Inhibicija korozije 5052 aluminijske legure pomoću askorbinske kiseline

Oreb, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:700050

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

INHIBICIJA KOROZIJE 5052 ALUMINIJSKE LEGURE POMOĆU ASKORBINSKE KISELINE

DIPLOMSKI RAD

Katarina Oreb
Matični broj:176
Split, ožujak, 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

INHIBICIJA KOROZIJE 5052 ALUMINIJSKE LEGURE POMOĆU ASKORBINSKE KISELINE

DIPLOMSKI RAD

Katarina Oreb
Matični broj: 176
Split, ožujak, 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

CORROSION INHIBITION OF 5052 ALUMINIUM ALLOY BY ASCORBIC ACID

DIPLOMA THESIS

Katarina Oreb
Parent number: 176
Split, March, 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Diplomski studij Kemijska Tehnologija

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na XIX. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 23. studenog 2018. godine
Mentor: prof. dr. sc. Senka Gudić
Pomoć pri izradi:

INHIBICIJA KOROZIJE 5052 ALUMINIJSKE LEGURE POMOĆU ASKORBINSKE KISELINE

Karatina Oreb, 176

Sažetak:
Primjenom polarizacijskih metoda i elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitana je mogućnost inhibicije korozije 5052 aluminijske legure (AlMgCr) pomoću askorbinske kiseline (u granicama od 1×10^{-6} do 1×10^{-2} M) u 0.5 M NaCl otopini pri 20 ^{o}C. Određeni su korozijski potencijali, korozijska struja, polarizacijski otpor, otpor prijenosu naboja, kapacitet površinskog sloja i difuzija kroz površinski sloj. Izračunata je pokrivenost površine molekulama inhibitora te djelotvornost inhibicije korozije.
Dobiveni rezultati su pokazali da askorbinska kiselina učinkovito usporava koroziju AlMgCr legure u kloridnoj otopini uz djelotvornost od ≈ 92 %. Nadalje, ustanovljeno je da askorbinska kiselina pripada miješanom tipu inhibitora s pojačanim utjecajem na anodnu reakciju. Mehanizam adsorpcije ispitivanog inhibitora opisan je Frundlichovom adsorpcijskom izotermom. Dobivena vrijednost za standardnu slobodnu energiju adsorpcije u iznosu ≈ -10 kJ mol^{-1} ukazuje na fizikalnu adsorpciju askorbinske kiseline na površinu AlMgCr legure u NaCl otopini.

Ključne riječi: aluminij**,** legura 5052, korozija, inhibitori korozije, askorbinska kiselina, elektrokemijske metode

Rad sadrži: 58 stranica, 28 slika, 10 tablica i 32 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	član
3. prof. dr. sc. Senka Gudić	član-mentor

Datum obrane:
Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35

BASIC DOCUMENT CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Graduated Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subejct was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. XIX., November 23, 2018.
Mentor: Ph.D. Senka Gudić, Full Professor
Technical assistance:

CORROSION INHIBITION OF 5052 ALUMINIUM ALLOY BY ASCORBIC ACID

Katarina Oreb, 176

Abstract:
The corrosion inhibition performance of the ascorbic acid (in range from 1×10^{-6} to 1×10^{-2} M) on 5052 aluminium alloy (AlMgCr) corrosion in neutral 0.5 M solution at 20 ^{o}C was investigated using potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy measurements. Corrosion potential, corrosion current, polarization resistance, charge transfer resistance, capacity of surface layer, and diffusion through the surface layer were determined. The surface coverage of the inhibitor molecules and inhibition efficiency were calculated.
The obtained results show that ascorbic acid effectively inhibited the corrosion reaction of AlMgCr alloy in the chloride solution with an inhibition efficiency of up to ≈ 92 %. Furthermore, ascorbic acid was found to function essentially as a mixed type with a higher influence on anodic reaction. The adsorption behaviour of investigated inhibitor can be described by the Frundlich adsorption isotherm. The adsorption free energy closes to -10 kJ mol^{-1} indicates physical adsorption of the ascorbic acid on AlMgCr aluminium alloy surface in NaCl solution.

Keywords: aluminium**,** 5052 alloy, corrosion, corrosion inhibitors, ascorbic acid, electrochemical metods

Thesis contains: 58 pages, 28 pictures, 10 tables and 32 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor	chair person
2. Ph. D. Sandra Svilovič, Associate Professor	member
3. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor	supervisor

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

Diplomski rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Senke Gudić u razdoblju od studenog do prosinca 2018. godine.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Senki Gudić na pomoći i savjetima prilikom izrade rada i svim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju i zaštitu materijala. Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

ZADATAK

1. Promatrati promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga AlMgCr legure u 0.5 M NaCl otopini, bez i u prisustvu askorbinske kiseline u različitim koncentracijama (1×10^{-6}, 1×10^{-5}, 1×10^{-4}, 1×10^{-3} i 1×10^{-2} M) kroz vremenski period od jednog sata.
2. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitati korozijsko ponašanje AlMgCr legure u 0.5 M NaCl otopini, bez i u prisustvu askorbinske kiseline različitih koncentracija (u granicama od 1×10^{-6} do 10^{-2} M). Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga (OCP). Polarizacijske krivulje snimiti u području potencijala od ± 250 mV vs. OCP uz brzinu promjene potencijala od 0.5 mV s^{-1}. Odrediti korozijski potencijal (E_{kor}) i gustoću korozije struje (i_{kor}) te izračunati pokrivenost površine (θ) i djelotvornost inhibicije korozije (η).
3. Metodom linearne polarizacije odrediti polarizacijski otpor (R_p) AlMgCr legure u 0.5 M NaCl otopini te u NaCl otopini u koju je dodana askorbinska kiselina u različitim iznosima (u granicama od 1×10^{-6} do 10^{-2} M). Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na OCP-u. *i-E* ovisnosti snimiti u području potencijala od ± 20 mV vs. OCP uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mV s^{-1}. Izračunati pokrivenost površine (θ) i djelotvornost inhibicije korozije (η).
4. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitati utjecaj dodatka askorbinske kiseline (u granicama od 1×10^{-6} do 10^{-2} M) na korozijsko ponašanje AlMgCr legure u 0.5 M otopini NaCl. Impedancijske spektre snimiti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na OCP-u u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Električna svojstva granice faza AlMgCr/otopina elektrolita prikazati ekvivalentnim krugom te odrediti numeričke vrijednosti za pojedine elemente u krugu: otpor prijenosu naboja, kapacitet površinskog sloja te koeficijent difuzije kroz površinski sloj. Na temelju eksperimentalnih rezultata izračunati pokrivenost površine (θ) i djelotvornost inhibicije korozije (η).
5. Odabrati najpovoljniji model adsorpcijske izoterme, odrediti vrijednost standardne slobodne energije adsorpcije (ΔG^{o}_{ads}) te procijeniti mehanizam adsorpcije askorbinske kiseline na površini AlMgCr legure u 0.5 M NaCl otopini.

SAŽETAK

Primjenom polarizacijskih metoda i elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitana je mogućnost inhibicije korozije 5052 aluminijske legure (AlMgCr) pomoću askorbinske kiseline (u granicama od 1×10^{-6} do 1×10^{-2} M) u 0.5 M NaCl otopini pri 20 ^{o}C. Određeni su korozijski potencijal, korozijska struja, polarizacijski otpor, otpor prijenosu naboja, kapacitet površinskog sloja i difuzija kroz površinski sloj. Izračunata je pokrivenost površine molekulama inhibitora te djelotvornost inhibicije korozije.

Dobiveni rezultati su pokazali da askorbinska kiselina učinkovito usporava koroziju AlMgCr legure u kloridnoj otopini uz djelotvornost od ≈ 92 %. Nadalje, ustanovljeno je da askorbinska kiselina pripada miješanom tipu inhibitora s pojačanim utjecajem na anodnu reakciju. Mehanizam adsorpcije ispitivanog inhibitora opisan je Frundlichovom adsorpcijskom izotermom. Dobivena vrijednost za standardnu slobodnu energiju adsorpcije u iznosu ≈ -10 kJ mol^{-1} ukazuje na fizikalnu adsorpciju askorbinske kiseline na površinu AlMgCr legure u NaCl otopini.

Ključne riječi: aluminij**,** legura 5052, korozija, inhibitori korozije, askorbinska kiselina, elektrokemijske metode

ABSTRACT

The corrosion inhibition performance of the ascorbic acid (in concentration from 1×10^{-6} to 1×10^{-2} M) on 5052 aluminium alloy (AlMgCr) corrosion in neutral 0.5 M solution at 20 ^{o}C was investigated using potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy measurements. Corrosion potential, corrosion current, polarization resistance, charge transfer resistance, capacity of surface layer, and diffusion through the surface layer were determined. The surface coverage of the inhibitor molecules and inhibition efficiency were calculated.

The obtained results show that ascorbic acid effectively inhibited the corrosion reaction of AlMgCr alloy in the chloride solution with an inhibition efficiency of up to ≈ 92 %. Furthermore, ascorbic acid was found to function essentially as a mixed type with a higher influence on anodic reaction. The adsorption behavior of investigated inhibitor can be described by the Frundlich adsorption isotherm. The adsorption free energy closes to -10 kJ mol^{-1} indicates physical adsorption of the ascorbic acid on AlMgCr aluminium alloy surface in NaCl solution.

Keywords: aluminium**,** 5052 alloy, corrosion, corrosion inhibitors, ascorbic acid, electrochemical methods

SADRŽAJ:

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. Aluminij 2

1.1.1. Dobivanje aluminija 5

1.1.2. Legure aluminija 6

1.1.3. Spojevi aluminija 8

1.1.4. Sustav Al – H_2O 10

1.1.5. Elektrokemijsko ponašanje aluminija u vodenom otopinama 11

1.1.6. Aluminij kao pasivni metal 12

1.1.7. Oksidni filmovi na aluminiju 13

1.1.7.1. Oksidni film nastao spontanom oksidacijom aluminija 13

1.1.7.2. Oksidni film nastao anodnom oksidacijom aluminija 14

1.2. Korozija metala 15

1.2.1. Korozija aluminija 17

1.2.2. Opća korozija aluminija 17

1.2.3. Anodna korozija aluminija 18

1.3. Inhibitori korozije 21

1.3.1. Organski inhibitori korozije 22

1.3.2. Askorbinska kiselina 23

1.4. Metode mjerenja 24

1.4.1. Potenciodinamičke polarizacijske metode 24

1.4.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) 29

2. EKSPERIMENTALNI DIO 35

2.1. Aparatura 35

2.2. Elektrokemijska ćelija 36

2.3. Metode mjerenja 37

3. REZULTATI.....39

3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga (OCP) 40

3.2. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja 40

3.3. Mjerenja metodom linearne polarizacije.....42

3.4. Mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....42

4. RASPRAVA.....45

4.1. Utjecaj askorbinske kiseline na koroziju AlMgCr legure 45

4.2. Fizikalna slika sustava AlMgCr/NaCl i sustava AlMgCr/NaCl + inhibitor.....49

4.3. Mehanizam adsorpcije askorbinske kiseline na površini AlMgCr legure.....53

5. ZAKLJUČAK.....56

6. LITERATURA 57

UVOD

U najširoj upotrebi, izraz aluminij koristi se za veliku porodicu metala od super čistog aluminija do legura aluminija koje sadrže do oko 20 % ostalih metala. Zbog svojih dobrih osobina, aluminij je, po proizvedenoj količini, za kratko je vrijeme zauzeo drugo mjesto među tehnički važnim metalima. Ima malu gustoću, lako se oblikuje, relativno je jeftin, otporan je na koroziju, ima dobru električnu i toplinsku vodljivost, zatim dobru moć refleksije, a mogućnost obrade površine je raznovrsna. Izuzetne mehaničke osobine i dobra otpornost na koroziju omogućili su mu primjenu u različitim poljima tehnologije (građevinarstvu, metalurgiji, strojogradnji i industriji transportnih vozila, od automobila do zrakoplova, zatim u prehrambenoj industriji za izradu ambalaže itd.).

Aluminij se zbog svojih izuzetnih mehaničkih osobina te dobre korozijske stabilnosti prvenstveno upotrebljava kao konstrukcijski materijal. Dobru otpornost na koroziju postiže vrlo stabilnim zaštitnim oksidnim slojem koji je gotovo uvijek prisutan na njegovoj površini. Prirodni oksidni filmovi nastaju spontanom oksidacijom na zraku ili u vodenim otopinama, male su debljine (1–5 nm) koja ovisi o čistoći metala, uvjetima oksidacije, prethodnoj obradi, deformaciji na površini metala, vremenu, itd. Međutim, u prisustvu agresivnih kloridnih iona, zbog njihove adsorpcije na mjestima gdje je spontano formiran oksidni sloj oslabljen, dolazi do korozije. Zbog vrlo široke primjene i ekonomskog značaja aluminija i legura aluminija sve veća pažnja se posvećuje njihovoj zaštiti od korozije. Jedna od mogućnosti sprječavanja korozijskog razaranja u brojnim tehnologijama je i primjena organskih inhibitora. Međutim, velik broj komercijalnih inhibitora je štetan (toksičan), pa se u novije vrijeme ulažu napori da se isti zamjene prirodnim, netoksičnim supstancijama. Dobra zaštita od korozije s ekološki prihvatljivim inhibitorima umnogome doprinosi zaštiti zdravlja i smanjenju ekonomskih gubitaka izazvanih različitim vrstama korozijskog napada.

U ovom radu je primjenom potenciodinamičke polarizacijske metode, metode linearne polarizacije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije proučavana mogućnost inhibicije korozije AlMgCr legure u 0.5 M NaCl otopini pomoću askorbinske kiseline.

1. OPĆI DIO

1.1. Aluminij

Aluminij pripada IIIB ili 13. skupini elemenata koja se još naziva i Borovom skupinom. Atomski broj aluminija je 13, a njegova relativna atomska masa je 26.98 g/mol. Čisti aluminij je srebreno – bijeli metal jako poželjnih karakteristika, lagan je, dobro vodi električnu struju, jednostavno se oblikuje i obrađuje, a legiranjem s drugim metalima dobiva se materijal vrlo korisnih svojstva. Aluminij je treći element prema rasprostranjenosti u Zemljinoj kori, nakon kisika i silicija (maseni udio 7.5%). U prirodi se nikad ne pojavljuje kao elementarna tvar.[1]



Slika 1.1. Aluminij u elementarnom stanju

Fizikalna, kemijska i mehanička svojstva aluminija omogućuju njegovu široku primjenu u praksi, kao i primjena čelika, mesinga, olova, bakra, cinka ili titana. Velika primjena aluminija proizlazi iz činjenice da je to izuzetno lagan metal (gustoća mu iznosi samo 2.7 g/cm^3), skoro za trećinu je lakši od čelika (7.85 g/cm^3). Tako aluminij korišten u automobilskoj industriji smanjuje masu vozila i potrošnju energije uz istovremeno povećanje nosivosti. Danas je nezamjenjiv materijal u izradi zrakoplova, posebno nakon usvajanja novih tehnika zavarivanja i spajanja aluminijskih dijelova.[2] Dijelovi motora i neki drugi elektronički uređaji rade se od aluminija kako bi se znatno smanjila njihova masa.[1]

Iako je aluminij neplemeniti metal, svoju otpornost prema utjecaju drugih tvari kao što su voda, dušična kiselina, mnoga organska otapala može zahvaliti stvaranjem prirodnog tankog sloja oksida na površini koji ga štiti od daljnje oksidacije, čime postiže samozaštitu

u normalnoj atmosferi. To ga čini otpornijim u odnosu na neke druge materijale. Njegova površina može se i umjetno pasivirati postupkom elektrolitičke oksidacije (eloksiranje). Anodizacijom, lakiranjem i sličnim postupcima može se postići izvanredan dekorativni izgled površine. U rastaljenom stanju se može obrađivati na više načina. Visoka sposobnost oblikovanja (plastičnost) omogućava dobivanje aluminijskih proizvoda različitih oblika jako male debljine. Kao dobar vodič električne energije, aluminij se nalazi odmah iza srebra i bakra. Provodnici od aluminija se koriste u slučajevima gdje je neophodno smanjiti masu provodnika.[2]

Aluminij je netoksičan, bez mirisa i okusa što ga čini idealnim za pakiranje hrane i farmaceutskih proizvoda. Također, aluminij je metal koji se može u potpunosti (100 %) reciklirati. Može se reciklirati bezbroj puta, a da pri tome zadržava svoja mehanička svojstva.[2] Nadalje, postupak recikliranja je mnogo jeftiniji i energetski isplativiji od proizvodnje metalnog aluminija elektrolizom taline Al_2O_3. Pri preradi aluminijskog otpada u čisti metal potrebno je svega 5 % energije koja se inače koristi za izradu čistog aluminija iz sirove rude.[3]

Aluminij i njegove legure nude odličnu kombinaciju mehaničkih, kemijskih i električnih svojstava, malu specifičnu težinu i lijep izgled. Nezamjenjivi su u gradnji aviona, vozila, strojeva, u elektrotehnici, kemijskoj industriji i građevinarstvu. Aluminijska folija se koristi za zamatanje hrane, a aluminijski prah kao boja za ličenje. Koristi se za izradu limenki, bačvi, folija i kućanskih pomagala.[4] Neki proizvodi izrađeni od aluminij i njegovih legura prikazani su na slici 1.2.



Slika 1.2. Proizvodi izrađeni od aluminija i njegovih legura

U tablicama 1.1, 1.2, 1.3, navedena su fizikalna, kemijska i toplinska svojstva aluminija.

Tablica 1.1. Fizikalna svojstva aluminija[5,6]

Gustoća / g cm^{-3} (25 °C)	2.7
Molarni volumen / cm^3 mol^{-1} (25 °C)	10
Električna otpornost / μΩ cm	2.65
Tvrdoća (Mohsova ljestvica)	2.75
Magnetizam (χ_m)	Paramagnetičan: 2.1×10^{-5}
Specifična toplina / J kg^{-1} K^{-1}	897
Specifična električna provodljivost / S m^{-1}	37.7×10^6

Tablica 1.2. Kemijska svojstva aluminija[4-6]

Atomska masa / g mol^{-1}		26.981	
Elektronska konfiguracija		$(Ne)3s^23p^1$	
Elektronski afinitet (M- >M-) / kJ mol^{-1}		44	
Radijus / pm		Elektronegativnost / eV	
Ionski / Al^{3+}	57	Pauling	1.61
Atomski	143	Allred	1.47
Kovalentni	125	Apsolutna	3.23
Van der Waals	205		

Tablica 1.3. Toplinska svojstva aluminija[5]

Toplinska vodljivost / W m^{-1} K^{-1}	237
Temperatura taljenja / °C	660.32
Temperatura vrenja / °C	2519
Toplina taljenja / kJ mol^{-1}	10.67
Toplina isparavanja / kJ mol^{-1}	290.8
Toplina atomiziranja / kJ mol^{-1}	324.01

1.1.1. Dobivanje aluminija

Za industrijsko dobivanje aluminija može se upotrijebiti isključivo ruda boksit, a postupak se sastoji iz dva osnovna stupnja: dobivanje čistog Al_2O_3 i elektroliza Al_2O_3.
Dobivanje čistog Al_2O_3 iz boksita svodi se na uklanjanje željeza i silicija tzv. Bayerovim postupkom. Fino usitnjeni boksit raščinjava se s 35 - 50 % - tnom otopinom NaOH u autoklavama, pri temperaturi 160 - 170 °C i tlaku 35 MPa, otprilike 8 sati. Aluminijev(III)-hidroksid otapa se te s lužinom prelazi u aluminat ion prema reakciji:

$$Al(OH)_3(s) + OH^- \leftrightarrow Al(OH)_4^- , \qquad (1.1)$$

dok se hidratizirani željezov(II) i željezov(III)-oksid te titanov(IV)-oksid ne otapaju. Silicijev(IV)-oksid reagira s $Al(OH)_3$ i NaOH pri čemu nastaje netopivi natrijev-alumosilikat, poznat kao „crveni mulj“:

$$SiO_2(s) + 2Na^+ + 2OH^- + 2Al(OH)_3(s) \leftrightarrow Na_2[Al_2SiO_6](s) + 4H_2O \qquad (1.2)$$

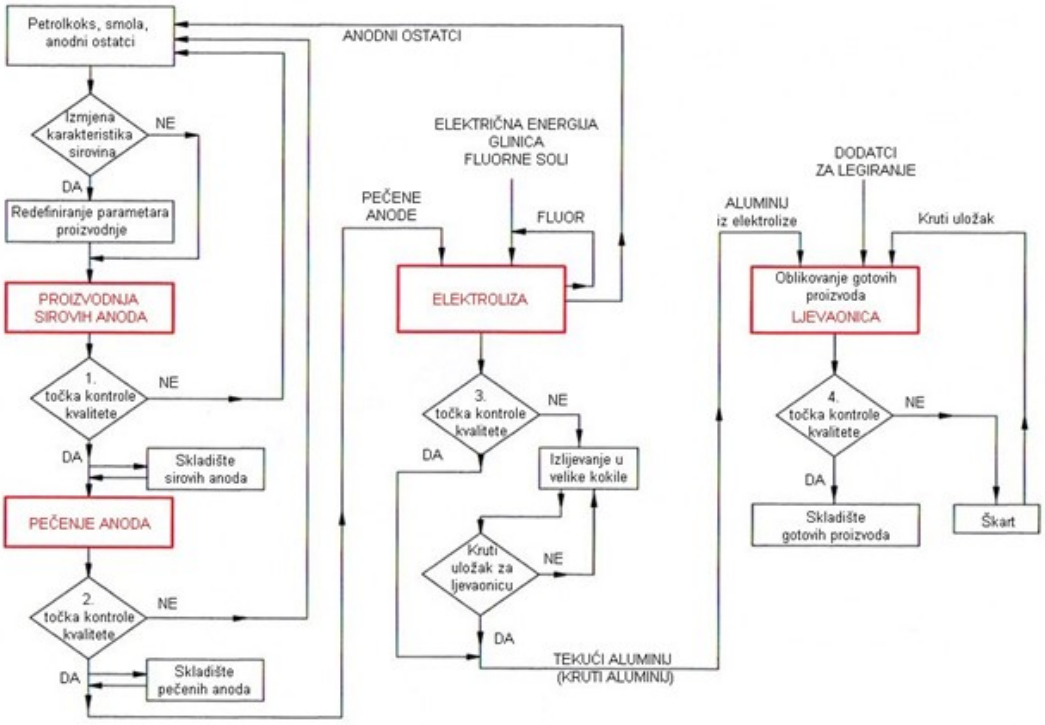
Neotopljeni spojevi željeza, titana i silicija se uklanjaju filtracijom. Iz otopine aluminata postupno se izlučuje talog aluminijeva(III)-hidroksida:

$$Al(OH)_4^- \leftrightarrow Al(OH)_3 + OH^- \qquad (1.3)$$

Otopinu aluminata potrebno je cijepiti kristalićima hidrargilita da bi došlo do taloženja $Al(OH)_3$, koji se potom pri temperaturi od 1200 °C prevodi se u čisti bezvodni Al_2O_3:

$$2Al(OH)_3(s) \leftrightarrow Al_2O_3(s) + 3H_2O(g) \qquad (1.4)$$

Aluminij se proizvodi elektrolizom otopine Al_2O_3 u rastaljenom kriolitu, Na_3AlF_6. Talište čistog Al_2O_3 je oko 2000 °C, zato se miješa s kriolitom zbog smanjenja tališta. Radna temperatura ćelije za elektrolizu iznosi oko 950 °C. Aluminij se izlučuje na katodi u rastaljenom stanju te zbog veće gustoće pada na dno ćelije.[1]
Na slici 1.3 shematski je prikazan proces proizvodnje aluminija.



Slika 1.3. Shema procesa proizvodnje aluminija

1.1.2. Legure aluminija

Budući da elementarni aluminij nema povoljna mehanička svojstva, kao tehnološki metal najčešće se koristi legiran s drugim metalima. Aluminijske legure su smjese koje sadržavaju najmanje 50 % aluminija, a sve ostalo čine bakar, mangan, silicij, nikal, magnezij i dr. Sve aluminijske legure općenito karakterizira mala masa uz veliku čvrstoću, a ostale specifične osobine pojedinih vrsta legura su: otpornost na koroziju i kemijske utjecaje, sposobnost oblikovanja, lijevanja, povećanje tvrdoće, čvrstoće, žilavosti, sposobnost poliranja do visokog sjaja. Najvažnije aluminijske legure su: duraluminij, silumin, magnalij i aluminijska bronca.[4]

Legiranjem aluminija s drugim elementima mogu se znatno poboljšati mehanička svojstva. Legure aluminija se mogu podijeliti na različite načine, a jedna od podjela je:

- bez strukturnog očvršćivanja - nekaljive legure,
- sa strukturnim očvršćivanjem - kaljive legure.

Oznake serija kaljivih i nekaljivih legura prikazane su u tablici 1.4.

Aluminij i aluminijske legure bez strukturnog očvršćivanja

- Nelegirani aluminij – razlikuju se jedan od drugoga po udjelu nečistoća Fe i Si. Nelegirani aluminij ima malu čvrstoću, odličnu zavarljivost, izvanrednu otpornost prema atmosferilijama, odličnu toplinsku i električnu vodljivost te sposobnost oblikovanja (plastičnost). Primjenjuje se u elektroindustriji, kemijskoj industriji, petrokemiji, za dekorativnu upotrebu i građevinarstvo.
- Legure s manganom – ova legure aluminija otporne su na atmosferske utjecaje, imaju izvrsnu sposobnost oblikovanja i dobru zavarljivost. Mogu se koristiti za izradu izmjenjivača topline. Legure tipa Al-Mg-Mn upotrebljavaju se za izradu konzervi za piće te cijevi različitog promjera i profila.
- Legure s magnezijem – udio magnezija je do 5 %, a može se još dodavati mangan i krom. Legure s povećanim udjelom magnezija odlično se ponašaju u morskoj atmosferi, ali im opada mogućnost oblikovanja. Imaju osrednja mehanička svojstva, dobru zavarljivost, dok su mehanička svojstva dobra pri niskim temperaturama.

Aluminijske legure sa strukturnim očvršćivanjem

U ovu grupu aluminijskih legura, aluminiju se dodaje bakar, silicij, magnezij, litij, cink i skandij. Strukturno očvršćavanje se postiže određenim toplinskim postupkom. U ovu grupu spadaju tri grupe legura: legure s bakrom, legure sa silicijem i magnezijem te legure sa cinkom i magnezijem.

- Legure s bakrom (durali) - nemaju dobra antikorozivna svojstva pa se često oblažu čistim aluminijem. Najčešće se upotrebljavaju za nosive dijelove konstrukcija. Koriste se u zrakoplovnoj industriji i vojnoj industriji.
- Legure sa silicijem i magnezijem – silicij i magnezij tvore očvršćujući spoj Mg_2Si. Legure s većim sadržajem Si i Mg uz dodatak Mn, Cr i Zr imaju bolja mehanička svojstva, dok se legure s manjim sadržajem Si i Mg mogu bolje prešati i oblikovati, ali imaju lošija mehanička svojstva.
- Legure sa cinkom i magnezijem – mogu još sadržavati i bakar, pri čemu takve legure imaju najveću čvrstoću od svih aluminijevih legura, dok one bez dodanog bakra su nešto lošijih mehaničkih svojstava.[7]

Tablica 1.4. Oznake serija aluminijskih legura[8]

Oznaka serije	**Sastav legure**
Nekaljive	
1xxx	Al
3xxx	Al-Mn-Mg
4xxx	Al-Si
5xxx	Al-Mg (1–2.5% Mg)
5xxx	Al-Mg-Mn (3–6% Mg)
Kaljive	
2xxx	Al-Cu-Mg (1–2.5% Cu)
2xxx	Al-Cu-Mg-Si (3–6% Cu)
6xxx	Al-Mg-Si
7xxx	Al-Zn-Mg
7xxx	Al-Zn-Mg-Cu
8xxx	Al-Li-Cu-Mg

1.1.3. Spojevi aluminija

Aluminij tvori spojeve sa stupnjem oksidacije +3. Od kompleksnih halogenida najstabilniji su fluoridi i svi su tipa M_3AlF_6. Najvažniji od njih je kriolit, Na_3AlF_6 koji služi kao talina za otapanje Al_2O_3 kod elektrolitskog dobivanja aluminija.

Aluminijev(III)-oksid, Al_2O_3 – dobiva se dehidratacijom hidroksida. U prirodi se javlja kao mineral korund. Različito obojeni korund služi kao drago kamenje. Ako je onečišćen tragovima kobalta modro je obojen i naziva se safir, ako je onečišćen tragovima kroma onda je crveno obojen i naziva se rubin, zeleno obojen zove se orijentalni smaragd, ljubičasto obojen zove se orijentalni ametist, a žuto obojen je orijentalni topaz. To je najtvrđa prirodna tvar poslije dijamanta i karborunda. Struktura korunda ili *α-Al_2O_3* sastoji se od guste heksagonske slagaline kisikovih atoma u kojoj su dvije trećine oktaedarskih šupljina zauzete Al^{3+} ionima.[1] Kristalizira u trigonskom sustavu. Nije higroskopan, čvrste

je strukture i kemijski je postojan. Pogodan je za izradu zaštitnih zidova nekih kemijskih uređaja.[2]

γ-Al_2O_3 – nastaje dehidratacijom hidroksida pri nižoj temperaturi[1], kristalizira u kubičnom sustavu po tipu spinela, higroskopan je, zagrijavanjem mu raste stabilnost, dolazi do okrupnjivanja kristala te prelazi u stabilni *α*-Al_2O_3, koji je nepostojan u prirodi, manje je gustoće i tvrdoće u odnosu na korund.[2]

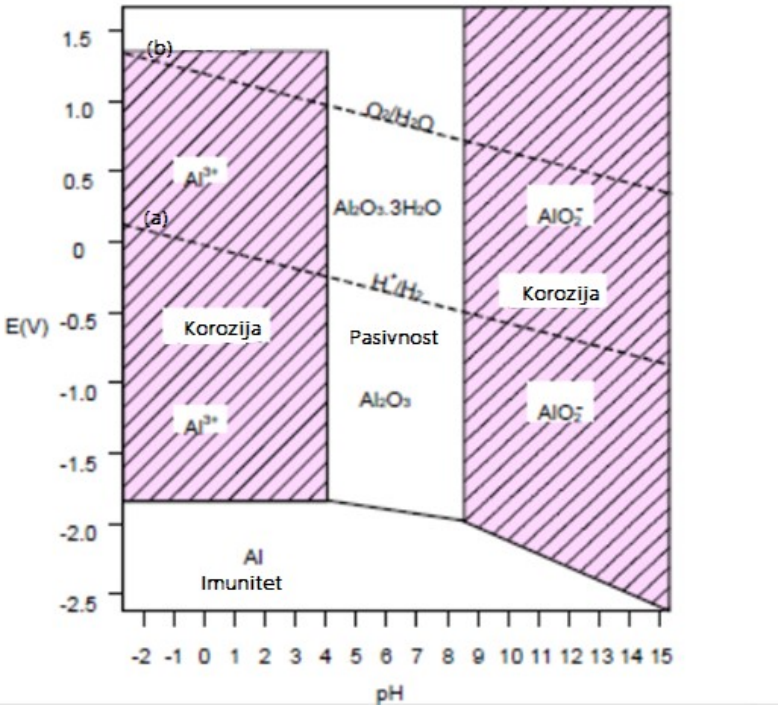
Aluminijev(III)-hidroksid, $Al(OH)_3$ – nastaje dodatkom lužine otopini koja sadrži Al^{3+} ione. Postoje dva oblika ovog hidroksida: *α-$Al(OH)_3$* (bajerit) i γ-*$Al(OH)_3$* (hidrargilit ili gipsit). Uz ova dva hidroksida postoji još i oksid hidroksid, *AlOOH*, koji se također javlja u dva oblika: *α-AlOOH* (dijaspor) i *γ-AlOOH* (bemit). Hidroksidi i oksid-hidroksidi imaju isti sastav ali različitu strukturu. Svi navedeni spojevi dehidratacijom daju odgovarajuće oblike Al_2O_3.

Otapanjem $Al(OH)_3$ u kiselinama nastaju aluminijeve soli. Stabilne su samo aluminijeve soli jakih kiselina, kao što su nitrati, sulfati, klorati i perklorati, ali je tehnički važan jedino sulfat. *Aluminijev(III)-sulfat, $Al(SO_4)_3 \times 18\ H_2O$*, kristalizira iz vodenih otopina s 18 molekula vode. Upotrebljava se u industriji papira kao ljepilo, u tekstilnoj industriji kao močilo za vezanje boja na tkaninu te u postupku pročišćavanja vode. Aluminijev(III)-sulfat sastavni je dio *alauna* od kojih je najvažniji *$KAl(SO_4)_2 \times 12\ H_2O$* koji kristalizira iz otopine koja sadrži kalijev i aluminijev sulfat u gotovo svim omjerima.[1]

Spojevi s aluminijem su i *zeoliti*. Zeoliti su hidratizirani alumosilikati, sastavljeni od jedinica SiO_4 i AlO_4 međusobno spojenih kisikovim atomima. Za zeolite je karakteristična specifična umrežena struktura sa šupljinama koje tvore kanale određenog oblika i veličine. Površinski negativni naboj uzrokovan je zamjenom Si^{4+} s Al^{3+} ionima, a kompenzira se hidratiziranim alkalijskim ili zemnoalkalijskim ionima. Ovakva priroda ionske veze kationa i kristalne rešetke zeolita omogućava odvijanje procesa ionske izmjene, pa se zeoliti primjenjuju za uklanjanje teških metala i radioaktivnih tvari te u procesima omekšavanja vode. Osim toga zeoliti imaju i svojstva selektivne sorpcije plinova, para i tekućina (molekulska sita), katalitička svojstva, najčešće se koriste u organskoj industriji za provedbu određene reakcije, kod krekiranja sirove nafte, izomerizaciji i sintezi goriva te u sintezi visokovrijednih kemikalija u farmaceutskoj industriji.[9]

1.1.4. Sustav Al – H_2O

Elektrokemijsko ponašanje Al u vodenim otopinama može se prikazati Pourbaixovim dijagramom (slika 1.4) koji je dobiven termodinamičkom analizom raznih oksidacijsko-redukcijskih ravnoteža u sustavu Al-H_2O, tj. razmatranjem reverzibilnih potencijala nastajanja ionskih vrsta i oksida te njihove topljivosti u funkciji pH.[10-12]



Slika 1.4. Pourbaixsov dijagram sustava Al – H_2O na 25 °C

U dijagramu su unesene dvije temeljne linije stanja vode koje odgovaraju elektrokemijskoj ravnoteži vode s produktima njene redukcije H_2 (linija a) i oksidacije O_2 (linija b) pri aktivitetima tih plinova jednakim 1. Područje između tih dviju linija je područje termodimaničke stabilnosti vode. Iznad i ispod linija voda je nestabilna. Dijagram predviđa teorijske uvjete imuniteta, pasiviteta i korozije Al u vodi pri 25 ^oC.

Iz dijagrama se mogu s termodinamičkog stajališta procijeniti sljedeća područja:

- područje aktivne korozije - područje na *E*-pH dijagramu u kojem je stabilni korozijski produkt topljiv u vodenom mediju (u kiselom mediju nastaju Al^{3+} ioni, dok u lužnatom mediju nastaju AlO_2^- ioni),
- područje imuniteta – područje na *E*-pH dijagramu u kojem je termodinamički nemoguće odvijanje korozije,

- područje pasivnosti – područje na *E*-pH dijagramu u kojem se stabilni čvrsti produkt taloži preko cijele površine metala te inhibira daljnje otapanje metala.

Vodoravne linije na dijagramu označavaju ravnotežu za redoks reakcije koje su neovisne o pH. Okomite linije prikazuju ravnoteže koje su ovisne o pH, dakle u kojima sudjeluju H^+ i OH^- ioni, ali ne sudjeluju elektroni.

E-pH dijagram za aluminij ilustrira amfoternu prirodu aluminija: nepostojan je i otapa se u jako kiselom i jako lužnatom mediju, dok je u pH području od 4 do 9 postojan zbog stvaranja zaštitnog oksidnog sloja.

Potrebno je naglasiti da je Pourbaixov dijagram na slici 1.4 konstruiran za hidrargilit (γ-Al_2O_3), koji je najstabilniji kristalni oblik na površini aluminija. Međutim Al_2O_3 se može javiti u više oblika koji kristaliziraju u različitim kristalografskim sustavima, imaju različit stupanj hidratacije i razlikuju se po svojim svojstvima, posebno po topljivosti.

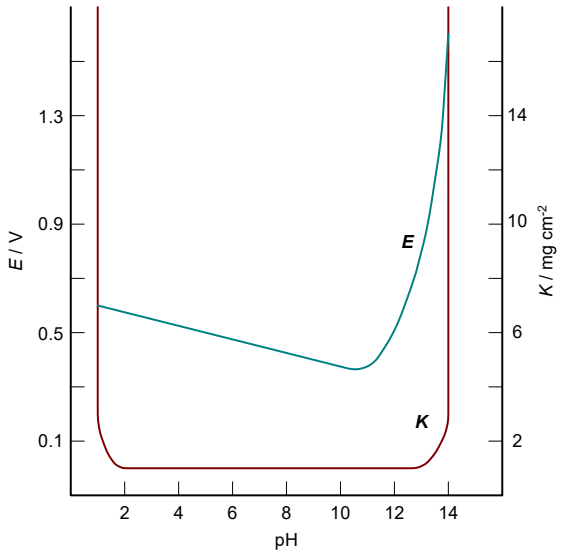
Nadalje, važno je napomenuti da kod razmatranja ovih dijagrama, nije uzet u obzir utjecaj različitih faktora na koroziju aluminija (npr. prisutnost kompleksirajućih iona ili iona koji stvaraju netopljive soli). Zbog toga u realnim uvjetima može doći do velikih odstupanja od termodinamičkih predviđanja, a posebna nesigurnost postoji u pogledu brzine korozijskih procesa o kojoj se na temelju termodinamičkih podataka ne mogu dobiti potrebne informacije.

1.1.5. Elektrokemijsko ponašanje aluminija u vodenom otopinama

Postojanje oksidnog filma na površini aluminija i njegova fizikalno kemijska svojstva, odgovorni su za složenu kinetiku procesa anodnog otapanja aluminija. Termodinamika predviđa vrlo negativne reverzibilne potencijale aluminijske elektrode, koji u jako lužnatoj sredini mogu iznositi i preko – 2.5 V vs. NHE. Međutim, potencijali koji se ostvaruju u realnim uvjetima znatno su pozitivniji.

Uranjanjem aluminija u vodenu otopinu, čak i deaeriranu, započinje korozijski proces. Poslije nekog vremena, uspostavlja se stabilna razlika potencijala između metala i otopine (potencijal otvorenog strujnog kruga – OCP) koji je za 1 V pozitivniji od onog kojeg predviđa termodinamika. Smatra se da je glavni uzrok pomicanja potencijala u pozitivnom smjeru formiranje oksidnog filma na površini aluminija i katodni proces izlučivanja vodika čija brzina ovisi o osobinama oksidnog filma. Pod pretpostavkom da otapanjem ili mehaničkim skidanjem potpuno uklonjen zaštitni oksidni film s površine elektrode, uslijed

paralelne reakcije izlučivanja vodika, uspostavljeni potencijal biti će opet pozitivniji od reverzibilnog potencijala.[13] Stajanjem u otopini elektrolita formira se deblji oksidni sloj, koji se istovremeno otapa zbog korozije, a potencijal se pozitivira. Kada se izjednače brzine formiranja i otapanja oksida postiže se stabilna vrijednost OCP-a ili korozijskog potencijala.[14] Što je potencijal otvorenog kruga negativniji to će biti i veća brzina izlučivanja vodika, tj. proces korozije će se brže odvijati iako se ovo ipak ne može uzeti kao siguran kriterij pri procjeni korozijskog ponašanja aluminija u određenim uvjetima. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga i proces korozije aluminija ovise o pH vrijednosti otopine kako je prikazano na slici 1.5.[13]



Slika 1.5. Ovisnost brzine korozije aluminija (K) i stacionarnog potencijala (E) o pH otopine[13]

1.1.6. Aluminij kao pasivni metal

Prema Wagneru metal se može smatrati pasivnim kada je brzina njegovog otapanja u elektrokemijskoj reakciji, u danom vremenu, značajno manja u uvjetima koji odgovaraju većem termodinamičkom afinitetu reakcije nego u uvjetima koji odgovaraju manjem afinitetu reakcije. Stvaranje površinskog oksidnog filma odgovorno je za prijelaz aluminija u pasivno stanje. Na taj način nastaje barijera između metala i agresivne okoline, što je naročito važno kod tehničke primjene aluminija i njegovih legura. Aluminij se lako

oksidira zbog njegovog velikog afiniteta prema kisiku (slobodna energija reakcije oksidacije iznosi - 1675 kJ) te je dovoljno nekoliko ms da se njegova površina prekrije tim prirodnim oksidnim slojem.[15] To se može općenito prikazati reakcijom:

$$2Al + 3/2\ O_2 \leftrightarrow Al_2O_3 \qquad (1.5)$$

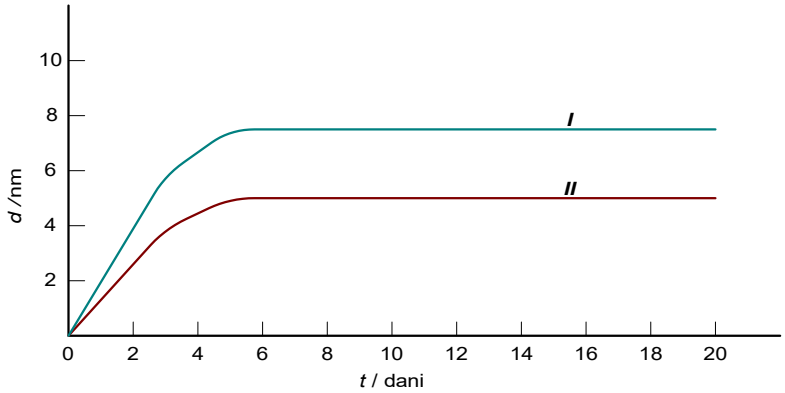
1.1.7. Oksidni filmovi na aluminiju

Oksidni film na površini aluminija može nastati na dva načina:

- Kemijski – spontanom oksidacijom na zraku i u vodenim otopinama,
- Elektrokemijski – anodnom oksidacijom u elektrolitima određenog sastava.[16]

1.1.7.1. Oksidni film nastao spontanom oksidacijom aluminija

U kontaktu sa zrakom ili vodenim otopinama na površini aluminija se stvara prirodni oksidni film određene debljine. Debljina filma ovisi o različitim čimbenicima kao što su čistoća metala, uvjeti oksidacije, prethodna obrada, deformacije na površini, vrijeme itd.[17] Film nastao na zraku sastoji se od dva sloja. Pri sobnoj temperaturi nastaje unutarnji tzv. zaporni sloj koji je amorfan, kompaktan i dobro prianja uz površinu metala. Brzina njegovog formiranja ne ovisi o parcijalnom tlaku kisika. Iznad prvog sloja formira se drugi sloj, vanjski koji je kristalan, porozan i manje kompaktan te može biti vrlo složenog sastava. Rast drugog sloja je jako usporen te se konačna debljina postiže tek nakon nekoliko tjedana ili mjeseci.[18,19] Na slici 1.6 prikazan je vremenski tijek rasta oksida na aluminiju različite čistoće. U početku oksidni sloj raste jako brzo, a nakon nekog vremena prestaje rasti odnosno postiže svoju konačnu debljinu.[19]



Slika 1.6. Brzina rasta oksidnog filma na poliranom aluminiju u kontaktu sa zrakom; krivulja I – aluminij čistoće 99.60 %, krivulja II - aluminij čistoće 99.98 %[19]

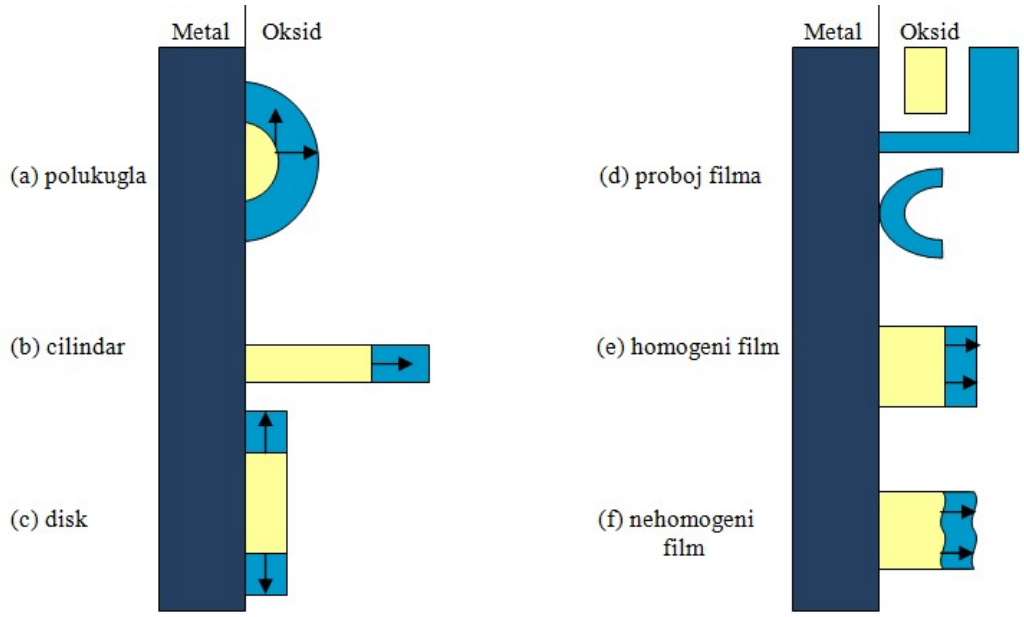
U vodenim otopinama formiranje oksidnog filma odvija se u tri stupnja. U prvom stupanju nastaje amorfni hidroksid, u drugom stupanju nastajanje bemita ($Al_2O_3 \times H_2O$), a u zadnjem bajerita ($Al_2O_3 \times 3H_2O$). [20] Znači da u uvjetima dužeg dodira s vodom oksidni sloj pokazuje sklonost rasta (pri višim temperaturama) i prelazi u kristalne oblike bajerita i bemita.[15]

1.1.7.2. Oksidni film nastao anodnom oksidacijom aluminija

Anodnom oksidacijom aluminija na njegovoj površini nastaju oksidni filmovi koji povećavaju zaštitu od korozije i pokazuju veći otpor prijenosu naboja kroz granice faza metal/oksidni film/okolna sredina.

Proces formiranja oksidnog filma najčešće započinje kemisorpcijom hidroksilnih iona na površini metala te se nastavlja reakcijom izmjene mjesta s metalnim ionima na površini, čime se formira monosloj oksida. Daljnje reakcije dovode do stvaranja homogenog višeslojnog oksida ili debelih točkastih nakupina, što ovisi o bočnom i normalnom rastu oksida.[16] Na slici 1.7 shematski su prikazani različiti modeli anodnog rasta oksida. Rast oksidnog sloja u obliku polukugle, model (a) predstavlja najjednostavniji slučaj elektrokristalizacije kod kojeg oksid raste u različitim smjerovima. U slučaju sprječavanja bočnog ili normalnog rasta oksida može doći do tankog cilindričnog rasta, model (b), što predstavlja jednodimenzionalni rast oksida ili rasta u obliku plosnatog diska, model (c), što predstavlja dvodimenzionalni rast oksida. Međutim, kod pasivacije se najčešće stvara

homogeni film približno konstantne debljine, model (e), čija se debljina zbog lokalnih nehomogenosti može mijenjati, model (f). U određenim uvjetima, može doći do proboja oksidnog sloja, model (d).[21]



Slika 1.7. Različiti modeli rasta oksida na površini aluminija[21]

1.2. Korozija metala

Procesi korozije mogu se kvalificirati prema:

- mehanizmu procesa,
- mediju u kojem se nalazi konstrukcijski materijal,
- materijalu koji korodira,
- industrijskoj grani ili vrsti postrojenja,
- odnosu između korozije i drugih štetnih procesa,
- geometrijskom obliku korozijskog razaranja.

Korozija metala prema mehanizmu procesa dijeli se na:

- koroziju u neelektrolitima (kemijska korozija),
- koroziju u elektrolitima (elektrokemijska korozija).

Kemijska korozija je reakcija između atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama iz okoline pri čemu nastaju korozijski produkti (spojevi metala s nemetalnim elementima, najčešće oksidi i sulfidi). Zbiva se u neelektrolitima tj. u medijima koji ne provode električnu struju. Najvažnije tvari koje u praksi izazivaju kemijsku koroziju su vrući plinovi i organske tekućine.

Elektrokemijska korozija je redoks proces pri kojem dolazi do oksidacije atoma metala kao donora elektrona odnosno reducensa u slobodni kation, pri čemu se istodobno odvija redukcija oksidansa odnosno akceptora elektrona tzv. depolarizatora. Zbiva se u elektrolitima tj. u mediju s ionskom vodljivošću. Elektrokemijska korozija vrlo je raširena jer je veliki broj metalnih predmeta, strojeva i postrojenja izložen vodi i vodenim otopinama kao i vlažnom tlu i vlažnoj atmosferi.
Prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja korozija može biti:

- opća,
- lokalna,
- selektivna,
- interkristalna.

Opća korozija zahvaća cijelu izloženu površinu materijala, a može biti ravnomjerna i neravnomjerna. Ravnomjerna opća korozija je najmanje opasan oblik korozije jer se može lako pratiti i predvidjeti. Do opće korozije dolazi kada je cijela površina materijala izložena agresivnoj sredini. Najčešće se pojavljuje na velikim plohama npr. limovima.

Lokalna korozija je najraširenij oblik korozije i napada samo pojedine dijelove izložene površine materijala. Može biti pjegasta i točkasta (jamičasta ili pitting korozija). Pjegasta je ograničena na veće, ali pliće, dijelove površine, a kod točkaste dubina oštećenja nakon nekog vremena postaje nekoliko puta veća od njegove širine. Obe su puno opasnije od opće korozije jer se teže kontroliraju i često se javljaju u kloridnim otopinama. Poseban oblik pjegaste i jamičaste korozije se zapaža pri dodiru dvaju dijelova materijala u elektrolitu. Ako su ti dijelovi od različitog materijala dolazi do galvanske kontaktne korozije. Ako se radi o dijelovima od istog metala ili od metala i nemetala onda se javlja pukotinska kontaktna korozija. U nekim se slučajevima žarišta pittinga šire u dubinu

materijala raslojavajući ga (listanje, eksfolijacija) što se naziva potpovršinska ili slojevita korozija.

Selektivna korozija napada samo jednu komponentu višekomponentnog materijala (npr. grafitizacija sivog lijeva). Može biti opća i lokalna.

Interkristalna korozija razara materijal na granicama zrna šireći se u dubinu. Uglavnom se pojavljuje u legurama. To je najopasniji oblik korozije jer može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala.[11]

1.2.1. Korozija aluminija

Različite vrste korozije, manje ili više vidljive golim okom, mogu se pojaviti na aluminiju, kao što je jednolika (opća) korozija, aktivno anodno otapanje (rupičasta ili pitting korozija) i katodno otapanje. Dominantna vrsta korozije ovisi o određenom broju faktora koji su bitni za metal, sredinu i uvjete korištenja. Ne postoji oblik korozije koji je specifičan za aluminij i njegove legure. Korozijska otpornost aluminija ovisi o stabilnosti prirodnog oksidnog sloja koji pokriva metal. Ovaj sloj je najstabilniji u pH području od 6.5 do 7.5, zbog čega je aluminij dobro otporan u prirodnom vodenom okolišu, uključujući i utjecaj atmosferilija.[15] Otapanje aluminija u kiselim i alkalnim otopinama može se pojednostavljeno prikazati reakcijama:

U kiselim otopinama: $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ (1.6)

U alkalnim otopinama: $Al + 4OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O + 3e^-$ (1.7)

Navedene anodne reakcije oksidacije praćene su katodnim reakcijama redukcije. Priroda katodnih reakcija ovisi o uvjetima u otopini. Tako, ovisno o prisustvu kisika u otopini, kao i o pH vrijednosti otopine, moguće je očekivati sljedeće katodne reakcije:

Deaerirane kisele otopine: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ (1.8)

Aerirane kisele otopine: $4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (1.9)

Deaerirane neutralne otopine: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$ (1.10)

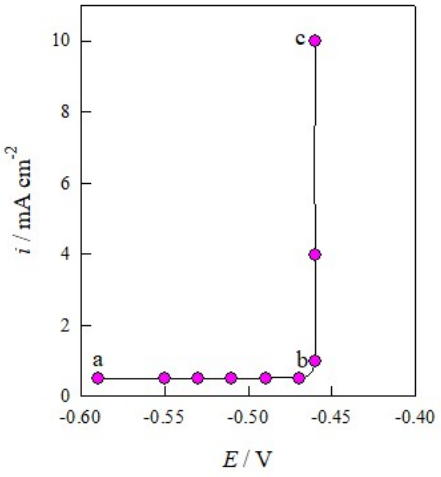
Aerirane neutralne otopine: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (1.11)

1.2.2. Opća korozija aluminija

Opća korozija aluminija odvija se u vrlo kiselim i alkalnim otopinama, u kojima je topljivost prirodnog oksidnog sloja veća od brzine formiranja novog, međutim taj omjer brzina se može mijenjati tijekom vremena. Za ovaj tip korozije je karakteristično nastajanje rupica vrlo malih promjera te rezultira kontinuiranim smanjenjem debljine preko cijele površine metala.[15]

1.2.3. Anodna korozija aluminija

Kloridi, fluoridi, bromidi, jodidi, klorati i perklorati pripadaju anionima koji aktiviraju anodno otapanje aluminija u vodi. Od aniona najagresivnije djelovanje imaju halogenidi, koji razaraju oksidni sloj i tako ubrzavaju koroziju. Kloridni ioni imaju najveći afinitet prema prodiranju u prirodni oksidni sloj.[15] Zbog malih dimenzija i velike mobilnosti kloridni ioni mogu zamijeniti atome kisika u rešetci aluminijeva oksida. To dovodi do smanjenja otpornosti oksidnog sloja, što olakšava difuziju atoma aluminija u vodenu otopinu. Rezultat navedenih procesa je rupičasta korozija koja predstavlja jedan oblik lokalizirane korozije karakteriziran formiranjem šupljina nepravilnih oblika na površini metala. Njihov promjer i dubina ovisi o parametrima karakterističnim za metal, sredinu i uvjete uporabe.[15] Anodno ponašanje aluminija u različitim korozijskim sredinama može se procijeniti snimanjem ovisnosti gustoće struje o potencijalu (slika 1.8).



Slika 1.8. Stacionarna polarizacijska krivulja anodnog otapanja aluminija u 0.5 M NaCl[22]

Na krivulji ovisnosti gustoće struje o potencijalu, kod ispitivanja anodnog otapanja aluminija u kloridnim otopinama, mogu se uočiti dva karakteristična dijela: područje konstantne gustoće struje (a-b) i područje konstantnog potencijala (b-c). U području konstantne gustoće struje dolazi do ravnomjernog otapanja aluminija (opća korozija). Gustoća struje ostaje konstantna do postizanja pitting potencijala, gdje dolazi do naglog porasta gustoće struje. Na potencijalima pozitivnijim od pitting potencijala dolazi do lokalnog korozijskog napada, odnosno do konstantnog stvaranja novih jamica (pitting korozija). Na pitting potencijalu jamice se produbljuju dok se nove ne stvaraju. Vrijednost pitting potencijala ovisi o temperaturi, te o prirodi i koncentraciji agresivnih iona. S porastom koncentracije agresivnih iona pitting potencijal se pomiče prema negativnijim vrijednostima. [22]

Rupičasta korozija odvija se kroz dvije osnovne faze: nukleaciju i propagaciju.

- *Nukleacijska faza*[15]

Rupičasta korozija razvija se u prisutnosti klorida. Kloridni ioni se adsorbiraju na površini hidratiziranog oksidnog sloja. Adsorpcija se uglavnom odvija na defektnim mjestima u oksidnom sloju uz formiranje mikropukotina. U vrlo kratkom vremenu nastaje velik broj rupica te njihova gustoća može iznositi do 10^7 cm^{-2}.

- *Propagacijska faza*[15]

Propagacija rupica odvija se prema elektrokemijskim reakcijama (slika 1.9):

- oksidacija na anodnom mjestu nastalom na dnu rupice

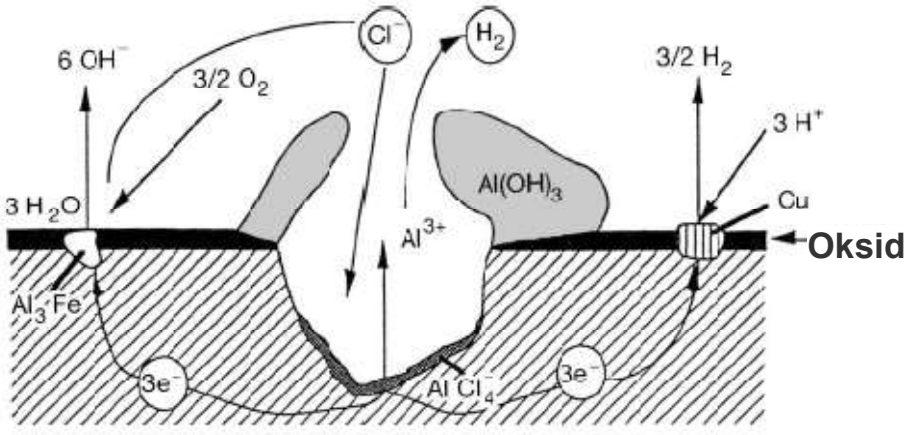
$$2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6e^- \quad (1.12)$$

- redukcija na katodi izvan šupljine:

$$3/2O_2 + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 6OH^- \quad \text{ili} \quad (1.13)$$

$$6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2 \quad (1.14)$$

Ako je anodna reakcija stabilna i lokalizirana, korozijom nastaje šupljina, tj. rupica. Reakcijama redukcije nastaju hidroksidni ioni ili dolazi do izlučivanja vodika redukcijom vodikovih iona, uslijed čega se lokalno povećava pH vrijednosti otopine.



Slika 1.9. Mehanizam rupičaste korozije aluminija[8]

Otapanje aluminija, tj. nastajanje Al^{3+} iona na dnu rupice, stvara električno polje koje pomiče Cl^- ione prema dnu rupice. Kloridni ioni reagiraju s Al^{3+} iona pri čemu nastaje aluminijev(III)-klorid. Hidroliza aluminijevog(III)-klorida prema reakciji:

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ \qquad (1.15)$$

Dolazi do lokalnog smanjenja pH vrijednosti unutar rupice, do pH < 3. Medij postaje vrlo agresivan, što dovodi do autopropagacije rupice. Al^{3+} ioni difundiraju s dna rupice, gdje im je koncentracija visoka, prema otvoru rupice. Prema vrhu rupice medij je sve više alkalan, posebno na bočnim površinama rupice, što dovodi do stvaranja aluminijeva(III)-hidroksida. Mikro-mjehurići vodika nastali redukcijom vodikovih iona, pomiču nastali aluminijev(III)-hidroksid prema otvoru rupice gdje se formiraju nakupine bijele boje. Korozijski produkti nakupljaju se na otvoru rupice tvoreći oblik sličan kupoli i postupno ga zatvaraju. To sprječava izmjenu iona, osobito kloridnih iona, čime se usporava ili čak zaustavlja rupičasta korozija.

1.3. Inhibitori korozije

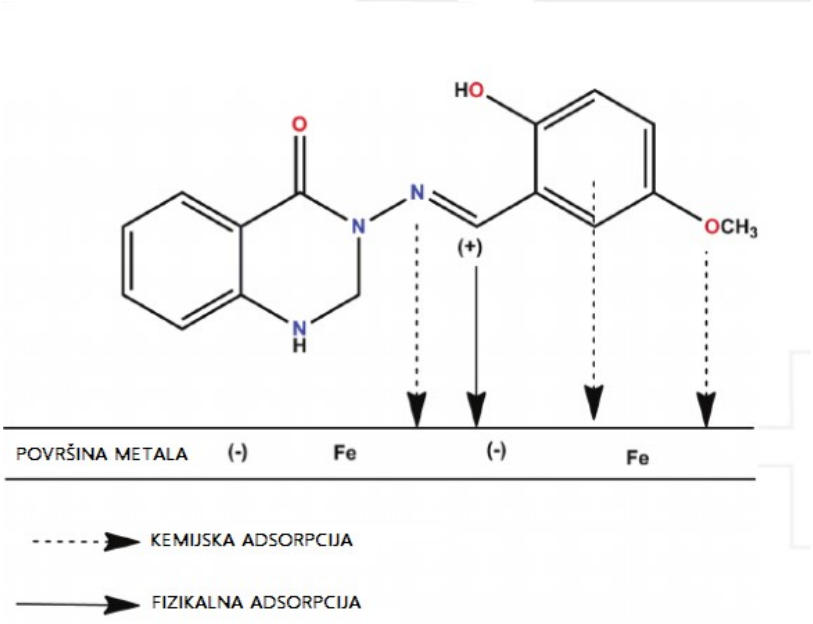
Anodni inhibitori povećavaju anodnu polarizaciju i pomiču korozijski potencijal u pozitivnom smjeru. Smanjuju otapanje metala te izazivaju pasivaciju anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova.[23] Najvažniji anodni inhibitori, tzv. pasivatori su topljive soli oksidirajućih iona, npr. kromati (CrO_4^{2-}), nitriti (NO_2^-), molibdati (MoO_4^{2-}), volframati (WO_4^{2-}) i vanadati (VO_3^-).[24] Pasivirajući anodni inhibitori nazivaju se i „opasnim" jer dodani u malim količinama anodne površine pasiviraju samo djelomično. U tom slučaju dolazi do povećanja omjera katodnih i anodnih površina te se stvara opasna kombinacija mala anoda – velika katoda. Na preostalim anodnim mjestima korzija se odvija većom brzinom nego u sustavu bez inhibitora.[23]
Druga vrsta anodnih inhibitora su taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Ovoj grupi pripada vodeno staklo (Na – silikat) koji na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata.[24]

Katodni inhibitori usporavaju katodni proces na način da smanjuju brzinu katodne reakcije ili smanjuju površinu katode taloženjem netopljivih ili slabo topljivih produkata korozije. Ne smatraju se „opasnima" budući da smanjuju brzinu korozije neovisno o dodanoj količini.

Miješani inhibitori istovremeno inhibiraju anodnu i katodnu reakciju. Tu najčešće spadaju organski spojevi s različitim funkcijskim skupinama: $-NH_2$, -COOH, $-PO(OH)_2$ itd. Adsorbiraju se na površinu metala pa se još zovu i adsorpcijski inhibitori. Adsorbirani sloj inhibitora djeluje kao fizička barijera te odjeljuje površinu metala od okolne agresivne okoline. Taj formirani sloj sprječava difuziju reaktanata prema površini metala ili produkata s površine metala u otopinu.[23] Kao miješani inhibitori koristite se želatina, agar-agar, škrob, tanin ili K-glukonat. Nadalje, u ovu skupinu spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom kao što su amini i nitrati te spojevi sa sumporom kao što su tioalkoholi i sulfidi.[24]

1.3.1. Organski inhibitori korozije

Organski inhibitori korozije djeluju kao miješani inhibitori koji inhibiraju katodne i anodne procese. Široko se primjenjuju u industriji jer su učinkoviti u širokim rasponima temperature, kompatibilni su s materijalom koji se zaštićuje i relativno su niske toksičnosti. Mehanizam djelovanja organskih inhibitora temelji se na njegovoj adsorpciji na površini metala pri čemu se stvara zaštitni film koji uklanja vodu s površine metala i tako ga štiti od propadanja. Mehanizam adsorpcije organskih inhibitora prikazan je na slici 1.10. Smatra se da to nije čisto ni fizikalna ni kemijska adsorpcija. Na adsorpciju utječu kemijska struktura organskog inhibitora, priroda površine metala i raspodjela naboja na površini metala, raspodjela naboja u molekuli organskog inhibitora i tip korozivnog medija. Fizisorpcija se bazira na elektrostatskim interakcijama između naboja metalne površine i naboja molekule inhibitora. Kod kemisorpcije je prisutna interakcija između donora i akceptora elektrona, odnosno interakcija između slobodnih elektronskih parova prisutnih u molekulama inhibitora i praznih d – orbitala u metalu.



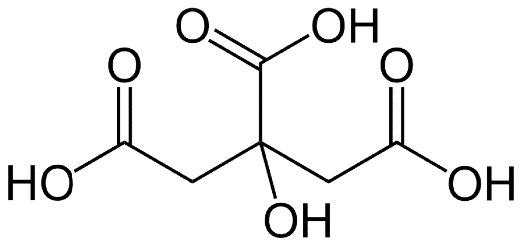
Slika 1.10. Mehanizam adsorpcije organskog inhibitora na površini metala

Učinkovitim organskim inhibitorima smatraju se one tvari koje sadrže heteroatome (N, O, S, P) sa slobodnim elektronskim parovima i elektrone iz π – veze (aromatski prstenovi, dvostruke i trostruke veze), koje mogu reagirati s praznim d – orbitalama u metalu. Slobodna standardna Gibbsova energija adsorpcije ($\Delta G°_{ads}$) daje informacije o tipu

adsorpcije. Pri fizikalnoj adsorpciji inhibitora ΔG^{o}_{ads} ima iznos do -40 kJ mol^{-1}, dok se kod kemisorpcije ΔG^{o}_{ads} kreće u granicama od -40 do -420 kJ mol^{-1}. Negativne vrijednosti znači da su oba procesa spontana. Također, standardna entalpija adsorpcije pruža informacije o mehanizmu organskog inhibitora. Endotermni adsorpcijski proces ($\Delta H°_{ads} > 0$) pripisuje se kemisorpciji, a egzotermni adsorpcijski proces ($\Delta H°_{ads} < 0$) s fizisorpcijom ili fizikalno – kemijskim procesom adsorpcije.[25]

1.3.2. Askorbinska kiselina

Askorbinska ili limunska kiselina, čija je kemijska struktura prikazana na slici 1.11, je slaba organska kiselina kemijske formule $C_6H_8O_7$. Prirodno se pojavljuje u agrumima. Svake godine se proizvede više od milijun tona limunske kiseline. Koristi se za zakiseljavanje, kao sredstvo za poboljšanje okusa i kelatiranje. Limunska kiselina postoji u različitim vrstama voća i povrća, čak i u većim količinama od tragova, ponajviše u agrumima. Limuni i limete imaju posebno visoke koncentracije kiseline koje mogu činiti i 8 % čvrste tvari (47 g/L u sokovima). Citrati su derivati limunske kiseline tj. soli, esteri i poliatomski anioni koji se nalaze u otopinama. Primjer soli je trinatrijev citrat, a primjer estera je trietil citrat. Kao dio soli, formula citratnog iona je $C_6H_5O_7^{3-}$ ili $C_3H_5O(COO)_3^{3-}$. Limunsku kiselinu prvu je izolirao 1784. godine kemičar Carl Wilhelm Scheel kristalizacijom iz limunskog soka. Limunska kiselina može postojati u dva oblika, bezvodni oblik i kao monohidrat. Bezvodni oblik kristalizira iz vruće vode, dok monohidrat kristalizira iz hladne vode. Monohidratni oblik može preći u bezvodni oblik na temperaturi oko 78 °C. Limunska kiselina se otapa u bezvodnom etanolu (76 mol /100 mol etanola) na 15 °C. Na temperaturama iznad 175 °C se raspada uz gubitak CO_2. Limunska kiselina je triprotonska kiselina s pKa vrijednostima: $pKa_1 = 5.21$, $pKa_2 = 4.28$, $pKa_3 = 2.92$ na 25 °C. Citratni ion formira komplekse s metalnim kationima, čije su konstante stabilnosti izuzetno velike zbog učinka kelata. Limunska kiselina može ste esteficirati na jednoj ili više karboksilnih skupina pomoću raznih alkohola tvoreći mono-, di-, tri-estere.[26]



Slika 1.11. Kemijska struktura askorbinske kiseline

1.4. Metode mjerenja

Pri proučavanju elektrokemijskih procesa koriste se metode temeljene na istosmjernoj struji, *dc* – metode (*eng.* direct current) i metode temeljene na izmjeničnoj struji, *ac* – metode (*eng.* alternating current). Razlika između ovih dviju metoda je u činjenici da su *dc* – metode uglavnom destruktivne prirode, dok su *ac* – metode nedestruktivne prirode. *dc* – metode se zasnivaju na polarizaciji metalnog uzorka u širokom području potencijala, pri čemu dolazi do narušavanja ravnoteže sustava što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njene okoline. Kod *ac* – metode ne dolazi do narušavanja ravnoteže sustava prilikom određivanja polarizacijskog otpora, pa se elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji (EIS), koji spada u *ac* – metode, daje prednost pri istraživanja elektrokemijskih reakcija na granici faza.

1.4.1. Potenciodinamičke polarizacijske metode

Elektrokemijske reakcije su tipične heterogene reakcije koje se odvijaju na granici faza kruto/tekuće, pri čemu obuhvaćaju sve pojave karakteristične za heterogene procese. Prijelaz elektrona odvija se u vrlo tankom sloju elektrolita u kontaktu s elektrodom. Polazeći od teorije prijelaznog stanja dobivaju se izrazi koji povezuju ovisnost parcijalne katodne i anodne gustoće struje, i_k, i_a, o prenaponu elektrode η (prenapon predstavlja odstupanje stvarnog potencijala elektrode, E_i, od ravnotežnog potencijala, E_r, $\eta = E_i - E_r$):

$$i_{\mathrm{k}} = i_0 \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT}\eta\right) \tag{1.16}$$

$$i_{\mathrm{a}} = i_0 \exp\left(\frac{(1-\beta) z F}{RT}\eta\right) \tag{1.17}$$

gdje je:

i_0 – gustoća struje izmjene (A cm^{-2}),

β – koeficijent prijelaza,

z – broj izmijenjenih elektrona,

F – Faradayeva konstanta (C mol^{-1}),

R – opća plinska konstanta (J mol^{-1} K^{-1}),

T – temperatura (K).

Logaritmiranjem jednadžbe (1.16) dobivamo izraz:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\beta z F}\log i_0 - \frac{2.3RT}{\beta z F}\log i_{\mathrm{k}} \tag{1.18}$$

Jednadžba (1.18) je jedan oblik Tafelove jednadžbe,

$$\eta = a + b\log i \tag{1.19}$$

dobivene eksperimentalnim putem za proces katodnog izlučivanja vodika, pri čemu su Tafelove konstante:

$$a = \frac{2.3RT}{\beta z F}\log i_0 \tag{1.20}$$

$$b = -\frac{2.3RT}{\beta z F} \tag{1.21}$$

Analogno ovome, logaritmiranjem jednadžbe (1.17) dobivamo izraz:

$$\eta = \frac{2.3RT}{(1-\beta)zF}\log i_0 + \frac{2.3RT}{(1-\beta)zF}\log i_a \qquad (1.22)$$

Jednadžbe (1.16) i (1.17) tj. jednadžbe (1.18) i (1.22) od osnovnog su značenja u teorijskom i praktičnom ispitivanju elektrokemijskih reakcija. One pokazuju da između potencijala, odnosno prenapona elektrode i gustoće parcijalne struje postoji strogo logaritamska ovisnost. Na ravnotežnom potencijalu uspostavljena je jednakost parcijalnih struja koja je određena gustoćom struje izmjene. Kada elektrodu izvedemo iz ravnotežnog potencijala, narušava se jednakost suprotnih procesa, a razlika u gustoćama struje pri ostvarenom potencijalu je ukupna vanjska struja, koju možemo registrirati u strujnom krugu:

$$i = i_a - i_k \qquad (1.23)$$

Zamjenom odgovarajućih izraza za parcijalne struje i sređivanjem, dobiva se izraz:

$$i = i_0\left\{\exp\left[\frac{(1-\beta)zF}{RT}\eta\right] - \exp\left[-\frac{\beta zF}{RT}\eta\right]\right\} \qquad (1.24)$$

koji povezuje ukupnu, vanjsku struju kroz strujni krug i prenapon elektrode. Ova jednadžba, poznata kao Butler – Volmerova jednadžba, predstavlja osnovnu jednadžbu elektrodne kinetike.

Wagner i Traud, kao i Mansfeld pokazali su se da se i za korozijski proces, ako su anodna i katodna reakcija kontrolirane prijenosom naboja, može primijeniti jednadžba:

$$i = i_{kor}\left\{\exp\left[\frac{2.3(E-E_{kor})}{b_a}\right] - \exp\left[-\frac{2.3(E-E_{kor})}{b_k}\right]\right\} \qquad (1.25)$$

gdje je:

i – gustoća struje u vanjskom strujnom krugu, (A cm^{-2})

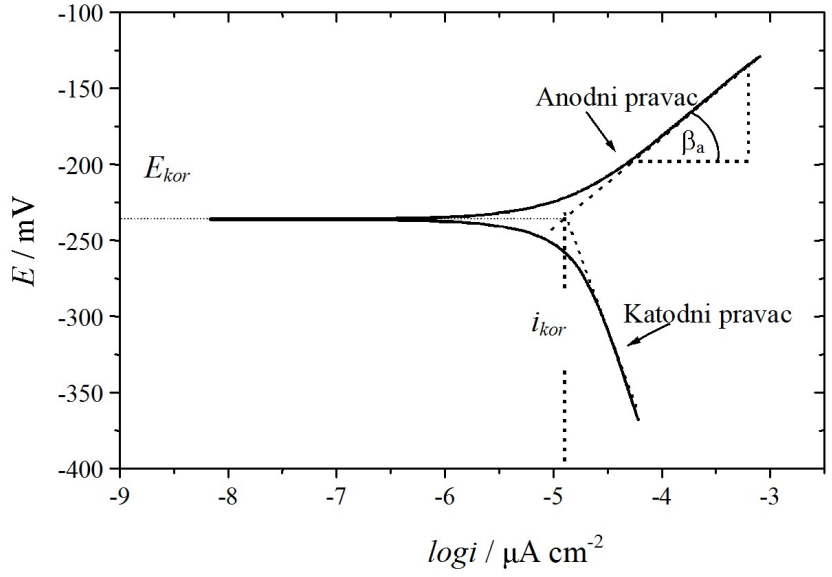
i_{kor} – gustoća korozijske struje (A cm^{-2}),

E – potencijal na kojem se odvija elektrodna reakcija (V),

E_{kor} – korozijski potencijal (V).

Jednadžba (1.25) je po svojoj suštini Butler – Volmerova jednadžba.

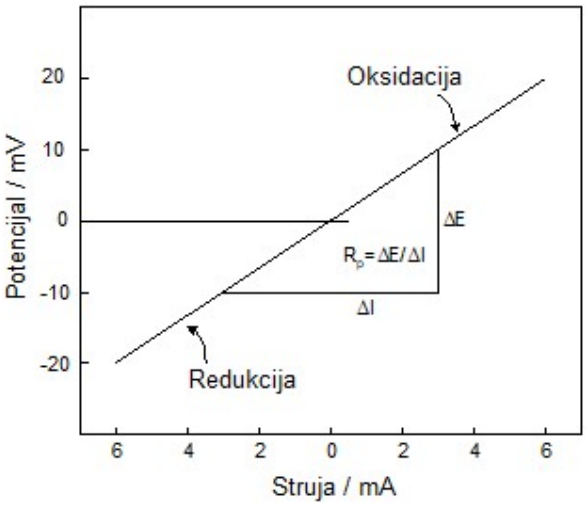
Eksponencijalna priroda između struje i prenapona dovodi do toga da već pri relativno malim anodnim ili katodnim prenaponima (≈ 100 mV) jedan član u Butler – Volmerovoj jednadžbi postaje zanemariv u odnosu na drugi, pa jednadžba prelazi u Tafelovu ovisnost ($\eta = a + b \log i$) koja predstavlja jednadžbu pravca. Slijedi zaključak da se Tafelova ovisnost može naći samo u području većih prenapona. Ovo je uočljivo i sa slike 1.12, gdje krivulje ovisnosti vanjske struje o potencijalu pri većim prenaponima poprimaju linearne ovisnosti. Postoji mogućnost da se ekstrapolacijom anodne i katodne polarizacijske krivulje do međusobnog sjecišta odredi korozijska struja, i_{kor}, koja se uspostavlja na korozijskom potencijalu, E_{kor}.



Slika 1.12. Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja[27]

Tafelova metoda zahtijeva snimanje *i-E* karakteristika u širokom području potencijala tj. ± 250 mV vs. E_{kor}. Međutim, velike polarizacije dovode do ireverzibilnih promjena u korozijskom sustavu i iskrivljavanja rezultata zbog adsorpcije vodika i nekontroliranog povećanja hrapavosti elektrodne površine kao posljedice intenzivnog otapanja metala ili razvijanja kisika.

Ove promjene moguće je izbjeći određivanjem korozijskih parametara u blizini E_{kor}, pri čemu se koristi metoda linearne polarizacije ili metoda polarizacijskog otpora, R_p. Metoda podrazumijeva snimanje *i-E* ovisnosti u uskom području potencijala tj. ± 20 mV vs. E_{kor}. Kao što se vidi sa slike 1.13 struja linearno raste s porastom potencijala elektrode. Na korozijskom potencijalu struja je jednaka nuli. Elektrodni polaritet se mijenja iz katodnog u anodni pri prolazu kroz točku koja odgovara korozijskom potencijalu.



Slika 1.13. Eksperimentalno izmjeren R_p

Korozijska struja, i_{kor}, je u vezi s nagibom pravca na dijagramu preko sljedećeg izraza:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2.3(i_{kor})(b_a + b_c)} \tag{1.26}$$

$\Delta E/\Delta i$ je nagib pravca na dijagramu, ima jedinicu otpora (Ω cm^2) te predstavlja korozijski ili polarizacijski otpor. Preuređenjem jednadžbe (1.26) dobiva se izraz za i_{kor}:

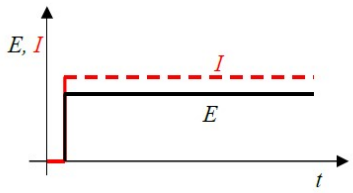
$$i_{kor} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}\left(\frac{\Delta i}{\Delta E}\right) \tag{1.27}$$

Kako je $\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p$, izraz za korozijsku struju poprima oblik poznate Stern-Gearyeve jednadžbe:[27]

$$i_{\text{kor}} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \tag{1.28}$$

1.4.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Za bolje razumijevanje EIS, prvo se razmatra *dc* - teorija, odnosno poseban slučaj *ac* - teorije gdje potencijal ne ovisi o vremenu, odnosno frekvencija (*f*) je jednaka nuli.



Slika 1.14. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u dc teoriji (kod $f = 0$)

U *dc* - teoriji otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$R = \frac{\Delta E}{I} \tag{1.29}$$

gdje je:

E – potencijal (V),

I – struja (A),

R – otpor (Ω).

Otpor je skalarna veličina, ima vrijednost realnog broja i to je jedini element koji sprječava protok elektrona u *dc* krugu.

U *ac* - teoriji potencijal nije konstantan, odnosno frekvencija nije jednaka nuli. Sinusno promjenjivi potencijal opisan je jednadžbom:

$$E(t) = E_0 \sin \omega t \tag{1.30}$$

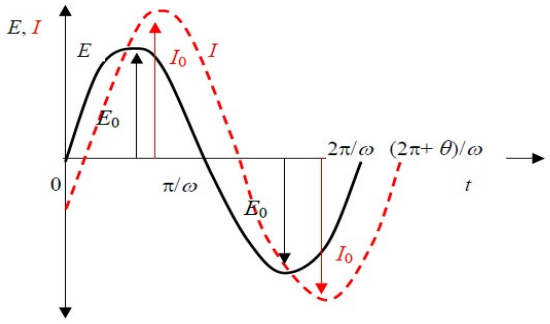
gdje je:

E(t) – trenutačni potencijal u bilo kojem vremenu t (V),

E_0– amplituda (V),

ω – kutna frekvencija (Hz), $\omega=2\pi f$,

f – frekvencija (Hz).



Slika 1.15. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u *ac* teoriji (kod $f \neq 0$)

Rezultirajuća struja je također sinusnog oblika:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \tag{1.31}$$

gdje je:

I(t) – trenutačna struja u bilo kojem vremenu t (A),

I_0 – amplituda (A),

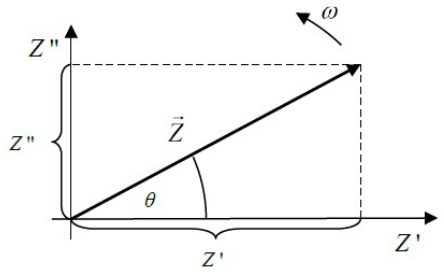
θ – fazni kut (s^{-1}).

U slučaju *ac* strujnog kruga protok elektrona mogu sprečavati spora elektrodna kinetika, sporo odvijanje kemijske reakcije i difuzija, odnosno otpornički, kapacitivni i induktivni elementi u sustavu. Analogna jednadžba Ohmovom zakonu koja vrijedi za *ac* strujni krug je:

$$\Delta Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \tag{1.32}$$

gdje je Z impedancija ili kompleksan otpor (Ω).

Impedancija se ne može potpuno odrediti realnim brojem, već je potrebno odrediti više različitih veličina (otpor, kapacitet i induktivitet), što znači da je ona vektorska veličina. Zbog toga se kod numeričke analize impedancija prikazuje u kompleksnoj ili Gaussovoj ravnini pomoću realne (Z') i imaginarne (Z'') komponente kao što je prikazano na slici 1.16.



Slika 1.16. Vektor Z opisan realnim (Z') i imaginarnim (Z'') koordinatama

Uzimajući u obzir imaginarnu jedinicu, $j = \sqrt{-1}$, koja se uvodi u slučaju jednadžbi koje se ne mogu riješiti u polju realnih brojeva, realna i imaginarna komponenta impedancije se mogu predstaviti jednadžbom:

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \tag{1.33}$$

Prema slici 1.16 apsolutna vrijednost impedancije, odnosno dužina vektora $\vec{Z}$ je:

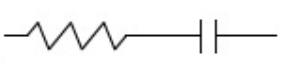
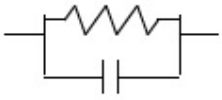
$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \tag{1.34}$$

a fazni kut je:

$$\theta = \frac{Z'}{Z''} \tag{1.35}$$

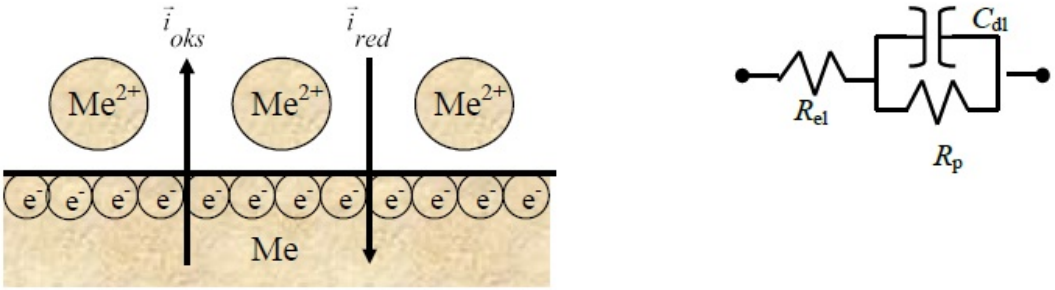
Elektrokemijska ćelija se može prikazati električnim modelom. Elektrokemijska reakcija koja se odvija na elektrodnoj površini analogna je električnom krugu koji se sastoji od otpora i kondenzatora. Za određivanje ukupne impedancije koja je kombinacija različitih elemenata koji pružaju otpor protoku elektrona treba kombinirati impedancijske vrijednosti. Ako se razmotri prisutnost otpora i kapaciteta u modelu onda su u tablici 1.5 prikazani osnovni elementi ekvivalentnog kruga i njihove impedancijske relacije.

Tablica 1.5. Osnovni elementi ekvivalentnog kruga i njihove impedancijske relacije[28]

Element ekvivalentnog kruga	Impedancijske relacije
	$Z = R + 0j \qquad j = \sqrt{-1}$
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C} \qquad \omega = 2\pi f$
	$Z = R - \frac{j}{\omega C}$
	$Z = \frac{R}{1+\omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1+\omega^2 C^2 R^2}$

Da bi se odredila ukupna impedancija kombinacije ovih jednostavnih elemenata, treba kombinirati impedancijske vrijednosti pojedinih impedancijskih elemenata prema jednostavnim pravilima. Za dva serijski spojena elementa u krugu, ukupna impedancija je vektorski zbroj pojedinačnih vrijednosti impedancije: $Z = Z_1 + Z_2$. Za paralelno vezane elemente vrijedi: $1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$.[29]

Uranjanjem elektrode u otopinu elektrolita na njenoj površini se formira elektrokemijski dvosloj koji ima svoj kapacitet, C_{dl}. Paralelno s formiranjem dvosloja na elektrodi se mogu odvijati heterogene reakcije prijenosa naboja čija brzina ovisi o potencijalu, a određena je otporom prijenosu naboja (linearna polarizacija $R_p = \Delta E/\Delta I$). Također, ne smije se izostaviti i uvijek prisutan otpor otopine, R_{el}. Električni krug koji opisuje ovaj elektrokemijski sustav prikazan je na slici 1.17, svaki element ovog kruga utječe na ukupnu impedanciju.

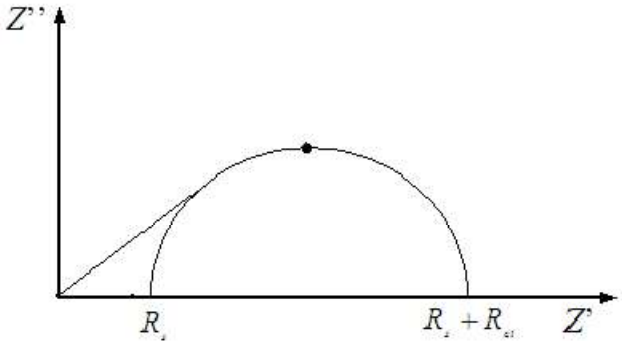


Slika 1.17. Elektrokemijski dvosloj i ekvivalentni krug koji ga opisuje

Metoda EIS se temelji na mjerenju impedancije u širokom rasponu frekvencija sinusoidnog signala, obično od 100 kHz do 10 mHz. Dobiveni podaci mogu se prikazati kao:

- Nyquistov prikaz,
- Bodeov prikaz.

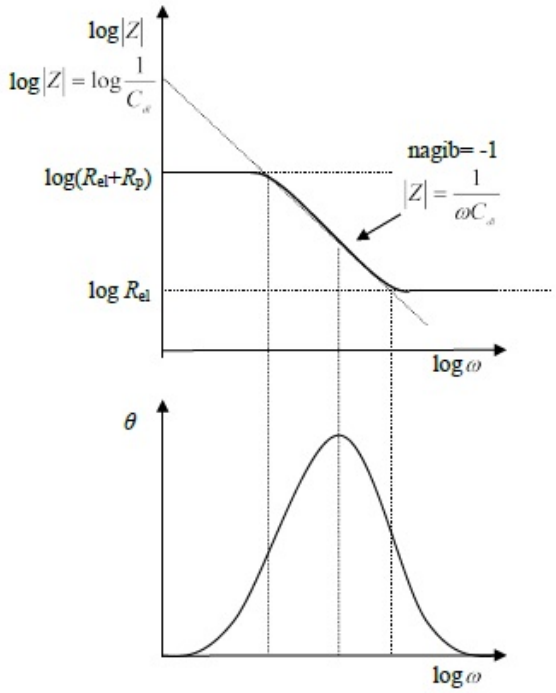
Nyquistov prikaz impedancijskog spektra, slika 1.18 predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z'', o realnoj komponenti impedancije, (Z') kod svake pobudne frekvencije.



Slika 1.18. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sistem

Iz prikaza se vidi da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom tj. otporom elektrolita, R_{el}. Kod visokih frekvencija (gdje lijeva strana polukruga siječe os x) nalazi se otpor elektrolita, R_{el}, a kod niskih frekvencija (gdje desna strana polukruga siječe os x) nalazi se polarizacijski otpor, R_p, odnosno zbroj $R_{el} + R_p$. U većini slučajeva polarizacijski otpor se dobiva ekstrapolacijom kapacitivne petlje na realnu os.

Bodeov prikaz je drugi način prikazivanja impedancijskih mjerenja, a prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta φ, o logaritmu frekvencije *f*. Kod najviših frekvencija otpor elektrolita je dominantna komponenta i log R_{el} se može očitati iz visokog frekvencijskog platoa. Pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor i može se očitati iz niskog frekvencijskog platoa kao $\log(R_{el} + R_p)$.



Slika 1.19. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav

Pri srednjim frekvencijama krivulja bi trebala biti pravac s nagibom -1. Ekstrapolacijom ovog pravaca na os log $|Z|$ kod ω = 1, odnosno log ω = 0 (f = 0.16 Hz), dobiva se vrijednosti kapaciteta dvosloja jer u sjecištu vrijedi:

$$\log|Z| = \log\frac{1}{C_{\mathrm{dl}}} \tag{1.36}$$

U ovom slučaju fazni kut prema log ω daje maksimum pri:

$$\omega_{(0=\max)} = \sqrt{\frac{1}{C_{\mathrm{dl}}R_{\mathrm{p}}}\left(1+\frac{R_{\mathrm{p}}}{R_{\mathrm{el}}}\right)} \tag{1.37}$$

Gustoća korozijske struje određuje se, iz podataka o vrijednosti polarizacijskog otpora, na isti način kao i kod *dc*-metode pomoću jednadžbe:

$$i_{\mathrm{kor}} = \frac{B}{R_{\mathrm{p}}} \tag{1.28}$$

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Aparatura

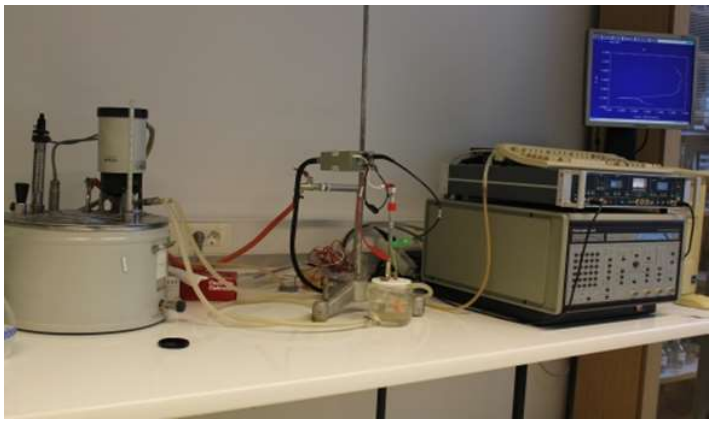
Mjerenja su provedena na kompjuteriziranoj aparaturi koja se sastojala od:

- potenciostata/galvanostata PAR model 273A,
- "lock-in" pojačala (analizator frekvencija) PAR model M 5210,
- termostata,
- osobnog računala.

Potenciostat/galvanostat posjeduje mikroprocesor koji omogućava punu potenciostatsku i galvanostatsku kontrolu potencijala (od ± 10 V) i struje (do ± 2 A).

"Lock-in" pojačalo je posebni tip izmjeničnog voltmetra koji omogućava mjerenje amplitude niskog nivoa signala. On također posjeduje vlastiti mikroprocesor za upravljanje i nadgledanje oscilatora u području frekvencija od 120 kHz do 0.5 Hz, te kontrolu amplitude u rasponu od 0.1 mV do 3 V. Maksimalna mjerljiva impedancija ovog modela iznosi 100 MΩ.

Mjerenje kao i pohranjivanje podataka, rađeno je pomoću gotovih programa dobivenih uz aparaturu putem računala (PAR M270/250 Research Electrochemistry Software za polarizacijska mjerenja te PAR M398 Electrochemical Impedance System za impedancijska mjerenja). Kao izlazni uređaj za ispis podataka poslužio je pisač. Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja

2.2. Elektrokemijska ćelija

Pri izvođenju mjerenja korištena je standardna staklena elektrokemijska ćelija u kojoj su bile smještene radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda. Dupla stjenka ćelije omogućavala je termostatiranje elektrolita. Mjerenja su provedena na temperaturi od 20 ^{o}C.

Radna elektroda

Za sva ispitivanja korišten je uzorak aluminijske AlMgCr legure (oznake AA 5052), čiji je sastav naveden u tablici 2.1. Od njega je izrađena elektroda kvadratnog oblika, a kontakt je ostvaren preko izolirane bakrene žice. Uzorak je sa svih strana, osim jedne, zaštićen epoksi smolom: Nezaštićena baza kvadrata služila je kao radna površina (0.4 cm^2) i bila je u kontaktu s elektrolitom.

Prije svakog mjerenja radna površina elektrode je mehanički i kemijski obrađivana. Pri mehaničkoj obradi površina je sukcesivno brušena brusnim papirima različite finoće: 400, 600, 800 i 1000. Površinski oksidni sloj i unesene nečistoće odstranjene su držanjem elektrode u alkalnoj otopini 0.1 M NaOH zagrijanoj na 40 °C kroz vrijeme od 1 minute. Elektroda je potom ispirana mlazom vodovodna i redestilirane vode te postavljena u elektrokemijsku ćeliju.

Tablica 2.1. Kemijski sastav ispitivane legure aluminija

Legura AA 5052	
element	**maseni %**
Al	97.20
Mg	2.50
Cr	0.25

Protuelektroda i referentna elektroda

Za uspješno provođenje mjerenja, a naročito mjerenja impedancije, potrebno je osigurati pravilan raspored strujnica u električnom polju i zanemarivo malu impedanciju protuelektrode (što se postiže upotrebom protuelektrode velike površine u odnosu na površinu radne elektrode). Za sva mjerenja upotrijebljena je protuelektroda od platinskog lima geometrijske površine 9.5 cm^2. Za vrijeme mjerenja protuelektroda je postavljena nasuprot radnoj elektrodi, čime je postignuto simetrično električno polje.

Zasićena kalomel elektroda (ZKE) upotrijebljena je kao referentna elektroda. Ona je postavljena u Luggin kapilaru, čiji je vrh maksimalno bio priljubljen uz površinu radne elektrode.

Priprema otopine elektrolita

Kao osnovni elektrolit za sva mjerenja korištena je 0.5 M NaCl otopina, koja je pripremljena otapanjem 58.47 g krute soli NaCl (p.a.) u redestiliranoj vodi pri čemu je konačni volumen otopine iznosio 2000 mL. Inhibicija korozije AlMgCr legure proučavana je u sljedećim otopinama:

- 0.5 M NaCl + 1×10^{-6} M askorbinska kiselina,
- 0.5 M NaCl + 1×10^{-5} M askorbinska kiselina,
- 0.5 M NaCl + 1×10^{-4} M askorbinska kiselina,
- 0.5 M NaCl + 1×10^{-3} M askorbinska kiselina
- 0.5 M NaCl + 1×10^{-2} M askorbinska kiselina.

Izvorna otopina inhibitora koncentracije 1×10^{-2} M pripremljena je otapanjem 1.7612 g askorbinske kiseline u 0.5 M NaCl otopini volumena 1000 mL. Razrjeđivanjem ove otopine s osnovnim elektrolitom (tj. 0.5 M NaCl otopinom) priređene su ostale otopine inhibitora. Otopine inhibitora čuvale su se na hladnom i tamnom mjestu.

2.3. Metode mjerenja

Korozijsko ponašanje legure aluminija u NaCl otopini, bez i uz dodatak inhibitora, ispitano je primjenom:

- metode mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga,
- potenciodinamičke polarizacijske metode,
- metode linearne polarizacije,
- elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Metoda mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga (OCP)

Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga (*eng. open circuit potential, OCP*) legure aluminija provedeno je u osnovnoj 0.5 M NaCl otopini te u NaCl otopini koja je sadržavala

različite koncentracije askorbinske kiseline (od 1×10^{-6} do 1×10^{-2} M) kroz vremenski period od 60 minuta. Nakon pripreme, radna elektroda je postavljena u elektrokemijsku ćeliju. Svakih 30 sekundi bilježena je vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga, tj. vrijednost potencijala koja se u određenoj otopini elektrolita uspostavlja između radne i referentne elektrode.

Potenciodinamička polarizacijska metoda

Potenciodinamička polarizacijska metoda omogućava određivanje elektrokemijskih parametara neophodnih za proučavanje djelotvornosti inhibitora korozije u agresivnoj sredini. Primjenom ove metode omogućeno je izravno mjerenje korozijske struje, i_{kor}. U jednostavnim slučajevima, tj. kada je Tafelova ovisnost jasno izražena, korozijsku struju, i_{kor}, i korozijski potencijal, E_{kor}, moguće je odrediti iz sjecišta tangenti povučenih na anodnu i katodnu granu polarizacijske krivulje. Međutim, u slučaju kada su polarizacijske krivulje deformirane (pojava pitting korozije, dvostrukog korozijskog potencijala itd.) korozijska struja određuje se na mjestu gdje ravna linija povučena iz korozijskog potencijala paralelno s apscisom siječe tangentu povučenu na katodnu ili anodnu granu polarizacijske krivulje.

Pri ispitivanju korozijskog ponašanja legure AlMgCr u 0.5 M NaCl otopini te za početnu provjeru djelotvornosti inhibitora korozije u danim uvjetima, polarizacijska mjerenja su provedena u području potencijala od ± 250 mV u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga (OCP) uz brzinu promjene potencijala od 0.5 mV s^{-1}. Mjerenja su započela nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na OCP-u, najprije u 0.5 M NaCl otopini, a zatim i u 0.5 M NaCl otopini koja je sadržavala askorbinsku kiselinu u različitim koncentracijama (od 1×10^{-6} do 1×10^{-2} M). Zbog nepravilne prirode anodnog ponašanja, korozijska struja određena je na mjestu gdje ravna linija povučena iz korozijskog potencijala (paralelna s apscisom) siječe tangentu povučenu na katodnu granu polarizacijske krivulje.

Metoda linearne polarizacije

Velika prednost ove metode u odnosu na potenciodinamičku polarizacijsku metodu je u tome što se mjerenje provodi u vrlo uskom području potencijala u blizini OCP-a, tako da je ona u potpunosti nedestruktivna metoda. Zbog toga se mjerenje može više puta ponavljati na istom uzorku, dozvoljavajući uspješnu primjenu ove metode u svrhu korozijskog monitora, određivanja točke početka stacionarne korozije metala i drugih osobina sustava koji se mijenjaju s vremenom. Metodom linearne polarizacije određena je vrijednost

polarizacijskog otpora legure aluminija u osnovnom elektrolitu (0.5 M NaCl) te u otopini elektrolita koja je sadržavala askorbinsku kiselinu u različitim koncentracijama (od 1×10^{-6} do 1×10^{-2} M). Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na OCP-u u području potencijala od ± 20 mV vs. OCP. Brzina promjene potencijala bila je 0.2 mV s^{-1}.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je uobičajena metoda pomoću koje se s velikim uspjehom istražuju elektrokemijski procesi i nastale promjene na granici faza. Ovom metodom se na sustav djeluje signalom izmjeničnog napona ili izmjenične struje (*ac* signalom) vrlo male amplitude u širokom području frekvencija, a odziv sustava je kompleksna veličina impedancije. Primjenom impedancijske spektroskopije, u istraživanju korozijske kinetike, dolaze do izražaja električna svojstva granice faza između površine uzorka i elektrolita. Električna svojstva granice faza mogu se predočiti ekvivalentnim krugom sastavljenim od otpornika, kondenzatora, zavojnice itd. Da bi se analizirao frekvencijski odziv sustava ekvivalentnim krugom, općenito moraju biti prihvaćena četiri uvjeta:

- odziv sustava mora biti uzrokovan samo *ac* pobudom,
- odziv sustava mora biti neovisan o amplitudi *ac* signala pobude,
- odziv sustava je konačan za $\omega\rightarrow 0$ i $\omega\rightarrow\infty$ (ω je kružna frekvencija),
- sustav se ne mijenja nakon primjene *ac* signala.

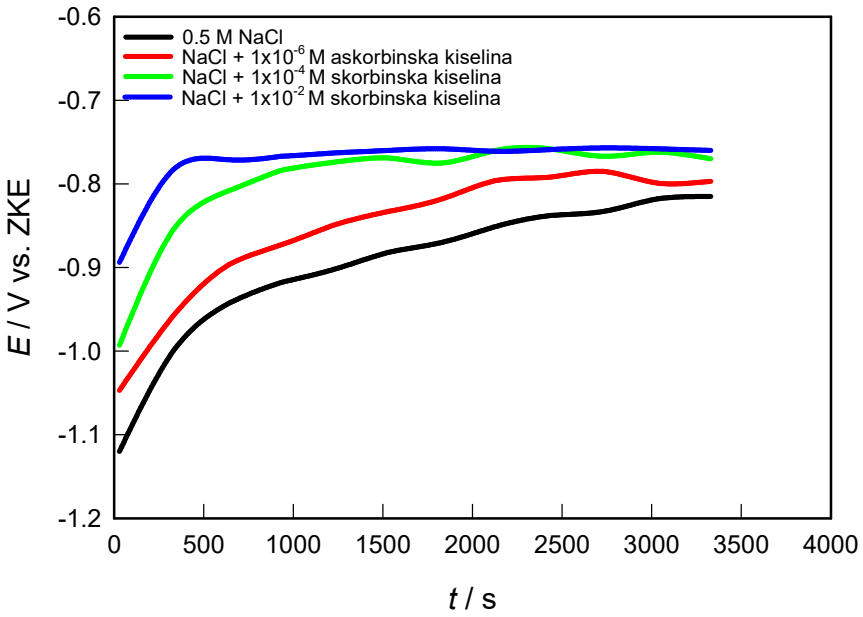
Mjerenjem impedancije ispitan je utjecaj koncentracije askorbinske kiseline (od 1×10^{-6} do 1×10^{-2} M) na svojstva površinskog filma koji se, spontano na OCP-u formira na Al leguri. Mjerenja su izvedena nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na OCP-u u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz. Amplituda izmjeničnog signala je bila 10 mV.

Rezultati impedancijskih mjerenja prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama. Prema dobivenim impedancijskim spektrima pretpostavljen je odgovarajući ekvivalentni krug. Matematičko usklađivanje impedancijskih spektara s pretpostavljenim ekvivalentnim krugom obavljeno je pomoću kompjuterskog programa EQUIVCT, koji se temelji na metodi nelinearnih najmanjih kvadrata.[30] Na ovaj način određene su numeričke vrijednosti za pojedine elemente u ekvivalentnom krugu kao što su otpor prijenosu naboja, kapacitet površinskog filma te koeficijent difuzije kroz površinski film.

3. REZULTATI

3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga (OCP)

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga (OCP) Al legure u 0.5 M NaCl otopini, bez i u nazočnosti različitih koncentracija askorbinske kiseline, prikazana je na slici 3.1. Dodatak inhibitora u NaCl otopinu uzrokuje pomicanje OCP-a prema pozitivnijim vrijednostima.

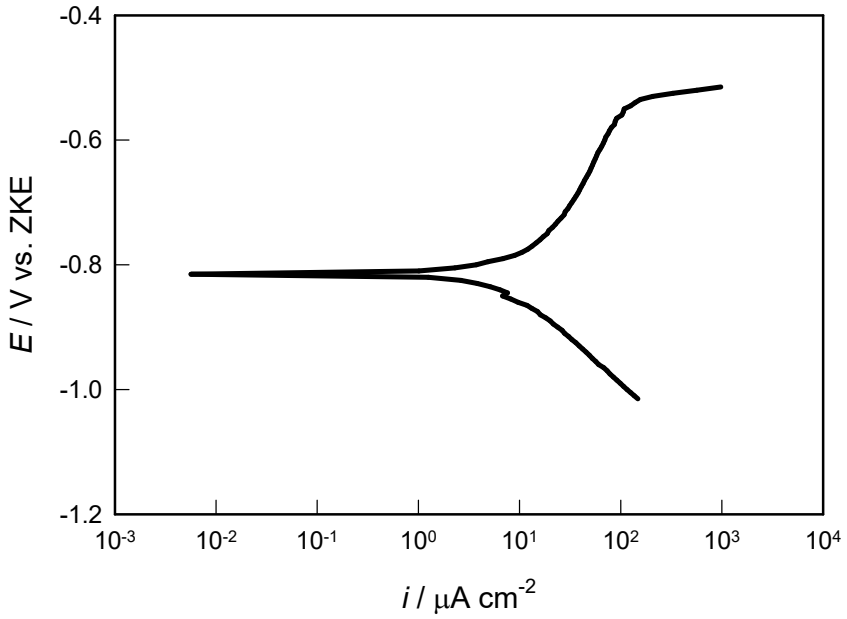


Slika 3.1. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za AlMgCr leguru u 0.5 M NaCl otopini bez te u prisustvu askorbinske kiseline u različitim koncentracijama

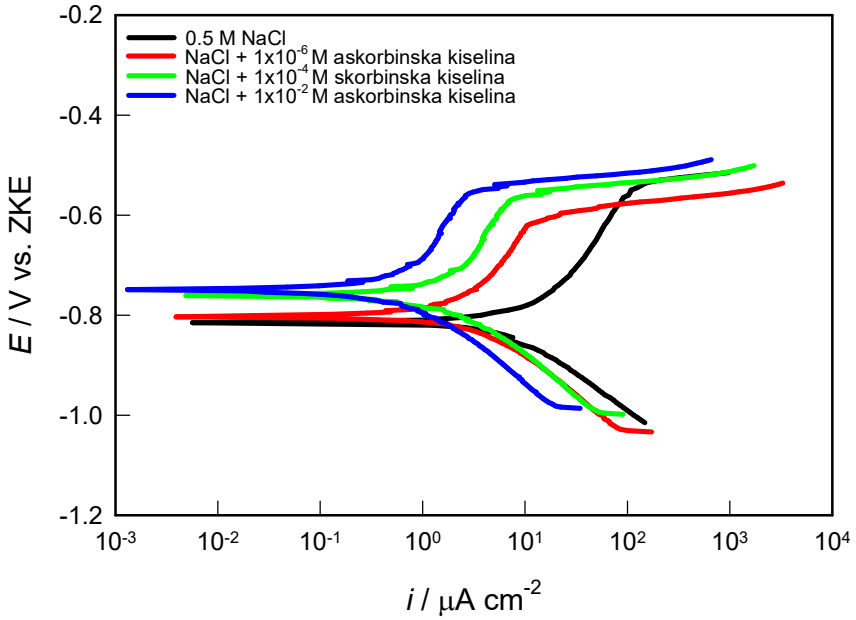
3.2. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja

Na slikama 3.2 i 3.3 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na AlMgCr leguri u čistoj NaCl otopini te u NaCl otopini u koju je dodan inhibitor u različitim koncentracijama. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na OCP-u u području potencijala od ± 250 mV vs. OCP. Brzina promjene

potencijala bila je 0.5 mV s^{-1}. Povećanjem koncentracije inhibitora (askorbinske kiseline) smanjuje se anodna i katodna gustoća struje, a vrijednost korozijskog potencijala se lagano pomiče u pozitivnom smjeru.



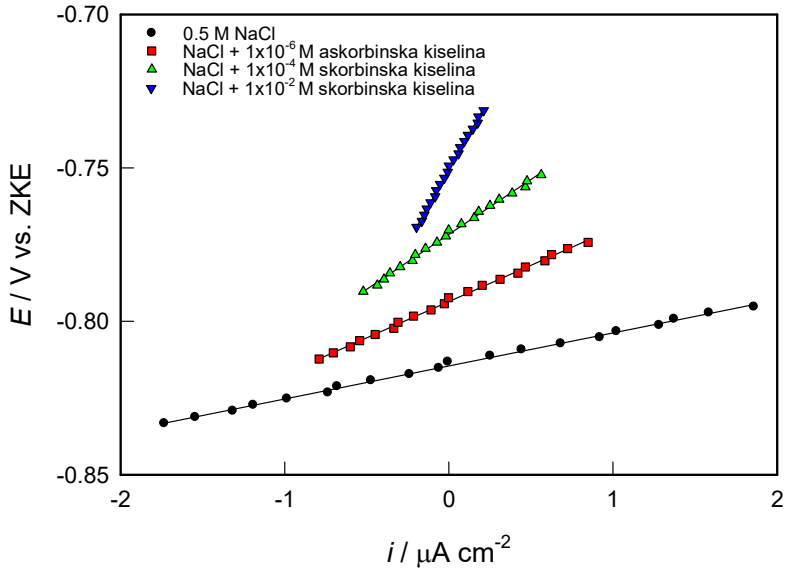
Slika 3.2. Potenciodinamička polarizacijska krivulja za AlMgCr leguru u 0.5 M NaCl otopini



Slika 3.3. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za AlMgCr leguru u 0.5 M NaCl otopini bez te u prisustvu askorbinske kiseline u različitim koncentracijama

3.3. Mjerenja metodom linearne polarizacije

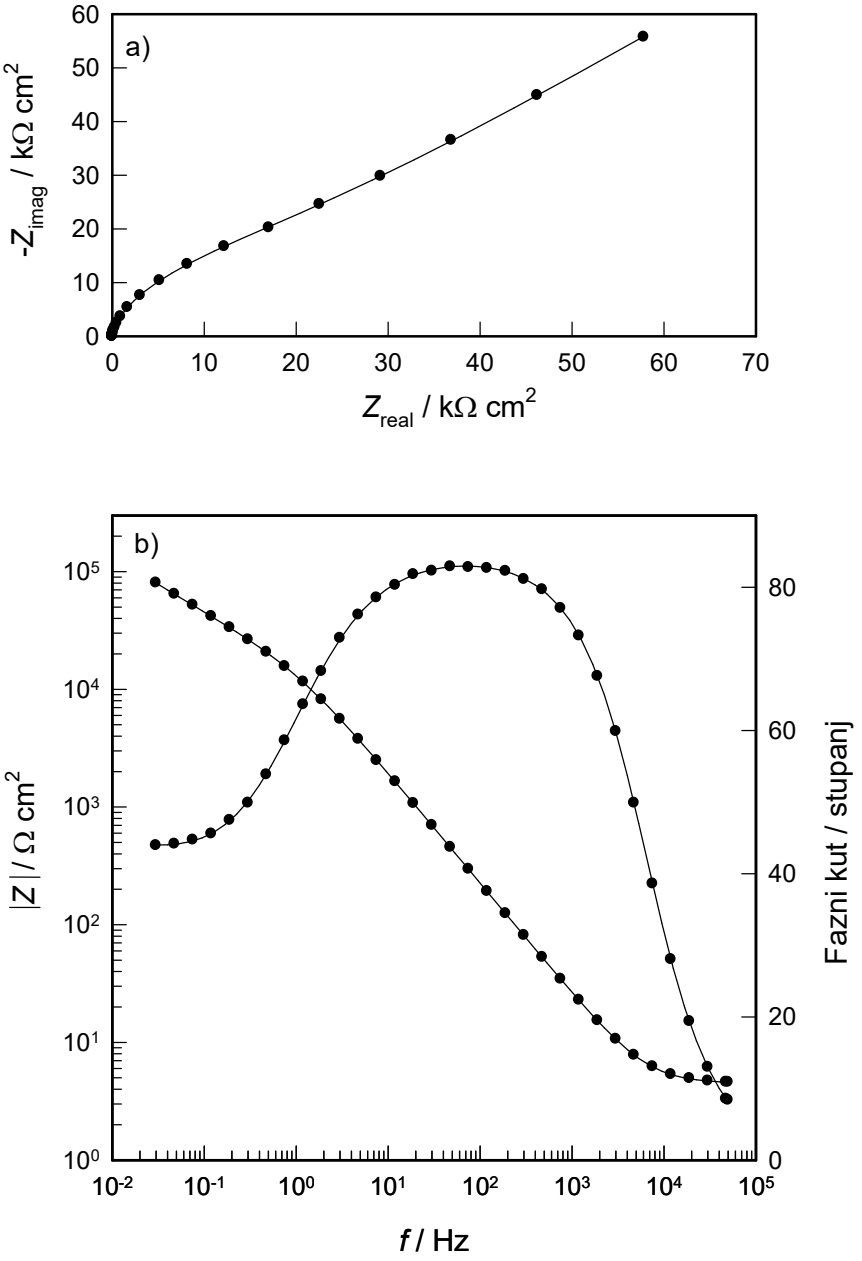
Na slici 3.4 prikazani su linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za AlMgCr leguru u 0.5 M NaCl otopini bez te uz dodatak askorbinske kiseline u različitim koncentracijama. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na OCP-u u području potencijala od ± 20 mV vs. OCP. Brzina promjene potencijala bila je 0.2 mV s^{-1}.
Povećanjem koncentracije inhibitora nagib linearnih *i-E* ovisnosti postaje sve strmiji.



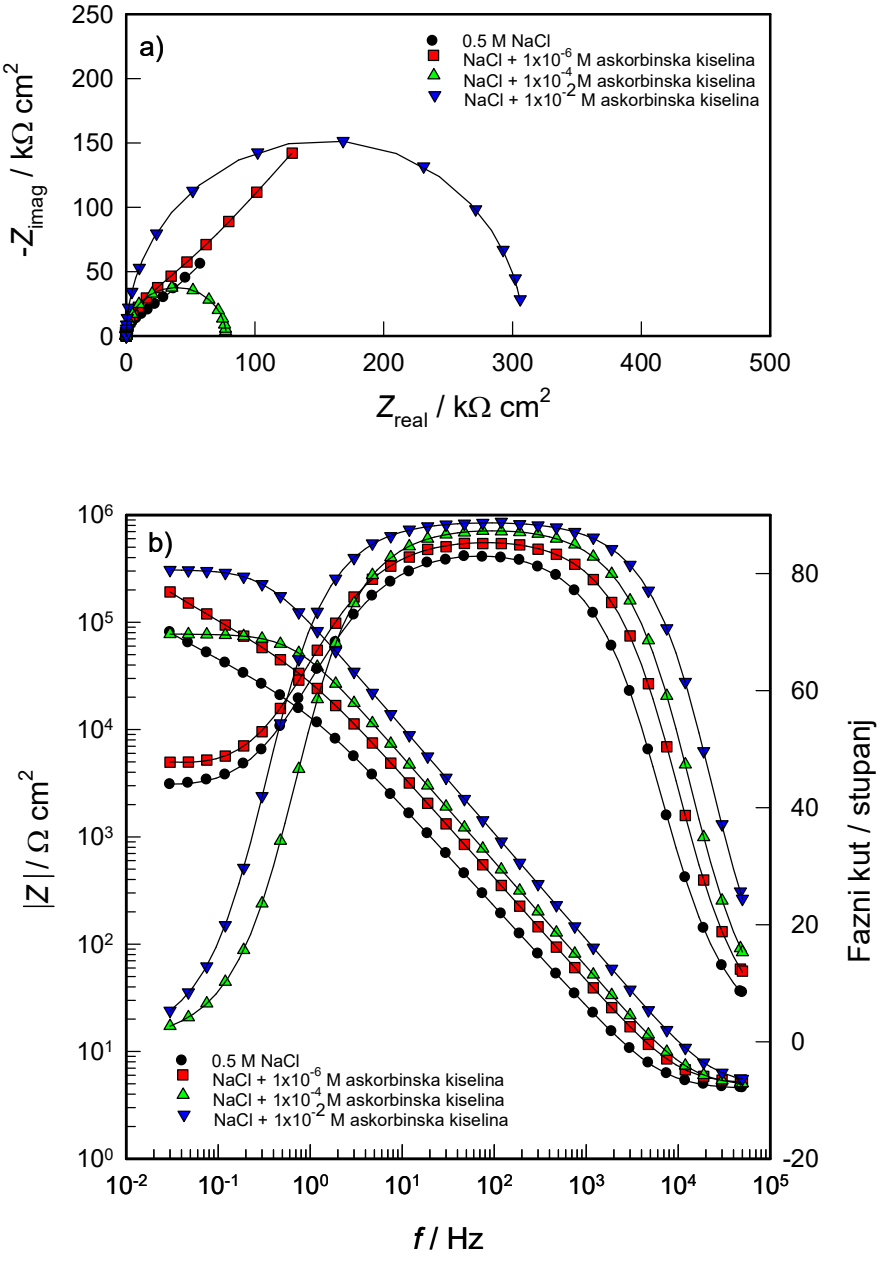
Slika 3.4. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za AlMgCr leguru u 0.5 M NaCl otopini bez te u prisustvu askorbinske kiseline u različitim koncentracijama

3.4. Mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

Slika 3.5 prikazuje impedancijski spektar za AlMgCr leguru snimljen u NaCl otopini, dok slika 3.6 prikazuje spektre dobivene u prisustvu različitih koncentracija askorbinske kiseline. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na OCP-u u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Dobiveni rezultati prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama.
Porastom koncentracije askorbinske kiseline raste ukupna impedancija sustava.



Slika 3.5. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za AlMgCr leguru u 0.5 M NaCl otopini



Slika 3.6. a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami za AlMgCr leguru u 0.5 M NaCl uz dodatak askorbinske kiseline u različitim koncentracijama

4. RASPRAVA

4.1. Utjecaj askorbinske kiseline na koroziju AlMgCr legure

Potencijal otvorenog strujnog kruga

Na vrijednost potencijala aluminija uronjenog u vodeni medij utječe oksidni sloj, koji je gotovo uvijek prisutan na njegovoj površini, a daje mu jedan oblik pasivnosti te ga štiti od daljnjeg otapanja. Svi parametri koji mijenjaju karakteristike prirodnog oksidnog sloja utječu i na vrijednost potencijala aluminija. Izmjerena vrijednost potencijala ovisi o eksperimentalnim uvjetima: karakteristikama otopine i metala, o stanju površine ispitivanog metalnog uzorka te o vremenu kroz koje je metal uronjen u otopinu. Nakon nekog vremena (nakon nekoliko sati ili čak dana) vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga će se ustaliti.

Mjerenja u ovom radu započela su upravo praćenjem ovisnosti potencijala otvorenog strujnog kruga AlMgCr legure u 0.5 M NaCl otopini bez i u prisustvu različitih koncentracija askorbinske kiseline kroz vremenski period od 60 minuta. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 3.1. Odmah po uranjanju Al legure u osnovnu otopinu elektrolita (0.5 M NaCl) postiže se potencijal od ≈ -1.12 V, koji vremenom postaje sve pozitivniji, što ukazuje na činjenicu da se vremenom površina metala prekriva slojem oksida. Nakon 60 minuta uspostavlja se stabilna vrijednost potencijala od ≈ -0.82 V.

Kada se u NaCl otopinu doda askorbinska kiselina AlMgCr elektroda se ponaša na sličan način. Naime, u svim ispitivanim otopinama OCP vremenom postaje sve pozitivniji, ukazujući na činjenicu da vremenom metal postiže jedan oblik pasivnosti. Nadalje, povećanjem koncentracije askorbinske kiseline OCP postaje sve pozitivniji. Vrijednosti OCP-a koje se nakon 1 h uspostavljaju na Al leguri u otopinama različitih koncentracija askorbinske kiseline su sljedeće:

- ≈ -0.79 V u otopini 0.5 M NaCl + 1×10^{-6} M askorbinska kiselina,
- ≈ -0.78 V u otopini 0.5 M NaCl + 1×10^{-5} M askorbinska kiselina,
- ≈ -0.77 V u otopini 0.5 M NaCl + 1×10^{-4} M askorbinska kiselina,
- ≈ -0.76 V u otopini 0.5 M NaCl + 1×10^{-3} M askorbinska kiselina,
- ≈ -0.75 V u otopini 0.5 M NaCl + 1×10^{-2} M askorbinska kiselina.

Kao što se može vidjeti, u otopini s najvećom koncentracijom inhibitora AlMgCr elektroda postiže OCP vrijednost od ≈ -0.75 V, što je za 0.70 V pozitivnije nego u osnovnom elektrolitu. Pomicanje potencijala prema pozitivnijim iznosima ukazuje na jači utjecaj inhibitora na anodnu parcijalnu reakciju.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja

Priroda procesa inhibicije može se utvrditi na temelju polarizacijskih mjerenja. Tako promjene u polarizacijskim krivuljama nakon dodatka inhibitora obično služe kao kriterij za klasifikaciju inhibitora kao katodnog, anodnog ili miješanog.

Na slikama 3.2 i 3.3 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za AlMgCr leguru u NaCl otopini u prisustvu različitih koncentracija askorbinske kiseline. Na polarizacijskoj krivulji za Al leguru u osnovnom elektrolitu (slika 3.2) neposredno iznad korozijskog potencijala uočava se usko pasivno područje potencijala koje se proteže u granicama od ≈ -0.8 V do ≈ -0.6 V. U ovom području potencijala dolazi do rasta oksidnog sloja na površini legure. Anodna struja sporo raste s potencijalom sve do postizanja tzv. kritične vrijednosti potencijala, koji u 0.5 M NaCl otopini iznosi ≈ -0.57 V. Na kritičnom potencijalu dolazi do razaranja oksidnog sloja i lokalnog otapanja metala, što izaziva nagli porast gustoće struje.

Katodni dio polarizacijske krivulje najvjerojatnije predstavlja reakciju izlučivanja vodika:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (1.10)$$

Prisutnost inhibitora izaziva značajne promjene u polarizacijskom ponašanju AlMgCr legure (slika 3.39). Dodani inhibitor u većoj mjeri smanjuju anodnu gustoću struje, u manjoj mjeri katodnu gustoću struje te lagano pomiču korozijski potencijal prema pozitivnijim vrijednostima.

Pojava smanjenja katodne struje i pomak korozijskog potencijala prema negativnim vrijednostima karakteristična je za djelovanje katodnih inhibitora korozije, dok je smanjenje anodne struje i pomak korozijskog potencijala u pozitivni smjer karakteristika anodnih inhibitora korozije. Miješani tip inhibitora smanjuje anodnu i katodnu gustoću struje bez značajnijeg utjecaja na korozijski potencijal.

Obzirom na primijećene promjene u polarizacijskom ponašanju može se reći da askorbinska kiselina pripada miješanom tipu inhibitora, s pojačanim utjecajem na anodnu reakciju. Analizom dobivenih rezultata određeni su korozijski parametri kao što su: korozijski potencijal, E_{kor}, i korozijska struja, i_{kor}, a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Korozijski parametri za AlMgCr leguru u NaCl otopini u prisustvu različitih koncentracija askorbinske kiseline određeni iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja

	E_{kor} / V	i_{kor} / μA cm^{-2}	θ	η / %
NaCl	-0.82	6.34		
1×10^{-6}	-0.79	2.74	0.5677	56.77
1×10^{-5}	-0.78	2.35	0.6291	62.91
1×10^{-4}	-0.77	1.75	0.7242	72.42
1×10^{-3}	-0.76	1.13	0.8214	82.14
1×10^{-2}	-0.75	0.52	0.9185	91.85

Djelovanje inhibitora objašnjava se jednostavnom adsorpcijom na površinu elektrode te blokiranjem aktivnih mjesta na površini, što dovodi do smanjenja korozije metala. Općenito, proces adsorpcije u sustavu metal/otopina dovodi do izdvajanja otopljene tvari iz otopine (inhibitora) te njenog koncentriranja na površini metala. Ovaj proces se odvija sve do uspostavljanja dinamičke ravnoteže između preostale koncentracije otopljene tvari u otopini i njezine koncentracije na površini metala.

Dakle, procesom adsorpcije površina metala se pokriva inhibitorom čime se usporava korozija metala. Pokrivenost površine metala adsorbiranim inhibitorom, θ, izražava se odnosom brzine korozije metala u otopini sa i bez inhibitora:

$$\theta = \frac{k_o - k_{inh}}{k_o} \tag{4.1}$$

gdje k_o predstavlja brzinu korozije u sustavu bez inhibitora, a k_{inh} brzinu korozije u sustavu s inhibitorom. Gustoća korozijske struje u sustavu AlMgCr legura/inhibirana otopina direktno je mjerilo brzine korozije. Stoga je djelotvornost inhibicije, η, te pokrivenost

površine adsorbiranim molekulama inhibitora, θ, moguće odrediti iz gustoća korozijskih struja korištenjem izraza:

$$\eta = \theta \times 100 = \frac{i_{\text{kor}} - (i_{\text{kor}})_{\text{inh}}}{i_{\text{kor}}} \times 100 \qquad (4.2)$$

u kojem i_{kor} i $(i_{\text{kor}})_{\text{inh}}$ predstavljaju gustoće korozijskih struja bez i uz dodatak inhibitora. Dobivene vrijednosti navedene su u tablici 4.1.

Uočava se da povećanjem askorbinske kiseline dolazi do smanjenja korozijske struje i pomaka korozijskog potencijala u pozitivnom smjeru. Vrijednost prekrivenosti površine i djelotvornosti inhibicije rastu s porastom koncentracije inhibitora. Tako je uz najveću koncentraciju inhibitora od 1×10^{-2} M dobivena djelotvornost od 91.85 %.

Mjerenja metodom linearne polarizacije

Na slici 3.4 prikazani su linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za AlMgCr leguru u ispitivanim otopinama, tj. u osnovnom elektrolitu te uz dodatak askorbinske kiseline.

Dodatkom inhibitora mijenja se nagib dobivenih linearnih ovisnosti. U pravilu, dodatak inhibitora izaziva povećanje nagiba. Nagib linearne ovisnosti, kao promjena potencijala s promjenom struje, definira polarizacijski otpor ispitivanog sustava, $R_{\text{p}} = \frac{\Delta E}{\Delta i}$.

Dakle, povećanje nagiba *i-E* ovisnosti ukazuje na povećanje vrijednosti polarizacijskog otpora. Prema Stern-Gearyevoj jednadžbi, koja predstavlja osnovnu jednadžbu korozijske kinetike, korozijska struja je obrnuto proporcionalna polarizacijskom otporu: [27]

$$i_{\text{kor}} = \frac{b_{\text{a}} b_{\text{c}}}{2.303(b_{\text{a}} + b_{\text{c}})} \frac{1}{R_{\text{p}}} = \frac{B}{R_{\text{p}}} \qquad (1.28)$$

Stoga, povećanje polarizacijskog otpora ukazuje na smanjenje brzine korozijskog procesa. Djelotvornost inhibicije izračunata je korištenjem izraza:

$$\eta = \theta \times 100 = \frac{(R_{\text{p}})_{\text{inh}} - R_{\text{p}}}{(R_{\text{p}})_{\text{inh}}} \times 100 \qquad (4.3)$$

u kojem R_p i $(R_p)_{inh}$ predstavljaju vrijednosti polarizacijskog otpora bez i u prisustvu inhibitora. Vrijednosti polarizacijskog otpora te djelotvornost inhibicije za AlMgCr leguru u svim ispitivanim otopinama askorbinske kiseline prikazane su u tablici 4.2.

Polarizacijski otpor, kao i djelotvornost inhibicije korozije rastu s povećanjem koncentracije inhibitora. Djelotvornost askorbinske kiseline uz koncentraciju od 1×10^{-2} M iznosi 88.62 %.

Tablica 4.2. Korozijski parametri za AlMgCr leguru u NaCl otopini u prisustvu različitih koncentracija askorbinske kiseline određeni metodom linearne polarizacije

	R_p / kΩ cm^2	θ	η / %
NaCl	10.76		
1×10^{-6}	23.59	0.5439	54.39
1×10^{-5}	27.27	0.6055	60.55
1×10^{-4}	35.72	0.6988	69.88
1×10^{-3}	52.35	0.7444	74.44
1×10^{-2}	94.55	0.8862	88.62

4.2. Fizikalna slika sustava AlMgCr/NaCl i sustava AlMgCr/NaCl + inhibitor

Potpuna elektrokemijska karakterizacija sustava AlMgCr/NaCl i AlMgCr/NaCl+inhibitor provedena su mjerenjem impedancije, čime su određena električna svojstva granice faza u promatranim sustavima. Na slici 3.5 prikazan je impedancijski spektar snimljeni za AlMgCr elektrodu u 0.5 M NaCl otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Rezultati mjerenja su prikazani u Nyquist (slika 3.5a) i Bode (slika 3.5b) kompleksnim ravninama.

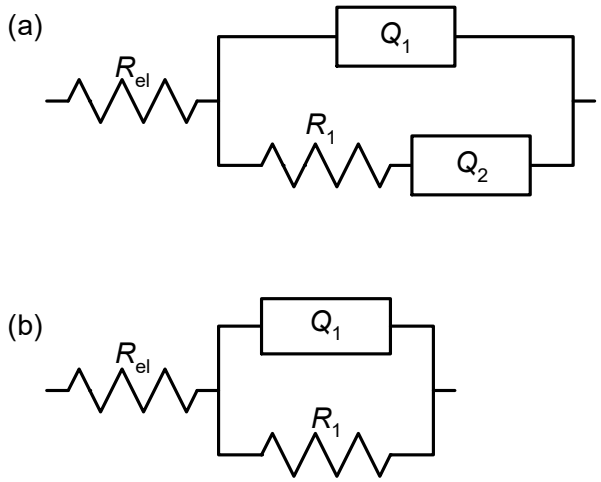
U Nyquistovom dijagramu, koji predstavlja odnos imaginarne (Z_{imag}) i realne (Z_{real}) komponente impedancije, uočavaju se dva kapacitivna polukruga (tj. dvije vremenske konstante). Zbog djelomičnog preklapanja polukrugova, Nyqustov grafički prikaz ne daje jasnu fizikalnu sliku promatranog sustava.

Na slici 3.5b prikazan je Bodeov dijagram u kojem se razmatra ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije i faznog pomaka o logaritmu frekvencije (log $|Z|$ vs. log f i fazni kut vs. log f). Ovaj grafički prikaz omogućava jasniji uvid u dobivene rezultate u funkciji frekvencije. Moguće je primijetiti tri karakteristična područja:

- U području visokih frekvencija (f > 10 kHz) primjećuje se plato koji određuje komponentu omskog otpora u sustavu tj. otpor elektrolita, pri čemu fazni pomak između struje i napona iznosi $\approx 0^{o}$.
- Kod srednjih frekvencija (f < 10 kHz) primjećuje se linearna ovisnost između log $|Z|$ i log f, uz pojavu karakterističnog nagiba Bodeovog pravca od ≈ -1. Ovo područje frekvencije određuje dielektrična svojstva oksidnog sloja na površini elektrode. Fazni pomak između struje i napona poprima vrijednost od ≈ 85°.
- Smanjenjem frekvencije dolazi do promjene nagiba linearne ovisnosti između log $|Z|$ i log f te se u području niskih frekvencija (f < 1 kHz) uočava nagib Bodeovog pravca od ≈ -0.5. Ovakav odziv u Bode kompleksnoj ravnini ukazuje da se pri modeliranju sustava metal/površinski film/elektrolit mora uzet u obzir i prijenos tvari kroz površinski sloj.

Dobiveni impedancijski spektar ukazuje na raznolike pojave u sustavu AlMgCr/NaCl otopina. Vremenska konstanta u području visokih frekvencija posljedica je dielekričnih osobina prirodnog oksidnog sloja na površini metala, dok niskofrekventni dio dijagrama ukazuje na činjenicu da se pri opisivanju promatranog sustava mora uzeti u obzir i prijenos tvari kroz površinski sloj, tj. iona metala (nastalih otapanjem) koji difuzijom kroz površinski sloj odlaze u masu otopine elektrolita.

U ovom radu je za dobivanje optimalne interpolacijske funkcije pretpostavljenog ekvivalentnog kruga upotrijebljena tehnika nelinearnih najmanjih kvadrata, u kojoj se svi parametri ekvivalentnog kruga istovremeno usklađuju s eksperimentalnim podacima. Matematičkim modeliranjem dobivenih rezultata utvrđeno je da se najbolje slaganje eksperimentalnih i simuliranih podataka dobije ako se koristi ekvivalentni električni krug prikazan na slici 4.1a, koji se sastoji od sljedećih elemenata: R_{el}, Q_1, R_1 i Q_2. U predloženom krugu parametrom R predstavljene su komponente omskog otpora, dok parametar Q predstavlja konstantno fazne elemente (KFE) u krugu.



Slika 4.1. Ekvivalentni krugovi za analizu sustava AlMgCr/NaCl i AlMgCr/NaCl + inhibitor

Konstantno fazni element (KFE) opisuje odstupanje sustava od idealnog ponašanja, a povezuje se s nehomogenostima unutar mase površinskog sloja, kao i sa činjenicom da elektrodna površina na mikroskopskoj razini posjeduje veliki broj defekata (npr. razne izbočine, udubljenja, lokalne nehomogenosti naboja itd.). Impedancija konstantno faznog elementa, Z_{KFE}, dana je izrazom:[31]

$$Z_{KFE} = \left[Q(j\omega)^n\right]^{-1} \tag{4.4}$$

gdje je j imaginarni broj ($j = \sqrt{-1}$), ω je kružna frekvencija *ac* signala ($\omega = 2\pi f$), a Q je konstanta koja ne ovisi o frekvenciji i predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine. Eksponent konstantno faznog elementa, veličina n, također je konstanta koja može poprimiti različite iznose u granicama od -1 do +1. U slučaju kada je n = 0 jednadžba (4.4) opisuje otpor, za n = -1 induktivitet te za n = 1 kapacitet. Za difuzijske procese kroz granicu faza elektroda/elektrolit, kroz čvrstu fazu, kao i preko cijele elektrodne površine veličina n poprima iznos 0.5.

Obradom rezultata ustanovljeno je da n vrijednost parametra Q_1 iznosi 0.94, dok n vrijednost parametra Q_2 iznosi 0.41. Stoga, u ekvivalentnom krugu na slici 4.1 parametar Q_1 opisuje kapacitet oksidnog sloja, dok Q_2 predstavlja difuzijske procese u oksidnom sloju. R_1 je otpor prijenosu naboja, a R_{el} otpor elektrolita (koji je reda veličine 5 Ω cm^2).

Na slici 3.6 prikazan je utjecaj dodatka askorbinske kiseline na impedancijski odziv legure u NaCl otopini. Dobiveni spektri pokazuju da se impedancija mijenja s porastom

koncentracije inhibitora. Promjene se očituju u rastu dijametra polukruga i ukupne impedancije sustava te promjenom oblika impedancijskog spektra. Naime, već pri koncentraciji inhibitora od 1×10^{-5} M nestaje konstantno fazni element Q_2 koji opisuje difuzijske procese u površinskom sloju. Uočene promjene posljedica su pojačanog blokiranja površine AlMgCr legure u prisustvu inhibitora.

Matematičkom analizom impedancijskih dijagrama ustanovljeno je da se dobiveni rezultati u prisustvu najniže koncentracije askorbinske kiseline mogu opisati ekvivalentnim krugom prikazanim na slici 4.1a, dok se pri opisivanju rezultata kod viših koncentracija inhibitora koristio ekvivalentni krug prikazan na slici 4.1b. Veličine elektrodne impedancije navedene u tablici 4.3 određene su kompjuterskim podešavanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predložene ekvivalentne krugove.

Prema podacima u tablici 4.3 vidljivo je da se kapacitet površinskog filma, tj. konstantno fazni element Q_1, smanjuje porastom koncentracije inhibitora. Značajno smanjenje kapaciteta pripisuje se formiranju zaštitnog sloja na površini AlMgCr elektrode.

Tablica 4.3. Vrijednosti parametara ekvivalentnih krugova sa slike 4.1 za AlMgCr leguru u 0.5 M NaCl, bez te u prisustvu različitih koncentracija askorbinske kiseline

	$Q_1\times10^6$ / $\Omega^{-1}\,s^n\,cm^{-2}$	n_1	R_1 / $k\Omega\,cm^2$	$Q_2\times10^6$ / $\Omega^{-1}\,s^n\,cm^{-2}$	n_2	θ	η / %
NaCl	10.37	0.94	20.56	30.79	0.41		
1×10^{-6}	4.94	0.96	49.12	13.32	0.55	0.6014	60.14
1×10^{-5}	3.75	0.97	58.44	-	-	0.6692	66.92
1×10^{-4}	3.07	0.98	77.76	-	-	0.7356	73.56
1×10^{-3}	2.32	0.98	129.72	-	-	0.8515	85.15
1×10^{-2}	1.57	0.99	308.71	-	-	0.9334	93.34

Budući da je po modelu pločastog kondenzatora kapacitet obrnuto proporcionalan debljini:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{d} \qquad (4.5)$$

(ε_o je dielektrična konstanta vakuuma ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Fm^{-1}), a ε je dielektrična konstanta filma) smanjenje kapaciteta (od 10.37 do 1.57 $\Omega^{-1}s^n$ cm^{-2}) s porastom koncentracije askorbinske kiseline odgovara adekvatnom povećanju debljine površinskog sloja. Nadalje, ove promjene popraćene su i značajnim porastom otpora prijenosu naboja (od 20.56 do 308.71 $k\Omega$ cm^2) te nestajanjem koeficijenta difuzije.

Uočene promjene mogu se pripisati promjenama u sastavu površinskog filma. Naime, askorbinska kiselina kao inhibitor korozije Al legure ugrađuje se, tj. adsorbira se na metal u defektnim mjestima prirodnog oksidnog sloja pri čemu se na površini formira međufazni 3D sloj inhibitora i korozijskih produkata (oksidni sloj) koji djeluje kao fizikalna barijera te sprječava direktan kontakt metala s agresivnim medijem.

U tablici 4.3 navedene su podaci o djelotvornost inhibicije određene korištenjem izraza:

$$\eta = \theta \times 100 = \frac{(R_1)_{inh} - R_1}{(R_1)_{inh}} \times 100 \qquad (4.6)$$

u kojem R_1 i $(R_1)_{inh}$ predstavljaju vrijednosti otpora prijenosu naboja bez i u prisustvu inhibitora. Djelotvornost inhibicije korozije raste s povećanjem koncentracije inhibitora.

4.3. Mehanizam adsorpcije askorbinske kiseline na površini AlMgCr legure

Ravnotežne raspodjele koncentracija najčešće se prikazuju grafički, odnosno adsorpcijskom izotermom, koja opisuje ovisnost površinske koncentracije inhibitora ili pokrivenosti površine metala inhibitorom o koncentraciji inhibitora u masi otopine. Bitno je naglasiti da podaci u ovakvim grafičkim prikazima vrijede samo za iste temperature, odnosno izotermne uvjete, budući da se promjenom temperature pomiče i ravnoteža adsorpcije. Za opisivanje adsorpcijskih ravnoteža razvijene su različite adsorpcijske izoterme.[32]

U pokušaju određivanja najpovoljnijeg mehanizma adsorpcije askorbinske kiseline na površinu AlMgCr legure u 0.5 M NaCl, nakon matematičke obrade eksperimentalnih

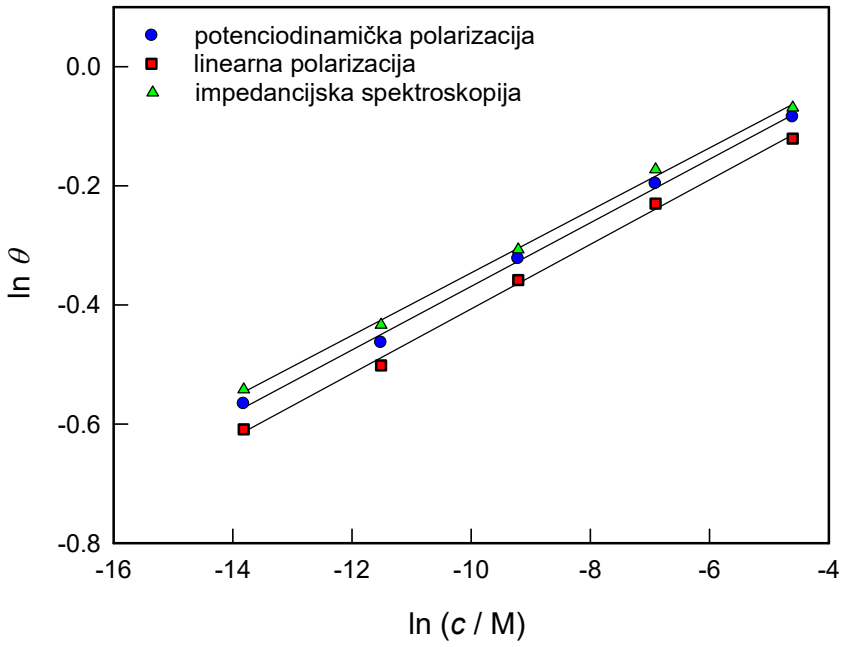
rezultata dobivenih različitim metodama mjerenja, ustanovljeno je najbolje slaganje s modelom Frundlichove adsorpcijske izoterme:

$$Kc^n = \theta; \qquad 0 < n < 1 \tag{4.7}$$

gdje je K konstanta adsorpcijske ravnoteže, a c je koncentracija inhibitora. Jednadžba se može napisati i u obliku:

$$\ln\theta = \ln K + n\ln c \tag{4.8}$$

Ovisnost ln θ o ln c daje ravnu liniju s odsječkom na ordinati ln K (slika 4.2). Konstante ravnoteže navedene u tablici 4.4 određene su iz odsječka na ordinati.



Slika 4.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma za AlMgCr leguru u 0.5 M NaCl pri 20 °C u prisustvu askorbinske kiseline određene različitim metodama mjerenja

Tablica 4.4. Konstanta ravnoteže i energija aktivacije pri adsorpciji inhibitora na površinu AlMgCr legure

način mjerenja	***K***	ΔG°_{ads} **/ kJ mol^{-1}**
potenciodinamička polarizacija	1.18	-10.19
linearna polarizacija	1.11	-10.04
impedancijska spektroskopija	1.20	-10.23

Konstanta adsorpcijske ravnoteže, *K*, povezana je s standardnom slobodnom energijom adsorpcije, ΔG°_{ads} , sljedećom relacijom:

$$K = \frac{1}{55.5}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \tag{4.9}$$

Dakle, standardna slobodna energija može se izračunati prema izrazu:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT\ \ln(55.5K) \tag{4.10}$$

R je opća plinska konstanta, *T* je temperatura (293 K) , a 55.5 predstavlja koncentraciju vode u otopini izraženu u mol dm^{-3} (odnosno 999 g dm^{-3}).

Prema iznosu standardne slobodne energije moguće je procijeniti način adsorpcije inhibitora na površini metala. Pri fizikalnoj adsorpciji inhibitora ΔG°_{ads} ima iznos do -40 kJ mol^{-1}, dok se kod kemisorpcije ΔG°_{ads} kreće u granicama od -40 do -420 kJ mol^{-1}.[32] Vrijednost za ΔG°_{ads} , određene različitim metodama mjerenja (-10.19 kJ mol^{-1}, -10.04 kJ mol^{-1} i -10.23 kJ mol^{-1}) ukazuju na fizikalnu adsorpciju askorbinske kiseline na površini AlMgCr legure u NaCl otopini. Također se može vidjeti da metoda mjerenja nema neki značajni utjecaj na iznose termodinamičkih veličina.

5. ZAKLJUČAK

Rezultati ispitivanja mogućnosti inhibicije korozije AlMgCr legure u 0.5 M NaCl otopini pomoću askorbinske kiseline pokazali su da:

- Odmah po uranjanju AlMgCr elektrode u 0.5 M NaCl otopinu potencijal otvorenog strujnog kruga pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima te se nakon nekog vremena uspostavlja stabilna vrijednost. Dodatak inhibitora pomiče potencijal legure prema pozitivnijim vrijednostima.

- Prisustvo askorbinske kiseline izaziva značajne promjene u polarizacijskom ponašanju AlMgCr legure. Dodani inhibitor izaziva smanjenje anodne i katodne gustoće struje te lagani pomak korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima. Obzirom na primijećene promjene u polarizacijskom ponašanju može se reći da askorbinska kiselina pripada miješanom tipu inhibitora, s pojačanim utjecajem na anodnu reakciju

- Djelotvornost inhibicije raste s porastom koncentracije inhibitora, pri čemu metoda ispitivanja nema značajniji utjecaj na dobivene rezultate.

- Rezultati impedancijskih mjerenja pokazuju da se u prisustvu askorbinske kiseline na površini AlMgCr legure formira 3D-sloj koji se sastoji od inhibitora i produkata korozije. Površinski sloj djeluje kao fizikalna barijera te sprječava direktan kontakt metala s agresivnim sredinom, a time i koroziju metala. Zaštitna svojstva površinskog sloja su bolja što je koncentracija inhibitora veća.

- Mehanizam adsorpcije promatranog inhibitora na površinu AlMgCr legure može se opisati Frundlichovom adsorpcijskom izotermom. Dobivena vrijednost za slobodnu energiju adsorpcije od $\approx$ -10.20 kJ mol^{-1} ukazuju na fizikalnu adsorpciju askorbinske kiseline na površini AlMgCr legure u NaCl otopini.

6. LITERATURA

1. *Ivan Filipović, Stjepan Lipanović,* Opća i anorganska kemija, 2.dio, Kemijski elementi i njihovi spojevi, Školska knjiga – Zagreb, 9. izdanje, 1995, str.875- 882.

2. https://www.simet.unizg.hr. (1.12.2018.)

3. https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_recycling. (4.12.2018.)

4. http://www.pse.pbf.hr. (2.12.2018.)

5. https://www.periodni.com/hr/al.html. (2.12.2018.)

6. https://bs.wikipedia.org/wiki/Aluminij#cite_note-crc-4. (4.12.2018.)

7. https://www.sfsb.hr/kth/zavar/tii/al_lg.pdf. (6.12.2018.)

8. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535216301290 . (11.12.2018.)

9. *A. B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Sigurnost 55 (2013) 209.

10. *M. Pourbaix*, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqeous Solutions, Pergamon Press, London, 1966.

11. *I. Esih, Z. Dugi,* Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga Zagreb, 1990.

12. https://www.slideshare.net/corematerials/talat-lecture-5102-reactivity-of-the-aluminium-surface-in-aqueous-solutions. (12.12.2018.)

13. *V.V. Gerasimov,* Korozija aluminija i ego splavov, Metallurgia, Moskva, 1967.

14. *R.A. Bonewitz,* Corrosion NACE 29 (1973) 215.

15. *C. Vargel,* Corrosion of Aluminium, Elsevier, Amsterdam, 2004.

16. *D. Dickertmann, J.W. Schultze, K.J. Vetter,* J. Electroanal. Chem. 55 (1974) 429.

17. *F.H. Haynie, S.J. Ketcham,* Corrosion NACE 27 (1971). 483.

18. *M.S. Hunter, P. Fowle,* J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 482.

19. *V.I. Bolgov, P.M. Fedash,* Zaschita Metallov 2 (1970) 211.

20. *R.K. Hart,* Trans. Farad. Soc. 51 (1957) 1020.

21. *J.W. Schultze, M.M. Lohrengel,* Electrochim. Acta 28 (1983) 973.

22. *H. Kaesche,* Korroziya Metallov, Metallurgija, Moskva, 1984.

23. *S. Gudić,* Inhibitori korozije metala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2006.

24.http://www.cortecros.hr/Uploads/Publikacije/Strucni%20radovi/korozija_u_brodogradnji.pdf. (17.12.2018.)

25. https://www.researchgate.net/publication/324229067_Organic_Corrosion_Inhibitors. (20.12.2018.)

26. https://en.wikipedia.org/wiki/Citric_acid. (21.12.2018.)
27. *E. Stupanišek–Lisac,* Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
28. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Skripta_Vjezbe-KMZ.pdf. (5.1.2019.)
29. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Jukic_EM_5.pdf. (5.1.2019.)
30. *B.A. Boukamp*, Equivalent Circuit, University of Twente, Twente, Netherland, 1989.
31. Impedance Spectroscopy, J.R. Macdonald (Ed.), John Wiley and Sons, New York, 1987.
32. *B.B. Damaskin, O.A. Petrii*, *V.V. Batrakov*, Adsorption of Organic Compounds on Electrodes, Plenum Press, New York, 1971.