni termodinamiki opazimo, da korozija ne poteče. Ta pojav so opazovali že pred mnogo leti, ko so ugotovili, da se železo raztaplja v razredčeni, ne pa tudi v koncentrirani dušikovi kislini. V koncentrirani kislini se namreč tvori tanka plast neporoznega in netopnega oksida. Tvorbo zaščitne plasti na površini kovine imenujemo pasivacija.

Pasivacijo lahko opazujemo v elektrokemijskih eksperimentih. Slika 6 prikazuje krivuljo Lg $|i|$ - E, dobljeno pri t. i. preizkusu "potential sweep". Pri nekem potencialu bo kovina začela oksidirati in se raztapljati. V aktivnem področju tok narašča s prenapetostjo, proti koncu naraščanja ima krivulja eksponentno obliko. Z naraščanjem potenciala dosežemo neko kritično vrednost, kjer hitrost raztapljanja strmo pade iz i_{krit} na i_{pas} . Pri tej vrednosti toka ostane do točke E_{trans} , ko elektroda postane transpasivna in tok zopet začne naraščati. Razloga za naraščanje toka sta naslednja:

1. sproščanje kisika
2. oksidacija zvrsti pasivne plasti.

Območje potenciala, kjer je tok nizek, imenujemo pasivno področje. Pasivacija se pojavi, če se v elektrolitu nahajajo take vrste ionov, ki tvorijo plast in s tem pasivirajo kovino. Znano je, da v pasivnem območju raste homogena pasivna plast debeline od 1 nm do 15 nm, narava plasti in mehanizem njene tvorbe pa nista popolnoma pojasnjena.



Slika 6: Krivulja Lg $|i|$ - E za kovino, ki kaže klasično pasivnost

Najpreprostejši model bi lahko opisali na naslednji način: koncentracija M^{n+} ob elektrodi narašča in v določeni točki zadostuje, da se ob površini tvori tanka plast oborine iz produktov. Včasih pa pasivna plast nastane, še preden nastopi pasivacija. Kritični tok ustreza spremembam v sestavi plasti.

V pasivnem območju včasih nastopi pojav luknjičavosti z velikim porastom toka, čemur sledi propad pasivne plasti. Ta pojav opazujemo v raztopinah s halidnimi ioni.

Pojav luknjičave korozije postaja izrazitejši z večanjem koncentracije halidnih ionov. Luknjice se pojavljajo kot posledica transporta anionov skozi pasivno plast. Lokalna kislost lokalno raztopi pasivno plast.

3 TIPI KOROZIJE

Enakomerna korozija (*angl.* uniform corrosion)

Enakomerna korozija (sliki 7 in 8) označuje pojav, kjer pride do korozije po večji površini ali po večjem delu površine nekega materiala. S tanjšanjem pride do zloma. Ta vrsta korozije je najbolj razširjena.

Enakomerno korozijo lahko spremljamo z meritvami in jo vnaprej napovemo, tako da lahko preprečimo večje poškodbe. Enakomerno korozijo lahko opazimo že s prostim očesom, kontroliramo pa jo lahko na različne načine: s katodno zaščito, uporabo barvnih zaščit ali pa preprosto napovemo, do katere stopnje korozija lahko poteka. Ta vrsta korozije največkrat nastopi ob porušenju ustrezne zaščitne površine. Do površinske korozije pride, če uničimo polirano površino, če ranimo površino s kislimi čistili ali če pride do oksidacije površine. Tudi korozijsko



Slika 7: Prikaz enakomerne korozije ⁽⁴⁾



Slika 8: Prikaz enakomerne korozije ⁽⁴⁾

odporne zlitine in jekla lahko v korozivnem okolju spremenijo svoje, sicer dobre lastnosti, kar lahko povzroči bolj resne tipe korozijskih poškodb.

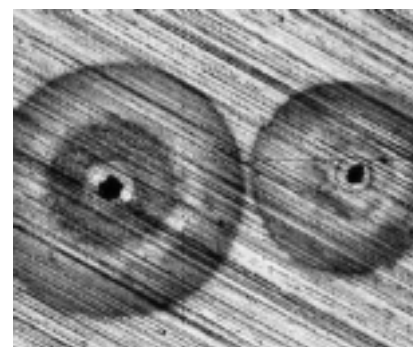
Jamičasta korozija (*angl.* pitting corrosion)

Jamičasta ali točkasta korozija (sliki 9 in 10) se od splošne razlikuje po tem, da je površina področja, kjer je prišlo do korozije, mnogo manjša od površine vzorca ⁽⁵⁾. Pri jamičasti koroziji prihaja do večjih poškodb materiala, zato so mnoge raziskave usmerjene prav na to področje. To vrsto korozije je namreč težje odkriti, spremljati in napovedati. Jamičasta korozija lahko privzame različne oblike (slika 9).

Poleg lokalne obrabe materiala lahko ta vrsta korozije vodi do različnih zlomov ter do utrujanja materiala, napetostno korozijskega pokanja ter interkristalne korozije (tri od različnih vrst korozije).



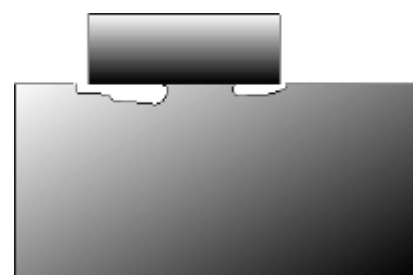
Slika 9: Prikaz jamičaste korozije ⁽⁴⁾



Slika 10: Prikaz jamičaste korozije ⁽⁴⁾

Korozija v špranji (*angl.* crevice corrosion)

Korozija v špranji (sliki 11 in 12) je posledica delovanja majhne prostornine medija v ozki špranji. Taka mirujoča okolja najdemo pri različnih vrstah spojev, pritrdilnih glavah, navojih...



Slika 11: Prikaz korozije v špranji ⁽⁴⁾

Slika 12: Prikaz korozije v špranji ⁽⁴⁾

Ker dostop kisika do takih predelov ni enak kot v drugih delih raztopine, katodna redukcija kisika v špranji ni možna, zato dobi le-tu anodni značaj. Mirovanje tekočine in znižanje pH vodi do visokokorozivskih razmer v špranji.

Najpogosteje nastopi tovrstna korozija zaradi različnih koncentracij raztopljenega kisika v špranji in okoliški raztopini, pri čemer nastane koncentracijski člen. Vlaga ima v špranji manjšo koncentracijo kisika kot tista na površini, zato postane špranja anoda, površina kovine v stiku z vlago pa postane katoda.

Galvanska korozija (angl. galvanic corrosion)

Galvanska korozija se pojavi, kadar se vzpostavi električni tok med dvema kovinskima komponentama, ki imata različno kemijsko sestavo in mikrostrukturo. Razlike v materialu se lahko pojavijo med procesom obdelave in so komaj opazne, npr. razlika med kaljenimi ploščicami in hladno obdelanimi vijaki.

Ko se tvori t. i. galvanski člen, ena od kovin postane anoda in korodira hitreje, katoda pa korodira počasneje, kot če bi bila v raztopini sama. Tovrstno korozijo namreč povzroča potencialna razlika med različnimi materiali. Prve eksperimente je konec osemnajstega stoletja naredil Luigi Galvani, ko je opazil, da mišice in živci žab ob stiku z bimetalom trznejo.

Erozijska korozija (angl. erosion corrosion)

Erozijska korozija je povečanje korozivne hitrosti pri nekem materialu zaradi gibanja korozivnega medija in površine kovine. Vsaka napaka pri obdelavi

Slika 13: Prikaz erozijske korozije ⁽⁴⁾

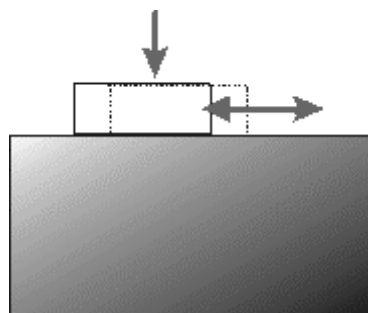
kovine, zaradi katere se poveča turbulenca tokov, povzročajo erozijsko korozijo.

Pri tovrstni koroziji je izbira materiala zelo pomembna, prav tako njegova oblika. Material mora biti oblikovan tako (ali pa uporabljen v takih primerih), da ne povzroča velikih turbulenc, npr. erozijska korozija se zmanjša, če cisterno polnimo s curkom, ki je usmerjen v notranjost in ne na stene cisterne. Izogibati se moramo tudi abrazivnim delcem v tekočini, ki se premika, npr. s posedanjem ali filtracijo. Hitrost korozije lahko preprečimo z razplinjevanjem, inhibitorji, uporabo zaščitnih prevlek...

Freting-korozija (angl. fretting corrosion)

Freting-korozija je poškodba, ki nastopi na obrabljenih stičiščih površin. Poškodbo povzročajo tako breme kot premikanje po površini. Največkrat najdemo tovrstno korozijo pri strojih in ležajih.

Najpogosteje pride do freting-korozije zaradi vibracij. Zaščitna plast na površini kovine se z drgnjenjem odstrani in izpostavi kovino korozivnim vplivom iz atmosfere.

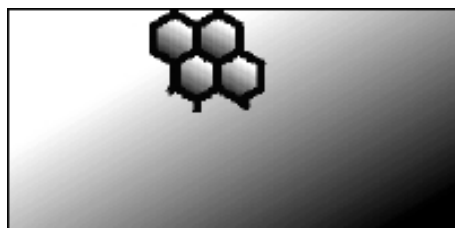
Slika 14: Prikaz freting-korozije ⁽⁴⁾

Interkristalna korozija (angl. intergranular corrosion)

Interkristalna korozija se pojavi na mejah kristalnih zrn ali v njihovi neposredni bližini.

Ta oblika korozije je povezana s segregacijo nečistoč, ki se koncentrirajo ob mejah kristalnih zrn in s tem povzročajo tvorbo kristaliziranih produktov ob mejah.

Klasičen pojav tovrstne korozije opazujemo pri jeklih, ki vsebujejo ogljik. Ogljik tvori s kromom karbid CrC_2 , ki se izloča interkristalno. Zato je cona v

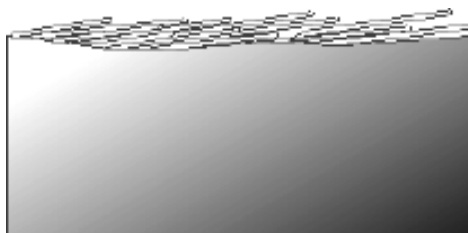
Slika 15: Prikaz interkristalne korozije ⁽⁴⁾

bližini kristalne meje osiromašena s kromom in ima zaradi tega slabšo korozijsko odpornost.

Luščenje (*angl. exfoliation*)

Luščenje je posebna oblika interkristalne korozije, povezana z visokoodpornimi aluminijevimi zlitinami.

Korozijski produkti, ki se tvorijo ob mejah kristalnih zrn, povzročajo silo med zrn, kar povzroča luščenje in dvigovanje plasti.



Slika 16: Prikaz luščenja ⁽⁴⁾

Selektivno odtapljanje (*angl. dealloying or selective leaching*)

Selektivno odtapljanje je pojav, pri katerem se s korozijskim procesom en element iz zlitine hitreje odtaplja. Takšen pojav je razcinkanje pri medenini. Tu se tvori porozna struktura bakra. Cink pa se lahko odstranjuje s celotne površine ali pa le z nekaterih njenih delov. Raziskovalci še niso enotni o tem, ali gre pri tem procesu res za selektivno odtapljanje cinka iz bakrovih kristalnih rešetk ali pa za raztapljanje medenine, kjer cinkovi ioni ostajajo v raztopini, baker pa se ponovno izloči na elektrodo ⁽⁶⁾.

Napetostnokorozijsko pokanje (*angl. stress corrosion cracking*)

Kadar je material pod stalno mehansko obremenitvijo izpostavljen korozijskemu mediju, pride do napetostnokorozijskega pokanja. Prihaja do krhkega loma, predvsem vzdolž kristalnih zrn ⁽⁷⁾. Rezultat tega je povečana korozija in zmanjšana mehanska trdnost.

Napetostnokorozijsko pokanje spada med težje vrste korozijskih poškodb, saj težko zaznavamo fine razpoke, poškodbe pa ni možno vnaprej napovedati.

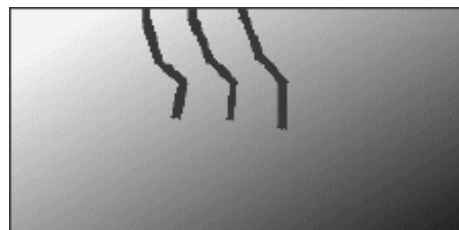


Slika 17: Napetostnokorozijsko pokanje ⁽⁴⁾

Utrujenostna korozija (*angl. corrosion fatigue*)

Utrujenostna korozija je rezultat delovanja sile v korozivnem okolju. Tako utrujanje povzroči prelom pasivne plasti in s tem povečuje hitrost korozijskega procesa.

Nekateri materiali imajo slabše lastnosti v korozivnem mediju kot npr. na suhem zraku.



Slika 18: Utrujenostna korozija ⁽⁴⁾

4 ZAŠČITA PRED KOROZIJO IN NJENA KONTROLA

Če hočemo preprečiti elektrokemijsko korozijo, moramo vplivati na enega od naslednjih faktorjev:

- na anodo, stik anoda-elektrolit ali anodno reakcijo
- na katodo, stik katoda-elektrolit ali katodno reakcijo
- na elektrolit
- na katodni reaktant, npr. H^+ , O_2
- na električne kontakte.

Ni pa zmeraj preprosto definirati komponente korozijske celice.

Razvite so bile številne metode za kontrolo korozije. Te razdelimo po področjih: izbira materiala in oblike, sprememba elektrolita, sprememba elektrodnega potenciala in zaščita površine.

4.1 Izbira materiala in oblike

Marsikateri vrsti korozije se lahko izognemo ali pa jo vsaj omilimo s pravilno izbiro materiala in njegove oblike.

Poznanje lastnosti materiala bistveno vpliva na odločitev o namembnosti le-tega: aluminij v morskem okolju ima lastnost luščenja, medtem ko se zlitina 66 % Ni – 34 % Cu uporablja za tiste dele konstrukcij, kjer morska voda spreminja nivo.

4.2 Sprememba elektrolita

Ko je elektrolit šibka točka korozijskega procesa, se lahko odločamo med odstranitvijo korozivnih delcev ali pa z dodatkom inhibitorja.

Odstranitev agresivnih ionov

1. Raztopljen kisik lahko odstranimo s preprihovanjem z dušikom, če pa imamo raztopino v posodi, dodamo hidrazin. Nekateri dodajajo tudi sulfid.
2. Kislo raztopino nevtraliziramo.
3. Soli odstranimo z ionsko izmenjavo ali reverzno osmozo.
4. Vlago odstranimo s silikagelom.
5. Lokalno vlažnost zmanjšamo s povišanjem temperature za 6-7 °C.
6. Odstranimo trdne delce za enakomerno prezračitev.

Dodatek inhibitorjev

Inhibitorji so organski ali anorganski dodatki v majhnih koncentracijah, ki upočasnijo korozijski proces.

Inhibicija poteka na različne načine. Velika skupina inhibitorjev se adsorbira na površini kovine. Adsorpcija na kovini poteče v območju korozijskega potenciala, v katodni in anodni smeri pa upočasnijo reakcijo. Inhibitorji, kot so: aromatski ali alifatski amini, spojine z žveplom in karbonilnimi skupinami, mnoge fosforjeve, arzenove in antimonove skupine, vplivajo na reakcijo sproščanja vodika, npr. dodatek fosforja nekaterim jeklom zavre nastajanje vodika.

Druga skupina inhibitorjev spodbuja nastajanje pasivne plasti z izločanjem, najpogosteje karbonatne in fosfatne soli.

Inhibitorji redoks značaja pa imajo sposobnost pomakniti potencial površine v območje katodne ali anodne zaščite.

4.3 Sprememba elektrodnega potenciala

Potencial lahko zmanjšamo glede na korozijskega v območje imunosti – takrat govorimo o katodni zaščiti. Lahko pa ga dvignemo nad korozijski potencial v območje pasivnosti – govorimo o anodni zaščiti.

Katodna zaščita

Osnovi princip tovrstne zaščite je preprost. S povečanjem katodnega toka se izognemo procesu raztapljanja kovine, pri čemer se mora korozijski potencial znižati. Katodna zaščita je široko uporabljena metoda za preventivno zaščito pred korozijo takih materialov, ki so v stiku z okoljem, ki je električno prevodno (zemlja, morska voda, površinske vode...)

Obstajata dve vrsti katodnih zaščit, in sicer metoda darujoče elektrode (sacrificial anode) in metoda vzbujenega toka (impressed current). Pri metodi darujoče anode vzpostavimo električno celico s pritrditvijo anod (Zn, Mg, Al) na izbrana mesta kovinske konstrukcije, materiala, ki ga želimo zaščititi.

Darujoča elektroda je tista, ki se raztaplja z določeno hitrostjo pri potencialu, ki je bolj negativen od potenciala kovine, ki jo hočemo zaščititi. S tem zagotavljamo stalen in zadosten tok za zaščito kovine. S tem načinom ščitijo trupe ladij, cevi vodovodnih napeljav, različne kable...

Pri metodi vzbujenega toka pa uporabljajo zunanji vir napetosti, tako da kovino, ki jo ščitimo, napajamo s tokom. Teoretično bi lahko dovajali toliko toka, da vzdržujemo potencial na termodinamskem potencialu kovine v določenem mediju. Pri tem je pomožna inertna elektroda, ki zagotavlja sklenjen krog elektronov, potopljena v isti korozivni medij.

Anodna zaščita

Kovino anodno polariziramo tako, da formiramo pasivno plast, kjer je kovina zaščiten pred korozijskimi procesi. Če v območju pasivnega območja povečujemo potencial, ta ne vpliva na tok, dokler se pasivna plast ne poruši. Če torej potencial kovine lahko vzdržujemo v pasivnem območju, kjer je gostota toka zelo nizka, se izognemo korozijskim procesom.

Tako zaščitimo naslednje kovine: železo, nikelj, aluminij, titan, molibden, cirkonij, hafnij, niobij, v različnih elektrolitih, od kisljih do bazičnih, kar je prednost anodne zaščite pred katodno.

Agresivni elektroliti zahtevajo specialne referenčne elektrode, trdne elektrode iz zlahtnejših kovin, kot npr. Ag/AgCl in Pt/Pt oksid.

Ena od prednosti anodne zaščite je, da jo lahko uporabimo na cenejšem materialu, namesto da uporabimo drago zlitino. V primeru napake pri dovajanju električnega toka pa je tovrstna zaščita slaba izbira. Material se lahko depasivira. Uporaba anodne zaščite v organskih medijih ni mogoča.

4.4 Zaščita površine

Z zaščito površine kovino ločimo od njenega okolja ali pa kontroliramo mikrookolje na njeni površini. Paleta možnih zaščit kovine je široka: od barv, organskih plasti, premazov, kovinskih zaščit do emajla.

Danes se tehnologija barvnih zaščit in uporabe naglo razvija. Z rastjo okoljske ozaveščenosti mnoge barvne osnove spreminjajo v tiste na osnovi vode, saj so ugotovili, da z uporabo barvnih zaščit vsako leto v okolje sprostimo 360000 ton hlapnih organskih komponent. Nevarne železove aditive je zamenjal titanov dioksid.

Barvne prevleke

Barva je sestavljena iz barvne osnove, pigmenta in aditivov. Barvna osnova je tekoči del barve; ko se posuši in izhlapi, tvori trdno plast. Pigment je

suspendiran v barvni osnovi, to je tisti del barve, ki uravnava hitrost korozije, hitrost difuzije reaktantov skozi suho plast. Aditivi pospešujejo hitrost sušenja.

Barvno osnovo sušimo lahko na tri načine: z izhlapevanjem raztopine, s kemijsko spremembo – oksidacijo npr. firneža, ali s polimerizacijo z dodatnim reagentom, ki se doda barvi tik pred nanašanjem. Suha barva tako s pigmentom tvori zaščito pred vodo, kisikom in agresivnimi ioni, ki bi lahko prišli v stik s kovino.

Druga skupina pigmentov temelji na kromatnih ionih. Ti reagirajo z železovimi (III) ioni in tvorijo Cr/Fe oksid, ki je neprepustna prepreka.

Že 0,1 mm nanosa barve naj bi zagotavljal trajno zaščito kovine pred zrakom, vlago in agresivnim okoljem. Mnoge barve so neprepustne za kloridne, sulfatne in karbonatne ione, medtem ko je popolna zaščita pred kisikom in vodo skoraj nemogoča. Kisik in voda tako sčasoma uničita barvno zaščito, to pa omogoča katodno reakcijo.

Plastične prevleke

Mnoge termoplastične in elastomerne prevleke danes uporabljamo v kombinaciji s cenejšim materialom, ki nam daje zahtevane lastnosti (trdnost, kovnost), plastika pa daje uspešno protikorozijsko zaščito. Zato so razvili široko paleto plastičnih mas, ki ponujajo različne zaščite v kislih, alkalnih in abrazivnih medijih.

Najpomembnejše pri nanosu plastičnih mas na kovinske materiale je enakomerno debela prevleka in trdna vez med kovino in plastiko. Plastično maso lahko nanašamo na površino na različne načine: z omakanjem, razprševanjem, nanašanjem s čopičem, raztezanjem...

Konkurenca med proizvajalci palstičnih prevlek ni nič manjša kot med tistimi, ki ponujajo barve. Plastične materiale, kot so najlon, polietilen, polivinilklorid, politetrafluoroetilen in poliuretan, prodajajo pod različnimi trgovskimi znamkami.

Betonske prevleke

V gradbeni industriji potrebujejo velike količine jekla, ki držijo betonske konstrukcije. Beton je visokoalkalna okolica jekla, s čimer je inhibiran proces korozije s tvorbo pasivne plasti na jeklu. Če pa v beton penetrira voda, kisik in ogljikov dioksid, hidrokside zamenjajo karbonati, okolica postane bolj kislja in pasivna plast se poruši. Rjavenje povzroča nalom betona in tako se začne uničenje. Le-tega pospešujejo tudi kloridni ioni (betonske ceste...)

Kovinske prevleke

Površinska zaščita s kovinskimi prevlekami pozna štiri osnovne principe: potapljanje predmeta v talino,

galvaniziranje, platiranje, difuzijo. Pred nanašanjem kovine moramo s površine kovine odstraniti umažanost in korozijske produkte in pri tem kontrolirati lastnosti kovine. Najpreprostejši način čiščenja je potapljanje v kopel acetona, trikloroetilena, tetraklorometana in benzena. Uporabljajo tudi alkalne kopeli ali kisle kopeli za odstranitev korozijskih produktov. Pri slednji lahko nastaja vodik, ki prehaja v pore nekaterih materialov, kot npr. visokotrdnega jekla, in spreminja lastnosti.

Potapljanje predmeta v talino iz raztaljene kovine uporabljajo le za kovine, ki so zelo odporne proti koroziji. Talino pripravljajo iz kovin, ki imajo nizko tališče: cink, kositer, aluminij. Kositrenje je v rabi za jekeno pločevino (bela prevleka na pločevinki), cinkanje za zaščito jekene pločevine pred atmosferskimi vplivi (pocinkana pločevina), svinčenje za predmete, ki morajo biti odporni proti žveplu.

Galvaniziranje je elektrokemijski postopek, pri katerem predmet obesimo kot katodo v galvansko kopel in skozi spustimo električni tok, ki povzroči nalaganje kovine na katodo. Prednosti galvaniziranja so: majhna poraba kovine, enakomerna debelina, trdnost prevleke, ekonomičnost in splošna uporabnost. Navadno uporabljajo več galvanskih prevlek hkrati.

Spodnje prevleke se dobro spojijo s predmetom, zgornje so protikorozijske ali dekorativne.

Platiranje je oblaganje kovine z drugo kovino z mehanskim postopkom. Na osnovno pločevino navaljajo zaščitno plast z močnimi pritiski, tako da se kovini med seboj zvarita in tvorita neločljivo celoto. Platirana pločevina zavzema v industriji vedno večji pomen. Osnovni material so legirana in nelegirana jeka, za oblogo pa uporabljajo različne kovine in zlitine (baker, nikelj, nerjavna jekla...).

Difuzija je nanos druge kovine ali zlitine v površinsko plast predmeta pri visoki temperaturi (v pečeh pri 1000 °C). Uporabljajo zaščito s kromom (termokromiranje), z aluminijem (alitiranje), s cinkom (šerardiranje).

CVD- in PVD-postopki (*angl.* chemical and physical vapour deposition) so kemijski in fizikalni postopki nanašanja iz parne faze.

Bistvo kemijskega postopka nanašanja je kemijska reakcija med izbranimi plini na vroči podlagi pri znižanem tlaku.

Za fizikalne postopke nanašanja pa je značilno, da vhodni material na različne načine uparimo in ga pri znižanem tlaku naneseemo na podlago. Nanos na podlago lahko izvajamo na dva načina: z naprševanjem ali naparevanjem.

5. SPREMLJANJE KOROZIJE IN MERJENJE

Korozijo lahko spremljamo na tri različne načine⁽²⁾. Čeprav je korozija elektrokemijski proces, se le ena od metod spremljanja korozije naslanja na elektrokemijski način.

5.1 Metoda izgubljanja mase (angl. Weight-Loss Method)

Pri tej metodi merimo hitrost korozije tako, da vzorec potopimo v medij, ki nas zanima, tj. raztopina z različnimi dodatki korozivnih ionov (klorid). Na določene intervale v dolgem časovnem obdobju (leto) merimo maso vzorca. Upoštevajoč, da razlika v masi pomeni izgubo kovine v raztopini, tj. korozija v najpreprostejšem smislu, to izgubo lahko pretvorimo v mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (hitrost) ali korozijski tok $i / (\text{A cm}^{-2})$ iz enačbe $i_{\text{KOR}}/nF = \text{hitrost} (\text{mol cm}^{-2})$.

Ta metoda je med inženirji bolj sprejeta, saj jo smatrajo za bolj realno kot elektrokemijske metode, ker pomeni korozijo v dolgem časovnem obdobju.

Seveda pa se tovrstna metoda ne obnese, če želimo hitro dobiti informacijo o odpornosti nekega materiala proti korozijskim procesom. Res pa je tudi, da so nekatere vrste korozije tako zahrbtni, da bi je po tej metodi lahko niti zaznali ali pa bi jo označili za minimalno.

5.2 Elektrokemijske meritve

Vsi elektrokemijski preskusi za spremljanje korozijskih procesov upoštevajo osnovne modele elektrodne kinetike, ki opisuje korozijske procese. Elektrokemijske preskuse lahko razdelimo po naslednjih kategorijah:

- Potenciodinamske polarizacijske metode
- Linearna polarizacijska upornost (LPR)
- Elektrokemijska impendancijska spektroskopija (EIS)
- Elektrokemijski šum (EN)

Osnove Taflovih meritev

S tovrstnimi meritvami lahko elektrokemik pridobi informacije, kot so hitrost korozije materiala in pasivacija. S to in podobnimi tehnikami pa ni mogoče razlikovati med različnimi vrstami korozije.

Taflove meritve spadajo med potenciodinamske, prikazane so kot odvisnost napetosti od logaritma toka ($E - \lg I$). Tok, ki ga merimo, nastaja kot posledica kemijske reakcije materiala-elektrode v raztopini pri različnih napetostih. Hitrost spreminjanja napetosti pri tej tehniki je majhna, vnaprej postavljena vrednost programa SoftCorr je 0,1666 mV/s. Snemamo v območju ± 250 mV od potenciala odprtega kroga. Potencial odprtega kroga (angl. open circuit potential)

je tista vrednost potenciala, kjer doseže sistem ravnotežje brez zunanje napetosti. To je isti potencial kot korozijski potencial za neki material v dani raztopini.

Ko celica proizvaja električni tok, se potencial elektrode spremeni iz tiste vrednosti, ko tok ne teče (E_{KOR}), na delovno vrednost E' , razliko pa imenujemo prenapetost η :

$$\eta = E' - E_{\text{KOR}} \quad (30)$$

Teoretične osnove Taflovih premic opisuje Butler-Volmerjeva enačba, ki se glasi:

$$I = I_0 \{ e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta} \} \quad (31)$$

kjer je I gostota toka, I_0 izmenjalna gostota toka, f odgovarja zF/RT .

Ko je prenapetost zelo majhna, to je takrat, ko je $f\eta < 1$, lahko eksponente v enačbi 41 razvijemo v vrsto $e^x = 1 + x + x^2 + \dots$, iz česar dobimo:

$$I = I_0 \{ 1 + (1-\alpha)f\eta + \dots - (1-\alpha)f\eta + \dots \} \approx I_0 f\eta \quad (32)$$

Ta enačba nam pove, da je gostota toka proporcionalna prenapetosti, tako da se sistem pri majhnih vrednostih prenapetosti vede kot prevodnik po Ohmovem zakonu. Pri majhni pozitivni prenapetosti imamo anodni tok, pri majhnih negativni prenapetosti pa katodnega.

Če pa je prenapetost velika (v praksi večja od 0,12 V), pri čemer je elektroda anoda pri elektrolizi, je drugi eksponent v enačbi zelo majhen in ga lahko zanemarimo, potem je:

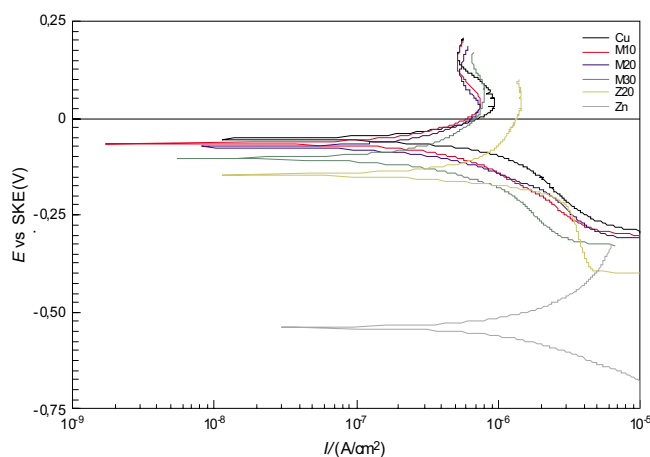
$$I = I_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \quad (33)$$

Enačbo lahko zapišemo v logaritemski obliki:

$$\ln I = \ln I_0 + (1-\alpha)f\eta \quad (34)$$

Ko pa je prenapetost velika in negativna, zanemarimo prvi eksponent v enačbi (31) ter dobimo:

$$I = -I_0 e^{-\alpha f\eta} \quad (35)$$



Slika 19: Taflove krivulje za Cu, Cu-10Zn, Cu-20Zn, Cu-30Zn, Cu-40Zn ter Zn v tetraboratnem pufru pH 9,2

$$\ln(-I) = \ln I_0 - \alpha f \eta \quad (36)$$

Premica prenapetosti v odvisnosti od logaritma gostote toka se imenuje **Taflova premica**.

Anodne potenciodinamske meritve

Pri potenciodinamskih meritvah študiramo širše potencialno področje. Vzorec počasi polariziramo v smeri bolj pozitivnih potencialov, začnemo pri potencialu nekaj 100 mV negativneje od korozijskega potenciala. Hitrosti spreminjanja potenciala s časom so pri teh meritvah manjše: 0,1–1 mV/s, meritve pa zaradi velikih sprememb v gostoti toka prikazujemo kot $E(V) - \lg I$.

Potenciodinamska krivulja je vir številnih informacij: z njo lahko določimo korozijski potencial, širino pasivnega območja, potencial preboja.

Pri potencialih, ki so bolj negativni od korozijskega, prevladuje katodna reakcija, pri pozitivnejših potencialih pa teče reakcija v smeri nastajanja oksidacijskih produktov. Tok se najprej do korozijskega potenciala zmanjšuje in na korozijskem potencialu pade na najnižjo vrednost. Tok se ponovno povečuje do kritičnega potenciala, kjer se hitro spreminjanje gostote toka ustavi. V delu, ki sledi, se gostota toka le malo spreminja z večanjem potenciala, zato to področje imenujemo pasivno območje. Pasivno območje je omejeno s potencialom preboja, kjer tok začne ponovno naraščati. Ob dodatku korozivnih ionov v raztopino bi se ožalo pasivno območje, pri čemer bi potencial preboja postajal bolj negativen.

Linearna polarizacijska upornost

Enačba (32) v polni obliki je linearna aproksimacija Butler-Volmerjeve enačbe. Upoštevajoč Ohmov zakon, lahko enačbo preuredimo tako, da dobimo izraz za **polarizacijsko upornost, R_p** :

$$R_p = \frac{\eta}{I} = \frac{RT}{zFI_0} \quad (37)$$

Polarizacijska upornost R_p je definirana kot upornost kovine proti oksidaciji pri neki napetosti. Od polarizacijske upornosti je odvisna tudi hitrost korozije. To lahko izračunamo s Taflovimi koeficienti.

Linearno aproksimacijo upoštevamo v območju ± 20 mV, pri čemer je polarizacijska upornost naklon krivulje $\eta = f(I)$.

Meritve linearne upornosti so hitre, zato to metodo uporabljamo za hitre eksperimente, kot je kvalitativna ocena inhibitorjev. Ker se potencial giblje okoli korozijskega, površine vzorca ne spremenimo, zato lahko na istem vzorcu opravimo tudi druge meritve. Ponavadi meritvam linearne upornosti sledijo meritve Taflovih krivulj, za njimi pa potenciodinamske meritve.

Elektrokemijska impendancijska spektroskopija

Elektrokemijska impendancijska spektroskopija je dobra in natančna metoda za merjenje hitrosti korozije. Rezultati elektrokemijske impendancijske spektroskopije morajo biti interpretirani s stičnim modelom (*angl.* Model of the Interface), da z merjenjem upornosti prenosa elektronov in polarizacijske upornosti dobimo podatke o hitrosti korozije.

Pri tej tehniki lahko uporabimo majhne amplitudne signale, ne da bi pri tem spremenili lastnosti, ki jih merimo. Ponavadi uporabimo amplitudni signal, napetosti med 5 mV in 50 mV v področju frekvenc od 0,001 Hz do 100 000 Hz.

Meritev obsega realno (upornost) in imaginarno (kapacitance) komponento impendancijskega odziva nekega sistema. Uporabnik mora vnesti parametre za izračun spektra. Program potem prilagaja parametre tako, da krivulja čim bolj prekriva originalni spekter. Iz meritve lahko dobimo podatke o debelini prevleke in koroziji materiala pod njo.

Elektrokemijski šum

Meritev elektrokemijskega šuma je privlačna tehnika, saj nima direktnega stika z vzorcem. Uporabljajo jo med drugim pri detekciji korozije v aeronavtiki. Spremljamo fluktuacije v potencialu ali toku korodirajočega materiala.

Razvoj tehnike je bil odvisen od razvoja dovolj občutljive opreme, tako da lahko najmanjše oscilacije prevedemo v kemijski šum. Prav zato je ta tehnika tako potrebna, zlasti pri odkrivanju zahrbtnejših vrst korozije, kot so točkovna korozija, napetostno-korozijsko utrujanje, erozijska korozija, luščenje. Nobena druga tehnika ni dovolj občutljiva tako kot elektrokemijski šum.

5.3 Druge metode

Potrebe po razvijanju novih metod za merjenje korozije na dolgi rok in notranje, nevarnejše vrste korozije ostajajo, čeprav merjenje hitrosti korozije poteka že celo stoletje, elektrokemijsko merjenje pa pol stoletja ⁽²⁾.

Z omenjenimi metodami smo dobili podatke o hitrosti korozije na večji površini materiala. Korozija v realnem svetu pa je pogosto lokalna, omejena na veliko manjše površine. Zato je potreba po sondah, ki bi merile lokalno ne samo hitrost korozije, vendar tudi mehanske lastnosti, toliko večja.

6 SKLEP

Poznanje korozijskih procesov in njihove kontrole je velikega pomena, saj je področje uporabe kovin zelo široko. Kovine so v agresivnem okolju izpostav-

ljene korozijskem propadanju. Po naravi je korozija kovine elektrokemijski proces, ki je odvisen tako od termodinamike kemijske reakcije kot tudi njene kinetike. Kovina lahko propada na različne načine, prav tako pa je širok spekter možnih zaščit pred korozijo. Tej se lahko izognemo s primerno izbiro materiala, s spremembo korozivnega okolja, elektrodnega materiala ter z različnimi vrstami zaščite površine.

Korozijo spremljamo na več različnih načinov. Metoda izgubljanje mase je merjenje korozije v daljšem časovnem obdobju. Splošno razširjene pa so različne elektrokemijske tehnike, ki skupaj s površinsko analizo dajejo kvalitetno informacijo o vedenju kovin v določenem okolju.

7 Literatura

¹Pletcher, D., Walsh, F. C.; Industrial electrochemistry, 2. izdaja, Chapman and Hall, New York, 1990

²Bockris, J. O'M, Reddy, A. K. N; Modern Electrochemistry, volume 2B, Electroics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science, 2. izdaja, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000

³Pourbaix, M.; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, 2. izdaja, NACE, Houston, 1974

⁴www.corrosion-doctors.org

⁵Marcus, P.; Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2. izdaja, Marcel Dekker, New York, 2002

⁶Morales, J., Fernandez, G. T., Esparza, P., Gonzalez, S., Salvarezza, R. C. and Arvia, A. J.; A comparative study on the passivation and localized corrosion of α , β , and $\alpha+\beta$ brass in borate buffer solutions containing sodium chloride-I. Electrochemical data, *Corr. Sci.*, 37 (1995), 211-229

⁷Mansfeld, Bertocci; Electrochemical corrosion testing, ASTM, Philadelphia, 1981

⁸Trethewey, K. R., Chamberlain, J.; Corrosion, Longman Scientific & Technical, John Wiley & Sons, New York, 1990

⁹Uhlig, H. h., Winston Revie, R.; Corrosion and Corrosion Control, 3. izdaja, John Wiley & Sons, New York, 1985

¹⁰Schwabe, K.; Problems of corrosion research with electrochemical methods, *J. of Electroanal. Chem.*, 100 (1979), 927-937

¹¹Marcus, P.; Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2. izdaja, Marcel Dekker, New York, 2002