

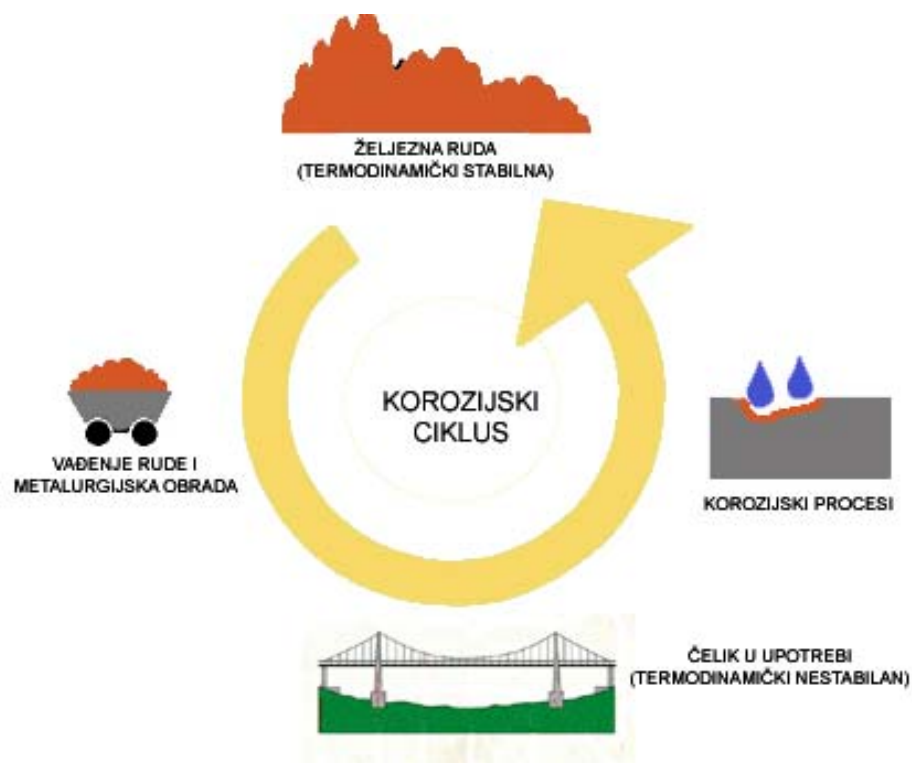
Osnove elektrokemijske korozije metala

1. vježbe



ZAŠTO DOLAZI DO KOROZIJE METALA?

Konstruktivski metali se dobivaju iz rudače uz upotrebu energije, odnosno iz prirodnih i stabilnih spojeva s malo energije (taljenjem) proizvedu se čisti metali koji su u nestabilnom stanju



Prema zakonima termodinamike tako proizvedeni metali teže se vratiti u stabilno - prirodno (prvotno) stanje

Takvo stanje se postiže korozijskim procesima, prilikom kojih se energija oslobađa, a korozijski produkt je sličan početnoj rudači

PONAŠANJE METALA U ELEKTROLITU

U trenutku spajanja dva različita metala dolazi do spontane izmjene elektrona između metala

Elektroni iz jednog metala pokušavaju smanjiti svoju energiju tako što zauzimaju slobodne prostore u orbitalama niže energije drugog metala

U kojem smjeru će elektroni putovati ovisi o elektrokemijskom potencijalu metala

ELEKTROKEMIJSKI POTENCIJAL

Predstavlja energiju potrebnu da se elektron iz beskonačnosti dovede u sredinu metala

Zbroj kemijskog i električnog potencijala

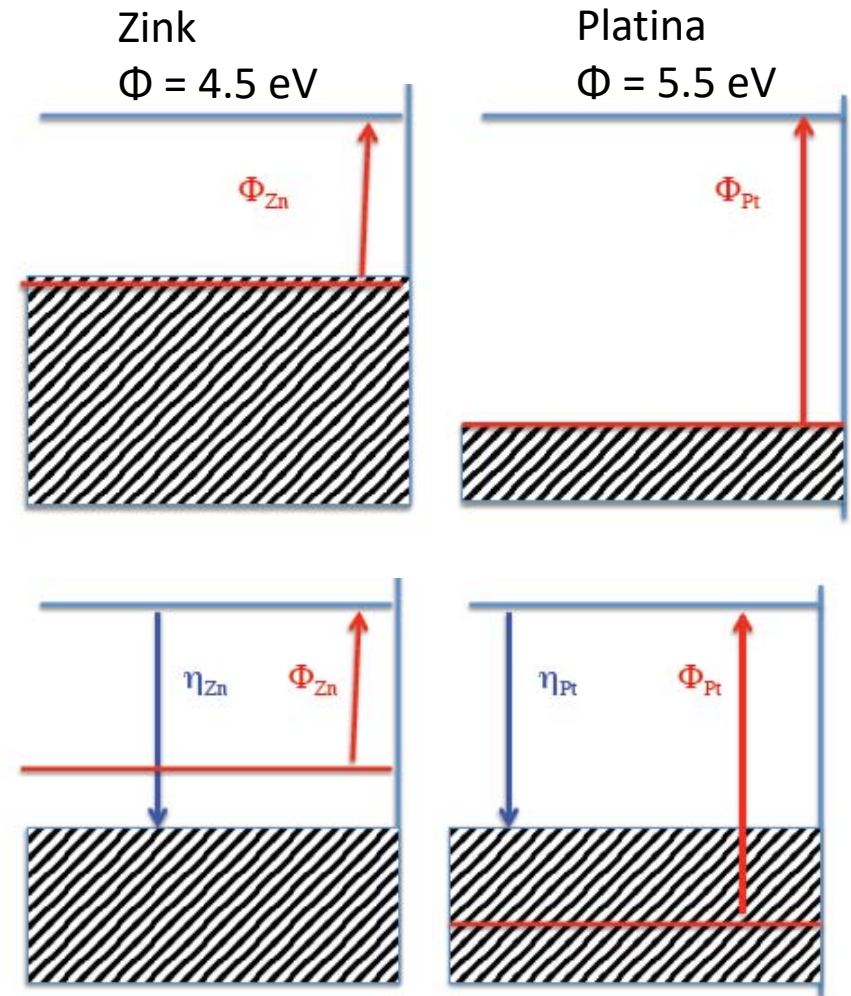
$$\eta_j = \mu_j + z_j F \Phi$$

- μ_j kemijski potencijal metala j , J mol^{-1}
- Φ električni potencijal metala j , V
- F Faradayeva konstanta, C mol^{-1}
- z_j nabojni broj iona vrste j
- η_j elektrokemijski potencijal metala j , J mol^{-1}

SPAJANJE DVA METALA

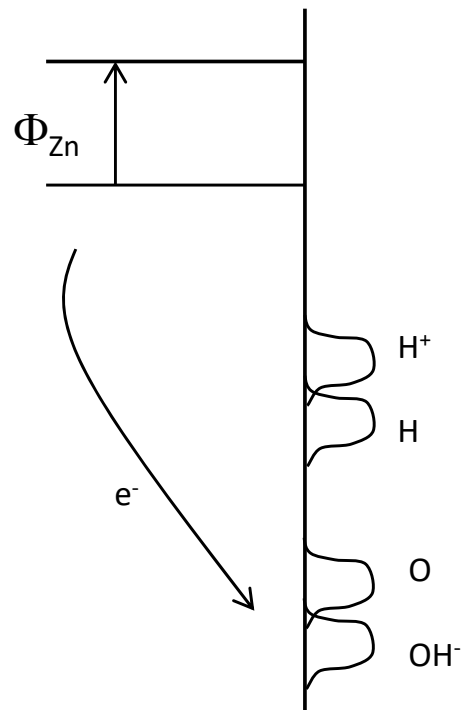
Cink ima manji električni potencijal – manje energije je potrebno da se jedan elektron dovede iz beskonačnosti do površine kristala

Elektroni napuštaju cink kako bi zauzeli prostore niže energije u platini



METAL U VODENOJ OTOPINI

Jednaka izmjena elektrona događa se u trenutku kada se metal uroni u vodenu otopinu, s obzirom da je u vodenoj otopini u kojoj je prisutan i kisik uvijek prisutna reakcija

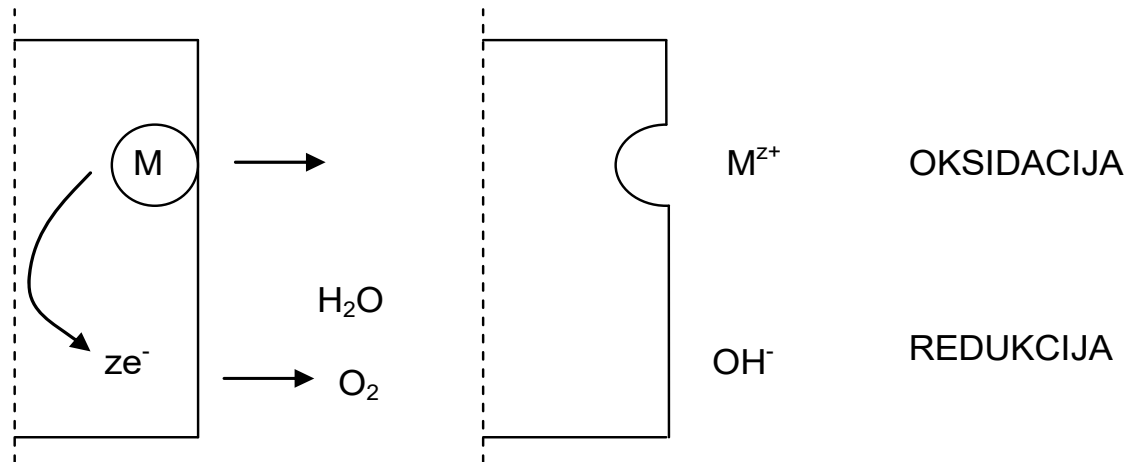
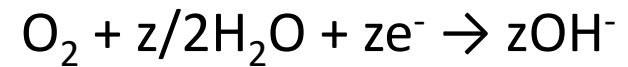


METAL U VODENOJ OTOPINI

površina metala gdje se događa otpuštanje elektrona –
oksidacijska reakcija – ANODA



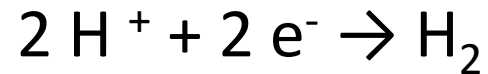
mjesto gdje se odvija primanje elektrona – redukcijska reakcija
– KATODA



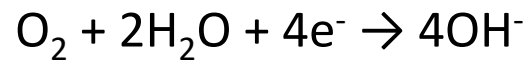
REAKCIJE PRILIKOM KOROZIJE

a) Katodni proces:

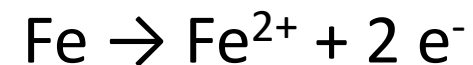
redukcija vodikovih iona:



redukcija kisikovih iona:



b) Anodni proces - oksidacija metala:

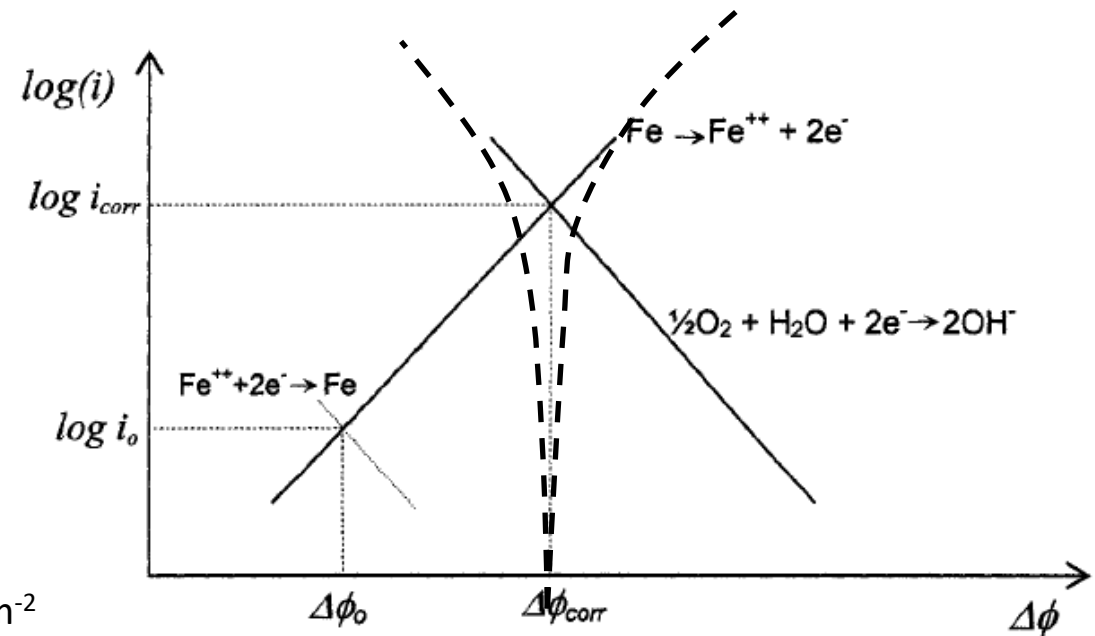


BRZINA REAKCIJA

$$i_{\text{oksidacija}} = i_0 \exp\left\{\frac{(z\beta_{\text{oks}} F)(E - E_0)}{(RT)}\right\}$$

$$i_{\text{redukcija}} = i_0 \exp\left\{\frac{\{-z(1 - \beta_{\text{red}})F\}(E - E_0)}{(RT)}\right\}$$

$i_{\text{oks}}, i_{\text{red}}$	gustoća struje oksidacije tj. redukcije, Acm^{-2}
E_0	ravnotežni potencijal
R	opća plinska konstanta, $8,314472 \text{ J(Kmol)}^{-1}$
T	temperatura, K
Z	broj elektrona u reakciji
F	Faradeyeva konstantna, 96500 Cmol^{-1}
β_{oks}	nagib anodne reakcije, $dE/d(\log i_{\text{oks}})$
β_{red}	nagib katodne reakcije, $dE/d(\log i_{\text{red}})$
I_0	ravnotežna struja



KOROZIJSKE REAKCIJE – CINK U KISELOJ OTOPINI

Vodikov plin slobodno izlazi u obliku mjehurića prilikom procesa korozije na cink pločici.

Na slici je vidljivo vrlo brzo izdvajanje vodika u sulfatnoj kiselini (0.5M) sa cink pločice



METODE ISPITIVANJA KOROZIJSKE OTPORNOSTI METALA



METODE ISPITIVANJA KOROZIJE

1. Vizualne (kontrola površine metala)
2. Gravimetrijske metode (promjena mase)
3. Volumetrijske metode (promjena volumena vodika ili kisika)
4. Analitičke metode (određivanje koncentracije korozivskih produkata)
5. Mjerenje dubine pitinga
6. Utvrđivanje promjene mehaničkih svojstava metala
7. Optičke metode
8. Električke metode
9. Ubrzane metode
10. Elektrokemijske metode

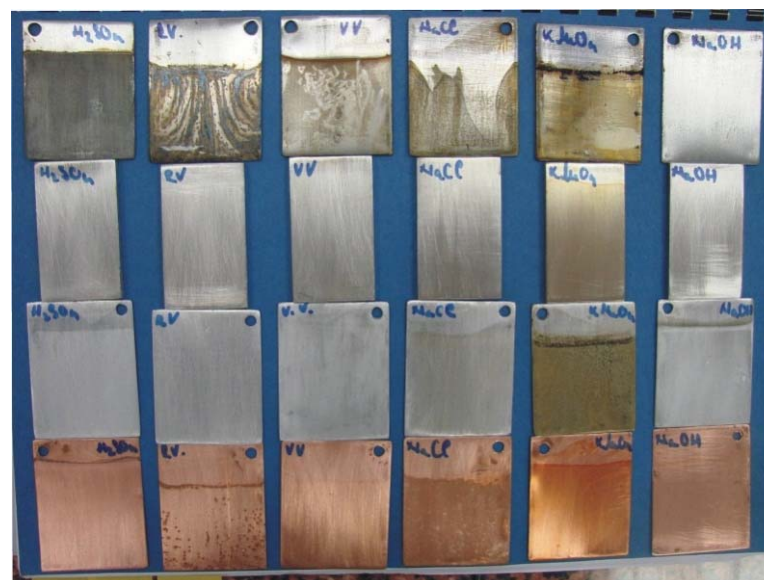
1. VIZUALNE METODE

Utvrđuje se:

- Je li došlo do korozije?
- Je li zahvatila cijelu površinu?
- Je li uzrokovala promjene oblika ili izgleda površine?
- Jesu li nastali i kakvi produkti korozije?

Obuhvaća:

- Pregled
- Fotografiranje
- Praćenje vremena



VIZUALNE METODE

Pregled optičkim (povećanje do 1500 puta, vidljivost 200 nm) ili elektronskim (povećanje 100 000 puta, vidljivost 10 nm) mikroskopom

Indikatori anodnih i katodnih mjesta - feroksilni reagens za čelik

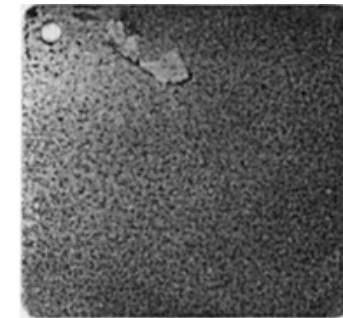
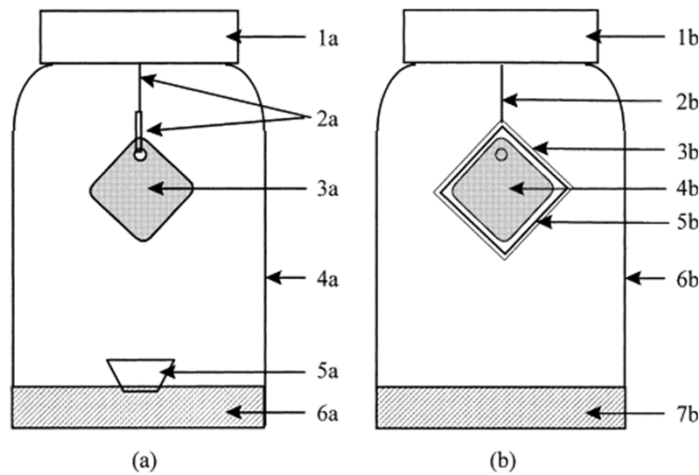
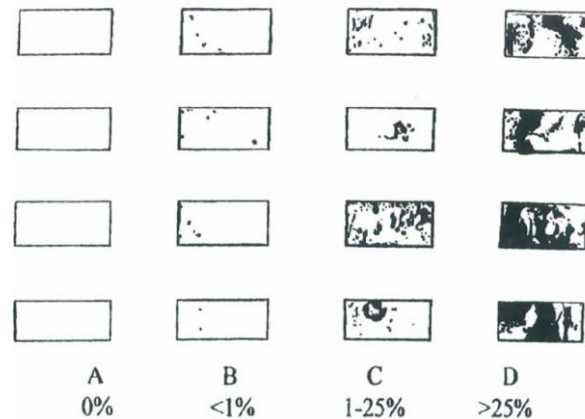
- kalij-heksacijanoferat(III), fenolftalein, etanol, NaCl, želatina, destilirana voda
- anodna zona postaje plava
- katodna crvena



http://en.wikipedia.org/wiki/Ferroxyl_indicator_solution

PRIMJER ISPITIVANJA IZLAGANJEM (IMMERSION TEST)

ASTM B895



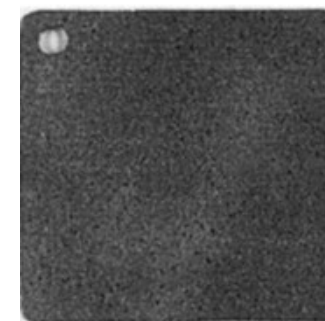
(a)



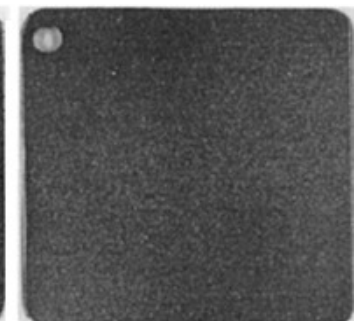
(b)



(c)



(d)



(e)

Estevao L.R.M. Corrosion Science Volume 43, Issue 6, June 2001, Pages 1133–1153

2. GRAVIMETRIJSKE METODE - GUBITAK MASE

Metoda mjerenja gubitka mase nakon izlaganja metala korozivnoj sredini uz čišćenje uzorka

Brzina korozije, Bk

$$Bk = \frac{m_0 - m_t}{S \cdot \Delta t}$$

- m_0 - masa prije izlaganja
- m_t - masa nakon izlaganja
- S - površina uzorka
- Δt - proteklo vrijeme

GRAVIMETRIJSKE METODE - PRIRAST MASE

Metoda mjerenja gubitka mase nakon izlaganja metala korozivnoj sredini
bez čišćenja uzorka

Brzina korozije, Bk

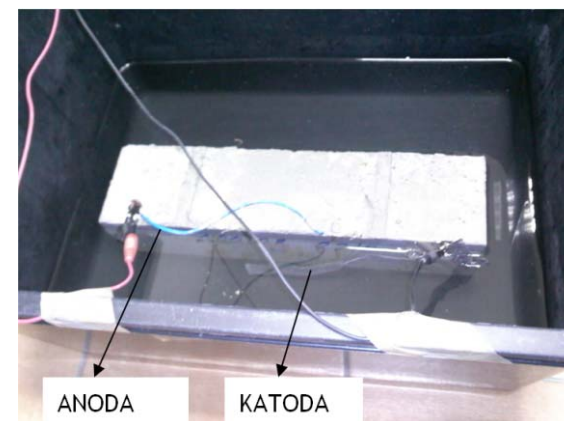
$$Bk = \frac{m_t - m_0}{S \cdot \Delta t}$$

- m_0 - masa prije izlaganja
- m_t - masa nakon izlaganja
- S - površina uzorka
- Δt - proteklo vrijeme

BRZINA KOROZIJE

<i>Opisna ocjena</i>	<i>Ocjena u bodovima</i>	<i>Bk, mm/god.</i>
savršeno postojan	1	< 0,001
vrlo postojan	2	0,001-0,005
	3	0,005-0,01
postojan	4	0,01-0,05
	5	0,05-0,1
smanjeno postojan	6	0,1-0,5
	7	0,5-1,0
slabo postojan	8	1,0-5,0
	9	5,0-10
nepostojan	10	>10

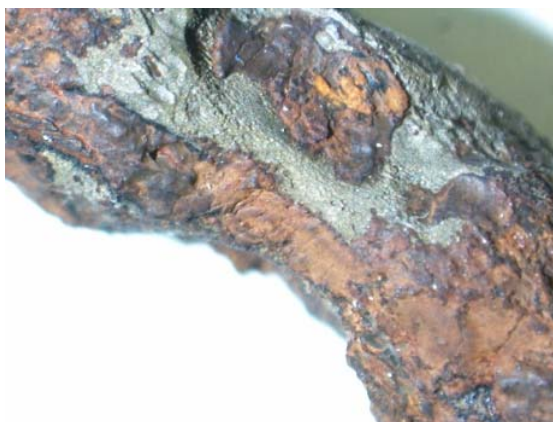
PRIMJER MJERENJA GUBITKA PROMJERA



Oznaka mješavine	Prosječno smanjenje promjera po površini (μm)		
	4	5	6
Obični betona	130,19	208,76	164,52
Mikroarmirani beton	128,48	36,74	75,79



OPĆA KOROZIJA



LOKALNA KOROZIJA



3. VOLUMETRIJSKE METODE

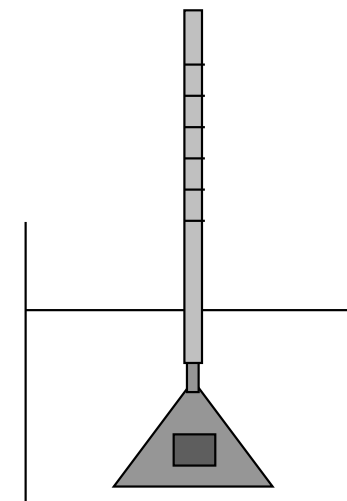
Mjerenje volumena razvijenog vodika (u kiselim medijima) ili potrošenog kisika (u lužnatim medijima)

Na skali se prati promjena volumena zbog pritiska nastalog oslobođenog vodika

$$n_{\text{H}} = \frac{p \cdot V(\text{H}_2)}{R \cdot T}$$



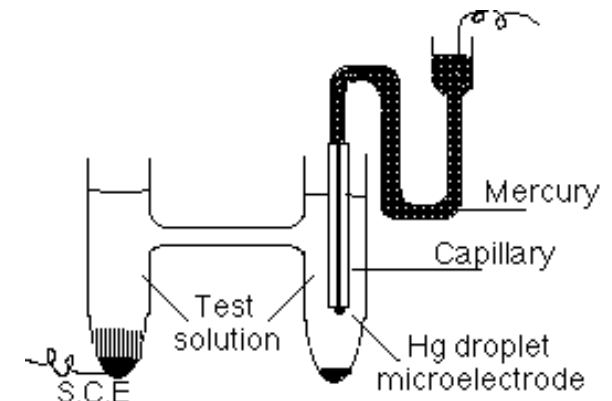
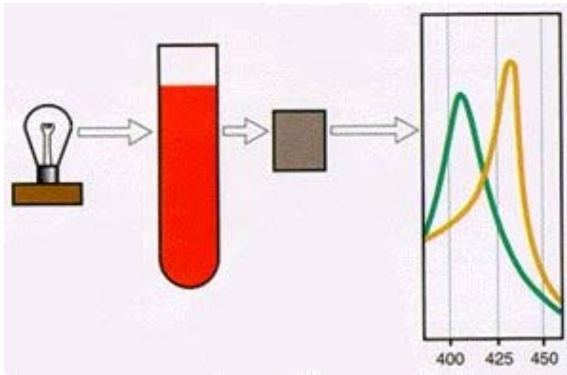
- $V(\text{H}_2)$ - volumen oslobođenog vodika
- p - tlak
- T - temperatura
- R - opća plinska konstanta, 8,314 JK/mol



4. ANALITIČKE METODE

Određivanje količine produkata korozije nizom metoda:

- Spektrofotometrijski - mjerenjem količine svjetla koju je uzorka apsorbirao
- Kolorimetrijski - mjerenjem jačine boje neke otopine
- Polarografski - voltametrijska tehnika (mjerenjem potencijala omogućava se identifikacija iona prisutnih u otopini, a mjerenjem difuzijske struje može se izračunati njihova koncentracija)



5. MJERENJE DUBINE JAMICE (PITINGA)

Mikrometarskim komparatorom s kazaljkom i šiljastim pipalom

Pipalo se utiskuje u piting (rupicu) određenom silom te se određuje razlika u visinama između položaja nogara i vrha pipala



6. UTVRĐIVANJE PROMJENE MEHANIČKIH, FIZIKALNIH I UPORABNIH SVOJSTAVA METALA

Najjednostavnije i najčešće praćenje promjene vlačne čvrstoća ispitivanjem na kidalici

$$(\sigma_v)_1 = \frac{F_1}{A_1} \quad (\sigma_v)_2 = \frac{F_2}{A_2} \quad Bk = \frac{F_1 - F_2}{F_1 \cdot \Delta t} = \frac{(\sigma_v)_1 - (\sigma_v)_2}{(\sigma_v)_1 \cdot \Delta t}$$

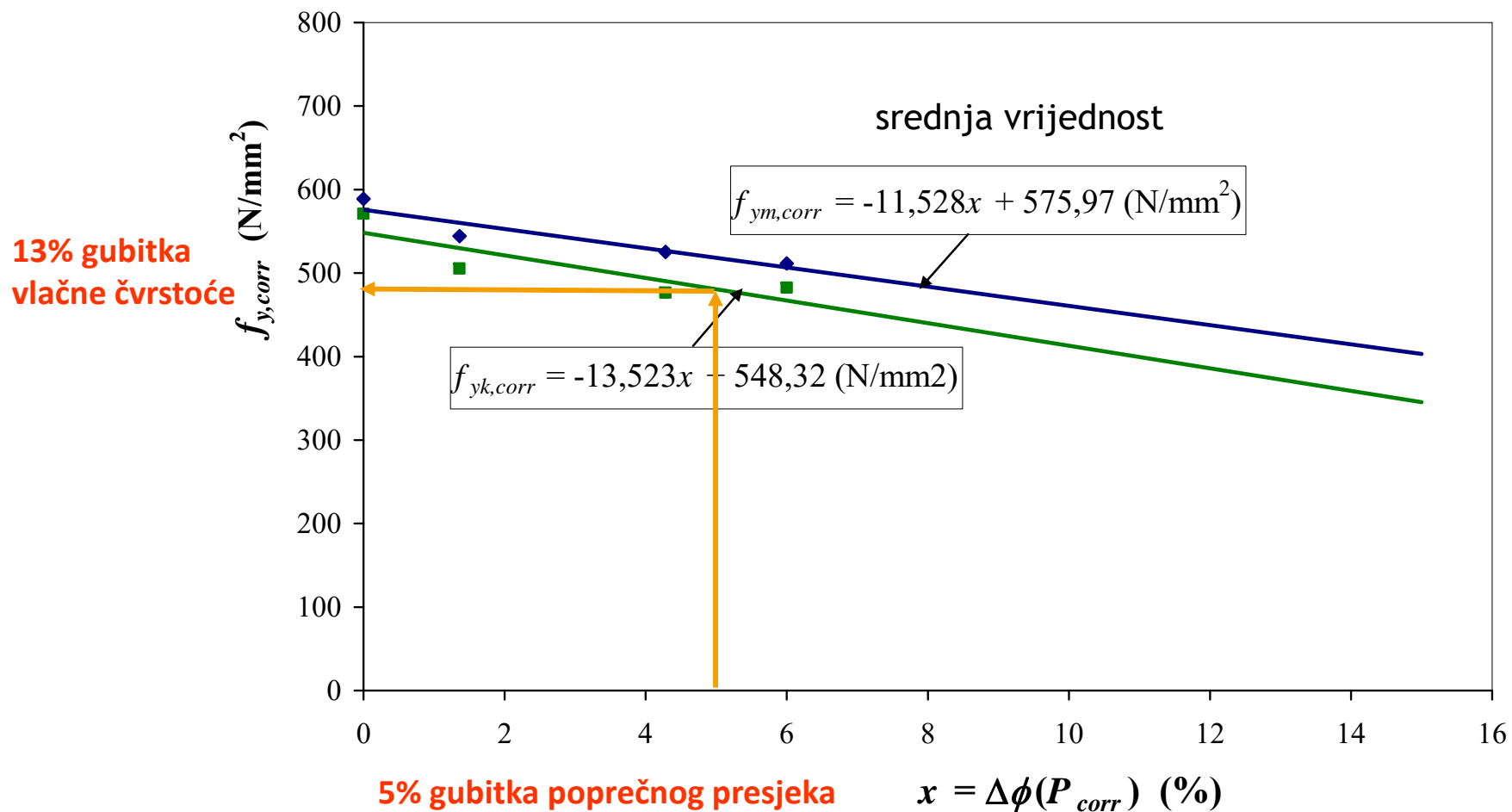
Praćenje promjene otpornosti na savijanje

- Praćenje promjene progiba

$$Bk = \frac{N_1 - N_2}{N_1 \cdot \Delta t}$$

$$Bk = \frac{f_1 - f_2}{f_1 \cdot \Delta t}$$

PRIMJER GUBITKA MEHANIČKIH SVOJSTAVA

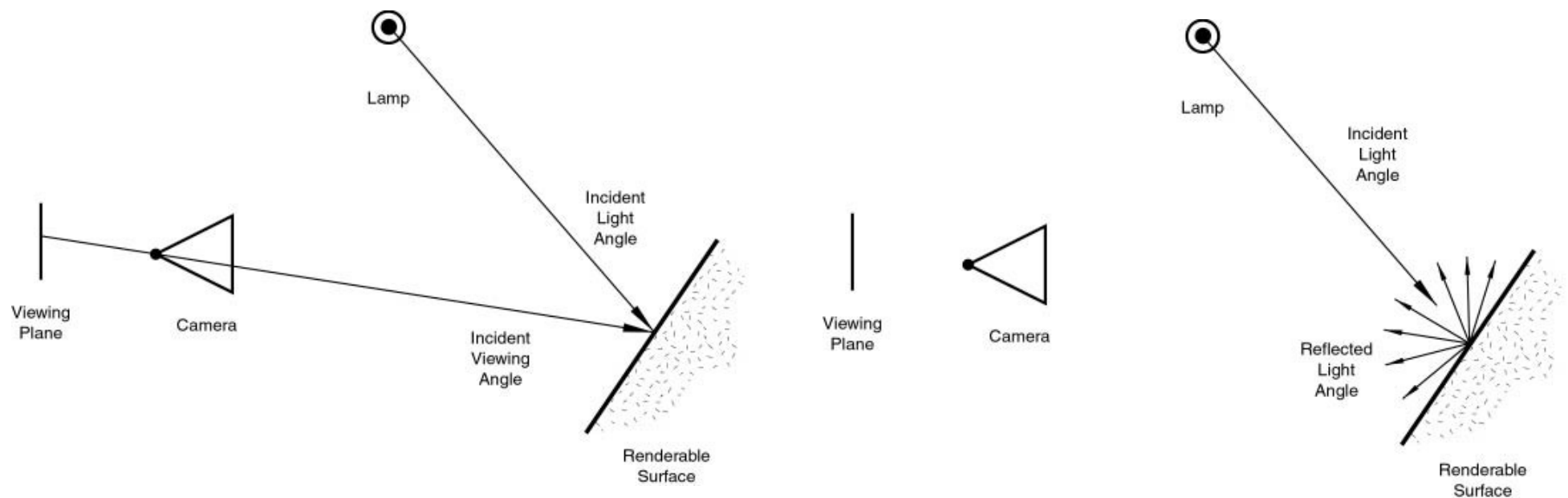


Grandić, D. Proračunski postupci za ocjenu nosivosti i uporabljivosti betonskih konstrukcija oštećenih korozijom armature / doktorska disertacija. Zagreb : Građevinski fakultet, 06.03. 2008, 421 str.

7. OPTIČKE METODE

Mjerenje udjela zrcalne (direktna) ili difuzne (raspršene) refleksije svjetla na metalnoj površini

Korozijom površina metala ohrapavi te se udjeli refleksije mijenjaju



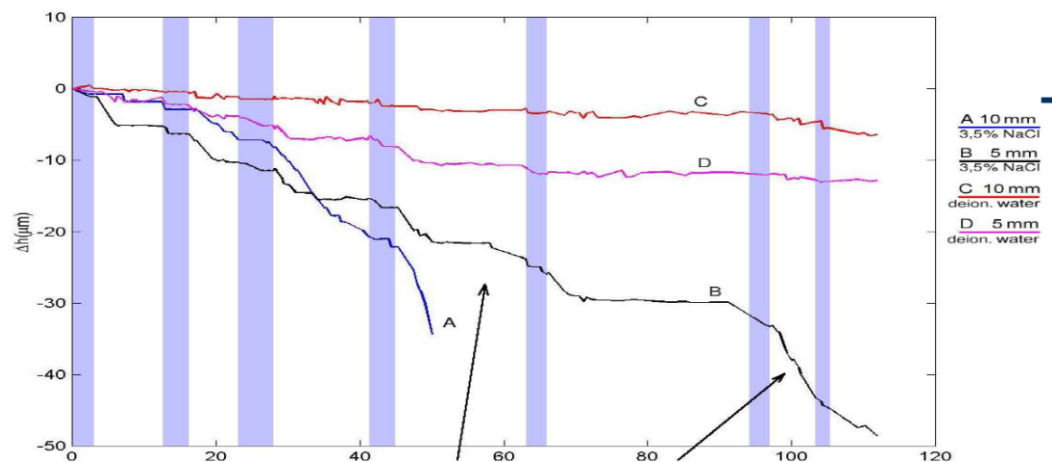
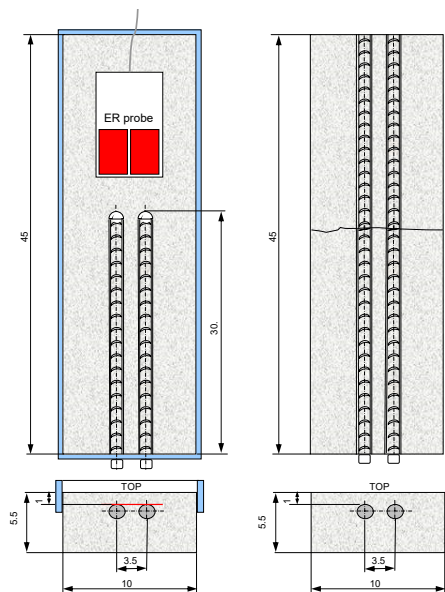
8. ELEKTRIČNE METODE

Mjerenjem promjena električnih svojstava metala

Najčešće promjene električnog otpora metalnih uzoraka - zbog promjene presjeka

Novijim instrumentima moguće izmjeriti smanjenje promjera od $0,025 \mu\text{m}$

SENZORI NA PRINCIPU SMANJENJA ELEKTRIČNOG OTPORA



Legat, A. The Importance of Corrosion Monitoring for the Durability of Structures, Arches project

9. UBRZANE METODE

Ispitivanje u korozivskim komorama uz reguliranu vlažnost, temperaturu ili sastav atmosfere (prskanjem)

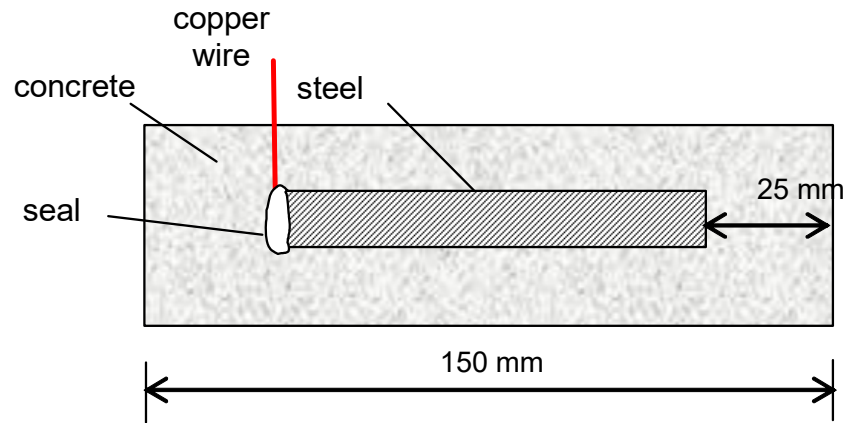
Uvjeti mogu biti konstantni ili ciklički



James, B.W. Salt spray and immersion corrosion testing of pm stainless steel materials

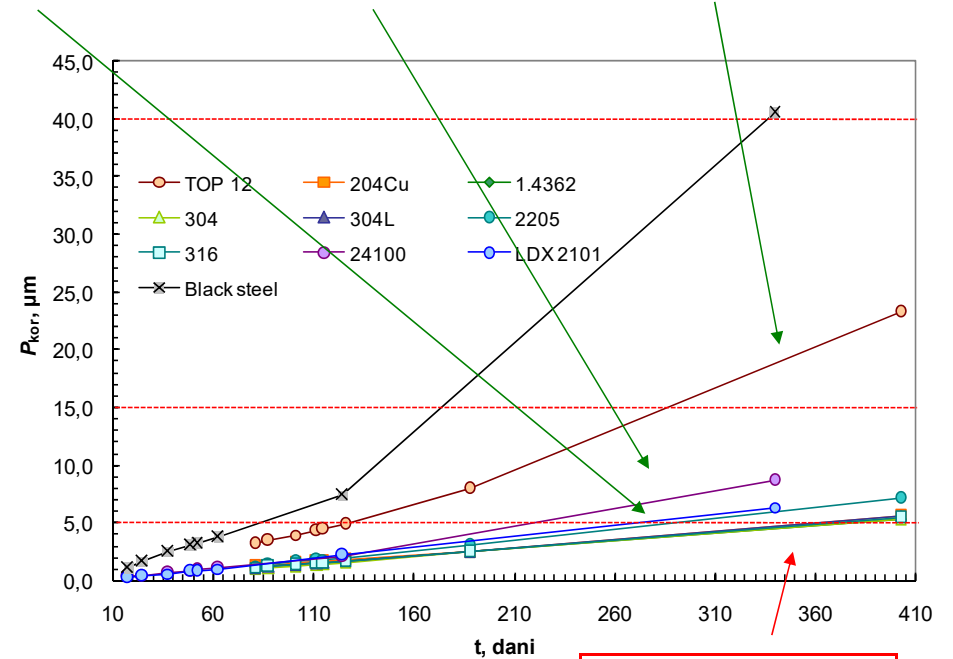
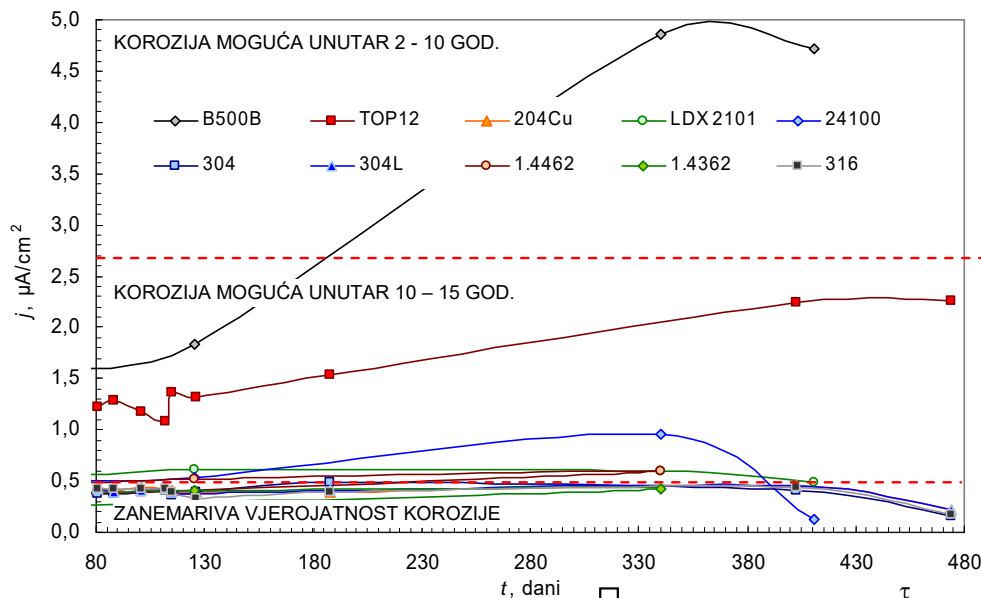
PRIMJER DUGOTRAJNIH IZLAGANJA U SLANOJ KOMORI

Klinghofer, et al. 2000



Corrosion current, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Probability of corrosion
< 0.5	Negligible
< 2.7	10 - 15 years
2.7 - 27	2 - 10 years
> 27	less than 2 years

Cr 21 - 22	Ni 1.35 - 7	Cr 16.5 - 19	Ni 0.5 - 2.5	Cr 10.5 - 12.5	Ni 0.3 - 1.0
---------------	----------------	-----------------	-----------------	-------------------	-----------------



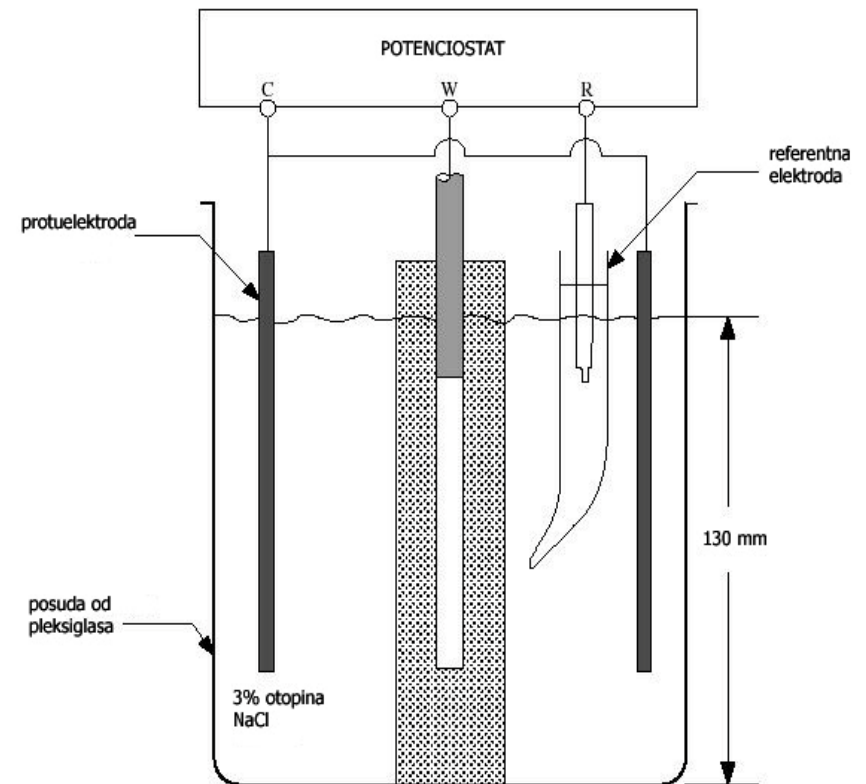
$$P_{\text{CORR}} = \int_0^{\tau} 11,6 \cdot i_{\text{CORR}}(t) dt = 11,6 \cdot \int_0^{\tau} i_{\text{CORR}}(t) dt$$

Cr 16.5 - 24	Ni 8 - 13
-----------------	--------------

10. ELEKTROKEMIJSKA METODE

- ❑ korozija - elektrokemijski proces - otapanje metala u blizini elektrolita
- ❑ oksidacija - anodni proces
$$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + z\text{e}^{-}$$
- ❑ redukcija - katodni proces
$$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$$

$$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$$



Ispitivanje pomoću troelektrodnog sustava: referentna, radna i protuelektroda

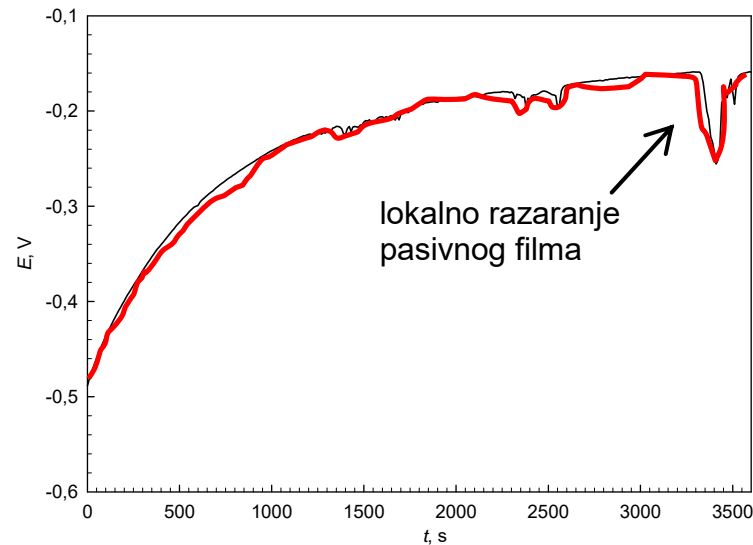
**REDOSLIJED
MATERIJALA
PREMA
STACIONARNIM
POTENCIJALIMA**

<i>Materijal</i>	<i>Stacionarni potencijal E_{oc}/V</i>
magnezij	-1.45 do -1.36
magnezijeve legure	-1.35
cink	-0.83 do -0.76
aluminij s 99% Al	-0.66 do -0.53
kadmij	-0.53 do -0.51
ugljični čelik	-0.48 do -0.21
sivi lijev	-0.42 do -0.18
olovo	-0.31 do -0.26
kositar	-0.25 do -0.21
nikl	0.02
mjed(mesing) s 60% Cu	0.05 do 0.27
bakar	0.10 do 0.28
krom	0.23
srebro	0.30
monel	0.14 do 0.48
titan	0.37
grafit	0.70
zlato	0.70
platina	0.80

ELEKTROKEMIJSKE METODE

Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga

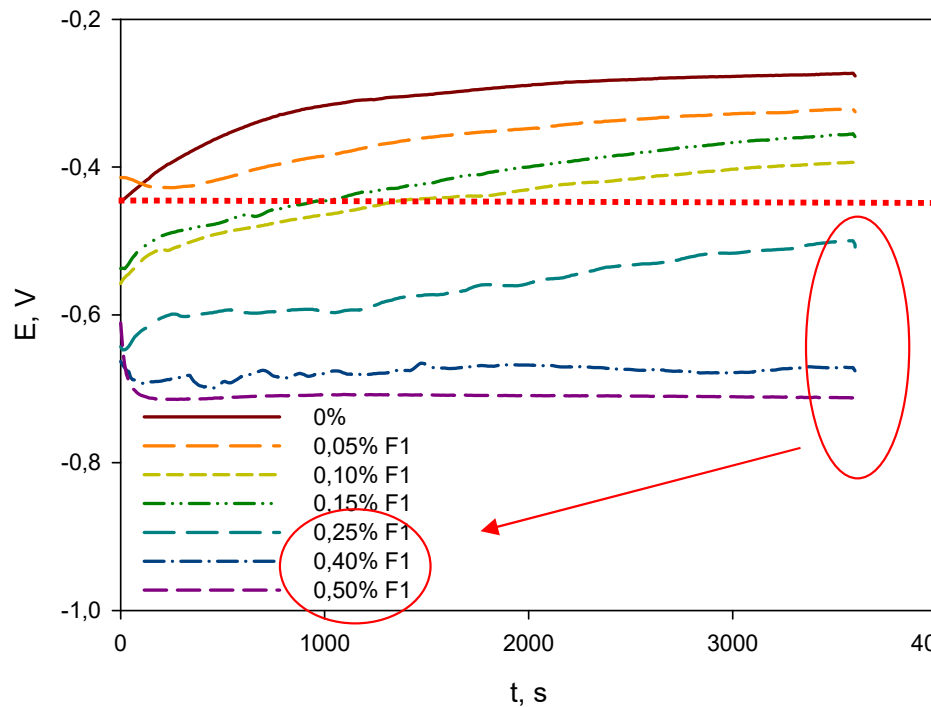
E_{corr}



Korozijski potencijal E_{corr}/mV u odnosu na SCE	Vjerojatnost pojave korozije
>-126	<10 %
-126 do -276	nepouzđano
<-276	<90 %
<-426	>90 %

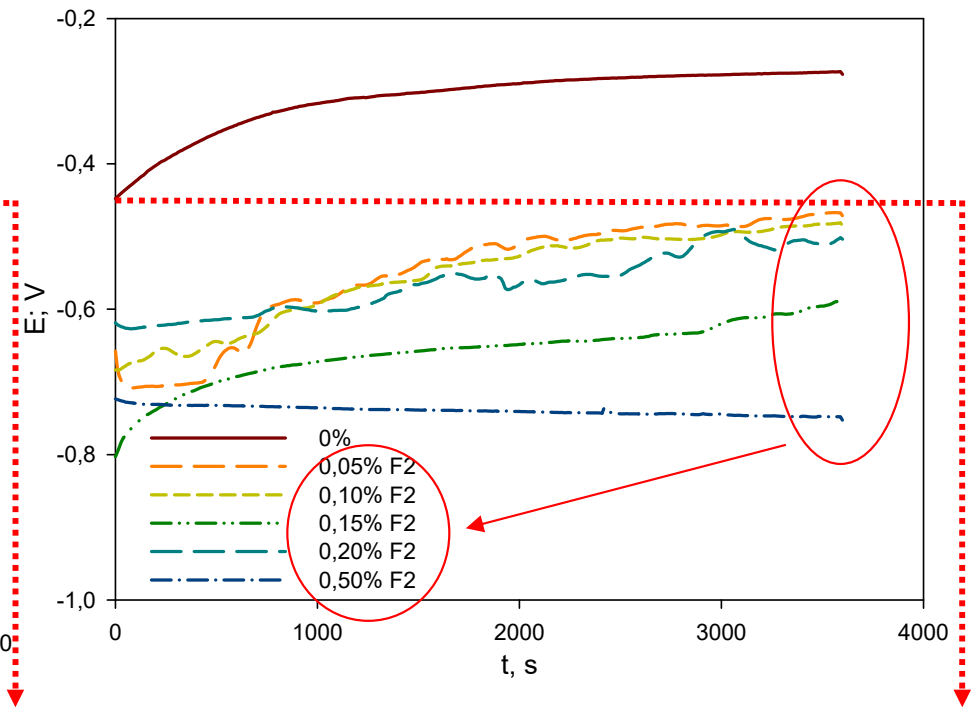
PRIMJER MJERENJA POTENCIJALA

Analiza utjecaja dodatka na korozivnost armature u betonu -



90% VJEROJATNOST
POJAVE KOROZIJE

Kritična koncentracija F1 - iznad 0,15%
gotovo sigurna pojava korozije čelika



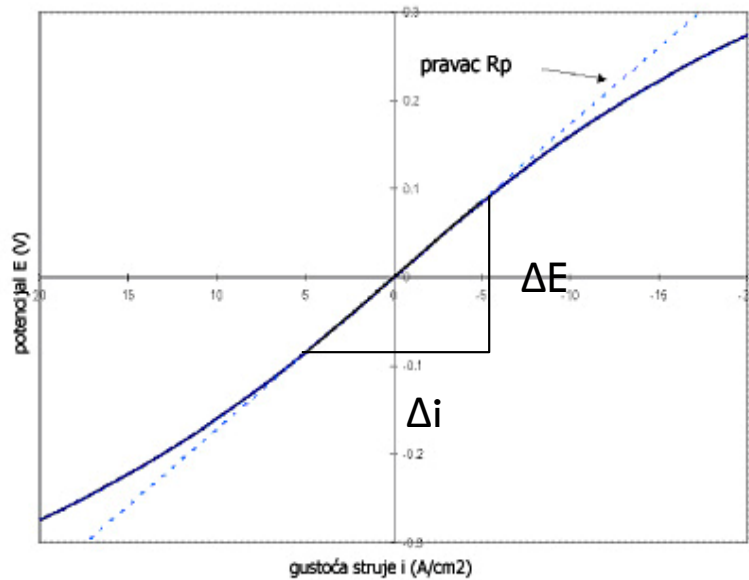
90% VJEROJATNOST
POJAVE KOROZIJE

Kritična koncentracija F2 - iznad 0,05%
gotovo sigurna pojava korozije čelika

ELEKTROKEMIJSKE METODE

LINEARNA POLARIZACIJA

- Polariziranje elektrode oko $E_{ocv} \pm 20$ mV
- Proračun polarizacijskog otpora R_p



$$R_p = S \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

Potencijal

Δi
Gustoća struje

ELEKTROKEMIJSKE METODE

LINEARNA POLARIZACIJA - TAFEL

- Polariziranje elektrode oko $E_{ocv} \pm 150$ mV
- nagib pravaca

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$

- proračun korozijske struje

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

- brzine korozije CR

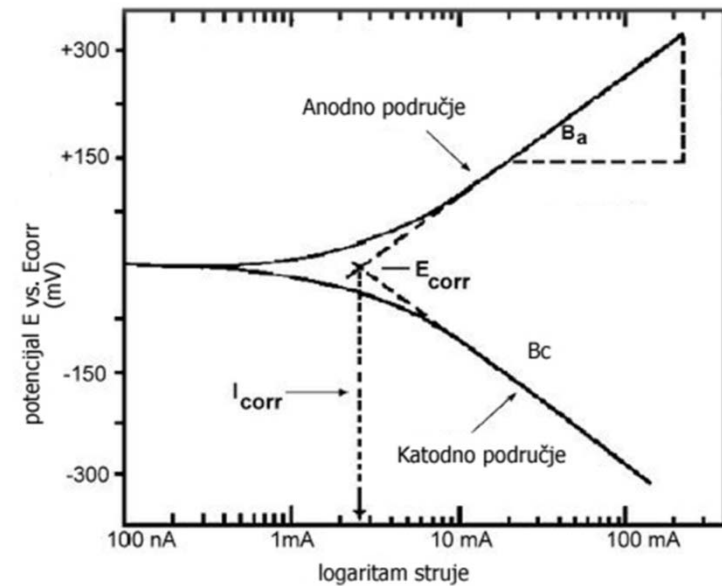
$$CR = \frac{I_{corr} M}{FZD}$$

M – atomska masa metala

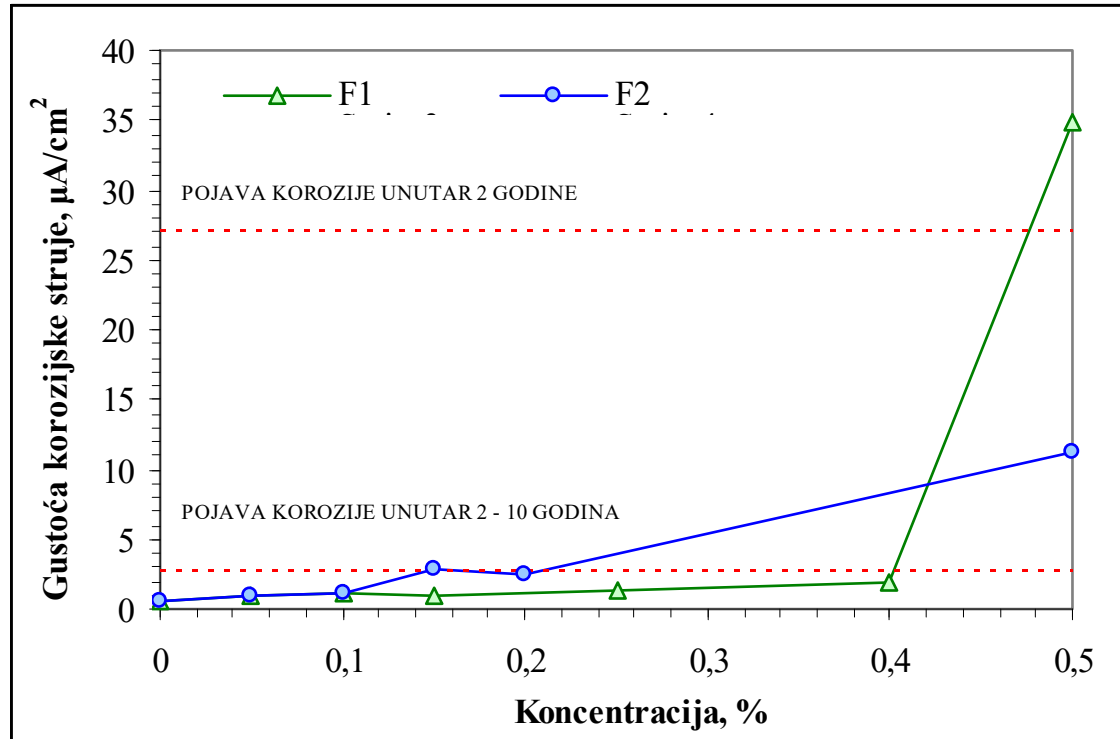
F – Faradeyeva konstanta, 96.485 C/mol

Z – valencija metala

D – gustoća metala



PRIMJER – ODREĐIVANJE GUSTOĆE KOROZIJSKE STRUJE i_{CORR}



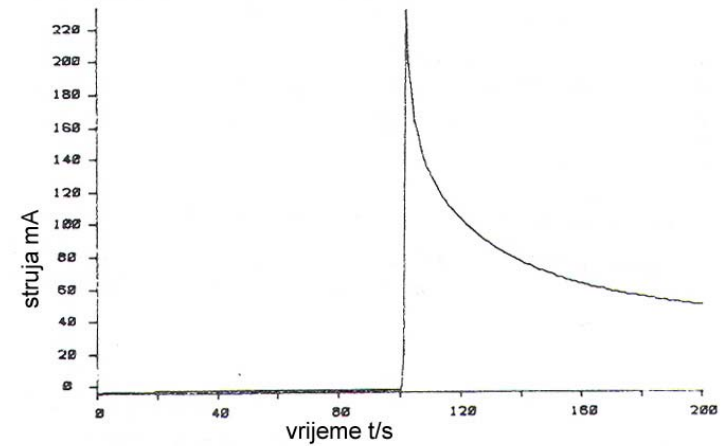
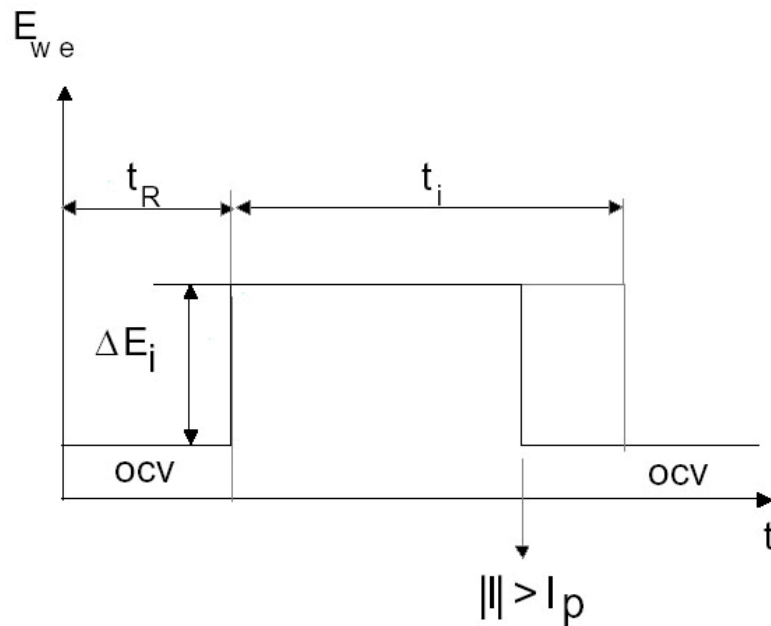
$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p}$$

<i>Gustoća korozijske struje $\mu A/cm^2$</i>	<i>Vjerojatnost pojave koroziije</i>
< 0.5	Zanemariva
< 2.7	Za 10 – 15 godina
2.7 - 27	Za 2 – 10 godina
> 27	Za manje od 2 godine

ELEKTROKEMIJSKE METODE

POTENCIOSTATSKA ANODNA POLARIZACIJA

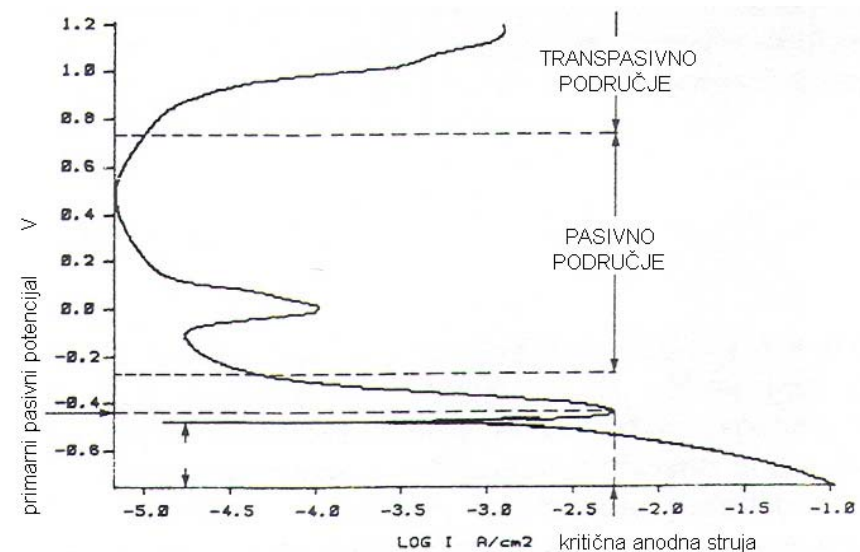
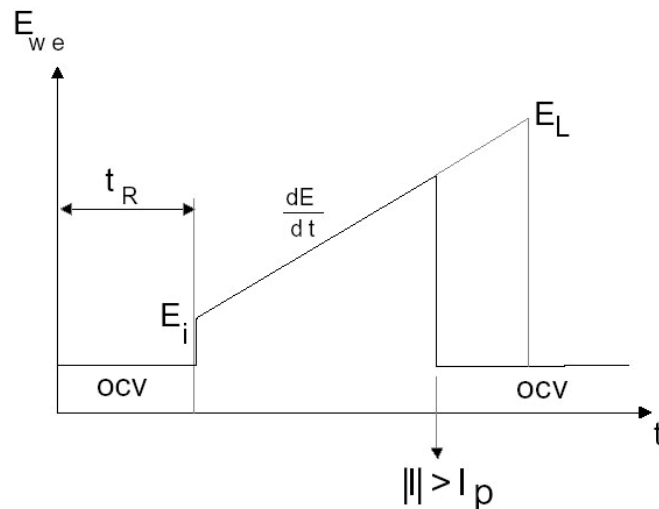
- promjena jačine struje pri potencijalu pozitivnijem od E_{corr}
- uvjet – tijekom 1000 sati nema naglog porasta struje



ELEKTROKEMIJSKE METODE

POTENCIODINAMIČKA ANODNA POLARIZACIJA

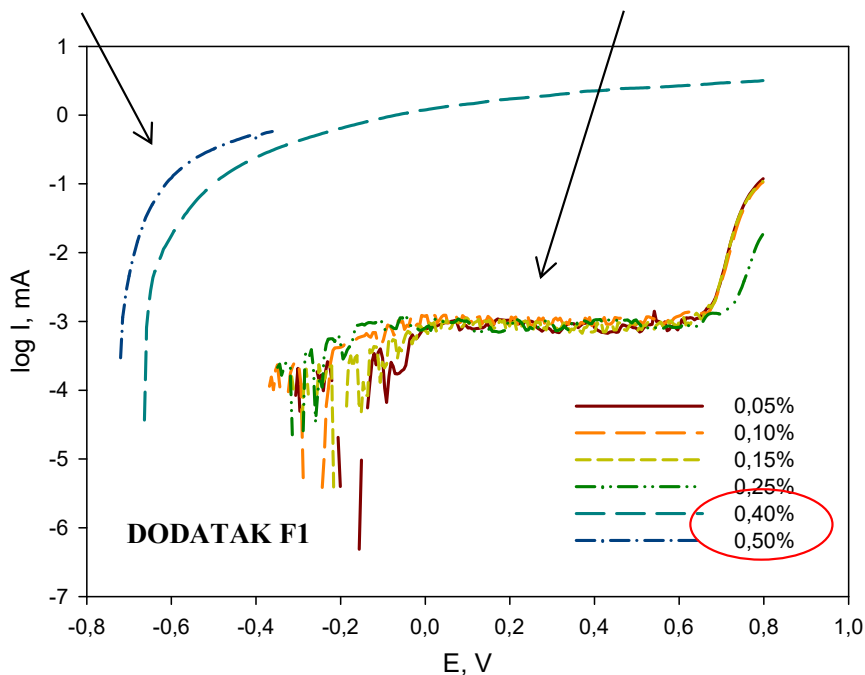
potencijal povećavamo od vrijednosti E_{OCV} do dovoljno pozitivne vrijednosti potencijala koja će uzrokovati oksidaciju metala
otkrivamo je li uzorak sklon pasivizaciji i pri kojem potencijalu



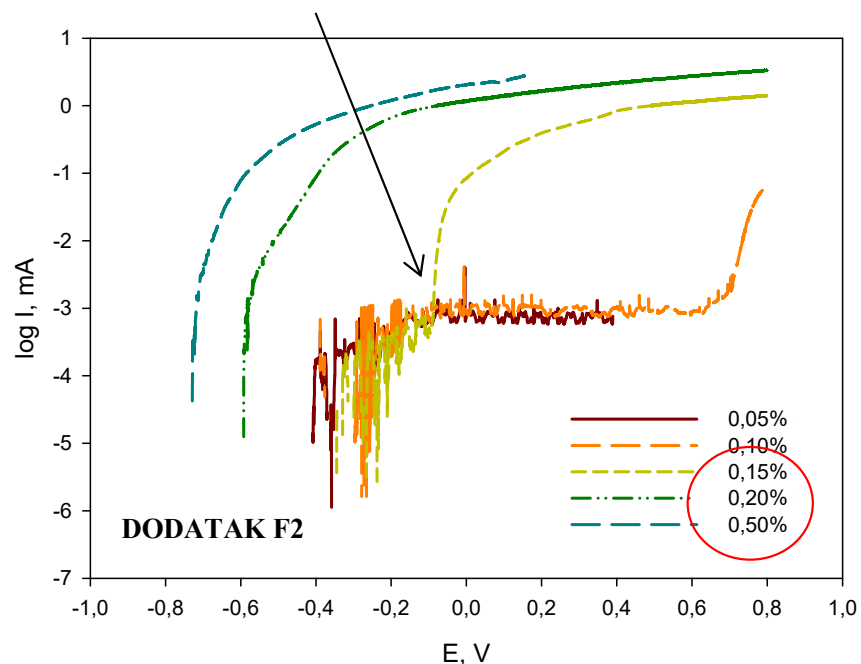
PRIMJER POTENCIODINAMIČKE POLARIZACIJE

aktivna korozija

čelik pasivan



gubitak pasivnosti



F1 u koncentracijama iznad 0,25 % uzrokuje gubitak stabilnosti pasivnog sloja i naglo otapanje čelika.

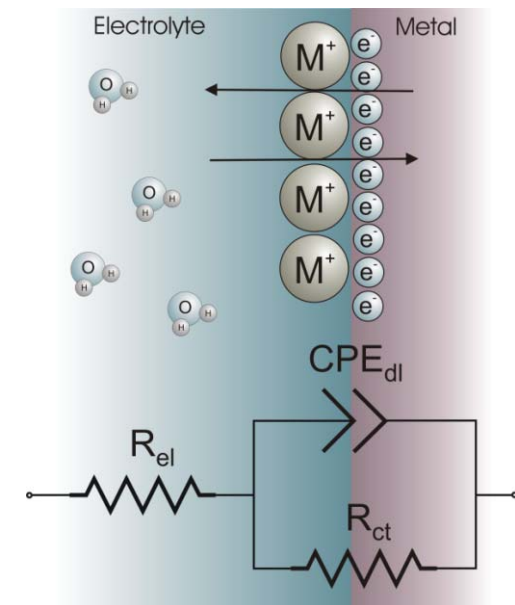
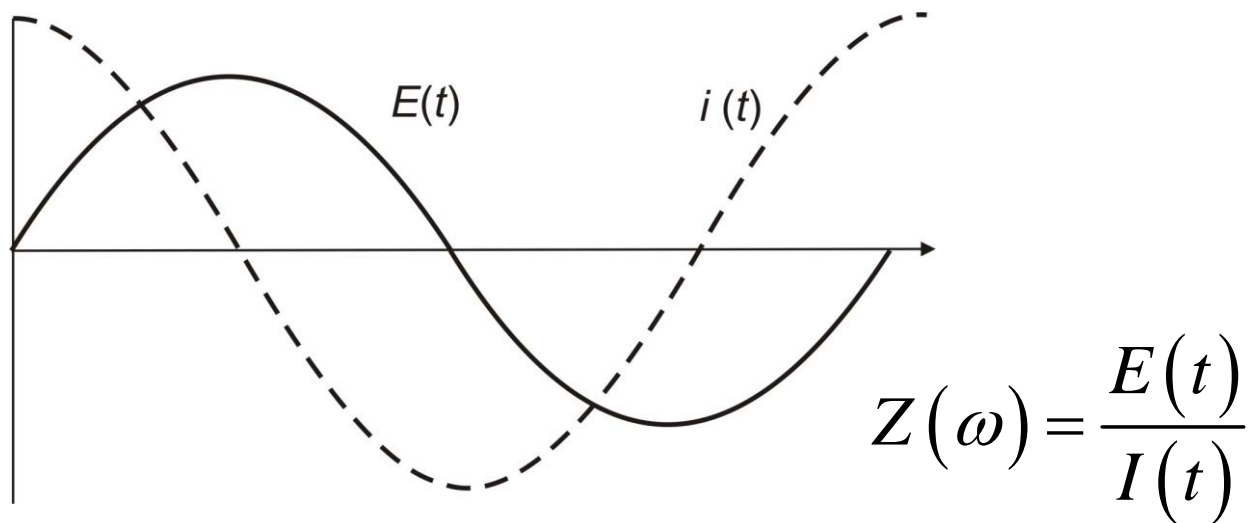
F2 u koncentracijama iznad 0,15 % uzrokuje gubitak stabilnosti pasivnog sloja i naglo otapanje čelika.

ELEKTROKEMIJSKE METODE

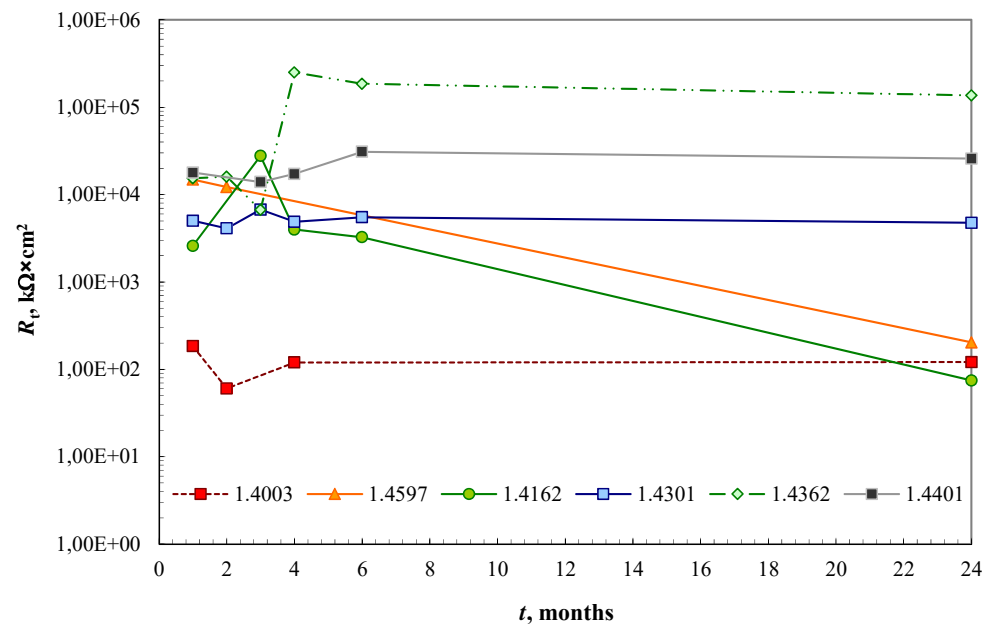
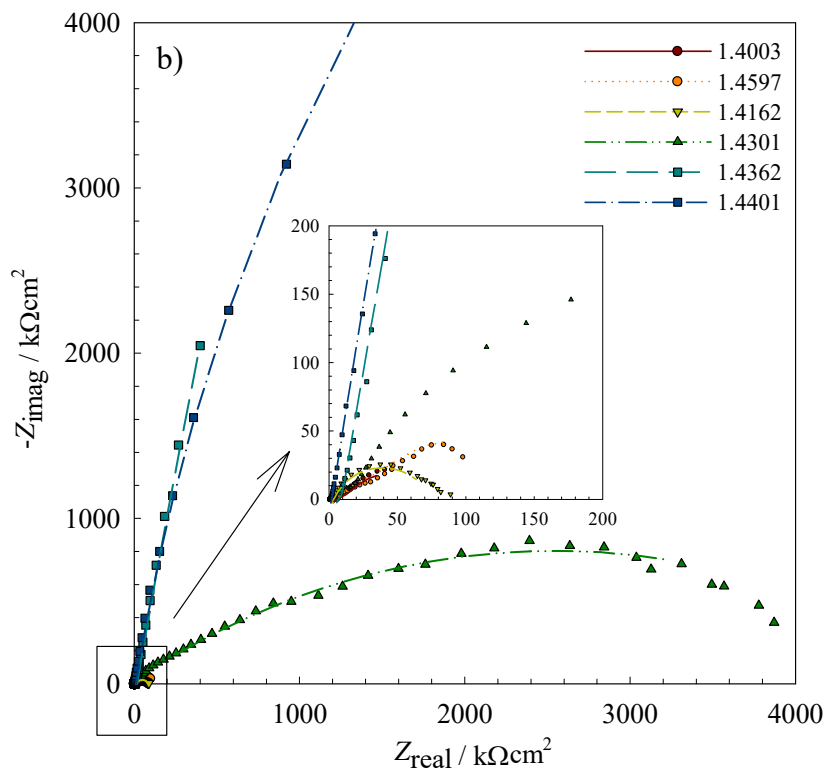
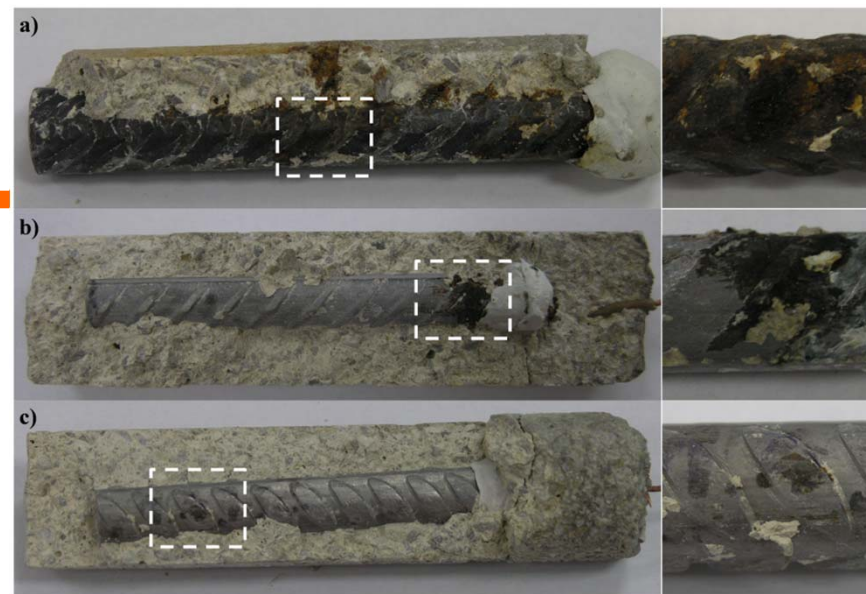
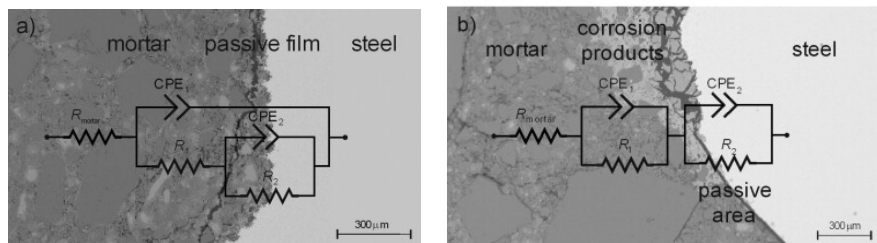
ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROKOPIJA (EIS)

Metoda temeljena na izmjeničnoj struji (AC)

Mjerenje odziva strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije



PRIMJER EIS



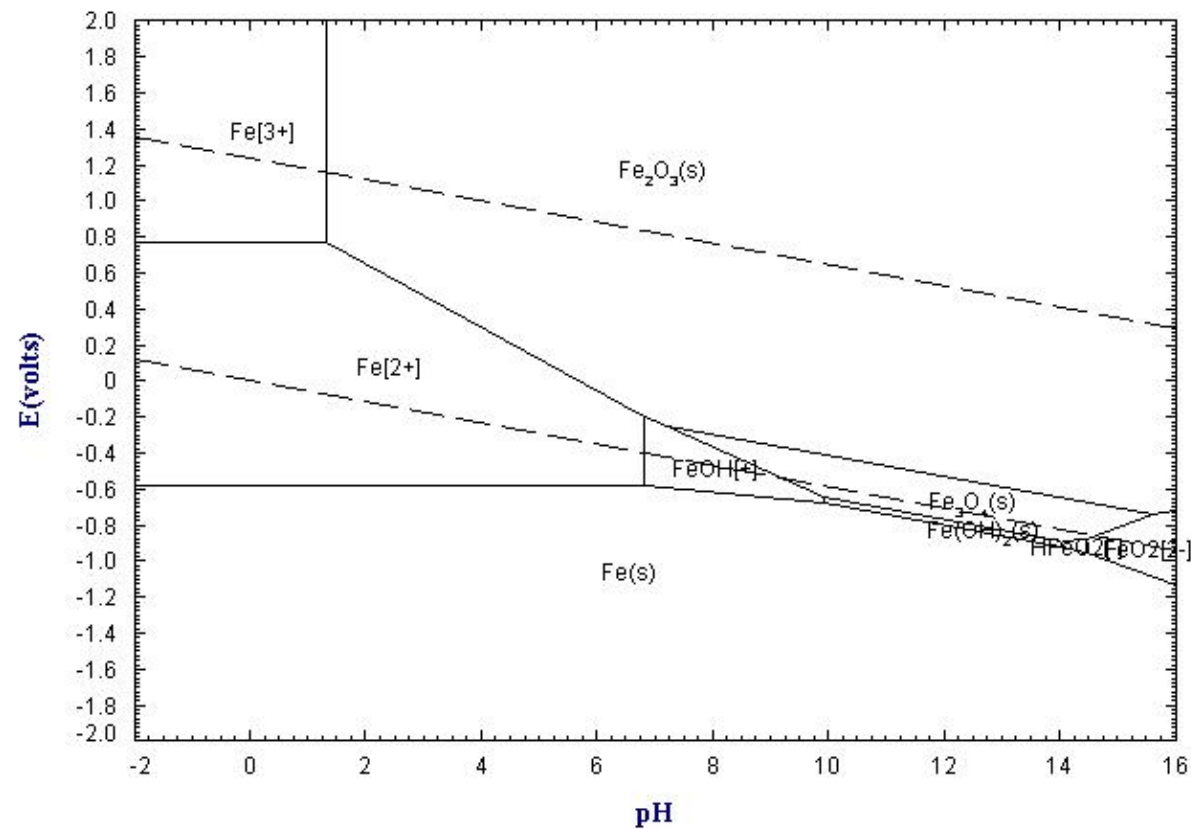
24 mjeseca u 3.5% NaCl otopini

ČELIK

Metal ili legura	Prosječna brzina korozije (mm/god)				
	Gradskoj atmosferi	Morskoj vodi	H ₂ SO ₄ (W=5%)	HNO ₃ (W=5%)	NaOH (W=5%)
Ugljični čelik	1,182 – 7,88	0,1182 – 11,82	15,76 – 394	VRLO VELIKA	< 0,197
Sivi lijev	0,394 – 3,94	1,576 – 78,8	> 51,22	> 118,2	1,97 – 19,7
Cr-čelik s 13% Cr	< 0,394	< 3,94	VRLO VELIKA	3,152 – 35,46	< 3,94
CrNi-čelik s 19 % Cr i 10% Ni	< 0,197	< 1,97	3,94 – 118,2	< 1,97	< 1,97

ČELIK

OTOPINA	pH	E_{SCE}^*/V	E_{SHE}^{**}/V
NISKOUGLIČNI ČELIK			
Kiselina, H_2SO_4			
Vodovodna voda			
Morska voda			
Lužina (NaOH)			

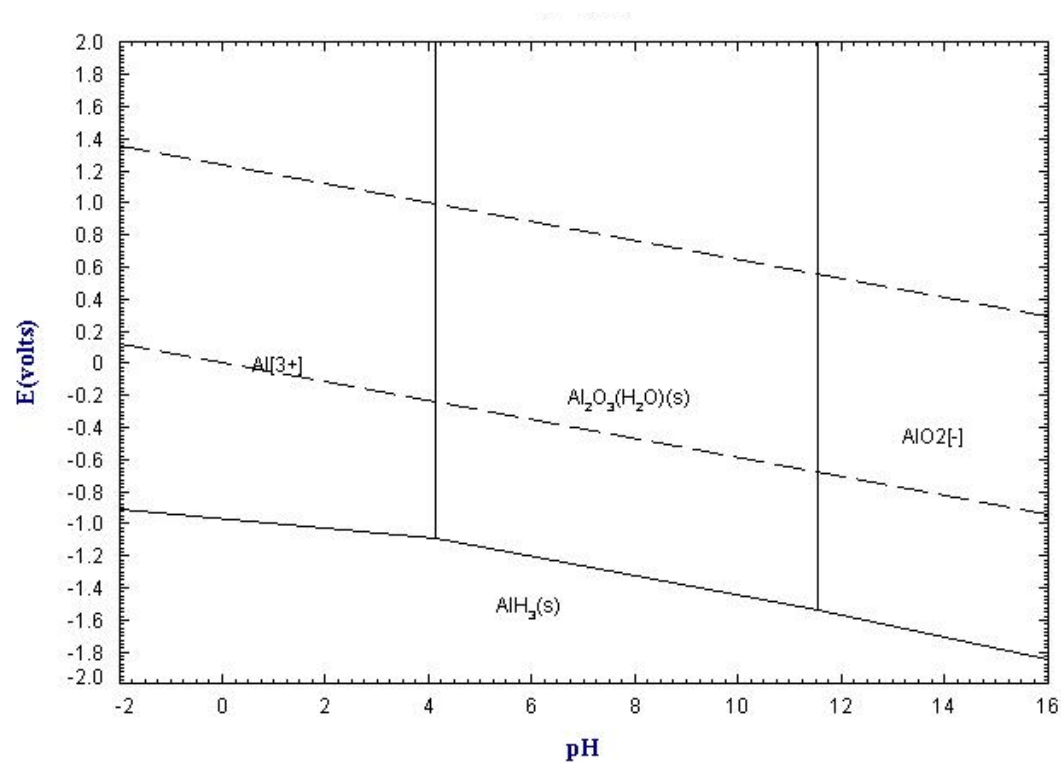


ALUMINIJ

Metal ili legura	Prosječna brzina korozije (mm/god)				
	Gradskoj atmosferi	Morskoj vodi	H ₂ SO ₄ (W=5%)	HNO ₃ (W=5%)	NaOH (W=5%)
Aluminij	< 0,512	1,182 – 51,22	7,88 – 98,5	15,76 – 78,8	VRLO VELIKA

ALUMINIJ

OTOPINA	pH	E_{SCE}^*/V	E_{SHE}^{**}/V
ALUMINIJ			
Kiselina, H_2SO_4			
Vodovodna voda			
Morska voda			
Lužina (NaOH)			

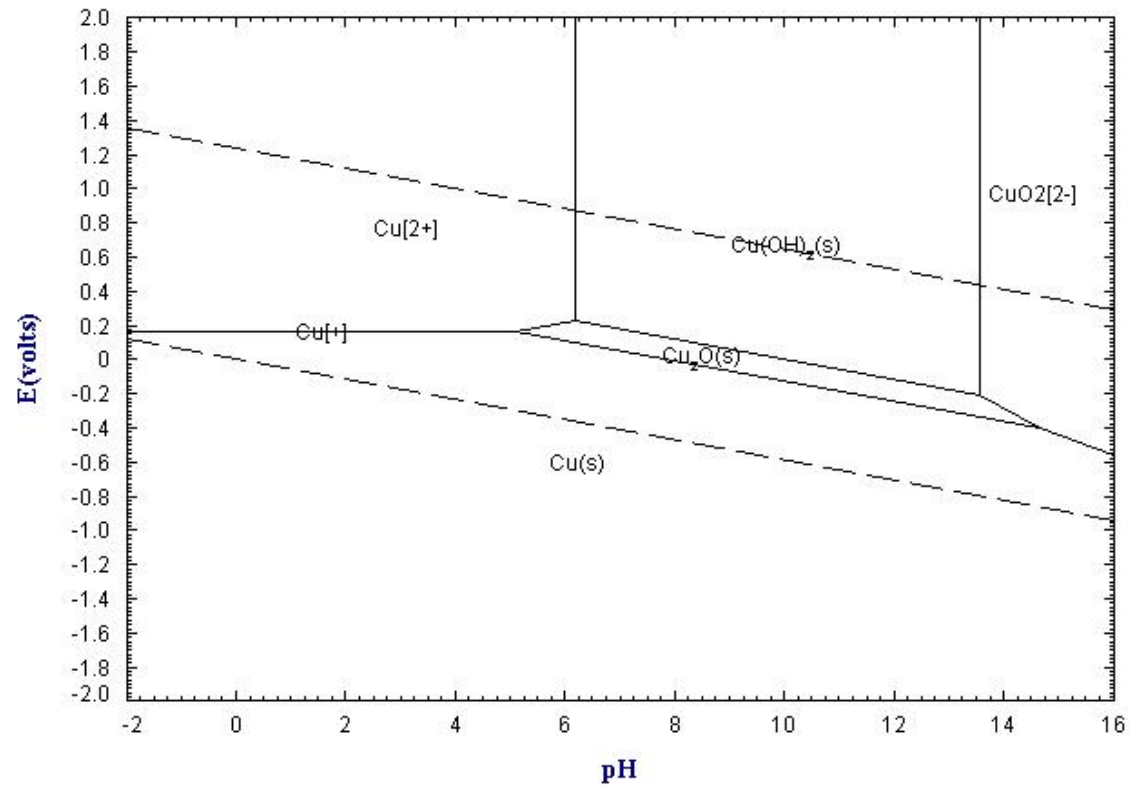


BAKAR

Metal ili legura	Prosječna brzina korozije (mm/god)				
	Gradskoj atmosferi	Morskoj vodi	H ₂ SO ₄ (W=5%)	HNO ₃ (W=5%)	NaOH (W=5%)
Bakar	< 1,97	1,97 – 19,7	3,15 – 39,4	VRLO VELIKA	1,97 – 19,7

BAKAR

OTOPINA	pH	E_{SCE}^*/V	E_{SHE}^{**}/V
BAKAR			
Kiselina, H_2SO_4			
Vodovodna voda			
Morska voda			
Lužina (NaOH)			



NEHRĐAJUĆI ČELIK

OTOPINA	pH	E_{SCE}^*/V	E_{SHE}^{**}/V
NEHRĐAJUĆI ČELIK			
Kiselina, H_2SO_4			
Vodovodna voda			
Morska voda			
Lužina (NaOH)			

