

Utjecaj kloridnih iona na napetosnu koroziju Al-legure

Dorocić, Damjan

Professional thesis / Završni specijalistički

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:299038>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering
and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

POSLIJEDIPLOMSKI SPECIJALISTIČKI STUDIJ

Damjan Dorocić

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

POSLIJEDIPLOMSKI SPECIJALISTIČKI STUDIJ

Mentorica:
prof. dr. sc. Vesna Alar

Student:
Damjan Dorocić

Zagreb, 2020.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK: _____

Ključne riječi: _____

Znanstveno područje: TEHNIČKE ZNANOSTI

Znanstveno polje: Strojarsvo i brodogradnja

Institucija u kojoj je rad izrađen: _____

Mentor rada: _____

Broj stranica: _____

Broj slika: _____

Broj tablica: _____

Broj korištenih bibliografskih jedinica: _____

Datum obrane: _____

Povjerenstvo: _____

Institucija u kojoj je rad pohranjen: _____



Zagreb, 3.9.2019.

Zadatak za završni rad

Kandidat: Damjan Dorocić

Naslov zadatka: **Utjecaj kloridnih iona na napetosnu koroziju Al-legure**

Sadržaj zadatka:

Svjetski razvojni trendovi sve su više usredotočeni na razvoj konstrukcija od aluminijskih legura, zbog njihove manje gustoće u odnosu na uobičajene čelične konstrukcije, povoljnog omjera čvrstoće i gustoće te dobre korozijske otpornosti. Aluminijske legure imaju sposobnost da na svojoj površini u oksidirajućim medijima, kao što su voda i zrak, spontano formiraju zaštitni oksidni film Al_2O_3 . Oksidni film djeluje kao barijera procesu korozije na zraku ili u vodenim otopinama bez aktivirajućih iona. Najagresivnije djelovanje, čak i u malim koncentracijama, imaju Cl^- ioni koji zamjenjuju kisikove atome u rešetci te na taj način dovode do razaranja oksidnog filma. Razoren zaštitni film na aluminijskim legurama u vodenim otopinama dovodi do elektrokemijskih reakcija koje mogu uzrokovati oštećenje konstrukcije.

U radu će se istražiti utjecaj različitih koncentracija kloridnih iona u vodenim otopinama na elektrokemijski potencijal, brzinu korozije te napetosnu koroziju aluminijske legure serije 2XXX. Elektrokemijska ispitivanja provodit će se korištenjem istosmjerne struje (DC-metode). Ispitivanja istosmjernom strujom obuhvatiti će metode linearne i potenciodinamičke polarizacije. Metoda linearne polarizacije koristit će se za određivanje polarizacijskog otpora legure prema koroziji. Metoda potenciodinamičke polarizacije koristit će se da bi se definirale korozijske karakteristike materijala tj. područje potencijala u kojima se legura ponaša aktivno, pasivno i transpasivno u određenom elektrolitu, a Tafelovom ekstrapolacijom odredit će se brzina korozije. Metodom uranjanja u otopine različitih koncentracija kloridnih iona, sukladno ASTM G44 ispitat će se sklonost legure na pojavu napetosne korozije. Na temelju rezultata istraživanja predložit će se zaštitne mjere za produljenje eksploatacijskog vijeka aluminijske legure koja se koristi u zrakoplovstvu.

Zadatak zadan: 5.9. 2019.

Rad predan:

Mentor

Prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednik Odbora za
poslijediplomske studije

Izv. prof. dr. sc. Andrej Jokić

Voditelj Poslijediplomskog
specijalističkog studija

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar i svim djelatnicima s Katedre za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje na pomoći i savjetima prilikom izrade rada, svojoj obitelji, prijateljima i svima koji su mi bili podrška tijekom cijelog poslijediplomskog specijalističkog studija.

Također, zahvaljujem i svim ostalim profesorima koji su mi pomogli u stjecanju novih stručnih znanja.

Damjan Dorocić

KLJUČNE RIJEČI

Aluminijske legure

Napetosna korozija

Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Potencijal otvorenog strujnog kruga

Polarizacijski otpor

Tafelova ekstrapolacija

Ciklička polarizacija

KEY WORDS

Aluminium alloys

Stress corrosion cracking

Electrochemical corrosion testing

Open circuit potential

Polarisation resistance

Tafel extrapolation

Cyclic polarisation

SADRŽAJ

POPIS OZNAKA	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	IV
1. Uvod	1
2. Tehnički aluminij	4
2.1. Dobivanje aluminija	4
2.2. Svojstva aluminija	4
2.3. Primjena aluminija	5
3. Svojstva i podjela aluminijskih legura	8
3.1. Oznake aluminijskih legura	9
3.1.1. Oznake aluminijskih legura za gnječenje	9
3.1.2. Oznake aluminijskih legura za lijevanje	11
3.1.3. Oznake stanja	11
3.2. Aluminijske legure serije 2XXX	12
3.3. Precipitacijsko očvrnuće aluminijskih legura	14
4. Napetosna korozija	17
4.1. Utjecaj naprezanja	18
4.2. Utjecaj materijala i okoline	18
4.3. Mehanizam napetosne korozije	20
4.4. Metode za sprječavanje napetosne korozije	21
4.5. Nesreće zbog utjecaja napetosne korozije	22
4.5.1. Rušenje mosta	22
4.5.2. Nesreća u kemijskoj tvornici Flixborough	24
4.5.3. Lom podvozja zrakoplova British Aerospace Jetstream 31	26
5. Razlika između napetosne korozije i korozijskog umora	29
6. Elektrokemijska korozijska ispitivanja	30
6.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom	30
6.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{OK}	31
6.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora, R_p	32
6.1.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda (Tafelova ekstrapolacija)	33
6.1.4. Ciklička polarizacija	35

6.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom	37
6.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	37
7. Eksperimentalni dio rada	38
7.1. Ispitivani uzorak – aluminijska legura 2024 – T3	39
7.2. Elektrolit u kojem je provedeno ispitivanje	42
7.3. Laboratorijsko ispitivanje elektrokemijskim metodama.....	43
7.3.1. Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga	44
7.3.2. Rezultati linearne polarizacije, R_p	44
7.3.3. Rezultati potenciodinamičke polarizacije (Tafelova ekstrapolacija).....	45
7.3.4. Rezultati cikličke polarizacije	46
7.4. Stereomikroskopska analiza nakon provedenih ispitivanja	47
8. Analiza rezultata i diskusija	55
9. Zaključak.....	59
9.1. Prijedlog metoda izbjegavanja napetosne korozije	59
10. Literatura.....	61

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
ZKE	mV	Zasićena kalomel elektroda
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
E_{kor}	V	Korozijski potencijal
I_{kor}	A	Jakost korozijske struje
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
i_{kor}	A/m ²	Gustoća korozijske struje
i	A/m ²	Gustoća struje
i_0	A/m ²	Gustoća struje izmjene
α	-	Koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)
z	-	Broj izmjenjenih elektrona
F	9,648*10 ⁴ C/mol	Faradayeva konstanta
R	8,314 J/Kmol	Opća plinska konstanta
T	K	Temperatura
η	mV	Prenapon
β_A	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
β_K	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca
i_A	A/m ²	Gustoća anodne struje
i_K	A/m ²	Gustoća katodne struje
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije
ρ	kg/m ³	Gustoća materijala
E_{pit}	V	Potencijal piting korozije
E_{zpit}	V	Zaštitni potencijal piting korozije
E	V	Potencijal
I	A	Jakost struje
Z	Ω	Faradayeva impedancija
c	mol/L	molarna koncentracija

POPIS SLIKA

Slika 1: Maseni omjer upotrebe materijala na konstrukciji zrakoplova [2]	2
Slika 2: Ruda boksita [7]	4
Slika 3: Plošno centrirana kubična rešetka aluminija [9]	5
Slika 4: Profili izrađeni od aluminija [10].....	6
Slika 5: Folije izrađene od aluminija [11]	6
Slika 6: Prikaz upotrebe aluminijских legura na modernim putničkim zrakoplovima (Boeing 787) [13] ..	7
Slika 7: Podjela aluminijских legura [14]	9
Slika 8: Alclad ploče koje se koriste za konstrukciju zrakoplova [20]	13
Slika 9: Zračni brod ZMC-2 – prvi zrakoplov na kojemu je korišten Alclad [21].....	14
Slika 10: Postupak precipitacijskog očvrnuća aluminijских legura [4]	16
Slika 11: Čimbenici koji utječu na pojavu napetosne korozije [24].....	17
Slika 12: Načini propagacije pukotine kod napetosne korozije [22]	20
Slika 13: Mikroskopski prikaz razgranate pukotine kod napetosne korozije [27]	21
Slika 14: Fotografija srušene konstrukcije mosta Silver Bridge na rijeci Ohio [30].....	23
Slika 15: Spoj nosača konstrukcije mosta s lancem [29]	24
Slika 16: Skica improviziranog povezivanja reaktora 4 i 6 preko reaktora 5 [32]	25
Slika 17: Šteta nastala nakon eksplozije u kemijskoj tvornici u Flixborough-u [33]	25
Slika 18: Zrakoplov BA Jetstream 31 nakon incidenta u zračnoj luci Doncaster Sheffield [35]	26
Slika 19: Pozicija nastanka napetosne korozije na lijevom glavnom podvozju zrakoplova BA Jetstream 31[34]	27
Slika 20: Prikaz pukotine i korozije na osovini glavnog podvozja zrakoplova BA Jetstream 31 [34]	27
Slika 21: Elektrokemijska ćelija i raspored elektroda [37]	31
Slika 22: Dijagram koji prikazuje iznos korozijskog potencijala E_{kor} [37].....	32
Slika 23: Određivanje polarizacijskog otpora [38]	32
Slika 24: Tafelova ekstrapolacija [38].....	35
Slika 25: Izgled dijagrama nakon cikličke polarizacije za uzorak sklon pitingu [36].....	36
Slika 26: Potenciostat i elektrokemijska ćelija korišteni za laboratorijska ispitivanja	38
Slika 27: Elektrokemijska ćelija korištena za laboratorijska ispitivanja	39
Slika 28: Rendgenski fluorescentni spektrometar <i>Olympus DELTA Professional</i> [39]	40
Slika 29: Ispolirani i očišćeni uzorci prije elektrokemijskog ispitivanja	41
Slika 30: Pozicija uzorka za vrijeme ispitivanja u elektrolitu	42
Slika 31: Dijagram potenciodinamičkog ispitivanja u otopinama različite koncentracije kloridnih iona	46

Slika 32: Grafički prikaz cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 1 mol/L	47
Slika 33: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,1 mol/L (mikroskopsko uvećanje 7,8 puta)	48
Slika 34: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,1 mol/L (mikroskopsko uvećanje 50 puta)	49
Slika 35: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,1 mol/L (mikroskopsko povećanje 7,8 puta)	49
Slika 36: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,1 mol/L (mikroskopsko povećanje 50 puta)	50
Slika 37: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,5 mol/L (mikroskopsko uvećanje 7,8 puta)	50
Slika 38: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,5 mol/L (mikroskopsko uvećanje 50 puta)	51
Slika 39: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,5 mol/L (mikroskopsko povećanje 7,8 puta)	51
Slika 40: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,5 mol/L (mikroskopsko povećanje 50 puta)	52
Slika 41: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 1 mol/L (mikroskopsko uvećanje 7,8 puta)	52
Slika 42: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 1 mol/L (mikroskopsko uvećanje 50 puta)	53
Slika 43: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 1 mol/L (mikroskopsko povećanje 7,8 puta)	53
Slika 44: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 1 mol/L (mikroskopsko povećanje 50 puta)	54
Slika 45: Potenciodinamička polarizacija legure 2024 u otopini 0,6 M NaCl uz neutralni pH [43]	56
Slika 46: Rezultati elektrokemijskog ispitivanja legure 2024-T351 u otopini koncentracije 1 M NaCl [44]	57
Slika 47: Odnos trajanja ispitivanja i opterećenja u otopina koncentracije 1 M NaCl i 3 M NaCl [44] ...	58

POPIS TABLICA

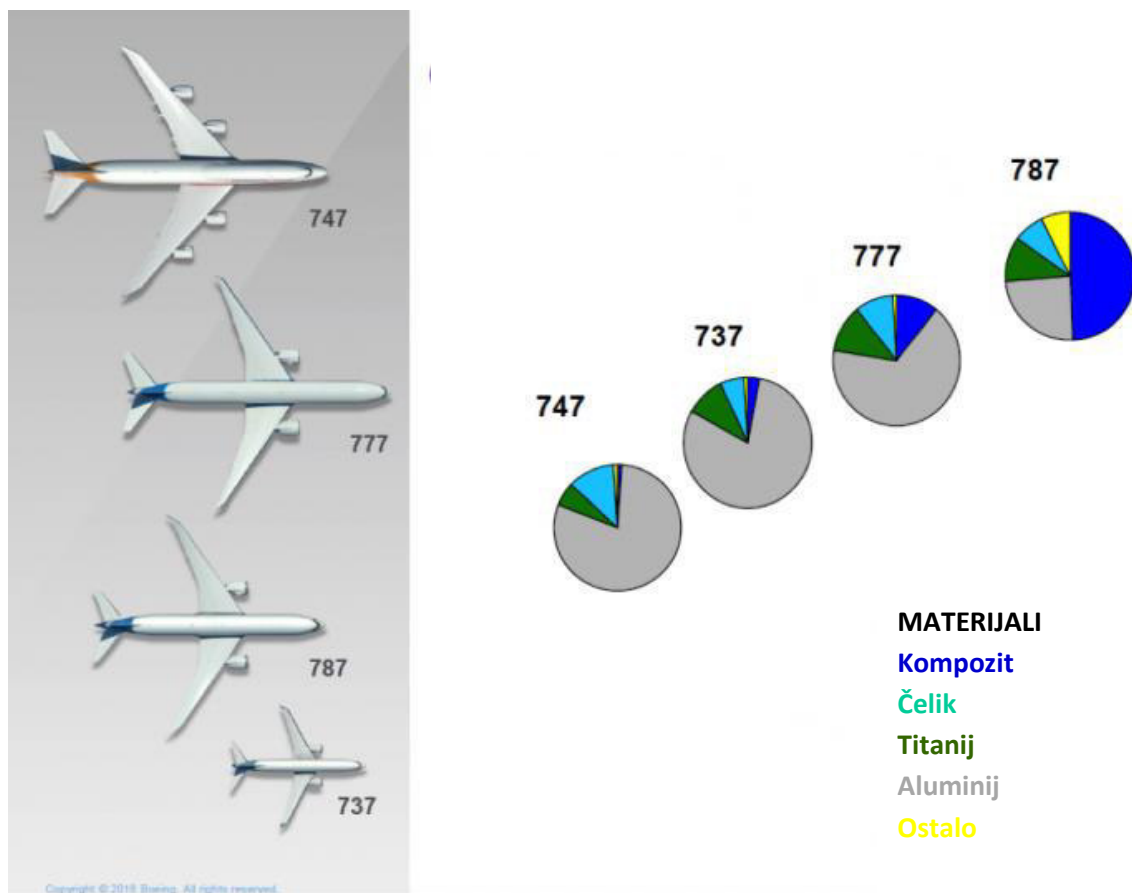
Tablica 1: Podjela aluminijskih legura za gnječenje po serijama, legirnim elementima i mogućnosti toplinske obrade [1]	10
Tablica 2: Uzroci vlačnih naprezanja koja uzrokuju napetosnu koroziju [25]	18
Tablica 3: Kombinacija korozivnih okolina i materijala koje uzrokuju napetosnu koroziju [26]	19
Tablica 4: Kemijski sastav aluminijske legure 2024-T3 [8]	40
Tablica 5: Fizikalna i kemijska svojstva aluminijske legure 2024-T3 [40,41]	41
Tablica 6: Otopine korištene za potrebe laboratorijskog ispitivanja	43
Tablica 7: Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga za 2024-T3 u različitim otopinama	44
Tablica 8: Rezultati linearne polarizacije	45
Tablica 9: Rezultati potenciodinamičke polarizacije	45
Tablica 10: Rezultati cikličke polarizacije	47
Tablica 11: Rezultati elektrokemijskog ispitivanja na leguri 2024 različitih stanja u otopini 0,6 M NaCl [43]	56

1. Uvod

Aluminij je već 1930-tih godina postao vrlo važan konstrukcijski materijal u zrakoplovstvu prvenstveno radi povoljnog omjera čvrstoće i mase. Od tada pa sve do danas cilj je proizvesti zrakoplov što manje mase, ali uz uvjet da čvrstoća ostane nepromijenjena. Proizvodnja zrakoplova koji bi letio velikim brzinama i na velikim nadmorskim visinama bila bi otežana bez upotrebe aluminija i aluminijskih legura. 60-80% ukupne mase konstrukcije modernih zrakoplova, helikoptera i svemirskih letjelica sastoji se od aluminija i aluminijskih legura. Prema podacima iz 2012. godine, 400 000 tona aluminija je upotrijebljeno te godine za proizvodnju vojnih i civilnih zrakoplova. Danas je taj broj vjerojatno i mnogo veći s obzirom na ubrzan rast zrakoplovne industrije, zahvaljujući sve većoj potrebi svjetskog stanovništva za brzim putovanjima prema udaljenim destinacijama. Velik dio konstrukcije najmodernijih zrakoplova poput Airbusa A380 i A350XWB te Boeinga B787 izrađen je od kompozitnih materijala što znači manju upotrebu aluminijskih legura u odnosu na zrakoplove starije generacije. Međutim, aluminijske legure i dalje su nezamjenjive u konstrukciji dijelova krila, trupa i repnih površina. Primjerice, trup zrakoplova Airbus A380 izrađen je od kompozita poznatog pod nazivom Glare laminat koji se između ostalog sastoji i od aluminija. Popularni zrakoplovi koji su se proizvodili između 1960-tih i 2000-tih poput Airbusa A320 te Boeinga B737 i B747 većinom su se sastojali od aluminijskih legura dok su ostali metali i kompozitni materijali bili zastupljeni u manjoj mjeri. Od većih konstrukcijskih elemenata koji nisu izrađeni od aluminijskih legura važno je spomenuti podvozje i motore. Materijali podvozja i motora zbog iznimno zahtjevnih uvjeta eksploatacije zahtijevaju i drugačija svojstva od onih koja se mogu dobiti upotrebom aluminijskih legura. Podvozje je izrađeno od titanija i čelika visoke čvrstoće, a motori od superlegura na bazi nikla i titanija [1].

Slika 1 prikazuje omjer upotrebe različitih materijala na nekoliko vrlo popularnih tipova zrakoplova proizvođača Boeing. Sivkasti dio dijagrama prikazuje maseni omjer upotrebe aluminija na zrakoplovnim konstrukcijama [2].

Glavni razlozi upotrebe aluminija i njegovih legura u zrakoplovstvu su povoljna cijena, velika krutost, velika specifična čvrstoća, dobra oblikovljivost i toplinska obradljivost. Nedostaci se uglavnom odnose na loša mehanička svojstva pri temperaturama višim od 150 °C, što u zrakoplovstvu ne predstavlja veći problem te na osjetljivost prema napetosnoj koroziji i koroziji u direktnom kontaktu s kompozitom od ugljičnih vlakana. U radu će detaljnije biti opisana svojstva aluminija i aluminijskih legura te njihova primjena s naglaskom na konkretnu leguru Al 2024-T3. Uz to bit će opisan mehanizam pojave napetosne korozije s naglaskom na navedenu aluminijsku leguru [1].



Slika 1: Maseni omjer upotrebe materijala na konstrukciji zrakoplova [2]

U radu se izravno i neizravno spominju različita svojstva materijala te iz tog razloga slijedi kratak opis najvažnijih mehaničkih, tehnoloških, fizikalnih i kemijskih svojstava.

Mehanička svojstva opisuju karakteristike materijala u uvjetima mehaničkog opterećenja. Čvrstoća je otpornost materijala na naprezanje u uvjetima statičkog opterećenja. Obično se ispituje vlačna čvrstoća, a ona je omjer maksimalne sile pri vlačnom ispitivanju i površine početnog poprečnog presjeka ispitivanog uzorka. Tvrdća je otpornost na trošenje, odnosno na zadiranje u površinu. Statička izdržljivost je otpornost materijala u uvjetima dugotrajnog statičkog opterećenja, a dinamička izdržljivost otpornost materijala u uvjetima dugotrajnog dinamičkog, odnosno promjenjivog opterećenja. Žilavost predstavlja otpornost na udarna opterećenja, elastičnost je sposobnost vraćanja u prvobitno stanje bez trajnih plastičnih deformacija, a duktilnost otpornost materijala da podnese plastičnu deformaciju bez loma [3].

Tehnološka svojstva uglavnom se odnose na obradivost deformiranjem i odvajanjem čestica. U slučaju aluminija mnogo je važnija obradivost deformiranjem u što se može svrstati: lijevanje,

kovanje, savijanje, valjanje, izvlačenje i prešanje. Žarenje, kaljenje, cementiranje i nitriranje svrstavaju se u toplinska tehnološka svojstva [3].

Fizikalna svojstva su karakteristike materijala kod kojih je moguće proučavati stanja i promjene stanja bez promjene vrsta tvari. U fizikalna svojstva svrstavaju se: boja, specifična težina, električna i toplinska vodljivost, talište i vrelište [3].

Kemijska svojstva opisuju ponašanje neke tvari prema vanjskim utjecajima koji ih pokušavaju pretvoriti u neku drugu tvar. Kemijska svojstva ovise o kemijskom sastavu materijala koji pak uvjetuje i otpornost na koroziju, odnosno otpornost prema atmosferskim utjecajima, kiselinama, lužinama, vlazi i ostalim okolinama koje mogu uzrokovati pojavu nekog oblika korozije [3].

2. Tehnički aluminij

2.1. Dobivanje aluminija

Aluminij je element koji se u prirodi nalazi u obliku oksida i smjese oksida. U Zemljinoj kori ga ima oko 8 % te je najrasprostranjeniji materijal odmah nakon kisika. Dobiva se iz rude boksita zagrijavanjem redukcijskim sredstvom, najčešće ugljikom u obliku koksa, zbog relativno jeftinog postupka. Ruda boksita prikazana je na slici 2. Pročišćavanjem boksita nastaje aluminijev oksid Al_2O_3 , poznat i pod nazivom glinica. Dodatkom kriolita, Na_3AlF_6 , smanjuje se temperatura tališta glinice na $950\text{ }^\circ\text{C}$, a elektrolitičkim postupkom moguće je na katodi, izrađenoj od ugljika, izdvojiti aluminij, dok se na anodi oslobađa ugljikov dioksid. Kriolit sam po sebi ne sudjeluje u elektrolitičkom procesu, već pliva po površini i štiti aluminij od oksidacije. Nažalost, navedeni elektrolitički postupak veliki je potrošač električne energije. Dobiveni aluminij drži se na visokoj temperaturi nekoliko sati kako bi elementi poput silicija, bakra, titanija i cinka iščezli, a time se ostvaruje mogućnost dobivanja čistog, 99,99 %, aluminija [4 – 6].

Prvi aluminij proizveo je danski kemičar Ørsted 1825. godine upotrebom skupog redukcijskog sredstva u obliku metalnog kalija. 1886. godine su Hall i Héroult otkrili relativno jeftin postupak dobivanja aluminija. Kraj 19. stoljeća predstavlja početak industrijske proizvodnje aluminija [4 – 6].

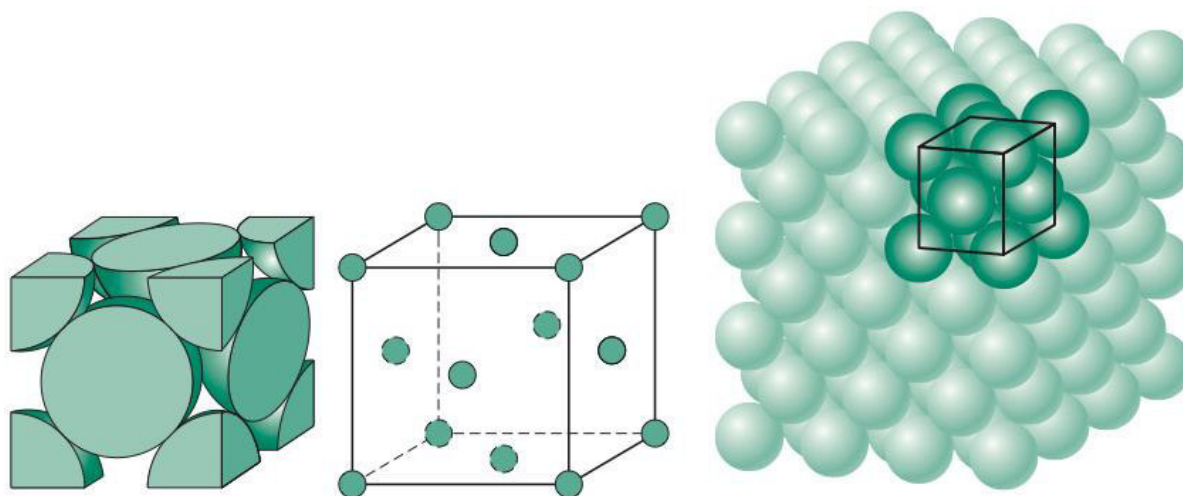


Slika 2: Ruda boksita [7]

2.2. Svojstva aluminija

Zahvaljujući nekoliko poželjnih svojstava, aluminij je nezaobilazan metal u strojarstvu i građevini. Danas je nemoguće zamisliti automobilsku, zrakoplovnu, svemirsku i brodograđevnu industriju te građevinu bez upotrebe aluminija. Aluminij ima vrlo povoljan omjer čvrstoće i gustoće, odnosno specifičnu čvrstoću. Također ima i najpovoljniji omjer električne vodljivosti i gustoće od svih metala.

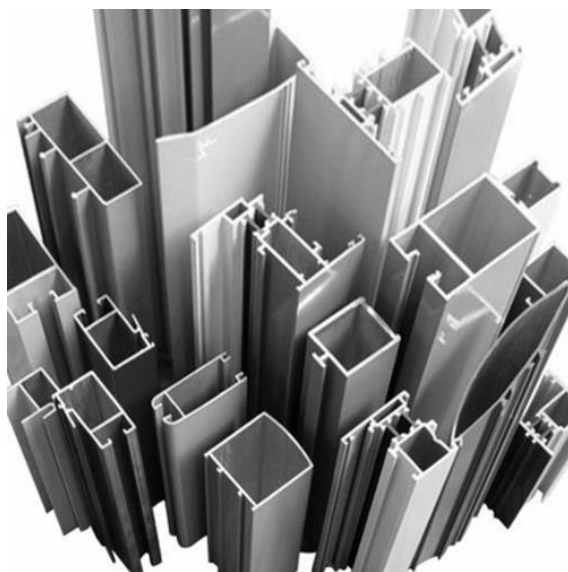
Osim navedenih svojstava, aluminij se kao tehnički metal koristi i zbog svoje dobre postojanosti na atmosfersku koroziju zahvaljujući stvaranju zaštitnog oksidnog sloja na površini metala u dodiru sa zrakom. Oksidni sloj štiti aluminij od atmosferskih utjecaja, vodenih otopina pa i nekih kiselina poput dušične, ali na lužine nije otporan. Mjestimične razlike u kemijskom sastavu nastale zbog prisustva nečistoća, poput bakra i željeza, mogu uzrokovati rupičastu koroziju. Dodatna zaštita od korozije postiže se poboljšanjem prirodnog oksidnog sloja postupcima kemijskog fosfatiranja i kromatiranja te eloksiranjem. Eloksiranje je postupak elektrokemijske oksidacije, odnosno anodizacija, čime se između ostalog postiže i bolja otpornost na trošenje. Aluminij je izvanredno toplo i hladno oblikovljiv deformiranjem zbog svoje plošno centrirane kubične strukture prikazane na slici 3. Vrlo važno svojstvo aluminija je i izvrsna mogućnost recikliranja koja zahtijeva mnogo manji utrošak energije nego za primarnu proizvodnju aluminija pa je osim samog ekonomskog aspekta važno naglasiti i očuvanje okoliša. Aluminij je nemagnetičan metal. Osim dosad nabrojanih povoljnih svojstava, aluminij je s druge strane loše zavarljiv te ima nisku dinamičku izdržljivost. Dinamičku izdržljivost moguće je povećati legiranjem i postupcima toplinske obrade, o čemu će više biti riječi u kasnijim poglavljima. Također, moguća je pojava korozije u direktnom dodiru s ugljik-epoksi kompozitom [4 - 6, 8].



Slika 3: Plošno centrirana kubična rešetka aluminija [9]

2.3. Primjena aluminija

Aluminij je, zahvaljujući plošno centriranoj kubičnoj rešetki, metal izvanredno toplo i hladno oblikovljiv deformiranjem pa se postupcima prešanja mogu proizvesti vrlo složeni profili, a valjanjem folije koje služe za pokrivanje industrijskih i prehrambenih proizvoda. Na slici 4 i slici 5 prikazani su primjeri aluminijских profila i folija [1,4].

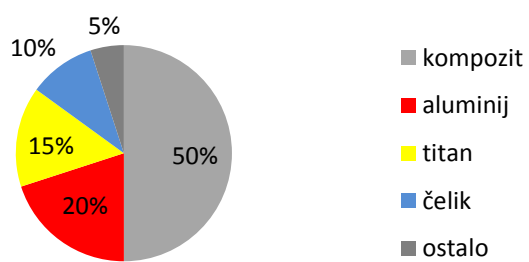
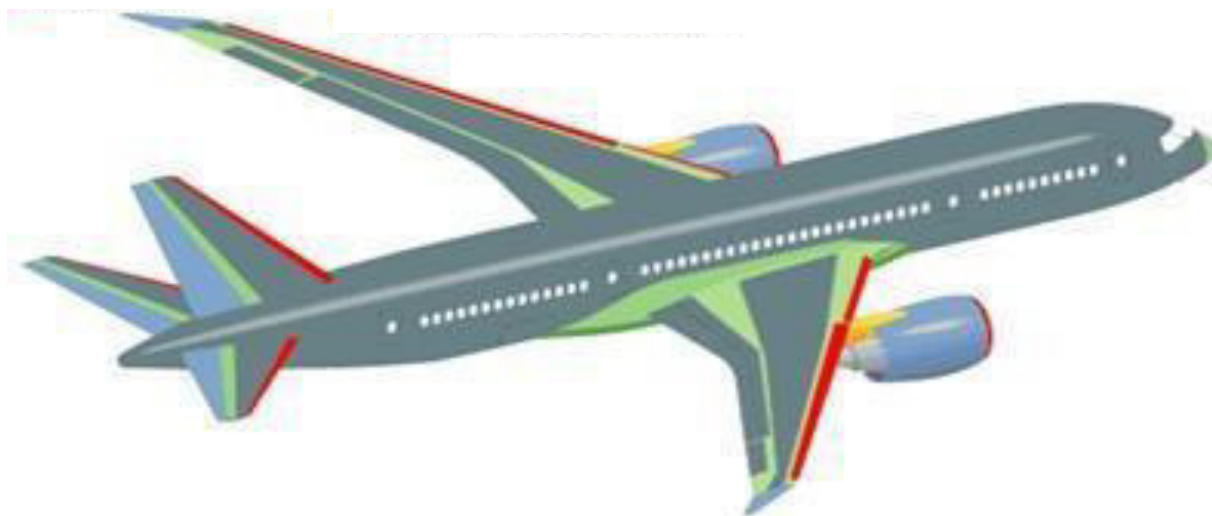


Slika 4: Profili izrađeni od aluminija [10]



Slika 5: Folije izrađene od aluminija [11]

Već je navedeno da je aluminij u širokoj upotrebi u zrakoplovnoj, automobilskoj, svemirskoj i brodograđevnoj industriji te u građevini, zahvaljujući povoljnoj specifičnoj čvrstoći. Iako su na današnjim zrakoplovima sve više prisutni kompozitni materijali, aluminij i njegove legure i dalje su nezaobilazne kod konstrukcije zrakoplova, najviše na okvirima i ostalim nosećim dijelovima konstrukcije te na napadnim rubovima krila, horizontalnog i vertikalnog stabilizatora što je prikazano na slici 6. 60-80 % mase modernih putničkih zrakoplova te 40-60 % mase vojnih zrakoplova i helikoptera sastoji se od aluminijskih legura. Osim navedenih primjena, aluminij se upotrebljava i za rezervoare, posude, dijelove elektroničkih uređaja, limenke i električne vodiče, a u građevini i za krovove i žlijebове te za razne ukrase [1,4].



Slika 6: Prikaz uporabe aluminijskih legura na modernim putničkim zrakoplovima (Boeing 787) [13]

3. Svojstva i podjela aluminijskih legura

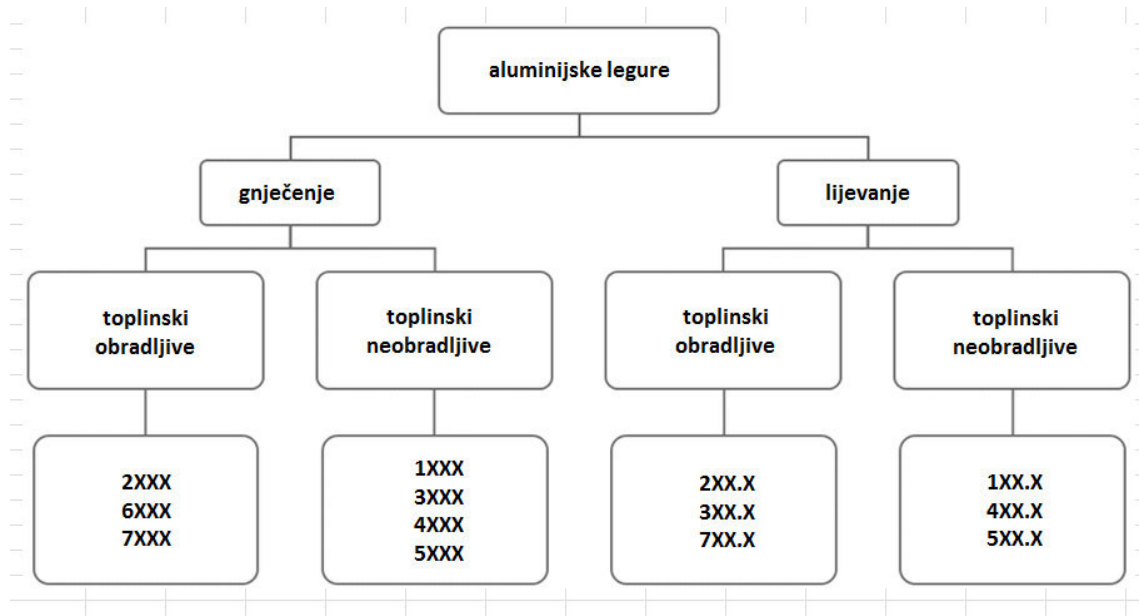
Aluminijske legure upotrebljavaju se zbog toga što se legiranjem poboljšavaju mehanička svojstva. Osim legiranjem, mehanička svojstva mogu se poboljšati i mehanizmima očvrnuća o čemu će biti više riječi u nastavku. Legiranjem se poboljšavaju vlačna čvrstoća, tvrdoća, krutost i toplinska obradljivost. Svojstva variraju ovisno o kemijskom sastavu legure tako da je moguće iskoristiti aluminijske legure u širokom rasponu primjene. Općenito najbitnija svojstva zbog kojih su aluminijske legure u tolikoj mjeri zastupljene su: izvrsna mehanička obradljivost; visoka specifična čvrstoća što je u zrakoplovnoj industriji izrazito bitno; korozijska postojanost; relativno niske cijene proizvodnje te mogućnost recikliranja uz mnogo manje troškove od primarne proizvodnje. Nedostaci aluminijske legure su nizak modul elastičnosti koji je mnogo niži u usporedbi s drugim konstrukcijskim metalima poput titanija ili čelika, zatim loša zavarljivost i nisko talište. Modul elastičnosti iznosi 70 GPa što je trostruko manje od modula elastičnosti čelika. Zavarljivost je loša zbog sklonosti stvaranja oksida te je moguće zavarivanje u inertnoj atmosferi. Talište od samo 660 °C je nedostatak u nekim primjenama, jer ograničava dugoročnu primjenu aluminijske legure na temperaturama od 150 °C, a tek kratkotrajno do otprilike 200 °C. Zrakoplovne konstrukcije nisu izložene toliko visokim temperaturama pa nisko talište ne predstavlja problem [1,4].

Aluminijske legure dijele se prema tri osnovna kriterija. Jedna od osnovnih podjela je prema kemijskom sastavu, a legirni elementi koji prevladavaju su bakar, magnezij, silicij, cink i mangan. Navedeni elementi tvore s aluminijem dvokomponentne legure, a uz dodatak još nekih legirnih elemenata poput litija, kobalta i nikla dobivaju se kompleksnije legure prilagođene poboljšanim svojstvima. Svi legirni elementi pri dovoljno visokim temperaturama potpuno su topljivi u rastaljenom aluminiju. Topljivost legirnih elemenata u aluminiju uz udio, oblik i raspodjelu intermetalnih spojeva određuje fizikalna, kemijska i tehnološka svojstva legura. Aluminijske legure dijele se i prema tehnološkoj preradi – na legure za gnječenje i legure za lijevanje. Legure za gnječenje dobivaju se plastičnim deformacijama, a legure za lijevanje svoj konačan oblik dobivaju lijevanjem. Treća podjela aluminijskih legura je prema mogućnosti toplinske obrade te se dijele na toplinski očvrstljive i toplinski neočvrstljive legure [1,4].

Komercijalne aluminijske legure obično se svrstavaju u toplinski neobradljive legure za gnječenje, toplinski obradljive legure za gnječenje i legure za lijevanje. U zrakoplovstvu većinom prevladavaju toplinski obradljive legure za gnječenje očvrstnute do visokih iznosa čvrstoće [1,4].

3.1. Oznake aluminijskih legura

Aluminijske legure označavaju se prema međunarodnim normama. Legure za gnječenje označavaju se četveroznamenkastom brojčanom oznakom, a legure za lijevanje troznamenkastom brojčanom oznakom [1,8].



Slika 7: Podjela aluminijskih legura [14]

3.1.1. Oznake aluminijskih legura za gnječenje

Prva znamenka definira glavni legirni element u svakoj seriji. Druga znamenka označava modifikacije u odnosu na izvornu leguru. Znamenka je uvijek nula (0) za izvorni sustav, jedan (1) za prvu modifikaciju, dva (2) za drugu modifikaciju itd. Modifikacije se uobičajeno definiraju razlikama u udjelima legirnih elemenata većim od 0,15 % do 0,50 % ili više, ovisno o vrsti legirnog elementa. Treća i četvrta znamenka označavaju specifičnu leguru unutar serije i ove znamenke nemaju specijalno značenje, osim kod serije 1XXX [1,8,15].

1XXX serija smatra se komercijalno čistim aluminijem, a to znači 99 % ili više čistog aluminija.

2XXX označava seriju u kojoj je bakar glavni legirni element. Ove legure su općenito vrlo visoke čvrstoće i tvrdoće, a toplinskom obradom se čvrstoća može i povećati. Nedostatak ovih legura je slabija otpornost na koroziju u usporedbi s drugim legurama te je potrebno provesti neku od metoda zaštite od korozije, obično zaštitnim premazom. Najčešća legura u zrakoplovstvu je 2024, a 2024-T351 je jedna od najtvrdih aluminijskih legura [1,8,15].

3XXX označava seriju u kojoj je glavni legirni element mangan, obično uz manji udio i magnezija. Lako se oblikuje pa se najčešće upotrebljava za kuhinjski pribor te za limenke za piće [1,8,15].

4XXX označava seriju u kojoj je glavni legirni element silicij čime se smanjuje temperatura tališta metala bez povećanja krhkosti. Najčešće se upotrebljava za žice za zavarivanje [1,8,15].

5XXX označava seriju u kojoj je glavni legirni element magnezij. Ove legure su čvrste, lako zavarljive i otporne na koroziju u morskom okolišu. Služe za izradu posuda pod tlakom, spremnika i za razne primjene u pomorstvu. Poklopci limenki izrađuju se od legure 5182 što znači da su limenke za pića izrađene od najmanje dvije legure [1,8,15].

6XXX označava seriju u kojoj su glavni legirni elementi silicij i magnezij. Ove legure su lako oblikovljive, zavarljive i toplinski obradljive. Imaju dobru otpornost na koroziju i osrednju čvrstoću. Najčešća legura u ovoj seriji je 6061 i koristi se za okvire brodova i kamiona. Zanimljiva je činjenica da je ova legura korištena i za izradu dijelova iPhone 6 [1,8,15].

7XXX označava seriju u kojoj je glavni legirni element cink. Najvažnija svojstva su ta da je toplinski obradljiva i vrlo čvrsta te se zbog toga koristi za konstrukcijske elemente zrakoplova, a najpoznatije su 7050 i 7075 [1,8,15].

8XXX označava seriju aluminijskih legura u kojima su korišteni drugi legirni elementi [1,8,15].

9XXX označava trenutno nekorištenu seriju aluminijskih legura [1,8,15].

Tablica 1: Podjela aluminijskih legura za gnječenje po serijama, legirnim elementima i mogućnosti toplinske obrade [1]

Serijska	Legirni element	Mogućnost toplinske obrade
1XXX	Aluminij	Komercijalno čisti aluminij
2XXX	Bakar	Toplinski obradljiva
3XXX	Mangan	Toplinski neobradljiva
4XXX	Silicij	Toplinski neobradljiva
5XXX	Magnezij	Toplinski neobradljiva
6XXX	Magnezij i silicij	Toplinski obradljiva
7XXX	Cink	Toplinski obradljiva

3.1.2. Oznake aluminijских legura za lijevanje

Legure za lijevanje označavaju se troznamenkastom oznakom, a prva znamenka ponovno se odnosi na glavni legirni element, dok druga i treća označava specifičnu leguru. Nula koja slijedi iza ovih oznaka upućuje na lijevani proizvod, a slovo ispred oznake na stupanj čistoće ili prisutnost sekundarnog legirnog elementa. S obzirom da je tema ovog rada legura za gnječenje 2024, legure za lijevanje neće biti detaljnije obrazložene [8].

3.1.3. Oznake stanja

Oznake stanja primjenjuju se i na gnječene i na lijevane aluminijske legure osim za ingote. Sustav oznaka temelji se na mehaničkim i/ili toplinskim obradama kojima se postižu određena metalurška stanja. Oznaka stanja slijedi iza oznake legure odvojena crticom, na primjer 2024-T3 o kojoj će biti više riječi kasnije. Osnovna stanja označavaju se velikim slovom F, O, W, T ili H. Legure u primarnom stanju nose oznaku F, one žarene O, rastvorno žarene legure koje nisu postigle stabilno stanje označuju se s W, a legure očvrsnute hladnom deformacijom s H. Ako je legura rastvorno žarena, gašena i potom dozrijevana, bilo prirodnim ili umjetnim putem, ona se označava sa T i brojem 1 do 10 koji pobliže opisuje specifičnosti provedenog postupka [1].

F označava primarno stanje. Radi se o toplom ili hladnom oblikovanju ili lijevanju pri čemu nije primijenjena nikakva posebna kontrola toplinskog procesa ili procesa deformiranja.

O označava potpuno žareno stanje. Primijenjuje se za gnječene poluproizvode koji se žare radi smanjenja čvrstoće ili za odljevke koji se žare radi povećanja duktilnosti i dimenzijske stabilnosti.

W označava rastvorno žareno nestabilno stanje.

T označava toplinski obrađeno stanje. Primijenjuje se za precipitacijski očvrstljive legure serija 2XXX, 6XXX i 7XXX, bez obzira na to je li proveden postupak deformiranja ili ne. Iza slova T mora doći jedna ili više znamenki koje označavaju kombinaciju provedenih postupaka.

T1 – Hlađeno s povišene temperature preoblikovanja i prirodno dozrijevano

T2 – Hlađeno s povišene temperature preoblikovanja, hladno oblikovano (deformirano) i prirodno dozrijevano.

T3 – Rastvorno žareno (homogenizirano), hladno oblikovano i prirodno dozrijevano

T4 - Rastvorno žareno i prirodno dozrijevano

T5 - Hlađeno s povišene temperature preoblikovanja i umjetno dozrijevano

T6 - Rastvorno žareno i umjetno dozrijevano

T651 - Rastvorno žareno, oslobođeno zaostalih naprezanja istegnućem na kontroliranu veličinu deformacije i umjetno dozrijevano

T7 - Rastvorno žareno i stabilizirano

T73 - Rastvorno žareno, umjetno predozriješeno radi postizanja najbolje otpornosti na napetosnu koroziju

T76 - Rastvorno žareno, umjetno predozriješeno radi postizanja dobre otpornosti na koroziju ljuštenjem

T7651 - Rastvorno žareno, oslobođeno zaostalih naprezanja istegnućem na kontroliranu veličinu deformacije i umjetno predozrijevano radi postizanja dobre otpornosti na koroziju ljuštenjem

T8 - Rastvorno žareno, hladno oblikovano i umjetno dozrijevano

T9 - Rastvorno žareno, umjetno dozrijevano i hladno oblikovano

H označava hladno deformirane toplinski neočvrstljive gnječene legure. Hladnim deformiranjem postiže se očvrstnuće koje se kasnijom toplinskom obradom može smanjiti [1].

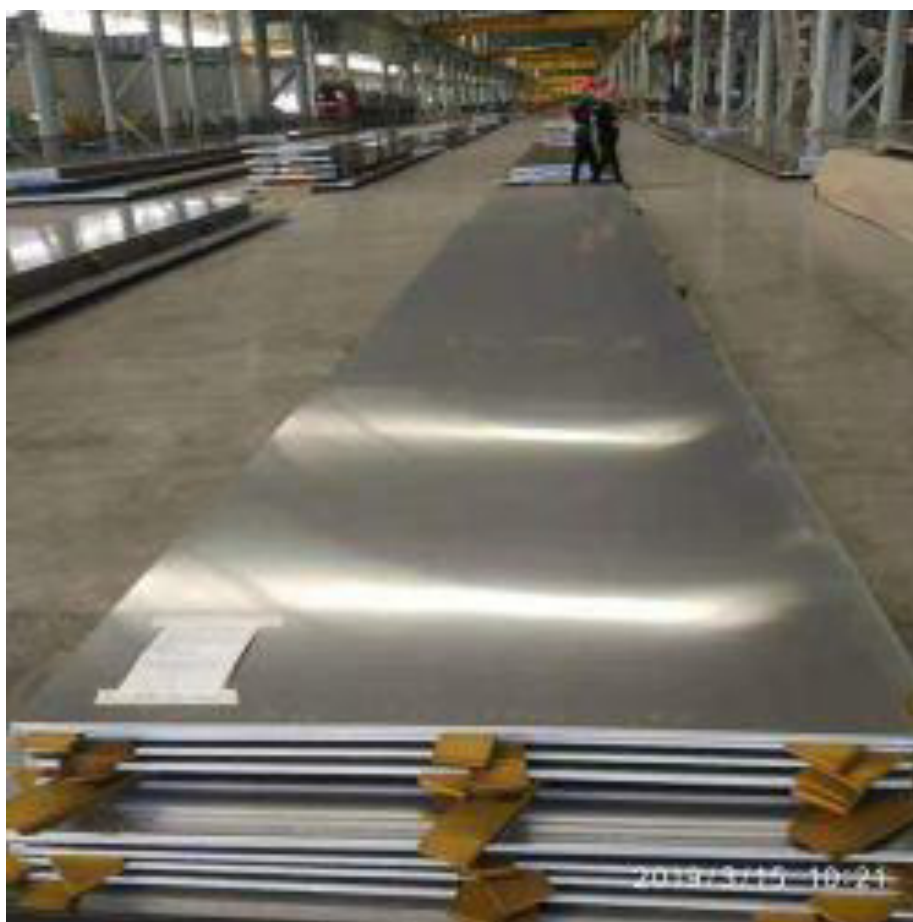
3.2. Aluminijske legure serije 2XXX

U ovu seriju aluminijskih legura smještene su toplinski očvrstljive legure za gnječenje, poznate i pod nazivom durali. Glavni legirni element je bakar, čija se količina kreće između 3,5 % i 6,5 %. U manjem postotku legure sadrže i magnezij, jer omogućuje dozrijevanje legura na okolišnoj ili povišenoj temperaturi stvaranjem intermetalnih spojeva. Ovisno o svojstvima koja se žele postići za specifičnu primjenu, legurama se dodaje i cink koji s ostalim elementima tvori spojeve CuAl_2 , Al_2CuMg i ZnAl , dok su željezo i silicij nečistoće koje također tvore intermetalne spojeve $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ i Mg_2Si zbog čega smanjuju lomnu žilavost i otpornost na umor materijala. Titanij smanjuje veličinu zrna [1,4,5,8,16,17].

Mehanička svojstva osim o prisutnim legirnim elementima ovise i o postupcima toplinske obrade. Cilj je dobiti optimalna mehanička svojstva ovisno o primjeni. Durali se toplinski obrađuju rastvornim žarenjem i dozrijevanjem, bilo prirodnim na okolišnoj temperaturi, bilo umjetnim na povišenoj temperaturi. Čvrstoća i tvrdoća povećavaju se precipitacijom. Bakar kao glavni legirni element pridonosi čvrstoći, odnosno durali imaju visoku specifičnu čvrstoću pa se koriste za elemente konstrukcije zrakoplova poput dijelova trupa i oplata, upravljačkih površina i donjih panela uzgonskih površina. Osim navedenih primjera primjene, durali se koriste i za zakovice i vijke, kao i u naoružanju. Durali imaju vrlo dobru otpornost na umor materijala i pojavu pukotina te su visoke tvrdoće. Granica razvlačenja R_p iznosi 290 N/mm^2 , a vlačna čvrstoća 450 N/mm^2 [1,4,5,8,16,17].

Bakar nažalost uzrokuje i nedostatak u ovim legurama, a to je slabija otpornost na koroziju te je njihovu površinu potrebno prevlačiti tankim slojem čistog aluminija ili Al-Zn legurama. Taj postupak se naziva platiranje i provodi se tijekom proizvodnje limova i profila. Duralne nije preporučljivo zavarivati zbog opasnosti od nastanka zaostalih naprezanja koja mogu uzrokovati napetosnu koroziju [1,4,5,8,16,17].

U zrakoplovstvu se vrlo često koristi kompozit pod imenom Alclad. Termin dolazi od engleske riječi *cladding* što bi u prijevodu značilo prevlačenje, odnosno omatanje. Kladiranje je metoda zaštite aluminijских legura 2024-T3 od korozije omatanjem zaštitnim slojem od čistog aluminija na površini legure. Čisti aluminij nanosi se valjanjem. Cilj ovog postupka je zadržati visoku specifičnu čvrstoću i otpornost na umor materijala, a istovremeno i zaštititi leguru od utjecaja atmosferske korozije koja je zbog bakra osjetljivija na atmosfersku koroziju. Na slici 8 prikazane su Alclad ploče kakve se upotrebljavaju za zrakoplovne konstrukcije. Prvi zrakoplov na kojem je Alclad bio korišten bio je mornarički zračni brod ZMC-2, rane 1927. godine, prikazan na slici 9 [18,19].



Slika 8: Alclad ploče koje se koriste za konstrukciju zrakoplova [20]



Slika 9: Zračni brod ZMC-2 – prvi zrakoplov na kojemu je korišten Alclad [21]

3.3. Precipitacijsko očvršnuće aluminijских legura

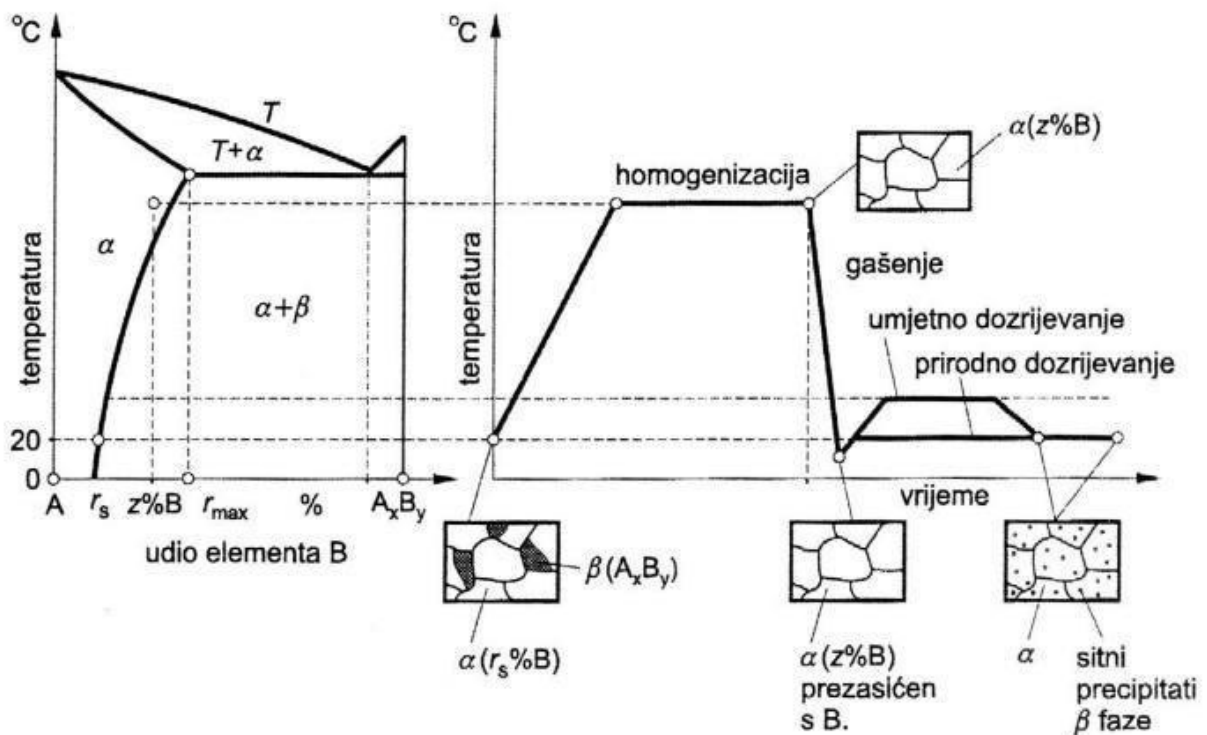
Aluminijske legure serije 2XXX, 6XXX i 7XXX toplinski su očvrstljive legure koje mogu očvrnuti na ovaj način. Cilj postupka je promijeniti mikrostrukturu legure radi poboljšavanja mehaničkih svojstava. Polazno stanje predstavlja heterogenu strukturu α kristala mješanca aluminija i kristala druge faze u obliku nekog intermetalnog spoja poput Al_2Cu ili međusobnih spojeva magnezija, silicija ili cinka. Zagrijavanjem se čestice intermetalnog spoja potpuno apsorbiraju u kristalu mješancu aluminija, a cilj je ponovno izlučivanje intermetalnog spoja, ali sada u koherentnom obliku. Postupak očvršnuća precipitatima odvija se u tri faze, a da bi to uopće bilo moguće, potrebno je zadovoljiti neke uvjete. Jedan od uvjeta je postojanje aluminija i barem jednog legirnog elementa čija topljivost raste porastom temperature. Takvi elementi su bakar, cink, silicij i magnezij, a u ovom radu bit će opisan slučaj s bakrom kao glavnim legirnim elementom. Ova faza naziva se α i radi se o kristalima mješancima aluminija s otopljenim legirnim elementom. Maseni udio legirnog elementa mora biti što veći, ali ne smije prekoračiti maksimalnu topljivost u α kristalu mješancu aluminija. Drugi uvjet je da legura u polaznom stanju mora biti heterogena, odnosno struktura se mora sastojati od α kristala mješanaca aluminija s legirnim elementom i druge β faze u obliku nekog intermetalnog spoja. Element koji se otapa mora biti mogućnosti formirati sitne precipitate koji deformiraju kristalnu rešetku aluminija. Kada su zadovoljeni navedeni početni uvjeti, slijedi opis postupka precipitacijskog očvršnuća aluminijских legura [1,4].

U prvoj fazi postupka precipitacijskog očvršnuća potrebno je zagrijati leguru na temperaturu rastvornog žarenja i držati ju dovoljno dugo kako bi došlo do potpunog otapanja legirnih elemenata. Aluminijska legura serije 2XXX sadrži X % bakra, a mikrostruktura se sastoji od α kristala mješancu s r_s % bakra i intermetalne faze β (Al_2Cu ili kombinacije drugih intermetalnih spojeva). Takvu leguru se zagrijava na dovoljno visoku temperaturu, od 450 °C do 600 °C ovisno o leguri. Cilj zagrijavanja je potpuno apsorbiranje čestica intermetalnih spojeva u kristalu mješancu aluminija α , čime nastaje homogena čvrsta otopina koja sadrži samo X % bakra. Kako bi se to dogodilo, temperatura mora biti iznad krivulje topivosti, ali ne smije doći do taljenja. S previsokom temperaturom se može uništiti legura, a preniskom neće doći do potpunog otapanja pa se neće postići željena čvrstoća i tvrdoća. Osim temperature, važno je i vrijeme te je važno držati leguru na temperaturi rastvornog žarenja dovoljno dugo da se legirni elementi apsorbiraju. Važno je prije ove faze osigurati potpuno suhu peć bez vlage [1,4].

U drugoj fazi potrebno je provesti postupak gašenja do okolišne temperature kako bi legirni elementi ostali prisilno otopljeni u čvrstoj otopini α kristalima mješancima aluminija čime nastaje prezasićena otopina. Gašenje podrazumijeva brzo hlađenje zagrijane legure. Kada bi se legura sporo gasila do okolišne temperature, došlo bi do izlučivanja neherentnih precipitata, a onda bi se ponovno stvorila polazna $\alpha+\beta$ mikrostruktura jednako nezadovoljavajućih mehaničkih svojstava. Maksimalna topljivost legirnih elemenata, u ovom slučaju bakra, na okolišnoj temperaturi je u ravnotežnom stanju mnogo manja nego nakon gašenja te je zato legura prezasićena. Gašenje je izrazito važna faza precipitacijskog očvršnuća, jer se tada postižu optimalna mehanička svojstva, odnosno povećanje čvrstoće, tvrdoće i žilavosti, ali i minimiziraju zaostala naprezanja. Kako bi se smanjila osjetljivost na napetosnu koroziju koja između ostalog nastaje i zbog zaostalih naprezanja, legure serije 2XXX potrebno je gasiti što brže. Komponente sklone deformiranju zahtijevaju sporije gašenje u vodi blago povišene temperature. Dvije stvari potrebno je naglasiti u ovoj fazi precipitacijskog čvršnuća. Vrijeme prelaska obratka iz peći u sredstvo za gašenje mora biti što kraće, a spremnik za gašenje mora biti dovoljno velikog volumena radi izbjegavanja značajnijeg povišenja temperature tijekom gašenja [1,4].

Treća faza naziva se dozrijevanje s ciljem izlučivanja sitnih precipitata unutar aluminijeve matrice. Prirodno dozrijevanje odvija se na okolišnoj temperaturi koje postiže svoje stabilno stanje nakon otprilike šest dana. Umjetno dozrijevanje provodi se na povišenoj temperaturi između 100 °C i 160 °C u trajanju od otprilike 10 sati ovisno o svojstvima koja se žele postići. Umjetnim dozrijevanjem moguće je postići veće vrijednosti čvrstoće i tvrdoće. Nakon prve dvije faze moguće je provesti i postupak pothlađivanja do temperatura od čak -20 °C čime se značajno može usporiti proces

izlučivanja precipitata, a to je bilo vrlo važno u proizvodnji zrakoplova za vrijeme II. svjetskog rata kod zakivanja zakovicama 2024. Zakovice se koriste za spajanje zrakoplovnih dijelova. Rastvorno žarena i gašena zakovica 2024 brzo započinje očvršćivati na okolišnoj temperaturi te ako je očvršnuće započelo, pokušaj zakivanja takve zakovice imat će za posljedicu njezino raspucavanje pa se zato nakon rastvornog žarenja i gašenja zakovicu sprema u hladnjak na $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Time se dozrijevanje usporava, a proces zakivanja može se odraditi naknadno. Drugi način zakivanja je odmah nakon gašenja. Slika 10 prikazuje dijagram precipitacijskog očvršnuća aluminijskih legura [1,4].



Slika 10: Postupak precipitacijskog očvršnuća aluminijskih legura [4]

4. Napetosna korozija

Napetosna korozija (eng. *SCC – stress corrosion cracking*) je selektivni oblik korozije koji nastaje u tehničkim materijalima zbog istovremenog djelovanja okoline, eksploatacije, mehaničkih naprezanja i korozivskih reakcija. Korozijski procesi koji mogu izazvati napetosnu koroziju teško se uočavaju, jer se javljaju prilikom upotrebe, a i često rezultiraju minimalnim gubitkom mase materijala. Površine metala ili legure ostaju netaknute, a sitne pukotine šire se kroz metal ili leguru. Međutim, napetosna korozija uzrokuje veliki gubitak čvrstoće, a ukoliko ostane neprimijećena, dolazi i do loma konstrukcije ili dijela konstrukcije. Napetosna korozija nastaje samo ako su tri uvjeta istovremeno ispunjena, a to su materijal sklon napetosnoj koroziji, korozivni okoliš koji u kombinaciji s materijalom pogoduje nastanku napetosne korozije te naprezanje. Samo naprezanje uzrokuje poznate reakcije u metalurgiji poput umora, puzanja, otkaza uslijed vlačnog opterećenja i slično, a sama korozija također uzrokuje poznate reakcije ovisno o vrsti korozije. S druge strane, njihova kombinacija može uzrokovati katastrofalne rezultate. Napetosna korozija vrlo je opasna vrsta korozije i zbog toga što su naprezanja unutar granica čvrstoće [22,23].

Slika 11 prikazuje kombinaciju čimbenika koji utječu na pojavu napetosne korozije.



Slika 11: Čimbenici koji utječu na pojavu napetosne korozije [24]

4.1. Utjecaj naprezanja

Kao što je već navedeno, naprezanje je jedan od tri uvjeta za nastanak napetosne korozije. Napetosnu koroziju uzrokuju vlačna naprezanja i to češće unutarnja zaostala naprezanja nego vanjska narinuta. Unutarnja naprezanja nastaju kao posljedica hladne deformacije ili na mjestu zavarivanja. Pukotine propagiraju okomito na smjer vlačnog naprezanja. Aluminijska legura 2024-T3 hladno se oblikuje te postoji mogućnost pojave zaostalih naprezanja čime je ostvaren jedan od uvjeta pojave napetosne korozije. Vrijednosti naprezanja uslijed kojih može doći do pojave napetosne korozije su mnogo niže od granične čvrstoće materijala zbog toga što realni materijali imaju pogreške u strukturi, a zaostala naprezanja mogu uzrokovati lokalne koncentracije naprezanja na kojima je omjer naprezanja i čvrstoće materijala mnogo veći te pukotine nastaju upravo na tim mjestima [22].

U tablici 2 dani su uzroci vlačnih zaostalih i vanjskih naprezanja zbog kojih može doći do pojave napetosne korozije.

Tablica 2: Uzroci vlačnih naprezanja koja uzrokuju napetosnu koroziju [25]

Zaostala naprezanja	Vanjska naprezanja
zavarivanje	kaljenje
probijanje	cikličko toplinsko ispitivanje
rezanje	toplinsko rastezanje
savijanje	vibracije
zakivanje	zatezanje
tokarenje	pritisak
toplinska obrada	
lasersko rezanje	
mljevenje	

4.2. Utjecaj materijala i okoline

Kada se radi o napetosnoj koroziji, vrlo teško je utjecaj materijala odvojiti od utjecaja okoline. Svaki metal ili legura drugačije ovisi o utjecaju različitih okolina pa postoje različite kombinacije okolišnih uvjeta koji uzrokuju osjetljivost na pojavu pukotina. U tablici 3 su navedene najčešće kombinacije materijala i okolišnih uvjeta. Međutim, ipak postoji nekoliko važnih pojedinačnih činjenica kod materijala i okoline koje mogu doprinijeti napetosnoj koroziji. Kemijski sastav materijala,

mikrostrutura, provedena toplinska obrada i razina čvrstoće najviše utječu na pojavu napetosne korozije. Na materijalima kod kojih se primijenjuje plastična deformacija osjetljivost na napetosnu koroziju je veća što je čvrstoća manja. Čisti aluminij je, primjerice, otporniji na pojavu napetosne korozije od aluminijskih legura. Toplinska obrada i legiranje ne moraju nužno imati pozitivne učinke, jer može doći do pojave precipitata određenih faza koji mogu uzrokovati veće probleme od zaostalih naprezanja [22].

Okolina u kojoj se materijal nalazi ima velik utjecaj na pojavu i propagaciju pukotina uslijed napetosne korozije. Temperatura, tlak, pH vrijednost, viskoznost, koncentracija otopine i njena aktivnost samo su neki od parametara koji imaju utjecaj. Nastajanje i propagacija širenja korozije direktno ovisi o specifičnim reakcijama okoline u samom vrhu pukotine i reakcijama unutar pukotine [22].

Napetosna korozija nije neizbježan proces zbog složenih mehanizama nastanka tako da za većinu metala u većini različitih okolina neće ni doći do njene pojave. Potrebno je proučiti poznate specifične kombinacije metala i okolina koje uz već navedeno naprezanje mogu uzrokovati napetosnu koroziju [22].

U tablici 3 navedene su kombinacije materijala i korozivnih okolina koje uzrokuju napetosnu koroziju.

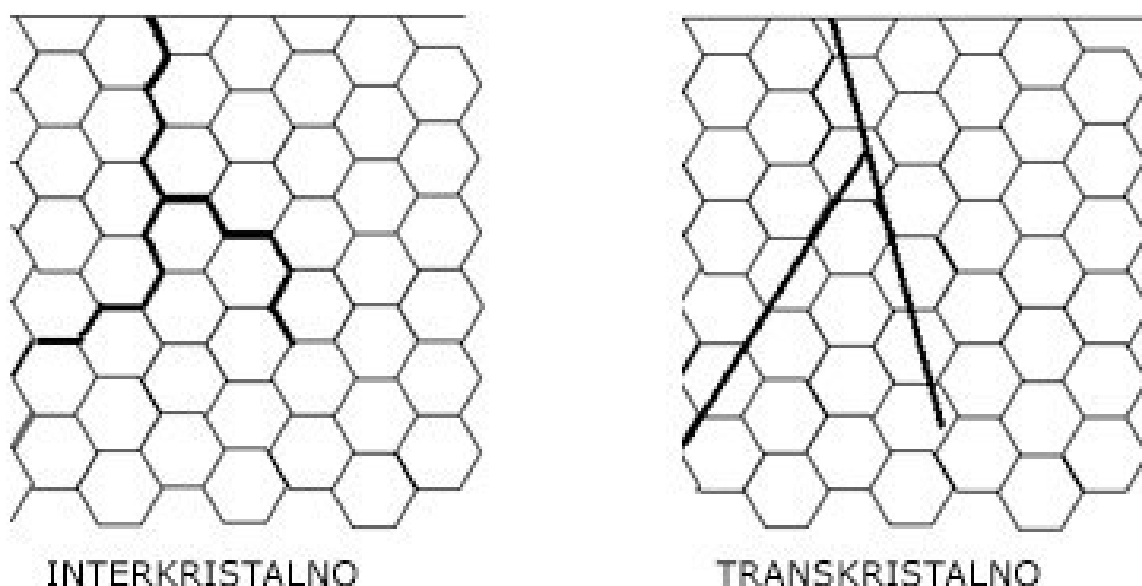
Tablica 3: Kombinacija korozivnih okolina i materijala koje uzrokuju napetosnu koroziju [26]

Legura	Okolina
Aluminijske legure	Zrak, morska voda, kombinacija NaCl i H ₂ O ₂ , vodena para
Ugljični čelik	Amonijak, amonijev nitrat, cijanovodična kiselina, natrijev nitrit, natrijev hidroksid
Austenitni nehrđajući čelici	Organski i anorganski kloridi, sumporna kiselina
Martenzitni i precipitacijski očvršnuti čelici	Morska voda, kloridi, otopine sumporovodika
Magnezijeva legura	Dušična kiselina, fluorovodična kiselina, soli, morska atmosfera
Legure bakra (npr. mjed)	Amonijak, amonijev hidroksid, amini, živa
Legure nikla	Natrijevi spojevi iznad 315°C, fluorovodična kiselina
Titanijski	Morski okoliš, slana voda

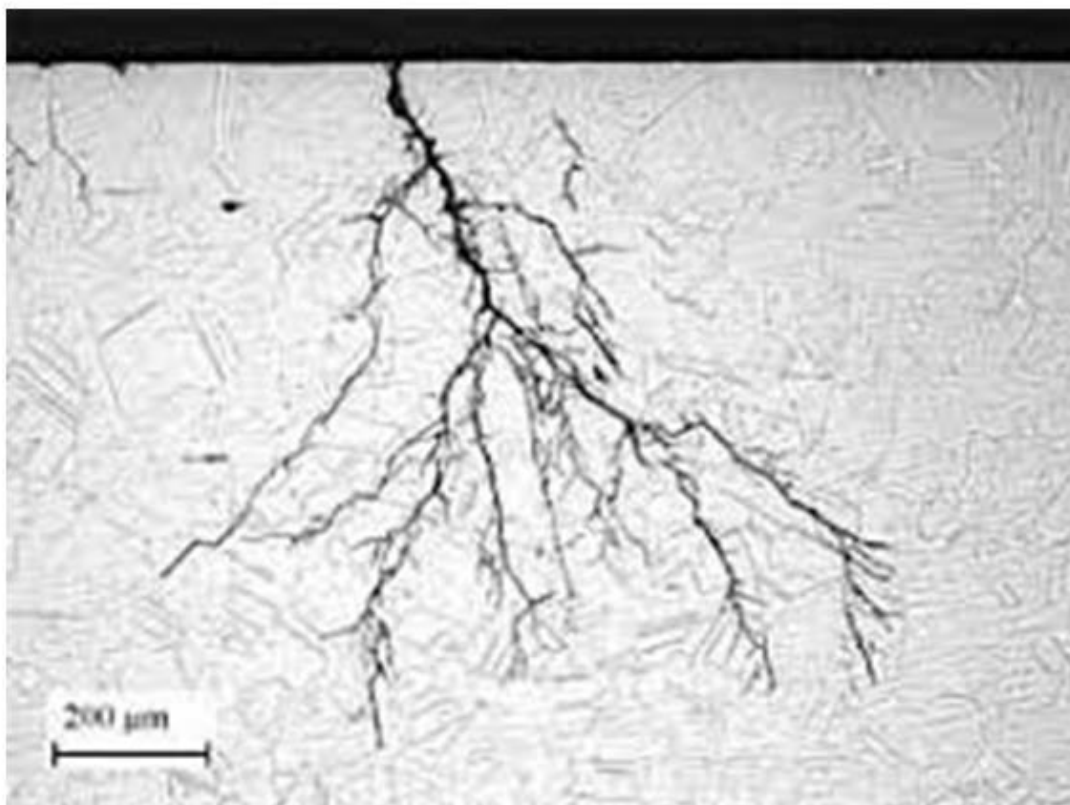
4.3. Mehanizam napetosne korozije

Napetosna korozija predstavlja jedan od najvažnijih korozijskih problema, jer mehanizam nastajanja nije do kraja objašnjen zbog kompleksne kombinacije metala, okoline i eksploatacije. Ne postoji jedinstveni mehanizam kojim bi se moglo opisati sve sustave koje uključuju metale i njihovu okolinu. Mehanizmi koji u interakciji s materijalom uzrokuju napetosnu koroziju su apsorpcija medija u materijal, reakcija površine materijala, reakcije u pukotini materijala i površinskim slojevima i filmovima materijala. Niti jedan od navedenih mehanizama nije zasebno dovoljan za pojavu i propagaciju napetosne korozije nego zahtijevaju međudjelovanje s raznim kemijskim procesima koji uključuju materijal, okolinu i naprezanje [22,23].

Proces napetosne korozije može se podijeliti u nekoliko faza, a to su inkubacija, pojava pukotine, propagacija pukotine i lom. Pojava pukotina, kao i brzina propagacije, ne ovise samo o naprezanju i kemijskom sastavu okoliša, već i o temperaturi, tlaku, pH vrijednosti i sastavu metalne legure. Pukotine obično napreduju okomito na naprezanje, a mogu se širiti interkristalno duž granica zrna ili transkristalno bez obzira na granice zrna. U slučaju da postoji vlačno naprezanje iz više smjerova, pukotine su obično nasumične, a eventualna pojava grananja ovisi o strukturi metala i sastavu okoliša. Slika 12 prikazuje pukotinu kao samo jednu liniju, a slika 13 mogućnost ozbiljno razgranate pukotine. Povećanjem naprezanja smanjuje se vrijeme pojave pukotine [22,23].



Slika 12: Načini propagacije pukotine kod napetosne korozije [22]



Slika 13: Mikroskopski prikaz razgranate pukotine kod napetosne korozije [27]

4.4. Metode za sprječavanje napetosne korozije

Postoji nekoliko učinkovitih metoda kojima se može spriječiti pojava i napredovanje napetosne korozije. S obzirom da su uvjeti nastanka ove vrste korozije međusobna interakcija naprezanja materijala i okoline, potrebno je eliminirati barem jedan od navedenih uvjeta. Kada se govori o naprezanju, potrebno je spriječiti nastanak zaostalih naprezanja ili smanjiti vanjska vlačna naprezanja ukoliko postoje. Također, moguće je predimenzionirati kritične dijelove konstrukcije. Ukoliko je nemoguće utjecati na naprezanje, promjenom legure je također moguće spriječiti pojavu napetosne korozije. Međutim, ponekad se zbog ostalih pozitivnih svojstava leguru ne želi zamijeniti. Jedna od najzahtjevnijih i vrlo često nemoguća metoda je uklanjanje negativnih čimbenika iz okoline. U zrakoplovstvu je to praktički nemoguće, jer će zrakoplov uvijek biti okružen nekim negativnim utjecajem iz okoliša poput morske soli, industrijskih zagađivača i slično, ali onda je potrebno spriječiti interakciju materijala s okolinom upotrebom neke od metoda zaštite od korozije poput inhibitora korozije ili katodne zaštite, bilo u vidu narinutih struja iz vanjskog izvora, bilo žrtvovanom anodom [22].

4.5. Nesreće zbog utjecaja napetosne korozije

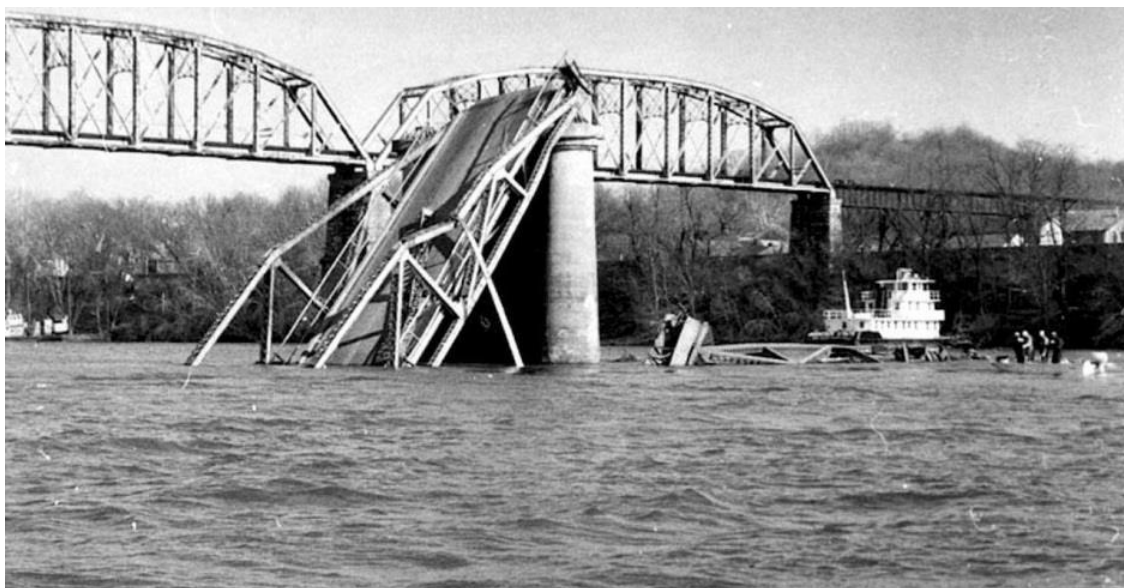
Nesreće povezane s utjecajem korozije na konstrukcijama poput zgrada, tunela i mostova, kao i na konstrukcijama zrakoplova, brodova i ostalih vozila događaju se vrlo rijetko. Međutim, ukoliko do nesreće ipak dođe, posljedice mogu biti katastrofalne. Nažalost, ljudske pogreške, mehanički kvarovi i vremenski uvjeti uzrokovali su u prošlosti, a gotovo sigurno će uzrokovati i u budućnosti razne nesreće u kojima će biti i ljudskih žrtava. Do nesreća najčešće dolazi zbog ljudskih pogrešaka te zbog sustava koji povremeno stavlja profit ispred sigurnosti. Na inženjerima i općenito stručnjacima iz raznih znanstvenih područja je da iz tih nesreća izvuku pouke te predlože rješenja kako se u budućnosti ne bi ponavljale iste pogreške. Zbog toga je vrlo važno proučavati nesreće te pronaći način njihovog ponavljanja u budućnosti.

Broj zrakoplovnih nesreća uzrokovanih raznim tipovima korozije sve su rjeđe i općenito od ukupnog broja nesreća čine vrlo mali postotak. Štoviše, broj letova zrakoplovima eksponencijalno raste iz dana u dan, a svjedoci smo da se usprkos toj činjenici događa sve manje nesreća. Tom pozitivnom podatku se može prvenstveno zahvaliti iskustvima iz prošlosti i vrlo kvalitetno posloženom sustavu koji je učio iz tih pogrešaka iz prošlosti. Kvalitetniji tehnološki procesi, odabir novijih i kvalitetnijih materijala, redoviti pregledi i bolje održavanje uzrok su rijetkim nesrećama uslijed pojave korozije. Međutim, kod manjih sportskih i privatnih zrakoplova te helikoptera situacija je drugačija pa zbog neredovitog i neadekvatnog održavanja povremeno dolazi do nesreća. Zbog toga je važno obratiti pažnju na te nesreće i pokušati pronaći rješenja kako se one ne bi ponavljale u budućnosti.

U nastavku je opisano nekoliko specifičnih primjera nesreća u kojima je napetostna korozija imala značajan utjecaj, ne ograničavajući se pritom samo na slučajeve iz zrakoplovstva i na aluminijskim legurama.

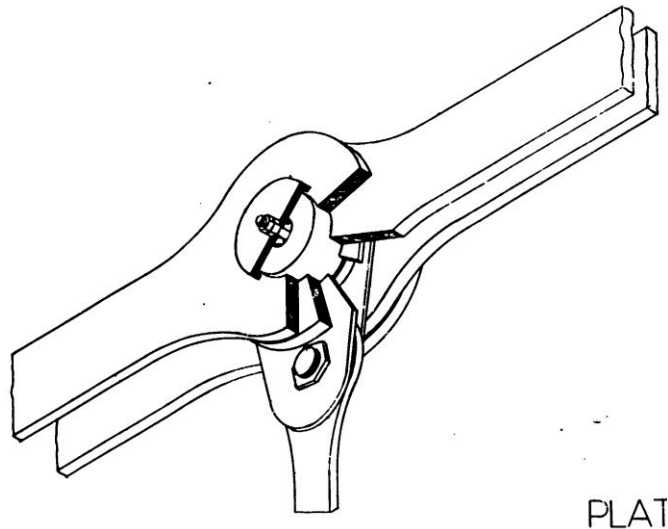
4.5.1. Rušenje mosta

Most, poznatiji pod imenom Silver Bridge, povezuje američke savezne države Ohio i West Virginia preko rijeke Ohio, a od 1967. godine prepoznatljiv je po katastrofalnom kolapsu velikog dijela konstrukcije. Na slici 14 je prikazan razmjer štete nakon rušenja mosta. Slijedom događaja, dva segmenta konstrukcije mosta u dužini preko 200 m potpuno su se urušila uzrokujući smrt i ozlijede ljudi te uništenje vozila [28,29].



Slika 14: Fotografija srušene konstrukcije mosta Silver Bridge na rijeci Ohio [30]

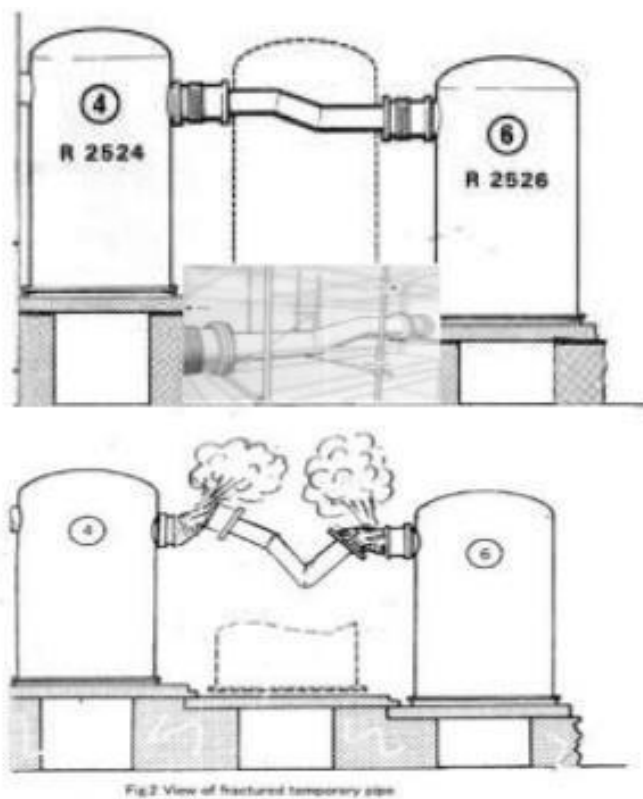
Sve je započelo pukotinom na jednoj od osovina s provrtom koje služe kao nosač lanca mosta. Pukotina je nastala u samom spoju s ostalim konstrukcijskim komponentama s kojima je osovina u direktnom dodiru, konkretno na donjem dijelu konstrukcije mosta. Slika 15 prikazuje tipičan spoj nosača konstrukcije mosta s lancem. Nakon što je pukotina oslabila osovinu do granica vlačne čvrstoće, došlo je do loma što je naknadno uzrokovalo preveliko vlačno opterećenje na spoju u gornjem dijelu konstrukcije mosta. Zbog navedenih događaja, lanac mosta se odvojio iz spoja te je sudbina mosta bila zapečaćena. Metalurškim ispitivanjem utvrđeno je da je uzrok nesreće napetosna korozija. Tijekom 40 godina koliko je most bio u upotrebi, na navedenoj osovini pojavila se pukotina uzrokovana pogreškom prilikom proizvodnog procesa zbog čega su ostala prisutna zaostala naprezanja. Također, tijekom tih 40 godina most je bio izložen raznim atmosferskim utjecajima te su se stvorili povoljni uvjeti za nastanak napetosne korozije. Nažalost, 1927. godine kada je most izgrađen, napetosna korozija nije bila poznata na materijalima korištenima za izgradnju mostova, a spomenuta pukotina bila je nedostupna za vizualni pregled te nije mogla biti uočena niti drugim danas poznatim metodama nerazornih ispitivanja bez rastavljanja konstrukcije mosta. Preporuke tadašnje istrage bile su vrlo općenite i bazirale su se na pronalasku materijala neosjetljivih na pojavu napetosne korozije, određivanju kritičnih veličina pukotina i mjesta na konstrukciji mosta te izumu inspeksijske opreme za pronalazak pukotina na postojećoj konstrukciji mosta [28,29].



Slika 15: Spoj nosača konstrukcije mosta s lancem [29]

4.5.2. Nesreća u kemijskoj tvornici Flixborough

1974. godine došlo je do eksplozije cikloheksana u kemijskoj tvornici blizu grada Flixborough u Ujedinjnom Kraljevstvu koja je uzrokovala smrt 28-ero ljudi te 36-ero ozlijeđenih. Također, posljedice je osjetilo i tisuće stanovnika okolnih mjesta zbog zdravstvenih problema, ali i štete na kućama i poslovnim subjektima, a ukupna šteta procijenjena je na 100 milijuna američkih dolara u tadašnjoj protuvrijednosti. Uzrok nesreće je napetosna korozija nastala na reaktoru broj 5 u jednom od postrojenja. Prije nesreće uočena je dugačka pukotina na reaktoru broj 5 zbog čega je dolazilo i do curenja opasnog plina te je reaktor ugašen. Napetosna korozija nastala je zbog utjecaja nitrata prisutnih u vodi kojima su se u prošlosti prskala mjesta iz kojih je curio cikloheksan kako bi se smanjila mogućnost zapaljenja. Voda je prošla kroz toplinsku izolaciju spremnika pod tlakom, a zbog visoke temperature nitrati su došli u dodir s čelikom i stvoreni su uvjeti za napetosnu koroziju. Međutim, kako proizvodnja ne bi bila zaustavljena, odlučilo se povezati reaktor 4 i reaktor 6 s cijevi, ali to je provedeno amaterski, bez ikakve prethodne studije i odrađenih adekvatnih testiranja prije puštanja u pogon. Umjesto da se provede analiza pukotine na reaktoru 5 i provedu korektivne mjere, odlučeno je napraviti improviziranu cijev koja je povezivala susjedne reaktore dok u jednom trenutku nije došlo do eksplozije, a slika 16 prikazuje skicu kako su reaktori broj 4 i 6 bili povezani [31].



Slika 16: Skica improviziranog povezivanja reaktora 4 i 6 preko reaktora 5 [32]

Preporuke nakon nesreće naglašavale su da se modifikacije moraju obavljati u skladu s propisima. Također, naglasila se važnost zaštite mjesta na kojima se nalaze najopasnije kemikalije kao i redoviti pregledi i održavanje. Slika 17 prikazuje razmjere štete kemijske tvornice [31].



Slika 17: Šteta nastala nakon eksplozije u kemijskoj tvornici u Flixborough-u [33]

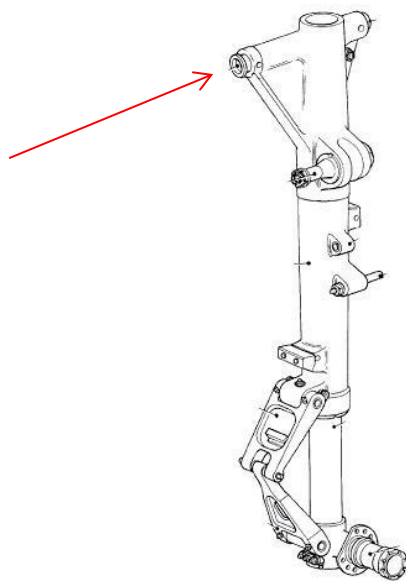
4.5.3. Lom podvozja zrakoplova British Aerospace Jetstream 31

2014. godine, zrakoplov British Aerospace Jetstream 31 uspješno je sletio u zračnu luku Doncaster Sheffield, ali samo nekoliko sekundi kasnije došlo je do puknuća lijeve strane glavnog podvozja zrakoplova zbog čega je zrakoplov nekontrolirano skliznuo s piste. Nitko od putnika i članova posade nije ozlijeđen. Slika 18 prikazuje zrakoplov nakon incidenta [34].



Slika 18: Zrakoplov BA Jetstream 31 nakon incidenta u zračnoj luci Doncaster Sheffield [35]

Nakon temeljitog pregleda podvozja, utvrđeno je da je uzrok nesreće napetosna korozija na spoju mehanizma glavnog podvozja i kliznog ležaja koji se nalazi s prednje strane mehanizma podvozja. Točna pozicija osovine glavnog podvozja na kojoj je utvrđeno postojanje napetosne korozije prikazana je na slici 19. Na osovini je pronađena uzdužna pukotina duljine 74 mm te prisutnost oksida, kadmija i klorida duljine 35 mm što označava prisutnost korozije duž velikog dijela pukotine, a to je prikazano na slici 20 [34].



Slika 19: Pozicija nastanka napetosne korozije na lijevom glavnom podvozju zrakoplova BA Jetstream 31[34]



Slika 20: Prikaz pukotine i korozije na osovini glavnog podvozja zrakoplova BA Jetstream 31 [34]
Cilindar podvozja izrađen je od aluminijske legure 5094 čiji je glavni legirni element magnezij. Zbog svoje visoke čvrstoće i otpornosti prema utjecaju morskog okoliša, navedena legura bila je logičan izbor. Unutar cilindra nalazi se klizna cijev na koju je montiran sklop kotača i kočnica. Navedena

aluminijska legura je osjetljiva na pojavu napetosne korozije, ali da bi uopće došlo do njezine pojave, potrebno je ostvariti više uvjeta. Podvozje je redovito pod utjecajem opterećenja te je time zadovoljen i drugi uvjet za pojavu napetosne korozije. Prikazani dio osovine bio je u dodiru s kliznim ležajem te se svakim izvlačenjem i uvlačenjem podvozja skidao dio zaštitnog sloja sve dok aluminijska legura nije došla u direktan dodir s okolišem. Na taj način su s vremenom stvoreni svi uvjeti za pojavu napetosne korozije. Zanimljiva činjenica je da je isti ovaj zrakoplov doživio istu nezgodu na desnom glavnom podvozju dvije godine ranije. Tada je predloženo da se na tom dijelu osovine postavi sigurnosna podloška koja bi trebala spriječiti rotacijsko gibanje i trošenje zaštitne prevlake. Nažalost, navedena preporuka nije se pokazala uspješnom. Preporuke nakon nove nezgode naglašavaju vizualne preglede svakih 300 ciklusa ili 3 mjeseca, a pregled vrtložnim strujama svakih 1200 ciklusa. Metoda vrtložnim strujama ima ograničenja, pogotovo za uočavanje pukotine na podvozju tako da je najvažnija preporuka proizvođaču da zamijeni aluminijsku leguru 5094 s materijalom manje osjetljivim na pojavu napetosne korozije [34].

5. Razlika između napetosne korozije i korozijskog umora

Napetosna korozija i korozijski umor često se poistovjećuju zbog svojih sličnosti. Uzrok nastanka napetosne korozije kao i korozijskog umora je kombinacija materijala, naprezanja i okolišnih uvjeta. Međutim, postoje razlike zbog kojih se ove dvije pojave svakako moraju proučavati zasebno. Uzrok nastanka korozijskog umora je promjenjivo opterećenje mnogo manje od granične čvrstoće materijala uz prisustvo korozivnog okoliša. Posljedica korozijskog umora je pojava i propagacija pukotina okomitih na granice zrna koje se ne granaju. Konačna posljedica je lom pri manjem opterećenju od granične čvrstoće materijala. Pukotine sporo napreduju kroz metal do granice nakon koje metal ne može podnijeti daljnje naprezanje zbog sve manje površine poprečnog presjeka i dolazi do naglog loma što uzrokuje hrapavu površinu. Posljednji dio pukotine kod korozijskog umora je obično nastao mehanički i bez prisustva korozije. S druge strane, uzrok napetosne korozije je statičko vlačno opterećenje uz određenu kombinaciju materijala i okoliša. Posljedica napetosne korozije je krhki lom inače žilavih materijala uz minimalne korozijske pojave. Pukotine su okomite na smjer vlačnog opterećenja, šire se transkristalno i interkristalno te je moguće grananje. Ukratko, postoji nekoliko glavnih razlika između napetosne korozije i korozijskog umora. Jedna od najvažnijih razlika je da je opterećenje drugačije. Korozijski umor uzrokuje dinamičko opterećenje, a napetosnu koroziju statičko opterećenje. Korozijski umor javlja se u bilo kojem okolišu te sama brzina propagacije pukotine ovisi o temperaturi, vlazi, pH vrijednosti te kemijskom sastavu okoliša. S druge strane, napetosna korozija nastaje samo u određenoj kombinaciji materijala i okoliša. Još jedna uočljiva razlika između ove dvije pojave je propagacija pukotine. Za razliku od korozijskog umora kod kojeg pukotina propagira transkristalno, kod napetosne korozije pukotina propagira i interkristalno i transkristalno, a pukotine se mogu i međusobno granati [24].

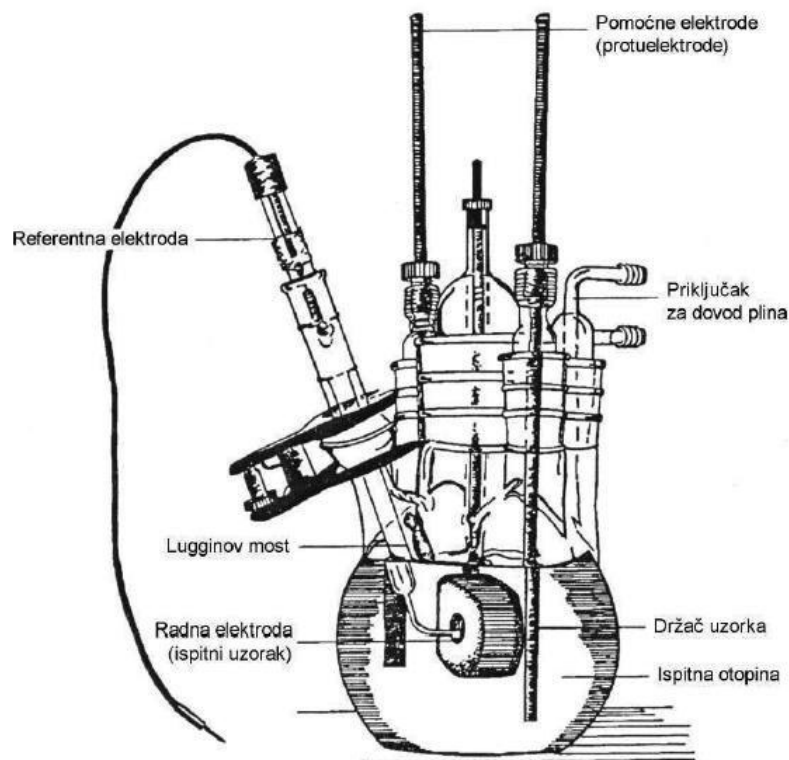
6. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Za određivanje intenziteta elektrokemijske korozije koriste se mjerne tehnike s istosmjernom strujom i izmjeničnom strujom. Kod ispitivanja istosmjernom strujom, opisana je metoda određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga i polarizacijskog otpora legure prema koroziji te potenciodinamička i ciklička metoda polarizacije.

6.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom

Polarizacijske metode mjerenja koriste se za elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom. Polarizacijske metode dijele se na potenciostatske i galvanostatske polarizacije. Potenciostatska polarizacija provodi se upotrebom potencioštata, a pomoću njega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. S druge strane, galvanostatska polarizacija provodi se upotrebom galvanostata pomoću kojeg se na mjernoj elektrodi uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Ukoliko se struja ili potencijal kontinuirano mijenjaju, tada se radi o potenciodinamičkoj ili galvanodinamičkoj polarizaciji. Na sustav se djeluje električnim signalom izvana i prati se odziv sustava čime se dobiva slika o ponašanju određenog materijala u nekom elektrolitu. Glavni cilj mjerenja je snimanje anodnih i katodnih krivulja polarizacije pomoću kojih se dobiva slika o korozijskom ponašanju nekog materijala u određenom mediju [36 – 38].

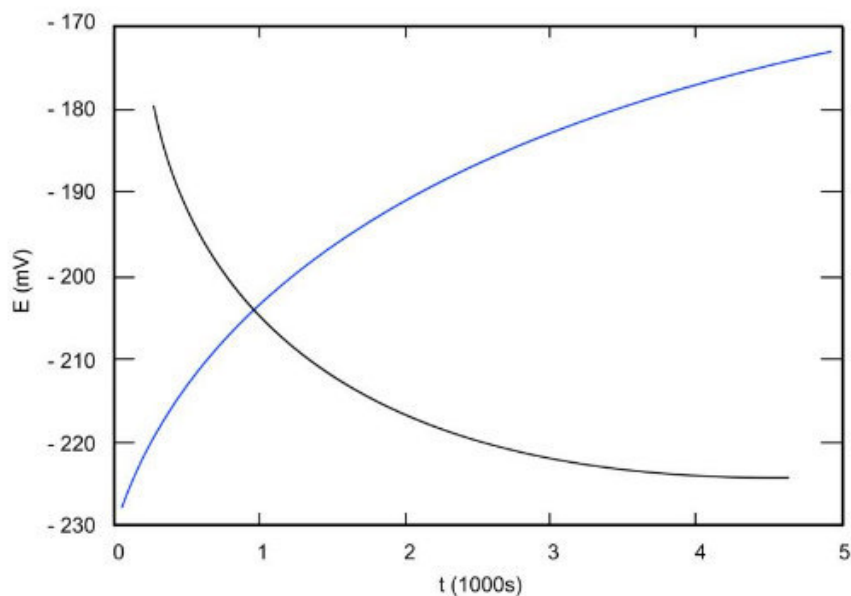
Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode, što je prikazano na slici 21. Jedna elektroda je radna, a to je ustvari ispitivani uzorak u obliku valjka, promjera 16 mm, uronjen u elektrolit. Površina uzorka izložena utjecaju elektrolita iznosi 1 cm^2 . Druga elektroda je referentna, poznatog je potencijala i ne sudjeluje u strujnom krugu. Izrađena je od $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 ili drugog materijala. Ne nalazi se u elektrolitu već je povezana tzv. Lugginovim mostom. Pomoću nje se mjeri potencijal radne elektrode. Kod laboratorijskih ispitivanja koristi se zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnog elektrodnog potencijala u iznosu +242 mV s obzirom na vodikovu elektrodu. Treća elektroda je pomoćna ili protuelektroda i izrađena je od grafita ili platine. Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Mora biti korozijski postojana i dobre električne vodljivosti. U sustavu postoje dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda. Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat. Opisani sustav je prikazan na slici 21 [36 – 38].



Slika 21: Elektrokemijska ćelija i raspored elektroda [37]

6.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{OK}

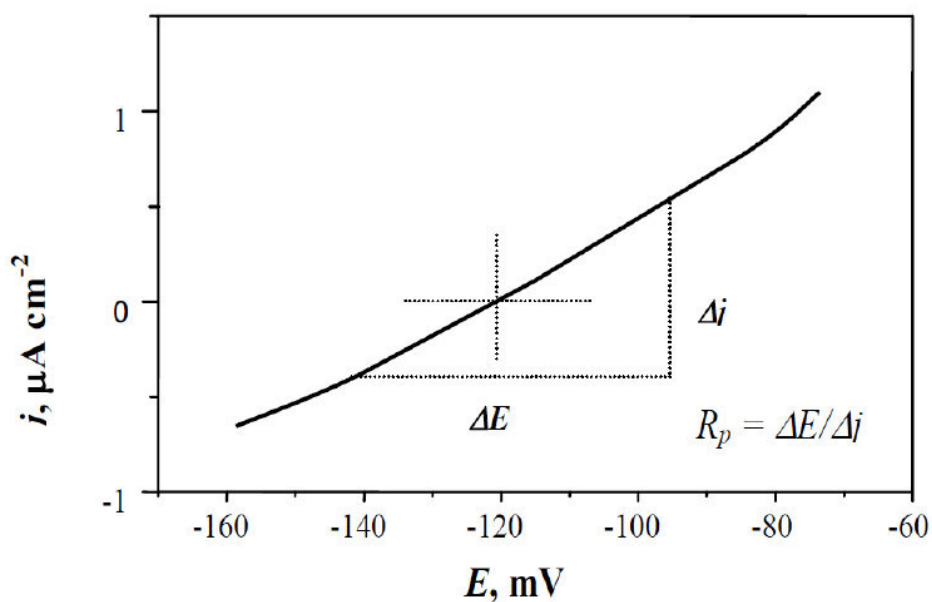
Prije polarizacijskog mjerenja sustav je potrebno stabilizirati, a to se radi na način da se električni krug između radne i protuelektrode drži otvorenim nakon uranjanja u elektrolit. Razlika potencijala između referentne i radne elektrode je funkcija vremena sve dok se ne postigne stacionarno stanje, a dijagram na slici 22 prikazuje kako krivulje nakon mjerenja mogu izgledati. Potencijal otvorenog strujnog kruga E_{ok} naziva se još i korozijski potencijal E_{kor} . Anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera i označavaju korozijsku struju I_{kor} . Vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, odnosno korozijskog potencijala opisuju korozijsko ponašanje ispitivanog uzorka u određenom mediju. Ukoliko E_{kor} ima pozitivne vrijednosti, elektroda je stabilna, odnosno uzorak je imun u ispitnoj vodenoj otopini. Ukoliko E_{kor} ima negativne vrijednosti, elektroda je nestabilna te dolazi do otapanja, odnosno korozije. Treći slučaj naziva se spontana pasivacija ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim [36 – 38].



Slika 22: Dijagram koji prikazuje iznos korozivnog potencijala E_{kor} [37]

6.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora, R_p

Polarizacijski otpor R_p je otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze u drugu i obratno. Jedna faza podrazumijeva metal ili leguru, a druga elektrolit. Polarizacijski otpor određuje se u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga E_{kor} u području polarizacije ± 20 mV. Odnos struje i potencijala u tom području je linearan pa se određivanje polarizacijskog otpora naziva još i linearna polarizacija. Slika 23 prikazuje dijagram pomoću kojega se određuje polarizacijski otpor [36 – 38].



Slika 23: Određivanje polarizacijskog otpora [38]

Vrijednost polarizacijskog otpora R_p određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (1)$$

Veće vrijednosti polarizacijskog otpora R_p podrazumijevaju veću otpornost materijala na medij, odnosno elektrolit [37].

6.1.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda (Tafelova ekstrapolacija)

Potenciodinamička polarizacijska metoda upotrebljava se za određivanje gustoće korozijske struje te brzinu korozije. Osnovna jednadžba elektrokemijske kinetike je Butler – Volmerova jednadžba, a predstavlja ovisnost gustoće korozijske struje o primijenjenom naponu.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha zF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (2)$$

i – gustoća korozijske struje (Am^{-2})

i_0 – gustoća struje izmjene (Am^{-2})

α – koeficijent prijenosa

z – broj izmjenjenih elektrona

F – Faradayeva konstanta ($9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$)

R – opća plinska konstanta ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T – temperatura (K)

η – prenapon (V)

Ukupna gustoća struje jednaka je razlici anodne gustoće struje i katodne gustoće struje. Kada je anodni prenapon toliko velik da se katodna struja, odnosno struja redukcije, može zanemariti, Butler – Volmerova jednadžba poprima oblik prikazan u nastavku. U tom slučaju ubrzava se proces oksidacije.

$$i = i_0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (3)$$

Obrnut slučaj je smanjenje anodne struje toliko da se može zanemariti pa se dobiva sljedeći izraz Butler – Volmerove jednadžbe.

$$i = -i_0 \exp \left[-\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \quad (4)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiva se Tafelova jednadžba

$$\eta = a + b \cdot \log \cdot i \quad (5)$$

gdje je odsječak na osi y anodnog pravca

$$a_a = \frac{-2,303RT}{(1 - \alpha)zF} \log i_a \quad (6)$$

nagib anodnog Tafelovog pravca

$$\beta_a = \frac{2,303RT}{(1 - \alpha)zF} \quad (7)$$

odsječak na osi y katodnog pravca

$$a_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log i_k \quad (8)$$

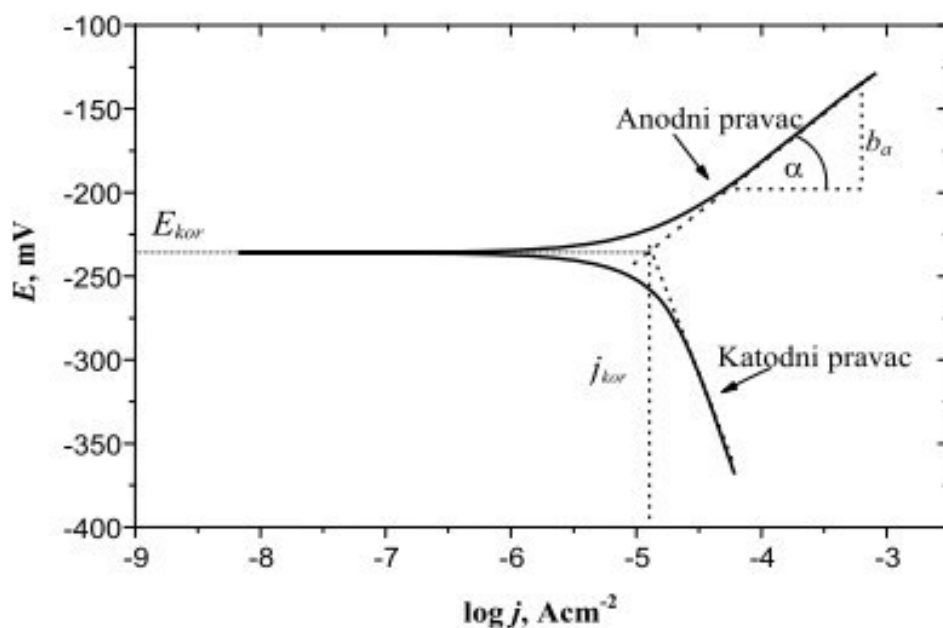
nagib katodnog Tafelovog pravca

$$\beta_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (9)$$

i_A – gustoća anodne struje

i_k – gustoća katodne struje

Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom provodi se na način da se ispitivana elektroda polarizira u katodnom i anodnom smjeru do prethodno izmjerenog potencijala otvorenog strujnog kruga. Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku u širokom području potencijala ($E = E_{kor} \pm 250$ mV), a ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje i_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} . Navedeni parametri prikazani su dijagramom na slici 24 [36 – 38].



Slika 24: Tafelova ekstrapolacija [38]

Brzina korozije određuje se sljedećim izrazom.

$$v_{kor} = \frac{3,3 \cdot 10^{-3} \cdot i_{kor} \cdot EW}{\rho} \quad (10)$$

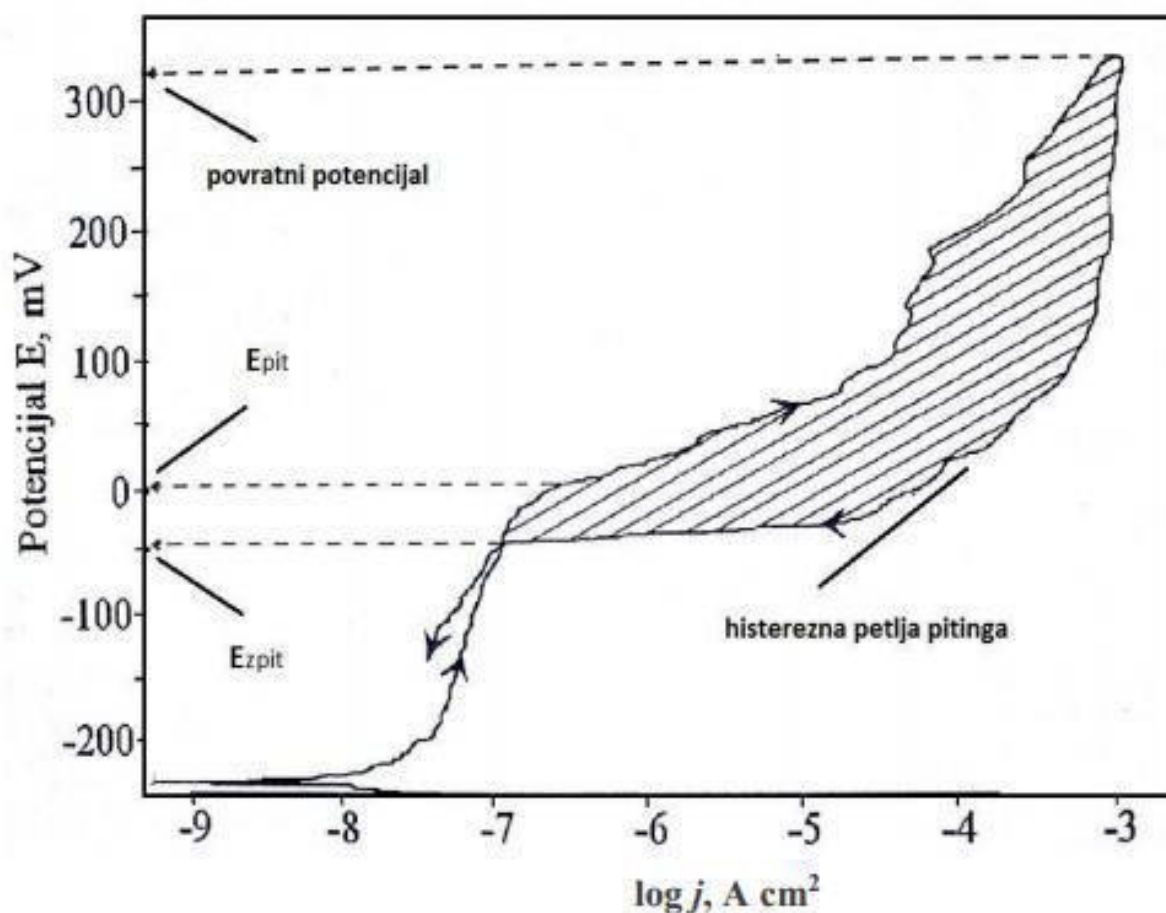
EW – ekvivalentna masa materijala

ρ – gustoća materijala (gcm^{-3})

6.1.4. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija je dinamička metoda elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje sklonost ispitivanog materijala prema nastanku pitinga u ispitivanom korozivnom mediju. Također, metodom cikličke polarizacije moguće je međusobno uspoređivati određene zaštite od korozije poput inhibitora korozije. Eksperiment se provodi na način da se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom smjeru sve dok se ne postigne određena jakost struje između radne i protuelektrode, a uobičajeno je to iznos 1,1 mV te se nakon toga potencijal vraća u katodnom smjeru do kraja anodnog područja čime se u dijagramu zapravo ostvaruje kružno gibanje potencijala elektrode i logaritma struje koja protiče između radne elektrode i protuelektrode. U slučaju da se ispituje materijal sklon pojavi pitinga, krivulja dijagrama ima specifičan oblik. Prilikom kretanja potencijala u anodnom smjeru dolazi do naglog skoka vrijednosti struje te je na tom mjestu moguće

očitati vrijednost potencijala pitinga E_{pit} . S druge strane, prilikom kretanja potencijala u katodnom smjeru, nastaje histerezo odstupanje u odnosu na anodni pravac. Takvo odstupanje nastaje samo ukoliko je ispitivani materijal sklon pojavi pitinga. Odstupanje nastaje jer za iste vrijednosti potencijala nastaje veća struja u povratnom odnosno katodnom smjeru. Potencijal u kojem se petlja zatvara naziva se zaštitni potencijal za piting koroziju E_{zpit} . Ukoliko se nakon ispitivanja promatra odnos vrijednosti potencijala pitinga i zaštitnog potencijala za piting koroziju, moguća su tri scenarija. Ukoliko je zaštitni potencijal pozitivniji od potencijala pitinga ($E_{zpit} > E_{pit}$), sklonost koroziji ne postoji. Ukoliko su navedeni potencijali iste vrijednosti ($E_{zpit} = E_{pit}$), sklonost ispitivanog uzorka u određenom mediju prema koroziji je mala. Posljednji slučaj je kada je zaštitni potencijal negativniji od potencijala pitinga ($E_{zpit} < E_{pit}$), a na ispitivanom uzorku u određenom mediju doći će do pojave korozije. Slika 25 prikazuje dijagram koji se dobije nakon provedenog ispitivanja cikličkom polarizacijom za uzorke koji su skloni nastanku pitinga, odnosno korozije [36 – 38].



Slika 25: Izgled dijagrama nakon cikličke polarizacije za uzorak sklon pitingu [36]

6.2. Elektrokemijska korozijska ispitivanja izmjeničnom strujom

I. Epelboin sa suradnicima je sedamdesetih godina prošlog stoljeća započeo elektrokemijska ispitivanja za određivanje polarizacijskog otpora pomoću tehnike izmjeničnom strujom, i to metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije koja se danas vrlo često koristi za istraživanje korozijske, poluvodiča, baterija i sl. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije [37].

Postoji jedna bitna razlika elektrokemijskih ispitivanja pomoću tehnika izmjeničnom strujom u odnosu na tehnike istosmjernom strujom. Korozijska ispitivanja istosmjernom strujom narušavaju sustav, odnosno dolazi do promjene stanja površine elektrode i elektrolita, dok kod korozijskih ispitivanja tehnikama izmjenične struje to nije slučaj pa se mjernim tehnikama izmjeničnom strujom daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza [37].

6.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV), ali širokog raspona frekvencija (1 mHz – 10 MHz). Amplituda i fazni pomak izmjenične struje iste frekvencije prate se kao odziv. Amplituda je visina izmjenično promjenjivog signala, frekvencija broj titraja u sekundi, a fazni pomak je pomak signala u vremenu u odnosu na referentni signal [37].

Kod istosmjerne struje frekvencija je jednaka nuli te je definirana Ohmovim zakonom

$$E = I \cdot R \quad (11)$$

Za razliku od istosmjerne struje, kod izmjenične struje frekvencija je različita od nule pa je opisana sljedećom jednadžbom

$$E = I \cdot Z \quad (12)$$

u kojoj Z predstavlja Faradayevu impedanciju [37].

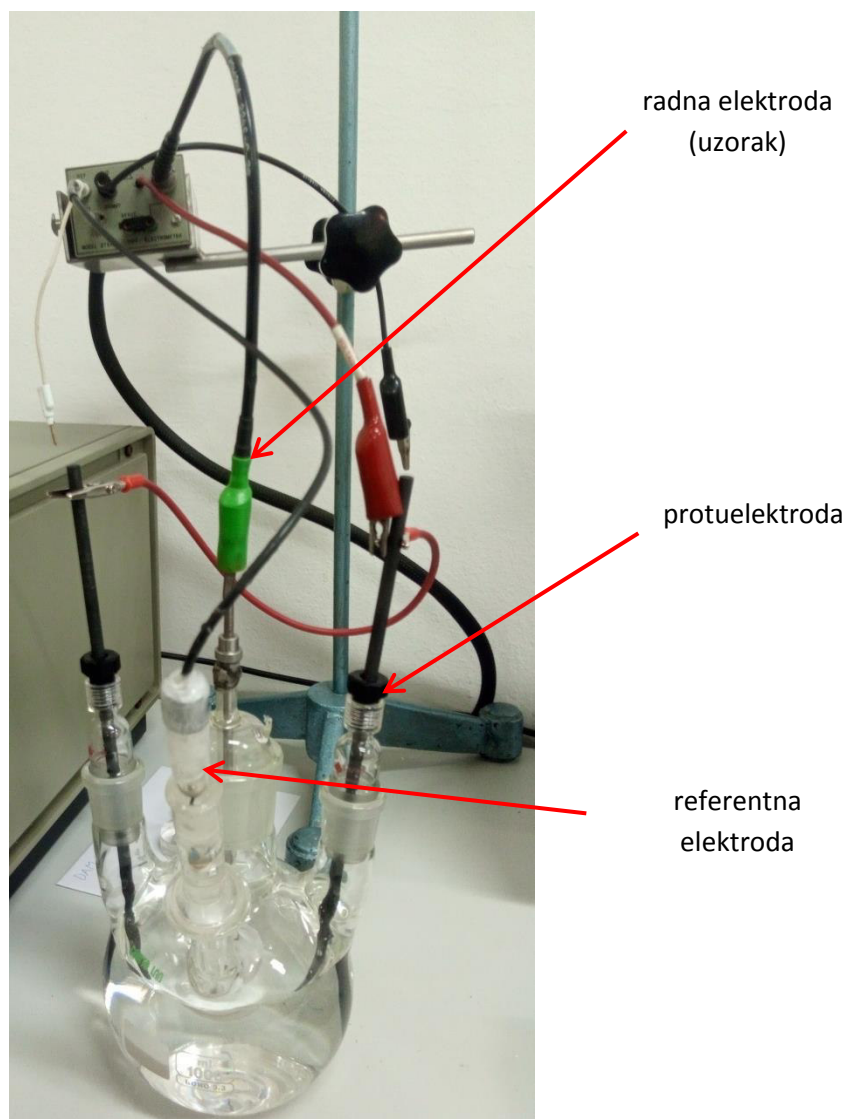
7. Eksperimentalni dio rada

Eksperimentalni dio rada nastavak je teorijskog dijela u kojem su pobliže opisane legure aluminija, napetosa korozija te metode elektrokemijskog korozijskog ispitivanja. Eksperimentalni dio sastoji se od detaljnijeg objašnjenja ranije navedenih elektrokemijskih metoda na konkretnom uzorku aluminijske legure 2024-T3, a ispitivanja su provedena u tri vodene otopine različitih koncentracija natrijevog klorida.

Za potrebe završnog rada, u laboratoriju Fakulteta strojarstva i brodogradnje provedena su elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom. Postupak se sastojao od određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga, linearne polarizacije, potenciodinamičke polarizacije te cikličke polarizacije. Elektrokemijska korozijska ispitivanja provedena su s ciljem utvrđivanja ponašanja, točnije sklonost koroziji, aluminijske legure 2024-T3, u vodenim otopinama različitih koncentracija natrijevog klorida. Za potrebe ispitivanja koristili su se: potenciostat prikazan na slici 26, elektrokemijska ćelija opisana u poglavlju 6.1., a prikazana na slikama 26 i 27, računalo s instaliranim adekvatnim softverom *Softcorr III*, uzorak aluminijske legure 2024-T3, elektrolit različitih koncentracija natrijevog klorida, mikroskop te ostala laboratorijska pomagala. Uzorak i elektrolit detaljnije su opisani u poglavljima koja slijede.



Slika 26: Potenciostat i elektrokemijska ćelija korišteni za laboratorijska ispitivanja



Slika 27: Elektrokemijska ćelija korištena za laboratorijska ispitivanja

7.1. Ispitivani uzorak – aluminijska legura 2024 – T3

Uzorci na kojima su provedena laboratorijska ispitivanja elektrokemijskim metodama su od aluminijske legure 2024 – T3. Uzorci su bili u obliku malih modela, promjera 20 mm i debljine 1 mm. Za ispitivanje kemijskog sastava, korišten je prijenosni rendgenski fluorescentni spektrometar *Olympus DELTA Professional*. Princip rada zasniva se na pobuđivanju atoma ispitivanog uzorka rendgenskim zračenjem što rezultira emisijom fluorescentnog zračenja iz materijala, karakterističnog za svaki materijal zbog različitosti kemijskog sastava. Nakon utvrđivanja kemijskog sastava, potvrđeno je da se radi o leguri 2024. Uređaj je prikazan na slici 28 [38].



Slika 28: Rendgenski fluorescentni spektrometar *Olympus DELTA Professional* [39]

Aluminijska legura 2024-T3 toplinski je obradljiva legura s bakrom kao glavnim legirnim elementom, a osim bakra u leguri se nalaze i manja količina magnezija i mangana što je navedeno u tablici 4. T3 predstavlja oznaku stanja, odnosno opisuje mehanizam toplinske obrade legure. T3 je oznaka za rastvorno žarenu, odnosno homogeniziranu leguru na temperaturi između 488 °C i 498 °C, hladno oblikovanu te prirodno dozrijevanu na okolišnoj temperaturi [1,16,17].

Tablica 4: Kemijski sastav aluminijske legure 2024-T3 [8]

Kemijski element	Maseni udio [%]
Mangan	0,6
Magnezij	1,5
Bakar	4,4
Aluminij	ostatak

Jedna je od legura serije 2XXX, odnosno durala. Uz leguru 7075 najčešće je korištena legura na zrakoplovima zbog nekoliko važnih mehaničkih svojstava koja su izrazito bitna u zrakoplovstvu, a to su visoka specifična čvrstoća, odnosno omjer čvrstoće i gustoće te odlična otpornost na umor materijala. Svojstva pri povišenim temperaturama se pogoršavaju, međutim na niskim temperaturama svojstva su dobra što je izvrsno s obzirom na uvjete u kojima zrakoplovi lete [1,16,17].

Fizikalna i kemijska svojstva ove aluminijske legure navedena su u tablici 5.

Legura 2024 najčešće se upotrebljava za: kotače kamiona, zupčanike, dijelove satova, cilindre, klipove, raketne dijelove, municiju, neke strojne dijelove, vijke, zakovice, matice i učvršćivače. U

zrakoplovstvu se upotrebljava za noseće konstrukcije, okvire, napadne rubove krila, horizontalnog i vertikalnog stabilizatora, dijelove oplata te zakovice [1,16,17].

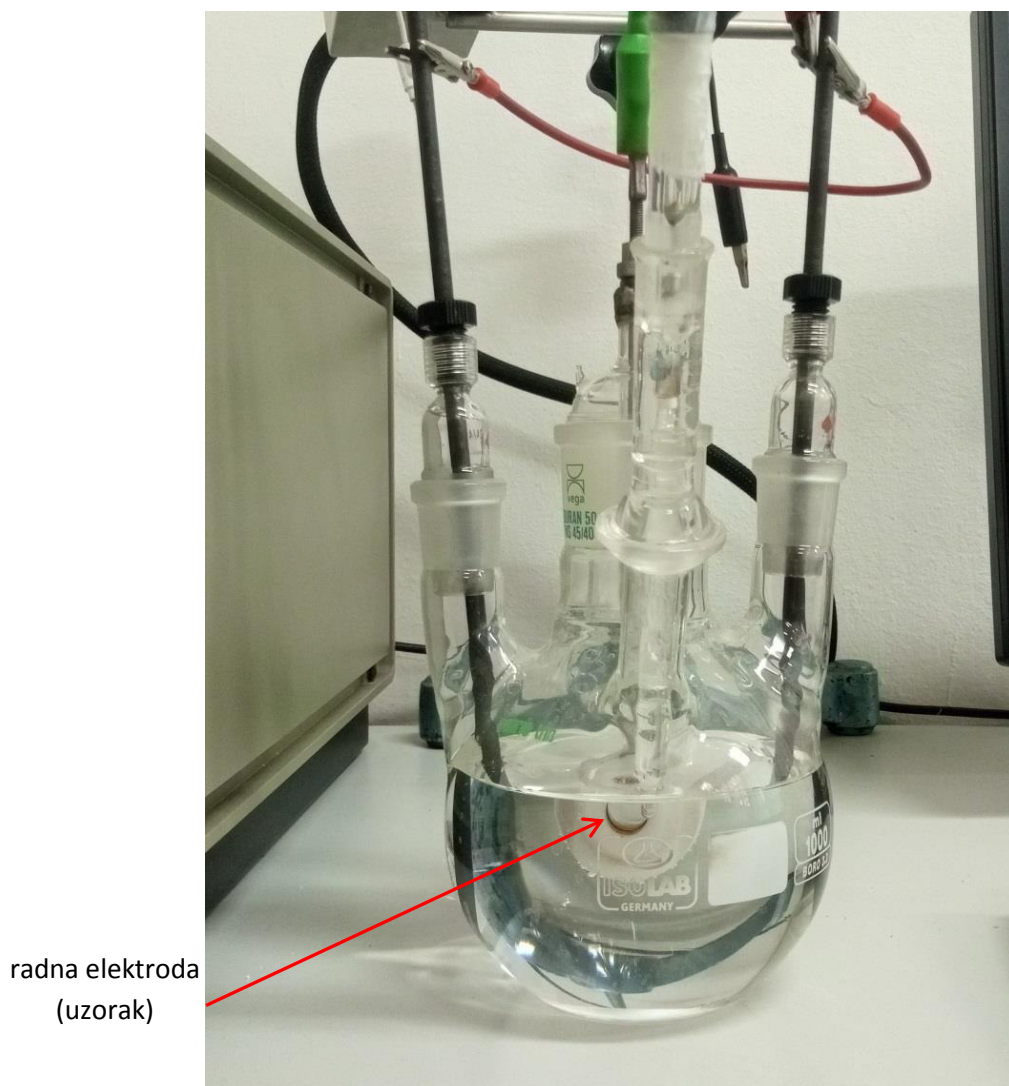
Tablica 5: Fizikalna i kemijska svojstva aluminijske legure 2024-T3 [40,41]

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća [kg/m^3]	2780
Tvrdoća [HB]	120
Vlačna čvrstoća [MPa]	483
Granica razvlačenja [MPa]	345
Modul elastičnosti [Gpa]	73,1
Elongacija [%]	18
Obradljivost [%] (skala od 0-100 za aluminijske legure)	70
Talište [$^{\circ}\text{C}$]	502-638
Toplinska provodljivost [W/mK]	121

Uzorci su prije ispitivanja ispolirani i očišćeni kako bi elektrokemijsko ispitivanje dalo što preciznije rezultate. Slika 29 prikazuje uzorke prije nego su korišteni za potrebe ispitivanja, a slika 30 mjesto na kojem su se nalazili uzorci u elektrokemijskoj ćeliji za vrijeme ispitivanja u elektrolitu.



Slika 29: Ispolirani i očišćeni uzorci prije elektrokemijskog ispitivanja



Slika 30: Pozicija uzorka za vrijeme ispitivanja u elektrolitu

7.2. Elektrolit u kojem je provedeno ispitivanje

Koncentracija predstavlja veličine koje određuju sastav neke smjese. One mogu biti plinovite, kapljevite ili čvrste s time da kapljevite i čvrste smjese nadalje mogu biti homogene ili heterogene. Homogene kapljevite i čvrste smjese nazivaju se otopinama. Otopine se sastoje od otapala i otopljenih tvari i uobičajeno je da sadrže više otapala od otopljenih tvari [42].

Za potrebe laboratorijskog eksperimenta korištene su tri vodene otopine natrijeva klorida različitih koncentracija. Priprema navedenih otopina zahtjevala je pažljivo određivanje točne mase natrijevog klorida koje će biti otopljene u određenom volumenu vode.

U tablici 6 naveden je prikaz otopina koje su korištene za potrebe ispitivanja.

Tablica 6: Otopine korištene za potrebe laboratorijskog ispitivanja

	Otopina broj 1	Otopina broj 2	Otopina broj 3
molarna koncentracija natrijevog klorida u vodenoj otopini [molL ⁻¹]	0,1	0,5	1
količina natrijevog klorida u vodenoj otopini [mol]	0,15	0,75	1,5
volumen vode u otopini [L]	1,5	1,5	1,5
masa otopljenog natrijevog klorida [g]	8,766	43,83	87,66

7.3. Laboratorijsko ispitivanje elektrokemijskim metodama

Elektrokemijska korozivna ispitivanja u laboratoriju provedena su u tri vodene otopine različitih koncentracija kloridnih iona pri sobnoj temperaturi. Najprije je bilo potrebno pripremiti uzorak uronjen u vodenu otopinu unaprijed definirane koncentracije natrijevog klorida. Za svaku od unaprijed pripremljenih otopina ispitivanje je provedeno dva puta, a razlog je narušavanje sustava pa rezultati na istom uzorku u nastavku ispitivanja ne bi dali ispravne rezultate. Prvi dio ispitivanja sastojao se od određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga, linearne polarizacije i potenciodinamičke polarizacije, a u drugom dijelu ispitivanja provodila se ciklička polarizacija. Nakon pripreme uzorka u elektrokemijskoj ćeliji, elektrode su spojene na potencijostat povezan s računalom na kojem je instaliran softver za praćenje rezultata ispitivanja. Nakon podešavanja parametara, pokrenuto je spomenuto ispitivanje – određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga kao i linearna te potenciodinamička polarizacija. Pri završetku ispitivanja, očitani su dobiveni podaci. S obzirom da je nakon provedenog ispitivanja sustav narušen, zamijenjen je uzorak i postavljen novi, izrađen od iste legure te uronjen u vodenu otopinu iste koncentracije natrijevog klorida. Ponovno je pokrenuto ispitivanje, ali ovog puta se radilo o cikličkoj polarizaciji te po završetku očitani novi dobiveni podaci.

Postupak se ponovio i kod vodenih otopina različitih koncentracija natrijevog klorida s ciljem usporedbe dobivenih podataka. Rezultati ispitivanja opisani su u nastavku.

Nakon analize dobivenih rezultata ispitivanja, uzorci su snimljeni svjetlosnim mikroskopom te je prikazano stanje površine uzorka nakon provedenih ispitivanja.

7.3.1. Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga

Prvi dio elektrokemijskog ispitivanja sastojao se od ukupno tri provedena mjerenja razlike potencijala između referentne (zasićene kalomel elektrode) i radne (uzorak) elektrode u trenutku kada sustav postigne stacionarno stanje. Ispitivanje je trajalo ukupno 1000 sekundi. Iako stacionarno stanje može biti postignuto i ranije i kasnije, općenito je nakon navedenog vremena od 1000 sekundi moguće uočiti ponašanje sustava te odrediti potencijal otvorenog strujnog kruga. Ta razlika potencijala naziva se i korozijski potencijal E_{kor} . Važno je napomenuti da je ovo jedina elektrokemijska metoda koja ne utječe na ispitivani sustav. U tablici 7 navedeni su rezultati provedenih ispitivanja. Uzorak i temperatura ispitivanja ostali su nepromijenjeni za vrijeme ispitivanja. S obzirom da su sve vrijednosti korozijskog potencijala E_{kor} u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) negativne, moguće je zaključiti da će legura 2024-T3 u prisutnosti kloridnih iona pokazati korozivno ponašanje.

Tablica 7: Rezultati određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga za 2024-T3 u različitim otopinama

$c(\text{NaCl}), [\text{molL}^{-1}]$	$E_{kor} \text{ vs ZKE [mV]}$
0,1	-590
0,5	-540
1	-553

7.3.2. Rezultati linearne polarizacije, R_p

Odmah nakon provedenog određivanja korozijskog potencijala, provedeno je i određivanje vrijednosti polarizacijskog otpora legure prema koroziji. Pritom je ispitivani uzorak ostao u istom elektrolitu i sustav se nije mijenjao. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora R_p ukazuju na to da je legura otpornija prema pojavi korozije u određenom mediju. Iz tablice 8 moguće je očitati vrijednosti polarizacijskog otpora u svim provedenim ispitivanjima. Kako je ispitivana aluminijska legura osjetljiva na pojavu korozije uz prisustvo kloridnih iona u okolišu, dobivene vrijednosti imaju logičan obrazac. Moguće je uočiti da vrijednosti polarizacijskog otpora opadaju s povećanjem koncentracije natrijevog klorida NaCl u vodenoj otopini iako su svi ostali parametri poput ispitivanog materijala i temperature ostali nepromijenjeni. Nakon provedenog ispitivanja metodom linearne polarizacije moguće je bilo očitati još neke vrijednosti poput brzine korozije v_{kor} i jakosti struje korozije I_{kor} koji također slijede logične obrasce. S povećanjem koncentracije natrijevog klorida u vodenoj otopini,

brzina korozije se povećavala, baš kao i vrijednosti jakosti korozijske struje. Ukratko, veće vrijednosti polarizacijskog otpora znače manje vrijednosti korozijske struje i obrnuto.

Tablica 8: Rezultati linearne polarizacije

$c(\text{NaCl}) [\text{molL}^{-1}]$	$R_p [\text{k}\Omega/\text{cm}^2]$	$v_{kor} [\text{mm/god}]$	$E (I=0) [\text{mV}]$	$I_{kor} [\mu\text{A}]$
0,1	5,7	0,041	-584,5	3,7
0,5	1,7	0,139	-532,9	12,64
1	0,4	0,54	-550,8	49,41

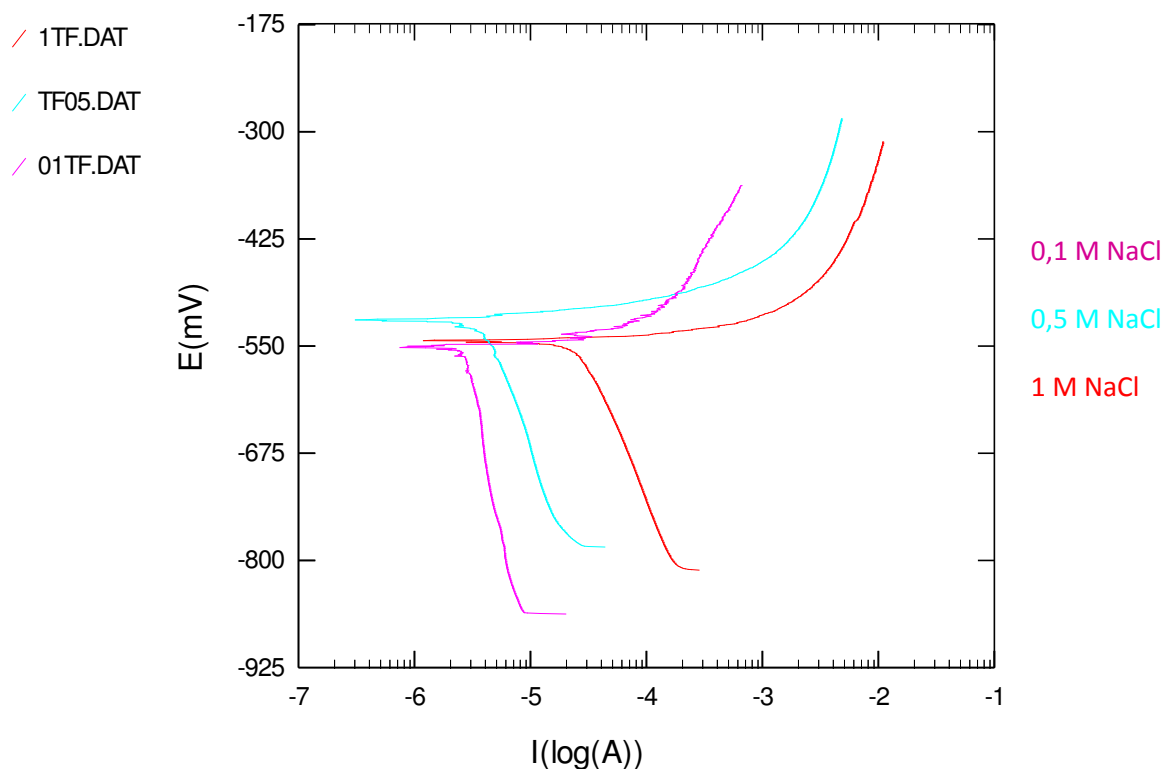
7.3.3. Rezultati potenciodinamičke polarizacije (Tafelova ekstrapolacija)

Kao što je navedeno u ranijim poglavljima, potenciodinamička polarizacijska metoda upotrebljava se za određivanje gustoće korozijske struje te brzinu korozije u slučaju da je poznata gustoća i relativna težina ispitivanog uzorka te površina koja se ispituje. Nakon provedenog određivanja korozijskog potencijala i polarizacijskog otpora, nastavljeno je ispitivanje metodom potenciodinamičke polarizacije u istom i nepromijenjenom sustavu. Vrijednosti dobivenog ispitivanja navedeni su u tablici 9 te pokazuju očekivan obrazac. Brzina korozije v_{kor} raste povećanjem koncentracije kloridnih iona u vodenoj otopini. Ista situacija događa se i s jakosti struje korozije I_{kor} . U tablici 9 još su navedeni i nagibi anodnog β_A , odnosno katodnog β_K Tafelovog pravca.

Tablica 9: Rezultati potenciodinamičke polarizacije

$c(\text{NaCl}) [\text{molL}^{-1}]$	$v_{kor} [\text{mm/god}]$	$I_{kor} [\mu\text{A}]$	$E (I=0) [\text{mV}]$	$\beta_A [\text{V/dek}]$	$\beta_K [\text{V/dek}]$
0,1	0,027	2,52	-557,8	0,25	0,64
0,5	0,046	4,2	-524,8	0,24	0,398
1	0,320	29,2	-549,2	0,257	0,346

Porastom koncentracije kloridnih iona povećavala se brzina korozije, ali i gustoća korozijske struje. Korozijski potencijali također se razlikuju od ravnotežnog potencijala zbog utjecaja polarizacije. Potenciodinamički dijagram prikazan je na slici 31.



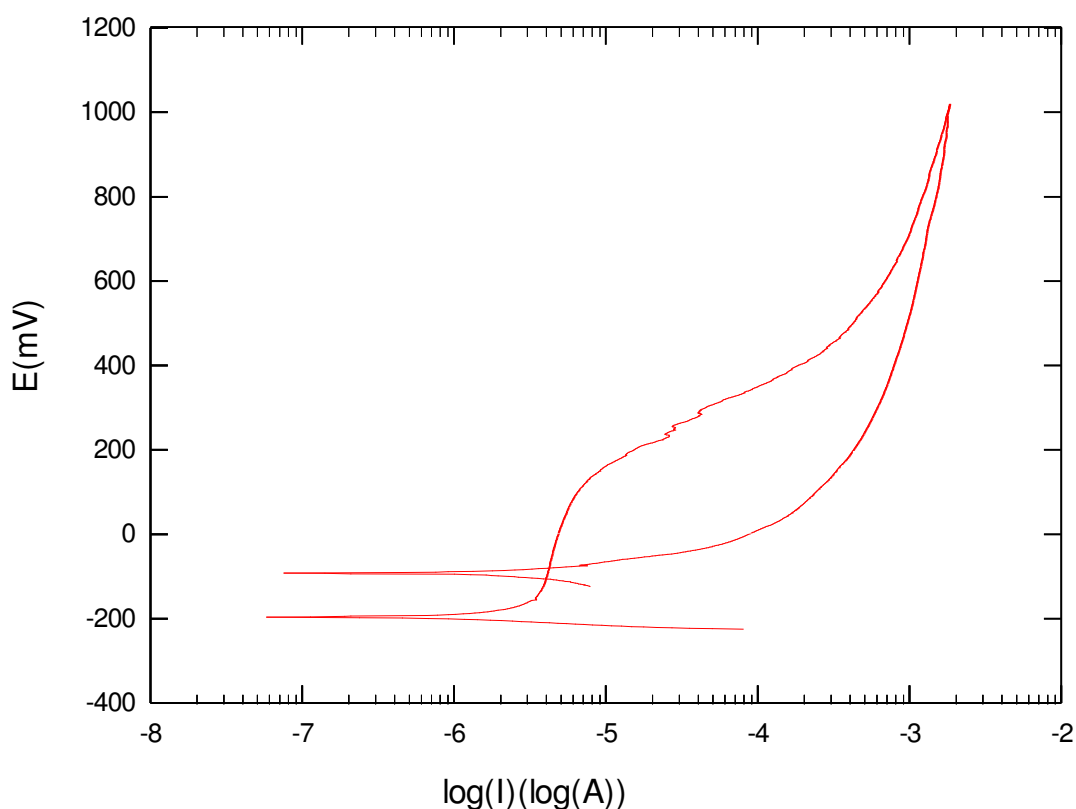
Slika 31: Dijagram potenciodinamičkog ispitivanja u otopinama različite koncentracije kloridnih iona

7.3.4. Rezultati cikličke polarizacije

Prethodno opisana ispitivanja dovela su do poremećaja sustava te je za potrebe provedbe cikličke polarizacije u elektrokemijsku ćeliju postavljen novi uzorak čija je površina prethodno ispolirana i pripremljena za ispitivanje. U tablici 10 navedeni su rezultati cikličke polarizacije, koja je provedena s ciljem ispitivanja sklonosti prema pitingu, odnosno rupičastoj koroziji. S obzirom da je ispitivana aluminijska legura sklona nastanku korozije uz prisustvo kloridnih iona, očekivali su se i rezultati koji to potvrđuju. Prvo ispitivanje u otopini s najmanjom koncentracijom natrijevog klorida nije pokazalo očekivani rezultat, a razlog je prekratko vrijeme ispitivanja. Posljedica prekratkog vremena ispitivanja je nemogućnost očitavanja nekih parametara što je moguće uočiti u tablici 10. Međutim, nastavak ispitivanja u vodenim otopinama s većom koncentracijom natrijevog klorida dalo je očekivane rezultate zbog produženog vremena ispitivanja. Sukladno izgledu grafa na slici 32 na kojemu se uočava formirana histerezna petlja te rezultatima u tablici 10, moguće je zaključiti kako ispitivani uzorak povećanjem koncentracije kloridnih iona pokazuje sve veću sklonost rupičastoj koroziji.

Tablica 10: Rezultati cikličke polarizacije

$c(\text{NaCl})$ [molL ⁻¹]	$E(I=0)$ [mV]	E_p vs ZKE [mV]	E_{zpit} [mV]	A [mC]	$E_{\text{zpit}} - E(I=0)$ [mV]	komentar
0,1	-520	600	-	2310	-	
0,5	-250	300	100	173	150	mala sklonost
1	-200	200	-70	315	-130	velika sklonost



Slika 32: Grafički prikaz cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 1 mol/L

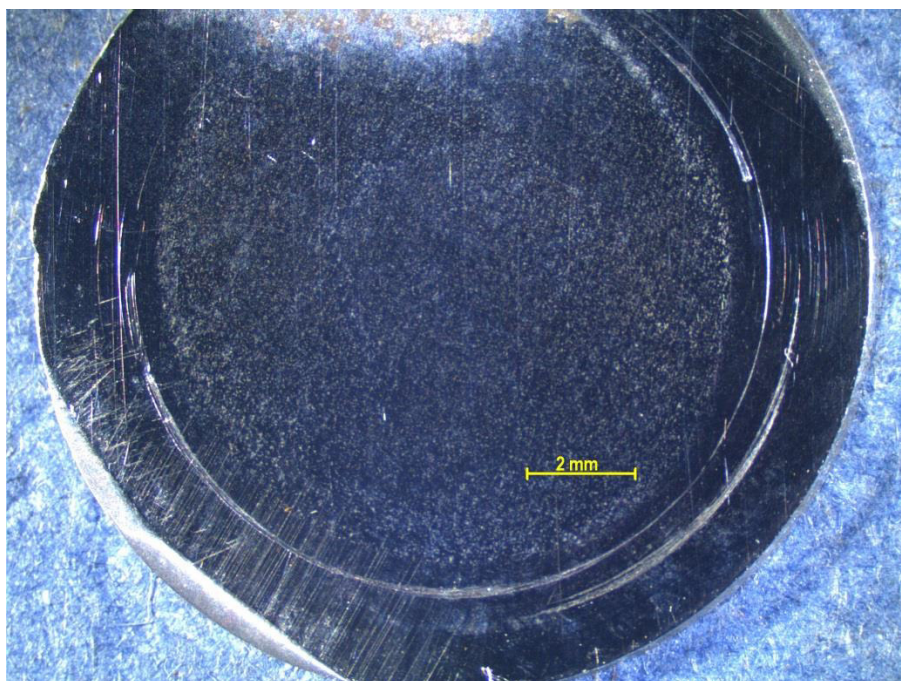
7.4. Stereomikroskopska analiza nakon provedenih ispitivanja

Na stereomikroskopu LECI M60 analizirana je površina nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja pomoću različitih povećanja. Stanje površine ispitivane legure nakon provedene potenciodinamičke polarizacije u vodenim otopinama različitih koncentracija kloridnih iona prikazani su na slikama 33, 34, 37, 38, 41 i 42. Stanje površine nakon provedene cikličke polarizacije u vodenim otopinama različitih koncentracija kloridnih iona prikazani su na slikama 35, 36, 39, 40, 43 i 44.

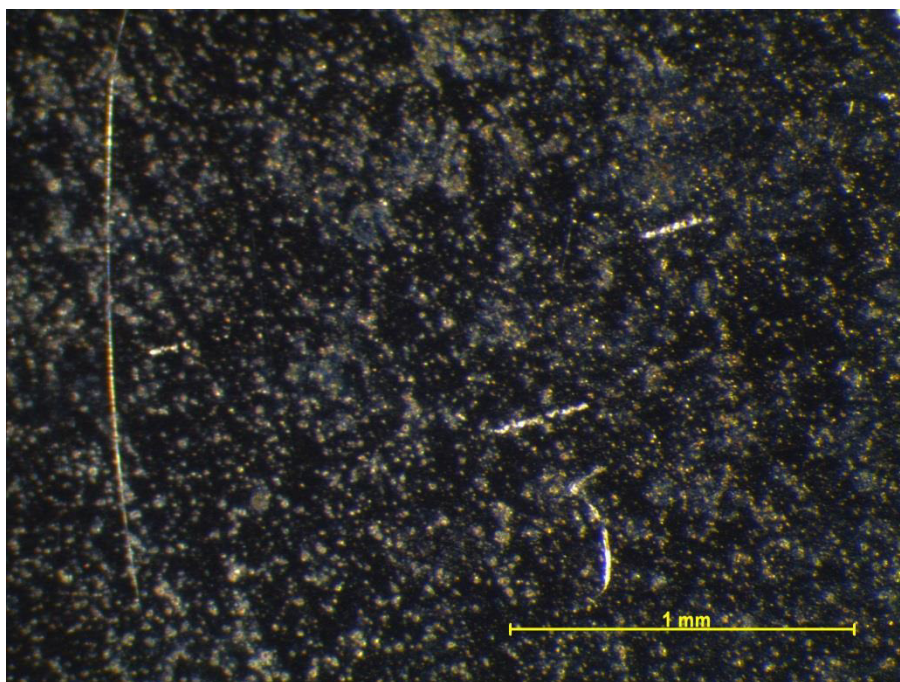
Makrostruktura površine uzorka legure 2024-T3 nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja koja uključuju potenciodinamičku polarizaciju i cikličku polarizaciju mijenjala se promjenom elektrolita u kojem je ispitivanje provedeno. Kako se koncentracija kloridnih iona u vodenoj otopini povećavala tako su se uz pomoć mikroskopa mogle uočiti i promjene na površini ispitivanog uzorka. Površina uzorka nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja u vodenoj otopini uz prisustvo kloridnih iona koncentracije 0,1 mol/L pokazuje znakove pojave pitinga, odnosno rupičaste korozije, što potvrđuje već poznatu činjenicu da su aluminijske legure osjetljive na piting uz prisustvo kloridnih iona.

Elektrokemijsko ispitivanje u vodenoj otopini uz prisustvo kloridnih iona koncentracije 0,5 mol/L dovelo je do većeg oštećenja površine uzorka što se uočava upotrebom mikroskopa. Naime, na površini uzorka uočava se veći broj pitinga nego u ranije provedenom ispitivanju.

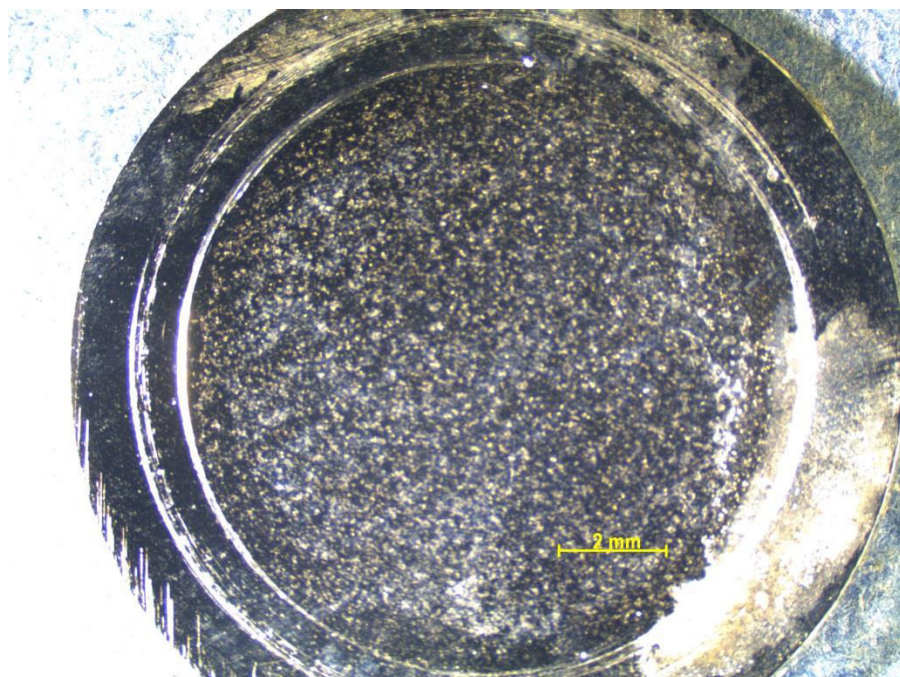
Posljednje elektrokemijsko ispitivanje u otopini uz prisustvo kloridnih iona koncentracije 1 mol/L dovelo je do najvećeg oštećenja površine rupičastom korozijom što je također uočljivo upotrebom mikroskopa.



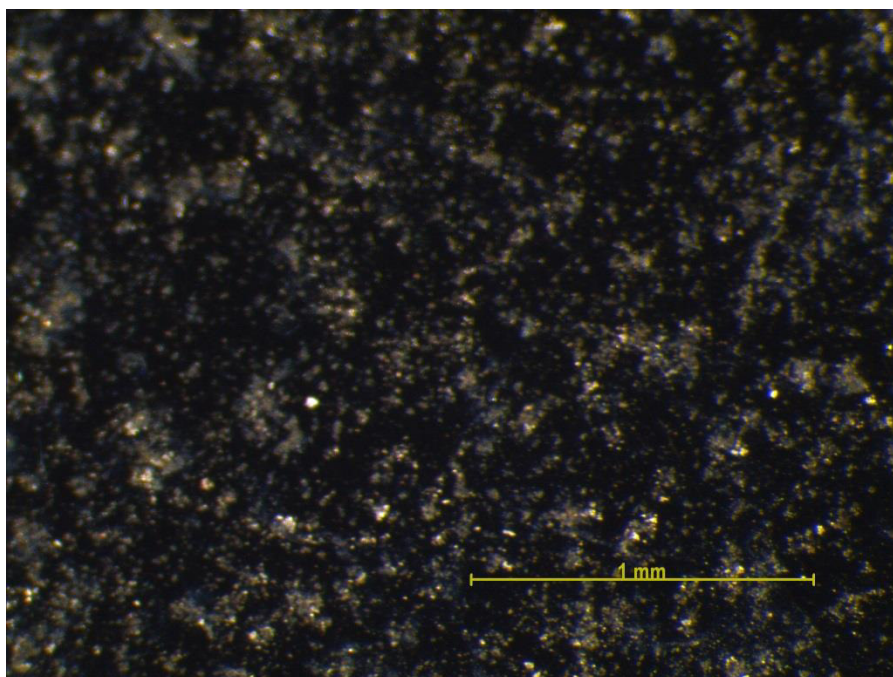
Slika 33: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,1 mol/L (mikroskopsko uvećanje 7,8 puta)



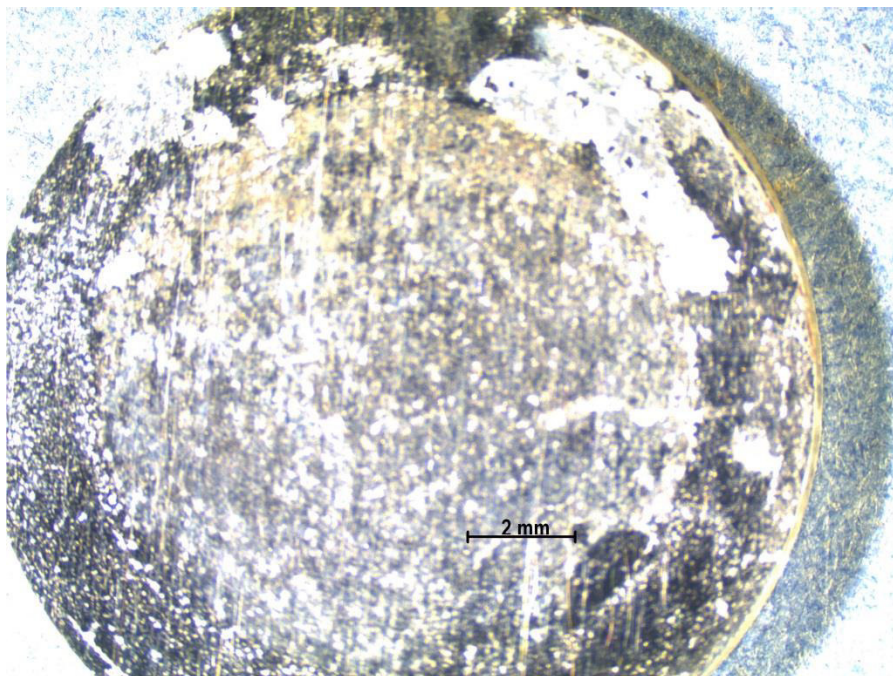
Slika 34: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,1 mol/L (mikroskopsko uvećanje 50 puta)



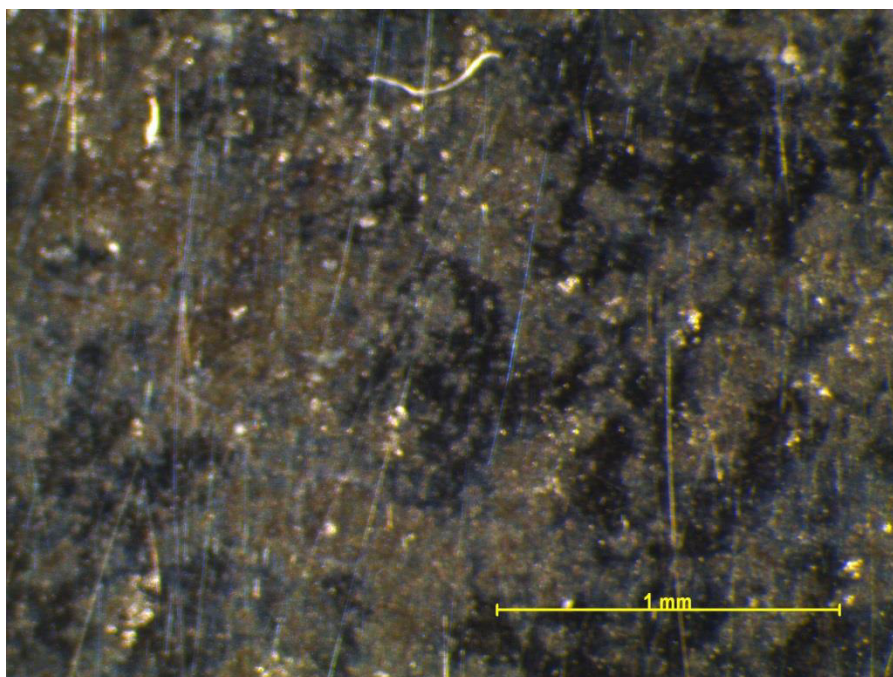
Slika 35: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,1 mol/L (mikroskopsko povećanje 7,8 puta)



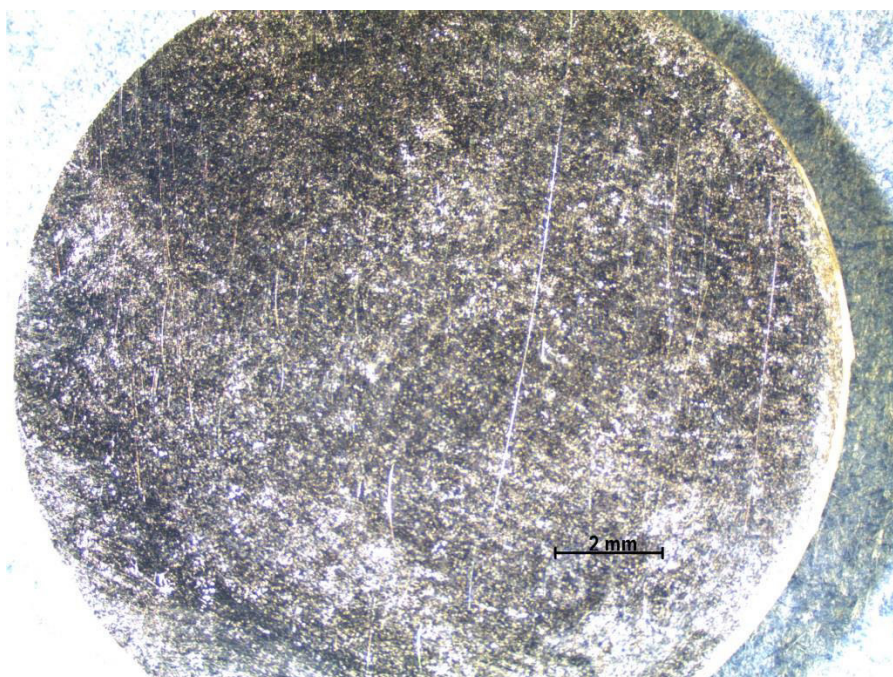
Slika 36: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,1 mol/L (mikroskopsko povećanje 50 puta)



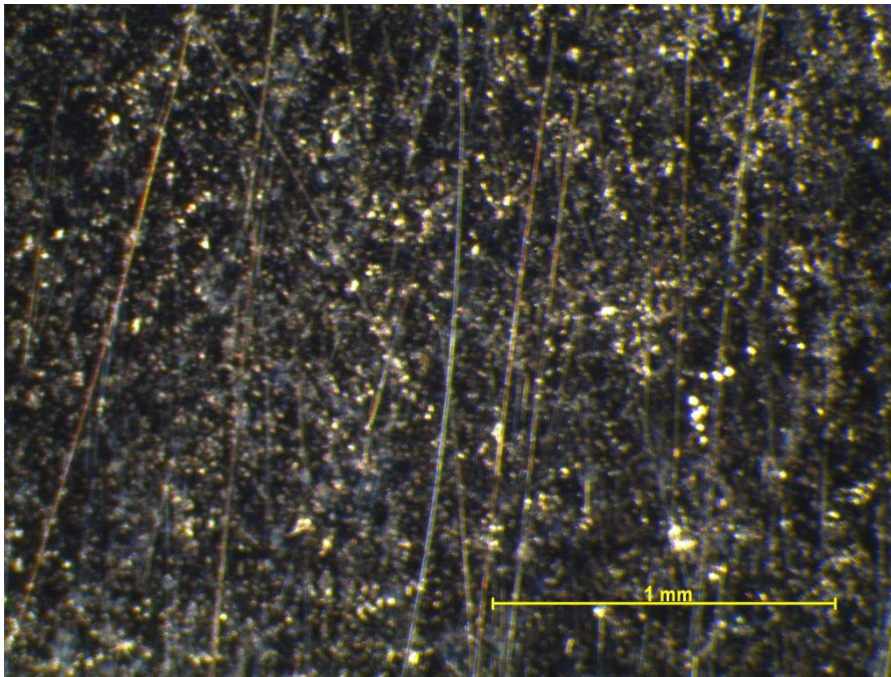
Slika 37: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,5 mol/L (mikroskopsko uvećanje 7,8 puta)



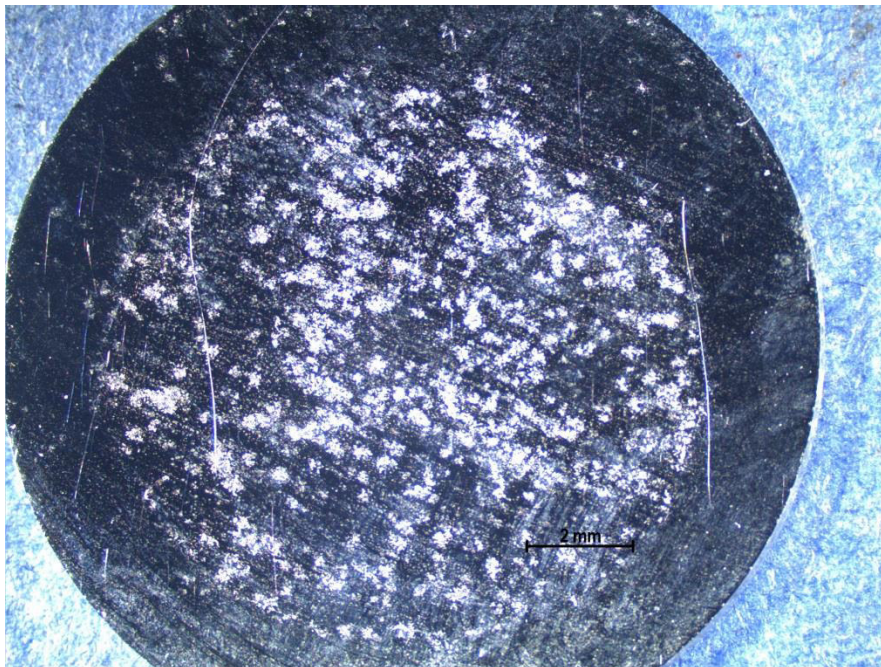
Slika 38: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,5 mol/L (mikroskopsko uvećanje 50 puta)



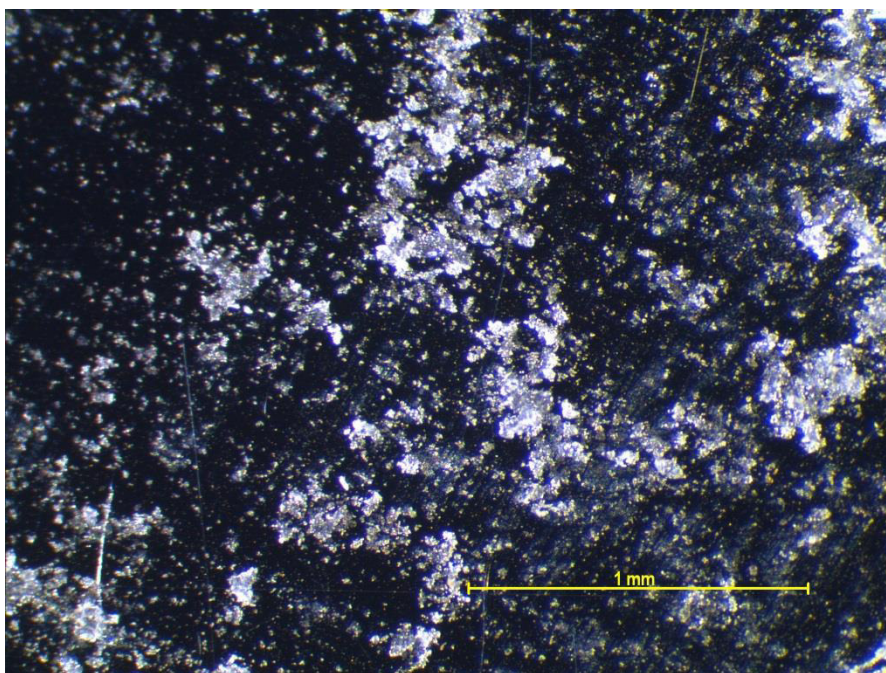
Slika 39: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,5 mol/L (mikroskopsko povećanje 7,8 puta)



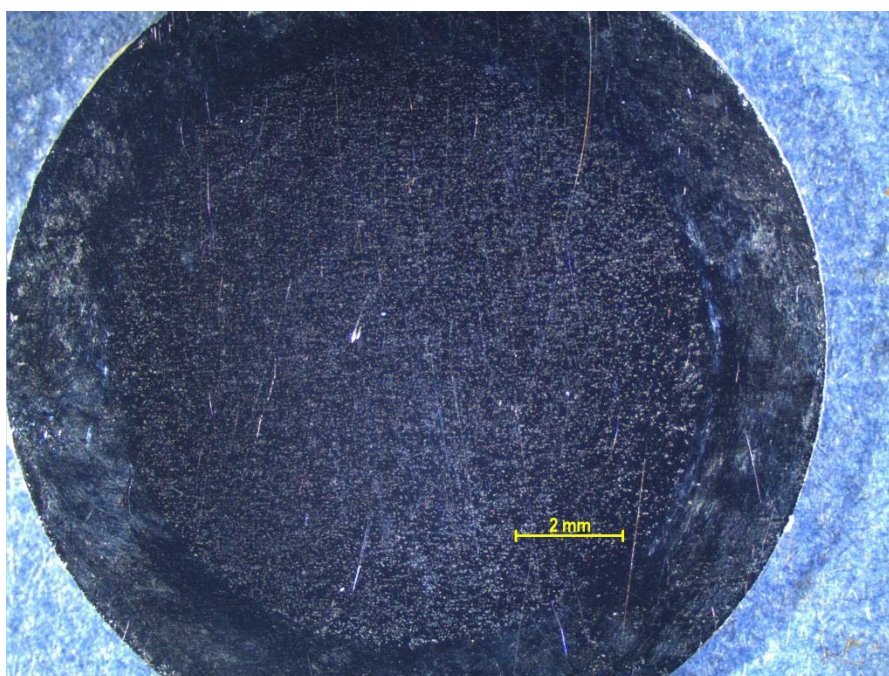
Slika 40: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 0,5 mol/L (mikroskopsko povećanje 50 puta)



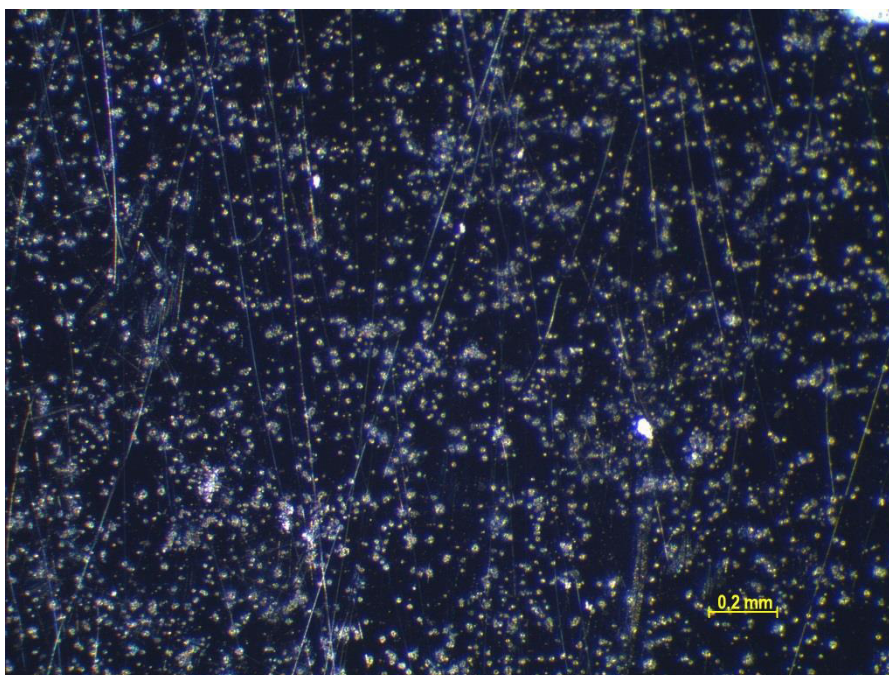
Slika 41: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 1 mol/L (mikroskopsko uvećanje 7,8 puta)



Slika 42: Makrostruktura površine legure 2024-T3 nakon elektrokemijskog ispitivanja u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 1 mol/L (mikroskopsko uvećanje 50 puta)



Slika 43: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 1 mol/L (mikroskopsko povećanje 7,8 puta)



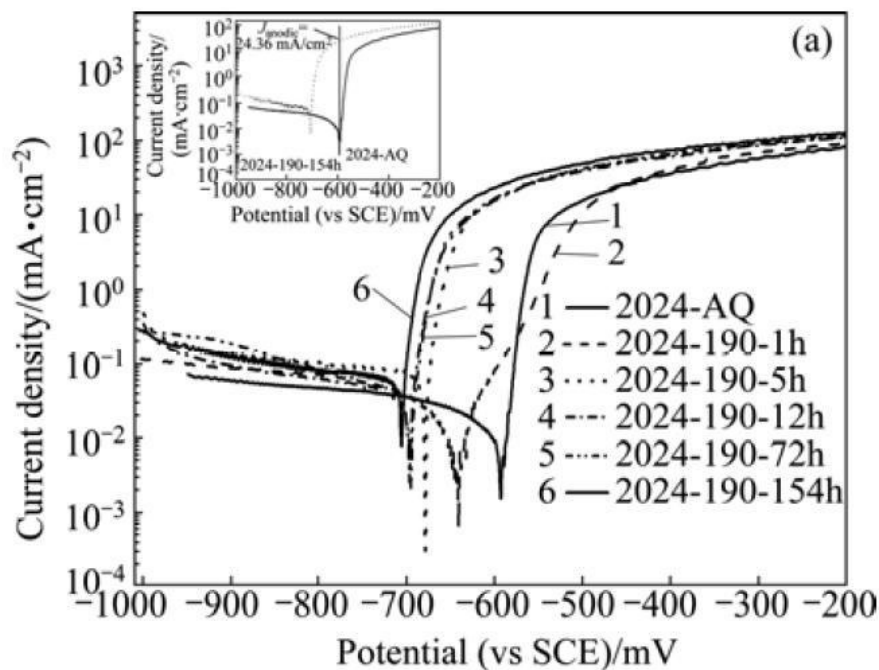
Slika 44: Makrostruktura uzorka legure 2024-T3 nakon cikličke polarizacije u vodenoj otopini koncentracije natrijevog klorida 1 mol/L (mikroskopsko povećanje 50 puta)

8. Analiza rezultata i diskusija

Kako bi se kvalitetno analizirali rezultati dobiveni elektrokemijskim ispitivanjima u laboratoriju Fakulteta strojarstva i brodogradnje za potrebe ovog rada, u ovom poglavlju će biti provedena usporedba s drugim elektrokemijskim ispitivanjima u istim ili sličnim uvjetima.

Na Nacionalnom Institutu za Tehnologiju u indijskom gradu Durgapuru, provedeno je elektrokemijsko ispitivanje na aluminijskoj leguri 2024 u nekoliko različitih vodenih otopina. Cilj ispitivanja je bilo promatranje polarizacijskih krivulja na legurama koje su precipitacijski očvrsnule umjetnim dozrijevanjem u različitom trajanju te usporedba s krivuljama na legurama koje su prirodno dozrijevale. Ovo istraživanje je zanimljivo kao usporedba iz nekoliko razloga. Naime, elektrokemijska ispitivanja su između ostalog provedena i u vodenoj otopini s 3,5 % natrijevog klorida na leguri 2024 koja je precipitacijski očvrsnula prirodnim dozrijevanjem. Precipitacijsko očvrsnuće aluminijskih legura 2024 povećava specifičnu čvrstoću, žilavost i otpornost na umor materijala zbog čega je legura vrlo važan konstrukcijski materijal u zrakoplovnoj industriji. Navedena svojstva postižu se heterogenom mikrostrukturom u obliku precipitata. Važno je naglasiti da poboljšanjem spomenutih svojstava opada otpornost na koroziju i to je posebno izraženo kod napetosne korozije. Zbog te činjenice, vrlo je važno provesti elektrokemijska ispitivanja i dobro se upoznati s korozijskim ponašanjem te široko rasprostranjene legure u zrakoplovnoj industriji [43].

Tablica prikazuje rezultate provedenih elektrokemijskih ispitivanja legure 2024 u vodenoj otopini 3,5 % natrijevog klorida različitih stanja toplinskih obrada. Kako bi bilo moguće usporediti rezultate ispitivanja s onim za potrebe završnog rada, važno je naglasiti da je otopina s 3,5 % NaCl ustvari otopina s 0,6 M NaCl. Slika 45 i rezultati navedeni u tablici 11 pokazuju nekoliko bitnih činjenica. Uspoređujući rezultate ispitivanja iz tablice, moguće je uočiti kako korozijski potencijal i gustoća korozijske struje odgovaraju rezultatima ispitivanja u laboratoriju FSB-a s obzirom da je ispitivanje za potrebe završnog rada provedeno na uzorku površine 1 cm^2 . Također, moguće je uočiti povećanje korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje povećanjem trajanja umjetnog dozrijevanja legure, dok su korozijski potencijal i gustoća korozijske struje najmanji kod legure koja je prirodno dozrijevala. Time se potvrđuje činjenica da se povećanjem specifične čvrstoće legure povećava i sklonost legure na pojavu korozije. Uzrok tome je smanjenje udjela bakra u čvrstom stanju te formiranje Al_2CuMg precipitata. Kod potenciodinamičke polarizacije uzorka u otopini 0,6 M NaCl gustoća anodne struje je niska, jer je pojava opće korozije onemogućena prirodnim oksidnim slojem. S druge strane, gustoća katodne struje raste povećanjem intermetalnih uključaka i precipitata koji se ponašaju poput lokalnih katoda te uzrokuju lokalne pojave korozije poput pitinga [43].



Slika 45: Potenciodinamička polarizacija legure 2024 u otopini 0,6 M NaCl uz neutralni pH [43]

Tablica 11: Rezultati elektrokemijskog ispitivanja na leguri 2024 različitih stanja u otopini 0,6 M NaCl [43]

Stanje legure	E_{kor} vs ZKE [mV]	J_{kor} [mAcm ⁻²]
2024-AQ	-593	0,022
2024 – 190 °C -1 h	-640	0,039
2024 – 190 °C -5 h	-678	0,069
2024 – 190 °C -12 h	-696	0,041
2024 – 190 °C -72 h	-695	0,050
2024 – 190 °C -154 h	-706	0,055

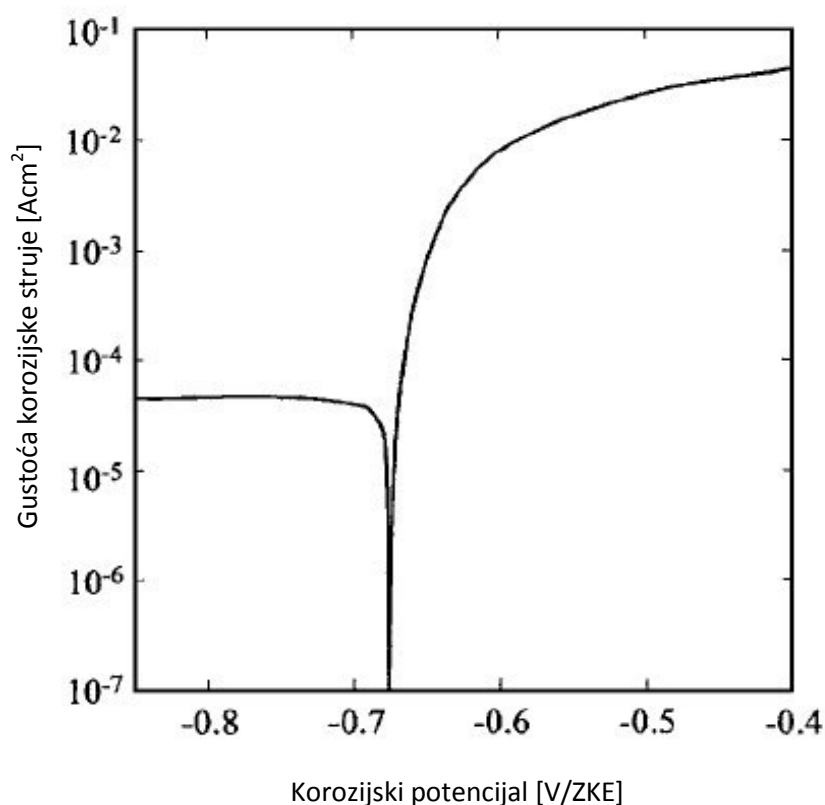
Cikličkom polarizacijom ispitivala se sklonost na pojavu rupičaste korozije, odnosno pitinga. Krivulje cikličke polarizacije pokazuju široku histereznu petlju što znači da je legura 2024 osjetljiva na pojavu pitinga [43].

Rezultati ispitivanja na Nacionalnom Institutu za Tehnologiju u Indiji poklapaju se s dobivenim rezultatima ispitivanja u laboratoriju Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

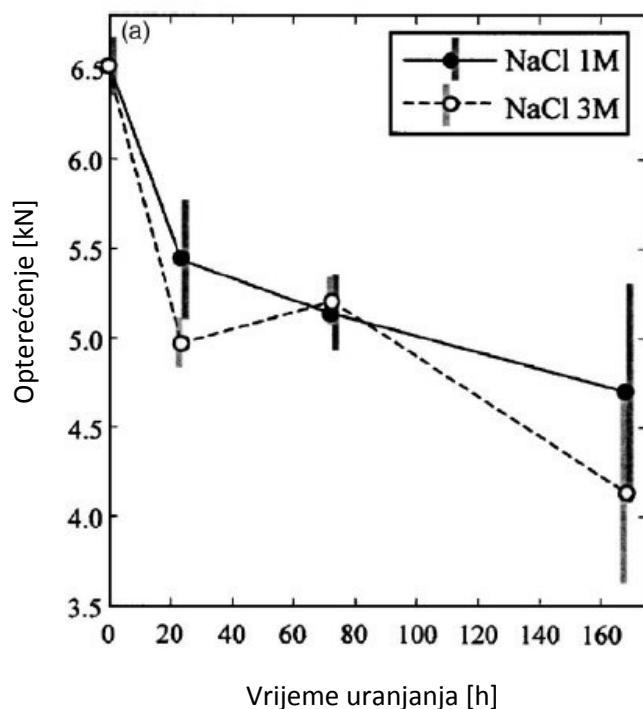
Jedno drugo istraživanje o utjecaju kloridnih iona na aluminijsku leguru 2024-T351 izvršeno je u Francuskoj. Ispitivanje je provedeno s ciljem utvrđivanja pojave i propagacije interkristalne korozije

na leguri 2024 uronjenoj u vodenoj otopini natrijevog klorida. Sastojalo se od mjerenja opterećenja do granice čvrstoće legure koja se nije nalazila u korozivnom okolišu te usporedba dobivenih rezultata na istoj leguri koja je uronjena u korozivni okoliš te pratilo ponašanje legure u ovisnosti u trajanju ispitivanja [44].

Rezultati provedenog ispitivanja pri sobnoj temperaturi u otopini natrijevog klorida koncentracije 1 M NaCl gotovo su identični s ispitivanjem provedenim u laboratoriju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Korozijski potencijal nakon ispitivanja iznosi -680 mV/ZKE, a gustoća korozijske struje $5 \cdot 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$. Navedeni rezultati potvrđuju da je legura 2024, prethodno uronjena u otopinu uz prisustvo kloridnih iona, osjetljiva na pojavu rupičaste korozije kao i interkristalne korozije. Naknadnim vizualnim pregledom površine uzorka pod mikroskopom jasno su uočljiva oštećenja uslijed korozije. Slika 46 prikazuje krivulje elektrokemijskog ispitivanja legure 2024-T351 u otopini koncentracije 1 M NaCl pri temperaturi 25 °C [44].



Slika 46: Rezultati elektrokemijskog ispitivanja legure 2024-T351 u otopini koncentracije 1 M NaCl [44]



Slika 47: Odnos trajanja ispitivanja i opterećenja u otopina koncentracije 1 M NaCl i 3 M NaCl [44]

Slika 47 prikazuje odnos trajanja ispitivanja legure uronjene u otopinu i čvrstoće legure. U dijagramu su prikazane dvije krivulje, za dvije otopine različitih koncentracija. Dijagram jasno prikazuje da u slučaju ispitivanja u obje otopine dolazi do smanjenja čvrstoće legure što je duže uronjena u korozivni okoliš. Granična čvrstoća najveća je prije uranjanja i iznosi 6,5 kN te se drastično smanjuje s vremenom trajanja ispitivanja u korozivnom okolišu. Također, moguće je uočiti i da otopina s većom koncentracijom kloridnih iona lošije utječe graničnu čvrstoću ispitivane legure. Zbog svih navedenih činjenica moguće je zaključiti kako dolazi do pojave interkristalne korozije na leguri uronjenoj u obje otopine te da njezina propagacija smanjuje mehanička svojstva legure. Također, moguće je zaključiti i da u otopini s većom koncentracijom kloridnih iona interkristalna korozija propagira većom brzinom [44].

9. Zaključak

Na temelju provedenih eksperimentalnih ispitivanja utjecaja kloridnih iona na korozijsko ponašanje aluminijske legure 2024-T3 u Laboratoriju za zaštitu materijala FSB-a, može se zaključiti slijedeće:

1. Porastom koncentracije kloridnih iona pri sobnoj temperaturi nije došlo do značajnije promjene elektrokemijskog potencijala. Elektroodni potencijal ima važan utjecaj na nastanak napetosne korozije. Kod visoko čvrstih čelika veći negativni potencijal pridonosi većoj topivosti vodika u metalu. Manje je poznato, no i potencijal veći od tipičnog slobodnog korozijskog potencijala također može povećati topivost vodika. Elektroodni potencijal također ima značajan utjecaj kod materijala koji sami formiraju zaštitni sloj (npr. nehrđajući čelici, aluminij). Kod takvih procesa koroziju može pospješiti elektroodni potencijal veće vrijednosti od granične. Pukotina tada nastaje u zonama prijelaza potencijala E_{pit} .
2. Vrijednosti polarizacijskog otpora kao i brzina korozije te gustoća korozijske struje znatno su se mijenjali s porastom koncentracije kloridnih iona. Otpor legure je najmanji u 1M otopini kloridnih iona, dok je brzina i gustoća korozijske struje najveća.
3. Iz rezultata cikličke polarizacije može se zaključiti da se E_{pit} u 1M otopini pojavljuje na nižim vrijednostima u odnosu na 0,1 M otopinu gdje je ta vrijednost veća. Budući da je E_{pit} veći u otopini s nižom koncentracijom klorida može se zaključiti da ispitna legura 2024 pokazuje veću sklonost napetosnoj koroziji pri nižim koncentracijama kloridnih iona pri sobnoj temperaturi.

9.1. Prijedlog metoda izbjegavanja napetosne korozije

Napetosna korozija je oblik korozije koji nije čest, ali njena pojava može imati nesagledive posljedice. Nastaje istovremenim djelovanjem triju faktora (senzibiliziran materijal, agresivno okruženje i naprezanje) pa postoji više pristupa koje možemo upotrijebiti za njeno sprječavanje.

1. U idealnim uvjetima sprječavanje napetosne korozije kreće već u fazi projektiranja. Pravilnim odabirom materijala, kontrolom okruženja i naprezanja možemo izbjeći napetosnu koroziju. No, to nije uvijek moguće. Postoje konstrukcije gdje rizik od pojave napetosne korozije mora biti minimalan (npr. nuklearni reaktor) ili konstrukcije gdje je nemoguće izbjeći ovaj oblik korozije (cjevovodi za transport agresivnih medija). U ovakvim slučajevima ne govori se o prevenciji napetosne korozije već o upravljanju napetosnom korozijom (kontrola procesa u svrhu izbjegavanja većih šteta). Ako je to moguće, napetosnu koroziju je najlakše izbjeći pravilnim konstrukcijskim rješenjima te odabirom materijala koji u kombinaciji s agresivnim okruženjem nije podložan ovom obliku korozije. To nije uvijek moguće jer postoje agresivna okruženja koja u

kombinaciji s gotovo svim materijalima izazivaju napetosnu koroziju, a ponekad izbor materijala diktira i njegova cijena.

2. Sljedeća mogućnost je uklanjanje naprezanja. Najčešće se radi o uklanjanju zaostalih naprezanja koja su posljedica tehnoloških postupaka poput zavarivanja, deformacija, toplinske obrade i sl. Uklanjanje zaostalih naprezanja žarenjem najčešće se koristi kod ugljičnih čelika jer je razina naprezanja za pojavu napetosne korozije kod ove skupine materijala relativno visoka. Kod austenitnih čelika u kloridnom okruženju ta je razina naprezanja mnogo manja te je ova metoda rijetko uspješna. Osim toga, ovakva metoda je nemoguća za velike konstrukcije. Osim toplinske obrade moguće je primijeniti i mehaničke obrade koje smanjuju zaostala naprezanja, npr. sačmarenje.
3. Najizravniji način kontrole napetosne korozije je kontrola agresivnog okruženja. To je i metoda koja je vrlo rijetko moguća jer često same konstrukcije služe za transport agresivnih medija ili se nalaze u agresivnom okruženju koje se ne mogu izbjeći. U tom slučaju moguća je primjena prevlaka na materijalima, izmjena elektrodnog potencijala, a vrlo učinkovita može biti i primjena inhibitora korozije.

10. Literatura

- [1] Mouritz: Introduction to Aerospace Materials, Woodhead Publishing Limited, 2012
- [2] <https://aluminiuminsider.com/aluminium-lithium-alloys-fight-back/> (dostupno 15.8.2019.)
- [3] Kučić-Mirković: Opća svojstva tehničkih materijala, TŠSB, Rijeka
- [4] Filetin, Kovačiček, Indof: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2002.
- [5] https://www.sfsb.hr/kth/zavar/tii/al_lg.pdf (dostupno 15.8.2019.)
- [6] Ćorić: Materijali u zrakoplovstvu – pregled razvoja i primjene, FSB, Zavod za materijale
- [7] <https://www.indiamart.com/proddetail/bauxite-ore-13088939148.html> (dostupno 15.8.2019.)
- [8] Davis: Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, 2001
- [9] <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2133> (dostupno 15.8.2019.)
- [10] <http://www.richmondtopglass.com/aluminum-products/> (dostupno 15.8.2019.)
- [11] <http://www.globalmetals.com/aluminum.html> (dostupno 15.8.2019.)
- [12] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306913011357> (dostupno 15.8.2019.)
- [13] <https://aviation.stackexchange.com/questions/35441/why-are-the-leading-edges-on-the-boeing-787-made-from-aluminum>
- [14] https://www.researchgate.net/figure/Classification-of-aluminium-alloys_fig2_324112090
- [15] <https://www.thoughtco.com/aluminium-or-aluminum-alloys-603707>
- [16] Pulić: Završni rad: Precipitacijsko očvršćivanje toplinski obradive aluminijske legure, FSB, Zagreb, 2015.
- [17] Benković: Diplomski rad: Elektrokemijska oksidacija aluminija, FSB, Zagreb, 2017.
- [18] <https://www.corrosionpedia.com/definition/65/alclad> (dostupno 15.8.2019.)
- [19] Crane: Dictionary of Aeronautical Terms- 5th Edition, Aviation Supplies & Academics Inc., Washington, 2012
- [20] <https://zytcstainless.en.made-in-china.com/product-group/KqXmRbNSrYWH/Aluminium-Plate-Flat-Sheet-1.html>
- [21] <https://en.wikipedia.org/wiki/ZMC-2> (dostupno 15.8.2019.)
- [22] Horvat, Samardžić, Kondić: Napetosna korozija, Veleučilište u Varaždinu, Varaždin
- [23] Fontana & Greene: Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1985
- [24] Alar: Kemijska postojanost metala, FSB, Zagreb, 2015
- [25] <https://cwst.com/shot-peening/reasons-to-shot-peen/stress-corrosion-crackingscc/>
- [26] Klasnić: Završni rad: Napetosna korozija dijelova zrakoplova izrađenih od visokolegiranih Cr-Ni čelika, FSB, Zagreb, 2017
- [27] <https://www.rolledalloys.com/technical-resources/blog/stress-corrosion-cracking> (dostupno 25.8.2019.)
- [28] <https://www.nts.gov/investigations/AccidentReports/Pages/HAR7101.aspx>
- [29] Highway Accident Report – Collapse of US 35 Highway Bridge, Point Pleasant, West Virginia, December 15, 1967, NTSB, Washington D.C.

- [30] <https://www.fleetowner.com/open-road/remembering-silver-bridge-collapse>
- [31] Catastrophic explosion of a cyclohexane cloud, June 1 1974, Ministry of Environment, Flixborough, United Kingdom
- [32] <https://www.slideshare.net/samphadke/flixborough-disaster-79520146>
- [33] <https://www.sciencephoto.com/media/664038/view/flixborough-disaster-1974>
- [34] <https://www.gov.uk> – AAIB Bulletin: 7/2015 G-GAVA EW/C2014/08/02
- [35] <https://aviation-safety.net/database/record.php?id=20140815-0>
- [36] Juraga I., Alar V., Stojanović I., Korozija i zaštita premazima, Zagreb, FSB, 2014
- [37] Stojanović I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, Zagreb, FSB, 2011.
- [38] Dorbić K., Utjecaj pH otopine natrijeva klorida na korozijsko ponašanje CuAlNi legure, Diplomski rad, Split, KTF, 2016.
- [39] <https://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/xrf-handheld/>
- [40] <https://www.unitedaluminum.com/chemical-composition-and-properties-of-aluminum-alloys/> (dostupno 15.8.2019.)
- [41] asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA2024T3 (dostupno 15.8.2019.)
- [42] Kemija s vježbama, prirodoslovna gimnazija 1. razred – Otopine
- [43] K.S. Ghosh, Md Hilal, S. Bose, Corrosion behavior of 2024 Al-Cu-Mg alloy of various tempers, National Institute of Technology, India, 2013 (dostupno 16.3.2020.)
- [44] <http://dx.doi.org/10.1149/1.2778224> (dostupno 17.3.2020.)