

Utjecaj cerijevog klorida na inhibiranje korozije aluminijske legure 2024-T3

Zvonc, Enea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:897253>

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

Enea Zvonc

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Student:

Enea Zvonc

Zagreb, 2018.

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

Zahvaljujem se mentoru doc. dr.sc Vinku Šimunoviću na stručnom vođenju i korisnim savjetima tokom izrade rada.

Također zahvaljujem dipl. ing. zrak. Marinu Kurteli na svojoj ukazanoj pomoći, kao i dr. sc Suzani Jakovljević i cijelom osoblju Laboratorija za zaštitu materijala.

Enea Zvonc



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomске ispite
Povjerenstvo za završne i diplomске ispite studija zrakoplovstva



Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Enea Zvonc** Mat. br.: 0035192184

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj cerijeveg klorida na inhibiranje korozije aluminijske legure 2024-T3**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of cerium chloride on corrosion inhibition of aluminium alloy 2024-T3**

Opis zadatka:

Iako se pri izradi suvremenih zrakoplovnih konstrukcija sve više koriste brojni novorazvijeni materijali poput različitih kompozita i superlegura i dalje je vrlo važna primjena raznih legura aluminija za izradu brojnih konstruktivnih elemenata zrakoplova. Važnu skupinu pri tom čine legure serije 2XXX, a najviše se koristi legura oznake 2024-T3. Primjenjuje se uz prikladnu korozijsku zaštitu obzirom da je njena postojanost nešto snižena, jer kao glavni legirni element sadrži bakar. Suvremeni trendovi korozijske zaštite usmjereni su i na postupke modificiranja površinskih oksidnih slojeva. Pri tome se veliki značaj pridaje utjecaju rijetkih elemenata koji djeluju inhibirajuće poput soli lantanida, od kojih se posebno ističu cerijeve soli. One blokiraju katodni dio korozijskog procesa onemogućujući time reakcije redukcije vodika i kisika te na taj način usporavaju koroziju.

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati mehanizme korozijskih oštećenja aluminijskih legura s naglaskom na leguru oznake 2024-T3 te dati prikaz metoda zaštite od korozije. Detaljno izučiti postupke modificiranja oksidnog sloja aluminijskih legura te metode elektrokemijskih korozijskih ispitivanja.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisliti i provesti laboratorijsko elektrokemijsko korozijsko ispitivanje utjecaja modificiranja oksidnog sloja legure 2024-T3 pomoću cerijevih soli. Analizirati dobivene rezultate i izvesti zaključke.

U radu navesti korištenu literaturu te eventualnu dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. studenog 2017.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Rok predaje rada:

1. rok: 23. veljače 2018.

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2018.

3. rok: 21. rujna 2018.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 26.2. - 2.3. 2018.

2. rok (izvanredni): 2.7. 2018.

3. rok: 24.9. - 28.9. 2018.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ivica Smojver

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	ALUMINIJ I NJEGOVE LEGURE	3
2.1	Aluminij	3
2.2	Aluminijeve legure.....	4
2.2.1	Sustav označavanja aluminijevih legura	5
2.2.2	Aluminijeve legure za gnječenje.....	6
3	ZAŠTITA ALUMINIJA OD KOROZIJE	10
3.1	Nastajanje korozije u aluminiju i njegovim legurama	10
3.2	Zaštita aluminija i aluminijevih legura od korozije	11
3.2.1	Zaštita pomoću prevlaka na površini	12
3.2.2	Anodizacija ili eloksiranje	12
3.2.3	Platiranje	14
3.2.4	Katodna zaštita.....	14
3.2.5	Zaštita od korozije primjenom inhibitora.....	15
3.2.6	Rijetki zemljani elementi kao inhibitori korozije	16
3.2.7	Cerij.....	17
3.3	Elektrokemijske metode korozijskih ispitivanja	18
3.3.1	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga.....	19
3.3.2	Linearna polarizacija.....	19
3.3.3	Tafelova ekstrapolacija	20
3.3.4	Ispitivanja s izmjeničnom strujom	21
3.3.5	Provedba elektrokemijskih korozijskih ispitivanja	25
4	EKSPERIMENTALNI DIO	26
4.1	Uvod.....	26

4.2	Određivanje kemijskog sastava ispitnih uzoraka XRF metodom	27
4.3	Priprema ispitnih uzoraka	27
4.4	Elektrokemijska korozivna ispitivanja	29
4.4.1	Određivanje korozivnog potencijala	29
4.4.2	Linearna polarizacija.....	30
4.4.3	Potenciodinamička anodno-katodna polarizacija.....	31
4.4.4	AC ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS).....	33
4.5	Stereomikroskopska ispitivanja površine.....	40
4.6	Ispitivanje skenirajućim elektronskim mikroskopom uz EDS analizu	43
4.7	Komparativna analiza rezultata svih provedenih ispitivanja	47
5	ZAKLJUČAK.....	48

POPIS SLIKA

Slika 1. Aluminijeve legure na Airbusu A 380 [7]	5
Slika 2. Aluminijeve legure na krilu zrakoplova [7]	5
Slika 3 Dijagram stanja aluminij-bakar [12]	7
Slika 4. Proces nastanka korozije u procjepu [14]	10
Slika 5. Nastajanje galvanske korozije u leguri Al-Cu [14]	11
Slika 6. Podjela prevlaka	12
Slika 7. Anodni sloj: a- heksagonalne ćelije anodnog sloja, b- presjek [22]	13
Slika 8. Alclad [23]	14
Slika 9. Moguć proces katodne redukcije [25]	17
Slika 10 Cerij u prirodnom stanju [28]	17
Slika 11. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga [19]	19
Slika 12. Dijagram linearne polarizacije	20
Slika 13. Određivanje vrijednosti kod Tafelove ekstrapolacije [29]	20
Slika 14. Impedacijske jednadžbe za elemente strujnog kruga [30]	22
Slika 15. Randlesov ekvivalentni strujni krug	23
Slika 16. Nyquistov dijagram [20]	23
Slika 17 Bodeov dijagram [30]	24
Slika 18. Elektrokemijska ćelija	25
Slika 19. Uređaj XRF Olympus	27
Slika 20. Kemijski sastav ispitnih uzoraka	27
Slika 21. Priprema ispitnih uzoraka - odmašćivanje površine (lijevo) i ispiranje (desno)	28
Slika 22. Priprema uzoraka – izlaganje otopini NaCl i otopini NaCl + CeCl ₃	28
Slika 23. Uređaj VersaSTAT 3 i elektrokemijska ćelija	29

Slika 24. Dijagram otvorenog strujnog kruga za uzorak koji je 24 sata bio izložen 0,01 M NaCl + 0,003 M CeCl ₃	30
Slika 25 Dijagram linearne interpolacije za uzorak koji je 24 sata bio izložen 0,01 M NaCl + 0,003 M CeCl ₃	30
Slika 26. Dijagram anodno-katodne polarizacije uzorka koji je 24 sata bio izložen u otopini 0,01 M NaCl + 0,003 M CeCl ₃	31
Slika 27. Korišteni model strujnog kruga.....	33
Slika 28. Nyquistov (gore) i Bodeov (dolje) dijagram referentnog uzorka netretirane legure oznake 2024 T3.	34
Slika 29. Usporedba otpora uzoraka koji su bili izloženi otopini NaCl i uzoraka koji su bili izloženi otopini NaCl+CeCl ₃	38
Slika 30. Stereomikroskop Leica MZ6	40
Slika 31 Skenirajući elektronski mikroskop Tescan i EDS analizator	43
Slika 32. Prikaz oštećene površine na referentnom uzorku uz različita povećanja	43
Slika 33. Prikaz stanja površine uzorka koji je 72 sata bio izložen otopini NaCl (lijevo) i uzorka koji je bio izložen 72 sata NaCl + CeCl ₃ (desno).	47

POPIS TABLICA

Tablica 1: Postotak kvarova u ovisnosti o mehanizmu oštećenja	1
Tablica 2. Glavni legirni elementi aluminijskih legura.....	6
Tablica 3. Prikaz rezultata elektrokemijskih korozijskih ispitivanja DC metodama	32
Tablica 4 Nyquistov (gore) i Bodeov (dolje) dijagram referentnog uzorka netretirane legure oznake 2024 T3. Vidljivo je dobro preklapanje izmjerenih vrijednosti i onih dobivenih korištenjem ekvivalentnog strujnog kruga.	34
Tablica 5. Nyquistov i Bodeov dijagram za uzorke koji su bili izloženi 0,001 M NaCl	35
Tablica 6. Nyquistov i Bodeov dijagram za uzorke koji su bili izloženi NaCl + CeCl ₃	36
Tablica 7. Prikaz rezultata dobivenih EIS ispitivanjem	37
Tablica 8. Vrijednosti koeficijenta zaštitne sposobnosti i učinkovitosti inhibitora.....	39
Tablica 9. Oštećenje referentnog uzorka.....	40
Tablica 10. Oštećenja uzoraka koji su 24 i 72 sata bili izloženi otopinama	41
Tablica 11. Oštećenje uzoraka koji su 144 i 240 sati bili izloženi otopinama	42
Tablica 12. Prikaz površina SEM analizom.....	44
Tablica 13. Prikaz površine EDX analizom.....	45

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
C_{dl}	F	Kapacitet dvosloja
E_{kor}	V	Potencijal korozije
E_{oc}	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
E_{pit}	V	Potencijal pittinga
EW	kg/m ³	Ekvivalentna masa materijala
f	Hz	Frenkvencija
I	A	Trenutačna struja
I_{kor}	A	Jakost korозиjske struje
j_{kor}	A/cm ²	Gustoća korозиjske struje
L	H	Induktivitet
n		Čimbenik kapacitivnog ponašanja
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
R_{el}	Ω	Otpor elektrolita
R_m	Ω	Otpor materijala
R_o	Ω	Otpor oksidnog sloja
R_f	Ω	Otpor filma inhibitora
R_0	Ω	Ukupni otpor uzoraka
R_{inh}	Ω	Otpor inhibiranih uzoraka
Q_0	F	Kapacitet oksidnog sloja
Q_f	F	Kapacitet filma inhibitora
v_{inh}	mm/god	Brzina korozije inhibiranog uzorka
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije

v_0	mm/god	Brzina korozije neinhibiranog uzorka
Z'	Ωm^2	Realna komponenta impedancije
Z''	Ωm^2	Imaginarna komponenta impedancije
η		Čimbenik učinkovitosti inhibitora
θ		Prekrivenost površine
ρ	kg/m ³	Gustoća
$\varnothing$	mm	Promjer uzorka
φ		Fazni kut
ω	rad/s	Kružna frekvencija

SAŽETAK

U teorijskom dijelu rada su opisani aluminij i aluminijske legure, njihova svojstva i podjela aluminijskih legura te primjena u zrakoplovstvu. Objašnjeno je nastajanje korozije kod aluminija i aluminijskih legura, te na koji se način može povećati njihova otpornost na koroziju. Pojašnjena je metoda zaštite aluminija pomoću rijetkih zemljanih elemenata – lantanoida kao inhibitora korozije.

U eksperimentalnom dijelu rada na uzorcima aluminijske legure 2024 T3 provedena su elektrokemijska korozijska ispitivanja koja su se sastojala od mjerenja potencijala strujnog kruga, linearne polarizacije, potenciodinamičke anodno – katodne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije s ciljem istraživanja učinkovitosti cerijevog klorida na povećanje otpornosti na koroziju.

Ključne riječi:

Aluminij, Al 2024 T3, cerijev klorid, korozija.

SUMMARY

In theoretical part, aluminium and aluminium alloys, with their properties and classification, are explained. Their applications to aeronautical engineering is also described. The formation of corrosion on aluminium and aluminium alloys is explained, as well as mechanisms on how to increase their corrosion resistance. A method of protection of aluminium and aluminium alloys from corrosion with rare earth elements, lanthanides as corrosion inhibitors, is explained.

In the experimental part, electrochemical experiments were carried out on the samples of 2024 T3 alloy, which consist of measuring open circuit potential, linear polarisation, potentiodynamic anodic – cathodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy; with aim to investigate efficiency of cerium chloride to corrosion resistance.

Key words:

Aluminium, Al 2024 T3, cerium chloride, corrosion.

1 UVOD

Zrakoplovna industrija ostvaruje kontinuiran rast u broju letova i prevezenih putnika i robe. Tijekom leta, zrakoplov je pod utjecajem visokih naprezanja, stoga konstrukcija i svi sustavi zrakoplova moraju biti osmišljeni tako da sigurnost zrakoplova ne bude dovedena u pitanje. Tablica 1 pokazuje najčešće uzroke kvara zrakoplovnih i strojarskih komponenti iz koje je vidljivo da su različiti korozijski procesi bitan čimbenik kada je u pitanju sigurnost zrakoplova [1].

Tablica 1: Postotak kvarova u ovisnosti o mehanizmu oštećenja

Mehanizam oštećivanja	Postotak kvarova [%]	
	Nezrakoplovne komponente	Zrakoplovne komponente
Korozija	29	16
Umor	25	55
Krhki lom	16	-
Preopterećenje	11	14
Visokotemperaturna korozija	7	2
Napetostna korozija/korozijski umor	6	7
Puzanje	3	-
Trošenje/erozija	3	6

Jedan od uvjeta koji se postavlja na materijale zrakoplova je i njihova otpornost na koroziju. Riječ korozija dolazi od latinske riječi „*corrodere*“, što znači nagristi. Korozija znači nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, fizikalno-kemijskim i biološkim agensima [2]. Budući da su aluminijske legure jedni od glavnih elemenata od kojih je građen zrakoplov, posebna pažnja posvećena je što kvalitetnijem sprečavanju korozije kod aluminijskih legura.

Korozija može biti samo estetski problem, a može biti i ozbiljniji problem te dovesti do loma konstrukcije i nesreće.

Vrste korozijskih procesa koji se javljaju na zrakoplovima su [3]:

- opća korozija: to je najčešći oblik korozije i javlja se zbog izlaganja zrakoplova atmosferskim uvjetima - na oplati zrakoplova se na primjer javlja kao posljedica loše zaštite premazima
- interkristalna korozija: ne javlja se često u zrakoplovnim konstrukcijama, no kada se pojavi, materijal na kojemu se pojavila više nije siguran za uporabu, a najviše su joj podložne aluminijske legure serije 7XXX
- napetosna korozija: javlja se u visoko opterećenim dijelovima zrakoplova poput sustava za slijetanje i vratila motora
- ekfolijacijska korozija - ljuštenje: najčešće se javlja na aluminijskim legurama koje su slabo zaštićene, a nastaju rupičasta oštećenja i mjehuri na površinama zrakoplova.

2 ALUMINIJ I NJEGOVE LEGURE

2.1 Aluminiј

Aluminiј (Al) je nakon kisika i silicija najrašireniji metal u Zemljinoј kori. Gustoća aluminiја je $2,70 \text{ g/cm}^3$, a dobro vodi toplinu i električnu struju [4]. Zbog svoje značajne čvrstoće i mehaničke otpornosti zajedno s relativno niskom masom i cijenom, aluminiј je jedan od najčešće korištenih materijala [5]. U prirodi se nalazi u obliku oksida i smjese oksida iz kojih se metal izdvaja s elektrolitičkim postupkom. Aluminiј je mekan i poput srebra bijel metal. Lagan je, dobro provodi električnu struju i može se lako valjanjem izvući u tanku foliju koja ima visoku refleksiju svijetla i toplinskog zračenja (reflektira i do 95 % toplinskih zraka) [6].

Ima puno prednosti koje ga čine popularnim, a najbitnije za zrakoplovstvo su [7]:

- gustoća aluminiја je oko jedne trećine gustoće čelika, što ga čini lakšim- samim time avion može nositi veću težinu ili imati bolju iskoristivost goriva
- visoka čvrstoća u odnosu na masu
- otpornost prema koroziji.

Za proizvodnju aluminiја uglavnom se koriste boksiti koji sadrže visok postotak (najmanje 50%) aluminiјevog-oksida uz nizak sadržaj siliciјevog-oksida. Za proizvodnju samog aluminiја najviše se primjenjuje mokri postupak po Bayeru otkriven 1889. godine. Za taj je postupak bitno da u rudi ima što manje silicija kako bi se izgubilo što manje aluminiја u postupku proizvodnje. Bayerovim postupkom dobivena glinica otapa se u kriolitu Na_3AlF_6 radi sniženja tališta, tako da dobivena otopina ima talište oko 1000°C , što je dvostruko manje od tališta same glinice [8]. Zbog niske specifične gustoće (posebice u usporedbi sa željezom), prirodne otpornosti na koroziju, i fizikalnih svojstava pogodnih za kalupljenje aluminiј ima široke primjene u [9]:

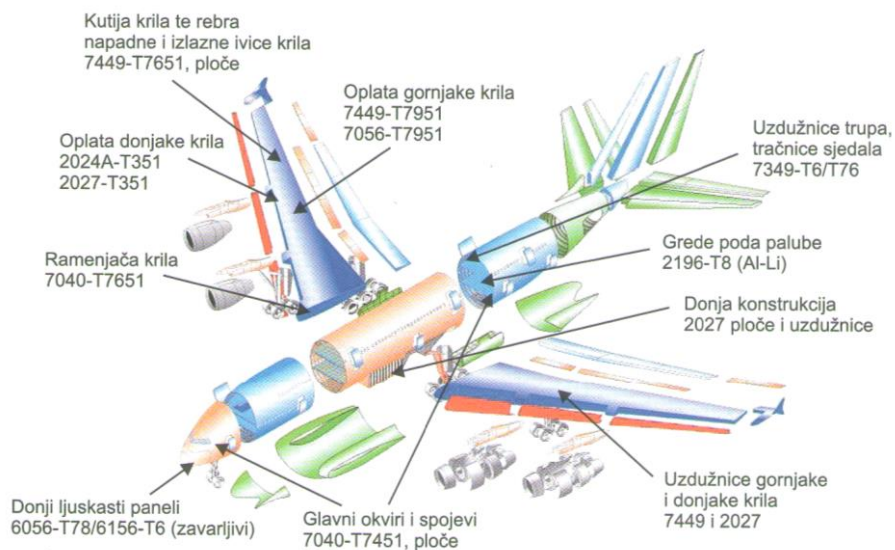
- industriji pakiranja (aluminiјska folija, limenke)
- avioindustriji
- brodogradnji
- automobilskoј industriji (klipovi motora, kućišta motora)

- svemirskoj industriji
- informatičkoj industriji (prijenosna računala, mobiteli)
- građevinarstvu (instalacije, građevinski elementi)
- prijenosu električne struje (dalekovodi)
- pirotehnici i kemiji
- bojama i lakovima itd.

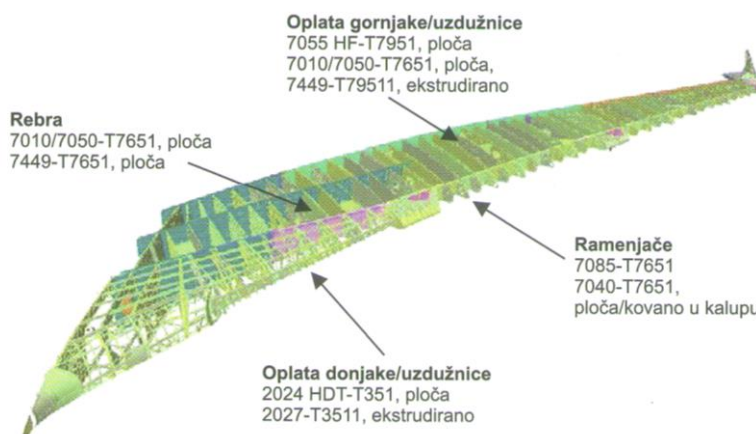
2.2 Aluminijeve legure

Glavni razlog legiranja aluminija je poboljšanje čvrstoće, što se postiže dodavanjem intermetalnih čestica. Kako je čist aluminij previše mekan, gotovo polovina izvedenog proizvedenog metala se dalje prerađuje u aluminijeve legure [6]. Najvažniji legirni elementi su bakar (Cu), magnezij (Mg), silicij (Si), cink (Zn) i mangan (Mn). Kompleksnije legure nastaju kombinacijom nekih od gore navedenih elemenata, zajedno s manjim primjesama ostalih elemenata, što omogućuje poboljšanje tvrdoće i čvrstoće.

Aluminijeve legure tradicionalno prevladavaju u konstrukcijama putničkih i vojnih zrakoplova. Radi se o legurama relativno niske cijene i male mase koje su toplinski obradive i lako oblikovljive. Nedostaci su nizak modul elastičnosti, niska toplinska stabilnost, loša zavarljivost i osjetljivost na specifične oblike korozije. Slika 1 pokazuje primjenu suvremenih Al-legura za konstrukcijske dijelove Airbus A380-800, a slika 2 pokazuje aluminijeve legure na krilu zrakoplova [7].



Slika 1. Aluminijske legure na Airbusu A 380 [7]



Slika 2. Aluminijske legure na krilu zrakoplova [7]

2.2.1 Sustav označavanja aluminijskih legura

Aluminijske legure se dijele na dvije vrste: lijevane i gnječene. Legure za lijevanje svoj konačno oblik postižu lijevanjem, dok se legure za gnječenje prerađuju plastičnim oblikovanjem [10].

Aluminijske legure za lijevanje označavaju se s 3 znamenke i jednom decimalnom znamenkom (XXX.X), a gnječene aluminijske legure se označavaju pomoću 4 znamenke (XXXX).

Prva znamenka definira glavni legirni element u svakoj seriji, a druga znamenka označava modifikaciju u odnosu na izvornu leguru. Treća i četvrta znamenka označavaju specifičnu leguru unutar serije i ove znamenke nemaju posebno značenje osim kod legura serije 1XXX [7]. .

Glavni legirni elementi serija legure su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Glavni legirni elementi aluminijevih legura [7]

Oznaka serije	Glavni legirni element
1XXX	Minimalno 99% aluminijska
2XXX	Bakar
3XXX	Mangan
4XXX	Silicij
5XXX	Magnezij
6XXX	Magnezij i silicij
7XXX	Cink
8XXX	Drugi elementi
9XXX	Neiskorišteno

2.2.2 Aluminijske legure za gnječenje

Aluminijske legure serije 1XXX

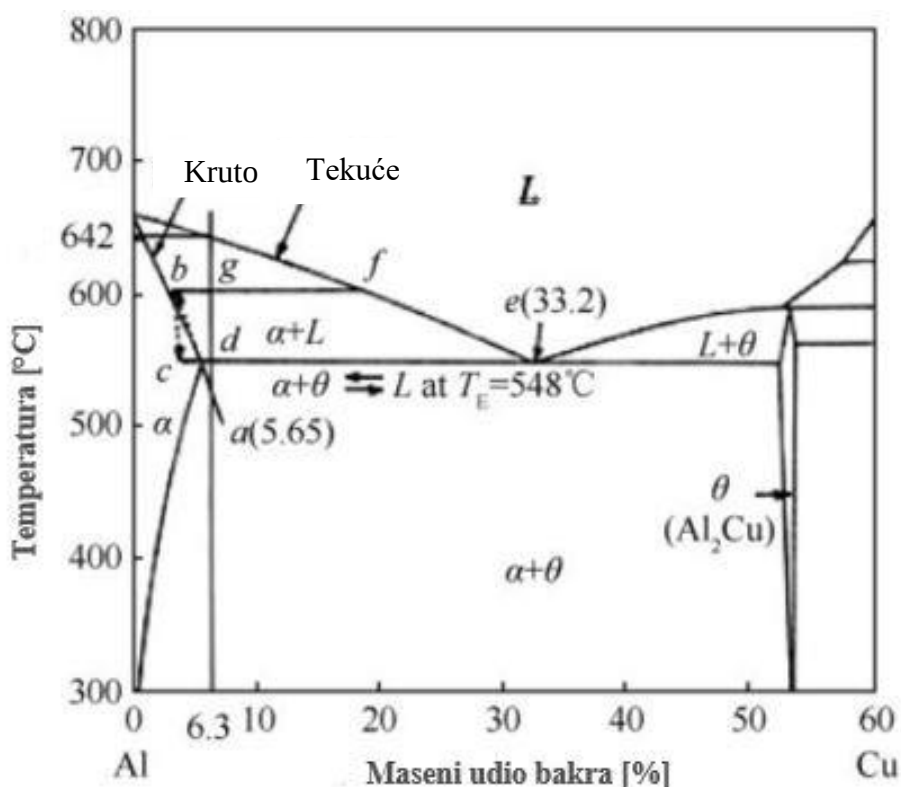
Tehnički čist aluminij karakteriziran je odličnim otporom na koroziju i ima visoku toplinsku i električnu provodljivost. Primjena mu je vrlo raširena (elektroindustrija, kemijska industrija, petrokemija, dekorativna upotreba, građevinarstvo) [10].

Aluminijske legure serije 2XXX

Poznate su kao „durali“, a uz bakar kao glavni legirni element sadrže i magnezij. Premda bakar doprinosi visokoj čvrstoći, zbog povećanog sadržaja bakra legure su slabe otpornosti na koroziju. Prikladne su za dijelove konstrukcije zrakoplova koje zahtijevaju dobru specifičnu

čvrstoću kao što su dijelovi trupa i oplata krila. Za elemente trupa zrakoplova, visokooterećene elemente krila, rebra i dijelove koji zahtijevaju dobru čvrstoću i dinamičku izdržljivost koristi se legura 2024. Legura 2024 je najviše korištena legura iz serije 2XXX. Sastav legure je do 4,9% bakra, 1,8% magnezija, 0,9% mangana, 0,5% silicija, 0,5% željeza i aluminij. Normalno se isporučuje u T3 stanju (rastopno žarena, hladno oblikovana i prirodno dozrijevana) [7,11].

Na slici 3 je prikazan dijagram stanja aluminij-bakar na kojem su vidljive faze aluminijske legure.



Slika 3 Dijagram stanja aluminij-bakar [12]

Aluminijeve legure serije 3XXX

Dodatak mangana povećava čvrstoću legure bez utjecaja na njenu duktilnost. Ove legure imaju poprilično dobru otpornost na koroziju kao i umjerenu čvrstoću. Umjerena čvrstoća onemogućuje njihovu primjenu za strukturalne dijelove. Koristi se za komponente izmjenjivača topline, za procese dubokog vučenja i slično [10,13].

Aluminijeve legure serije 4XXX

Silicij kao glavni legirni element smanjuje točku taljenja i poboljšava fluidnost u rastaljenom stanju. Pretežno se koristi kao dodatni materijal za zavarivanje. Posjeduje dobru korozijsku otpornost [10].

Aluminijeve legure serije 5XXX

Magnezij je glavni legirni element u ovoj seriji. Karakterizira ju odlična korozijska otpornost i umjerena čvrstoća. Ove legure posjeduju osrednja mehanička svojstva, dobro se zavaruju i imaju znatno poboljšana mehanička svojstva pri niskim temperaturama. S većim sadržajem magnezija odlično se ponašaju u morskoj atmosferi. Oblikovljivost je dobra, ali opada s porastom sadržaja magnezija. Primjena im je vrlo raznovrsna: građevinarstvo, brodogradnja, uređaji za desalinizaciju morske vode, posude, različite cisterne za transport [10,13].

Aluminijeve legure serije 6XXX

To su legure kod kojih su glavni legirni element magnezij i silicij. Posjeduju dobru oblikovljivost i odličnu sposobnost ekstrudiranja. Korozijska otpornost im je visoka. Legure se mogu podijeliti na dva osnovna tipa [7,13]:

- bogatije na sadržaju silicija i magnezija uz dodatak mangana, kroma, cirkonija - imaju bolja (veća) mehanička svojstva, a upotrebljavaju se u nosivim elementima
- siromašnije u sadržaju silicija i magnezija, što im omogućuje velike brzine prešanja i odličnu oblikovljivost uz nešto lošija mehanička svojstva - imaju široku primjenu na primjer u građevinarstvu za prozore, vrata, obloge fasada, zavarene dijelove, cijevi, transportnu opremu, karoserije, za vagone vlakova i sl.

Aluminijske legure serije 7XXX

Glavni legirni element u toplinski očvrstljivim legurama 7XXX je cink, uz dodatak male količine Mg koji doprinosi čvrstoći. Od drugih legirnih elemenata obično je prisutan Cu pa su to često legure oblika Al-Zn-Mg-Cu. S ciljem poboljšanja korozijske otpornosti gotovi dijelovi se često anodiziraju. Anodizacijom se povećava debljina oksidnog sloja na površini metala. Namijenjeni su za dijelove zrakoplovnih konstrukcija koji primarno moraju biti visoke čvrstoće kao što su okvir i određeni visokoopterećni dijelovi oplata trupa, te gornja oplata krila zrakoplova [7].

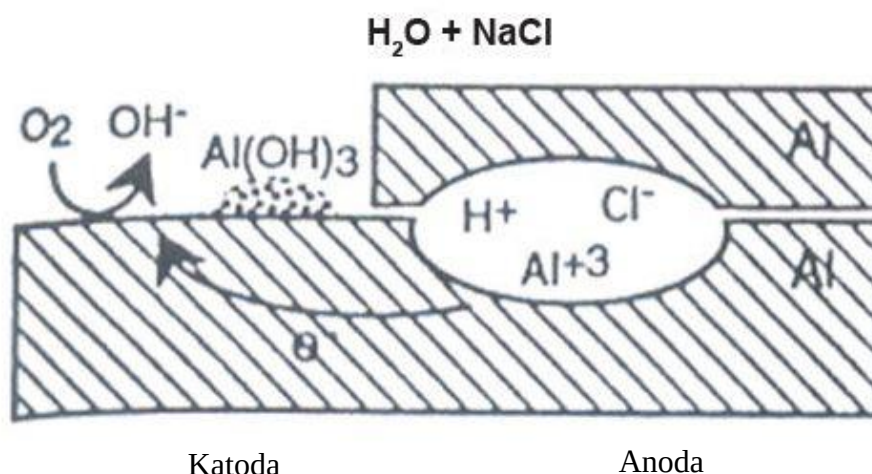
Aluminijske legure serije 8XXX

To su legure sa svim drugim legirnim elementima. Bitna karakteristika je očvršnuće hladnom deformacijom, a neke legure su i toplinski očvrstljive. Imaju visoku vodljivost, čvrstoću i tvrdoću. Česti legirni elementi u ovoj skupini su željezo, nikal i litij [7].

3 ZAŠTITA ALUMINIJA OD KOROZIJE

3.1 Nastajanje korozije u aluminiju i njegovim legurama

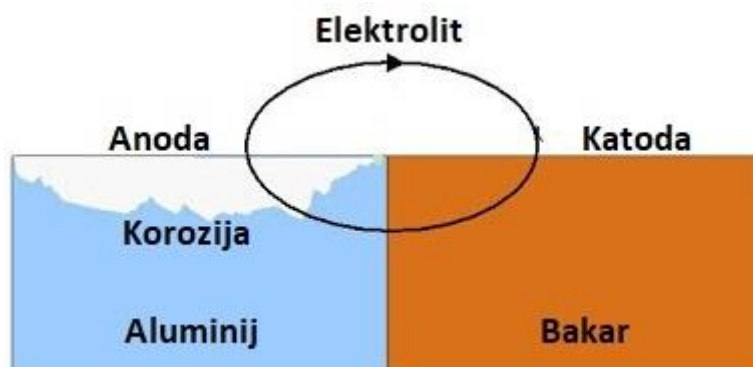
Aluminij je metal koji jako reagira s kisikom i vlažnom zrakom. Ta jaka reaktivnost koja bi trebala voditi brzom otapanju je zapravo temelj stabilnosti aluminija jer se stvara tanki zaštitni sloj oksida i hidratiziranih oksida vrlo male elektronske vodljivosti. Ovaj sloj odvaja aluminij od agresivnog medija i koči elektrokemijske reakcije. Debljina sloja stvorena u prirodnoj atmosferi iznosi 0,01 do 0,05 μm . Općenito vrijedi da je korozijska otpornost aluminija viša što je metal čišći. Ovaj oksidni sloj, međutim, otežava zavarivanje i lemljenje aluminija što ograničava njegovu uporabu. Temeljna značajka korozijskog ponašanja aluminija na zraku, u oksidacijskim plinovima i u elektrolitima je sklonost pasiviranju nastajanjem površinskog filma Al_2O_3 [5,6]. Slika 4 pokazuje proces nastanka korozije u aluminiju.



Slika 4. Proces nastanka korozije u procjepu [14]

Oksidni sloj se prirodno regenerira, tako da da bi došlo do štete treba biti kontinuirano razaranje oksidnog sloja. Kvaliteta prirodnog oksidnog sloja može se poboljšati postupcima poput kemijskog fosfatiranja i kromiranja. Uslijed nečistoća može doći do rupičaste korozije, što se može spriječiti ograničavanjem štetnih primjesa (poput bakra i željeza) ili umjetnim stvaranjem neporoznog zaštitnog sloja [5,7].

Aluminijeve legure, posebno 2XXX serija, imaju manju korozijsku otpornost nego čisti aluminij. Legiranje aluminija drugim metalima vodi do stvaranja lokalnih galvanskih članaka koji mogu djelovati katodno ili anodno u odnosu na aluminijevu matricu. Intermetalne faze postaju centar inicijalizacije korozije iz kojih ona propagira nekim od pojava oblika korozije [15]. Na slici 5 je prikazano nastajanje korozije u leguri serije 2XXX.



Slika 5. Nastajanje galvanske korozije u leguri Al-Cu [14]

Kod legure serije 2XXX, bakar čini leguru osjetljivom na koroziju. Bogat je intermetalnim fazama koje djeluju kao katode koje potiču anodno otapanje aluminija [16]. Kod legure 2024 dolazi stoga do svojevrsne galvanske korozije nastale između navedenih legiranih elemenata, tj. do selektivnog otapanja aluminija.

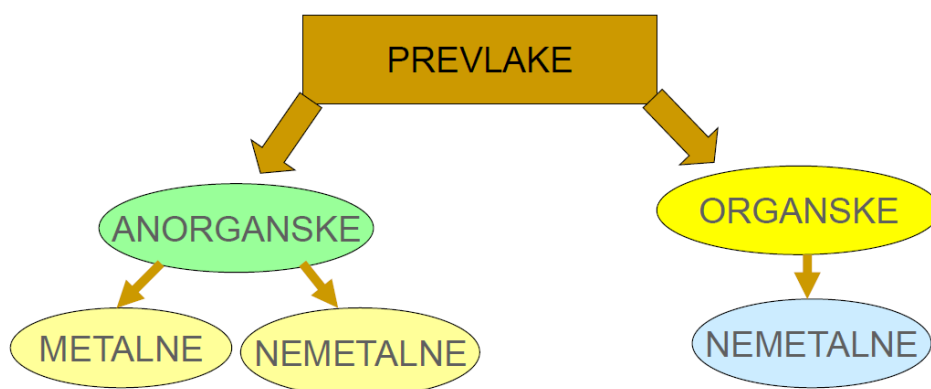
3.2 Zaštita aluminija i aluminijevih legura od korozije

Premda aluminij ima odličnu korozijsku postojanost zbog zaštitnog filma oksida, ponekad zaštitni film nije dovoljan kako bi se spriječilo širenje korozije. Zbog toga se koriste dodatne mjere zaštite koje mogu smanjiti mogućnost nastanka korozije. Neke od metoda koje se koriste pri zaštiti aluminija i aluminijevih legura od korozije su [17]:

- prevlake
- elektrokemijske metode zaštite (metal se održava u imunom ili pasivnom stanju)
- zaštita od korozije promjenom okoline (primjena inhibitora korozije).

3.2.1 Zaštita pomoću prevlaka na površini

Aluminij je moguće zaštititi prevlačenjem površine. Korozija metala se može spriječiti ili zakočiti nanošenjem prevlaka koje služe kao barijera prema agresivnom mediju. Prevlake mogu biti metalne ili nemetalne, a nemetalne mogu biti organske ili anorganske [18]. Slika 6 prikazuje podjelu prevlaka [17].



Slika 6. Podjela prevlaka

Služe još i kao zaštita od mehaničkog trošenja, zbog estetskih razloga ili za regeneraciju istrošenih predmeta. Zaštitno djelovanje ovisi o debljini i vrsti prevlake, o stupnju njezine kompaktnosti i o čvrstoći prijanjanja [19]. Najčešće metode za zaštitu od korozije pomoću prevlaka su anodizacija i platiranje koje su detaljnije pojašnjenje u nastavku.

3.2.2 Anodizacija ili eloksiranje

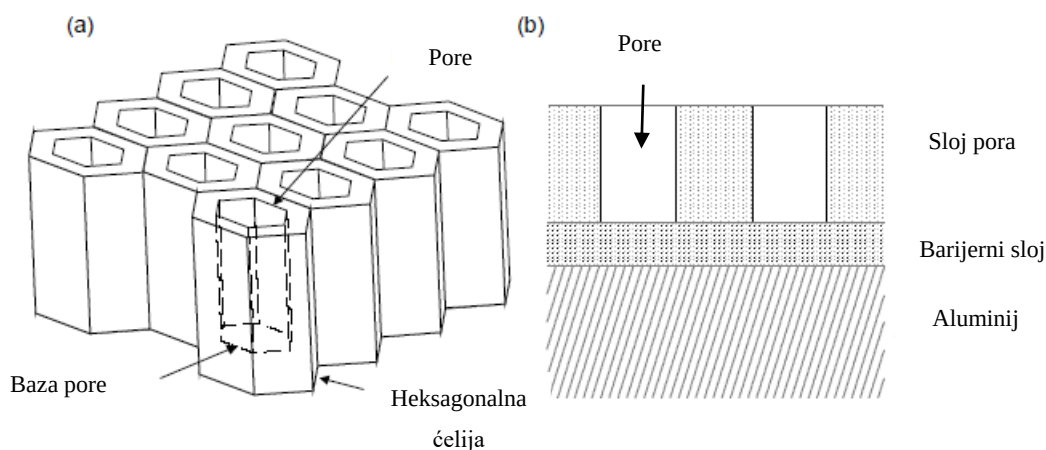
Unatoč svojoj nepropusnosti oksidni sloj može biti oštećen abrazijom ili korozijom. Anodizacija je kemijski proces stvaranja zaštitnog oksidnog sloja na površini metala koji je puno deblji od onog koji je nastao prirodnim putem. Sloj oksida ima dvojaku zaštitnu funkciju: antikorozivnu i antiabrazivnu. Kvalitetnom anodizacijom moguće je postići antikorozivnu zaštitu koja će trajati desetljećima, a površina je otpornija na abraziju od početnog aluminija [20].

Anodizacija je proces gdje se tanki oksidni nadogradnja na površini aluminijske koristeći istosmjernu struju. U inicijalnoj fazi anodizacije oksidni sloj je gust i jednake raspodjele. Taj sloj se naziva sloj barijere. Rast ovog sloja prestaje kada visoki električni otpor oksida smanji potencijal primjenjenog napona. Pri primjeni niskog napona se formira samo barijerni sloj. Postupna proizvodnja Al^{3+} iona dovodi do zaglađivanja površine metalne podloge i daje efekt sjaja proizvodu.

Pri višem naponu sloj postaje veći od sloja barijere. Taj drugi sloj, premda je načelno isti barijernom sloju, ima strukturu otvorenih pora [21].

Za legure serije 2XXX anodiranje se radi pomoću kromne kiseline koja služi kao elektrolit kako bi se poboljšala njihova korozijska otpornost [11]. Zbog štetnosti kroma ta se metoda pokušava koristiti što je manje moguće.

Slikom 7 je dan izometrični pogled na heksagonalne ćelije anodnog sloja iz koje je vidljiv i presjek sloja.

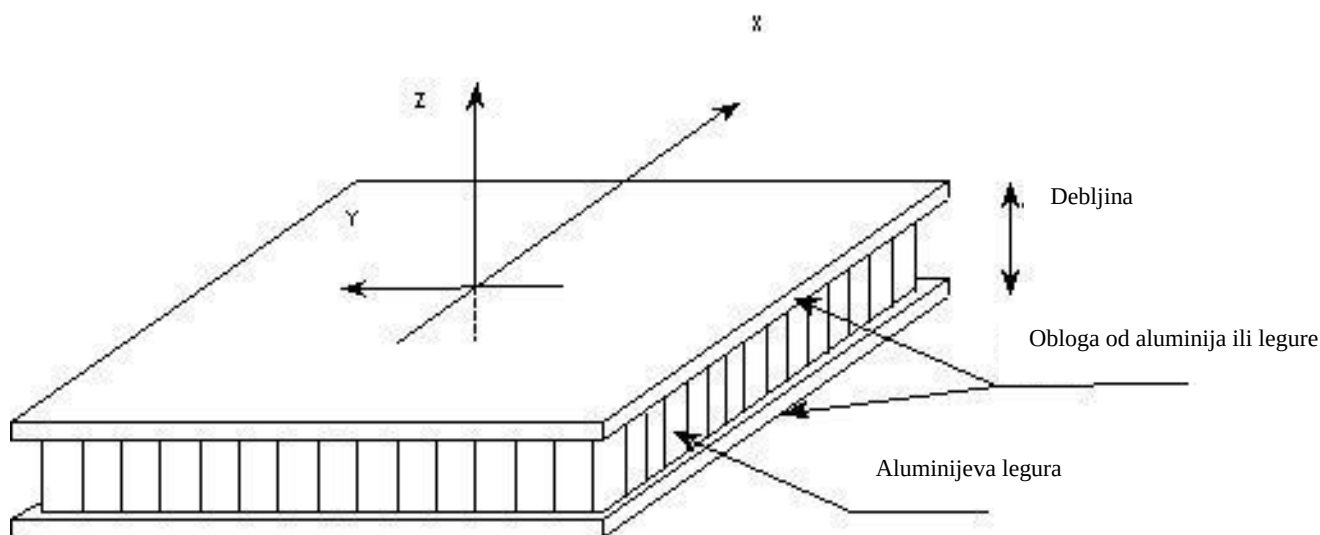


Slika 7. Anodni sloj: a- heksagonalne ćelije anodnog sloja, b- presjek [22]

Osim što joj glavna svrha zaštita korozije, anodizacija se može provoditi i u druge svrhe poput: dekorativne, poboljšanje adhezije organskih prevlaka, prilagodba optičkih svojstava (reflektivnost) i poboljšanje površinske tvrdoće [11].

3.2.3 Platiranje

Platiranje je način dobivanja prevlaka u svrhu povećanja korozijske otpornosti ili u svrhu postizanja otpornosti prema trošenju. Kako bi povećali otpornost legura serije 2XXX koristi se Alclad, sendvič konstrukcija koja se sastoji od aluminijske legure koja je s obje strane prevučena čistim aluminijem ili aluminijskom legurom. Sloj čistog aluminija ili legure daje otpornost na koroziji, dok ostaje visoka čvrstoća 2024 legure. Na taj način je dobiven materijal koji može zadovoljiti mehaničke zahtjeve u zrakoplovstvu uz visoku korozijsku otpornost. Sloj aluminija je najčešće debljine 2 do 5 % od ukupne debljine [6,11]. Građa Alclada je detaljnije objašnjena na slici 8.



Slika 8. Alclad [23]

3.2.4 Katodna zaštita

Katodna zaštita se temelji na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. Postoje dva načina katodne zaštite [6]:

- katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje
- katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom – žrtovanim anodom (protektorom).

Cilj katodne zaštite kod aluminija je izbjegavanje piting korozije. Uzimajući u obzir disolucijski potencijal aluminija, anoda može biti cink ili posebna aluminijska legura zvana Hydral koja sadrži indij (0,015 % - 0,025 %) ili kositar (0,10 % - 0,20 %). Nipošto se ne smiju koristiti anode od magnezija jer one previše snizuju potencijal što dovodi do jake korozije aluminija. Lokacija anoda mora biti tako namještena da tok struje mora ići linearnim putem. Zbog toga katodna zaštita nije djelotvorna u nesimetričnim konstrukcijama kompliciranog oblika [11].

3.2.5 Zaštita od korozije primjenom inhibitora

Korozijsko djelovanje se može bitno smanjiti primjenom inhibitora korozije. Naziv dolazi od latinske riječi „*inhibere*“ što znači zaustaviti. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u puno smanjiti brzinu korozije metala [17].

Prema načinu djelovanja mogu biti [6, 17]:

- katodni
- anodni
- kombinirani.

Anodni inhibitori stvaraju se na anodnim mjestima filmova oksida ili slabo topljivih soli i čine barijeru koja izolira temeljni metal. Smanjuju brzinu korozije smanjujući brzinu prijelaza metalnih iona u otopinu ili smanjenjem anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova. Potrebno je obratiti na njihovu koncentraciju jer ukoliko je koncentracija premala, može doći do pitting korozije [6,17].

Katodni inhibitori smanjuju brzinu korozije na dva načina: usporenjem katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenjem površine katodnih dijelova metala. Koče koroziju djelujući na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika.

Kombinirani inhibitori imaju i katodno i anodno djelovanje. Najčešće su organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu [6].

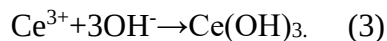
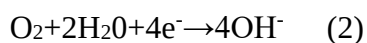
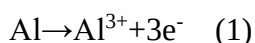
Inhibitori se najčešće koriste u sljedećim slučajevima: u zatvorenim krugovima izmjenjivača topline, poput sustava za hlađenje u automobilu, pri konzervaciji metalnih proizvoda i uređaja.

U slučaju aluminijske legure, inhibitorom se želi smanjiti pitting korozija kada dođe do kontakta s vodom ili vodenim medijem. Najčešće se kao inhibitori koriste kromati, silikati i polifosfati.

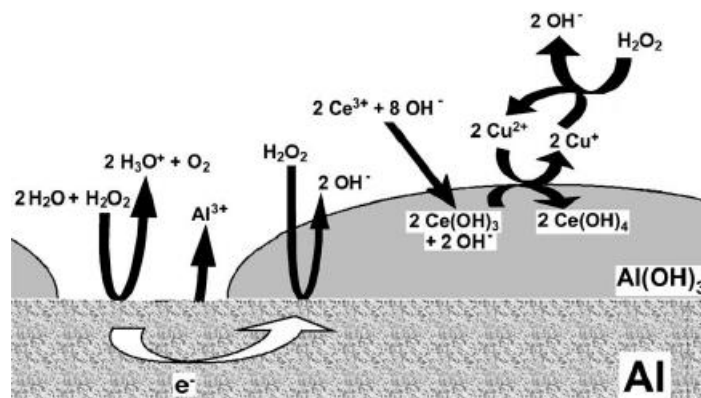
Vrijedi pravilo da je što je legura homogenija, to ima veću korozijsku otpornost te ju je lakše zaštititi inhibitorom [11].

3.2.6 Rijetki zemljani elementi kao inhibitori korozije

Kod aluminijske legure 2024 se kao inhibitor koristio krom, koji je aluminiju i legurama omogućavao izrazito dobru korozijsku otpornost. No, zbog njegove heksavalentne kemijske strukture se pokazao kao opasan za ljudsko zdravlje i okoliš. Veliki potencijal za inhibiciju pokazuju lantanoidi – kemijski elementi koji se označavaju kao rijetki elementi zemlje. Lantanoidi formiraju netopljive hidrokside koji im omogućavaju da budu katodni inhibitori. Proizvodnja lantanoida pokazuje veliki porast zadnjih godina. Među lantanoidima se najviše ističe cerij (Ce), zahvaljujući niskoj toksičnosti i velikoj raspostranjenosti. Pritom se velika pažnja pridaje ceriju kao katodnom inhibitoru. Cerij se može pojaviti u više oblika kao klorid, nitrat, sulfat i kao spojevi pojedinih cerijevih soli. Kada se radi o cerijevom kloridu, optimalna koncentracija inhibitora je 100 ppm, ukoliko se koristi više inhibitora od navedene količine neće doći do povećanja otpornosti korozije [24]. Inhibicija korozije pomoću cerija se vrši uskraćujući katodnu redukciju kisika precipitacijom cerijevog hidroksida na lokalnim katodnim mjestima. Tim se umanjuje i mogućnost odvijanja anodnih reakcija, tj. otapanja [15]. Jednadžbe koje opisuju taj proces su [24]:



Čestice cerijevog hidroksida tvore fizičku barijeru između metala i okoline pritom povećavajući otpornost na koroziju. Na slici 9 je prikazan mogući proces katodne redukcije.

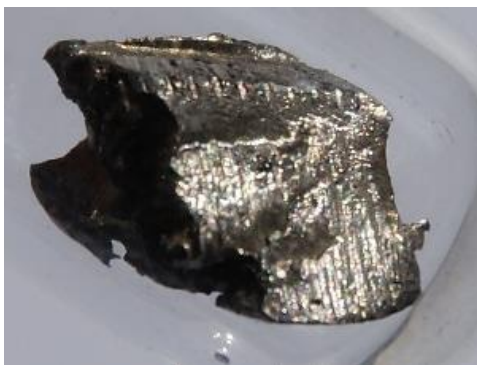


Slika 9. Moguć proces katodne redukcije [25]

Inhibicija aluminija lantanoidima pokazuje isti učinak kao inhibicija kromom, tako da ne dolazi do smanjenja učinkovitosti zaštite [24].

3.2.7 Cerij

Cerij je dobio ime po asteroidu Cereri, a simbol mu je Ce. Jöns Jakob Berzelius i Wilhelm Hisinger otkrili su ga 1814. godine te neovisno o njima Martin Heinrich Klaproth. To je sivi metal koji potamni na zraku, gustoće $6,8 \text{ g/cm}^3$ i tališta oko $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Reaktivan je metal i ima ga najviše od svih lantanoida. Najvažniji je element skupine lantanoida, a glavni su mu minerali cerit i monacit. Čini $0,0046\%$ težine zemljine kore. Upotrebljava se sam ili u slitini s drugim rijetkim zemljanim elementima kao legirni dodatak u proizvodnji [26,27]. Koristi se kao prevlaka katalizatora u automobila, u proizvodnji televizora, žarulja s niskom potrošnjom. Slika 10 prikazuje prikazuje cerij u prirodnom stanju.



Slika 10. Cerij u prirodnom stanju [28]

Cerijev klorid se dobiva otapanjem karbonata ili hidroksida cerija u klorovodičnoj kiselini. Bijele je boje i čvrste strukture. Kada dođe u doticaj s vodom mijenja strukturu u $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

3.3 Elektrokemijske metode korozijskih ispitivanja

Kako bi se dokazala učinkovitost inhibitora potrebno je provesti elektrokemijsku metodu ispitivanja kako bi dobili potrebne dodatke o procesu korozije.

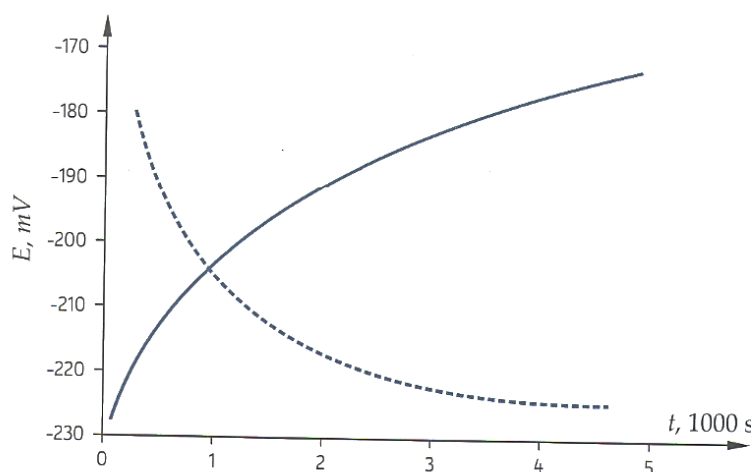
Elektrokemijska korozijska metoda ispitivanja se dijeli na dvije tehnike:

- s istosmjernom strujom (DC - tehnika)
- s izmjeničnom strujom (AC - tehnika).

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC tehnikama upotrebljava se polarizacijska metoda mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Karakteristika je polarizacijskih mjerenja da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju [19].

3.3.1 Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Potencijal otvorenog strujnog kruga se mjeri u svrhu stabilizacije sustava. Upravo zbog toga, kada se kreće s elektrokemijskim mjerenjem, on se prvi provodi. Najčešće traje sat vremena kako bi se postigla potpuna stabilnost sustava. Svake 2 sekunde tijekom tih sat vremena se mjeri potencijal. Nakon što se uzorak uroni u elektrolit, električni krug između radne i referentne elektrode se ostavi otvorenim, a razlika potencijala između njih se promatra kao funkcija vremena. Nakon nekog vremena razlika potencijala postane približno konstantna i ta konstantna vrijednost je jednaka potencijalu otvorenog kruga E_{oc} koji se još naziva E_{kor} – vrijednost potencijala korozije. Slika 11 prikazuje primjer dijagrama potencijala otvorenog kruga. Na osi x je trajanje u sekundama, a na osi y je potencijal strujnog kruga mjeren u mV . Krivulje mogu izgledati kao na slici, a kako će izgledati ovisi o vrsti materijala koji se ispituje.[19] .

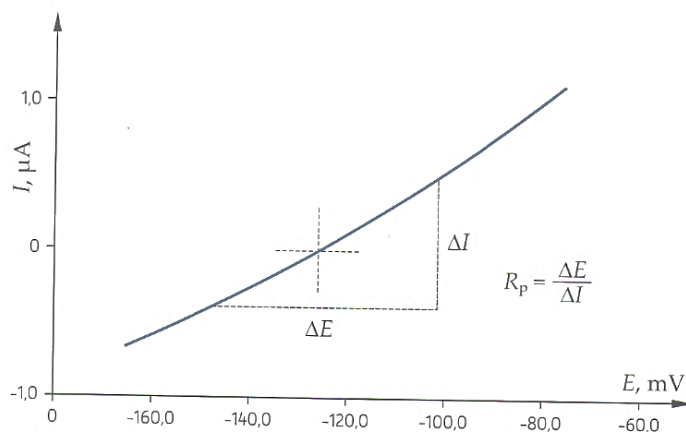


Slika 11. Dijagram potencijala otvorenog strujnog kruga [19]

3.3.2 Linearna polarizacija

Linearna polarizacija služi za određivanje polarizacijskog otpora R_p . Polarizacijski otpor se definira kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. [19]. Karakteriziran je kao mjera otpora metala prema koroziji i definiran je nagibom krivulje potencijal – struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala. Što je veća vrijednost polarizacijskog otpora, to je veća otpornost materijala na medij u kojem se nalazi

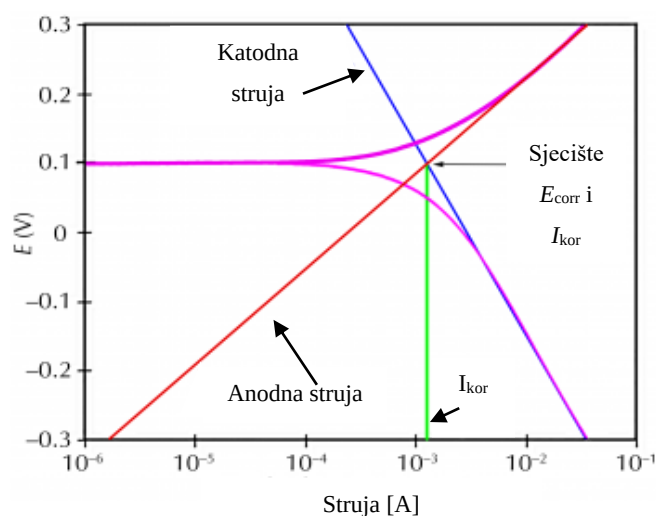
[6]. Na slici 12 je prikazana krivulja linearne polarizacije, na osi x je potencijal otvorenog strujnog kruga, a na osi y iznos struje mjeren u mikroamperima. Linearni otpor polarizacije je jednak vrijednosti $\Delta E/\Delta I$ [19].



Slika 12. Dijagram linearne polarizacije

3.3.3 Tafelova ekstrapolacija

Tafelova ekstrapolacija se temelji na Butler-Volmerovoj jednačbi - jednačbi elektrokemijske kinetike. Tom jednačbom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se zbivaju jedna anodna i katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom. Određivanje vrijednosti kod Tafelove ekstrapolacije prikazano je na slici 13.



Slika 13. Određivanje vrijednosti kod Tafelove ekstrapolacije [29]

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovu sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} . Iz određene vrijednosti gustoće korozijske struje te poznate ekvivalentne mase materijala EW i gustoće materijala ρ se izračunava brzina korozije [19].

3.3.4 Ispitivanja s izmjeničnom strujom

Ako se radi s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, što je slučaj kod elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koji se temelje na istosmjernoj struji.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) se danas koristi kao praktični alat za istraživanje korozije, zaštitnih prevlaka i učinaka inhibitora korozije, a ispitivanje se vrši izmjeničnom strujom. EIS ne uključuje linearnu promjenu potencijala pa je moguće mjeriti u otopinama male vodljivosti, gdje bi u slučaju korištenja DC elektrokemijskih ispitivanja moglo doći do velike greške [6,30].

Provodi se na način da se na elektrodu dovede izmjenično promjenjiv interval male amplitude, sinusoidalnog oblika i širokog opsega frekvencije. Odziv je amplituda i fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije [19]. Napon treba biti dovoljno malen kako bi odgovor sustava bio linearan što omogućuje jednostavne ekvivalentne jednadžbe [31]. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se zbiva elektrokemijska reakcija, analogna je električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije može se iskoristiti upotrebom teorije AC strujnog kruga za karakteriziranje elektrokemijskog sustava u smislu njegova ekvivalentnog električnog kruga. Nedostatak je što se impedancijski spektar dobiven za određeni elektrokemijski sustav može povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova [30]. Elektrokemijska impedancija je osnovna karakteristika elektrokemijskog sustava kojeg opisuje.

Interpretacijom rezultata dolazi se do informacija o elektrokemijskim parametrima površine elektrode te do podataka o korozijskom procesu i njihovom mehanizmu [19].

Kako bi se odredila ukupna impedacija u strujnom krugu, potrebno je kombinirati impedacijske vrijednosti pojedinih elemenata. U slučaju dva serijski spojena elementa kruga, ukupna

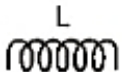
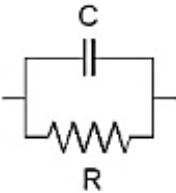
impedancija je vektorski zbroj pojedinačnih vrijednosti impedancije, a prikazana je jednadžbom (4) [28]:

$$Z_s = Z_1 + Z_2 \quad (4)$$

Za paralelno spojene elemente strujnog kruga zbrajaju se inverzne vrijednosti impedancije, jednadžba (5):

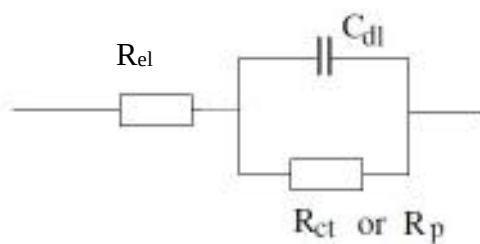
$$1/Z_p = 1/Z_1 + 1/Z_2 \quad (5)$$

Impedacijske jednadžbe za razne elemente strujnog kruga su prikazane na slici 14.

Element kruga	Impedancijska jednadžba
	$Z = R + 0j$
	$Z = 0 - j/\omega C$
	$Z = 0 + j\omega L$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Slika 14. Impedacijske jednadžbe za elemente strujnog kruga [30]

Za opisivanje jednostavne elektrokemijske ćelije metala u elektrolitu se primjenjuje Randlesov ekvivalentni električni krug. Sastoji se od polarizacijskog naboja R_p ili otpora prijenosa naboja R_{ct} koji je inverzno proporcionalan brzini prijenosa elektrona. C_{dl} je kapacitet dvosloja koji u nekim sustavima može biti stupanj formiranja filma, dok je R_{el} otpor elektrolita. Na slici 15 je prikazan Randlesov ekvivalentni električni krug [30,32].



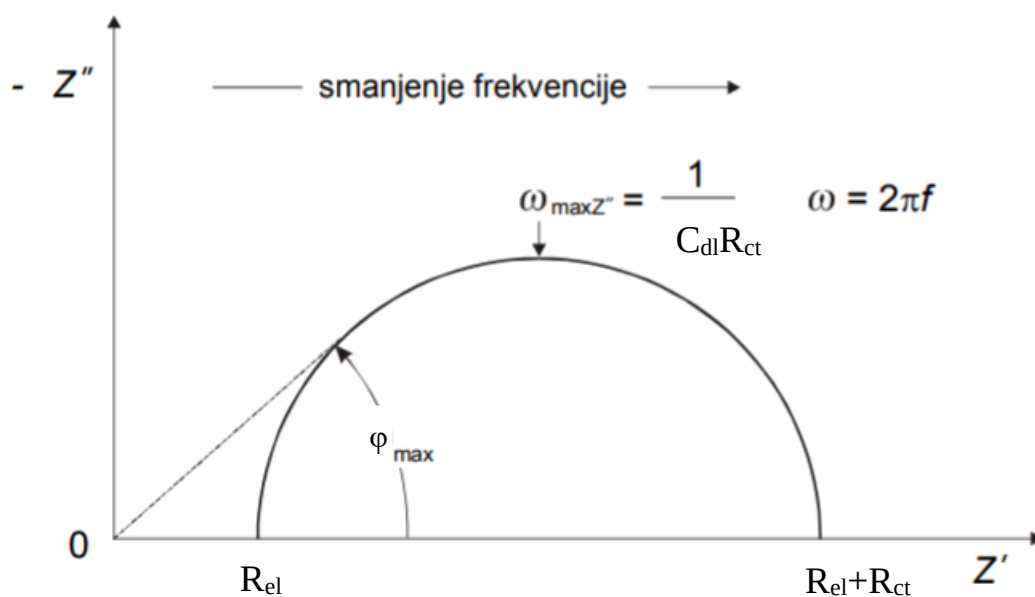
Slika 15. Randlesov ekvivalentni strujni krug

Podaci dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom se prikazuju grafički Nyquistovim i Bodeovim dijagramom.

Nyquistonov prikaz impedancijskog spektra prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije Z'' u odnosu prema realnoj komponenti Z' .

$$Z = Z' + jZ'' \quad (6)$$

Slika 16 prikazuje Nyquistonov dijagram. ω je kutna brzina u rad/s, i iznosi $2\pi f$, gdje je f frekvencija u Hz.

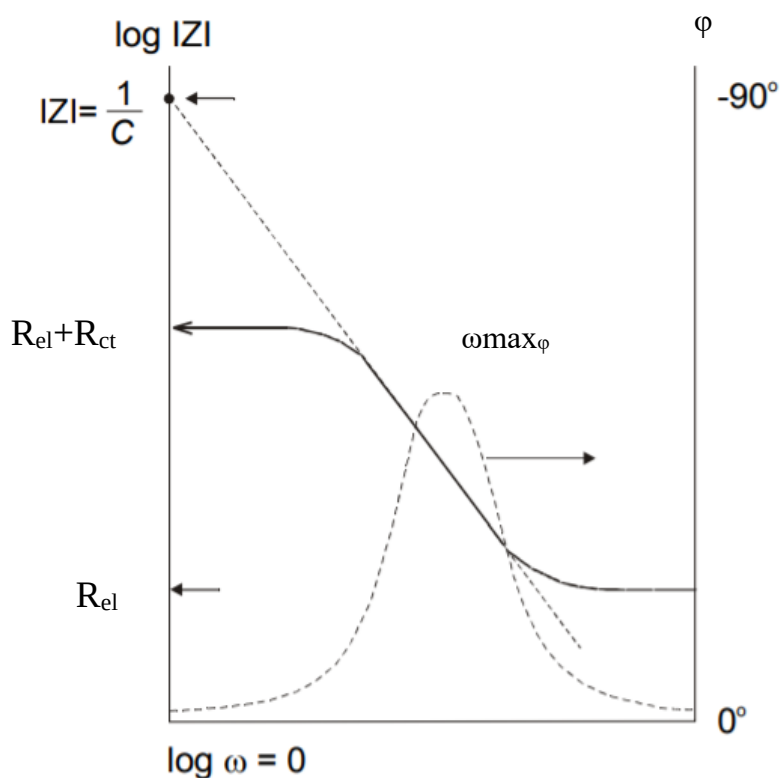


Slika 16. Nyquistov dijagram [20]

Drugi način prikazivanja impedancijskih spektara Bodeov dijagram. Bodeov dijagram pokazuje ovisnost impedancije o frekvenciji te je omogućuje određivanje faznog pomaka impedancije kao funkciju frekvencije. Na slici 17 je prikazan Bodeov dijagram.

Ekstrapolacija pravca $\log z$ pri $\omega=1$ daje vrijednost kapaciteta dvosloja C_{dl} iz odnosa [19]:

$$Z = 1/C_{dl} \quad (7)$$

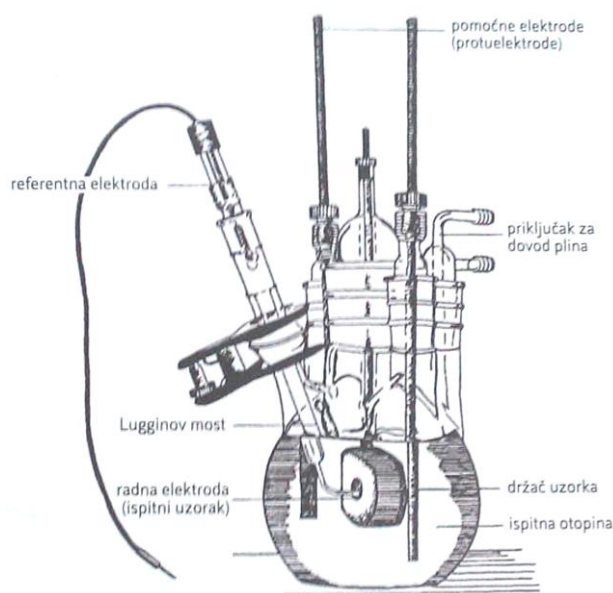


Slika 17 Bodeov dijagram [30]

3.3.5 Provedba elektrokemijskih korozijskih ispitivanja

Elektrokemijska korozijska ispitivanja uobičajeno se provede u elektrokemijskoj ćeliji (slika 18) koja se sastoji od tri elektrode:

- radna elektroda,
- referentna elektroda,
- pomoćna elektroda.



Slika 18. Elektrokemijska ćelija [19]

Radna elektroda je ispitni uzorak. Uzorak se postavlja u držač radne elektrode tako da površina uzorka na kojoj se vrši ispitivanje iznosi 1 cm^2 .

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu, pomoću nje se mjeri potencijal radne elektrode. Ona nije direktno uronjena u elektrolit već je Lugginov most poveznica između referentne elektrode i elektrolita. Napon referentne elektrode je mjera napona u usporedbi sa standardnom vodikovom elektrodom.

Pomoćna elektroda ili protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Mora biti od korozijski postojanog materijala koji ima dobru provodljivost [19].

4 EKSPERIMENTALNI DIO

4.1 Uvod

Glavni cilj eksperimenta je istraživanje učinkovitosti cerijevog klorida (CeCl_3) kao inhibitora korozije aluminijske legure 2024 T3. Eksperimentalni dio rada proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Ispitivanje je provedeno korištenjem elektrokemijskih AC i DC ispitnih metoda na uzorcima osnovnog (netretiranog) metala, na uzorcima izloženim 0,01 M NaCl u različitim vremenima izlaganja (24 h, 72 h, 144 h te 240 h) te na uzorcima tretiranim uranjanjem u 0,01 M otopinu NaCl kojoj je dodano 0,003M CeCl_3 u istim vremenima izlaganja.

Eksperimentalni dio rada proveden je kroz slijedeće faze:

- određivanje kemijskog sastava ispitnih uzoraka XRF metodom
- priprema ispitnih uzoraka
- elektrokemijska korozijska ispitivanja (AC i DC)
- stereomikroskopska ispitivanja površine
- ispitivanja skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) uz EDS analizu
- analiza rezultata.

4.2 Određivanje kemijskog sastava ispitnih uzoraka XRF metodom

Kvantitativna kemijska analiza provedena je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF) na uređaju XRF- Olympus, proizvođača Innov-X Systems, Inc. Slikom 19 prikazan je korišteni uređaj, dok su na slici 20 dani rezultati provedenog ispitivanja iz kojih je vidljivo da kemijski sastav ispitnih uzoraka odgovara sastavu aluminijske legure oznake 2024.



Slika 19. Uređaj XRF Olympus

 A photograph of the XRF device's screen displaying test results for an alloy. The screen shows the date 02/14/18, sample number #5, and various elemental percentages compared to a 2024 specification.

El	%	+/-	Spec (2024)
Mg	1.66	0.36	[1.20-1.80]
Al	92.38	0.28	[91.00-94.70]
Si	0.19	0.02	[0.01-0.50]
Mn	0.65	0.03	[0.30-0.90]
Fe	0.19	0.01	[0.00-0.50]
Cu	4.65	0.03	[3.80-4.90]

Slika 20. Kemijski sastav ispitnih uzoraka

4.3 Priprema ispitnih uzoraka

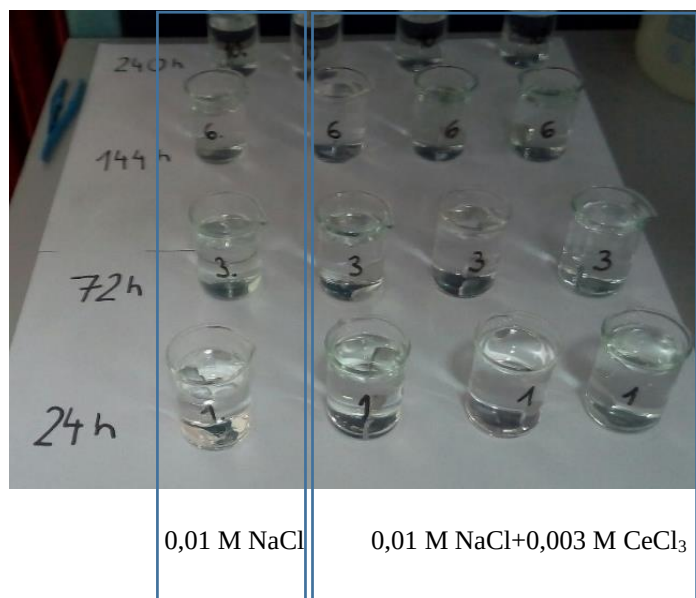
Ispitni uzorci od aluminijske legure 2024 T3 dimenzija $\varnothing 16 \times 2$ mm pripremljeni su na način da su prvo obrađeni brusnim papirom granulacija 1200, 2000 i 5000. Potom su 10 minuta proveli u etanolu radi odmašćivanja, isprani vodom te dodatno isprani uranjanjem u destiliranu vodu u trajanju od 1 h. Ukupno je ovako pripremljeno 17 ispitnih uzoraka od kojih jedan nije bio dodatno tretiran, tj. predstavljao je referentni uzorak osnovnog metala, dok su 4 ispitna uzorka bila tretirana uranjanjem u 0,01 M NaCl u različitim vremenima izlaganja (24 h, 72 h, 144 h te 240 h). Dvanaest ispitnih uzoraka bilo je tretirano uranjanjem u 0,01 M otopinu NaCl kojoj je dodano 0,003 M CeCl_3 .

Korištena 0,01 M otopina NaCl pripremljena je otapanjem 0,5844 g natrijevog klorida u jednoj litri destilirane vode, a pH vrijednost iznosila je 6,315. Otopina s cerijevim kloridom načinjena

je dodavanjem 1,129 g CeCl_3 u jednu litru 0,01 M otopine NaCl , a njena pH vrijednost iznosila je 6,287. Navedena koncentracija CeCl_3 odabrana je na temelju proučavanja literaturnog izvora [29] u kojem se navodi da je to optimalna, tj. preporučena koncentracija inhibitora koja ukoliko je veća nema dodatnog učinka na inhibiciju. Slikom 21 prikazano je odmašćivanje i ispiranje uzoraka dok je slikom 22 prikazano izlaganje ispitnih uzoraka 0,01 M NaCl i 0,01 M otopini NaCl kojoj je dodano 0,003 M CeCl_3 .



Slika 21. Priprema ispitnih uzoraka - odmašćivanje površine (lijevo) i ispiranje (desno)



Slika 22. Priprema uzoraka – izlaganje otopini NaCl i otopini $\text{NaCl} + \text{CeCl}_3$

4.4 Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijska korozijska ispitivanja provedena su u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji s tri elektrode: radnom elektrodom (ispitni uzorak), referentnom elektrodom (zasićena kalomel elektroda standardnog potencijala +0,242 V s obzirom na vodikovu elektrodu) te pomoćnom elektrodom (grafit; služi za zatvaranje strujnog kruga), a mjerenje je izvršeno pomoću uređaja VersaSTAT 3 Potentiostat/Galvanostat i programa VersaStudio, slika 23. Sva ispitivanja provedena su u 0,01 M NaCl pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Radna elektroda su ispitivani uzorci - aluminijske legure 2024 T3 pripremljeni kako je ranije navedeno. Uzorci su postavljeni u držač radne elektrode tako da je dio uzorka koji je bio izložen elektrolitu površine 1 cm².

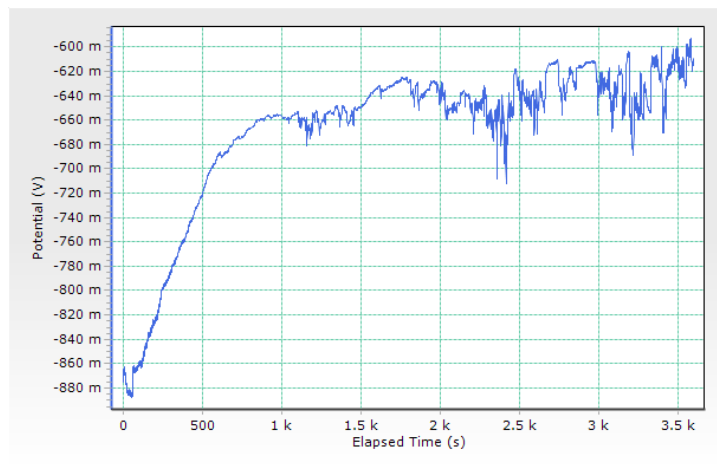


Slika 23. Uređaj VersaSTAT 3 i elektrokemijska ćelija

4.4.1 Određivanje korozijskog potencijala

Korozijski potencijal se naziva potencijalom otvorenog strujnog kruga jer je tijekom mjerenja strujni krug stalno otvoren, tj. na uzorku se ne odvija elektrokemijska reakcija. Korozijski potencijal E_{oc} uzoraka u ispitnom elektrolitu određen je snimanjem $E-t$ dijagrama, odnosno mjerenjem promjene potencijala u vremenu od 3600 s u odnosu na referentnu elektrodu. Konačna izmjerena vrijednost uzeta je kao potencijal otvorenog kruga. Rezultati ispitivanja

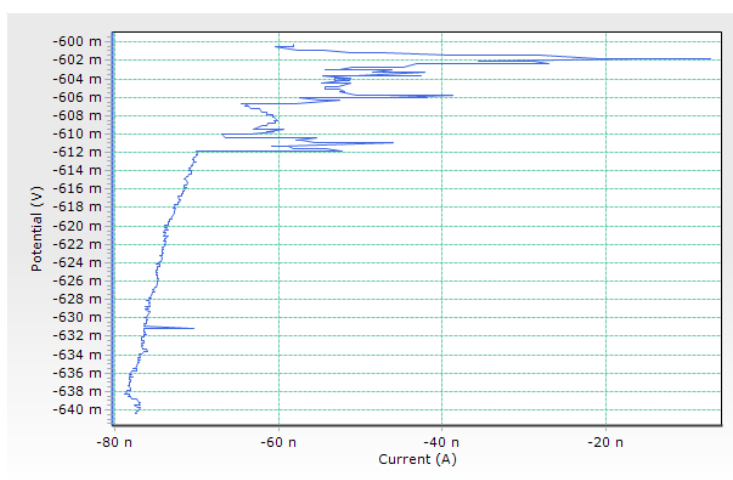
prikazani su u tablici 3, zajedno s rezultatima provedenih ispitivanja istosmjernom strujom - linearnom polarizacijom i potenciodinamičkom anodno – katodnom polarizacijom. Na slici 24 prikazan je dijagram E_{oc} za uzorak koji je 24 sata bio izložen otopini NaCl + CeCl₃.



Slika 24. Dijagram otvorenog strujnog kruga za uzorak koji je 24 sata bio izložen 0,01 M NaCl + 0,003 M CeCl₃

4.4.2 Linearna polarizacija

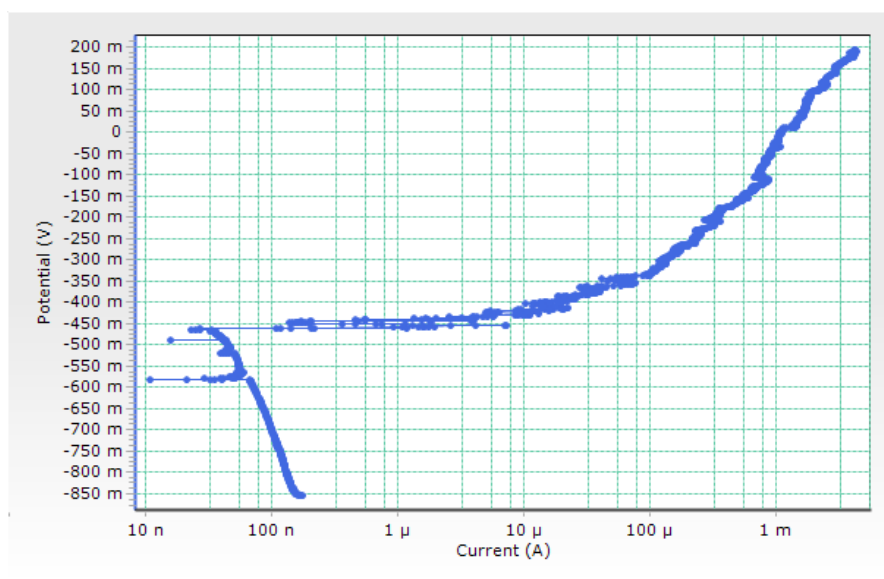
Ispitni uzorci polarizirani su na potencijal ± 20 mV u odnosu na korozijski potencijal te je mjerena struja odziva. Dobivene krivulje linearne polarizacije prikazuju ovisnost struje o primijenjenom potencijalu te je određen polarizacijski otpor R_p ispitnih uzoraka. Slikom 25 prikazan je karakteristični dijagram linearne polarizacije uzorka koji je 24 sata bio izložen otopini NaCl + CeCl₃. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 3.



Slika 25. Dijagram linearne interpolacije za uzorak koji je 24 sata bio izložen 0,01 M NaCl + 0,003 M CeCl₃

4.4.3 Potenciodinamička anodno-katodna polarizacija

Polarizacijom uzoraka s potencijala -250 mV na potencijal +800 mV u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga E_{oc} i mjerenjem struje odziva dobiveni su potenciodinamički anodno – katodni dijagrami koji prikazuju ovisnost struje u logaritamskom mjerilu o primijenjenom potencijalu. Ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje i korozijskog potencijala dobiveni su logaritam gustoće korozijske struje j_{kor} te brzina korozije v_{kor} i potencijal pitinga E_{pit} . Rezultati svih elektrokemijskih ispitivanja (potencijal otvorenog kruga, linearna polarizacija i potenciodinamička polarizacija) s istosmjernom strujom prikazani su u tablici 3. Na slici 26 je prikazan potenciodinamički dijagram anodno – katodne polarizacije za uzorak koji je 24 sata bio izložen otopini 0,01 M NaCl uz prisutnost cerijevog klorida kao inhibitora.



Slika 26. Dijagram anodno-katodne polarizacije uzorka koji je 24 sata bio izložen u otopini 0,01 M NaCl + 0,003 M CeCl₃

Tablica 3. Prikaz rezultata elektrokemijskih korozijskih ispitivanja DC metodama

Vrijeme	E_{oc} [mV]	R_p [k Ω]	v_{kor} [mm/g]
0	-614,026	6,134	0,0137
24h u 0,01 M NaCl	-688,249	653	0,000134
72 u 0,01 M NaCl	-633	855	0,000176
144 u 0,01 M NaCl	-694,69	$7,663 \cdot 10^3$	0,0003532
240 u 0,01 M NaCl	-647,15	27,5	0,001687
24u 0,01M NaCl+ 0,003 M CeCl ₃	-609,425	$1,798 \cdot 10^3$	0,000797
72 u 0,01M NaCl+ 0,003 M CeCl ₃	-608,812	$275,93 \cdot 10^3$	$1,1134 \cdot 10^{-5}$
144 u 0,01M NaCl+ 0,003 M CeCl ₃	-588,263	$6,778 \cdot 10^3$	$2,822 \cdot 10^{-5}$
240 u 0,01M NaCl+ 0,003 M CeCl ₃	-475,487	$3,156 \cdot 10^3$	0,0151

Djelotvornost zaštite se računa pomoću formule:

$$\eta = v_0 - v_{inh} / v_0 \quad (8)$$

gdje je :

v_0 – brzina uzorka koji je bio izložen otopini NaCl

v_{inh} – brzina uzorka koji je bio izložen otopini NaCl+CeCl₃

Rezultati djelotvornosti zaštite su prikazani u tablici broj 4.

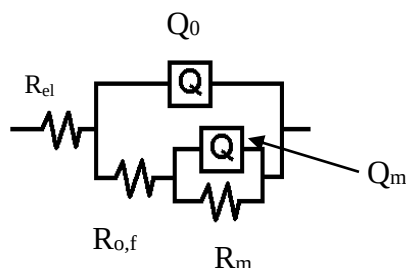
Tablica 4. Izračunata djelotvornost zaštite

	24 h	72 h	144 h	240 h
η , %	Nema inhibirajući efekt (negativna vrijednost)	0,9355	0,9201	Nema inhibirajući efekt (negativna vrijednost)

Kao što je vidljivo iz tablice 3 rezultati otpora polarizacije su uglavnom znatno veći u slučaju kada je u otopini bio cerijev klorid. Budući da se polarizacijski otpor definira kao otpornost materijala prema koroziji, može se zaključiti da cerijev klorid povećava otpor koroziji što se vidi i iz određenih brzina korozije (v_{kor}). Djelotvornost zaštite je negativna u vremenima izlaganja od 24 i 240 sata, što znači nije postignut efekt inhibicije, za razliku od uzoraka tretiranih 72 i 144 sata kod kojih je utvrđena djelotvornost cerija kao inhibitora korozije.

4.4.4 AC ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) provedena je s početne vrijednosti frekvencije 0,01 kHz do konačne vrijednosti od 10 000 kHz. Dobiveni rezultati ispitivanja su analizirani u ZsimpWin programskom paketu pomoću određivanja optimalnog ekvivalentnog modela strujnog kruga te su prikazani Nyquistonovi i Bodeovi dijagrami za svako posebno mjerenje. Shema ekvivalentnog strujnog kruga koji se koristio prikazana je na slici 27.



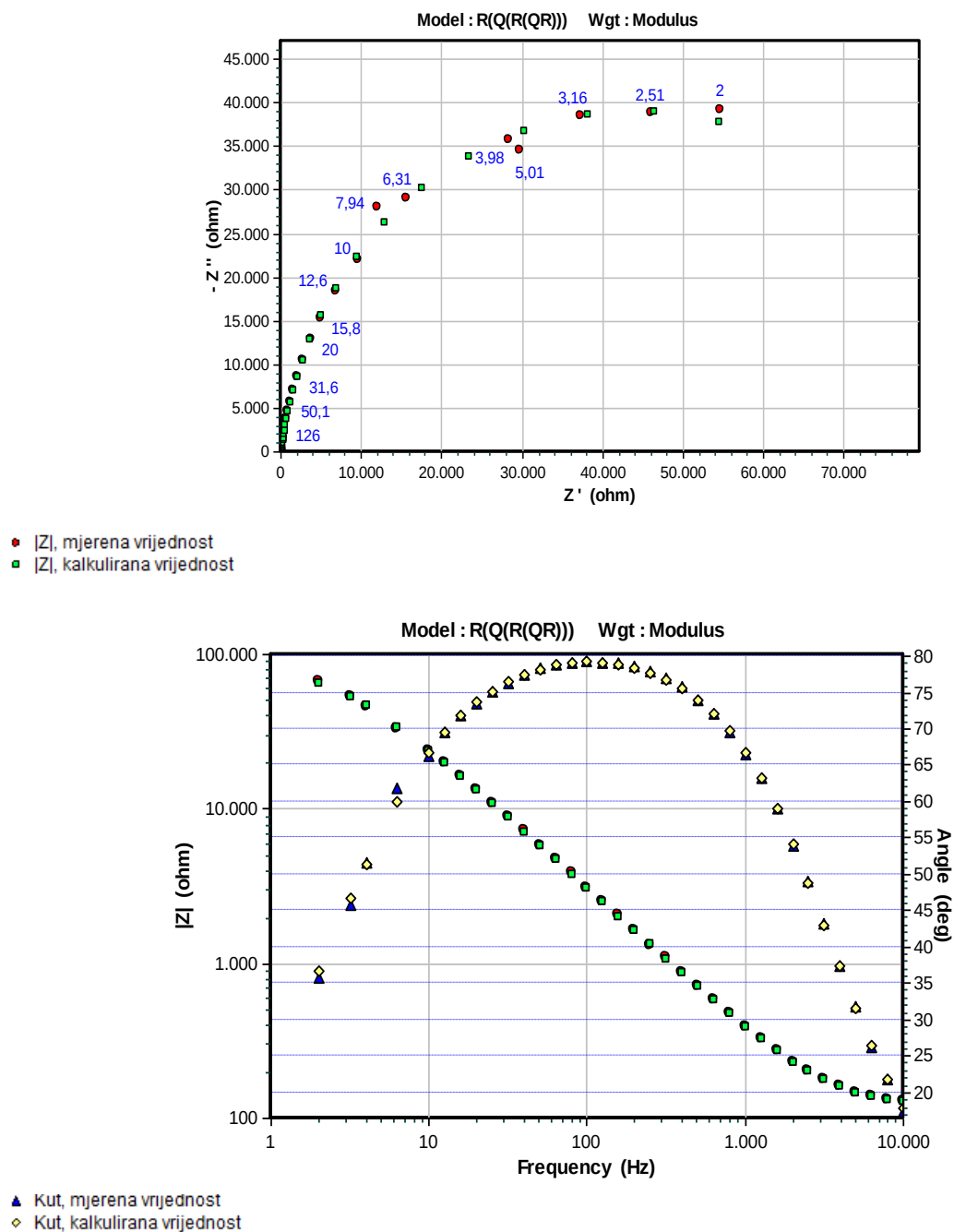
Slika 27. Korišteni model strujnog kruga

Gdje je :

- R_{el} – otpor elektrolita [Ωcm^2]
- $R_{o,f}$ – otpor filma inhibitora/otpor oksidnog sloja [Ω]
- R_m – otpor osnovnog materijala [Ω]
- $Q_{o,f}$ – kapacitet oksidnog sloja/filma inhibitora [F]
- Q_m – kapacitet osnovnog materijala [F]

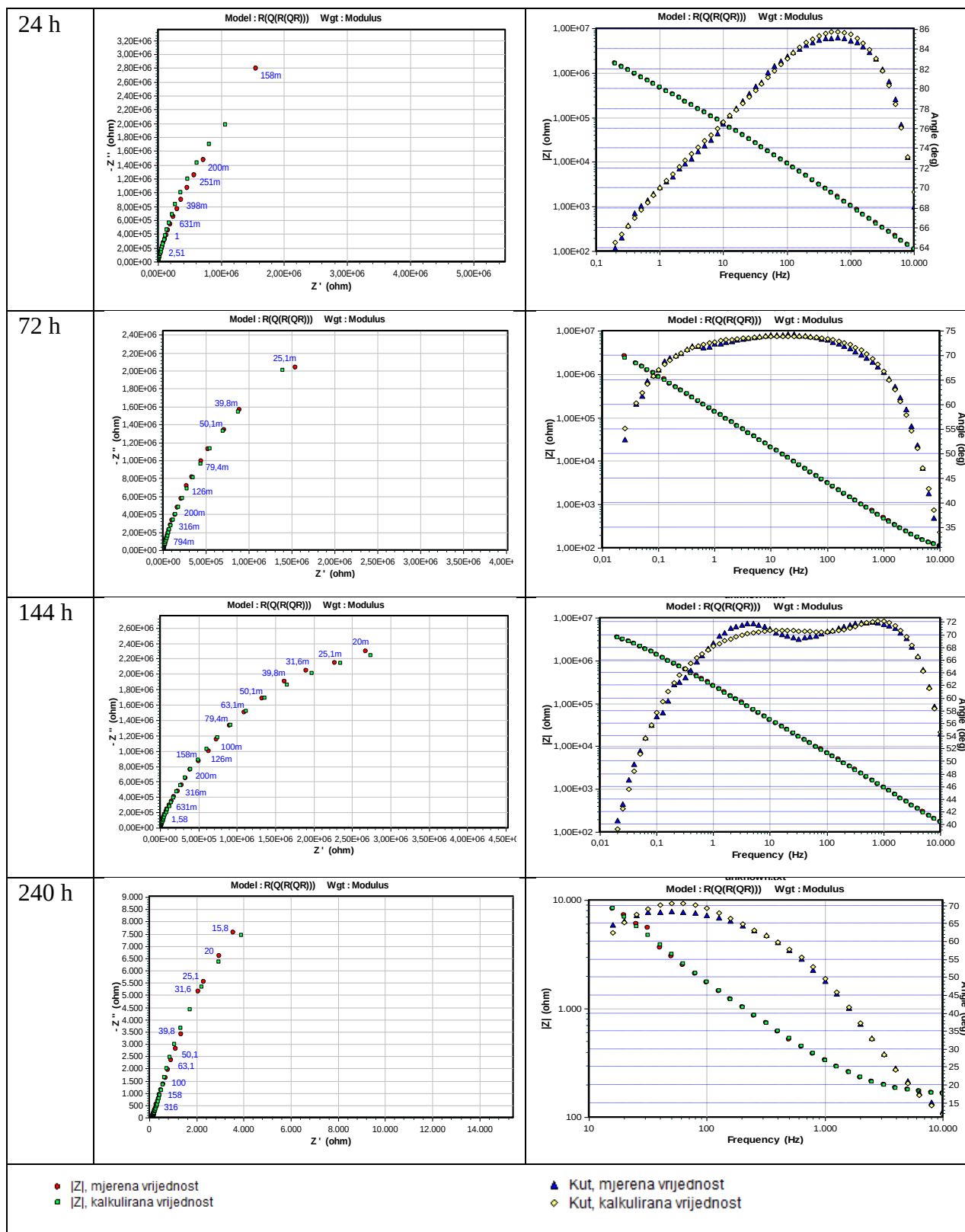
U slučaju kada se radi o uzorcima koji nisu tretirani u otopini s cerijevim kloridom, tada postoji samo otpor oksidnog sloja, dok kod uzoraka koji su bili izloženi otopini s cerijevim kloridom postoji i otpor oksidnog sloja i otpor filma inhibitora koji se zbrajaju.

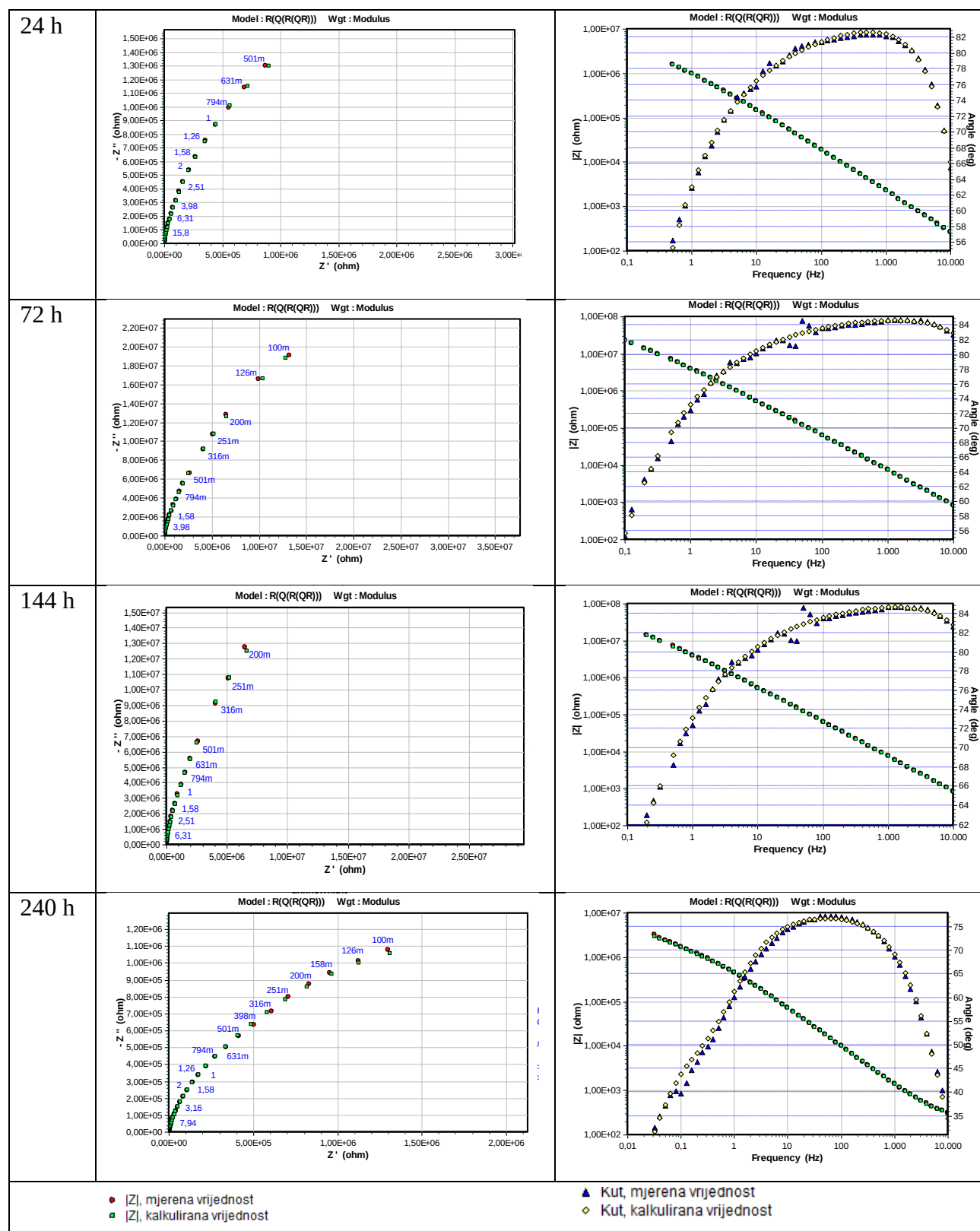
Nyquistonov i Bodeov dijagram za referentni uzorak - netretiranu leguru oznake 2024 T3 su prikazani na slici 28 na kojoj je vidljivo dobro preklapanje izmjerenih vrijednosti i onih izračunatih korištenim ekvivalentnim strujnom krugom. U tablici 5 su prikazani dijagrama za uzorke koji su bili izloženi otopini NaCl, a u tablici 6 za uzorke koji su bili izloženi otopini NaCl + CeCl₃. Kvantitavni rezultati EIS ispitavanja su prikazani u tablici 7.



Slika 28. Nyquistonov (gore) i Bodeov (dolje) dijagram referentnog uzorka netretirane legure oznake 2024 T3.

Tablica 5. Nyquistinov i Bodeov dijagram za uzorke koji su bili izloženi otopini 0,01 M NaCl



Tablica 6. Nyquistinov i Bodeov dijagram za uzorke koji su bili izloženi otopini $\text{NaCl} + \text{CeCl}_3$ 

Tablica 7. Prikaz rezultata dobivenih EIS ispitivanjem

Ispitni uзорak	R_{el} [Ωcm^2]	Q_0 [F]	n	R_o [Ωcm^2]	Q_m [F]	n	R_m [Ωcm^2]
Referentni uзорak	121,6	$4,697 \cdot 10^{-7}$	0,9859	$2,110 \cdot 10^3$	$6,274 \cdot 10^{-7}$	0,7284	$9,335 \cdot 10^4$
24h 0,01 M NaCl	37,04	$1,78 \cdot 10^{-7}$	0,9828	$5,281 \cdot 10^4$	$3,654 \cdot 10^{-7}$	0,6174	$5,056 \cdot 10^7$
72h 0,01 M NaCl	73,64	$1,536 \cdot 10^{-6}$	0,8129	97,12	$5,064 \cdot 10^{-8}$	1	$7,476 \cdot 10^6$
144h 0,01 M NaCl	74,18	$3,704 \cdot 10^{-7}$	0,8896	$1,066 \cdot 10^4$	$5,757 \cdot 10^{-7}$	0,6874	$6,970 \cdot 10^6$
240h 0,01 M NaCl	156,5	$1,448 \cdot 10^{-6}$	0,8964	$3,342 \cdot 10^3$	$2,502 \cdot 10^{-7}$	1	$2,317 \cdot 10^4$
24h 0,01M NaCl+ 0,003 M CeCl ₃	100,8	$7,124 \cdot 10^{-8}$	0,9897	$1,041 \cdot 10^4$	$1,589 \cdot 10^{-7}$	0,6727	$5,9359 \cdot 10^6$
72h 0,01M NaCl+ 0,003 M CeCl ₃	0,01	$2,753 \cdot 10^{-8}$	0,555	3,845	$3,121 \cdot 10^{-8}$	0,9537	$1,038 \cdot 10^8$
144h 0,01M NaCl+ 0,003 M CeCl ₃	39,29	$3,210 \cdot 10^{-8}$	0,9520	$2,404 \cdot 10^5$	$2,717 \cdot 10^{-8}$	0,5425	$1,023 \cdot 10^8$
240h 0,01M NaCl+ 0,003 M CeCl ₃	223,6	$3,710 \cdot 10^{-7}$	0,8692	$1,307 \cdot 10^7$	$7,991 \cdot 10^{-7}$	0,8	$3,268 \cdot 10^6$

n - koeficijet koji opisuje kapacitivno ponašanje. Vrijednosti koeficijenata se kreću između 0 i 1, ukoliko je n manji od 1 radi se o propusnom kondenzatoru

R_{el} – otpor elektrolita

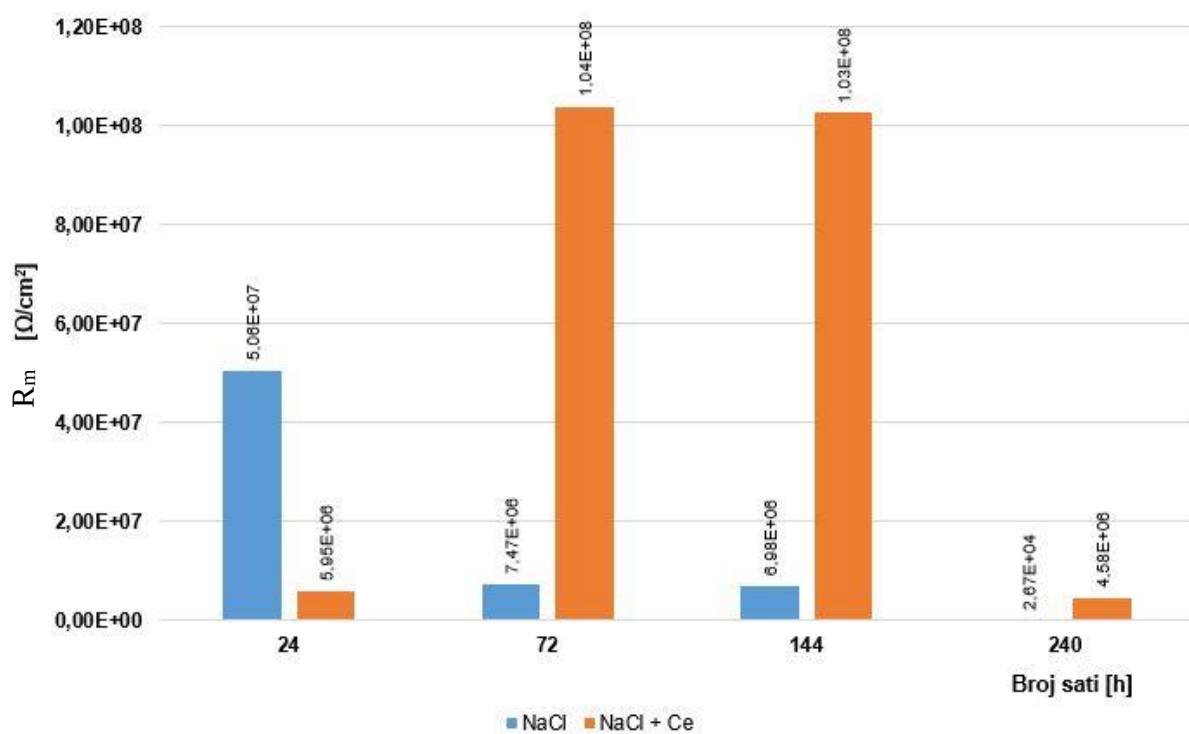
Q_0 – kapacitet oksidnog sloja

$R_{o,f}$ – otpor oksidnog sloja, ukoliko je nanesen inhibitor onda se dodaje i otpor inhibitora

R_m – otpor osnovnog materijala.

Analizirajući dobivene rezultate provedenog EIS ispitivanja može se zaključiti, uzimajući u obzir vrijednosti otpora materijala (R_m) da je kod ispitivanih uzoraka koji su bili tretirani uranjanjem u otopinu natrijevog klorida kojoj je dodan cerijev klorid, otpornost materijala znatno povećana u odnosu na uzorke tretirane samo u NaCl kao i u odnosu na referentni uzorak.

Navedeno je dodatno ilustrirano dijagramom prikazanim na slici 29 iz koje se zorno vidi da inhibicija nije započela prvih 24 sata što je potvrđeno prethodno izračunatim koeficijentom učinkovitosti.



Slika 29. Usporedba otpora uzoraka koji su bili izloženi otopini NaCl-a i uzoraka koji su bili izloženi otopini NaCl+CeCl₃

Kako bi se odredila učinkovitost cerijevog klorida kao inhibitora korozije prvo je potrebno odrediti ukupni otpor, tj. zbroj pojedinih otpora prikazanih ranije u tablici 6 za svaki pojedini uzorak. Vrijednosti otpora pomažu odrediti djelotvornost zaštite η [33] :

$$\eta [\%] = (1 - R_0 / R_{inh}) \times 100 \quad (9),$$

gdje je:

R_0 - ukupni otpor za uzorke koji su bili izloženi 0,01 M NaCl

R_{inh} – ukupni otpor za uzorke koji su bili izloženi 0,01 M NaCl + 0,003 M CeCl₃

θ – prekrivenost površine i iznosi $\eta/100$.

Izračunati koeficijenti su prikazani tablici broj 8.

Tablica 8. Vrijednosti djelotvornosti zaštite i prekrivenosti površine

Vrijeme izloženosti [h]	η [%]	θ
24	Ne djeluje inhibirajuće	
72	92,803	0,92803
144	93,192	0,93192
240	99,83	0,9983

Analizirajući dobivene vrijednosti djelotvornosti zaštite može se zaključiti da u vremenskom razdoblju od 24 sata cerijev klorid se nije nataložio zato što je učinak inhibitora negativan. Za preostala vremenska razdoblja se vidi rast djelotvornosti koji ima maksimum u vremenskom razdoblju od 240 sati, što znači da što je uzorak dulje izložen cerijevom kloridu, to cerijev klorid ima veći efekt u postizanju inhibirajućeg djelovanja, a samim tim i učinkovitosti i zaštitne sposobnosti.

4.5 Stereomikroskopska ispitivanja površine

Nakon svih provedenih elektrokemijskih ispitivanja na uzorcima je provedeno stereomikroskopsko ispitivanje. Korišten je stereomikroskop Leica MZ6, slika 30. Rezultati provedenog ispitivanja prikazani u tablicama od 9 do 11. Analizom stereomikroskopskih snimki vidljiva je značajna razlika u intenzitetu nastalih korozijskih oštećenja između uzoraka koji su bili izloženi samo otopini NaCl i uzoraka koji su uz NaCl bili izloženi i cerijevom kloridu. Oštećenja su kod svih uzoraka tretiranih u otopini s cerijevim kloridom bila bitno manjeg intenziteta. Također, vidljivo je i da su oštećenja nastala na referentnom uzorku osnovnog materijala bitno veća nego kod uzoraka tretiranih s cerijevim kloridom.

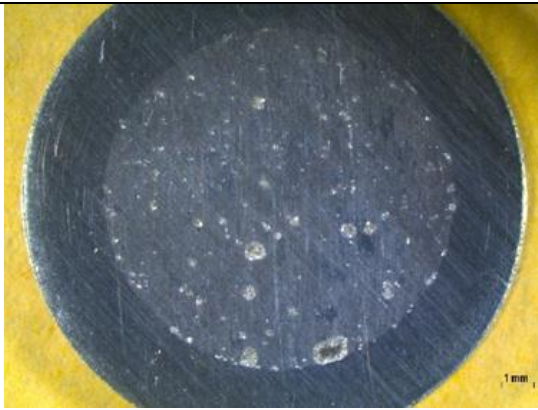
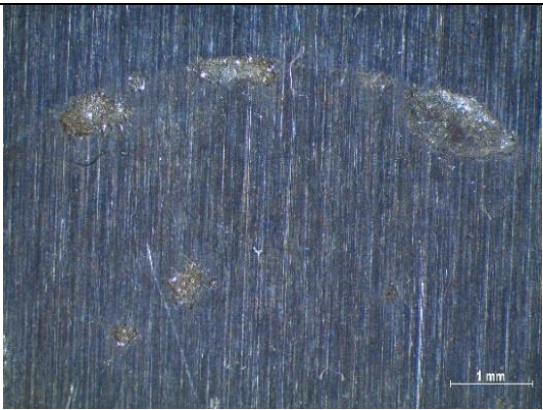


Slika 30. Stereomikroskop Leica MZ6

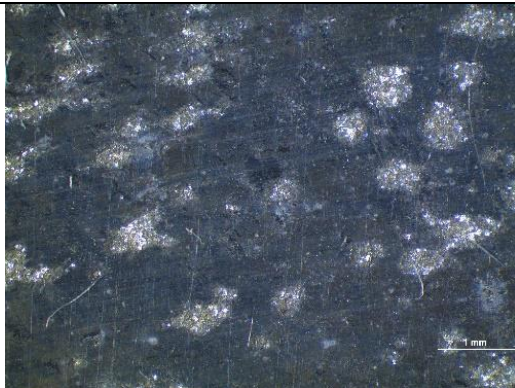
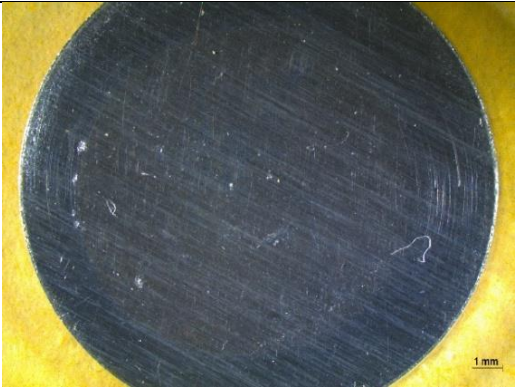
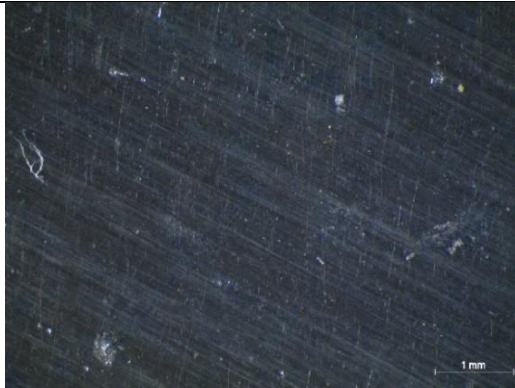
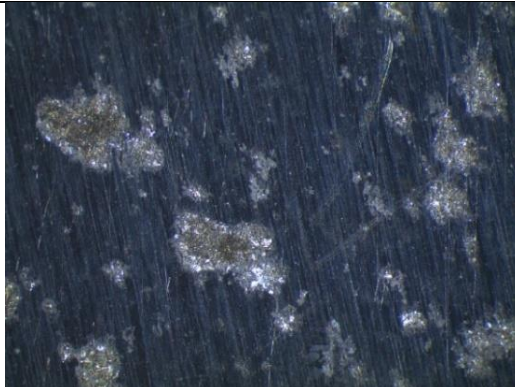
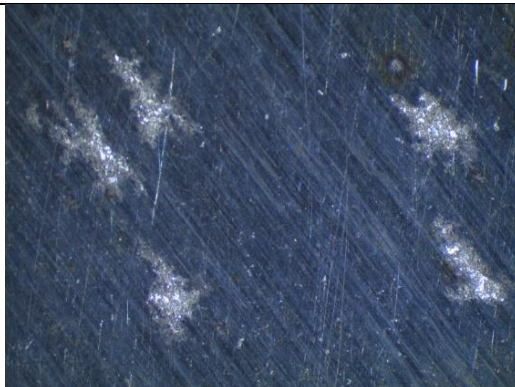
Tablica 9. Oštećenje referentnog uzorka

Referentni uzorak		
----------------------	---	--

Tablica 10. Oštećenja uzoraka koji su 24 i 72 sata bili izloženi otopinama

24 h 0,01 M NaCl		
24 h 0,01 M NaCl + 0,03 M CeCl ₃		
72 h 0,01 M NaCl		
72 h 0,01 M NaCl + 0,03 M CeCl ₃		

Tablica 11. Oštećenje uzoraka koji su 144 i 240 sati bili izloženi otopinama

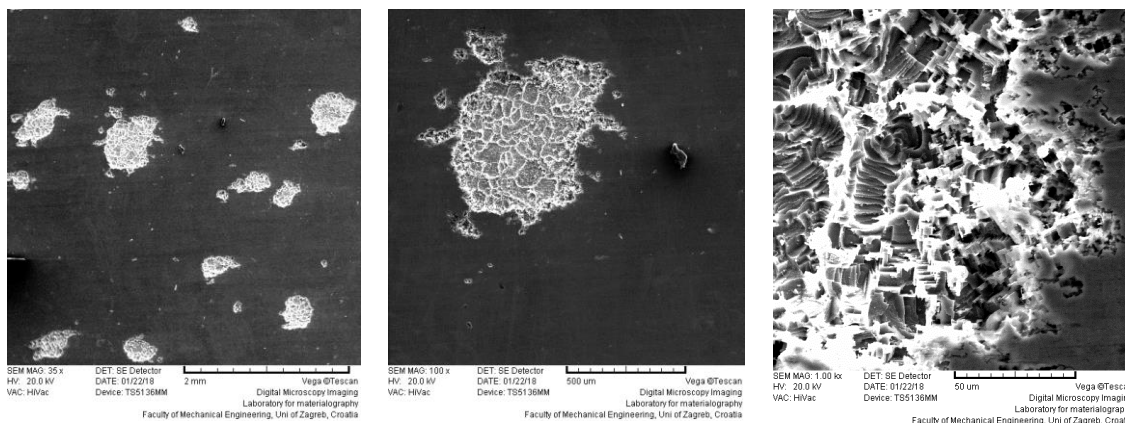
144 h 0,01 M NaCl		
144 h 0,01 M NaCl + 0,03 M CeCl ₃		
240 h 0,01 M NaCl		
240 h 0,01 M NaCl + 0,03 M CeCl ₃		

4.6 Ispitivanje skenirajućim elektronskim mikroskopom uz EDS analizu

Ispitivanje skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i EDS analiza kemijskog sastava provedena je u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje na elektronskom mikroskopu Tescan uz korištenje EDS analizatora Oxford Instruments (slika 31). Rezultati ispitivanja prikazani su slikom 32 i tablicama 12 i 13. Analizirajući rezultate SEM i EDS ispitivanja provedenih u karakterističnim lokalitetima površine ispitnih uzoraka može se zaključiti da cerijev klorid, čije taloženje je detektirano EDS analizom, značajno smanjuje intenzitet nastanka korozijskih oštećenja. Iz provedenog ispitivanja proizlazi da je taloženje cerija na površinu ispitnih uzoraka najintenzivnije prilikom izlaganja u vremenu od 144 sata.

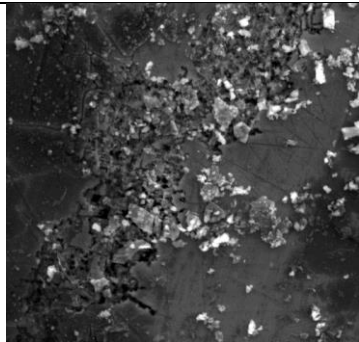
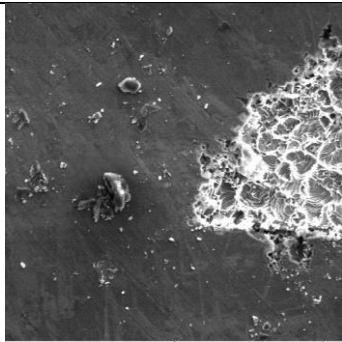
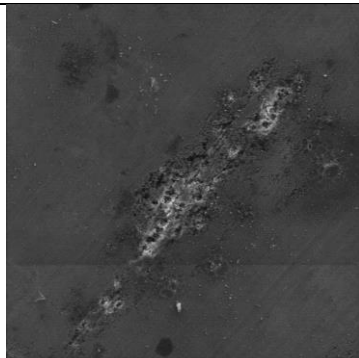
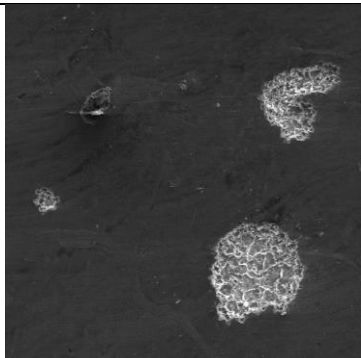
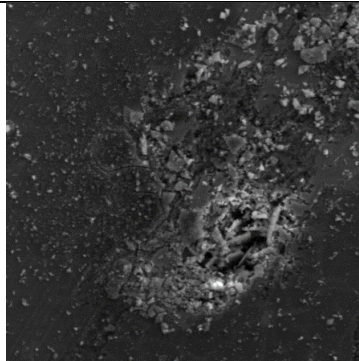
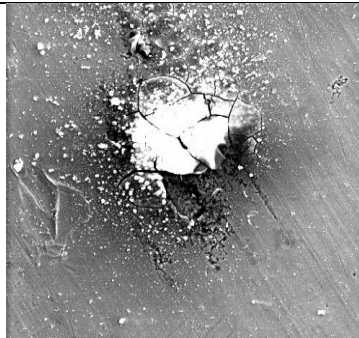
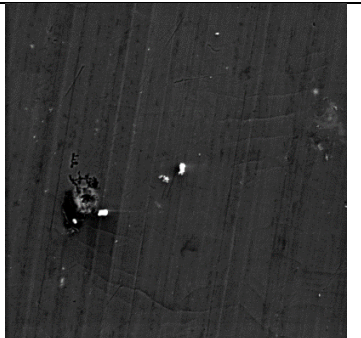


Slika 31 Skenirajući elektronski mikroskop Tescan i EDS analizator

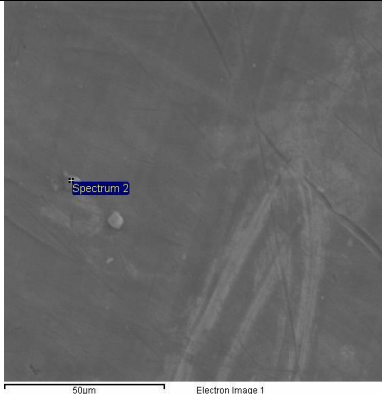
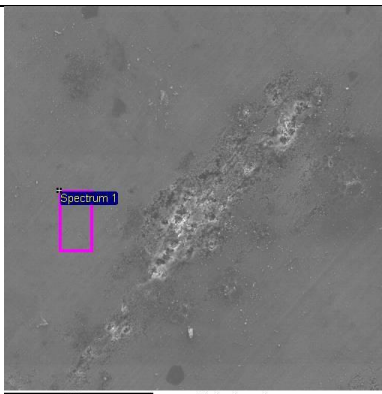
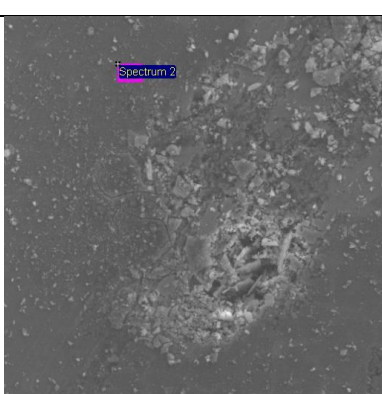
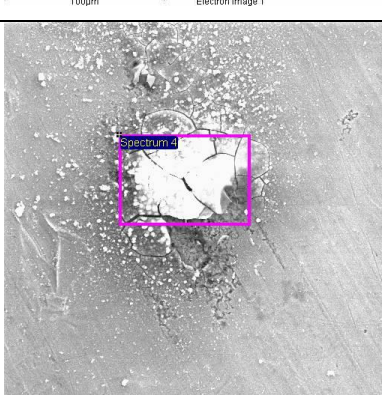


Slika 32. Prikaz oštećene površine na referentnom uzorku uz različita povećanja

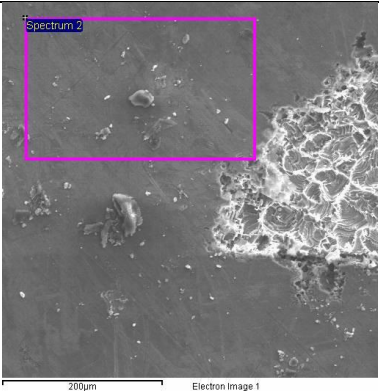
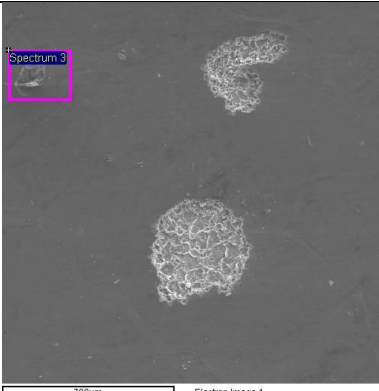
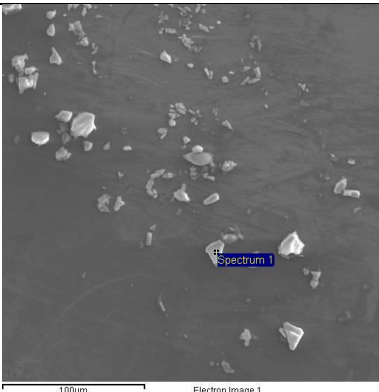
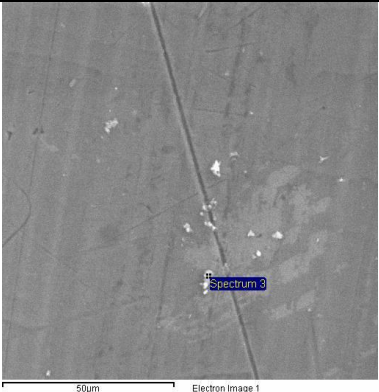
Tablica 12. SEM snimke površina ispitnih uzoraka

	0,01 M NaCl	0,01 M NaCl + 0,003 M CeCl ₃
24 h	 SEM MAG: 1.28 kx HV: 20.0 kV VAC: HVVac DET: SE Detector DATE: 12/18/17 Device: TS5136MM 50 µm Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia	 SEM MAG: 531 x HV: 20.0 kV VAC: HVVac DET: SE Detector DATE: 12/18/17 Device: TS5136MM 200 µm Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia
72 h	 SEM MAG: 200 x HV: 20.0 kV VAC: HVVac DET: SE Detector DATE: 12/18/17 Device: TS5136MM 200 µm Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia	 SEM MAG: 100 x HV: 20.0 kV VAC: HVVac DET: SE Detector DATE: 12/18/17 Device: TS5136MM 500 µm Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia
144 h	 SEM MAG: 554 x HV: 20.0 kV VAC: HVVac DET: SE Detector DATE: 12/20/17 Device: TS5136MM 100 µm Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia	 SEM MAG: 200 x HV: 20.0 kV VAC: HVVac DET: SE Detector DATE: 12/20/17 Device: TS5136MM 200 µm Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia
240 h	 SEM MAG: 500 x HV: 20.0 kV VAC: HVVac DET: SE Detector DATE: 01/11/18 Device: TS5136MM 100 µm Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia	 SEM MAG: 500 x HV: 20.0 kV VAC: HVVac DET: SE Detector DATE: 01/11/18 Device: TS5136MM 100 µm Vega@Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia

Tablica 13. Prikaz površine i rezultati EDS analize za uzorke izložene 0,01 M NaCl

24 h		<table> <tr> <th>Element</th><th>Maseni%</th><th>Atomski%</th></tr> <tr> <td>C K</td><td>65.10</td><td>78.62</td></tr> <tr> <td>O K</td><td>7.21</td><td>6.54</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>26.89</td><td>14.46</td></tr> <tr> <td>Si K</td><td>0.52</td><td>0.27</td></tr> <tr> <td>Cl K</td><td>0.28</td><td>0.11</td></tr> </table>	Element	Maseni%	Atomski%	C K	65.10	78.62	O K	7.21	6.54	Al K	26.89	14.46	Si K	0.52	0.27	Cl K	0.28	0.11			
Element	Maseni%	Atomski%																					
C K	65.10	78.62																					
O K	7.21	6.54																					
Al K	26.89	14.46																					
Si K	0.52	0.27																					
Cl K	0.28	0.11																					
72 h		<table> <tr> <th>Element</th><th>Maseni i%</th><th>Atomski%</th></tr> <tr> <td>O K</td><td>9.43</td><td>14.97</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>90.13</td><td>84.86</td></tr> <tr> <td>Cu K</td><td>0.44</td><td>0.18</td></tr> </table>	Element	Maseni i%	Atomski%	O K	9.43	14.97	Al K	90.13	84.86	Cu K	0.44	0.18									
Element	Maseni i%	Atomski%																					
O K	9.43	14.97																					
Al K	90.13	84.86																					
Cu K	0.44	0.18																					
144 h		<table> <tr> <th>Element</th><th>Maseni %</th><th>Atomski %</th></tr> <tr> <td>O K</td><td>25.99</td><td>37.20</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>74.01</td><td>62.80</td></tr> </table>	Element	Maseni %	Atomski %	O K	25.99	37.20	Al K	74.01	62.80												
Element	Maseni %	Atomski %																					
O K	25.99	37.20																					
Al K	74.01	62.80																					
240 h		<table> <tr> <th>Element</th><th>Maseni %</th><th>Atomski%</th></tr> <tr> <td>C K</td><td>10.73</td><td>15.98</td></tr> <tr> <td>O K</td><td>54.87</td><td>61.31</td></tr> <tr> <td>Na K</td><td>0.16</td><td>0.13</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>33.43</td><td>22.15</td></tr> <tr> <td>S K</td><td>0.60</td><td>0.34</td></tr> <tr> <td>Cl K</td><td>0.20</td><td>0.10</td></tr> </table>	Element	Maseni %	Atomski%	C K	10.73	15.98	O K	54.87	61.31	Na K	0.16	0.13	Al K	33.43	22.15	S K	0.60	0.34	Cl K	0.20	0.10
Element	Maseni %	Atomski%																					
C K	10.73	15.98																					
O K	54.87	61.31																					
Na K	0.16	0.13																					
Al K	33.43	22.15																					
S K	0.60	0.34																					
Cl K	0.20	0.10																					

Tablica 14. Prikaz površine i rezultati EDS analize za uzorke izložene 0,01 M NaCl + 0,003 M CeCl₃

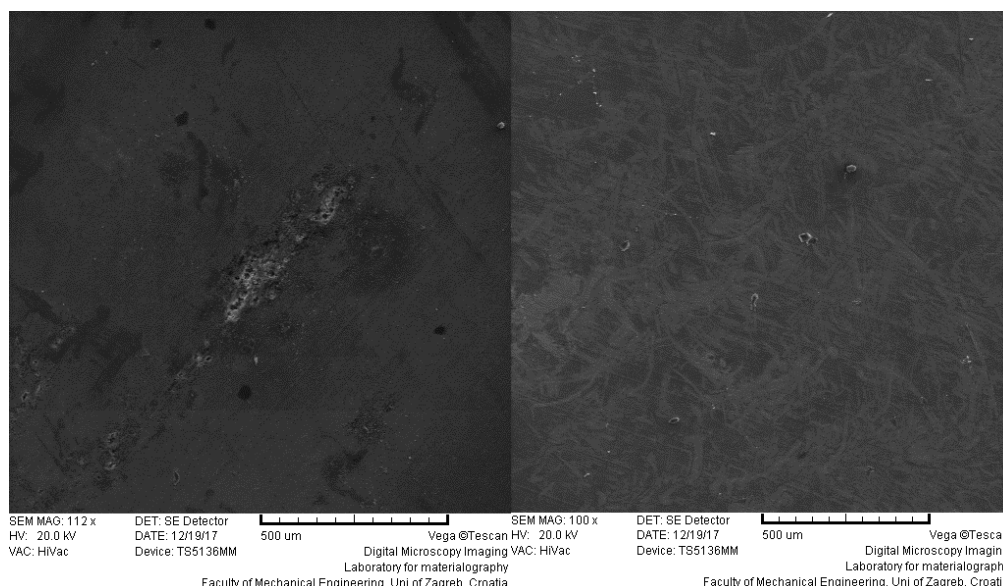
24 h		<table> <tr> <th>Element</th><th>Maseni %</th><th>Atomski%</th></tr> <tr> <td>O K</td><td>3.91</td><td>6.42</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>96.09</td><td>93.58</td></tr> </table>	Element	Maseni %	Atomski%	O K	3.91	6.42	Al K	96.09	93.58									
Element	Maseni %	Atomski%																		
O K	3.91	6.42																		
Al K	96.09	93.58																		
72 h		<table> <tr> <th>Element</th><th>Maseni %</th><th>Atomski%</th></tr> <tr> <td>O K</td><td>3.70</td><td>6.09</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>96.30</td><td>93.91</td></tr> </table>	Element	Maseni %	Atomski%	O K	3.70	6.09	Al K	96.30	93.91									
Element	Maseni %	Atomski%																		
O K	3.70	6.09																		
Al K	96.30	93.91																		
144 h		<table> <tr> <th>Element</th><th>Maseni%</th><th>Atomski%</th></tr> <tr> <td>O K</td><td>40.00</td><td>84.19</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>1.38</td><td>1.72</td></tr> <tr> <td>Ce L</td><td>58.62</td><td>14.09</td></tr> </table>	Element	Maseni%	Atomski%	O K	40.00	84.19	Al K	1.38	1.72	Ce L	58.62	14.09						
Element	Maseni%	Atomski%																		
O K	40.00	84.19																		
Al K	1.38	1.72																		
Ce L	58.62	14.09																		
240 h		<table> <tr> <th>Element</th><th>Maseni%</th><th>Atomski%</th></tr> <tr> <td>C K</td><td>43.98</td><td>60.69</td></tr> <tr> <td>O K</td><td>12.30</td><td>12.74</td></tr> <tr> <td>Al K</td><td>42.97</td><td>26.39</td></tr> <tr> <td>Cl K</td><td>0.23</td><td>0.11</td></tr> <tr> <td>Ce L</td><td>0.52</td><td>0.06</td></tr> </table>	Element	Maseni%	Atomski%	C K	43.98	60.69	O K	12.30	12.74	Al K	42.97	26.39	Cl K	0.23	0.11	Ce L	0.52	0.06
Element	Maseni%	Atomski%																		
C K	43.98	60.69																		
O K	12.30	12.74																		
Al K	42.97	26.39																		
Cl K	0.23	0.11																		
Ce L	0.52	0.06																		

4.7 Komparativna analiza rezultata svih provedenih ispitivanja

Analizirajući dobivene rezultate provedenih elektrokemijskih ispitivanja DC i AC metodama, kao i rezultate stereomikroskopskih te SEM i EDS ispitivanja može se zaključiti da je cerijev klorid učinkovit kao inhibitor jer:

- polarizacijski otpor (R_p) kao i dobivene vrijednosti brzina korozije (v_{kor}) kod uzoraka koji su bili izloženi djelovanju $CeCl_3$ pokazuju trend povećanja otpora i smanjenja brzine korozije, što potvrđuju i utvrđene vrijednosti djelotvornosti zaštite
- navedeni trend povećanja otpora djelovanju korozijskih procesa vidljiv je i iz dobivenih vrijednosti otpora materijala (R_m) dobivenih elektrokemijskom impendancijskom spektroskopijom, te dobivene vrijednosti djelotvornosti zaštite
- stereomikroskopske snimke ispitnih površina pokazuju isti trend pozitivnog utjecaja cerijevog klorida na smanjenje intenziteta korozije, što je dodatno potvrđeno provedenim SEM ispitivanjima uz EDS analizu kojom je utvrđeno taloženje Ce na površinu.

Na slici 33 dodatno je prikazana usporedba površine uzoraka koji su 72 sata bili izloženi otopini NaCl bez i sa $CeCl_3$ na kojoj se vidi značajno manji intenzitet korozije kod uzorka tretiranog s cerijevim kloridom.



Slika 33. Prikaz stanja površine uzorka koji je 72 sata bio izložen otopini NaCl (lijevo) i uzorka koji je bio izložen 72 sata NaCl + $CeCl_3$ (desno).

5 ZAKLJUČAK

Zbog svoje visoke čvrstoće aluminijske legure su važan konstrukcijski materijal u zrakoplovstvu. Aluminij zbog oksidnog sloja ima veliku otpornost na koroziju, ali ukoliko mu se želi povećati čvrstoća, potrebno ga je legirati što može rezultirati smanjenjem korozijske otpornosti. Jedna od često korištenih aluminijskih legura u zrakoplovstvu je legura oznake 2024 T3, koju se do sada uglavnom dodatno štitilo od korozije korištenjem kroma pri anodnoj oksidaciji (eloksiranju) kao i spojeva kroma koji djeluju kao inhibitori korozije. S obzirom na njegovu štetnost za okoliš i ljudsko zdravlje, razvijaju se nove metode zaštite.

Veliki potencijal kao inhibitori korozije pokazuju rijetki zemljani elementi, tzv. lantanoidi, a među njima se ističe cerij sa svojom velikom raspostranjenošću i niskom toksičnošću. Kako bi se istražila njegova učinkovitost provedena su na uzorcima od aluminijske legure oznake 2024 T3 elektrokemijska korozijska ispitivanja DC i AC metodama. Za ispitne uzorke koji su bili tretirani u otopini NaCl i za uzorke koji su bili izloženi istoj otopini uz dodatak CeCl_3 u različitim vremenima obrade (24h, 72h, 144h i 240h) metodama linearne polarizacije, potenciodinamičke anodno-katodne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) utvrđeno je povećanje polarizacijskog otpora, kao i smanjenje brzina korozije kod uzoraka koji su bili izloženi otopini s cerijevim kloridom te je kod tih uzoraka utvrđeno povećanje otpora materijala te je određena djelotvornost zaštite cerija kao inhibitora korozije. To je potvrđeno stereomikroskopskim ispitivanjima i SEM i EDS analizom. Dobiveni rezultati ispitivanja pokazuju da uzorci tretirani u otopini s cerijem imaju veću korozijsku otpornost.

LITERATURA

- [1] Petrović C. Z., Catastrophies caused by corrosion, Vojnotehnički glasnik, 2016.
- [2] Esih I., Dugi Z., Tehnologija zaštite od korozije, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [3] <https://www.aopa.org/go-fly/aircraft-and-ownership/maintenance-and-inspections/aircraft-corrosion>, preuzeto 18.2
- [4] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=2044>, preuzeto 13.2
- [5] Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Zagreb, FSB, 2011.
- [6] Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [7] Ćorić D., Filetin T., Materijali u zrakoplovstvu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [8] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/aluminum/mcs-2017-alumi.pdf>, preuzeto 13.2
- [9] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Aluminijm>, preuzeto 13.2
- [10] Robert R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill, New York, 1999
- [11] Vargel C., Corrosion of aluminium, Oxford, Elsevier,
- [12] Venkata Rao, Madhusudhan Reddy, Srinivasa Rao, Influence of tool pin profile on microstructure and corrosion behaviour of AA2219 Al-Cu alloy Friction Stir Weld Nuggets, Defence Technology, 2015.
- [13] https://www.sfsb.hr/kth/zavar/tii/al_lg.pdf, preuzeto 14.2
- [14] <http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&LN=DE&site=ktn&NM=187>, preuzeto 14.2
- [15] P. Rodič and I. Milošev, Corrosion inhibition of Pure Aluminium and Alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by Cerium(III) and cerium(IV) Salts, Jožef Stefan Institut, Ljubljana, Slovenia
- [16] Schem, M., Schmidt T., Caparrotti H., Wittmar M., Veith M., Corrosion inhibiting cerium compounds for chromium-free corrosion protective coating on AA 2024

- [17] Stojanović I., Juraga I., Alar V., Šimunović V., *Korozija i zaštita premazima*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
- [18] Esih I., *Osnove površinske zaštite*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [19] Stojanović I., Alar V., I. Juraga, *Korozija i zaštita premazima*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [20] <http://www.ferometal.hr/eloksiranje>, preuzeto 16.2
- [21] <https://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8E.pdf>, preuzeto 16.2
- [22] Crawford R. B., *Effect of anodising on the fatigue properties of aluminium alloy*, Defence science and technology organization, Victoria, Australia
- [23] <https://artes.esa.int/news/announcement-invitation-tender-equipments-alphabus-phase-cd-alphabus-structural-aluminium>, preizeto 16.2
- [24] Bethencourt M., Botana F.J., Calvino J.J., Marcos M., Rodríguez-Chacón M.A., *Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys*
- [25] Petitjean, J., Decroly A., *Study of the deposition of cerium oxide by conversion on aluminium alloys*
- [26] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=11280>, preuzeto 17.2
- [27] <https://www.periodni.com/hr/ce.html>, preuzeto 17.2
- [28] <http://www.vanderkrogt.net/elements/element.php?sym=Ce>, preuzeto 17.2
- [29] <https://www.gamry.com/application-notes/corrosion-coatings/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/>, preuzeto 17.2
- [30] Jukić, A., *Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.
- [31] <http://people.clarkson.edu/~isuni/pubs/TrAC-27-604.pdf>, preuzeto 17.2
- [32] <http://coatings.mst.edu/newsletter%20v10/newsletter%20v10i6/>, preuzeto 17.2
- [33] Machkova M., Matter, E. A., Kozhukarov, S., Kozhukarov V., *Effect of the anionic part of various Ce(III) salts on the corrosion inhibition efficiency of AA2024 aluminium alloy*, University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria