

KOROZIJA MATERIALOV

Ingrid Milošev, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

ABSTRACT

The fundamentals of corrosion processes are reviewed, including: basic corrosion principles shown for the case of a simple corrosion cell, principles of electrochemical measurements, types of corrosion attack and methods of corrosion protection. Polarization curves for iron and copper are used to discuss the processes of electrochemical corrosion and passivation. Basic corrosion principles for the system substrate/coating are also included. Examples are given for TiN and CrN hard coatings, as well as for NiCr protective coatings.

POVZETEK

V prispevku so obravnavane splošne značilnosti korozijskih procesov. Osnovni principi so opisani na primeru enostavne korozijske celice. Na kratko so predstavljene osnove elektrokemijskih meritev, oblike korozijskega napada, kot tudi metode zaščite pred korozijo. Procesi elektrokemijske korozije in pasivacije so razloženi na primeru polarizacijskih krivulj za železo in baker. V prispevku so obravnavane tudi značilnosti sistema podlaga/preveka. Podano je nekaj izbranih rezultatov korozijskih raziskav trdih in zaščitnih prevlek.

1 SPLOŠNI PRINCIPI KOROZIJE

1.1 Uvod

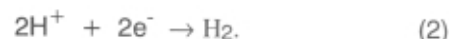
Korozijo definiramo kot fizikalno-kemijsko reakcijo med materialom in njegovim okoljem, ki povzroči spremembe lastnosti tega materiala in pogosto škodljivo vpliva na njegovo nadaljnje delovanje /1/. Splošno kovine v naravi težijo za tem, da preidejo v bolj stabilne oblike, ki so za večino med njimi njihovi oksidi, sulfidi in podobne spojine. Prav ta težnja predstavlja gonilno silo korozije: kovina prehaja v svojo bolj stabilno obliko, pri čemer se sama raztaplja oziroma korodira. V principu so vsi materiali izpostavljeni kontinuirnemu korozijskemu napadu, pri čemer je seveda v tehničnem smislu pomembna hitrost tega procesa.

Ne glede na to, ali se korozija pojavlja na kovinah ali zlitinah, izpostavljenih vodi, zraku ali zemlji, se moramo zavedati, da je le-ta v osnovi elektrokemijski proces in da torej prihaja do električnega toka od ene proti drugi kovini skozi elektrolit. Na sliki 1 je prikazan korozijski proces v poenostavljeni obliki /2/. Celica predstavlja zaprt električni krog. V enostavnem primeru imamo v raztopini dve kovinski elektrodi, potopljeni v elektrolit: anoda (manj plemenita kovina, na kateri poteka oksidacija) je na primer železo, medtem ko je katoda (bolj plemenita kovina, na kateri poteka redukcija) na primer baker. Ker je železo manj plemenita kovina (njegov potencial je bolj negativen), se bo raztapljalo, torej bo na železu potekala oksidacija. Splošno lahko zapišemo:

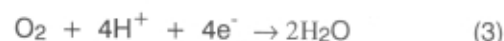


kjer je Me kovina, n število elektronov e, ki se izmenjujejo v reakciji.

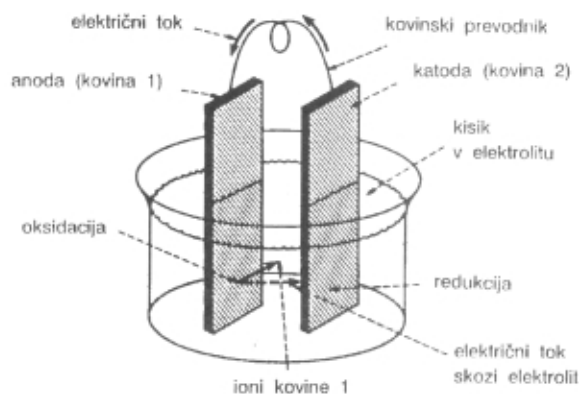
Na bakreni elektrodi, ki je v tem primeru katoda, bo potekalo izločanje vodika po reakciji:



Če je v raztopini prisoten kisik, bo katodna reakcija njegova redukcija, ki jo zapišemo:



Gonilna sila procesa je razlika potencialov med dvema kovinama. Tak proces lahko poteka tudi na površini ene same kovine, če je le-ta nehomogena, torej če je potencial na nekaterih mestih bolj negativen od drugih (npr. različni vključki na površini). V tem primeru imamo ponavadi opravka z lokalnim korozijskim napadom. Pri atmosferski koroziji prevzame vlogo elektrolita vodna plast, ki nastane na vsaki kovinski površini zaradi adsorpcije atmosferske vlage. Pri različnih konstrukcijah, ki so v stiku z zemljo, lahko elektrone, ki nastajajo v procesu oksidacije, prevzame zemlja, ki ponavadi vsebuje disperzne kovinske delce; če je prisoten elektrolit in je zemlja bolj negativna od kovine, se bo vzpostavil električni tok od kovine proti zemlji, kar povzroči korozijo.



Slika 1. Shematično prikazan proces korozije pri stiku dveh kovin

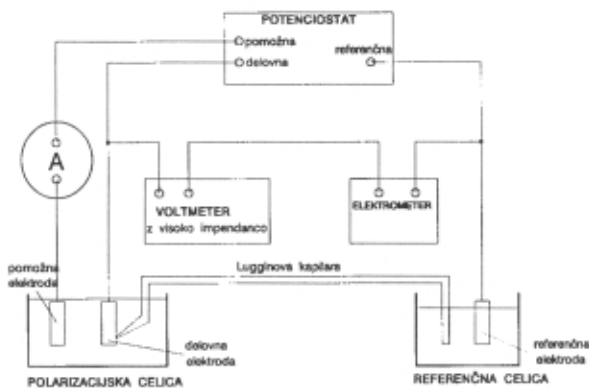
Korozijski proces, ponazorjen na sliki 1, je dokaj enostaven. Kljub temu je škoda, ki jo povzroča raztapljanje materiala, ogromna. V Združenih državah Amerike so izračunali, da povzroči korozija približno 70 milijard dolarjev škode letno /2/. Ta podatek je dovolj zgovoren, kako pomembno je dobro poznavanje lastnosti posameznih materialov in njihovo vedenje v nekem okolju. Pridobljena znanja bodo pripomogla k pravilni izbiri materialov za posamezne namene

ter tako omogočila nemoten potek tehnoloških procesov v industriji.

1.2 Elektrokemijsko merjenje korozije

Ko je vzorec kake kovine ali zlitine potopljen v raztopino (korozijski medij), potekata na njegovi površini reakciji oksidacije in tudi redukcije. Navadno se vzorec oksidira, oksidacijsko sredstvo iz raztopine pa se reducira. Vzorec torej istočasno deluje kot anoda in katoda, na njegovi površini pa se razvijajo anodni in katodni tokovi. Pri preučevanju korozijskih procesov je zaželeno kontrolirati elektrokemijsko vedenje vzorca, zato ga prisilimo, da se vede bodisi kot anoda bodisi kot katoda. Tako lahko ločeno študiramo anodne in katodne procese in lažje razumemo vedenje vzorca v posameznem mediju.

Ko je vzorec v kontaktu z raztopino in ni priklopljen na zunanji vir napajanja, se v sistemu vzpostavi tako imenovani korozijski potencial, E_{kor} . Definiramo ga lahko kot potencial, pri katerem sta hitrosti oksidacije in redukcije enaki. Pomembno je torej, da pri korozijskem potencialu tečejo katodni in anodni tokovi, njihova vsota pa je enaka nič. Če pa vzorec počasi "polariziramo" v pozitivno smer¹, tj. ga prisilimo, da se vede kot anoda, bo anodni tok večji od katodnega. Če vzorec polariziramo še bolj pozitivno, postane katodna komponenta toka zanemarljiva glede na anodno. Polariziramo lahko tudi v negativno smer glede na korozijski potencial; v tem primeru bo anodni tok zanemarljiv v primerjavi s katodnim.



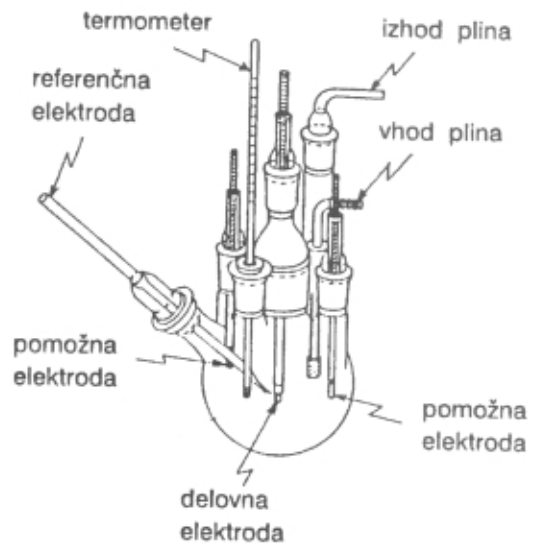
Slika 2. Električna shema elektrokemijske meritve s kontrolo potenciala

Na sliki 2 je podana shema aparature za elektrokemijske meritve, ki potekajo s krmiljenjem potenciala. Sestavlja jo troelektrodna korozijska celica, ki je povezana z zunanjim virom napajanja - potenciostatom. Funkcija le-tega je, da ustvari na delovni elektrodi (vzorec, ki ga raziskujemo) določen

¹ Na vzorec pritismemo neki potencial s potenciostatom. Merjeni tok je razlika med anodnim in katodnim tokom.

potencial. Potenciostat ga krmili bodisi tako, da ga vzdržuje konstatnega, bodisi tako, da ga linearno ali korakoma spreminja s časom. Merimo nastali tok na delovni elektrodi. Značilna korozijska celica s prostornino 1dm³ je prikazana na sliki 3. Vsebuje delovno, referenčno in pomožno elektrodo, kot tudi možnost uvajanja plina v raztopino in kontrolo temperature. Vzorec, ki ga raziskujemo, je delovna elektroda. Navadno ima obliko diska s površino približno 1 cm², ki ga vtisnemo v teflonski nastavek, tako da je samo ena površina izpostavljena raztopini. Referenčno elektrodo, to je elektrodo, glede na katero merimo potencial delovne elektrode, izberemo glede na eksperimentalne pogoje v sistemu. Navadno uporabljamo nasičeno kalomelovo elektrodo (N.K.E.), elektrodo živo srebro/živosrebrov(II)sulfat ali elektrodo srebro/srebrov(I)klorid. Pomožni elektrodi s katerima polariziramo, sta grafitni palci. Lahko uporabimo tudi platinsko elektrodo.

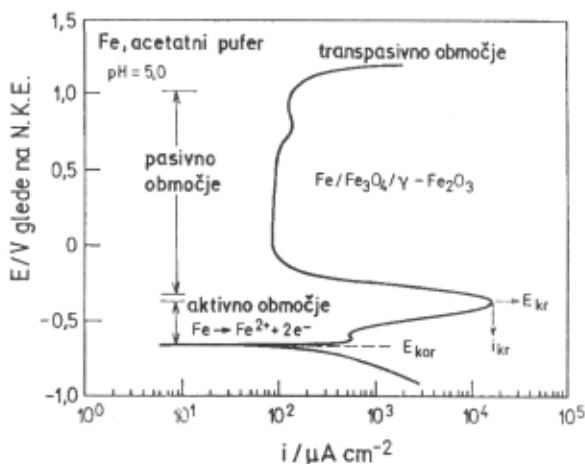
Na Odseku za fizikalno kemijo in kemijo okolja imamo sodoben instrument - kombiniran potenciostat/galvanostat firme Princeton Applied Research, model 273, ki je povezan z osebnim računalnikom. Omogoča nam uporabo vrste specifičnih elektrokemijskih metod, ki vključujejo potenciodinamični, potenciostatski ali galvanostatski način kontrole razmer v korozijski celici.



Slika 3. Shematično prikazana troelektrodna korozijska celica

Ena izmed najbolj razširjenih elektrokemijskih metod v korozijskih raziskavah je potenciodinamična polarizacija. Pri tej metodi delovno elektrodo polariziramo do nekega potenciala, ki ga zatem linearno spreminjamo s časom v pozitivni ali negativni smeri. Eksperimentalno merimo odvisnost toka od potenciala polarizacije. Ker se lahko merjeni tok spreminja tudi za več velikostnih razredov, navadno narišemo polarizacijske krivulje kot odvisnost logaritma toka od potenciala (log I proti E). Tako krivuljo imenujemo potenciodinamična polarizacijska krivulja.

Na sliki 4 je prikazana potenciodinamična polarizacijska krivulja za železo v kislem mediju, kjer lahko opazimo značilna območja korozije in pasivacije /3/. Pri potencialih, bolj negativnih od korozijskega, bo na površini vzorca prevladovala katodna reakcija (reakcija 2). Pri tistih, ki so bolj pozitivni od E_{kor} , se začne reakcija oksidacije vzorca (reakcija 1). To območje, v katerem vzorec korodira, imenujemo tudi aktivno. Vrednost gostote toka se povečuje s premikanjem potenciala v pozitivno smer. Korozija železa bo potekala do kritičnega potenciala E_{kr} , ko pride do nenadnega zmanjšanja hitrosti korozije tudi za nekaj velikostnih razredov (hitrost korozije je v tem primeru izražena z velikostjo kritičnega toka, i_{kr}). Po hitrem tokovnem padcu se vzpostavi pasivno stanje, v katerem ostane tok kljub nadaljnjemu povečanju potenciala konstanten. Pasivno območje je omejeno s povečanjem gostote toka zaradi prehoda v transpasivno območje. Večji tok je posledica ponovne oksidacije (tvorba spojin z višjim oksidacijskim stanjem glede na tisto v pasivnem območju; značilno npr. za krom ali nikelj) ali pa izločanja kisika pri še višjih potencialih.

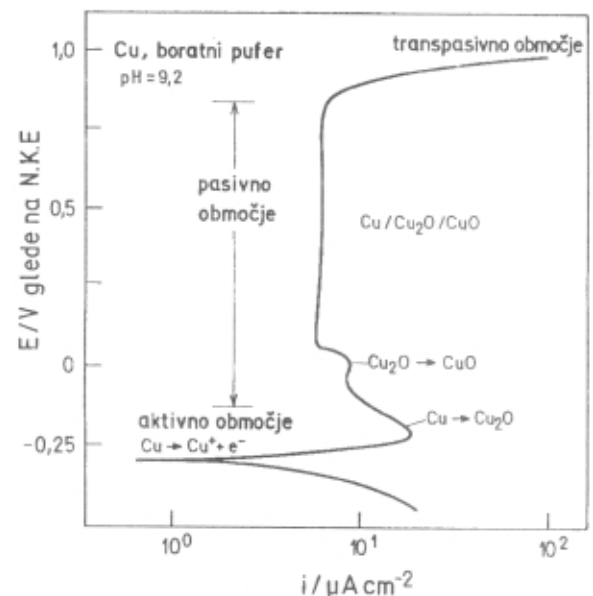


Slika 4. Potenciodinamična polarizacijska krivulja za železo v acetatnem pufru, $pH=5,0$. Hitrost spreminjanja potenciala s časom je bila 10 mV s^{-1}

Oblika potenciodinamične polarizacijske krivulje podaja osnovne informacije o elektrokemijskem in korozijskem vedenju kovine ali zlitine v določenem korozijskem okolju, kot tudi podatke o mehanizmu procesa korozije. Meritve so relativno hitre, od nekaj minut do nekaj ur, odvisno od hitrosti spreminjanja potenciala s časom. S to metodo raziskujemo nagnjenost materiala do pasivacije, vpliv dodatkov inhibitorja, posameznih elementov v zlitino in podobno. Pri tem je kriterij korozije vrednost kritičnega toka. Da bi dobili velikost hitrosti korozije, moramo uporabiti metodo Tafelove ekstrapolacije in polarizacijsko upornost /1/.

1.3 Elektrokemijska pasivacija

Padec gostote toka med potenciodinamično polarizacijo v pasivnem območju, slika 4, je posledica nastajanja tanke kontinuirne plasti na površini vzorca, v večini primerov oksidne plasti. Poleg oksidov so lahko pasivne plasti tudi druge spojine, npr. slabo topne soli. Na fazni meji tanke plasti in elektrolita lahko potekajo tri delne reakcije, namreč prenos ionov kovine skozi trdno plast ("korozija v pasivnem stanju"), prenos ionov O^{2-} ali OH^- , ali tudi redoks reakcije, če plast ni elektronski izolator. Raztapljanje in rast te plasti vključuje prenos ionov skozi trdno fazo, kar zahteva veliko jakost električnega polja (do 10^6 V cm^{-1}). Majhna hitrost reakcije prenosa ionov iz oksida v elektrolit je v večini primerov vzrok za nastajanje zaščitnih in stabilnih plasti. Klasičen zgled je železo v kisljih elektrolitih, slika 4. Čeprav lahko pričakujemo, da se bo korozija železa nenehno povečevala s povečevanjem potenciala v pozitivno smer, prihaja pri približno $-0,4 \text{ V}$ glede na nasičeno kalomelovo elektrodo (N.K.E.) do zmanjšanja gostote toka za dva velikostna razreda. Pasivacija železa je posledica tvorbe zaščitne oksidne plasti na njegovi površini, ki je sestavljena iz notranje Fe_3O_4 in zunanje plasti $\gamma-Fe_2O_3$ /3/.

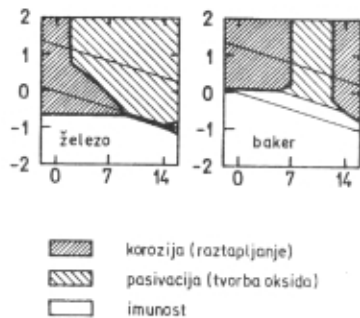


Slika 5. Potenciodinamična polarizacijska krivulja za baker v boratnem pufru, $pH=9,2$. Hitrost spreminjanja potenciala s časom je bila $0,5 \text{ mV s}^{-1}$

Stabilnost zaščitne plasti je lahko tudi posledica njene slabe topnosti. Zgled za tak pojav je baker, slika 5 /4/. Do njegove pasivacije prihaja samo v nevtralnih ali alkalnih elektrolitih, v kisljih pa ne. Na površini bakra se tvori dvojna oksidna plast, sestavljena iz notranje plasti Cu_2O in zunanje CuO . Ko se površina bakra popolnoma prekrije z zunanjo plastjo, pride pri približno $0,1 \text{ V}$ glede na N.K.E. do zmanjšanja gostote toka in prehoda v pasivno stanje. V takih primerih lahko določimo področja pasivacije

na podlagi termodinamičnih podatkov. M. Pourbaix je pripravil diagrame potencial - pH (tako imenovane Pourbaixove diagrame), ki opisujejo elektrokemijsko in korozijsko vedenje vseh kovin v vodnih raztopinah /5/. Njihova prednost je, da podajajo območja potenciala in pH, pri katerih je kovina imuna (torej ne korodira), korodira ali pa se pasivira (torej reagira, pri čemer se tvori specifičen oksid ali kompleksni ioni). Ker so diagrami osnovani na termodinamičnih podatkih, ne dajejo informacije o hitrosti posameznih procesov, kljub temu pa so izredno koristni in uporabni pri študiju. Na sliki 6 so poenostavljeni Pourbaixovi diagrami za železo in baker, ki podajajo območja imunosti, korozije in pasivacije. Glede na diagram E-pH, železo ne bi smelo biti pasivno v močno kislih elektrolitih, kar je v nasprotju z eksperimentalnimi rezultati.

Sklenemo lahko, da se pasivacija pojavi zaradi slabe topnosti pasivne plasti ali pa majhne hitrosti njenega raztapljanja oziroma zaradi termodinamičnih ali kinetičnih lastnosti sistema.



Slika 6. Poenostavljena diagrama potencial-pH za železo in baker

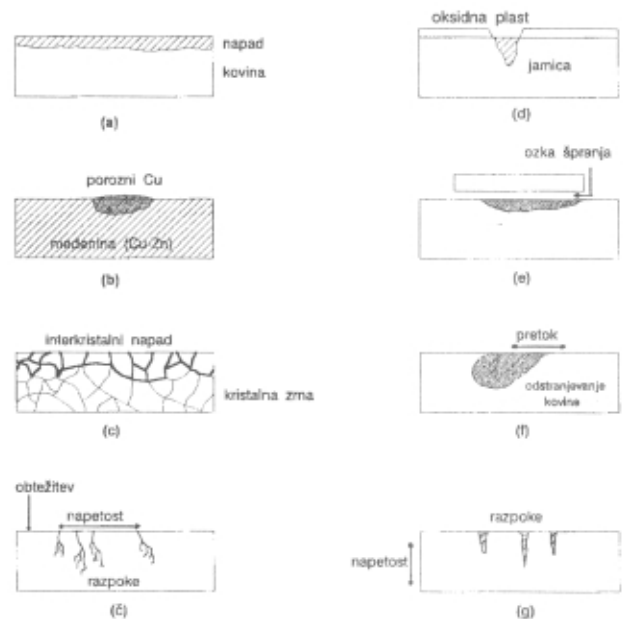
Poleg ionske prevodnosti pasivne plasti so zanimive tudi njene elektronske lastnosti. Če je pasivna plast izolator, jo lahko polariziramo do potenciala, višjega od 100 V, vendar ostane gostota toka nizka. Debelina takih oksidnih plasti je nekaj deset nm. Ta pojav je značilen za plasti na kovinah, kot so aluminij, tantal ali titan. Večina drugih kovin tvori pasivne plasti, ki imajo polprevodne lastnosti (železo, krom, baker, nikelj). V tem primeru je potencial, ki ga lahko ustvarimo na plasti, omejen s potencialom izločanja kisika. Pasivne plasti so tanjše od 10 nm.

1.4 Oblike korozijskega napada

Do sedaj smo obravnavali primer vedenja homogene kovine v okolju, kjer nastane enakomeren ali splošen korozijski napad (celotna površina kovine bo korodirala enakomerno). Shematično je to prikazano na sliki 7a. Na površini kovine so anodna in katodna mesta, ki so prostorsko in časovno naključna. Če pravilno izberemo material za posamezno okolje in poznamo hitrost njegove korozije, pripelje enakomerna korozija le redko do nevarnih poškodb. V praksi pa smo bolj zaskrbljeni zaradi lokalnega korozijskega napada, ki je omejen na posamezna mesta. V tem primeru so anodna in katodna mesta

na heterogeni površini kovine prostorsko in časovno ločena. Posledice takega napada so izredno nevarne, saj ga ne moremo pravočasno napovedati in lahko v zelo kratkem času pripelje do hitrega propada materiala. V tabeli 1 so podane osnovne značilnosti splošnega oziroma lokalnega korozijskega napada /6/.

Nekatere izmed oblik lokalnega korozijskega napada so shematično prikazane na sliki 7 /6,7/. V nadaljnjem besedilu jih bomo na kratko predstavili.



Slika 7. Shematično prikazane oblike korozijskega napada

- **Selektivna korozija** je pojav selektivnega raztapljanja nekega elementa iz zlitine, slika 7b. Najbolj znan zgled je raztapljanje cinka v medenini (razcinkanje). Podobni procesi potekajo tudi v drugih zlitinah, na primer aluminijevih, železovih, kromovih. Razcinkanje lahko hitro prepoznamo, saj se rumena barva medenine spremeni v rdečo, značilno za baker, ki ostaja v zlitini, cink pa se raztaplja. Takšne spremembe se kažejo v obliki manjših jamic, lahko pa tudi v obliki selektivnega raztapljanja, ki zavzame večje površine.
- **Interkristalna korozija** se pojavlja bodisi na mejah kristalnih zrn bodisi v njihovi neposredni bližini, slika 7c. Pri nerjavnih jeklih prihaja do takšne oblike korozijskega napada v temperaturnem območju od približno 400 do 800°C, ko se interkristalno izloča kromov karbid. Cona v bližini kristalne meje postane osiromašena s kromom in ima zaradi tega slabšo korozijsko odpornost. Temu pojavu se lahko izognemo z zmanjšanjem vsebnosti ogljika v jeklu, ali pa tako, da ogljik kemijsko vežemo s titanom ali niobijem (tako imenovana stabilizirana jekla).

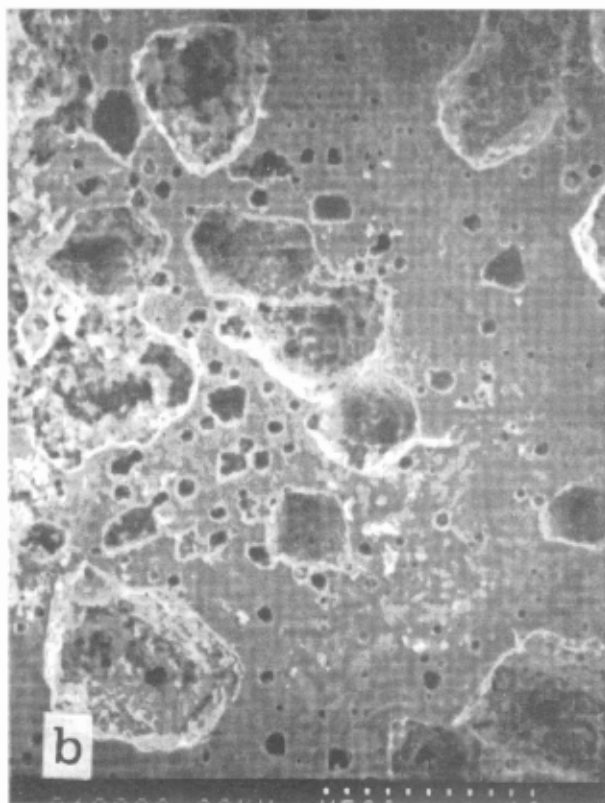
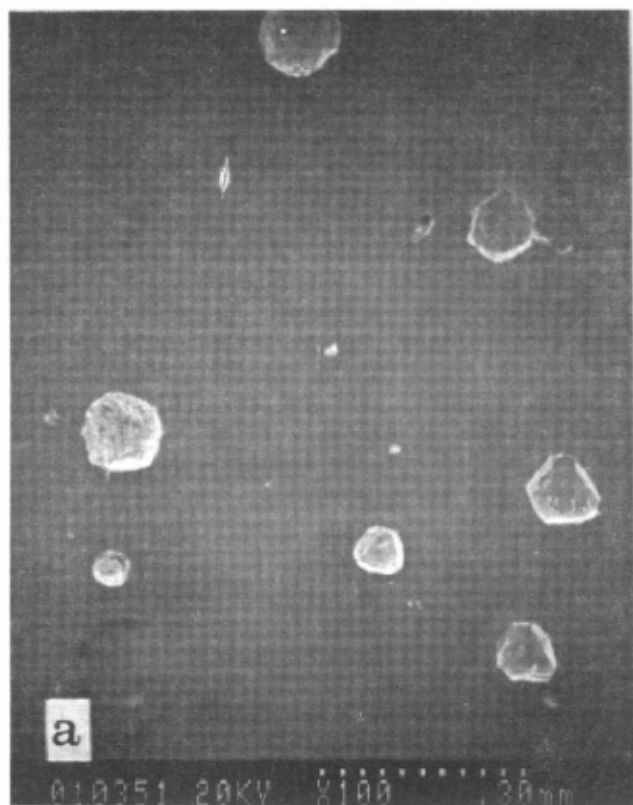
- **Napetostno korozijsko pokanje** je zelo nevarna oblika lokalnega korozijskega napada. Pojavlja se, ko je material, ki je pod mehansko obremenitvijo, izpostavljen agresivnemu korozijskemu mediju pri povišanih temperaturah, slika 7č. Prihaja do krhkega loma materiala. Večina avstenitnih jekel je podvržena napetostnemu korozijskemu pokanju, medtem ko so feritna ali dupleksna avstenitno-feritna nerjavna jekla odporna proti temu tipu korozije.
- **Jamičasta korozija** se navadno pojavlja, ko je kovina izpostavljena agresivnim ionom (halogenskim, sulfatnim). Značilna je predvsem za kovine in zlitine, ki tvorijo pasivne plasti. Agresivni ioni napadajo posamezna mesta na pasivni površini, jih poškodujejo in povzročijo povečano raztapljanje, slika 7d. Na sliki 8a je posnetek jamice, ki je nastala na površini bakra v alkalnem mediju, ki vsebuje sulfatne ione /8/. Jamice na površini so lahko tako goste posejane, da daje površina kovine hrapav videz, slika 8b. Pri jeklih lahko povečamo odpornost proti jamičasti koroziji s povečanjem vsebnosti kroma in molidbena. V praksi se ponavadi jamičasta korozija pojavlja v mirujočih tekočinah, v različnih razpokah in podobno.
- **Korozija v špranji** je pogosto posledica delovanja majhne prostornine korozijskega medija v ozki špranji, slika 7e. Pojavlja se v obliki številnih majhnih korozijskih izjed. Lahko nastane zaradi geometrije sistema (razmik pločevin, varjeni prekriti spoji, tesnila), stika kovine z nekovino (gumo, plastiko) ali zaradi usedlin na površini kovine.
- **Erozivna korozija** je kombinacija korozije in mehanske abrazije na nekem mestu, slika 7f. Pri reševanju problemov, povezanih z erozivno korozijo, moramo upoštevati pravilno izbiro materialov, pravilno načrtovanje konstrukcije in hitrost pretoka medija. Splošno velja: čim večja je splošna korozijska odpornost in trdota materiala, tem boljša je odpornost proti erozivni koroziji.
- **Korozijsko utrujanje** je pokanje kovine zaradi istočasnega vzajemnega delovanja korozijskega medija in ponavljajoče se spremenljive napetosti, slika 7g. Korozijsko utrujanje napreduje hitro, prelomi pa so krhki in navadno transkristalni. Jeklene površine so občutljive na korozijsko utrujanje v različnih medijih, kot so sladka in morska voda, raztopine različnih kemikalij itd.

1.5 Zaščita pred korozijo

Številne postopke, ki so bili razviti za zaščito pred korozijo, lahko splošno razdelimo na:

- a) izbiro materialov in oblikovanje konstrukcij
- b) modifikacijo elektrolitov
- c) spremembo elektrodnega potenciala
- č) površinske prevleke /4/.

a) Prvi pogoj za uspešno zaščito pred korozijo sta pravilna izbira materialov in oblikovanje konstrukcije, ki bo izpostavljena korozijskemu okolju. S takim ravnanjem lahko zmanjšamo škodljive posledice nekaterih oblik lokalnega korozijskega napada ali pa jih celo popolnoma preprečimo. Pri pravilni izbiri materialov si lahko pomagamo z empiričnimi podatki,



Slika 8. Jamice na površini bakra, nastale po polarizaciji v raztopini $0,1 \text{ M NaHCO}_3 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (a) in podaljšani polarizaciji v raztopini $0,1 \text{ M NaHCO}_3 + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (b)

ki so v zvezi z vedenjem posameznih materialov v določenem okolju in so dostopni v priložnostih /2,9/. Tako bomo na primer v zmernih industrijskih atmosferah uporabili feritna nerjavna jekla, v industrijskih pa avstenitna. Pri izbiri upoštevamo tudi ceno materiala, njegovo predelovalnost, trdnost, zunanji videz in podobno. Pri načrtovanju konstrukcij se skušamo izogniti stiku dveh elektrokemijsko zelo različnih kovin, kar bi sicer pripeljalo do galvanske korozije. Pri izdelavi konstrukcij je pomembno, da se izognemo nastajanju mest, na katerih bodo ustvarjeni pogoji za lokalni korozijski napad (špranje, razpoke, "žepki", kjer ni pretoka tekočine). Že pri načrtovanju naj bi tudi predvideli uporabo katodne ali anodne zaščite ali pa zaščitnih prevlek.

b) Poznamo dve možnosti modifikacije elektrolita:

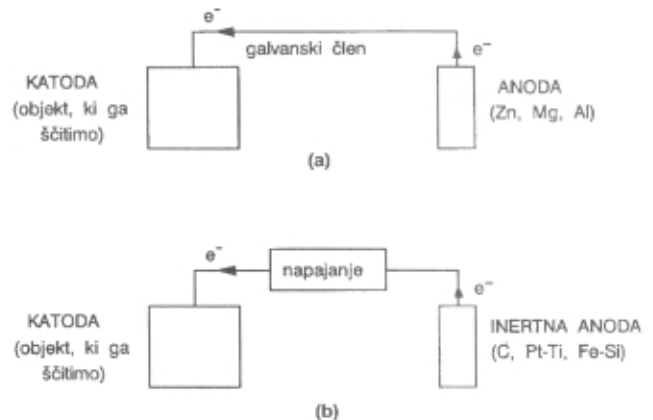
i) Odstranjevanje agresivnih komponent
 vključuje odstranjevanje raztopljenega kisika v medijih, ki so v stiku z maloogljčnimi konstrukcijskimi jekli, na primer jeklene cevi v toplovodnih sistemih (za odstranjevanje kisika uporabljamo deaeracijo z N₂ ali Ar ali kemikalije za odstranjevanje kisika, npr. hidrazin ali natrijev sulfit), nevtralizacijo kislin, odstranjevanje raztopljenih soli (npr. z ionsko izmenjavo) in odstranjevanje vlage (z uporabo silikagela).

ii) Dodatek korozijskih inhibitorjev
 razširjena metoda zaščite kovin v kontaktu z vodnimi raztopinami, zlasti v zaprtih sistemih (npr. hladilni ali grelni sistemi). Inhibitorji so organske ali anorganske snovi, ki zmanjšujejo korozijo, ko jih v ustrezni koncentraciji dodamo raztopini. Poznamo več mehanizmov inhibicije. Velika skupina inhibitorjev deluje tako, da se adsorbirajo na površini kovine, kar povzroči zmanjšanje hitrosti anodne ali katodne reakcije ali pa obeh. Inhibitorji, ki vplivajo na proces raztapljanja kovine, vključujejo aromatske in alifatske amine in različne žveplove spojine. Fosforne, arzenove in kositrove spojine imajo večji učinek na reakcijo izločanja vodika. Druga skupina inhibitorjev pospešuje tvorbo zaščitne plasti, ki preprečuje difuzijo kisika do površine kovine. Največ uporabljamo netopni cinkov in magnezijev hidroksid ali kalcijev in magnezijev karbonat.

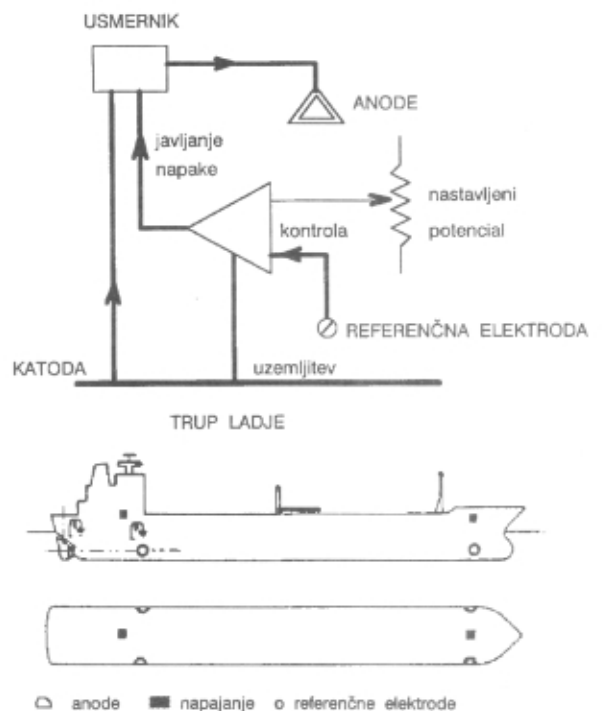
c) Ključ uspeha elektrokemijske zaščite proti koroziji je možnost spreminjanja potenciala na površini kovine. V principu je možno zmanjšati potencial na vrednost, ki je negativna glede na korozijski potencial, in tako postaviti kovino v stanje imunosti, slika 6. To je princip katodne zaščite. Po drugi strani lahko povečamo potencial tako, da se lahko vzpostavi stabilno pasivno stanje, kar je osnova anodne zaščite.

Katodno zaščito lahko ustvarimo z uporabo tako imenovanih "žrtvenih" anod, slika 9a /6/. Take anode so iz kovine, ki je elektrokemijsko bolj negativna glede na kovino, ki jo želimo zaščititi, in se bo zato hitreje raztapljala. Osnovna kovina je pri tem procesu katoda. Jasno je, da se pri takem procesu poveča

celotna izguba materiala, vendar na račun pomožne anode, medtem ko se raztapljanje osnovne kovine zmanjša. Zato take anode imenujemo "žrtvene". Običajno izdelujemo "žrtvene" anode iz cinka ali magnezija, čedalje več pa so v uporabi tudi anode iz aluminijevih zlitin. Drug način katodne zaščite je metoda dodatnega toka, slika 9b. V tem primeru potrebujemo vir napajanja. Na sliki 10 je podana



Slika 9. Princip katodne zaščite: (a) z "žrtveno" anodo in (b) metoda dodatnega toka



Slika 10. Električna shema pri metodi dodatnega toka (a) in shematičen prikaz razporeditve elektrod na trupu ladje (b)

električna shema, ki pojasnjuje princip te metode. V sistemu teče tok, katerega vrednost določimo z nastavljivo vrednostjo potenciala, ki jo izberemo tako, da bo sistem v stanju imunosti. Vrednost potenciala kontroliramo glede na referenčno elektrodo. Če pride do prevelikih sprememb potenciala, se tudi vrednost toka ustrezno poveča in tako povzroči prehod iz

prehod iz imunega stanja v področje korozije. Zato moramo potencial vzdrževati v ustreznih mejah, ki bodo zagotovile varno stanje kovine. Navadno uporabljamo inertne anode (npr. grafit, platinirani titan). Katodna zaščita je izredno učinkovita pri zaščiti ladijskih trupov, cevovodov, podzemnih rezervoarjev in podobno. Na sliki 10 je shematično prikazan princip katodne zaščite ladijskega trupa /6/.

Na podlagi termodinamičnih in kinetičnih podatkov je razvidno, da temelji uspešnost anodne zaščite na vzdrževanju stabilne pasivne plasti. Pri uporabi metode dodatnega toka se moramo zavedati, da mora biti pritisnjeni tok večji od kritičnega.

Č) Površino kovine ali zlitine štiti prevleka, ki je bolj korozijsko odporna v določenem okolju. Na površini lahko tvorimo netopne pasivne prevleke (npr. s pasivacijo jekla v koncentrirani dušikovi (V) kislini in kasnejšim siliranjem, z anodizacijo aluminija, s fosfatiranjem). Kovino lahko zaščitimo tudi z laki, barvami ali pa s kovinskimi prevlekami.

V nadaljevanju bomo predstavili osnove korozije prevlek in nekaj rezultatov, ki so v zvezi s korozijskim vedenjem trdih prevlek, nanosenih na različne podlage.

2 KOROZIJA PREVLEK

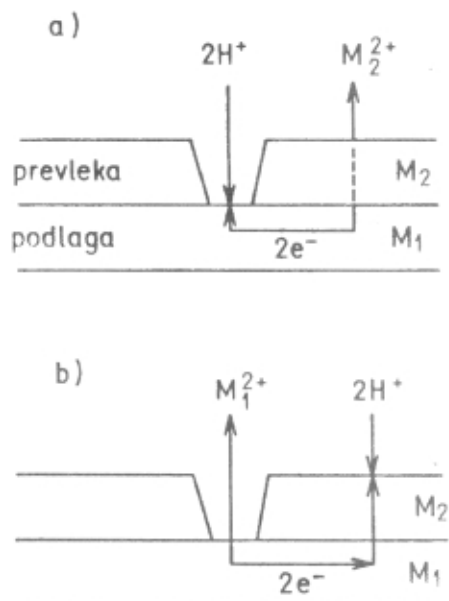
Splošno poznamo dva tipa sistema prevleka/podlaga:

- podlaga je elektrokemijsko bolj plemenita² od prevleke
- prevleka je elektrokemijsko bolj plemenita od podlage.

Shematično sta ta dva primera prikazana na sliki 11. Če je v primeru (a) prevleka neporozna, se anodno raztaplja (korodira), pri čemer je gostota korozijskega toka, kot merila za korozijo, določena s katodno reakcijo redukcije depolarizatorjev, kot sta H^+ ioni ali O_2 . Prevleka izkazuje enakomerno korozijo, hitrost le-te pa je sorazmerna gostoti toka raztapljanja. Ko je prevleka porozna, določa korozijsko vedenje narava galvanskega člana med prevleko in podlago. Ker je potencial prevleke bolj negativen od potenciala podlage, se bo prevleka raztapljala in bo tako podlaga katodno zaščitena, slika 11a. Zgled takega vedenja so prevleke iz cinka ali kadmija na železnih materialih.

Popolnoma drugačno korozijsko vedenje lahko pričakujemo, kadar je osnovna kovina zaščitena z bolj plemenito, vendar porozno prevleko, slika 11b. Zgled so porozne kromove prevleke na železu. Na celotni površini plemenite prevleke poteka katodna reakcija redukcije depolarizatorjev (H^+ ioni ali O_2). V pori prevleke je gostota anodnega toka mnogo večja od gostote katodnega toka, kar povzroča

intenzivno lokalno raztapljanje osnovne kovine skozi pore. Posledica tega procesa je jamičasti lokalni korozijski napad.



Slika 11. Shematičen prikaz korozijskega vedenja sistema kovina/prevleka: (a) podlaga je bolj plemenita od prevleke in (b) prevleka je bolj plemenita od podlage

2.1 Nekateri rezultati korozijskih raziskav na trdih zaščitnih prevlekah

Trde prevleke se uporabljajo v številnih triboloških aplikacijah, kot so rezilna in preoblikovalna orodja, ležaji in razni strojni deli. Uporabljajo se tudi v druge namene, kot na primer v mikroelektroniki za difuzijske zapore ali v medicini. V praksi so trde zaščitne prevleke pogosto izpostavljene agresivnim korozijskim medijem, ki lahko povzročijo spremembe na njihovi površini in tako tudi vplivajo na njihove zaščitne lastnosti. Zato je visoka korozijska odpornost trdih zaščitnih prevlek eden izmed pomembnih pogojev za njihovo uspešno delovanje.

Na potek procesa korozije prevlek vplivajo številni parametri, ki jih lahko razdelimo na notranje in zunanje. Notranji parametri so: fizikalne lastnosti prevleke, njena mikrostruktura in debelina, prisotnost mikrodefektov, vrsta uporabljene podlage in adhezijske lastnosti, medtem ko so zunanji: vrsta korozijskega medija, temperatura in prisotnost agresivnih ionov. Zaradi kompleksnosti problema, ki ga raziskujemo, je nujno poleg elektrokemijskih metod uporabiti tudi metode površinske analize.

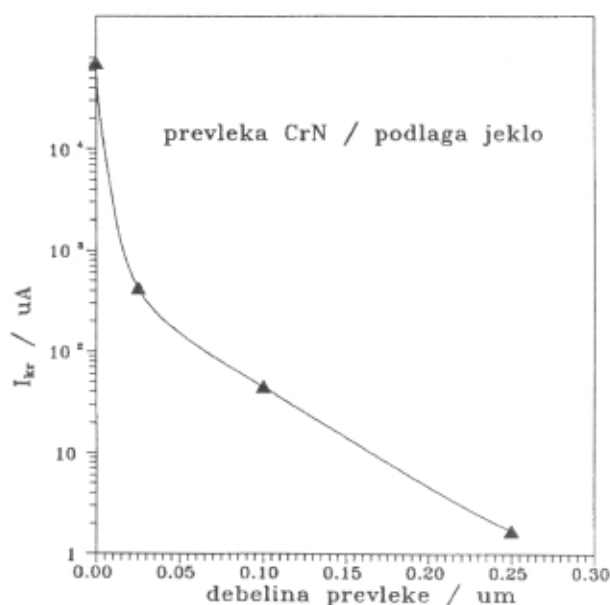
V sodelovanju z Odsekom za tanke plasti in površine Instituta "J. Stefan" smo se pred tremi leti začeli v našem laboratoriju ukvarjati s korozijskimi raziskavami prevlek. V nadaljevanju bomo predstavili nekatere izmed problemov, ki smo jih doslej raziskali na trdih nitridnih prevlekah (TiN, CrN) in zaščitnih

² bolj plemenita je tista kovina, katere potencial je bolj pozitiven v napetostni vrsti kovin

prevlekah (NiCr, NiCrTi). Poleg elektrokemijskih metod smo pri dosedanjih raziskavah uporabljali tudi Augerjevo elektronsko spektroskopijo, rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo in vrstično elektronsko mikroskopijo.

2.1.1 Vpliv debeline prevleke na njeno mikroporoznost

Prevleke TiN in CrN so elektrokemijsko bolj plemenite od podlage, na katero so nanesene, in je zato problem poroznosti izredno pomemben, slika 11. Splošno lahko mikroporoznost merimo z uporabo dokaj enostavnih metod, ki temeljijo: (a) na barvni reakciji ionov osnovne podlage v porah z indikatorjem (navadno reakcija med $K_3Fe(CN)_6$ in ioni Fe^{2+}), ki ga dodamo v raztopino ali z njim namočimo filterni papir; na mestih s porami se pojavijo barvni madeži, ali (b) na reakciji s plini, ki povzročijo vidne spremembe na površini prevleke (navadno amoniak ali žveplovodik). Poleg teh metod lahko uporabimo tudi elektrokemijsko metodo, in sicer multiciklično voltametrijo, kjer spremljamo vrednost kritičnega toka, slika 4, medtem ko vzorec zaporedno polariziramo v določenih mejah potenciala. Če je prevleka porozna in skozi pore prihaja do raztapljanja osnovne kovine, bomo to zaznali na krivuljah kot naraščanje kritičnega toka s številom ciklov. Čim večji je kritični tok, večje je raztapljanje osnovne podlage skozi pore. Na sliki 12 je podana odvisnost kritičnega toka, ki smo ga izmerili po dvajsetih zaporednih ciklih prevlek CrN, nanesenih za železno podlago, v odvisnosti od debeline prevleke /3/. Razvidno je, da se z večanjem debeline prevleke kritični tok zmanjšuje, kar je posledica zmanjšanja raztapljanja železa skozi prevleko. Če so prevleke

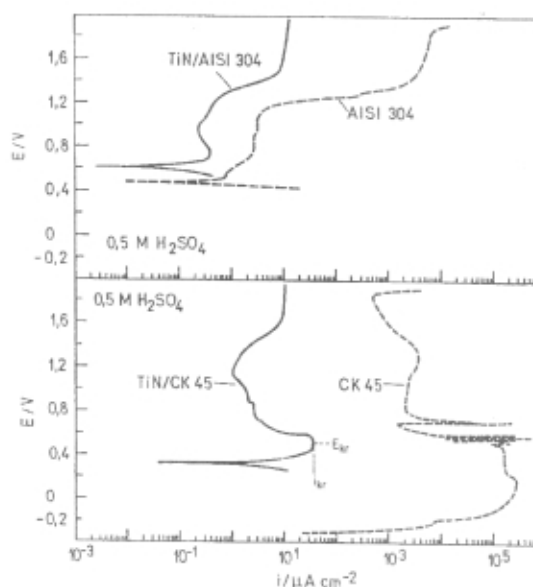


Slika 12. Odvisnost kritičnega toka od debeline prevleke CrN, nanesene na jeklo za poboljšanje. Kritični tok je določen iz cikličnih voltamogramov, posnetih v acetatnem pufru, $pH=5,6$, pri čemer je bila hitrost spreminjanja potenciala s časom 20 mV s^{-1} .

CrN debelejšje od $1 \mu m$, raztapljanja podlage ne zaznamo več, kar pomeni, da je debelina prevleke zadostna, da prepreči ta proces.

2.1.2 Vpliv uporabljene podlage na korozijsko vedenje prevlek

Da bi lahko primerjali vedenje prevlek, nanesenih na različne podlage, je potrebno poznati korozijsko vedenje neprekritih podlag. Za nanos prevlek TiN smo uporabili dva tipa podlag: nerjavno jeklo (tip AISI 304) in jeklo za poboljšanje (tip CK 45). Slika 13 podaja potenciodinamični polarizacijski krivulji za ti dve podlagi v $0,5 \text{ M}$ žveplove kislini /3/. Izredno visoka vrednost kritičnega toka za jeklo nakazuje njegovo močno korozijo v tem mediju. Kritični tok za nerjavno jeklo je manjši za pet velikostnih razredov. Njegova korozijska odpornost temelji na



Slika 13. Potenciodinamične polarizacijske krivulje za jeklo za poboljšanje (CK 45, neprekrto in prekrto s TiN) in nerjavno jeklo (AISI 304, neprekrto in prekrto s TiN). Krivulje so posnete v $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Hitrost spreminjanja potenciala s časom je bila $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

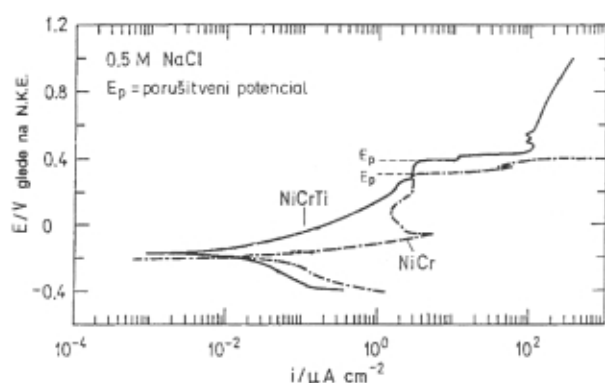
nastajanju zaščitne dvojne oksidne plasti, ki vsebuje notranjo plast, obogateno s kromom, in zunanjo, obogateno z železom /3/. Izboljšanje korozijskega vedenja podlag, prekritih s prevlekami TiN, se v obeh primerih izkazuje v zmanjšanju kritičnega toka in premiku kritičnega potenciala proti bolj pozitivnim vrednostim. Ko pa primerjamo polarizacijski krivulji za prevleki TiN, opazimo, da se med seboj zelo razlikujeta. Vrednost kritičnega toka je manjša za prevleko, naneseno na nerjavno jeklo, kar nakazuje, da bodo v žveplove kislini take prevleke bolj odporne v primerjavi s tistimi, nanesenimi na jeklo za poboljšanje.

2.1.3 Vpliv sestave prevleke na odpornost proti jamičasti koroziji

Raziskali smo vpliv prisotnosti dodatka titana v zaščitni prevleki NiCr na odpornost proti jamičasti koroziji v raztopini natrijevega klorida /10/. Na sliki 14 so podane potenciodinamične polarizacijske krivulje za prevleke NiCr in NiCrTi, ki potrjujejo izboljšanje korozijskega vedenja prevlek zaradi prisotnosti titana. V tem primeru prihaja do zmanjšanja kritičnega toka za en velikostni razred kot tudi do premika kritičnega potenciala proti bolj pozitivnim vrednostim (za 100 mV). Izredno pomembno v kloridnih raztopinah je, da prihaja tudi do premika porušitvenega potenciala, E_p . To je potencial, pri katerem začne tok nenadoma naraščati v pasivnem območju, kar nakazuje, da je prišlo do lokalnega preboja pasivne plasti in začetka jamičaste korozije. Splošno velja: čim bolj pozitiven je porušitveni potencial, tem boljša je odpornost proti jamičasti koroziji. Če je v prevleki titan, se porušitveni potencial premakne za približno 130 mV proti bolj pozitivnim vrednostim.

3 SKLEP

Trde prevleke, dobljene z metodami vakuumskega nanašanja, imajo čedalje večjo vlogo pri oplemenitjenju površin. Med trdimi prevlekami so bile doslej najbolj intenzivno študirane prevleke TiN, čeprav tudi drugi binarni nitridi ponujajo številne možnosti uporabe. Sedanje raziskave so usmerjene tako na nove materiale kot tudi na boljše razumevanje procesov, ki potekajo na površinah trdih prevlek. V mnogih aplikacijah so površine trdih prevlek izpostavljene korozijskemu napadu, ki ga pogosto spremljajo različni mehanizmi obrabe ter povišana temperatura. Ker pripelje korozijski napad do sprememb stanja površine in tako tudi negativno vpliva na njene zaščitne lastnosti, je študij korozijskih



Slika 14. Potenciodinamične polarizacijske krivulje za prevleke NiCr in NiCrTi, nanesene na nerjavno jeklo. Krivulje so posnete v 0,5 M NaCl, pri čemer je bila hitrost spreminjanja potenciala s časom $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

procesov izredno pomemben. Pri takem študiju so elektrokemijske metode nenadomestljive, saj omogočajo pridobivanje podatkov o mehanizmu in kinetiki korozijskega procesa, njegovi hitrosti, naravi korozijskih produktov in podobno. V prispevku so razloženi splošni principi korozijskih procesov, pri čemer je bil poudarek na koroziji trdih prevlek. Cilj raziskav, ki združujejo znanstvena področja nanašanja prevlek ("plazemsko površinsko inženirstvo" ³⁾ ter področje korozije prevlek, je spoznavanje medsebojne odvisnosti parametrov procesa nanašanja in korozijskih lastnosti dobljenih prevlek. Ker so bile dosedanje raziskave uspešne, bodo imele podobne študije tudi v prihodnosti izredno pomembno mesto.

Tabela 1: Primerjava značilnosti splošnega in lokalnega korozijskega napada. Oznaka a je v zvezi z anodno reakcijo, oznaka k pa s katodno.

Lastnost	Splošna korozija	Lokalna korozija
Prostorska razporeditev anod. in kat. mest	niso ločena	ločena
Časovna razporeditev anod. in kat. mest	slučajnostne fluktuacije	konstantna
Relativna površina	$A_a = A_k$	$A_a \ll A_k$
Potencial	$E_a = E_k = E_{kor}$	$E_a < E_k$
Korozijski tok	$I_a = I_k = I_{kor}$	$I_a \gg I_k$
Narava korozijskih produktov	lahko so zaščitni	redko so zaščitni
Oblika napada	enakomeren	selektiven
Hitrost napada	konstantna	narašča s časom

4 LITERATURA

- /1/ H.H. Uhlig, R.W. Revie: "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley & Sons, New York, Chichester (1985).
- /2/ "The Chemical Engineering Guide to Corrosion Control in the Process Industries", R.W. Green (editor), McGraw-Hill Publications Co., New York (1986).
- /3/ I. Milošev: "Korozijsko obnašanje trdih prevlek na bazi kroma in titana", Doktorska disertacija, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani (1993).
- /4/ I. Milošev: "Elektrokemijske lastnosti zlitine 90Cu-10Ni v alkalnih raztopinah", Magistrsko delo, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani (1991).
- /5/ M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Cebelcor, Houston, Brussels (1974).
- /6/ D. Pletcher, F.C. Walsh: "Industrial Electrochemistry", Chapman and Hall, London, New York (1990).
- /7/ L. Vehovar: "Korozija kovin in korozijsko preizkušanje", samozal., Ljubljana (1991).
- /8/ I. Milošev, M. Metikoš-Huković, M. Drogowska, H. Menard, L. Brossard, J. Electrochem. Soc., 139, 2409 (1992).
- /9/ "DECHEMA Corrosion Handbook", VCH, Weinheim (1988).
- /10/ I. Milošev, B. Navinšek, Surf. Coat. Technol., 60, 545 (1993).