

# **Utjecaj parametara anodizacije aluminija na strukturu oksidne prevlake**

---

**Ivanek, Tomislav**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:378160>

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

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

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

**Tomislav Ivanek**

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

## DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović, dipl. ing.

Student:

Tomislav Ivanek

Zagreb, 2016.

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

Zahvaljujem se svojem mentoru doc. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na pomoći i stručnim savjetima, te podršci pri pisanju ovog rada.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Vesni Alar, kao i svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala, na bezbrojnim savjetima te pomoći pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Suzani Jakovljević na pomoći kod istraživanja oksidnih prevlaka na skenirajućem elektronskom mikroskopu.

Zahvaljujem se Ivanu Vovku na pomoći pri pripremanju uzorka za SEM analizu.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima i kolegama na strpljenju te iznimnoj podršci tijekom studiranja.

Tomislav Ivanek



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite

Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

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

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student:

**Tomislav Ivanek**

Mat. br.: 0035184960

Naslov rada na hrvatskom jeziku:

**Utjecaj parametara anodizacije aluminija na strukturu oksidne prevlake**

Naslov rada na engleskom jeziku:

**The influence of anodization parameters on the structure of aluminium oxide layer**

Opis zadatka:

Korozionska otpornost aluminija ovisi o prirodnom zaštitnom filmu oksida koji spontano nastaje na površini aluminija zbog visokog afiniteta prema kisiku. Ovisno o okolišu u kojem nastaje, nastali film može biti neravnomjeren i sadržavati nečistoće, što smanjuje njegovu korozijušku postojanost. Postupkom kemijske i elektrokemijske oksidacije na površini aluminija umjetno se stvara staklasta i tvrda oksidna prevlaka, koja povećava svojstva zaštite od korozije.

U teorijskom dijelu zadatka potrebno je opisati fizikalno kemijska svojstva aluminija i njegovih legura te korozijušku postojanost aluminija u različitim korozionskim sredinama. Navesti i opisati osnovne postupke anodizacije koji se danas primjenjuju te svojstva oksidnih prevlaka. U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je odrediti utjecaj parametara anodizacije aluminija u sulfatnoj ( $H_2SO_4$ ) i oksalnoj ( $H_2C_2O_4$ ) kiselini na strukturu oksidne prevlake. Topografiju površine i sastav oksidne prevlake potrebno je odrediti primjernom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) uz analizu energijskim disperzivnim spektrometrom (EDX). Metodom kvazi – potencijostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) potrebno je odrediti korozijuški potencijal  $E_{kor}$  i brzinu korozije  $v_{kor}$  aluminijevih uzoraka obrađenih anodizacijom.

Zadatak zadan:

29. rujna 2016.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Ivan Stojanović

Rok predaje rada:

1. prosinca 2016.

Predviđeni datum obrane:

7., 8. i 9. prosinca 2016.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Franjo Cajner

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
POPIS KRATICA .....	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY .....	IX
1. UVOD .....	1
2. ALUMINIJ .....	2
2.1. Povijest aluminija .....	2
2.2. Proizvodnja primarnog aluminija .....	3
2.3. Proizvodnja sekundarnog aluminija .....	5
2.4. Svojstva aluminija .....	6
2.5. Podjela aluminijevih legura.....	8
2.5.1. Nelegirani aluminij (1XXX) .....	9
2.5.2. Aluminij legiran bakrom (2XXX).....	10
2.5.3. Aluminij legiran manganom (3XXX) .....	10
2.5.4. Aluminij legiran silicijem (4XXX) .....	11
2.5.5. Aluminij legiran magnezijem (5XXX) .....	11
2.5.6. Aluminij legiran magnezijem i silicijem (6XXX).....	12
2.5.7. Aluminij legiran cinkom (7XXX) .....	12
2.5.8. Aluminij skupine 8XXX .....	12
2.6. Primjena aluminija.....	13
3. KOROZIJSKA POSTOJANOST ALUMINIJA I ALUMINIJEVIH LEGURA .....	14
3.1. Otpornost aluminija na koroziju u atmosferskim uvjetima .....	15
3.2. Otpornost aluminija na koroziju u vodi .....	17
3.3. Otpornost aluminija na koroziju u tlu.....	20
3.4. Metode zaštite aluminija od korozije.....	21
3.4.1. Zaštita aluminija organskim prevlakama .....	21
3.4.2. Zaštita aluminija inhibitorima .....	21

3.4.3.	Katodna zaštita aluminija .....	22
4.	ZAŠTITA ALUMINIJA OKSIDNIM PREVLAKAMA.....	23
4.1.	Kemijska oksidacija aluminija.....	24
4.2.	Modificirani Bauer - Vogelov proces .....	24
4.3.	Elektrokemijska oksidacija aluminija.....	25
4.3.1.	Princip postupka .....	25
4.3.2.	Predobrada prije elektrokemijske oksidacije.....	30
4.3.3.	Odabir elektrolita za elektrokemijsku oksidaciju.....	31
4.3.3.1.	Elektrokemijska oksidacija u sulfatnoj kiselini .....	31
4.3.3.2.	Tvrda anodizacija.....	33
4.3.3.3.	Elektrokemijska oksidacija u kromatnoj kiselini .....	33
4.3.3.4.	Elektrokemijska oksidacija u oksalnoj kiselini .....	34
4.3.4.	Završna obrada .....	34
4.3.5.	Svojstva i primjena prevlaka aluminijevog oksida .....	35
5.	LITERATURNI PREGLED ISTRAŽIVANJA OKSIDNIH PREVLAKA NA ALUMINIJU .....	38
5.1.	Utjecaj napona i vremena obrade tijekom elektrokemijske oksidacije na nanostrukturu aluminijevog oksida .....	38
5.2.	Utjecaj temperature i napona nanostrukturu i rast oksidnog sloja.....	38
5.3.	Utjecaj siliranja na korozionska svojstva oksidnog sloja .....	39
6.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	40
6.1.	Određivanje kemijskog sastava materijala .....	40
6.2.	Analiza mikrostrukture legure aluminija 5086.....	41
6.3.	Priprema uzorka za elektrokemijsku oksidaciju .....	43
6.4.	Elektrokemijska oksidacija.....	45
6.5.	Određivanje debljine prevlake nakon oksidacije .....	49
6.6.	Vizualna kontrola stanja površine nakon elektrokemijske oksidacije.....	50
6.7.	SEM i EDX analiza .....	52
6.8.	Završna obrada uzorka.....	57
6.9.	Elektrokemijsko ispitivanje istosmjernom strujom .....	58
6.10.	Analiza rezultata .....	68
7.	ZAKLJUČAK .....	71
8.	LITERATURA .....	72
	PRILOZI.....	75

## POPIS SLIKA

Slika 1. Ruda boksita.....	2
Slika 2. Hall–Heroult-ov proces.....	3
Slika 3. Industrijska glinica pogodna za elektrolitičko dobivanje aluminija .....	4
Slika 4. Shematski prikaz proizvodnje aluminija.....	5
Slika 5. Pourbaixov dijagram za aluminij .....	14
Slika 6. Kupola crkve San Gioacchino, Rim.....	16
Slika 7. Utjecaj pH vrijednosti na topljivost aluminija .....	18
Slika 8. Utjecaj pH vrijednosti na pojavne oblike korozije na aluminiju .....	18
Slika 9. Utjecaj koncentracije klorida na otpornost na koroziju legure aluminija 3003 .....	19
Slika 10. Utjecaj temperature na pitting koroziju aluminija .....	20
Slika 11. Shematski prikaz elektrokemijske oksidacije .....	27
Slika 12. Shematski prikaz poroznog oksidnog sloja.....	29
Slika 13. Porozni oksidni sloj snimljen SEM mikroskopom .....	29
Slika 14. Shematski prikaz predobrade anodizacijom .....	31
Slika 15. Shematski prikaz rasta oksidnog sloja; .....	32
Slika 16. Završna obrada.....	35
Slika 17. Oplata aviona obrađena elektrokemijskom oksidacijom .....	36
Slika 18. Aluminijski naplatci obrađeni elektrokemijskom oksidacijom .....	36
Slika 19. Pročelje zgrade od anodiziranog aluminija.....	37
Slika 20. Aluminijski klipovi obrađeni elektrokemijskom oksidacijom.....	37
Slika 21. Određivanje kemijskog sastava pomoću XRF uređaja .....	41
Slika 22. Stereomikroskop Olympus GX51 .....	42
Slika 23. Mikrostruktura legure aluminija 5086 u poliranom i nagriženom stanju, povećanje 100×.....	42
Slika 24. Mikrostruktura legure aluminija 5086 u poliranom i nagriženom stanju, povećanje 200×.....	43
Slika 25. Postupak predobrade aluminijsvog uzorka prije elektrokemijske oksidacije .....	44
Slika 26. Uzorci prije i poslije predobrade.....	44
Slika 27. Uzorak pripremljen elektrokemijsku oksidaciju (anodizaciju).....	45
Slika 28. Istosmjerni izvor napajanja .....	45
Slika 29. Kada za elektrokemijsku oksidaciju .....	46
Slika 30. Ispiranje uzorka na magnetskoj mješalici .....	48
Slika 31. Mjerjenje debljine prevlake pomoću uređaja QuaNix 1500 .....	49
Slika 32. Elektronski mikroskop Tescan i EDX analizator.....	52
Slika 33. Pripremljeni uzorci za SEM analizu .....	52
Slika 34. Postavljeni uzorci u mjerni uređaj .....	53
Slika 35. Doziranje inhibitora .....	57
Slika 36. Proces siliranja .....	57
Slika 37. Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E .....	58
Slika 38. Pripremljeni uzorci prije elektrokemijskog ispitivanja .....	59

Slika 39. Elektrokemijska čelija sa elektrodamama.....	59
Slika 40. Prikaz uzorka uronjenog u elektrolit prije početka elektrokemijskog ispitivanja.....	60
Slika 41. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini; vrijeme obrade 40 min, debljina oksidnog sloja 15,86 µm .....	61
Slika 42. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini; vrijeme obrade 30 min, debljina oksidnog sloja 11,49 µm .....	61
Slika 43. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini; vrijeme obrade 20 min, debljina oksidnog sloja 8,60 µm .....	62
Slika 44. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini; vrijeme obrade 40 min, debljina oksidnog sloja 10,95 µm .....	62
Slika 45. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini; vrijeme obrade 30 min, debljina oksidnog sloja 7,39 µm .....	63
Slika 46. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini; vrijeme obrade 20 min, debljina oksidnog sloja 4,76 µm .....	63
Slika 47. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini bez završne obrade.....	64
Slika 48. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini te silirane u destiliranoj vodi.....	64
Slika 49. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini te silirane u destiliranoj vodi s dodatkom inhibitora.....	65
Slika 50. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini bez završne obrade.....	65
Slika 51. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini te silirane u destiliranoj vodi.....	66
Slika 52. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini te silirane u destiliranoj vodi s dodatkom inhibitora.....	66
Slika 53. Rast oksidna prevlake tijekom anodizacije u sulfatnoj te oksalnoj kiselini.....	68

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva nelegiranog aluminija pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1,013 bar .....	7
Tablica 2. Najvažnije aplikacije aluminija i njegovih legura.....	13
Tablica 3. Svojstva aluminijevog oksida na aluminiju .....	35
Tablica 4. Kemijski sastav legure aluminija 5086 dobiven XRF analizom .....	41
Tablica 5. Promjena napona tijekom procesa anodizacije .....	47
Tablica 6. Temperatura prije i nakon procesa anodizacije.....	48
Tablica 7. Rezultati mjerena debljine oksidnog sloja .....	49
Tablica 8. Prikaz uzoraka nakon anodizacije .....	50
Tablica 9. SEM analiza oksidnih prevlaka na uzorcima .....	53
Tablica 10. Rezultati EDX analize.....	56
Tablica 11. Rezultati Tafelove polarizacije.....	67

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$W$	kWh	Utrošena snaga
$\delta$	$\mu\text{m}$	Debljina oksidne prevlake
-	pH	Koncentracija vodikovih iona
$I$	A	Jakost električne struje
$U$	V	Napon
$t$	s	vrijeme
$R_m$	$\text{N}/\text{mm}^2$	Vlačna čvrstoća
$\rho$	$\text{kg}/\text{m}^3$	gustoća
$A_r$	$\text{g/mol}$	Atomska masa
$\theta$	$^\circ\text{C}$	Temperatura
$\theta_t$	$^\circ\text{C}$	Temperatura tališta
$\theta_v$	$^\circ\text{C}$	Temperatura vrelišta
$u$	J/kg	Unutarnja energija
$c_p$	$\text{J}/\text{kg}\times\text{K}$	Toplinski kapacitet
$\lambda$	$\text{W}/\text{m}\times\text{K}$	Toplinska vodljivost
$\alpha_1$	$10^{-6}/\text{K}$	Koeficijent toplinskog istezanja
$\rho$	$\Omega\text{m}$	Specifični električni otpor
$\mu$	-	Magnetska permeabilnost
$E$	$\text{N}/\text{mm}^2$	Modul elastičnosti
$\nu$	-	Poissonov koeficijent
-	HV	Tvrdića površine po Rockwellu
$m$	kg	Masa
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$S_k$	$\text{m}^2$	Katodna površina na koju se nanosi prevlaka
$S_a$	$\text{m}^2$	Anodna površina na koju se nanosi prevlaka
$M$	$\text{g}/\text{kmol}$	Molarna masa atoma
$z$	-	Valencija materijala
$F$	96490 C/mol	Faradayeva konstanta
$j_k$	$\text{A}/\text{cm}^2$	Katodna gustoća struje
$j_a$	$\text{A}/\text{cm}^2$	Anodna gustoća struje
$v_{\text{kor}}$	$\text{mm/god}$	Brzina korozije
$j_{\text{kor}}$	$\text{A}/\text{cm}^2$	Gustoća korozijske struje
$E_{\text{kor}}$	V	Korozijski potencijal

## **POPIS KRATICA**

<b>Kratica</b>	<b>Opis</b>
MBV	Modified Bauer Vogel process (Modificirani Bauer-Vogelov proces)
AAO	Anodizirani aluminijev oksid
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop
XRF	X-ray fluorescence spectrometry (Rendgenska fluorescentna spektrometrija)
EDX	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (Energijski disperzivni spektrometar)
EN	European standard – Europski standard
ASTM	American society for testing and materials (Američko društvo za ispitivanje i materijale)
FCC	Plošno centrirana kubična rešetka
ZKE	Zasićena kalomel elektroda
DC	Direct current (Istosmerna struja)

## SAŽETAK

U teorijskom dijelu rada prikazana su osnovna svojstva aluminija, podjela legura aluminija te njihova primjena. Isto tako, opisana je korozionska otpornost aluminija u različitim korozionskim sredinama te metode zaštite od korozije, s posebnim naglaskom na zaštitu oksidnim prevlakama. Prikazani su osnovni postupci kemijske i elektrokemijske oksidacije sa pripadajućim parametrima obrade te glavnim karakteristikama oksidnih prevlaka nakon obrade te njihovim svojstvima i primjenom.

U eksperimentalnom dijelu rada koji je proveden u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje elektrokemijskom oksidacijom u sulfatnoj i oksalnoj kiselini, na uzorcima legure aluminija 5086 nanesena je oksidna prevlaka. Nakon provedene elektrokemijske oksidacije, uzorci su analizirani na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM), te metodom kvazi –potencijostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) su određeni korozionski potencijal  $E_{kor}$  i brzina korozije  $v_{kor}$ .

Ključne riječi: *aluminij; zaštita aluminija od korozija; elektrokemijska oksidacija; anodizacija*

## SUMMARY

In the theoretical part of this thesis the basic properties of aluminum, aluminum alloys division and their application are presented. The corrosion resistance of aluminum in various corrosive environments and methods of corrosion protection, with particular focus on the protection oxide coatings were described. It presents main basic methods for chemical and electrochemical oxidation and associated processing parameters and main characteristics of oxide coating after processing and their properties and application.

In the experimental part of this thesis which was carried out in the Laboratory of materials protection, Faculty of mechanical engineering, oxide coatings was applied on aluminum alloy 5086 samples using electrochemical oxidation in sulfuric and oxalic acid. After the electrochemical oxidation, the samples were analyzed with Scanning Electron Microscopy (SEM), and the method of quasi - potentiostatic polarization (Tafel extrapolation) to determine the corrosion potential  $E_{kor}$  and corrosion rate  $v_{kor}$ .

Key words: *alumnum, protection of aluminum from corrosion, electrochemical oxidation, anodization*

## 1. UVOD

Aluminij je treći najrasprostranjeniji metal u zemljinoj kori sa 8 % udjela, odnosno gotovo dvostruko više od željeza. A u zemljinoj kori obično se nalazi u obliku aluminijevog oksida odnosno boksita koji se prerađuje u gliniku, a kasnije elektrolitičkom redukcijom u aluminij. Proces dobivanja aluminija je relativno skup jer iziskuje veliku potrošnju električne energije (približno 14 kWh/kg) što se i odražava na njegovoj konačnoj cijeni. Aluminij je danas jedan od najvažnijih konstrukcijskih materijala, sa godišnjom uporabom od 50,2 milijuna tona prema podacima iz 2013. godine čime se svrstava odmah iza legura na bazi željeza. Takva velika uporaba aluminija leži u njegovim dobrim svojstvima kao što su mala gustoća, relativno dobra čvrstoća te dobra korozionska postojanost u određenim uvjetima. Zahvaljujući navedenim svojstvima aluminij ima vrlo široku primjenu od strojarstva do npr. građevinarstva. Kao konstrukcijski materijal najviše se koristi u obliku legura gdje se legirani elementi tvore čvrstu otopinu s aluminijem ili se nalaze u obliku dispergiranih čestica [1, 2, 3].

Korozionska otpornost aluminija najviše zavisi o prirodnom zaštitnom filmu oksida koji se stvara na površini aluminija zbog visokog afiniteta aluminija prema kisiku. Nastali oksidni film stabilan je u otopinama čija se pH vrijednost kreće između 4,0 i 8,5, a jedno od najvažnijih karakteristika oksidnog filma je samoobnovljivost odnosno tzv. repasivacija površine ukoliko dođe do abrazije ili nekog drugog oblika mehaničkog oštećenja. Iako prirodni oksidni film pruža relativno dobru zaštitu od korozije sa debljinom filma od 0,0025 do 0,01  $\mu\text{m}$ , u uvjetima gdje dolazi do konstantnog mehaničkog oštećivanja površine ili u uvjetima gdje dolazi do degradacije oksida te manjka kisika koji će ga obnoviti, dolazi do pojave korozije, najčešće lokalnog karaktera u obliku pittova. Kako bi spriječili pojavu korozije razvijeni su postupci kojima se poboljšavaju svojstva te povećava debljina zaštitnog sloja oksida. Najčešći postupci koji se danas primjenjuju su kemijska i elektrokemijska oksidacija aluminija [4, 5].

## 2. ALUMINIJ

### 2.1. Povijest aluminija

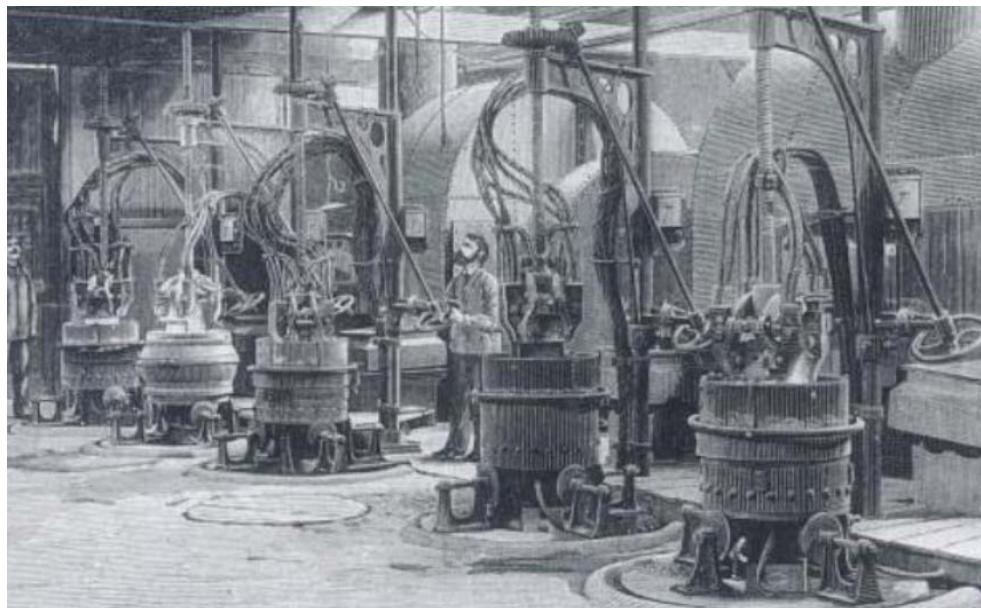
Iako je aluminij treći najrasprostranjeniji element u zemljinoj kori, otkriven je tek 1808 godine, a otkrio ga je engleski kemičar Sir Humphrey Davy. U prirodi aluminij se nalazi u obliku oksida i smjese oksida iz kojih se metal izdvaja skupim elektrolitskim postupkom. Najčešći oblik rude aluminija je boksit (slika 1), koji sadrži najmanje 50 % aluminija u obliku aluminijevog oksida  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dok ostatak spada na silicijev ( $\text{SiO}_2$ ) te željezov oksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



Slika 1. Ruda boksita [6]

1859. godine Deville je patentirao prvi industrijski proces koji se koristio za proizvodnju glinice iz boksite. Osnivao se na ekstrakciji glinice pomoću natrijevog karbonata („Deville-ov proces“) koji je omogućavao proizvodnju ograničenih količina metala visoke cijene. Dovoljno govori podatak koliko je aluminij bio rijedak i skup u 19. stoljeću za proizvodnju, da je francuski car Napoleon III. koristio pribor za jelo izrađeno od aluminija, dok je ostatak aristokracije tijekom svečanih večera koristio pribor izrađen od srebra i zlata. Prva komercijalno isplativa ekstrakcija aluminija razvija se tek 1886. godine kada dva mlada znanstvenika Martin Hall i Paul Heroult, neovisno jedan o drugome razviju elektrolitički proces redukcije glinice. Proces po njima i dobiva ime Hall–Heroult-ov proces (slika 2). Takav proces je bio omogućen izumom dinamo stroja koji je davao dovoljno električne snage i napona za proces elektrolitičke redukcije glinice, a kojeg je patentirao iste godine ali nešto ranije Werner von Siemens. Hall–Heroult-ov proces elektrolitičke redukcije aluminija koristi se i danas uz neke modifikacije i unapređenja [7].

U početku razvoja procesa za proizvodnju aluminija iz glinice, elektrolitičke ćelije bile su snage 4000 A, a za proizvodnju je bilo potrebno utrošiti 42000 kWh po kilogramu aluminija, danas razvojem tehnologije za isti proces koriste se elektrolitičke ćelije snage od 150000 do 240000 A, pri čemu se utroši približno oko 14 kWh/kg [7].



Slika 2. Hall–Heroult-ov proces [7]

## 2.2. Proizvodnja primarnog aluminija

Proizvodnja primarnog aluminija sastoji se od dva dijela. Prvi dio je proizvodnja aluminijске glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) iz rude, najčešće boksita koji sadrži oko 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Preko 90 % proizvodnje glinice u svijetu zasniva se na Bayerovom postupku, koji osigurava najekonomičniji i najjednostavniji proces proizvodnje. Ovaj proces je otkrio austrijski kemičar Carl Josef Bayer 1887 godine, te po njemu proces dobiva ime. Proces se zasniva ekstrakciji odnosno izlučivanju glinice iz rude. Postupak proizvodnje glinice sastoji se od 5 osnovnih faza. Prva faza je usitnjavanje rude boksita u sitan prah te njegovo sušenje pri visokim temperaturama kako bi se uklonile sve organske tvari iz praha. Nakon usitnjavanja i sušenja, u prah se dodaje vrlo lužnata otopina natrijevog hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) pri čemu većina aluminija sadržana u rudi boksita, prelazi u otopinu natrijevog aluminata ( $\text{NaAlO}_2$ ) dok neizgrizani ostatak čini tzv. crveni mulj koji se istaloži na dnu. Ova faza se provodi u atoklavima pri temperaturama od 150 do 250 °C, pri čemu je tlak približno od 6 do 8 bara. Treća faza je odvajanje zasićenog natrijevog aluminata koji se vezao za crveni mulj te njegovo vraćanje natrag u proces, nakon čega se crveni mulj neutralizira i ispire od lužine [7].

Crveni mulj sastoji se većinom od željezovog okisda ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) koji mu daje karakterističnu crvenu boju, a ostatak čine silicijev oksid ( $\text{SiO}_2$ ) i titanov oksid ( $\text{TiO}_2$ ) te ostale primjese. Crveni mulj predstavlja nepoželjni i vrlo opasan otpad za okoliš koji nastaje tijekom procesa te se mora vrlo pažljivo zbrinuti na za to predviđena odlagališta. Četvrta faza procesa je taloženje aluminijevog hidroksida ( $\text{AlOH}_3$ ) iz otopine aluminijevog aluminata koje se provodi pri temperaturama oko  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Posljednja faza Bayerovog postupka je proces kalcinacije odnosno hidratizacije aluminijevog hidroksida koje se provodi pri povišenim temperaturama u cilju dobivanja nehigroskopnog oksida aluminija ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) odnosno glinice (slika 3) pogodne za elektrolitičko dobivanje aluminija [7].

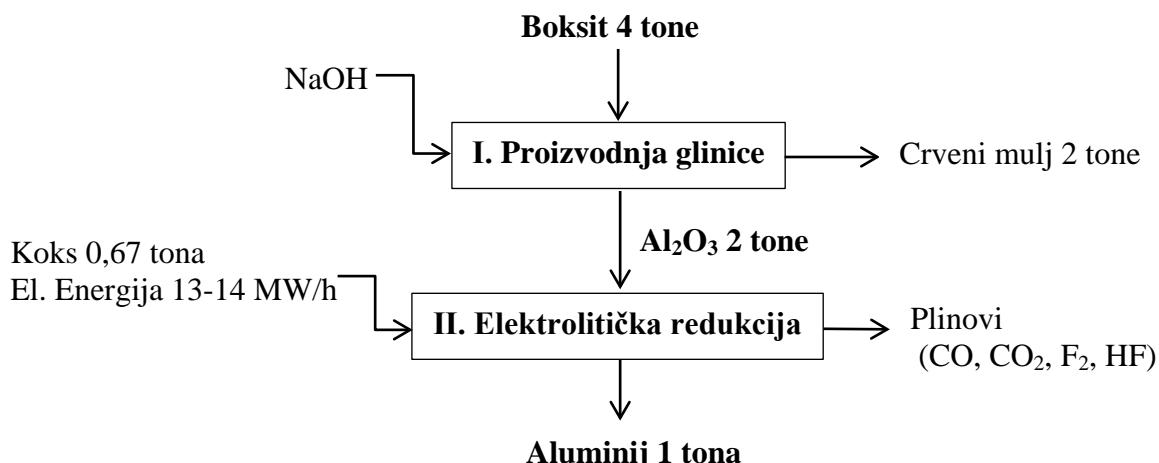


**Slika 3. Industrijska glinica pogodna za elektrolitičko dobivanje aluminija [7]**

Drugi dio proizvodnje primarnog aluminija čini elektrolitička redukcija aluminija pomoću Hall–Heroult-ov procesa. U Hall–Heroult-ovom procesu aluminij se proizvodi elektrolitičkom redukcijom glinice ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) otopljene u otopini temeljenoj na rastaljenom kriolitu ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) pri temperaturi od  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Aluminij se taloži na dnu ugljenog korita i s njim tvori katodu ćelije, dok se kisik izbija na ugljenoj anodi ćelije, reagirajući s njom i trošeći je, pri čemu nastaje ugljični dioksid. Glinica, otapanjem u kupki od kriolita, formira različite aluminijске oksi-fluoridne ione, koji se prenose na pozitivnu anodu (koju izgaraju) i kao anodni plin izlaze iz ćelije. Anodni plin sadrži, između ostalih, i emisije fluorida iz kupke, pa se odvodi u sustav za čišćenje plinova, prije nego što bude izbačen u atmosferu. Prema Faradayevom zakonu elektrolize, jedan F elektriciteta (26,8 Ah) bi trebao teorijski proizvesti jedan gram-ekvivalent aluminija. Međutim, u praksi se obično proizvede između 85 i 95 % od te količine metala. Glavni gubitak u iskorištenju struje je uzrokovan reoksidacijom tekućeg aluminija s ugljičnim dioksidom [7, 8].

Danas suvremene ćelije s pretpečenim ugljenim anodama rade s jakošću struje od preko 500.000 A uz napon ćelije od 4-4,5 V, iskorištenje struje od 95% i uz potrošak istosmjerne električne energije od 13-14 kWh/kg Al. Za proizvodnju 1 kg aluminija potrebno je otprilike 3 sata, stoga se u tvornicama nalaze nekoliko desetaka ćelija kako bi se povećala proizvodnost. Aluminij koji se nataložio na dnu ugljenog korita povremeno (svakih 22 do 24 h) se vadi iz otopine pomoću vakumskih pumpi te ide na daljnju obradu koja se sastoji od rafinacije i ujednačavanja svojstava, te konačno lijevanja u kalupe. Tako dobiveni aluminij prosječne je čistoće od 99,5 %, no različitim metodama rafinacije moguće je ukoliko je potrebno dobiti aluminij čistoće i do 99,9999 % [7, 8].

Na slici 4 prikazan je shematski prikaz proizvodnje aluminija iz rude boksita, te utrošak potrebnih sirovina za proizvodnju 1 tone aluminija.



**Slika 4. Shematski prikaz proizvodnje aluminija [9]**

### 2.3. Proizvodnja sekundarnog aluminija

Proizvodnja sekundarnog aluminija odnosno recikliranje danas ima udio od oko 30 % od ukupne proizvodnje aluminija te bilježi daljnji trend porasta. Razlog tome je što se ponovnim pretaljivanjem otpadnog aluminija dobiju identična svojstva kao i kod primarnog aluminija, a potrebno je uložiti samo 5 % od ukupne energije potrebne za proizvodnju primarnog aluminija. Sekundarni aluminij sadrži nešto više nečistoća od primarnog, no dodatnom rafinacijom moguće je otkloniti, ukoliko je potrebno veliki dio tih nečistoća. Reciklažom aluminija ne samo da se ostvaruju velike finansijske uštede nego se čuva i ekologija [10].

## 2.4. Svojstva aluminija

Godišnjom potrošnjom od 50 milijuna tona, aluminij je najčešće korišteni neferitni materijal. Razlog tomu su njegova dobra mehanička, fizikalna i kemijska svojstva u odnosu na ostale materijale. Neka od svojstava odnosno karakteristika aluminija navedena su ispod:

- Povoljan omjer čvrstoće i gustoće ( $Rm/\rho$ ), posebno kada se koristi u obliku legura. Gustoća aluminija je oko jedne trećine čelika, pa se iz tog razloga aluminij sve više koristi u proizvodnji zrakoplova, automobila i ostalih prijevoznih sredstava gdje postoji velika tendencija smanjivanja mase kako bi se smanjila potrošnja energije. Čvrstoća kod aluminija može se još dodatno povećati na tri načina: legiranjem odnosno precipitacijskim očvrsnućem, toplinskom obradom i deformacijom, te na taj način možemo dobiti čvrstoću koja doseže vrijednosti čvrstoće čelika [11].
- Dobra električka vodljivost – iako bakar ima bolju električnu provodljivost od aluminija, aluminij ima bolji omjer električne vodljivosti i gustoće (najbolji među svim materijalima), a isto tako ima i znatno nižu cijenu od bakra. Iz tih razloga aluminij se sve više zamjenjuje bakar u prijenosu električne energije, pogotovo kod prijenos energija ne velike udaljenosti kao što je to kod dalekovoda [11].
- Dобра korozionska postojanost – zbog svojeg velikog afiniteta prema kisiku, površina aluminija prekriva se pasivnim slojem oksida koji štiti površinu od korozije u mnogim korozivnim sredinama [11].
- Toplinska vodljivost – nelegirani aluminij posjeduje odličnu toplinsku vodljivost koja iznosi otprilike 60 % toplinske vodljivosti bakra. Legiranjem toplinska vodljivost se smanjuje ali je i dalje vrlo dobra. Postoji mnogo aplikacija gdje se traži dobra toplinska vodljivost pa se često aluminij koristi kod proizvodnje izmenjivača topline, raznih hladnjaka i dr. Međutim, kako je toplinska vodljivost dobra za neke aplikacije, kod npr. zavarivanja dolazi do poteškoća, jer je potrebno unositi više topline kako bi rastalili materijal [10].

- Pogodan za površinsko prevlačenje – aluminij je vrlo pogodan za nanošenje metalnih i nemetalnih prevlaka, najčešće kako bi postigli bolju koroziju postojanost ili povećali otpornost na trošenje koja je kod aluminija vrlo mala u cilju povećanja dugotrajnosti konstrukcija izrađenih od aluminija. Aluminij se najčešće prevlači anodnim oksidnim slojem, organskim premazima te cinkom. A isto tako aluminij se može primjenjivati u obliku prevlaka kako bi štitio i pružao dekorativna svojstva drugim materijalima [10].
- Dobro oblikovljiv deformacijom – aluminij zbog svoje plošno centrirane kristalne rešetke (FCC) izvanredno je toplo i hladno oblikovljiv deformacijom. Najčešće se koriste obrada valjanjem gdje se mogu proizvesti folije debljine od nekoliko  $\mu\text{m}$ , te obrada ekstruzijom gdje se mogu proizvesti i najsloženiji profili [11].

U tablici 1 prikazana su fizikalna svojstva i mehanička svojstva nelegiranog aluminija.

**Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva nelegiranog aluminija pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1,013 bar [10]**

Fizikalno/mehaničko svojstvo	Mjerna jedinica	Vrijednost
Atomski broj	-	13
Atomska masa, $A_r$	g/mol	26,98
Gustoća, $\rho$	kg/m <sup>3</sup>	2698
Talište	°C	660,45
Vrelište	°C	2056
Unutarnja energija, $u$	J/kg	$3,98 \times 10^{-5}$
Toplinski kapacitet, $c_p$	J/kg×K	897
Toplinska vodljivost, $\lambda$	W/m×K	237
Koeficijent toplinskog istezanja, $\alpha_1$	$10^{-6}/\text{K}$	23,1
Električni otpor, $\rho$	$10^{-9}\Omega\text{m}$	26,548
Magnetska permeabilnost, $\mu$	-	$0,6 \times 10^{-3}$
Modul elastičnosti, $E$	MPa	69000
Poissonov koeficijent, $\nu$	-	0,33
Vlačna čvrstoća, $R_m$	MPa	40 – 60 *
Tvrdoća površine	HV	20 – 40 *

\* Ovisno o čistoći aluminija

## 2.5. Podjela aluminijevih legura

Nelegirani aluminij ima vrlo slaba neka od svojih svojstava što bitno ograničava njegovu primjenu, a tu se najviše ističu mehanička svojstva kao što su vlačna čvrstoća, tvrdoća površine i modul elastičnosti odnosno krutost. Neka od tih svojstava mogu se popraviti legiranjem, koje se kroz povijest metalurgije aluminija ali i ostalih materijala istaknulo kao najvažniji mehanizam poboljšanja određenih svojstava. Legiranjem nastojimo dodavanjem određenih količina legirnih elemenata u osnovni materijal modificirati, odnosno poboljšati određeno svojstvo materijala bilo to mehaničko ili kemijsko svojstvo ili npr. možemo poboljšavati zavarljivost.

Znanstvenici su zadnjih 100 godina razvili preko 600-tinjak različitih legura aluminija koji se razlikuju ne samo po mehaničkim i kemijskim svojstvima, nego i po mogućnostima obrade (zavarivanje, oblikovanje deformiranjem, toplinska obrada, itd.). Stoga danas korisnicima odnosno konstruktorima na raspolažanju stoji veliki broj legura koje mogu birati, a koje će najbolje odgovarati njihovim specifičnim zahtjevima. Odabir legure aluminija vrši se prema sljedećim kriterijima [10]:

- Mehanička svojstva
- Mogućnost obrade plastičnom deformacijom
- Mogućnost obrade obradom odvajanjem čestica
- Zavarljivost
- Mogućnost prevlačenja anodnim ili nekim drugim prevlakama
- Otpornost na koroziju.

Svi proizvodi od aluminija danas pripadaju jednoj od osam osnovnih skupina aluminijevih legura koje se opisane ispod a one se međusobno razlikuju po dodanim legirnim elementima te njihovom udjelu. Najvažniji legirni elementi su: bakar (Cu), magnezij (Mg), silicij (Si), cink (Zn) i mangan (Mn), a kao dodaci odnosno nečistoće prisutni su još i željezo (Fe), krom (Cr) i titan (Ti). Označivanje aluminija se vrši prema europskoj normi EN 573, a može se označiti na dva načina [11, 12]:

Primjer a) EN AW-XXXX-O

Primjer b) EN AW-Al Mg3-O

- EN - za standardne materijale nakon kojeg slijedi slobodno mjesto
- Slovo A - reprezentira aluminij
- Slovo W - gnječeni materijal

- Sastav legure specificiran je:
  - brojčanom oznakom - 4 znaka (5754), gdje prvi znak ukazuje na glavni legirni element, drugi znak ukazuje na modifikaciju osnovne legure ili na njezinu čistoću, a treće i četvrto mjesto definiraju pobliže Al-leguru ili ukazuju na čistoću aluminija
  - slovno-brojčanom oznakom - kemijskim simbolima ( $\text{AlMg}_3$ ), gdje simbol Al označuje aluminij, razmakom je odijeljen simbol glavnog legirnog elementa i njegov maseni udio
- Iza osnovne oznake može stajati jedan ili više znakova koji pobliže određuju osnovno stanje (u primjeru oznaka O):
  - F - primarno (isporučeno) stanje - mehanička svojstva nisu specificirana
  - O - žareno stanje – u svrhu smanjenja čvrstoće
  - H - očvrsnuto hladnom deformacijom
  - W - rastopno žareno (homogenizirano) stanje
  - T - rastopno žareno i dozrijevano (precipitacijski očvrsnuto stanje)

Osnovna podjela aluminijskih legura je na toplinski neobradive (1XXX, 3XXX, 4XXX i 5XXX) i toplinski obradive legure (2XXX, 6XXX, i 7XXX). Međutim, legure se još mogu podijeliti i s obzirom na livljivost, mogućnost obrade deformacijom itd. U nastavku su navedene osnovne grupe aluminijevih legura sa pripadajućim svojstvima.

### 2.5.1. Nelegirani aluminij (1XXX)

Aluminij serije 1000 nije legiran nikakvim legirnim elementima, već sadrži nečistoće te se razlikuje samo po čistoći. Najčešće nečistoće koje sadrži ova grupa jesu željezo (Fe) i silicij (Si). Čistoća ove grupe aluminija iznosi od 99,00 do 99,9999 %, no ona je najčešće oko 99,50 %. Aluminij iz ove grupe ima vrlo ograničena mehanička svojstva (vlačna čvrstoća iznosi od 40 do 185 MPa), međutim posjeduje izvanrednu toplinsku i električnu vodljivost, te vrlo dobru plastičnu deformabilnost te zavarljivost [13, 14].

Korozijska postojanost ove skupine aluminija je također vrlo dobra pogotovo u atmosferskim uvjetima. Korozijska postojanost povećava se što je manje nečistoća u materijalu. Aluminij iz ove skupine zbog ograničenih mehaničkih svojstava nema široku primjenu, a najčešće se primjenjuje u procesno – energetskoj industriji kada je potrebna dobra toplinska vodljivost i antikorozivnost te u elektro-industriji gdje se traži dobra električna vodljivost [5].

### 2.5.2. Aluminij legiran bakrom (2XXX)

Bakar (Cu) je glavni legirni element u ovoj skupini aluminijevih legura. Udio bakra u ovim legurama je od 3,5 do 6,5 %, a od ostalih legirnih elemenata još sadrži silicij (Si < 0,8 %) te magnezij (Mg < 1,9 %) dok su ostali elementi zastupljeni u vrlo malim količinama. Aluminij iz ove skupine potrebno je toplinski obraditi kako bi se postigla optimalna svojstva. Legure aluminija sa bakrom imaju najbolja mehanička svojstva od svih preostalih legura aluminija, odnosno ona budu slična ili malo prelaze vrijednosti od niskougljičnih čelika. Vrijednosti vlačne čvrstoće ovih legura iznosi od 186 do 430 MPa. Vrijednosti čvrstoće mogu se još i dodatno povećati precipitacijskim očvršćivanjem, odnosno starenjem metala koje je prvi puta otkriveno baš na ovoj leguri. Precipitacijskim očvršćivanjem dolazi do stvaranja intermetalnog spoja  $\text{Al}_2\text{Cu}$  koji povećava čvrstoću, međutim on je jako tvrd i krhak te stoga treba paziti da udio bakra o ovim legurama ne prelazi više od 5,7 % [11, 13, 15, 16, 14].

Korozijska postojanost ove skupine legura aluminija je za razliku od ostalih vrlo loša, a pogotovo treba paziti na interkristalnu koroziju kod viših udjela bakra. Kako bi se povećala antikorozivnost ovih legura, one se najčešće prevlače prevlakama od čistog aluminija ili aluminijem iz skupine 6XXX, odnosno organskim prevlakama kako bi se spriječio kontakt metala sa korozivnim okolišem. Zavarljivost ovih legura je isto vrlo loša te se one najčešće spajaju zakovicama ili vijcima pri čemu treba obratiti posebnu pažnju na galvansku koroziju. Ove legure najčešće se primjenjuju u avioindustriji i to najčešće kao nosivi dijelovi zbog svoje visoke čvrstoće [16].

### 2.5.3. Aluminij legiran manganom (3XXX)

Mangan (Mn) je osnovni legirni element ove skupine aluminijevih legura. Udio mangana iznosi od 0,05 do 1,5 %, a od ostali elemenata još sadrži i silicij (Si < 0,7), bakar (Cu < 0,4 %), magnezij (Mg < 1,3 %). Najveći udio mangana koji se može dodati je 1,5 %, jer se više od tog ne može otopiti u aluminiju. Ova skupina legura spada u skupinu toplinski neobradivih legura, a sama čvrstoća je za oko 20 % bolja od čvrstoće legura skupine 1XXX, a dodatno se još može povećati obradom deformacijom. Vlačna čvrstoća uobičajeno iznosi od 110 do 280 MPa [15, 16, 14].

Korozijska postojanost ove skupine legura je vrlo dobra te je slična korozijskoj postojanosti kod legura skupine 1XXX jer udio mangana ne utječe na koroziju postojanost. Zbog svoje dobre deformabilnosti i korozijske postojanosti ove legure se najčešće primjenjuju u prehrambenoj industriji za izradu limenki i posuda.

#### **2.5.4. Aluminij legiran silicijem (4XXX)**

Silicij (Si) je glavni legirni element u ovoj skupini aluminijevih legura. Sadržaj silicija može dosezati i do 14 %, a koji snižava temperaturu taljenja bez da utječe na smanjenje krutosti te se iz tog razloga aluminij iz ove skupine često koristi za izradu žica za zavarivanje. Od ostalih legirnih elemenata sadrži još magnezij ( $Mg < 2 \%$ ) i bakar ( $Cu < 1,3 \%$ ). Ove legure u pravilu nisu toplinski obradive, međutim dodavanjem određenih elemenata mogu se toplinski obrađivati. Vlačna čvrstoća ovih legura iznosi od 170 do 380 MPa [14, 15, 16].

Ove legure posjeduju relativno dobру koroziju postojanost, međutim kod većih udjela silicija može doći do difundacije silicija prema granici zrna, što uzrokuje interkristalnu koroziju. Legure iz ove skupine imaju iznimno dobru zavarljivost i livljivost. Glavna primjena ovih legura je arhitekturi zbog dekorativne tamne matirane površine nakon anodizacije te kao dodatni materijala za zavarivanje [16].

#### **2.5.5. Aluminij legiran magnezijem (5XXX)**

Glavni legirni element ove skupine aluminijevih legura je magnezij (Mg). Udio magnezija iznosi od 0,2 do 5,6 %, a od ostalih elemenata još sadrži mangan ( $Mn < 1,4 \%$ ), silicij ( $Si < 0,4 \%$ ) i bakar ( $Cu < 0,3 \%$ ). Vlačna čvrstoća ovih legura iznosi od 124 do 351 MPa što je iznimno visoko za toplinski ne obradive legure. Ove legure su slične legurama skupine 3XXX, a glavni mehanizam očvrsnuća ovih legura je ligiranje magnezijem te se ne mogu toplinski obrađivati. Legiranje magnezijem puno bolje utječe na čvrstoću od legiranja manganom, a isto tako magnezij je bolji topljiviji u aluminiju, te se može dodavati u puno višem udjelu [14, 15, 16].

Ove legure posjeduju iznimnu koroziju otpornost pogotovo u slanoj vodi, međutim treba pripaziti da operativna temperatura u slanoj vodi ne prijeđe iznad 65 °C jer može doći do pojave napetosne korozije. Zavarljivost ovih legura je iznimno dobra, te se prilikom zavarivanja mogu koristi dodatni materijali iz skupine 4XXX. Glavna primjena ovih legura je pri izradi jahti i manjih brodova zbog dobre korozione postojanosti i relativno dobre čvrstoće te vrlo sjajne površine nakon poliranja, isto tako mogu se upotrebljavati i u automobilskoj industriji za izradu karoserije zbog svoje dobre zavarljivosti te čvrstoće [16].

### 2.5.6. Aluminij legiran magnezijem i silicijem (6XXX)

Glavni legirni elementi ove skupine aluminijevih legura jesu magnezij (Mg) i silicij (Si), koji su dodani u takvom omjeru da nakon toplinske obrade i precipitacijskog očvrstnoca mogu tvoriti magnezijev silicid ( $Mg_2Si$ ). Udio magnezija je od 0,35 do 1,2 %, a udio silicija je od 0,3 do 1,3 %. Od ostalih legirnih elemenata još sadrži bakar ( $Cu < 1,1 \%$ ) i mangan ( $Mn < 1,0 \%$ ) te cink ( $Zn < 0,7$ ). Vlačna čvrstoća ovih legura iznosi od 124 do 400 MPa, prema čemu spadaju u jedne od najčvršćih legura aluminija [14, 15, 16].

Korozijska postojanost ovih legura je vrlo dobra baš kao i zavarljivost, deformabilnost te obradljivost odvajanjem čestica. Iz tih razloga ove legure imaju najveću i najširu primjenu od svih ostalih legira aluminija. Neki od primjera primjene su izrada oplate automobila te manjih brodova, izrada nosivog okvira bicikla te ostalih nosivih dijelova gdje se traži dobra korozijska postojanost uz nosivost te mogućnost primjene svih metoda spajanja i obrade metala [16].

### 2.5.7. Aluminij legiran cinkom (7XXX)

Cink (Zn) je glavni legirni element ove skupine aluminijevih legura, sa udjelom od 0,8 do 8,4 %. Od ostalih legirnih elemenata ove legure još sadrže bakar ( $Cu < 2,6 \%$ ), magnezij ( $Mg < 3,7 \%$ ), mangan ( $Mn < 0,5 \%$ ) i silicij ( $Si < 0,4 \%$ ). Vlačna čvrstoća ovih legura iznosi od 220 do 606 MPa, te spadaju u grupu toplinski obradivih legura [14, 15].

Korozijska postojanost ovih legura ovisi o udjelu bakra, ukoliko je udio bakra previšok može doći do pojave opće i pitting korozije, no ukoliko udio bakra nije previšok korozijska postojanost je zadovoljavajuća. Isto tako, kod legura većih čvrstoća treba pripaziti na pojavu napetosne korozije. Zavarljivost ovih legura je vrlo ograničavajuća, te prilikom zavarivanja treba posebnu pažnju обратити при odabiru dodatnog materijala te na toplinsku obradu nakon zavarivanja. Ove legure se najčešće primjenjuju u avioindustriji, svemirskoj tehnologiji te za izradu sportske opreme [14, 16].

### 2.5.8. Aluminij skupine 8XXX

Legure aluminija skupine 8XXX sadrže široki raspon legirnih elemenata, te se kao takve ne mogu svrstati u jednu od prethodnih sedam skupina. To su legure koje se najčešće sastoje od tri, četri ili više legirnih elemenata, a koji se dodaju u nešto višim postocima. Mehanička, korozijska ili neka druga svojstva ne mogu se točno odrediti za ovu skupinu, jer to ovisi o leguri odnosno legirnim elementima i njihovom sadržaju [16].

Legure aluminija iz ove skupine najčešće se primjenjuju za neke specijalne namjene u avioindustriji, svemirskoj industriji itd. a gdje se traži točno određeno svojstvo materijala [16].

## 2.6. Primjena aluminija

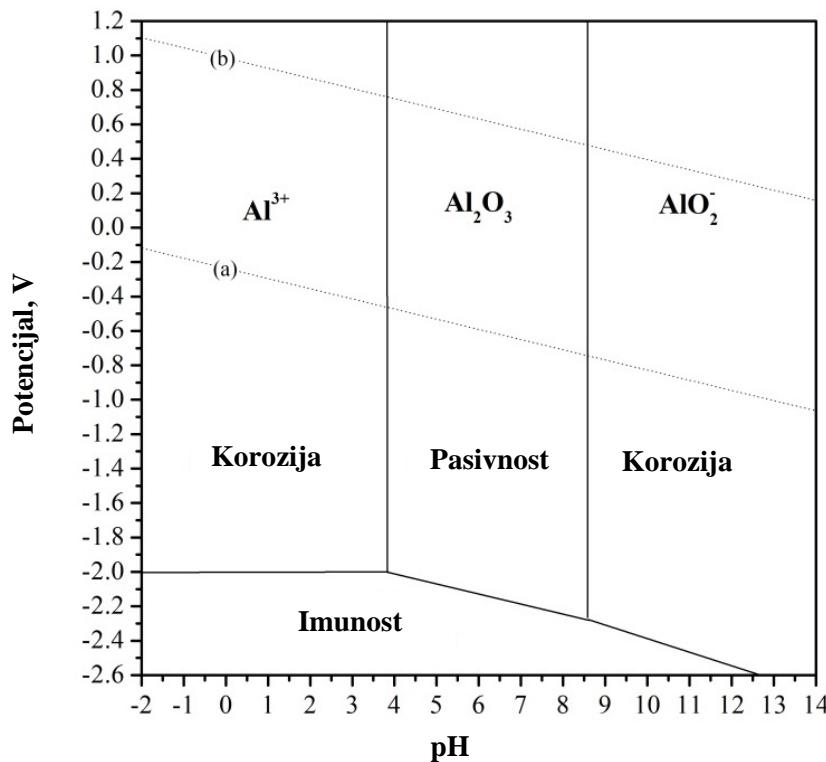
Primjena aluminija je vrlo široka, jer zbog svojih karakteristika kao što su povoljan omjer gustoće i mehaničke čvrstoće, otpornosti na koroziju te obradljivosti zauzima jedan veliki udio od ukupnog utroška svih materijala na svijetu, kako u industriji tako i u svakodnevnom životu ljudi. U tablici 2 prikazane su najčešće aplikacije aluminija sa traženim karakteristikama za pojedinu primjenu te najčešće korištenim legurama.

**Tablica 2. Najvažnije aplikacije aluminija i njegovih legura [10]**

Aplikacija/industrija	Glavni kriterij odabira	Uobičajeno odabrane legure
<b>Proizvodnja limova i folija</b>	Mogućnost obrade deformacijom, zavarljivost	1200, 1100, 1050A, 3105, 3003, 3004, 5049, 5052, 5454, 5754, 5086, 5083, 6082, 6061
<b>Nosivi dijelovi</b>	Mehanička svojstva, obradljivost odvajanjem čestica	2618A, 2024, 2017A, 2014, 2214, 2030, 2011, 5086, 5083, 6005A, 6082, 6061, 6012, 6262, 7075, 7049A
<b>Zrakoplovna i svemirska industrija</b>	Mala gustoća, mehanička svojstva, obradljivost odvajanjem čestica, mogućnost prevlačenja površine, otpornost na koroziju	2618A, 2024, 2014, 2214, 2219, 7020, 7075, 7175, 7475, 7050, 7010
<b>Autoindustrija</b>	Mogućnost obrade deformacijom, mala gustoća, zavarljivost, mehanička svojstva, dekorativnost površine, otpornost na koroziju	3003, 3004, 5052, 5454, 5754, 5086, 5083, 6005A, 6082
<b>Brodogradnja</b>	Mogućnost obrade deformacijom, zavarljivost, mehanička svojstva, otpornost na koroziju	5754, 5086, 5083, 6005A, 6082
<b>Gradištva</b>	Mogućnost obrade deformacijom, otpornost na koroziju, mogućnost prevlačenja površine bojama i anodnim prevlakama	1050A, 3105, 3003, 3005, 5005, 5052, 6060, 6005A, 6106
<b>Izmjenjivači topline</b>	Toplinska provodnost, zavarljivost, otpornost na koroziju	1050A, 1100, 3003, 3005, 6060, 6063, 8011
<b>Prehrambena industrija i kuhinjsko posuđe</b>	Mogućnost obrade deformacijom (duboko vučenje), otpornost na koroziju, mogućnost prevlačenja površine	1200, 1050A, 8003, 3004, 4006, 4007, 5052, 5754

### 3. KOROZIJSKA POSTOJANOST ALUMINIJA I ALUMINIJEVIH LEGURA

Korozija postojanost u mnogim medijima jedan je od bitnih razloga sve šire primjene aluminija i aluminijskih legura. Ostale prednosti aluminija kao konstrukcijskog materijala (relativno niska cijena, relativno dobra mehanička svojstva, mala gustoća, dobra električna i toplinska vodljivost, mogućnost prerade gotovo svim tehnološkim postupcima, itd.) ne bi došle do izražaja da aluminij te njegove legure nisu koroziji postojane u određenim uvjetima. Aluminij koroziju postojanost može zahvaliti zbog svoje pasivnosti. Prema Pourbaix-ovom dijagramu (slika 5) aluminij je pasivan u vlažnoj atmosferi, slatkoj vodi i mnogim aeriranim elektrolitima kojima je pH vrijednost između 4 i 8,5 [17].



Slika 5. Pourbaixov dijagram za aluminij [1]

Aluminij je trovalentan, a standardni ravnotežni potencijal mu je -1,66 V, što ga čini vrlo neplemenitim u aktivnom stanju. Od konstrukcijskih materijala, od aluminija je neplemenitiji odnosno ima niži standardni potencijal samo magnezij. Međutim, u slabijim lužinama i kiselinama (pH između 4 i 8,5), zbog stvaranja pasivnog oksidnog sloja elektrodi potencijal aluminija iznosi -0,66 V, te je u takvim uvjetima od aluminija neplemenitiji i cink. Iz tog razloga aluminij se često katodno zaštićuje kontaktom sa cinkom koji u ovom slučaju služi kao žrtvena elektroda [17].

Generalno se može reći da je aluminij postojan u [17]:

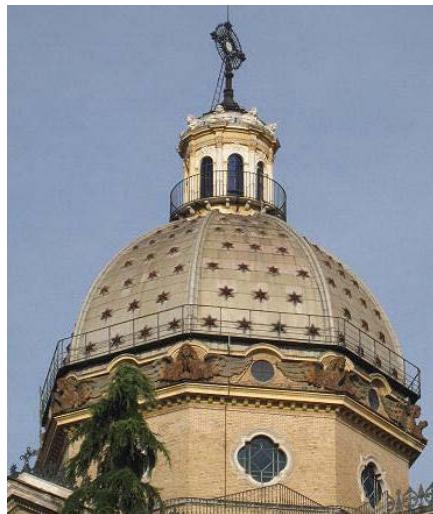
- vrućem zraku
- vlažnom zraku
- otopinama većine organskih kiselina i u koncentriranoj dušičnoj kiselini
- živežnim namirnicama
- otopinama amonijeva, natrijeva, kalijeva, kalcijeva, manganova, cinkova, i aluminijeva sulfata
- otopinama nitrata, fosfata acetata
- u mnogim suhim plinovima (npr.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_2$ , itd.).

Aluminij nije postojan u [17]:

- u klorovodičnoj (solnoj), flourovodičnoj i mravljoj kiselini
- u jakim lužinama (npr.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )
- u lužnatim sredstvima za pranje i čišćenje
- u otopinama soli teških metala (npr.  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ )
- u nekim vlažnim plinovima (npr.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ )

### 3.1. Otpornost aluminija na koroziju u atmosferskim uvjetima

Aluminij posjeduje iznimnu otpornost na atmosfersku koroziju, te iz tog razloga često primjenjuje u graditeljstvu, električnim dalekovodima i ostalim konstrukcijama koje su izložene atmosferskim uvjetima. Danas je aluminij drugi najčešće korišteni materijal nakon čelika, koji se može izlagati vremenskim uvjetima, u svim klimatskim odnosno geografskim zonama. Dokaz dobroj korozionskoj otpornosti su nekoliko primjera građevina i skulptura, koji već više od 100 godina odolijevaju koroziji uz minimalno održavanje. Najbolji primjer tome je krov crkve (slika 6) San Gioacchino u Rimu koje je izrađeno od aluminija a postavljeno je 1898 godine. Debljina tih limova na krovu je svega 1,25 mm, a tijekom nešto više od 110 godina stjenka lima se nije stanjila više od 0,13 mm [10, 18].



**Slika 6. Kupola crkve San Gioacchino, Rim [7]**

Međutim, u nekim uvjetima ipak dolazi do korozije aluminija odnosno njegovih legura kada su izloženi vremenskim uvjetima. Atmosfersku koroziju može uzrokovati kiša, kondenzacija vode, koncentracija kisika i razna zagađenja u zraku u obliku ispušnih plinova. Atmosferska korozija je poseban oblik korozije jer nastaje elektrolitu koji vrlo tankim slojem od svega nekoliko desetinki milimetra, prekriva površinu metala. Takav sloj vlage na površini metala najčešće je zasićen kisikom, te i ukoliko dođe do razaranja pasivnog sloja postoji dovoljno kisika koji će ga obnoviti. No ukoliko u toj vlazi koja pokriva površinu postoji mnogo agresivnih elementa koji razaraju oksidni sloj te napadaju aluminij, a u samom sloju vlage ne postoji dovoljno kisika koji će difundirati na površinu metala i ponovno stvoriti oksidni sloj, tada dolazi do korozije. Ova vrsta korozije je povremena jer se zaustavlja kada na površini metala ne postoji više vlage odnosno elektrolita. Najčešći oblik korozije koji napada aluminij koji je izložen atmosferskim uvjetima je rupičasta tj. pitting korozija, koja ne prouzrokuje veliki gubitak mase metala te vizualno ne narušuje dekorativnost površine, već narušuje krutost površine i može prouzrokovati pukotine u konstrukcijama [10].

Atmosfersku koroziju mogu prouzrokovati i kisele kiše. Normalna vrijednost pH kiše je oko 5,6. Međutim, kako danas zbog sve većeg zagađenja zraka pogotovo u industrijskim zonama, vrlo često padaju kisele kiše, a znanstvenici su izračunali da jedna litra kišnice može isprati i do  $326 \text{ m}^3$  zraka, pri čemu iz zraka pokupi sve štetne plinove i čestice prašine. Vrijednosti pH-a takve kiše padaju oko 4 ili čak ispod 4 jer se sastoji kiselih spojeva, najčešće sulfata i nitrata, te kada takva kiša padne na površinu aluminija uzrokuje koroziju. Atmosfersku koroziju aluminija mogu prouzrokovati i kloridi ( $\text{Cl}^-$ ). Kloridi u kombinaciji sa još nekim agresivnim elementima mogu nanijeti ozbiljna korozionska oštećenja na aluminiju.

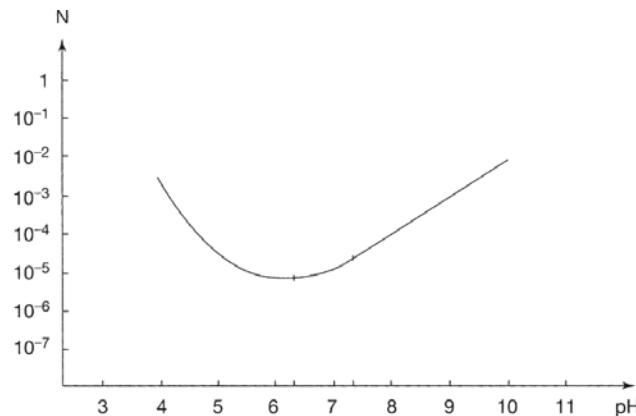
Takva vrsta korozije najčešće se događa u neposrednoj blizini morske vode, no vjetar može kloride nositi i preko nekoliko desetaka ili čak i stotinu kilometara u unutrašnjost [10].

### 3.2. Otpornost aluminija na koroziju u vodi

Općenito koroziju otpornost aluminija ili bilo kojeg drugog materijala u vodi vrlo je teško odrediti. No generalno se može reći da aluminij ima vrlo dobru otpornost na koroziju u vodi, što dokazuje i njegova široka primjena od brodogradnje do npr. spremnika pitke te destilirane vode. Kada govorimo o otpornosti na koroziju aluminijevih legura, u doticaju sa slatkovodnim vodama dobru koroziju otpornost pružaju gotovo sve legure izuzev legura ligiranih sa bakrom. U morskoj vodi najbolju otpornost na koroziju pružaju aluminijeve legure kojeg sadrže oko 4,5 % magnezija (legure serije 5XXX i 6XXX) a koje između ostalog pružaju vrlo dobra mehanička svojstva. Korozija aluminija i njegovih legura ponajviše zavisi o fizikalnim i kemijskim sastavima vode te kao i jako puno drugih parametara kao što su [10, 18]:

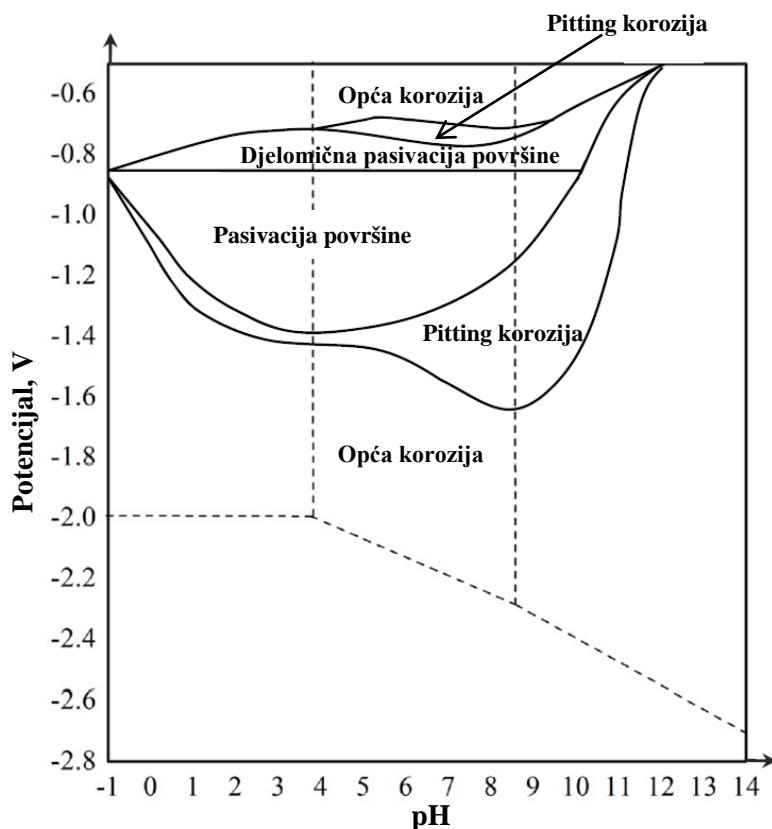
- pH vrijednost vode
- koncentracija klorida
- koncentracija otopljenog kisika
- temperatura
- vodljivost vode
- otopljeni metali, organske tvari i plinovi
- brzina toka vode, itd.

Aluminij odnosno aluminijev oksid je postojan u otopinama čija je pH vrijednost između 4 i 8,5. No najstabilniji je u granici pH između 6,5 i 7,5 odnosno u neutralnim otopinama. Voda iz vodovodne mreže ima pH vrijednost između 6,5 i 7,5. Destilirana voda je blago kisela i ima pH vrijednost između 6 i 6,5, dok morska voda ima pH vrijednost između 8 i 8,2 te je blago lužnata. Stoga aluminij ima najbolju koroziju postojanost prirodnjo te destiliranoj vodi te ukoliko nema zagađenja odnosno agresivnih elemenata na aluminij, ne dolazi do korozije. U morskoj vodi zbog viših pH vrijednosti te slabije postojanosti aluminijevog oksida može doći do korozije najčešće u obliku pitting korozije. No morski okoliš je vrlo složen te pH vrijednost nema toliko veliki utjecaj na koroziju kao što npr. ima koncentracija klorida i drugih elemenata. Na slici 7 prikazan je dijagram topljivosti aluminija ovisno o pH vrijednosti [10].



Slika 7. Utjecaj pH vrijednosti na topljivost aluminija [10]

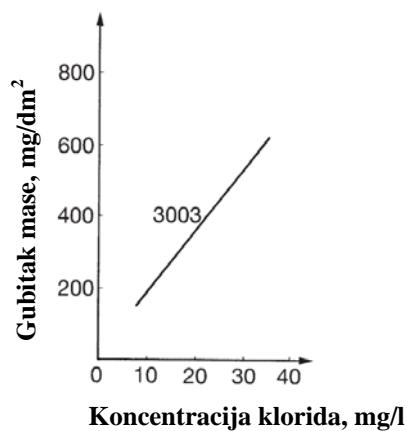
Osim na topljivost aluminija, pH vrijednosti vode utječe i na pojavu različitih oblika korozije među kojima je najopasnija pitting korozija a najbezazlenija je opća korozija ali ona se na aluminiju vrlo rijetko pojavljuje. Na slici 8 prikazani su oblici korozije koji se pojavljuju na aluminiju u ovisnosti o pH vrijednosti odnosno potencijalu.



Slika 8. Utjecaj pH vrijednosti na pojavnne oblike korozije na aluminiju [1]

Nakon pH vrijednosti najveći utjecaj na koroziju aluminija ima koncentracija klorida ( $\text{Cl}^-$ ) sadržana u vodi. Kloridi spadaju u skupinu aniona te su vrlo opasni u doticaju s aluminijem iz razloga što zbog svojih malih dimenzija (veličina klorida je vrlo slična veličini atoma kisika), vrlo lako prodiru u oksidni sloj koji se nalazi na površini aluminija. Razlog

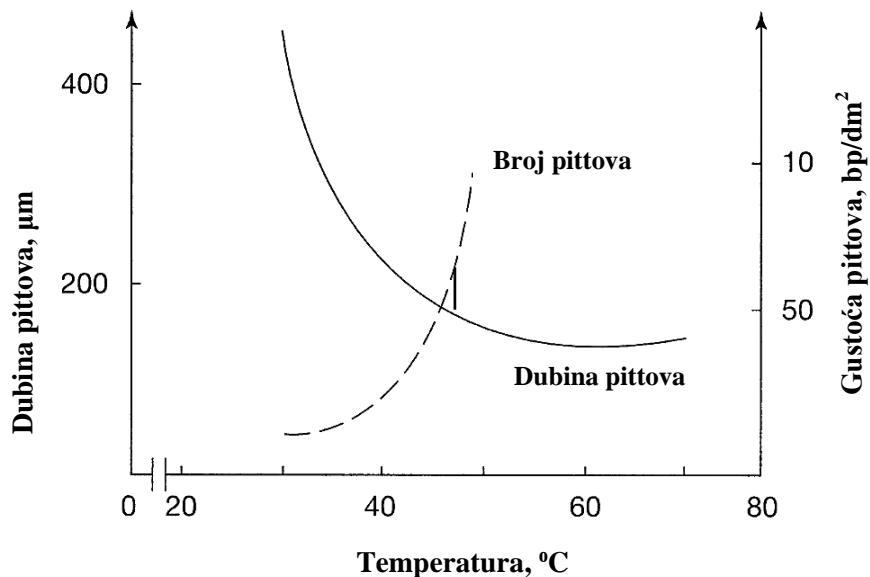
zbog kojeg dolazi do korozije aluminija u kontaktu s kloridima, je taj što atom klorida se može zamijeniti sa atomom kisika u kristalnoj rešetci aluminijevog oksida što uzrokuje smanjene otpora prevlake čime se olakšava difuzija atoma aluminija u vodu, odnosno dolazi do pitting korozije. Sklonost pitting koroziji povećava se sa porastom koncentracije klorida u vodi, odnosno dolazi do povećanja gustoće i dubine samih pittova na površini aluminija. Na slici 9 prikazan je dijagram na kojem izražena masa gubitka materijala uslijed korozije povećanjem koncentracije klorida, gdje vidimo međusobnu linearnu zavisnost. Uobičajena koncentracija klorida u vodovodnoj vodi je otprilike 1,5 do 2 mg/l što samo po sebi ne predstavlja veliku opasnost za koroziju aluminija, međutim, u morskoj vodi koncentracija klorida koji se nalazi u obliku natrij-klorida ( $\text{NaCl}$ ) je mnogo veća i u prosjeku iznosi 19,5 mg/l, što morsku vodu čini vrlo agresivnu na površinu aluminija. Isto tako morska voda ima i puno veću električnu vodljivost, što ubrzava korozijske procese. Osim klorida, koroziju na aluminiju mogu prouzrokovati i drugi anioni kao što su flouridi ( $\text{F}^-$ ), bromidi ( $\text{Br}^-$ ) te anioni joda ( $\text{I}^-$ ) [10].



**Slika 9. Utjecaj koncentracije klorida na otpornost na koroziju legure aluminija 3003 [10]**

Temperatura također ima vrlo veliki utjecaj na koroziju otpornost aluminija u vodi, bilo da se radilo o vodovodnoj vodi, destiliranoj ili morskoj vodi. Na temperaturama između 0 i 60 °C aluminij je sklon pitting koroziji. Povećanjem temperature vode, kako oksidni sloj lako upija vodu dolazi do stvaranja vrlo tvrdih staklastih slojeva bajarita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) odnosno bemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) na temperaturama između 60 i 100 °C koji imaju veći volumen od prirodnog oksidnog sloja, odnosno dolazi do povećanja debljine prevlake. Ovi slojevi povećavaju koroziju otpornost aluminija u vodi, uključujući i u morskoj vodi. U temperturnom području od 60 do 100 °C značajno se smanjuje dubina pittova ali se povećava njihova gustoća što je mnogo povoljniji slučaj. Na temperaturama iznad 100 °C smanjuje se sklonost pitting koroziji, ali dolazi do povećanja sklonosti interkristalnoj koroziji [10].

Mada se aluminij rijetko primjenjuje na temperaturama iznad 100 °C zbog gubitka svojih mehaničkih svojstava [10]. Na slici 10 prikazan je utjecaj temperature na koroziju aluminija.



Slika 10. Utjecaj temperature na pitting koroziju aluminija [10]

### 3.3. Otpornost aluminija na koroziju u tlu

Otpornost aluminija na koroziju u dodiru s tlom vrlo je kompleksno odrediti, ali je to vrlo važno pitanje zbog njegove primjene u danas vrlo važnim granama industrije gdje se aluminijeve konstrukcije ukopavaju u tlu ili se nalaze u neposrednom doticaju. U tlu su nalazi veliki broj agresivnih elemenata od organskih i anorganskih tvari pa do plinova i klorida koji mogu prouzrokovati koroziju aluminija. Međutim, najveći utjecaj ima električna vodljivost odnosno električni otpor samog tla što najviše zavisi o postotku vlage u tlu. Što je električna vodljivost veća a električni otpor manji agresivnost, odnosno korozivnost tla je veća. Nezaštićeni aluminij u tlu posebno je sklon pitting koroziji te galvanskoj koroziji ukoliko je u dodiru s drugim metalom. Isto tako, ukoliko se ukopane konstrukcije nalaze u blizini željezničkih ili tramvajskih mreža te dalekovodnih mreža, može doći i do korozije uslijed lutajućih struja. Sastav tla i njegova fizikalna svojstva su vrlo promjenjiva, te je teško predvidjeti koroziju, stoga se aluminij ali ni bilo koji drugi konstrukcijski metal nikad ne izlaže tlu bez odgovarajuće zaštite od korozije. Najuobičajenije metode zaštite aluminija od korozije u tlu su zaštita premazima i polimernim trakama te katodna zaštita koja se uobičajeno koristi u kombinaciji s ostalim metodama zaštite [10, 18].

### 3.4. Metode zaštite aluminija od korozije

Aluminij iako ima vrlo dobru koroziju otpornost u mnogim sredinama, no ponekad je potrebna dodatna zaštita. Najčešće metode zaštite koje se danas primjenjuju a uspješno štite aluminij od korozije jesu:

- zaštita organskim premazima
- zaštita inhibitorima
- katodna zaštita
- zaštita oksidnim prevlakama.

#### 3.4.1. Zaštita aluminija organskim prevlakama

Organski premazi imaju najširu primjenu kada je u pitanju sprječavanje korozije metala pa tako i aluminija. Organski premazi ne samo da štite metal od korozije već imaju i vrlo dekorativni učinak. Na površinu metale nanose u jednom ili više vrlo tankih slojeva kod kojih svaki ima svoju funkciju. Primarna zadaća organskih prevlaka je odvajanje površine metala od korozivne okoline. Prilikom nanošenja premaza vrlo je bitno stanje površine te kontrola uvjeta tijekom nanošenja, jer kvalitetno pripremljena površina te odgovarajući uvjeti osiguravaju dobro prianjanje premaza te njegovu kompaktnost. Osim primarne zadaće organski premazi osiguravaju i tzv. aktivnu zaštitu metala. Aktivna zaštita metala osigurava se dodavanjem određenih inhibitora korozije u odgovarajućim količinama. Inhibitori imaju zadaću ukoliko dođe do nekog oblika mehaničkog oštećivanja površine ili ukoliko premaz nije dobro nanesen da spriječe koroziju na površini metala koji je izložen koroziji. Jedan od primjera aktivne zaštite su temeljni premazi u kojima se nalaze pigmenti kromata koji se vrlo često koriste u zrakoplovnoj industriji. Prilikom odabira organskog premaza treba imati na umu i kompatibilnost premaza s aluminijem odnosno treba pripaziti da premaz ne sadrži bakar ili živu [10, 18, 19].

#### 3.4.2. Zaštita aluminija inhibitorima

Zaštita aluminija od korozije može se ostvariti dodavanjem inhibitora koji se dodaje ili u korozivni okoliš ili se aplicira putem nekog premaza na površinu aluminija. Inhibitori su kemijske supstance koje su topive u vodi ili hlapljivi u atmosferi, a usporavaju proces korozije. Osnovna podjela inhibitora korozije je na inhibitore koji usporavaju katodne reakcije tzv. katodni inhibitori, inhibitore koji usporavaju anodne reakcije tzv. anodni inhibitori te mješoviti inhibitori koji usporavaju i katodnu i anodnu reakciju [18].

Anodni inhibitori aluminiju i njegovim legurama sprječavaju ionizaciju metala tako da povećavaju pitting potencijal pasivacijom površine, te se na taj način nastoji spriječiti odnosno usporiti pitting koroziju. Pri uporabi anodnih inhibitora treba posebnu pažnju obratiti na njihovu koncentraciju, jer ukoliko je dodana koncentracija anodnih inhibitora premala neće moći pasivirati čitavu površinu. Katodni inhibitori su uobičajeno tvari koje usporavaju redukciju kisika i vodika odnosno usporavaju redoks reakciju na površini aluminija. Usporavanjem redoks reakcije, također se i usporava oksidacija površine metala što rezultira smanjenjem koroziskog potencijala. Koncentracija katodnih inhibitora i nije toliko bitna, jer i u malim količinama sprječavaju koroziju [18, 20].

### **3.4.3. Katodna zaštita aluminija**

Katodna zaštita metala prvi put je otkrivena 1742 godine, kada francuski fizičar Paul Jacques Malouin otkrio da kada su dva materijala međusobno spojena u elektrolitu da dolazi do korozije samo na metalu koji je elektro-negativniji, te se na taj način štiti metal koji ima veći elektropotencijal. Prvi eksperimenti su se provodili s čelikom i cinkom, te je ustanovljeno da cink može uspješno zaštititi čelik od korozije u prisutstvu elektrolita. Kada je riječ o aluminiju vrijedi isto pravilo te se aluminij također može uspješno zaštiti spajanjem s cinkom koji služi kao žrtvena anoda. Prilikom odabira sustava katodne zaštite treba paziti da razlika elektropotencijala između dvaju metala bude barem 100 mV kako bi se aluminij mogao uspješno zaštiti te isto tako treba imati na umu da se anoda troši te da ju nakon nekog vremena trebati zamijeniti. Katodna zaštita može se još i ostvariti i vanjskim izvorom struje, kada se između katode i anode narine napon pri čemu se štičeni metal spaja na negativni pol a anoda na pozitivni pol izvora istosmjerne struje pri čemu se također ostvaruje razlika potencijala. Ovakvi sustavi katodne zaštite omogućuju bolju kontrolu međutim u startu imaju i nešto višu cijenu [10].

Katodna zaštita aluminija nikad se ne primjenjuje kao samostalni sustav zaštite od korozije, jer ne može skroz spriječiti odvijanje korozije nego ju samo usporava. Stoga se katodna zaštita najčešće primjenjuje u kombinaciji s organskim ili konverzijskim prevlakama.

## 4. ZAŠTITA ALUMINIJA OKSIDNIM PREVLAKAMA

Zaštita aluminija oksidnim prevlakama odnosno tzv. konverzijskim prevlakama, primjenjuju se na aluminiju ili njegovim legurama kako bi se povećala korozija postojanost ili kako bi se povećala adhezija za nanošenje organskih premaza. Znanstvenici su već početkom 20-tog stoljeća ustanovili kako povećati i poboljšati karakteristike prirodnog oksidnog sloja, iskorištavanjem činjenice da aluminij ima vrlo visoki afinitet prema kisiku te su razvili postupke koji višestruko povećavaju debljinu oksidnog sloja, a koji se dijele na kemijske i elektrokemijske.

Kemijski postupci provode se lužnatim otopinama koje posjeduju snažno oksidativno djelovanje pri povišenim temperaturama, a postupak se provodi bez vanjskog izvora struje. Danas ovi postupci imaju vrlo ograničenu primjenu imaju, zbog nešto slabijih mehaničkih i antikorozivnih svojstava od oksidnih prevlaka dobivenih elektrokemijskim postupcima, pa se iz tog razloga još dodatno moraju zaštićivati organskim premazima što poskupljuje i komplicira proizvodnju. Međutim, kada je riječ o alumijskim konstrukcijama vrlo složene geometrije koje se teže elektrokemijski obrađuju, ovi postupci i danas nalaze svoju primjenu.

Elektrokemijski postupak zaštitnog prevlačenja oksidnim prevlakama, danas je jadan od najznačajnijih i najkorištenijih sustava zaštite od korozije kada je riječ o aluminiju. Elektrokemijski postupak danas se još i naziva anodizacija jer se prilikom obrade u odgovarajućoj otopini, obradak kao anoda spaja na pozitivni pol izvora istosmjerne struje. U hrvatskom tehničkom žargonu moguće je još i cuti naziv eloksiranje koje dolazi iz njemačkog patentnog naziva „Eloxal“ (*njam. Elektrolytisch Oxidiertes Aluminium*). Postupkom anodizacije na površini aluminija dobivamo vrlo tvrde prevlake debljine uobičajeno od 10 do 20  $\mu\text{m}$  aluminijevog oksida  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no određenim postupcima moguće je dobiti oksidne prevlake i do 100  $\mu\text{m}$ . Oksidne prevlake dobivene anodizacijom pružaju iznimnu otpornost na koroziju te zaštićuju površinu od mehaničkog trošenja. Prednost postupka elektrokemijske obrade aluminija naspram kemijskoj obradi, je i u tome što se vrlo laganim kontrolom parametara mogu dobivati oksidne prevlake različitih debljina i svojstava što je kod kemijske obrade nemoguće [17].

#### 4.1. Kemijska oksidacija aluminija

Prirodni oksidni film, koji se nalazi na površini aluminija je vrlo tanak i nejednakomjeran. Kako bi postigli deblji i kompaktniji oksidni sloj koji bi osigurao bolju koroziju zaštitu razvijene su metode kemijske oksidacije. Najraniji procesi obrade kemijske oksidacije provodili su se u lužnatoj otopini, koja je sadržala oksidans, najčešće ione šesterovalentnog kroma. Ovim postupkom dobivale su se prevlake debljine do  $2 \mu\text{m}$ , koje osiguravaju dobru zaštitu u atmosferskim uvjetima i u neutralnim otopinama. Međutim sloj je prilično neugledan, sive je boje te bez sjaja, isto tako dobivene prevlake nisu bile uvek pogodne za nanošenje premaza, stoga su bile zamijenjene različitim komercijalnim rješenjima [21, 22].

#### 4.2. Modificirani Bauer - Vogelov proces

Jedan od najčešćih postupaka koji se danas koristi za kemijsku oksidaciju aluminija je modificirani Bauer – Vogelov proces (*eng. Modified Bauer Vogel Process - MBV*). Ovaj proces se provodi u otopini čiji je sastav [22]:

- natrij karbonat (anhidriran)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$        $56 \text{ g/dm}^3$
- kalij dikromat (anhidriran)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$        $11 \text{ g/dm}^3$

Postupak se provodi pri temperaturi od 90 do 100 °C, u vremenu trajanja od 3 do 5 min. Prije same obrade nije potrebna nikakva predobrada jer nije potrebno uklanjati prirodni oksidni film, a odmašćivanje se odvija u lužnatoj otopini za kemijsku oksidaciju. Boja dobivena MBV procesom ovisi kako o uvjetima rada tako i o vrsti aluminijске legure. Čisti aluminij bit će svjetlo sive boje, dok će legure biti tamno sive ili crne boje. Za obične zaštitne prevlake preporuča se radna temperatura od 90 do 95 °C, a za pripremu površine koja će se dodatno zaštiti organskim premazima – temperatura od 95 do 100 °C, jer se na taj način dobivaju rahliji slojevi, na koje je prianjanje lakova i boja bolje. Nakon završene obrade predmet treba temeljito isprati tekućom vodom i osušiti ga. Predmeti koji se ne zaštićuju organskim premazima naknadno se obrađuju u 3 - 5 %-tnej otopini vodenog stakla na 90 °C u toku par sekundi čime se zatvaraju pore i povećava se zaštitna moć prevlake. MBV postupak kemijske oksidacije pogodan je za sve legure aluminija, osim za legure koje sadrže bakar. Za kemijsku oksidaciju legura koja sadrže bakar u otopinu se još mora dodati suhi natrij silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) u količini od 0,06 do  $1 \text{ g/dm}^3$  [21, 22].

### 4.3. Elektrokemijska oksidacija aluminija

Elektrokemijskom oksidacijom ili eloksiranjem dobivamo izrazito otporan staklasti sloj oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na površini. Nastali oksidni sloj, ukoliko se pravilno provede postupak ima odličnu otpornost na atmosferske i morske uvijete, otporan je na trošenje, električni je izolator te upija bojila što nam daje na raspolaganje široki spektar boja. Bitna razlika između ove i galvanskih prevlaka je, što kod anodne oksidacije metal koji se obrađuje ulazi u sastav zaštitnog sloja, te spada u grupu konverzijskih prevlaka. Anodnoj oksidaciji se mogu podvrgnuti aluminij i aluminijске legure, ali zaštitni sloj kod legura ima slabija svojstva i sivkastu boju, pogotovo kod legura sa visokim sadržajem legirnih elemenata.

#### 4.3.1. Princip postupka

Prilikom procesa anodizacije aluminija, aluminijski obradak koji želimo anodizirati spojen je kao anoda na plus pol istosmjerne struje, dok se kao katoda odabire aluminij ili olovo (slika 11). Kada struja prolazi kroz aluminijev anodu dolazi do oslobađanja kisika, te se većina kisika koji se oslobođio spaja s aluminijem pri čemu se na površini anode formira sloj poroznog aluminijevog oksida koji vrlo dobro prianja na površinu. Prilikom procesa na katodi se oslobađa velika količina vodika. Za proces anodizacije koristi se istosmjerna struja, ali pošto je proces stvaranja aluminijevog oksida ireverzibilan proces, može se koristiti i izmjenična struja, ali tada se oksidni sloj stvara samo u trenutku kada je anoda na pozitivnom polu. Izmjenična struja se obično koristi kada se oksid želi nanijeti istovremeno na dva ili više predmeta. Debljina formiranog sloja aluminijevog oksida proporcionalna je gustoći struje odnosno iskoristivosti struje te vremenu obrade. Budući da je  $\text{Al}_2\text{O}_3$  električni izolator, kompaktna prevlaka ne bi mogla rasti pri anodnoj oksidaciji te prema tome radni uvjeti tj. sustav i koncentracija kupelji, anodna gustoća struje, temperatura i trajanje obrade, moraju istodobno omogućiti odvijanje oksidacije Al u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i istovremeno sporije otapanje  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , što osigurava poroznost i električnu vodljivost prevlake pritom smanjujući anodno iskorištenje struje. Dio struje osim za rast prevlake se troši i na izlučivanje kisika te na ionizaciju Al u  $\text{Al}^{3+}$ . Za ukupni proces mogu se primijeniti izrazi 1 i 2 prema Faradayevu zakonu koji vrijede i za nanošenje galvanskih prevlaka prema kojima se može predvidjeti debljina prevlake nakon anodizacije [4, 23].

$$m = V \cdot \rho = S_k \cdot \delta \cdot \rho = \frac{\eta_k \cdot M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (1)$$

Ako se kao veličina karakteristična za galvanski postupak uvede anodna gustoća struje  $j_a = I/S_a$ , te umjesto katodnog iskorištenja struje uvede anodno iskorištenje  $\eta_a$  prosječna debljina prevlake jednaka je:

$$\delta = \frac{\eta_a \cdot M \cdot t}{z \cdot F \cdot \rho} \cdot j_a \quad (2)$$

Gdje su:

$m$  - masa izlučene metalne prevlake, g

$V$  - volumen prevlake,  $\text{cm}^3$

$\rho$  - gustoća prevlake,  $\text{g/cm}^3$

$S_k$  - katodna površina na koju se nanosi prevlaka,  $\text{cm}^2$

$\delta$  - prosječna debljina prevlake, cm

$\eta_a$  - anodno iskorištenje struje, %

$M$  - molarna masa atoma izlučenog metala, g/kmol

$I$  – jakost električne struje, A

$t$  - vrijeme obrade, s

$z$  – valencija materijala (za aluminij iznosi 3)

$F$  - Faradayeva konstanta, 96490 C/mol

$j_a$  - anodna gustoća struje,  $\text{A/cm}^2$

Prilikom uporabe gore navedene formule, posebnu pažnju treba obratiti na određivanje  $\eta_a$ , odnosno anodnog iskorištenja struje koje ovisi vrsti elektrolita te njegovoj koncentraciji. Isto tako  $\eta_a$  nije tijekom procesa konstantan, nego se smanjuje zbog izolacijskog učinka oksidnog sloja, pa sve više prevladava otapanje  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zato prevlaka doseže maksimalnu debljinu, a kasnije se čak stanjuje. Kod anodizacije u npr. sulfatnoj kiselini istosmjernom strujom, iskorištenje struje je približno 65 %. Za razliku od galvanske metalizacije gdje se prevlaka nadograđuje na podlogu, pri anodizaciji Al sloj s približno 2/3 svoje debljine urasta u podlogu, tako da samo preostala 1/3 povećava dimenzije obratka. Još jedna razlika između galvanskih i oksidnih prevlaka, je u tome što oksidna prevlaka zajedno s aluminijem tvori kristalnu rešetku što rezultira vrlo dobrim prijanjanjem na podlogu [23].

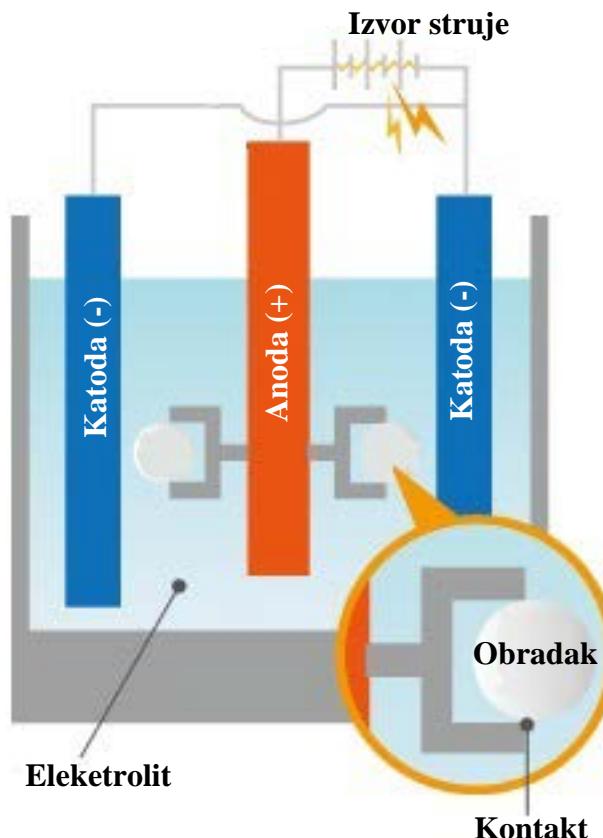
Osim teorijske jednadžbe prema Faradayevu zakonu, postoje i druge jednadžbe dobivene eksperimentalno, koje mogu prilično precizno predvidjeti debljinu oksidnog sloja nakon anodizacije. Pritom se najčešće primjenjuje tzv. „pravilo 312“ koje glasi [24]:

$$\delta = \frac{j_a \cdot t}{3,12} \quad (3)$$

Gdje su:

- $\delta$  – debljina oksidne prevlake,  $\mu\text{m}$
- $j_a$  – gustoća anodne struje,  $\text{A}/\text{dm}^2$
- $t$  – vrijeme obrade, min

Slika 11 daje prikaz obrade aluminija postupkom anodizacije.



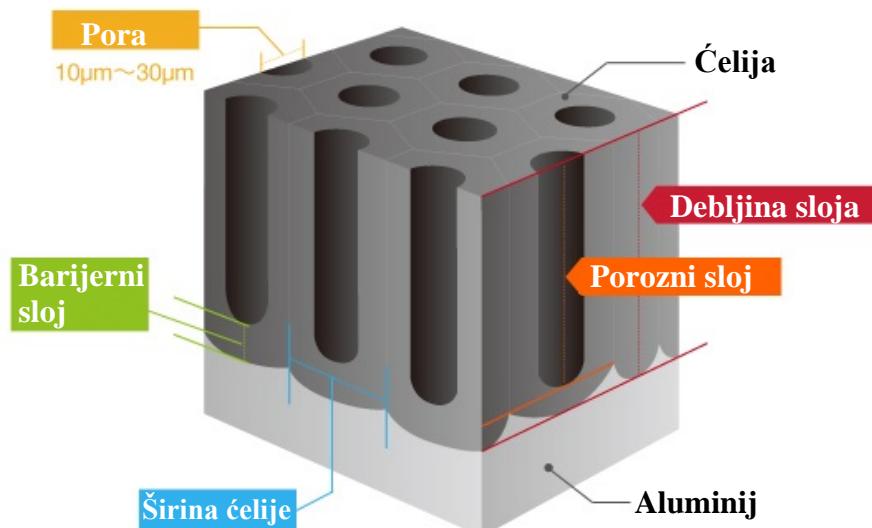
Slika 11. Shematski prikaz elektrokemijske oksidacije [25]

Prilikom elektrokemijske oksidacije aluminija vrlo je važna kontrola osnovnih parametara: jakosti istosmjerne struje, napona te temperature. Kada se govori o naponu i jakosti električne struje u praksi se vrlo često radi greška da se konstantnim drži napon a ne jakost električne struje. Iako napon utječe na veličinu pora i heksagonalnih celija, zadržavanjem konstantnog napona tijekom rasta oksidne prevlake dolazi i do povećanja električnog otpora, što rezultira smanjenjem gustoće anodne struje te sve sporijim rastom oksidne prevlake. Kada se anodizacija provodi sa konstantnom vrijednosti jakosti električne struje, napon će se prilagoditi prema potrebama sustava čime dobivamo puno homogenije oksidne prevlake na aluminiju, te ostvarujemo uštedu vremena zbog ujednačenog rasta oksidnog sloja tijekom vremena obrade. Isto tako, dobit ćemo i oksidnu prevlaku ujednačenih svojstava po presjeku i bolju otpornost na abrazijsko trošenje. Osim kontrole napona i struje bitna je i kontrola temperature kupelji u kojoj se provodi anodizacija. Ispod 18 °C prevlake su tvrde ali tanje, a iznad 22 °C mekše i poroznije te je nužno temperaturu držati konstantnom ili barem približno konstantnom. Obično je nužno hlađenje kupelji radi odvođenja *Juolove* topline. Hlađenje kupelji obično se provodi protjecanjem rashladnog medija kroz uronjenu olovnu spiralu koja može poslužiti i kao katoda. Drugi način je izvedba pomoću protočne kade, gdje se otopina kontinuirano odvodi iz kade pri čemu prolazi kroz rashladnu komoru te se vraća natrag u kadu. Drugi način je nešto komplikiraniji i skuplji, ali nam omogućuje bolju kontrolu temperature [23, 26].

Rast oksidne prevlake osim što zavisi o parametrima elektrolize zavisi i o kemijskom sastavu elektrolita u kojem se provodi proces, pa tako razlikujemo dvije vrste oksidnog filma koje možemo dobiti elektrokemijskom oksidacijom: barijerni (izolacijski) te porozni tip oksidnog filma [4].

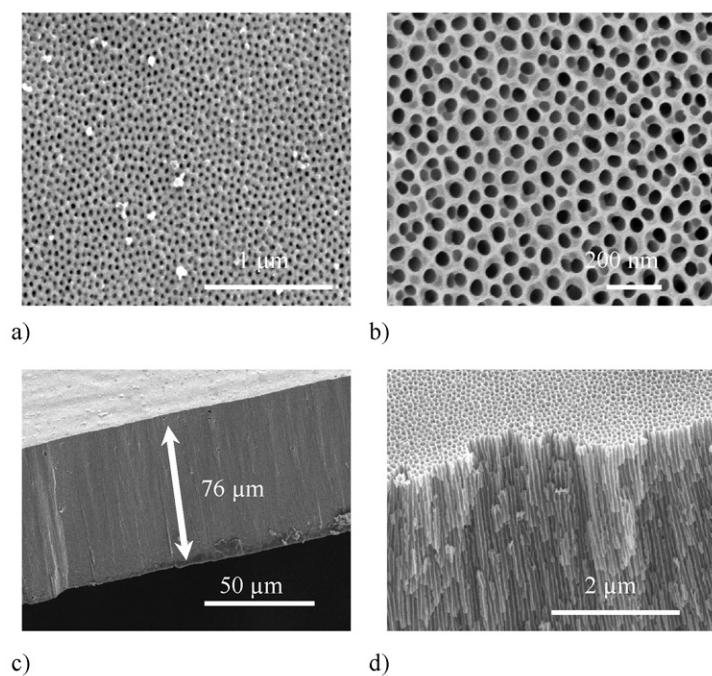
Proces anodizacije koji se provodi u elektrolitima koji imaju slabo otapajuće djelovanje na oksidnu prevlaku ili ga uopće nemaju brzo završavaju, pri čemu nastaje vrlo tanki sloj oksida čija debljina direktno zavisi o naponu, i to je tzv. barijerni (izolacijski) tip oksidacijskog sloja. Ova vrsta oksidnog sloja dobiva se u otopinama borata ili borne kiseline. Ako se proces provodi u elektrolitima koji imaju otapajuće djelovanje kao što je npr. sulfatna kiselina, tada nastaje porozni oksidni sloj relativno velike debljine. Struktura poroznog filma prikazana je na slici 12, gdje vidimo da se oksidni sloj sastoji od barijernog debljine od 10 do 100 nm i porognog dijela koji čini heksagonalna celija sa porom u središtu. Promjer pora i debljina barijernog sloja proporcionalna je s naponom [4].

Kako bi dobili traženu kvalitetu i svojstva oksidnog sloja uz parametre procesa potrebno je pravilno odabrati odgovarajuću predobradu i završnu obradu te elektrolit u kojem će se proces oksidacije provoditi.



**Slika 12. Shematski prikaz poroznog oksidnog sloja [25]**

Slika 13 daje prikaz oksidnog sloja dobiveno SEM analizom, gdje je snimljena topografija površine i rubni dio oksidnog sloja..



**Slika 13. Porozni oksidni sloj snimljen SEM mikroskopom [27]; a) anodizacija u 5 %-tnoj sulfatnoj kiselini; b) anodizacija u 2,7 %-tnoj oksalnoj kiselini; c) anodizacija u 20 %-tnoj sulfitnoj kiselini; d) anodizacija u 3 %-tnoj sulfatnoj kiselini**

#### 4.3.2. Predobrada prije elektrokemijske oksidacije

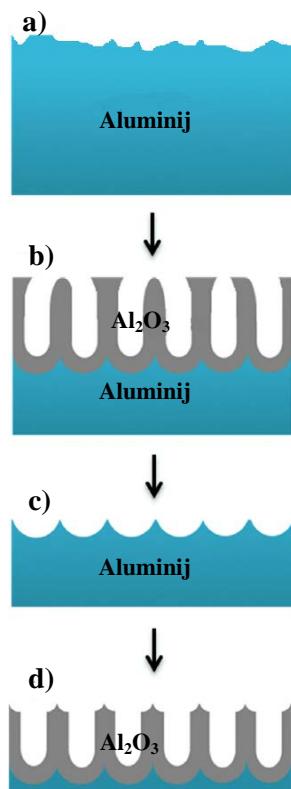
Prije samog eloksiranja potrebno je potpuno očistiti aluminijsku površinu, jer oštećenja na površini, kao što su ogrebotine, poroznost, uključine, ostaci boje te razne pukotine, negativno će utjecati na izgled i svojstva oksidnog sloja. Stoga obradci moraju bit podvrgnuti mehaničkoj ili kemijskoj odnosno elektrokemijskoj predobradi kako bi dobili prevlaku tražene kvalitete i izgleda. Predobrada se obično sastoji od vrlo finog brušenja s brusnim papirom granulacije iznad 2000, odmašćivanja, ispiranja te po potrebi elektropoliranja [4].

Odmašćivanje se obično provodi uranjanjem u 20 %-tni natrij hidroksid ( $\text{NaOH}$ ). Vrijeme obrade iznosi 5 - 10 min. Lužina otapa prirodni oksidni sloj kao natrij aluminat. Nakon toga se vrši ispiranje vodom i obrada u 30 %-tnej nitratnoj kiselini ( $\text{HNO}_3$ ), koja traje 10-30 s. Svrha obrade je neutralizacija eventualno zaostale lužine, te otapanje stranih metala i legirnih komponenata sa površine aluminija. Poslije ispiranja vodom može se prići eloksiranju [22].

Ukoliko se zahtjeva vrlo visok sjaj, prije eloksiranja vrši se elektropoliranje, tj. anodna obrada u otopinama, koje otapanjem uklanjuju mikrohrapavost. Elektropoliranje se vrši u mješavini 60 %-tne perklorne kiseline ( $\text{HClO}_4$ ) te etilnog alkohola ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), u omjeru  $\text{HClO}_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 4$ . Obrada traje 5 do 30 s, pri naponu od 30 do 50 V na sobnoj temperaturi. Umjesto elektropoliranja može se primijeniti i kemijsko poliranje koje je nešto manje učinkovito [4, 22, 28].

Kao predobrada može se koristiti i sama anodizacija (slika 14), jer kako prilikom anodizacije dio oksidne prevlake prodire u sam materijal dolazi do izravnavanja površine aluminija, te isto tako nakon druge anodizacije dobivamo i pravilniji raspored pora odnosno heksagonalnih celija. Takav način preobrade koristi se kada postoje vrlo male neravnine koje bi mogle utjecati na kvalitetu završnog oksidnog sloja. Predobrada anodizacijom se se satoji od:

1. Odmašćivanja i uklanjanja prirodnog oksidnog sloja u otopini  $\text{NaOH}$ .
2. Prve anodizacija.
3. Uklanjanja oksidnog sloja nakon anodizacije u otopini  $\text{NaOH}$ .
4. Druge anodizacija.



**Slika 14.** Shematski prikaz predobrade anodizacijom [29]; a) stanje površine prije anodizacije; b) oksidni sloj nakon prve anodizacije, c) stanje površine nakon anodizacije; d) oksidni sloj nakon druge anodizacije

#### 4.3.3. Odabir elektrolita za elektrokemijsku oksidaciju

Danas se najviše primjenjuju elektrokemijska oksidacija u sulfatnoj, kromatnoj i oksalnoj kiselini te njihove kombinacije, no postoje još i mnoge druge komercijalne otopine.

##### 4.3.3.1. Elektrokemijska oksidacija u sulfatnoj kiselini

Anodizacija u sulfatnoj kiselini ( $H_2SO_4$ ) tehnički je najvažniji proces anodizacije (industrijski naziv: eloksiranje). Ovim procesom dobivamo oksidni sloj bijelo sive boje debljine 10 – 20  $\mu m$ , koji pruža dobra antikorozivna svojstva te relativno dobru otpornost na trošenje. Uobičajeni parametri procesa su sljedeći:

- Koncentracija sulfatne kiseline ( $H_2SO_4$ ): 10 – 20 %
- Koncentracija otopljenog aluminija: maks. 1,5 %
- Temperatura: 18 do 22 °C,
- Gustoća istosmjerne struje:  $1,5 \pm 0,2 A/dm^2$ ,
- Napon: 10 – 20 V
- Vrijeme trajanja procesa: 30 min.

Predmeti koji se obrađuju spajaju se s pozitivnim polom izvora istosmjerne struje. U elektrolitu postoje slobodni  $H^+$  tj.  $H_3O^+$  ioni i  $SO^{2-}$  te prilikom procesa anodizacije u sulfatnoj kiselini dolazi do sljedećih reakcija:

- Prilikom uspostavljanja strujnog kruga, dolazi do izbijanja sulfat aniona i nastajanja neutralnog, nestabilnog radikala na anodi:



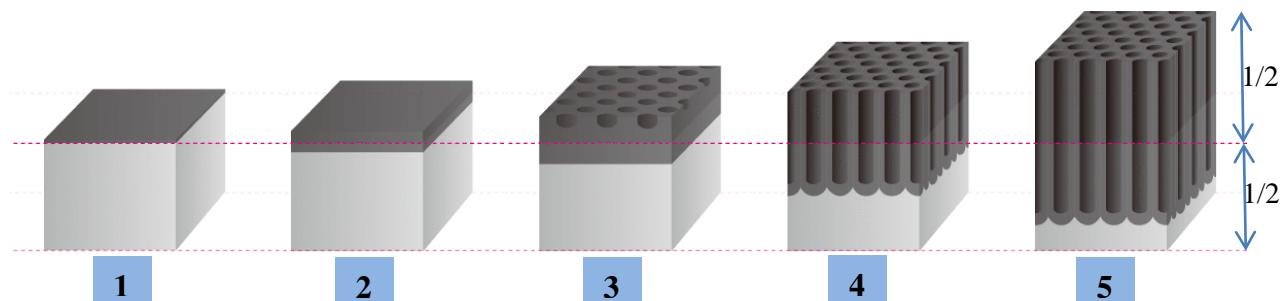
- $[SO_4]$  ne može slobodno postojati te odmah reagira s vodom dajući ponovo sulfatnu kiselinu uz izdvajanje atomarnog kisika:



- Nastali slobodni kisik je vrlo reaktiv, te odmah oksidira aluminij, pri čemu nastaje oksid koji ostaje u čvrstom kontaktu s osnovnim metalom:



U prvih nekoliko minuta anodizacije nastaje vrlo tanki, kompaktni barijerni sloj oksida, te je potrebna regulacija jakosti struje na zadanu vrijednost gustoće. U daljem periodu eloksiranja nastaje rahli, deblji oksidni sloj s puno pora. Prilikom procesa anodizacije sulfatnoj kiselini treba posebnu pažnju obratiti na dimenzije završnog proizvoda, jer se dimenzije obrađivanog dijela povećaju za otprilike polovinu iznosa debljine oksidnog sloja. Shematski prikaz nastajanja oksidnog sloja prikazana je na slici 15.



Slika 15. Shematski prikaz rasta oksidnog sloja; 1 – prirodni oksidni film, 2 – formiranje barijernog sloja, 3 – nastajanje pora, 4 – rast poroznog sloja, 5 - završetak procesa [25]

Karakteristike oksidnog sloja dobivenog elektrokemijskom oksidacijom u kromatnoj kiselini [9]:

- niska cijena postupka
- obradive gotovo sve legure aluminija

- dobra antikorozivna i dekorativna svojstva
- visoka otpornost na trošenje.

#### 4.3.3.2. Tvrda anodizacija

Postupak tvrde anodizacije je modifikacija elektrokemijske oksidacije u sulfatnoj kiselini. Postupak se provodi pri niskim temperaturama od 0 do 5 °C, s ciljem dobivanja vrlo debele (50 – 100 µm) oksidne prevlake visoke tvrdoće (više od 400 HV) i gustoće.

Oksidni sloj dobiven tvrdom anodizacijom posjeduje izuzetnu otpornost na abraziju bolju i od čelika (toplinski neobrađenih) te vrlo dobra električna izolacijska svojstva. Ovaj postupak koristi se obradu aluminijskih klipova te ostalih dijelova koji su jako izloženi abraziji [21].

#### 4.3.3.3. Elektrokemijska oksidacija u kromatnoj kiselini

Anodizacijom u kromatnoj kiselini dobivamo vrlo tanki oksidni sloj tamno sive boje. Debljina oksidnog sloja obično iznosi 5 – 10 µm. Iako tanak, oksidni sloj dobiven u kromatnoj kiselini pruža gotovo jednak dobru antikorozivnu zaštitu kao i nešto deblji oksidni sloj dobiven u sulfatnoj kiselini, odnosno oksidni sloj dobiven tvrdom anodizacijom. Zbog male debljine i slabije poroznosti slabije upija bojila, ali posjeduje izvrsna adhezivna svojstva te se često koristi kao podloga za premaze. Nedostaci anodizacije u kromatnoj kiselini su visoka štetnost za okoliš te sigurnost i zdravlje radnika, te stoga danas sve više zamjenjuje anodizacijom boro-sumpornoj kiselini, gdje dobivamo slična svojstva oksidnog sloja uz mnogo manju štetnost. Uobičajeni parametri procesa su sljedeći [4]:

- Koncentracija kromatne kiseline ( $H_2CrO_4$ ): 3 %
- Temperatura:  $40 \pm 2$  °C
- Gustoća istosmjerne struje:  $0,4 \text{ A/dm}^2$
- Napon: 40 V (postupno dizanje napona do 40 V prvih 5 min procesa)
- Vrijeme trajanja procesa: 25 min.

Karakteristike oksidnog sloja dobivenog elektrokemijskom oksidacijom u kromatnoj kiselini [30]:

- pogodno za dijelove uskih tolerancija jer nema promjene dimenzija
- izvrsna adhezivna svojstva – pogodno za lijepljene i nanošenje premaza

- električki nevodljiv
- dobra zaštita zavarenih spojeva.

#### 4.3.3.4. Elektrokemijska oksidacija u oksalnoj kiselini

Anodizacijom u oksalnoj kiselini dobivamo vrlo tvrdi oksidni sloj zlatno-žute boje debljine do 50 μm. Oksidni sloj je nešto tvrđi i otporniji na abraziju od oksidnog sloja dobivenog u sulfatnoj kiselini, međutim, sam proces je nešto i skuplji.

Nakon procesa nije potrebno bojanje, zbog prirodne zlatne boje oksidnog sloja što donekle kompenzira višu cijenu. Uobičajeni parametri procesa su sljedeći [4]:

- Koncentracija oksalne kiseline ( $H_2C_2O_4$ ): 3 – 6 %
- Temperatura: 15 – 35 °C
- Gustoća istosmjerne struje: 1 – 3 A/dm<sup>2</sup>
- Napon: 30 – 60 V
- Vrijeme trajanja procesa: 30 – 40 min.

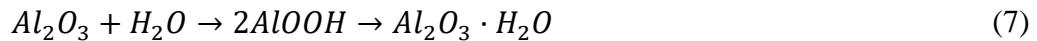
Karakteristike oksidnog sloja dobivenog elektrokemijskom oksidacijom u oksalnoj kiselini:

- oksidni sloj zlatne boje
- dobra otpornost na abraziju
- slabija antikorozivna svojstva
- električki nevodljiv.

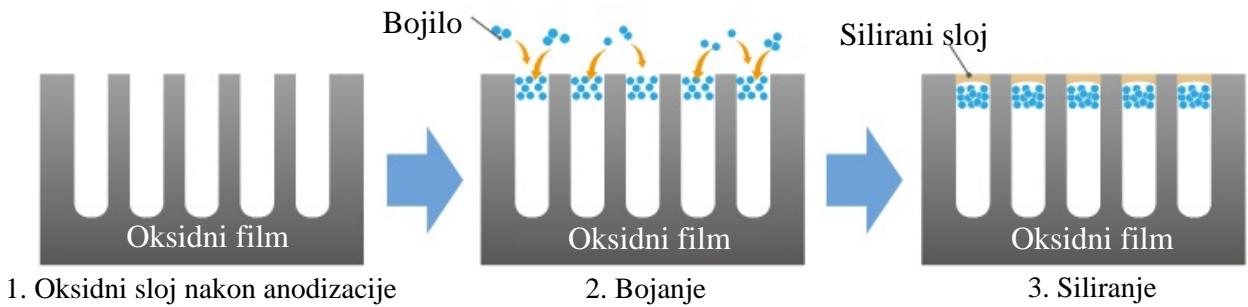
#### 4.3.4. Završna obrada

Zbog poroznosti oksidnog sloja potrebno je posebnu pažnju obratiti na završnu obradu. Završna obrada obično se sastoji od ispiranja, bojanja i siliranja. Ispiranje se provodi kako bi se uklonili ostaci kiseline u porama koji tokom vremena mogu oštetiti oksidni sloj. Preporuča se da vrijeme ispiranja traje približno dugo kao i vrijeme eloksiranja uz dovoljan volumen vode. Po potrebi, poslije ispiranja vrši se bojanje u vodenim otopinama specijalnih organskih boja za aluminij (tzv. kisele boje). Najčešće je optimalno temperaturno područje 65-80 °C, a vrijeme obrade iznosi 10 - 30 min [22].

Završna operacija je tzv. siliranje (*eng. Sealing*: začepljivanje) kako bi se zatvorile pore i povećala antikorozivna svojstva. Siliranje se vrši na temperaturi vrenja u destiliranoj vodi u toku 20 - 30 min. Pri tome oksidni sloj hidratacijom povećava volumen i dolazi do začepljivanja pora. Pri čemu nastaje vrlo tvrdi staklasti sloj tzv. bemit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) koji ima idealni maseni sastav 82,98 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 15,02 %  $\text{H}_2\text{O}$ , a koji doprinosi otpornosti na koroziju te na trošenje. Nastajanje bemita iz aluminijevog oksida odvija se prema sljedećoj reakciji [7, 22, 31]:



U otopinu za siliranje moguće je i dodati male količine inhibitora kao što su acetati, bikromati i molibdati koji će doprinijeti korozionkoj postojanosti oksidnog sloja. Poslije siliranja predmeti se suše. Siliranjem se povećava efektivna debljina zaštitne prevlake, te raste antikorozivnost, a ujedno se osigurava veća trajnost obojanog sloja. Na slici 16 prikazan je slijed završne obrade [22].



Slika 16. Završna obrada [25]

#### 4.3.5. Svojstva i primjena prevlaka aluminijevog oksida

U tablici 3. prikazana su svojstva aluminijevog oksida nakon elektrokemijske oksidacije.

Tablica 3. Svojstva aluminijevog oksida na aluminiju [32]

Mehanička svojstva	Mjerna jedinica	Vrijednost
Gustoća, $\rho$	$\text{g}/\text{cm}^3$	3,89
Vlačna čvrstoća, $R_m$	MPa	379
Tvrdoća	-	200HV
Temperatura taljenja	$^\circ\text{C}$	2000
Termička svojstva		
Koeficijent toplinske vodljivosti, $\lambda$	$\text{W}/(\text{m} \times \text{K})$	35
Koeficijent toplinskog istezanja, $\alpha_v$	$10^{-6}/^\circ\text{C}$	8,4
Specifična toplina, $c$	$\text{J}/\text{kg} \times \text{k}$	880
Električna svojstva		
Električni otpor	$\Omega \times \text{cm}$	$>10^{14}$

Anodizacija aluminija je skup postupak ali omogućuje mnogo širu primjenu aluminija i aluminijskih legura zbog zaštitnog i dekorativnog učinka. Slojevi oksida su tvrdi i otporni na trošenje trenjem, ali su krhki te stoga pucaju okomito na podlogu pri savijanju. Nakon pojave pukotine sloj se ne ljušti ali pukotine mogu napredovati i kroz metal [23].

Glavna primjena oksidnih filmova je:

- avioindustrija (slika 17)
- autoindustrija (slika 18, slika 20)
- potrošačka elektronika,
- građevina (interijeri i eksterijeri), itd. (slika 19)



Slika 17. Oplata aviona obrađena elektrokemijskom oksidacijom [33]



Slika 18. Aluminijski naplatci obrađeni elektrokemijskom oksidacijom [34]



**Slika 19. Pročelje zgrade od anodiziranog aluminija [35]**



**Slika 20. Aluminijski klipovi obrađeni elektrokemijskom oksidacijom [32]**

## 5. LITERATURNI PREGLED ISTRAŽIVANJA OKSIDNIH PREVLAKA NA ALUMINIJU

### 5.1. Utjecaj napona i vremena obrade tijekom elektrokemijske oksidacije na nanostrukturu aluminijevog oksida

Posljednjih nekoliko godina sve više se istražuju mogućnosti i aplikacije anodiziranog aluminijevog oksida (AAO). Razlog tome uz dobra svojstva je i mogućnost kontrole strukture aluminijevog oksida, pa tako možemo podešavanjem parametara elektrokemijske oksidacije kontrolirati od veličine pore, međusobne udaljenosti između pora, pa sve do gustoće i debljine oksidne prevlake. Potrebna struktura oksidne prevlake zavisi od aplikacije do aplikacije, pa tako npr. ukoliko želimo oksidnu prevlaku koja će biti dobra baza za nanošenje premaza, moramo imati tvrdnu i homogenu oksidnu prevlaku sa što većim porama kako bi se postigla što bolja adhezija između podloge i samog premaza. A. H. Mahmud i autori [36], istraživali su utjecaj dva osnovna parametara elektrokemijske oksidacije, napon i vrijeme trajanja oksidacije na strukturu oksidnog sloja. Ispitivanja su provedena na uzorcima aluminijeve folije u oksalnoj kiselini pri temperaturi od 5 °C. Oksidacija se provodila na naponu od 40, 60 i 100 V uz različito vrijeme trajanja. Istraživanja su pokazala da je veličina pora proporcionalna s naponom, odnosno povećanjem napona sa 40 na 100 V promjer pore se povećao sa 38 nm na 186 nm, odnosno približno 5 puta. Isto tako, istraživanja su pokazala da vrijeme trajanja oksidacije utječe na strukturu pora, odnosno debljinu stjenke i širinu ćelije. Ukoliko je vrijeme trajanja procesa duže širina ćelije postaje sve veća a stjenka sve tanja, sve do nekog trenutka kada dolazi urušavanja stjenke (npr. urušavanje stjenke pri naponu od 100 V počinje nakon 4 min.) te iz tog razloga treba biti vrlo pažljiv pri određivanju trajanja oksidacije.

### 5.2. Utjecaj temperature i napona nanostrukturu i rast oksidnog sloja

G. D. Sulka i autori [37], istraživali su utjecaj temperature i napona obrade tijekom elektrokemijske oksidacije u 20 %-tnoj sulfatnoj kiselini na nanostrukturu, debljinu i raspored heksaganolnih ćelija oksidne prevlake na aluminiju. Ispitivanja su provedena na uzorcima debljine 0,25 mm, aluminija čija je čistoća iznosila 99,997 %. Prije procesa anodizacije uzorci su bili obrađeni elektrokemijskim putem u mješavini perklorne kiseline i etilnog alkohola. Proces same anodizacije se provodio u sulfatnoj kiselini pri naponu od 15 do 25 V te temperaturama od -8 do 10 °C.

Nakon SEM analize ustanovljeno je da se najbolji rezultati dobivaju pri većim naponima obrade, neovisno o temperaturi. Odnosno veličina pora i regularnost heksagonalnih celija te najmanji broj defekata u oksidnom sloju dobivaju se pri naponu obrade od 25 V, jednako i na -8°C kao i na 10 °C. Isto tako, pri većim naponima dobila se i veća debljina oksidne prevlake zbog veće gustoće anodne struje.

### 5.3. Utjecaj siliranja na korozija svojstva oksidnog sloja

J. F. Browning i autori [38], istražili su utjecaj siliranja u raznim otopinama na strukturu i korozija svojstva oksidne prevlake. Ispitivanja su provedena na uzorcima aluminija čistoće 99,00 % koji su prethodno bili obrađeni elektrokemijskom oksidacijom u 20 %-tnej sulfatnoj kiselini pri konstantnom naponu od 15 V. Sam postupak siliranja proveden je u destiliranoj vodi pri temperaturi od 100 °C, te u otopini nikal-acetata ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) pri sobnoj te na temperaturi od 90 °C. Korozija svojstva određivana su metodom kvazi – potenciostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) te određivanjem otpora oksidne prevlake u otopini 1 % NaCl. Rezultati su pokazali da najbolju otpornost na koroziju posjeduje uzorak aluminija siliran u otopini nikal-acetata, te je njegov elektrodnji potencijal značajno pomaknut u katodno područje, uspoređujući s uzorkom koji je siliran u destiliranoj vodi te uzorkom koji nije bio siliran. Isto tako, se ispostavilo da uzorak siliran u otopini nikal-acetata ima i najveći otpor oksidne prevlake, sličan otpor posjeduje i uzorak siliran u destiliranoj vodi, dok uzorak koji nije bio siliran te uzorak koji je bio siliran u otopini nikal-acetata pri sobnoj temperaturi ima nešto manji otpor oksidne prevlake.

## 6. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada koji je proveden u Laboratoriju za zaštitu materijala, na uzorcima aluminija, legure 5086 provedena je elektrokemijska oksidacija površine u 15 %-tnoj sulfatnoj ( $H_2SO_4$ ) te u 3 %-tnoj oksalnoj kiselini ( $H_2C_2O_4$ ). Oksidacija se provodila pri konstantnoj gustoći anodne struje od  $1,5 \text{ A/dm}^2$ , a vrijeme obrade je iznosilo 20, 30 i 40 min. Nakon obrade na uzorcima je izmjera debljina oksidne prevlake, te je pomoću SEM mikroskopa snimljena struktura prevlake. Nakon SEM analize uzorci su silirani u destiliranoj vodi sa i bez dodatka inhibitora, te konačno, pomoću metode kvazi – potenciostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) u otopini 3,5 %NaCl pri sobnoj temperaturi, određeni su korozijski potencijal,  $E_{kor}$ , brzina korozije,  $v_{kor}$  te gustoća korozijske struje,  $j_{kor}$ .

Cilj eksperimenta bio je istražiti utjecaj debljine prevlake te utjecaj završne obrade na korozijska svojstva oksidne prevlake.

### 6.1. Određivanje kemijskog sastava materijala

Prije početka same elektrokemijske obrade, određen je kemijski sastav materijala. Određivanje kemijskog sastava provodilo se pomoću XRF - Olympus uređaja (*eng. X-ray Fluorescence Spectrometry* - rendgenska fluorescentna spektrometrija) proizvođača Innov-X Systems-a, prikazanog na slici 21. Rendgenska fluorescentna spektrometrija je nedestruktivna analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju i određivanje masene koncentracije kemijskih elemenata u čvrstim, praškastim i tekućim uzorcima. XRF spektrometar mjeri individualnu komponentu valne duljine fluorescentnih emisija uzorka ozračenog rendgenskim zrakama [39].



**Slika 21. Određivanje kemijskog sastava pomoću XRF uređaja**

Rezultati ispitivanja kemijskog sastava prikazani su u tablici 4., što odgovara leguri aluminija oznake 5086.

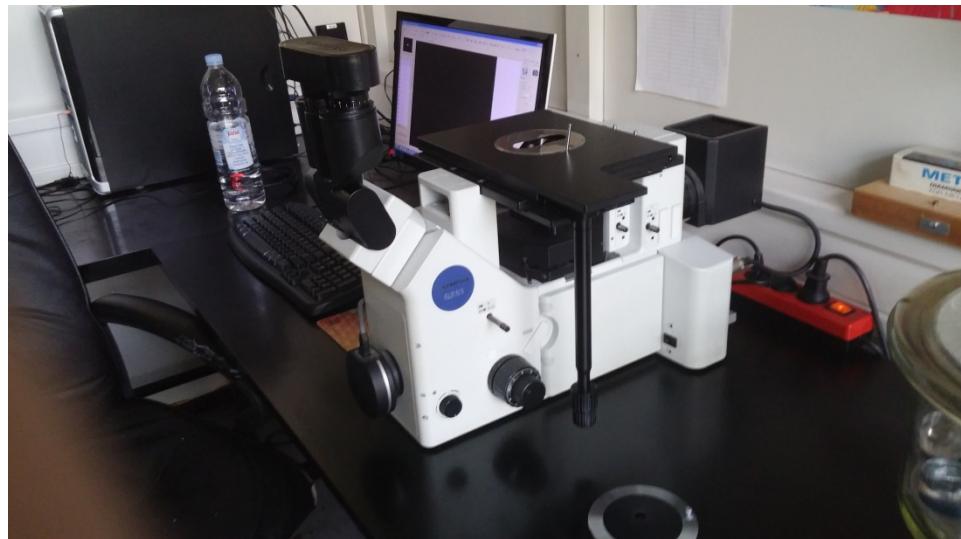
**Tablica 4. Kemijski sastav legure aluminija 5086 dobiven XRF analizom**

Kemijski element	Mg	Si	Cr	Mn	Fe	Cu	Al
Maseni udio, %	3,57	0,31	0,09	0,26	0,61	0,012	ostatak

Ova legura spada u skupinu aluminijskih legura serije 5000, gdje je magnezij (Mg) glavni legirni element. Legura aluminija 5086 posjeduje vrlo dobra mehanička svojstva te dobru otpornost na koroziju posebice u morskoj vodi. Toplinski je neobradiva, a očvrsnuti se može samo hladnom obradom. Isto tako, posjeduje i jako dobru zavarljivost te dobru oblikovljivost deformacijom. Ova legura se primjenjuje za izradu: dijelova projektila u vojnoj industriji, posuda pod tlakom i spremnika vode a isto tako nalazi primjenu i u autoindustriji, zrakoplovnoj industriji te pomorskoj industriji [39].

## 6.2. Analiza mikrostrukture legure aluminija 5086

Analiza mikrostrukture legure aluminija provedena je na optičkom svjetlosnom stereomikroskopu Olympus GX51 (slika 22), u Laboratoriju za metalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Uzorak aluminija dimenzija  $15 \times 15$  mm te debljine 1 mm, prethodno je bio zaliven u polimernu smjesu nakon čega se površina ruba uzorka brusila te ispolirala. Zatim je površina snimljena svjetlosnim mikroskopom.

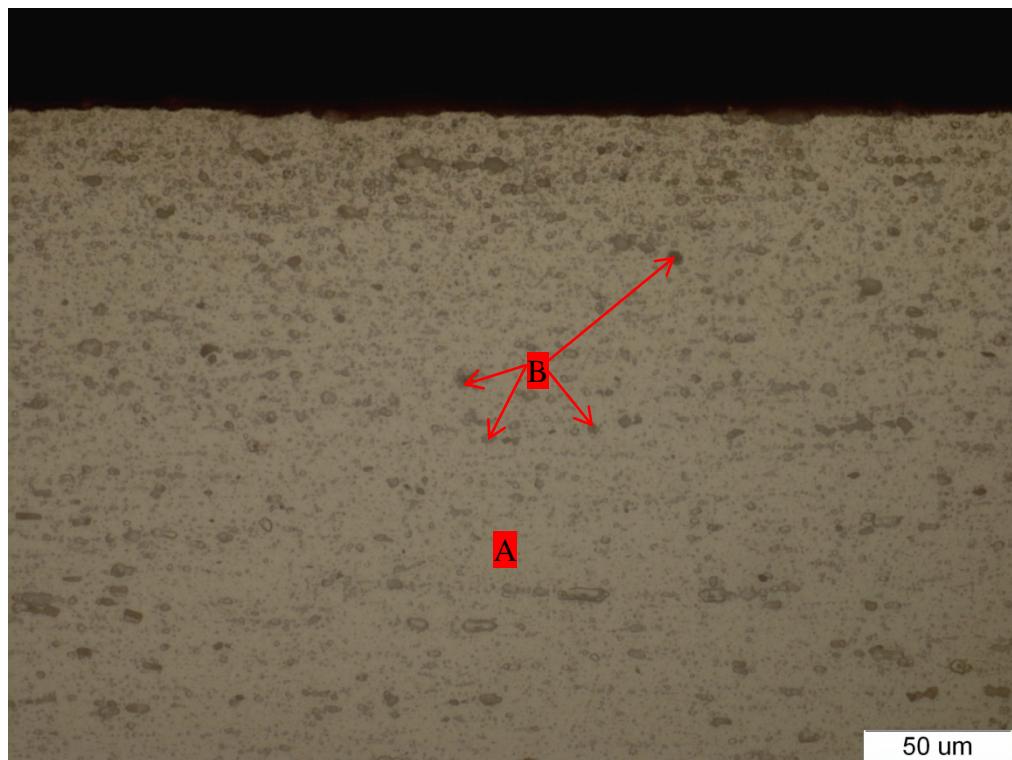


**Slika 22. Stereomikroskop Olympus GX51**

Na slici 23 i 24 prikazana je mikrostrukutra aluminijevog uzorka u poliranom stanju pri različitim povećanjima. Svjetliji dio koji predstavlja aluminij, a tamnije točkice predstavljaju uključke magnezija odnosno  $Mg_2Al_3$ , koji pridonosi čvrstoći te dobroj žilavosti legure 5086 pri niskim temperaturama.



**Slika 23. Mikrostruktura legure aluminija 5086 u poliranom i nagriženom stanju, povećanje 100×**



**Slika 24.** Mikrostruktura legure aluminija 5086 u poliranom i nagriženom stanju, povećanje 200×

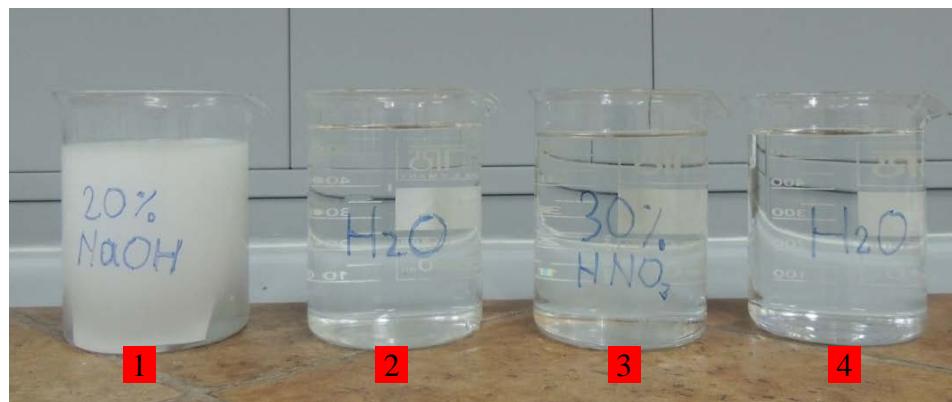
A – Osnovni materijal – aluminij (Al) u valjanom stanju

B – Uključci faze  $Mg_2Al_3$

### 6.3. Priprema uzorka za elektrokemijsku oksidaciju

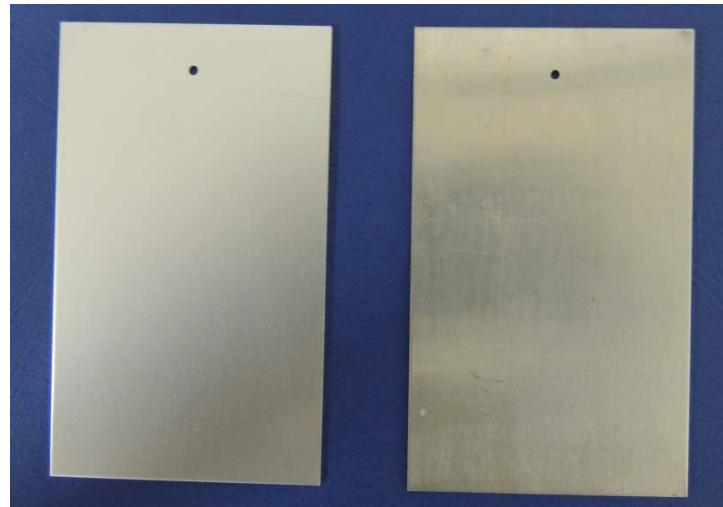
Prije postuoka oksidacije aluminija provedena je predobrada uzorka. Predobrada je provedena sa ciljem uklanjanja prirodnog oksidnog sloja te uklanjanja nečistoća sa površine uzorka koje bi kasnije mogle utjecati na kvalitetu oksidne prevlake. Na uzorcima aluminija dimenzija površine  $110 \times 60$  mm, te debljine 1 mm prethodno je vizualno pregledano stanje površine kako bi se eliminirale pogreške, koja bi negativno utjecale na kvalitetu oksidnog sloja. Predobrada (slika 25) prije elektrokemijske oksidacije pri sobnoj temperaturi se sastojala od:

1. Odmašćivanje u 20%-noj otopini natrijevog hidroksida ( $NaOH$ ) u trajanju od 8 minuta.
2. Ispiranje u destiliranoj vodi u trajanju od 5 minuta.
3. Obrada u 30%-noj nitratnoj kiselini ( $HNO_3$ ) u trajanju od 30 sekundi.
4. Ispiranje u destiliranoj vodi u trajanju od 5 minuta.



**Slika 25. Postupak predobrade aluminijevog uzorka prije elektrokemijske oksidacije**

Na slici 26 prikazan je uzorak prije predobrade (desno) te uzorak nakon predobrade (lijevo), gdje vidimo svjetlijiji odnosno obrađeni uzorak i tamniji odnosno neobrađeni uzorak.



**Slika 26. Uzorci prije i poslije predobrade**

Nakon predobrade oko uzorka se omotala žica od čistog aluminija (slika 27), kako bi se ostvario što bolji električni kontakt tijekom elektrokemijske oksidacije.



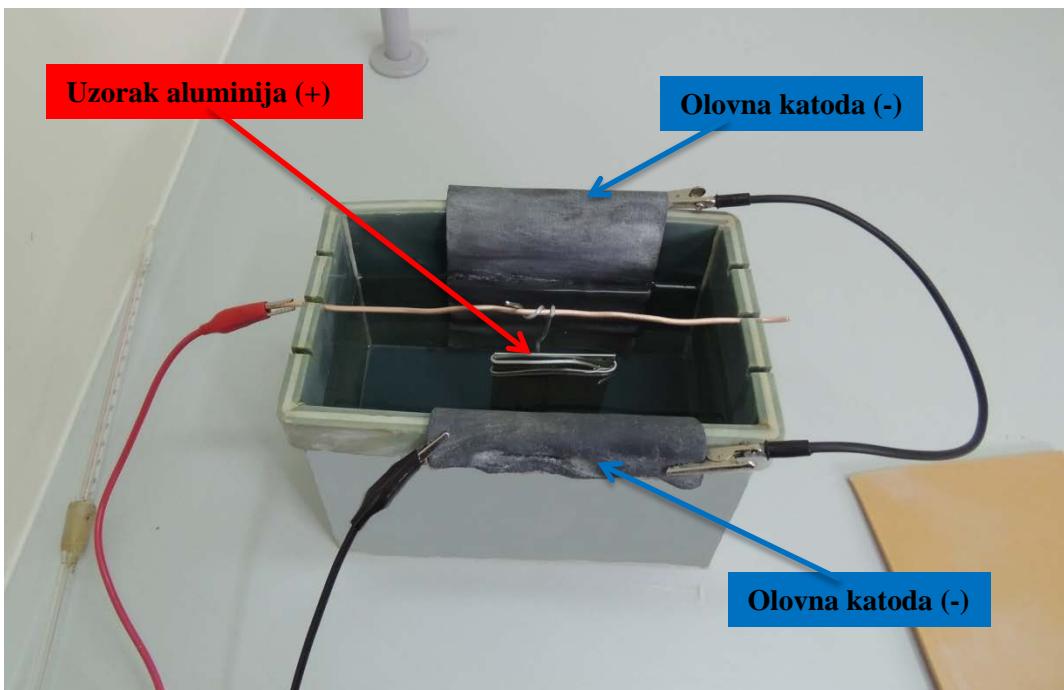
Slika 27. Uzorak pripremljen elektrokemijsku oksidaciju (anodizaciju)

#### 6.4. Elektrokemijska oksidacija

Elektrokemijska oksidacija aluminija provodila se u 15%-noj otopini sulfatne kiseline ( $H_2SO_4$ ) te u 3 %-noj otopini oksalne kiseline ( $H_2C_2O_4$ ). Na slici 28 prikazan je istosmjerni izvor napajanja, dok je na slici 29 prikazana kada za elektrokemijsku oksidaciju gdje su uronjene olovne katode spojene na (-) pol izvora struje, te uzorak aluminija koji je spojen kao anoda na (+) pol izvora struje. Olovne katode bile su još međusobno spojene električnim kablom.



Slika 28. Istosmjerni izvor napajanja



**Slika 29. Kada za elektrokemijsku oksidaciju**

Kao izvor napajanja koristio se laboratorijski istosmjerni izvor struje proizvođača Twintex, glavna karakteristika ovog uređaja je da može raditi u uvjetima konstantnog napona ili konstantne struje, a isto tako posjeduje vrlo fino podešavanje što omogućuje precizno namještanje izlaznih vrijednosti. Tehnički podaci uređaja su sljedeći:

- izlazni napon: 0 – 60 V
- izlazna struja: 0 – 10 A
- stabilizacija napona: 0,02% + 5 mV
- stabilizacija struje: 0,2% + 3 mA

Elektrokemijska oksidacija se provodila u polimernoj kadi, namijenjenoj za nanošenje oksidnih i galvanskih prevlaka elektrokemijskim putem. Dimenzije površine kade su  $190 \times 115$  mm, a maksimalna visina otopine iznosi 100 mm, što daje maksimalni volumen zapremnine od 2,185 L. Prilikom procesa oksidacije koristile su se olovne katode površine  $110 \times 80$  mm, te debljine 2 mm, a ukupna površina dviju katoda koja je bila uronjena u elektrolit, iznosila je  $176 \text{ cm}^2$ . Razmak između katoda iznosio je 110 mm, a aluminijski uzorak se postavljao točno u sredinu kako bi međusobna udaljenost između jedne i druge površine uzorka te katoda bila jednaka.

Prije početka elektrokemijske oksidacije izmjerila se i površina uzorka na kojima se provodi anodizacija. Ukupna površina uzorka uronjenog u elektrolit iznosila je  $1,08 \text{ dm}^2$ . Kako je željena vrijednost gustoće anodne struje kojom će biti obrađivani uzorci iznosi  $1,5 \text{ A/dm}^2$ , bilo je potrebno preračunati tu vrijednost time da se je površina uzorka pomnožila sa vrijednosti gustoće anodne struje, kako bi dobili vrijednost jakosti istosmjerne struje, koja se prije samog početka anodizacije podesila na izvoru napajanja. Na početku samog procesa anodizacije, napon se je prvih 30 sekundi anodizacije, postepeno dizao pomoću potenciometra na izvoru napajanja dok se nije dosegla prethodno podešena maksimalna vrijednost jakosti struje. Nakon čega je uređaj ostao raditi s podešenom konstantnom strujom od  $1,62 \text{ A}$ , a vrijednosti napona prilagođavale su se potrebama procesa, te se u pravilnim vremenskim razmacima od 4 min bilježene njegove vrijednosti. Isto tako, kako kupelj nije bila hlađena, zbog pojave Jouleove topline, temperatura otopine je lagano rasla tokom procesa anodizacije.

Anodizacija je provedena na ukupno šest uzoraka u dva različita elektrolita, tri u 15 %-noj sulfatnoj kiselini te tri u 3 %-noj oksalnoj kiselini. Uzorci su se obrađivali 20, 30 ili 40 min pri konstantnoj gustoći anodne struje  $i_a=1,5 \text{ A/dm}^2$  odnosno pri konstantnoj jakosti električne struje  $I=1,62 \text{ A}$ .

U tablici 5 prikazane su vrijednosti napona tijekom procesa anodizacije u sulfatnoj te u oksalnoj kiselini, gdje isto tako možemo vidjeti ukupno vrijeme obrade za pojedini uzorak.

**Tablica 5. Promjena napona tijekom procesa anodizacije**

Uzorak	Sulfatna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 15 %; $i_a=1,5 \text{ A/dm}^2$											
S1	Vrijeme, min	0,5	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
	Napon, V	11,8	12,0	11,9	11,8	17,8	11,7	11,6	11,6	11,6	11,5	11,5
S2	Vrijeme, min	0,5	4	8	12	16	20	24	28	30		
	Napon, V	10,5	10,9	11,1	11,2	11,3	11,2	11,2	11,2	11,2		
S3	Vrijeme, min	0	4	8	12	16	20					
	Napon, V	10,8	11,3	11,5	11,5	11,3	11,3					
Uzorak	Oksalna kiselina ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 3 %; $i_a=1,5 \text{ A/dm}^2$											
O1	Vrijeme, min	0,5	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
	Napon, V	35,6	35,5	35,0	34,2	33,6	32,8	32,1	31,8	31,2	30,9	30,4
O2	Vrijeme, min	0,5	4	8	12	16	20	24	28	30		
	Napon, V	34,7	33,1	32,3	31,4	30,4	29,9	29,1	28,5	28,2		
O3	Vrijeme, min	0,5	4	8	12	16	20					
	Napon, V	33,4	33,2	32,1	31,6	29,9	28,0					

U tablici 6 prikazane su vrijednosti temperature prije i nakon završetka procesa anodizacije u sulfatnoj te u oksalnoj kiselini.

**Tablica 6. Temperatura prije i nakon procesa anodizacije**

Uzorak	Sulfatna kiselina ( $H_2SO_4$ ) 15 %; $i_a=1,5 \text{ A/dm}^2$		
S1	Vrijeme, min	0	40
	Temperatura, °C	22,0	24,0
S2	Vrijeme, min	0	30
	Temperatura, °C	22,0	23,5
S3	Vrijeme, min	0	20
	Temperatura, °C	22,0	23,0
Uzorak	Oksalna kiselina ( $H_2C_2O_4$ ) 3 %; $i_a=1,5 \text{ A/dm}^2$		
O1	Vrijeme, min	0	40
	Temperatura, °C	22,0	28,0
O2	Vrijeme, min	0	30
	Temperatura, °C	22,0	25,0
O3	Vrijeme, min	0	20
	Temperatura, °C	22,0	23,5

Nakon provedene anodizacije uzorci su temeljito isprani u 1000 ml destilirane vode u trajanju od pola sata, na magnetskoj miješalici kako bi se uklonili ostaci kiseline, a zatim su ostavljeni 24 h na zraku da bi se u potpunosti osušili. Ispiranje uzorka prikazano je na slici 30.



**Slika 30. Ispiranje uzorka na magnetskoj mješalici**

## 6.5. Određivanje debljine prevlake nakon oksidacije

Nakon ispiranja i sušenja, na uzorcima je određena debljina oksidne prevlake pomoću uređaja QuaNix 1500 (slika 31), koji radi na principu vrtložnih struja što mu omogućuje mjerjenje debljine različitih vrsta prevlaka na nemagnetičnim materijalima. Rezultati mjerena debljine i srednje vrijednosti oksidne prevlake prikazani su u tablici 7.



Slika 31. Mjerjenje debljine prevlake pomoću uređaja QuaNix 1500

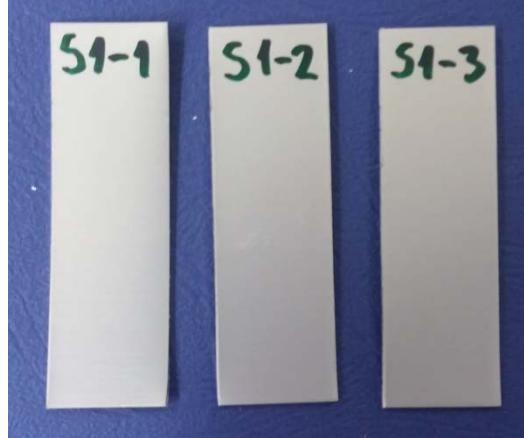
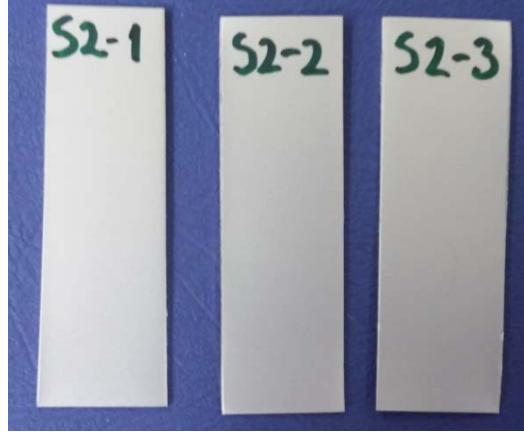
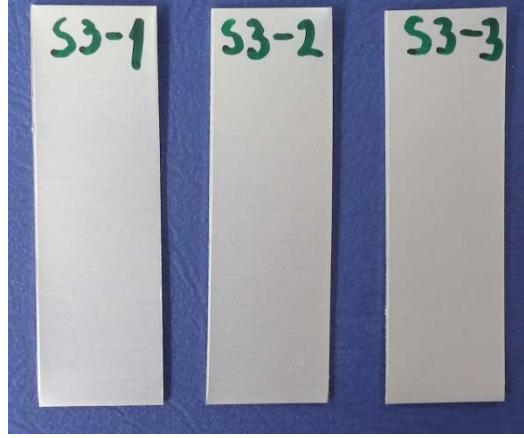
Tablica 7. Rezultati mjerena debljine oksidnog sloja

Uzorak	Debljina prevlake, $\mu\text{m}$										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{x}$
S1	16,4	16,7	15,8	15,1	16,0	16,1	15,7	14,9	16,1	15,8	15,86
S2	11,7	11,2	11,4	11,6	11,2	12,2	11,7	11,5	11,1	11,3	11,49
S3	8,3	8,4	8,4	8,8	9,6	8,6	7,9	9,0	8,5	8,5	8,60
O1	11,3	10,9	13	12,2	11,7	9,9	9,7	9,7	10,6	10,5	10,95
O2	6,1	6,5	6,9	6,3	7,2	6,9	6,3	7,2	6,2	7,4	7,39
O3	5,1	5,5	5,0	4,6	4,6	3,9	4,8	4,6	4,1	5,4	4,76

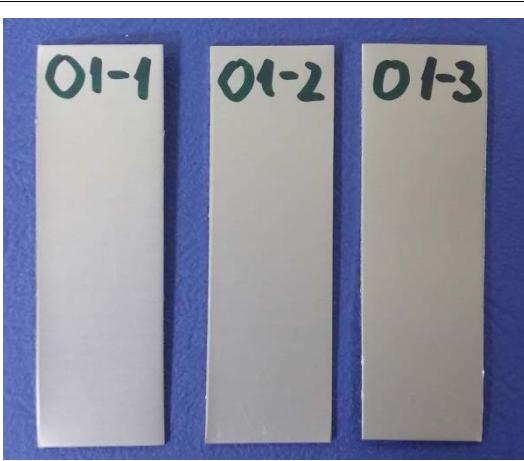
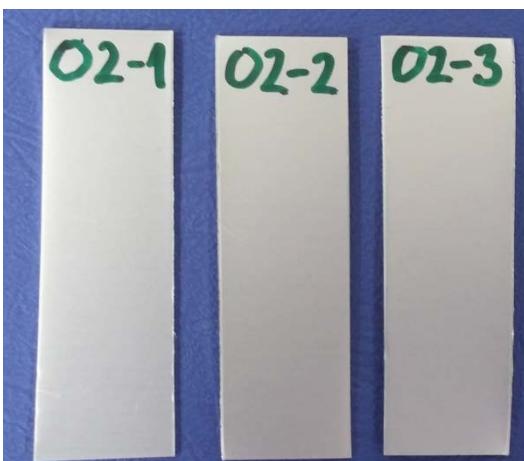
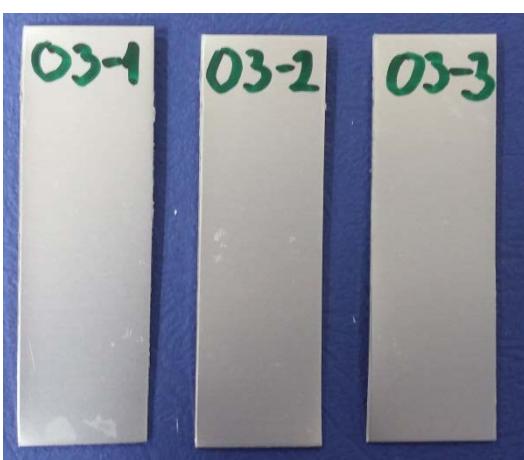
## 6.6. Vizualna kontrola stanja površine nakon elektrokemijske oksidacije

Nakon elektrokemijske oksidacije te mjerena debljina oksidnog sloja, iz anodiziranih uzoraka na strojnim škarama izrezani su manji uzorci koji će se kasnije silirati. Dimenzije uzoraka su  $18 \times 60$  mm te debljine 1 mm. Nakon vizualne kontrole oksidna prevlaka jednakomjerno pokriva cijelu površinu na svim uzorcima. Uzorci su prikazani u tablici 8.

**Tablica 8. Prikaz uzoraka nakon anodizacije**

Grupa uzoraka: S1 Anodizacija u 15 %H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Vrijeme anodizacije: 40 min Debljina oksidne prevake: 15,86 µm	
Grupa uzoraka: S2 Anodizacija u 15 %H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Vrijeme anodizacije: 30 min Debljina oksidne prevake: 11,49 µm	
Grupa uzoraka: S3 Anodizacija u 15 %H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Vrijeme anodizacije: 20 min Debljina oksidne prevake: 8,60 µm	

**Tablica 8. Prikaz uzoraka nakon anodizacije - nastavak**

<p>Grupa uzorka: O1</p> <p>Anodizacija u 3 %H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></p> <p>Vrijeme anodizacije: 40 min</p> <p>Debljina oksidne prevake: 10,95 µm</p>	
<p>Grupa uzorka: O2</p> <p>Anodizacija u 3 %H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></p> <p>Vrijeme anodizacije: 30 min</p> <p>Debljina oksidne prevake: 7,39 µm</p>	
<p>Grupa uzorka: O3</p> <p>Anodizacija u 3 %H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></p> <p>Vrijeme anodizacije: 20 min</p> <p>Debljina oksidne prevake: 4,76 µm</p>	

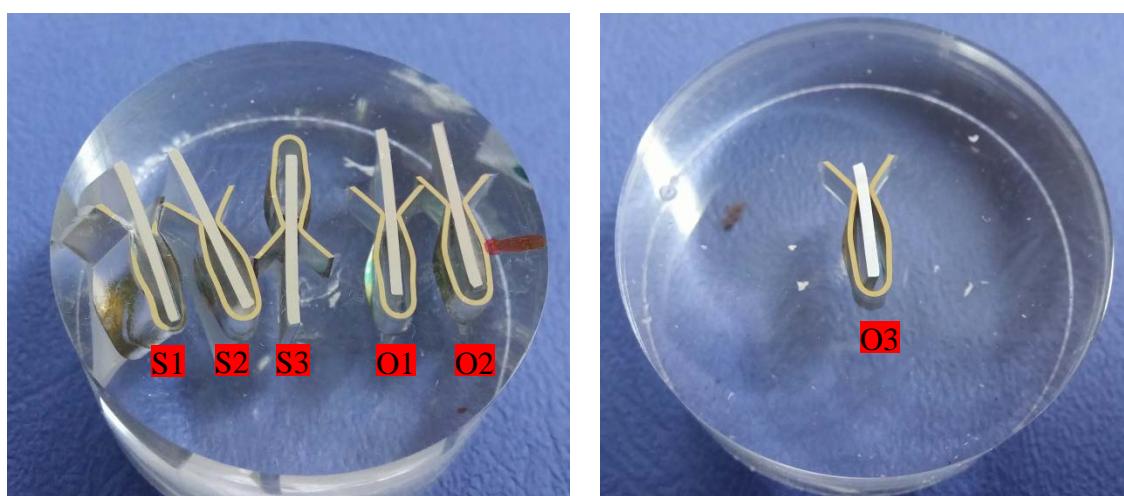
## 6.7. SEM i EDX analiza

U Laboratoriju za metalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje provedena je analiza oksidne prevlake nakon anodizacije na skenirajućem elektronском mikroskopu (SEM) Tescan VEGA 5136 MM, Oxford Instruments (slika 32), uz određivanje debljine oksidne prevlake te određivanje kemijskog sastava energijskim disperzivnim spektrometrom (EDX). Uzorci su prije same analize bili izrezani na dimenzije površine  $15 \times 15$  mm, nakon čega su zaliveni u polimernu smjesu te su se pažljivo izbrusili i ispolirali. Uzorci nakon poliranja nisu bili nagriženi, kako ne bi oštetili oksidni sloj.



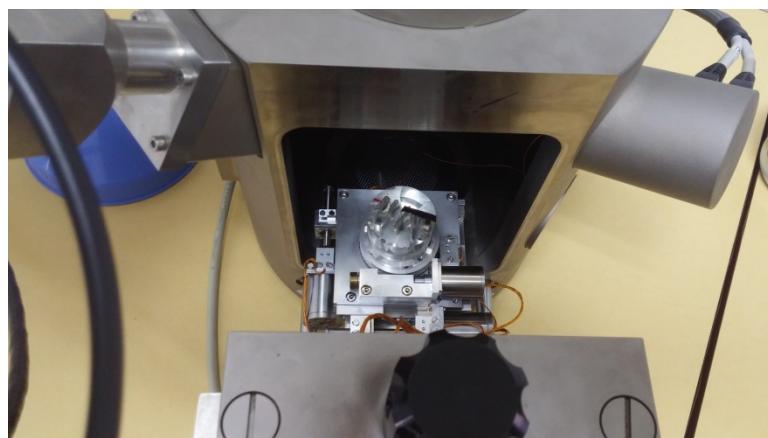
**Slika 32. Elektronski mikroskop Tescan i EDX analizator**

Na slici 33 prikazani su uzorci u poliranom stanju zaliveni u polimernoj smjesi.



**Slika 33. Pripremljeni uzorci za SEM analizu**

Na slici 34 prikazani su uzorci stavljeni u vakuum komoru, pripremljeni za ispitivanje.

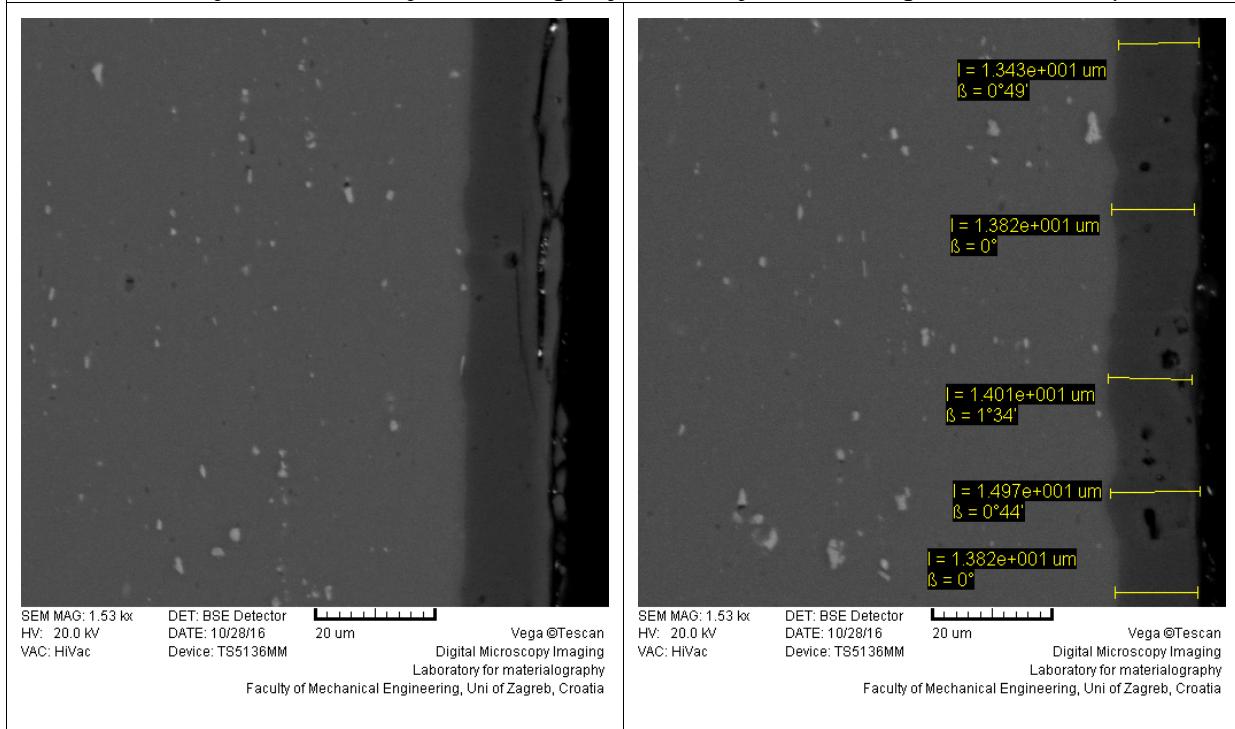


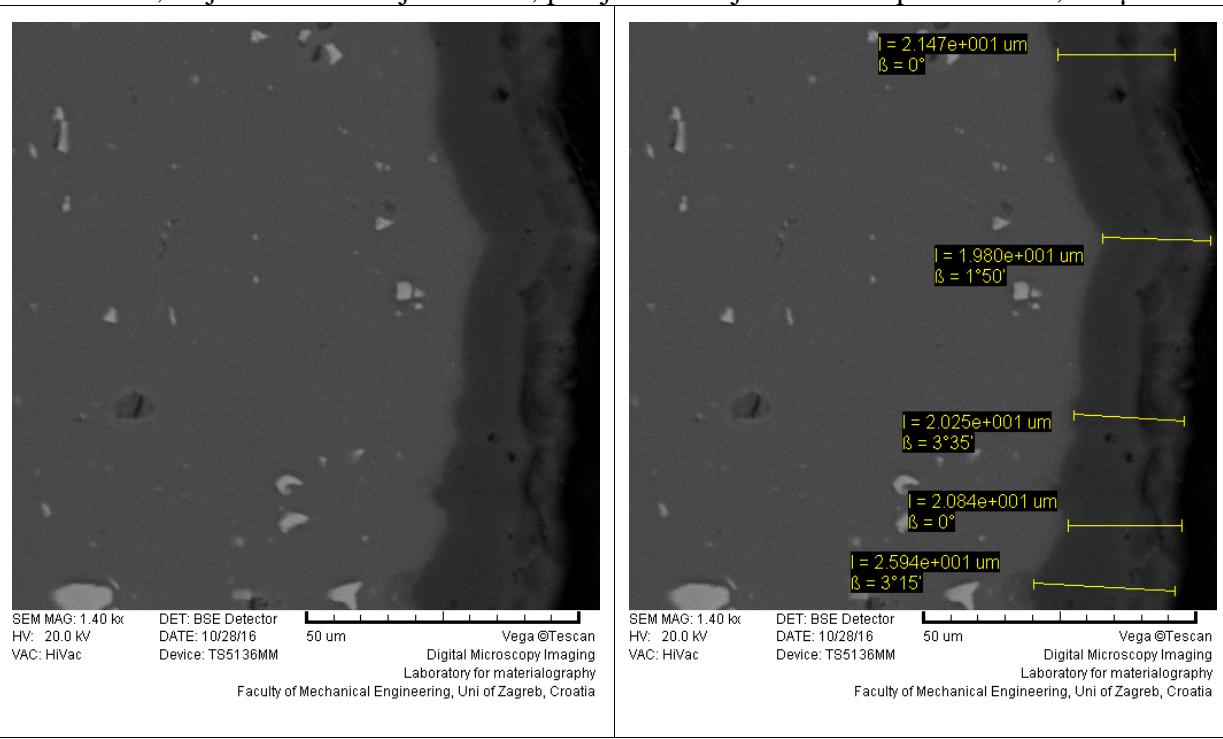
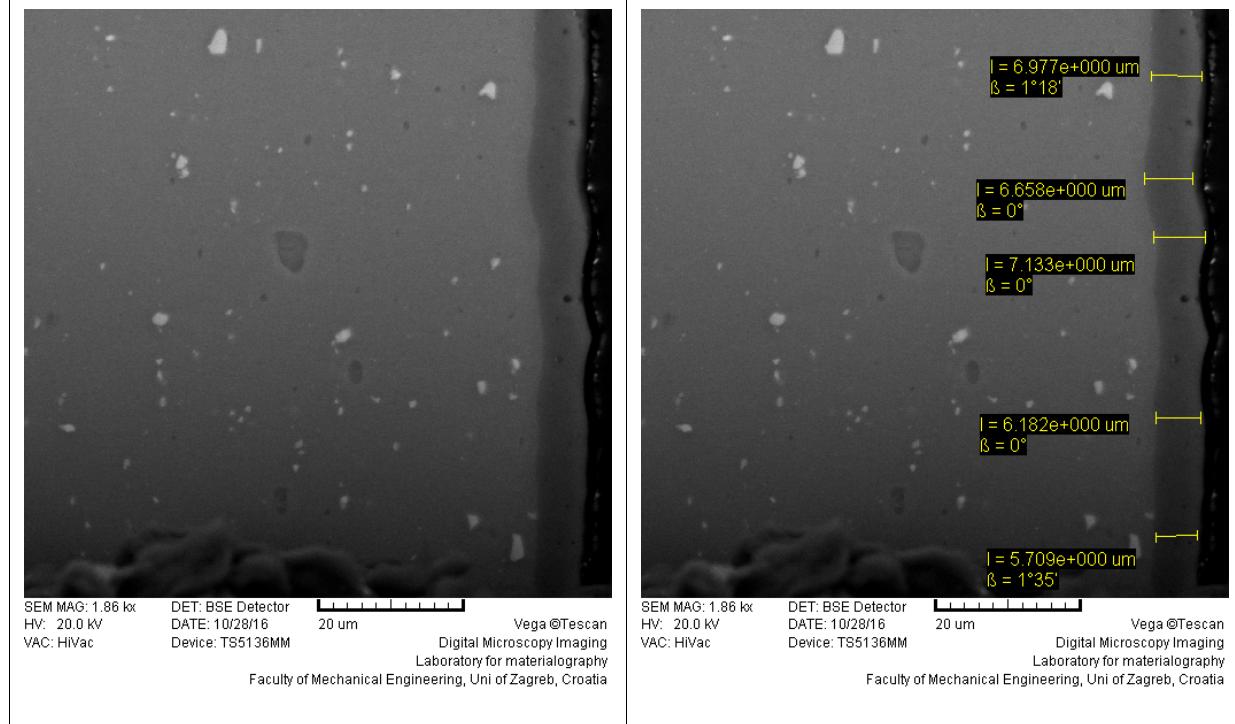
**Slika 34. Postavljeni uzorci u mjerni uređaj**

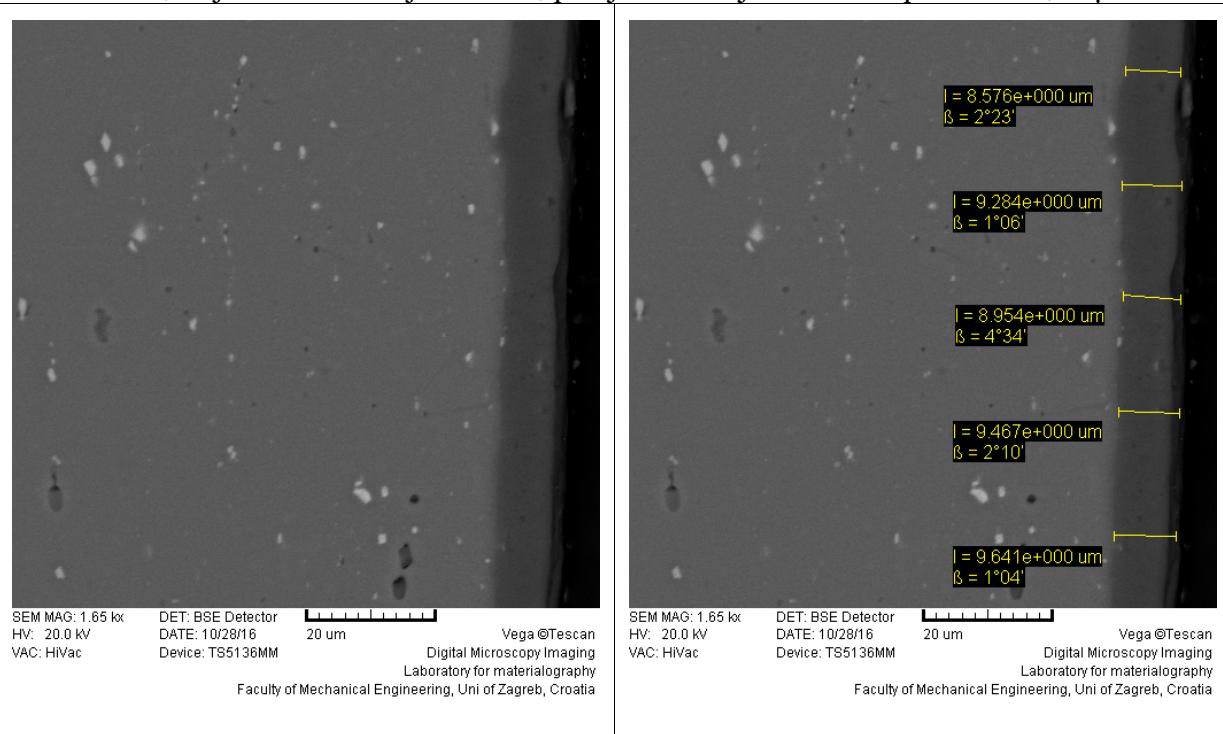
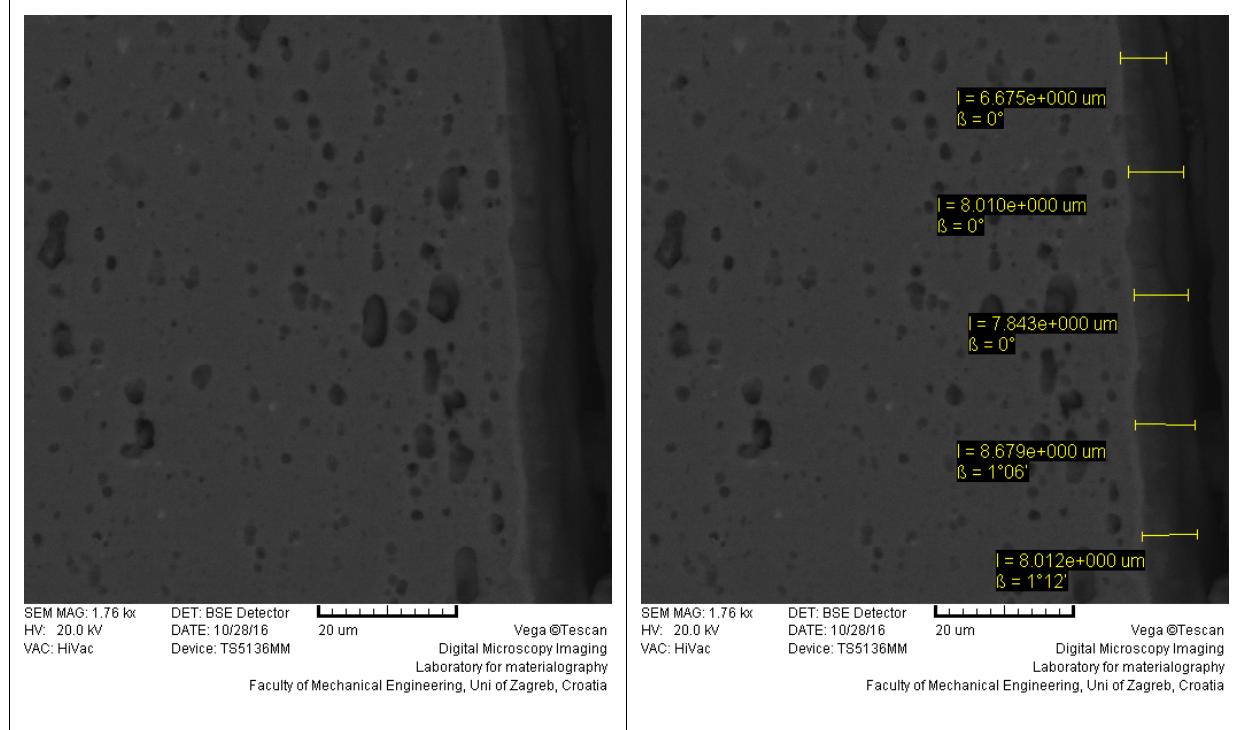
U tablici 9 je dan prikaz oksidnog sloja na uzorcima te izmjerena debljina oksidne prevlake. Svjetliji dio površine predstavlja leguru aluminija, a tamniji dio oksidnu prevlaku.

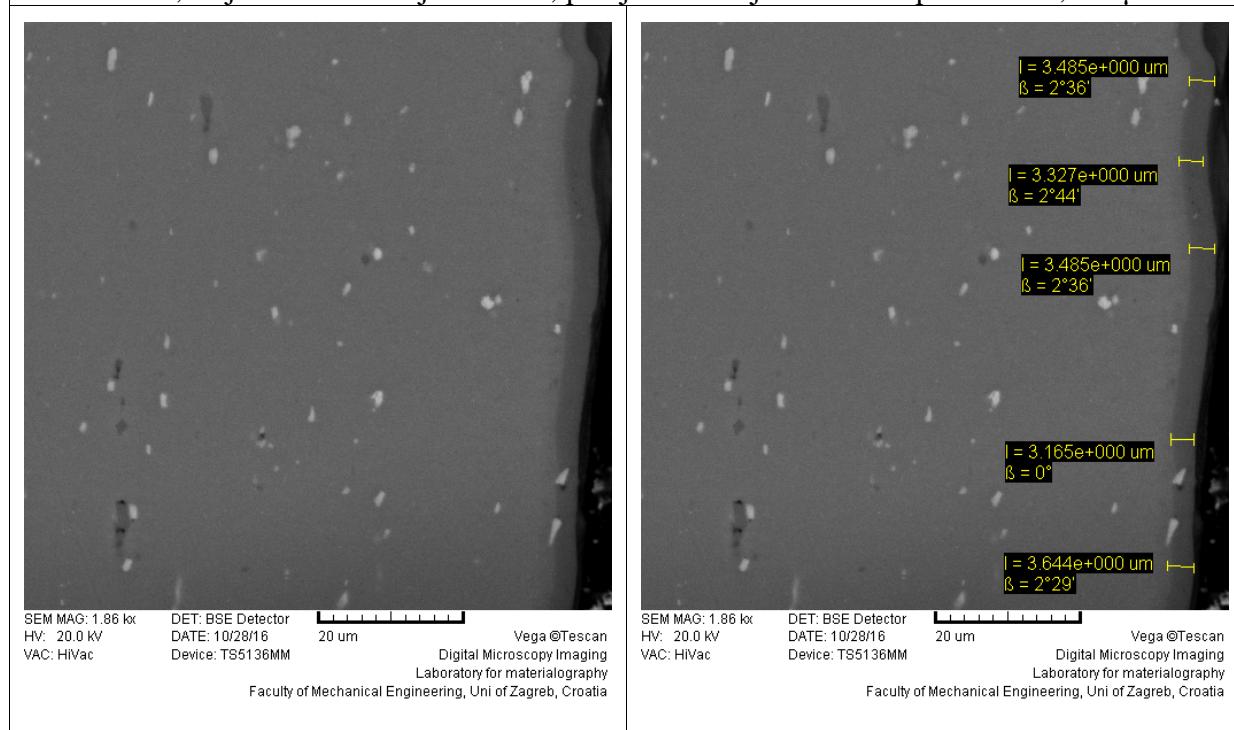
**Tablica 9. SEM analiza oksidnih prevlaka na uzorcima**

**Uzorak S1;** vrijeme anodizacije: 40 min, prosječna debljina oksidne prevlake: 14,01  $\mu\text{m}$

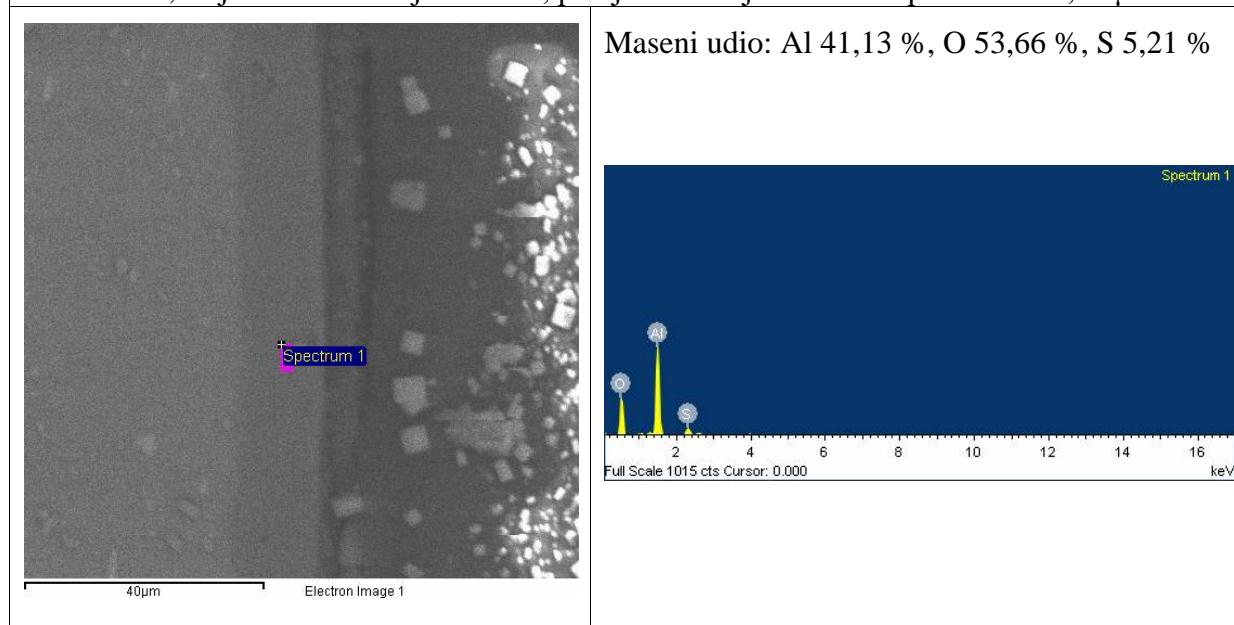


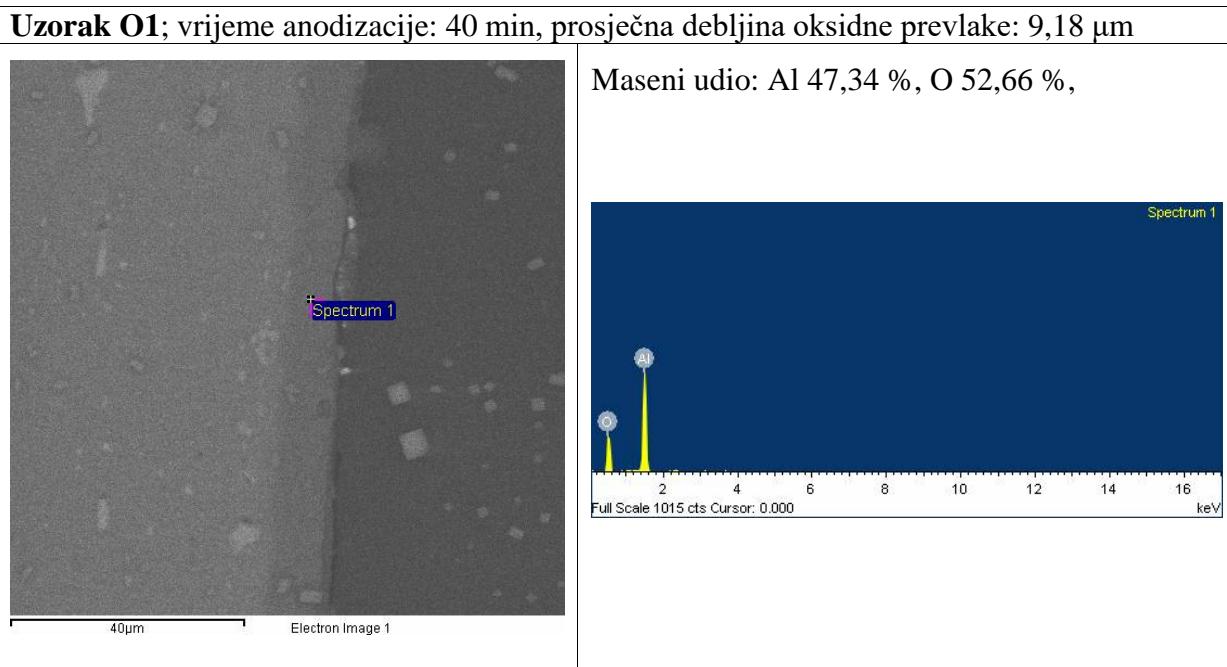
**Tablica 9. SEM analiza oksidnih prevlaka na uzorcima - nastavak****Uzorak S2; vrijeme anodizacije: 30 min; prosječna debljina oksidne prevlake: 12,681 µm****Uzorak S3; vrijeme anodizacije: 20 min; prosječna debljina oksidne prevlake: 6,532 µm**

**Tablica 9. SEM analiza oksidnih prevlaka na uzorcima - nastavak****Uzorak O1; vrijeme anodizacije: 40 min; prosječna debljina oksidne prevlake: 9,18 µm****Uzorak O2; vrijeme anodizacije: 30 min; prosječna debljina oksidne prevlake: 7,844 µm**

**Tablica 9. SEM analiza oksidnih prevlaka na uzorcima - nastavak****Uzorak O3; vrijeme anodizacije: 20 min; prosječna debljina oksidne prevlake: 3,421 µm**

Nakon snimanja površine na SEM mikroskopu, na uzorcima S1 te O2 napravljena je i analiza kemijskog sastava pomoću točkaste EDX analize. Rezultati ispitivanja prikazani su tablici 10.

**Tablica 10. Rezultati EDX analize****Uzorak S1; vrijeme anodizacije: 40 min, prosječna debljina oksidne prevlake: 14,01 µm**

**Tablica 10. Rezultati EDX analize - nastavak**

## 6.8. Završna obrada uzorka

Kao završna obrada provodilo se tzv. siliranje površine u destiliranoj vodi kako bi se začepile pore i povećala antikorozivna svojstva oksidne prevlake. Dio uzorka (S1-2, S2-2, S3-2, O1-2, O2-2, O3-2) silirao se u destiliranoj vodi, a dio uzorka (S1-3, S2-3, S3-3, O3-1, O3-2, O3-3) se silirao u destiliranoj vodi s dodatkom vodotopivog inhibitora korozije VpCI-649, volumena 0,2 ml/l. Inhibitor korozije VpCI-649, proizvođača Cortec, namjenjen je za zaštitu feritnih i neferitnih materijala od korozije. Obje skupine uzorka silirane su u 1000 ml destilirane vode pri konstantnoj temperaturi od 95 °C. Na uzorcima: S1-1, S2-1, S3-1, O1-1, O2-1 i O3-1, nije bila provedena nikakva završna obrada kako bi se kasnije elektrokemijskim ispitivanjima moglo usporediti utjecaj završne obrade na otpornost prema koroziji. Na slici 35 prikazano je dodavanje inhibitora u destiliranu vodu, a na slici 36 prikazan je proces siliranja.



Slika 35. Doziranje inhibitora



Slika 36. Proces siliranja

## 6.9. Elektrokemijsko ispitivanje istosmjernom strujom

Elektrokemijsko korozjsko ispitivanje metodom kvazi – potenciostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) provedeno je prema normi ASTM G5-94, na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E (slika 37) uz primjenu računalnog programa SoftCorr III kojim su analizirani dobiveni podaci. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

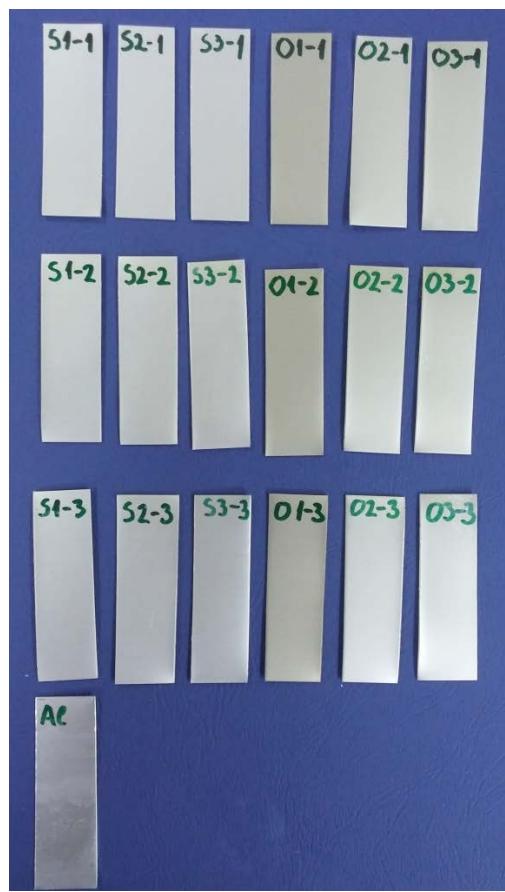


**Slika 37. Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E**

Tafelova ekstrapolacija spada u metodu potenciostatičke polarizacije koja se provodi na posebnom uređaju tzv. potenciostatu, pomoću kojeg se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni napon, odnosno radna elektroda se polarizira na potencijal  $\pm 250$  mV te se mjeri odaziv struje. Cilj mjerjenja je snimanje krivulje polarizacije struja-napon, te se na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva slika o koroziskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju [41].

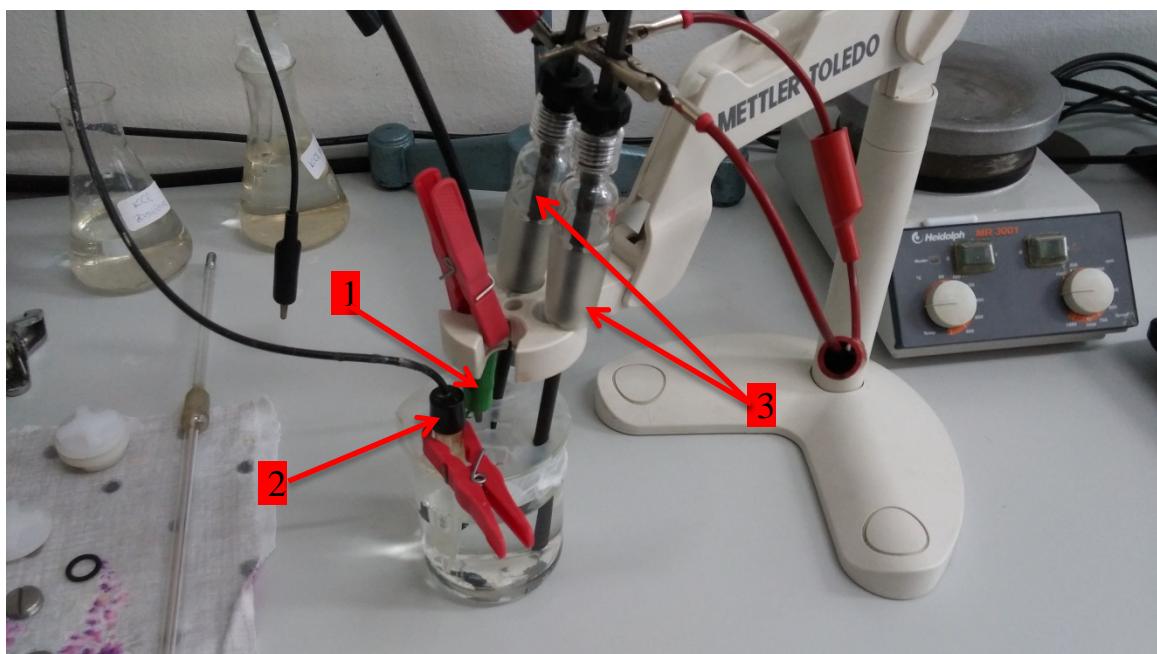
Ispitivanja su provedena na ukupno 19 uzoraka, kako bi se odredila brzina korozije ( $v_{kor}$ ), koroziski potencijal ( $E_{kor}$ ) te koroziska struja ( $I_{kor}$ ), sa ciljem određivanja utjecaja debljine prevlake te utjecaja završne obrade na korozisku otpornost alumnijevih uzoraka obrađenih elektrokemijskom oksidacijom. Mjerjenje je provedeno u elektrokemijskoj ćeliji u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) čiji je standardni elektrodni potencijal +0,242 V u odnosu na vodikovu elektrodu. Sva ispitivanja provedena su u 200 ml 3,5 %-tne otopine NaCl pri sobnoj temperaturi od  $(22 \pm 2)$  °C.

Na slici 38 prikazani su svi uzorci prije elektrokemijskog ispitivanja.



**Slika 38. Pripremljeni uzorci prije elektrokemijskog ispitivanja**

Na slici 39 je prikazana elektrokemijska ćelija sa pripadajućom opremom.



**Slika 39. Elektrokemijska ćelija sa elektrodama**

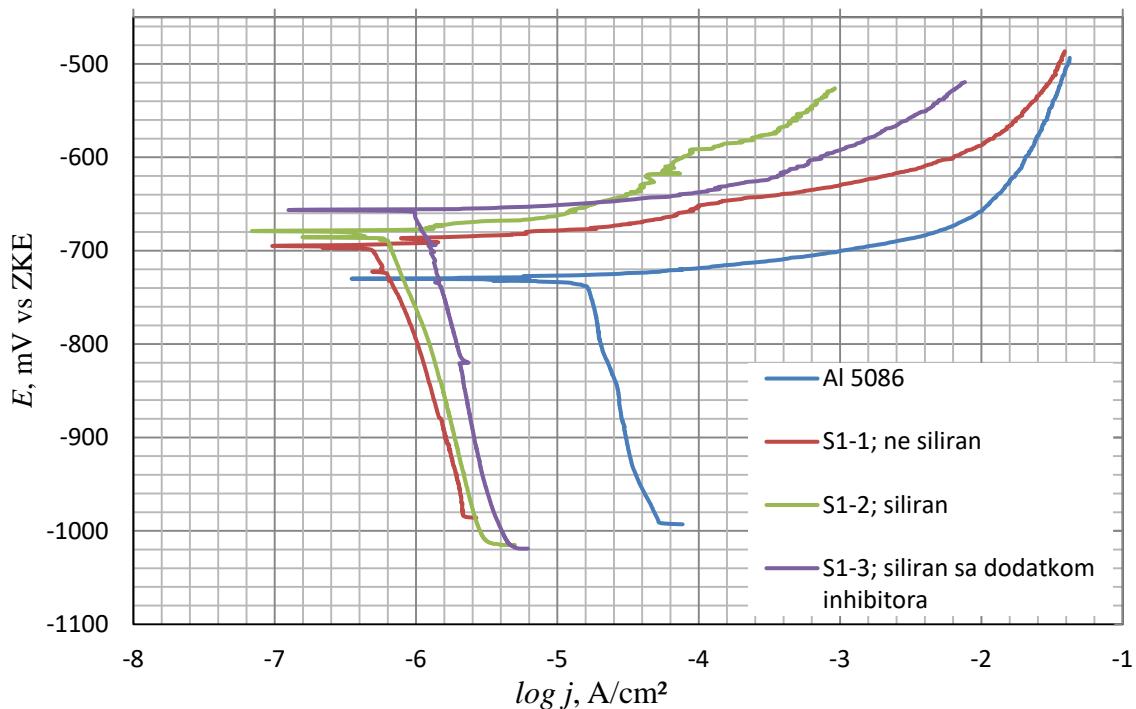
- 1 – radna elektroda odnosno ispitni uzorak
- 2 – zasićena kalomel elektroda ZKE, standardnog potencijala +0,242 V u odnosu na vodikovu elektrodu
- 3 – grafitne elektrode odnosno protuelektrode, koje zatvaraju strujni krug

Prilikom ispitivanja, površina koja je bila uronjena u elektrolitu iznosila je  $7,2 \text{ cm}^2$ , te se je ta površina kao parametar unosila u računalo. Prikaz uzorka uronjenog u elektrolit dan je na slici 40.

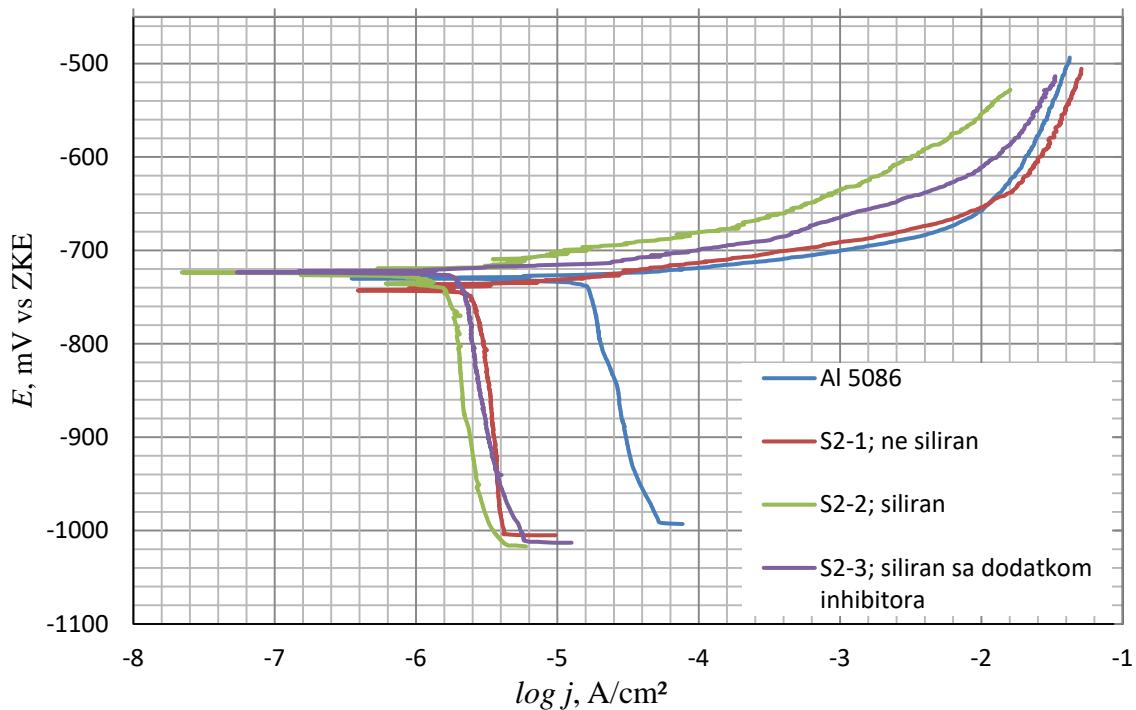


**Slika 40. Prikaz uzorka uronjenog u elektrolit prije početka elektrokemijskog ispitivanja**

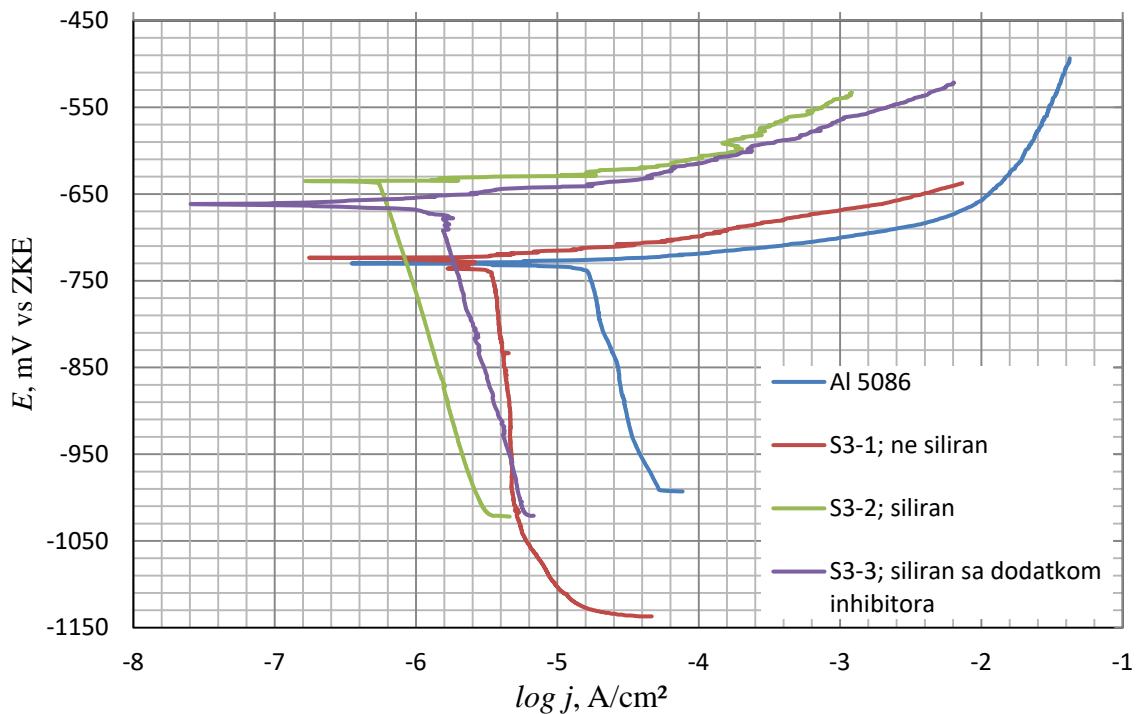
Usporedni dijagrami Tafelove polarizacije provedenih elektrokemijskih ispitivanja prikazani su na slikama 41. do 52., a rezultati analize korozijskih parametara su prikazani u tablici 11.



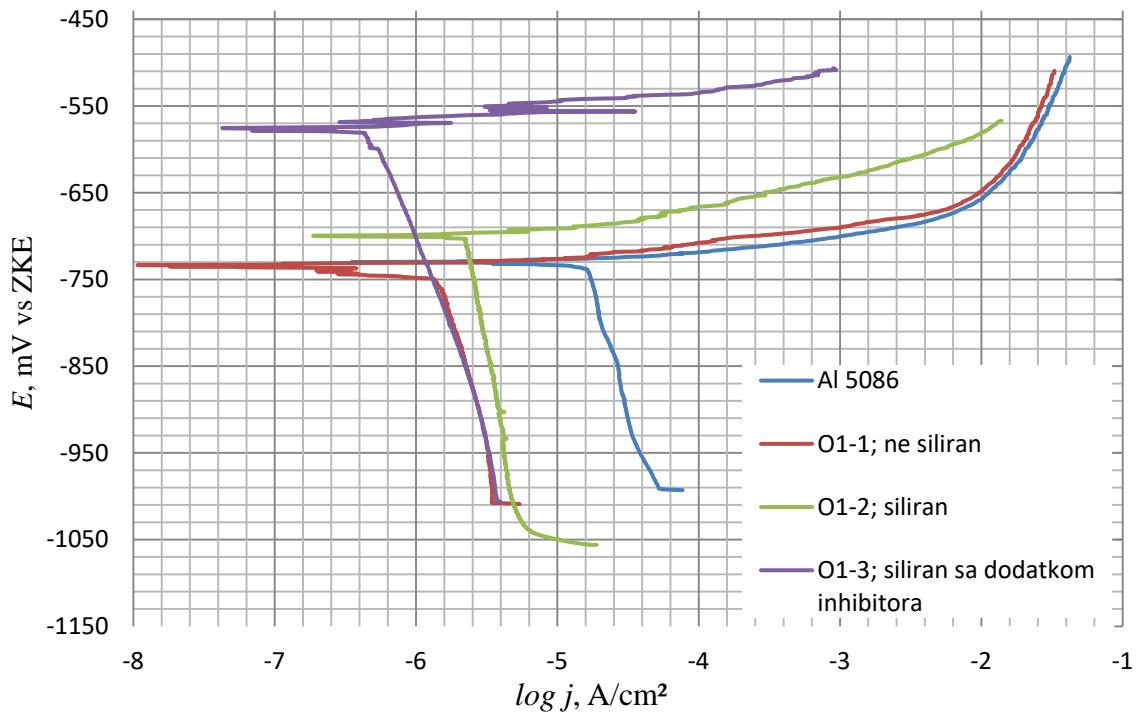
**Slika 41. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini; vrijeme obrade 40 min, debljina oksidnog sloja 15,86  $\mu\text{m}$**



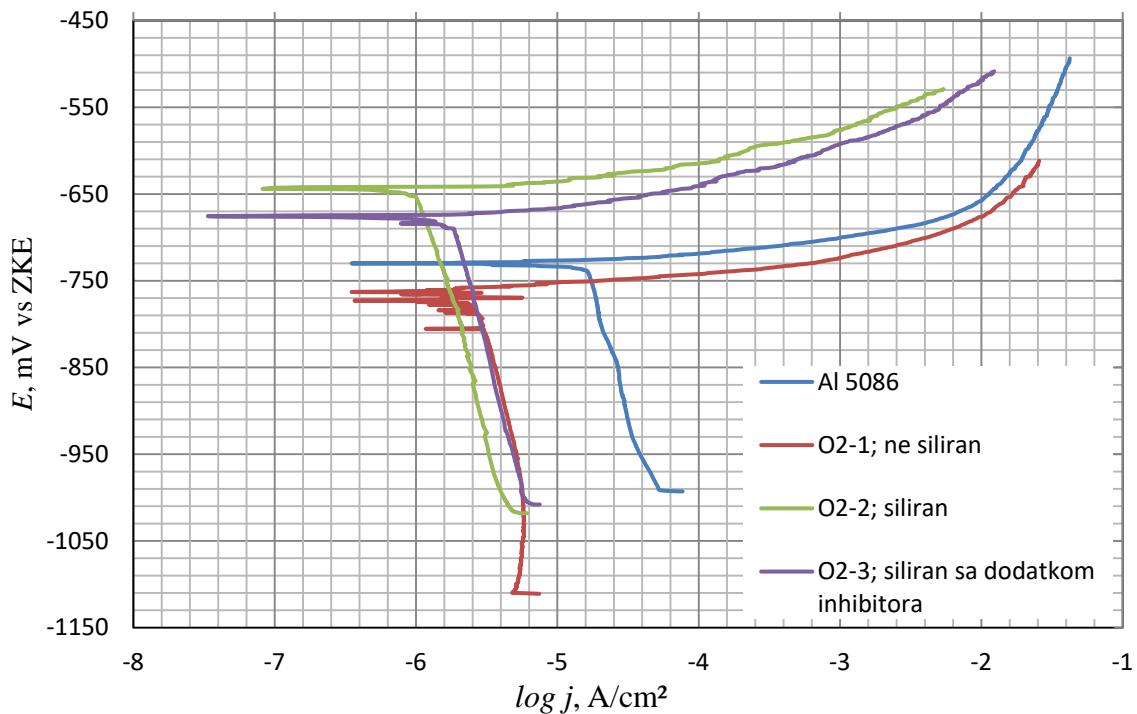
**Slika 42. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini; vrijeme obrade 30 min, debljina oksidnog sloja 11,49  $\mu\text{m}$**



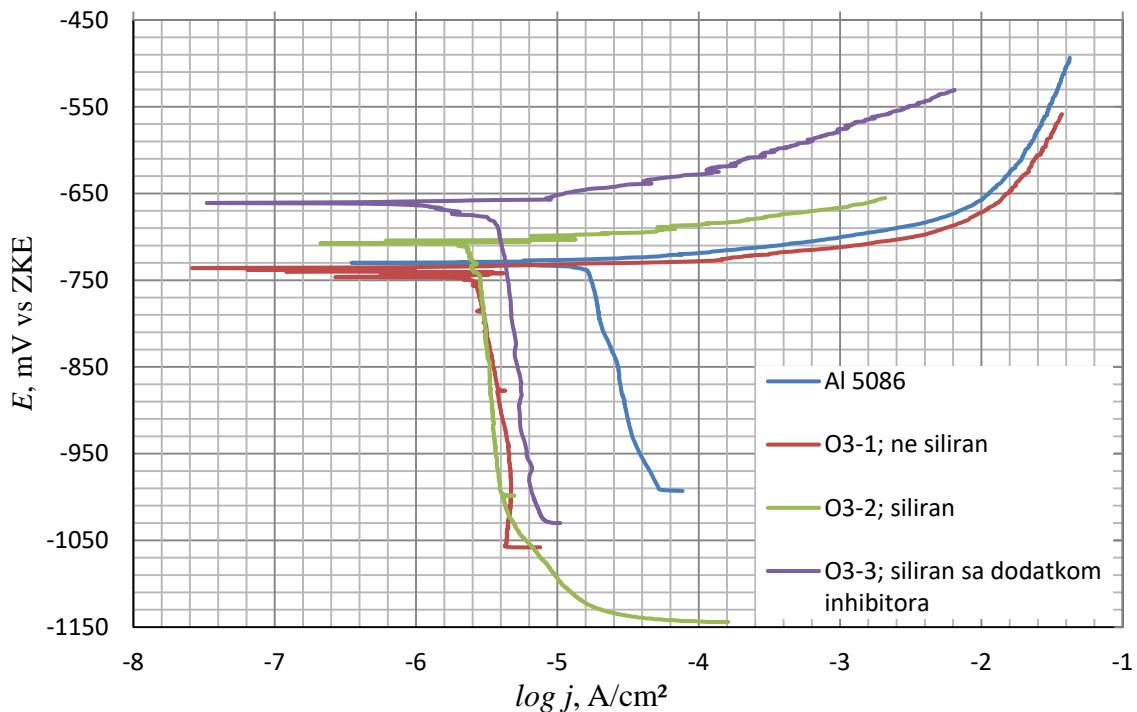
**Slika 43.** Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini; vrijeme obrade 20 min, debljina oksidnog sloja 8,60  $\mu\text{m}$



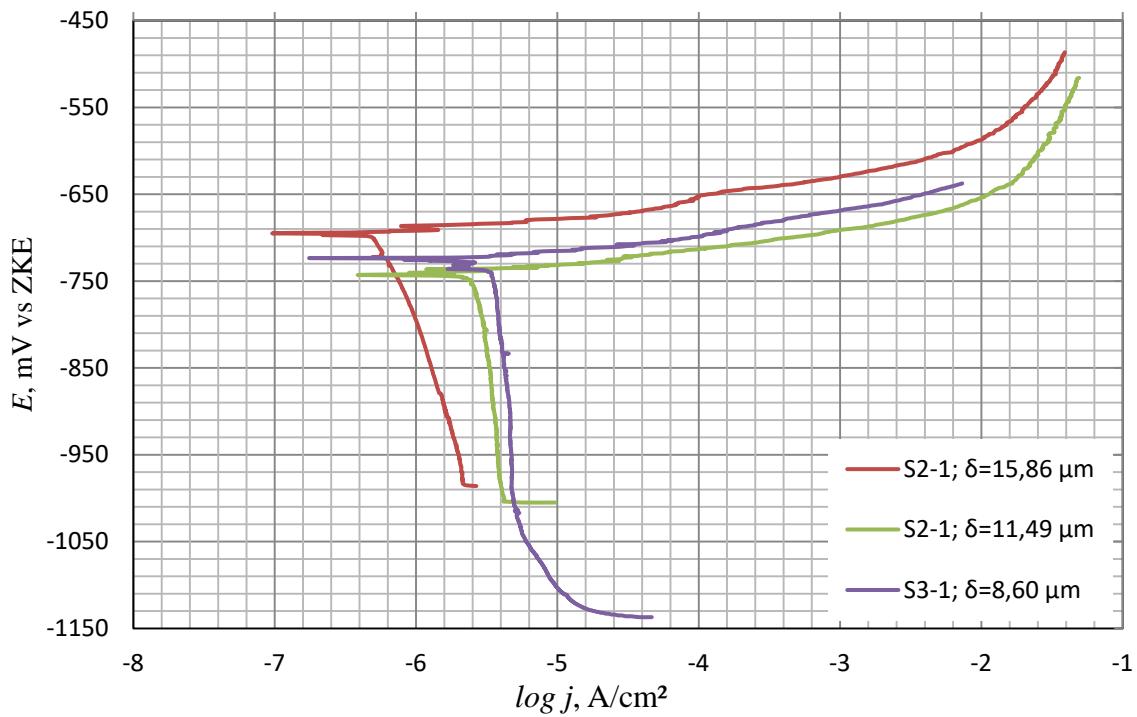
**Slika 44.** Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini; vrijeme obrade 40 min, debljina oksidnog sloja 10,95  $\mu\text{m}$



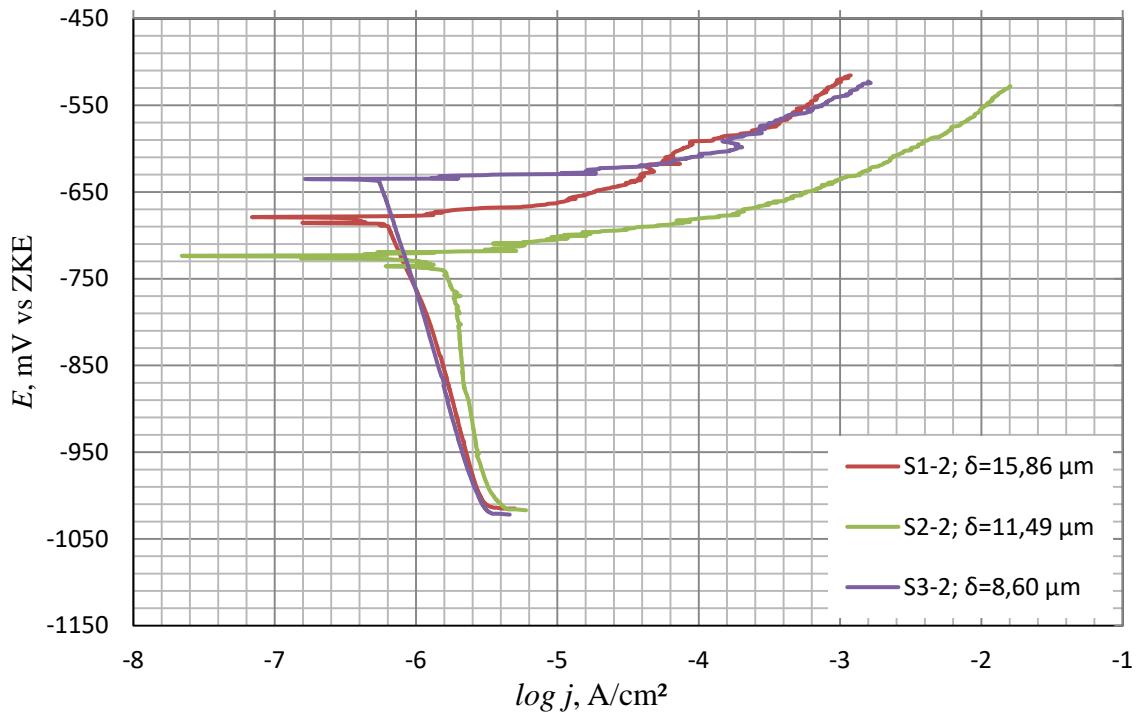
**Slika 45.** Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini; vrijeme obrade 30 min, debljina oksidnog sloja 7,39  $\mu\text{m}$



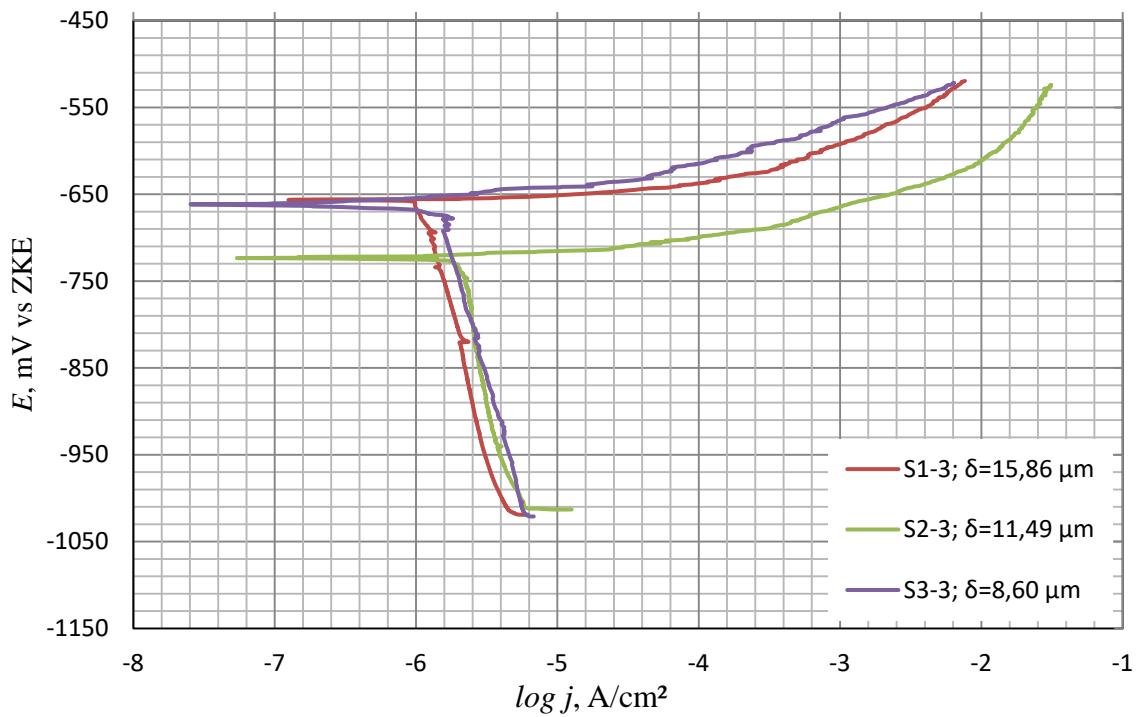
**Slika 46.** Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini; vrijeme obrade 20 min, debljina oksidnog sloja 4,76  $\mu\text{m}$



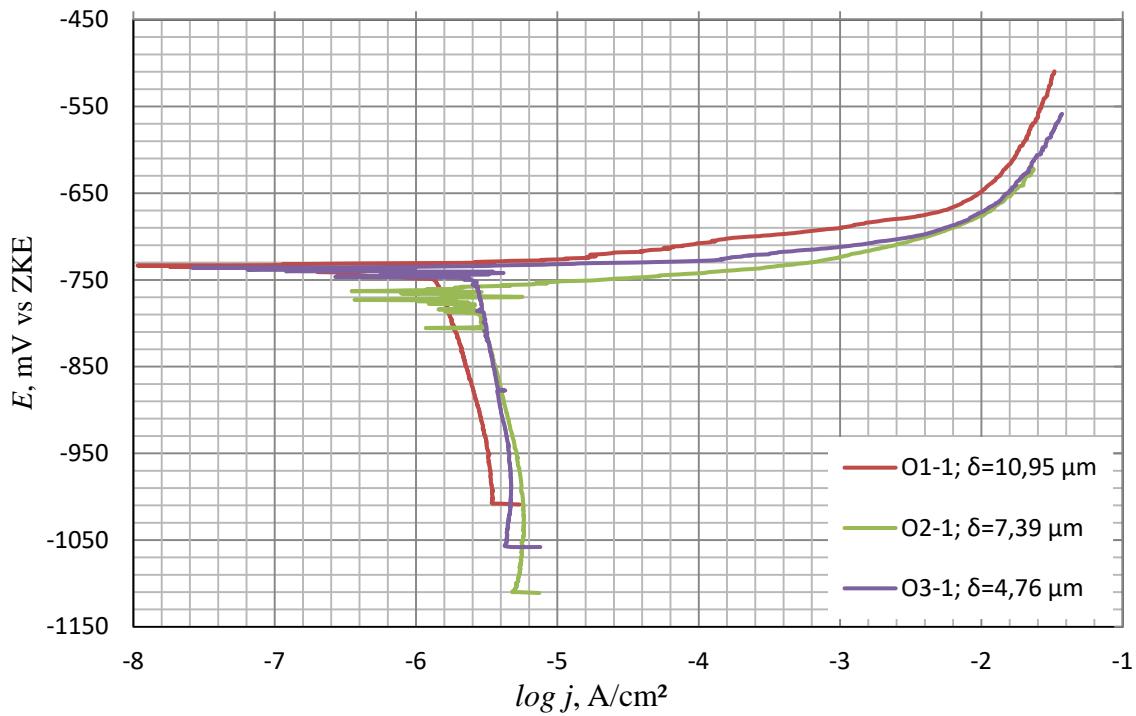
**Slika 47. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini bez završne obrade**



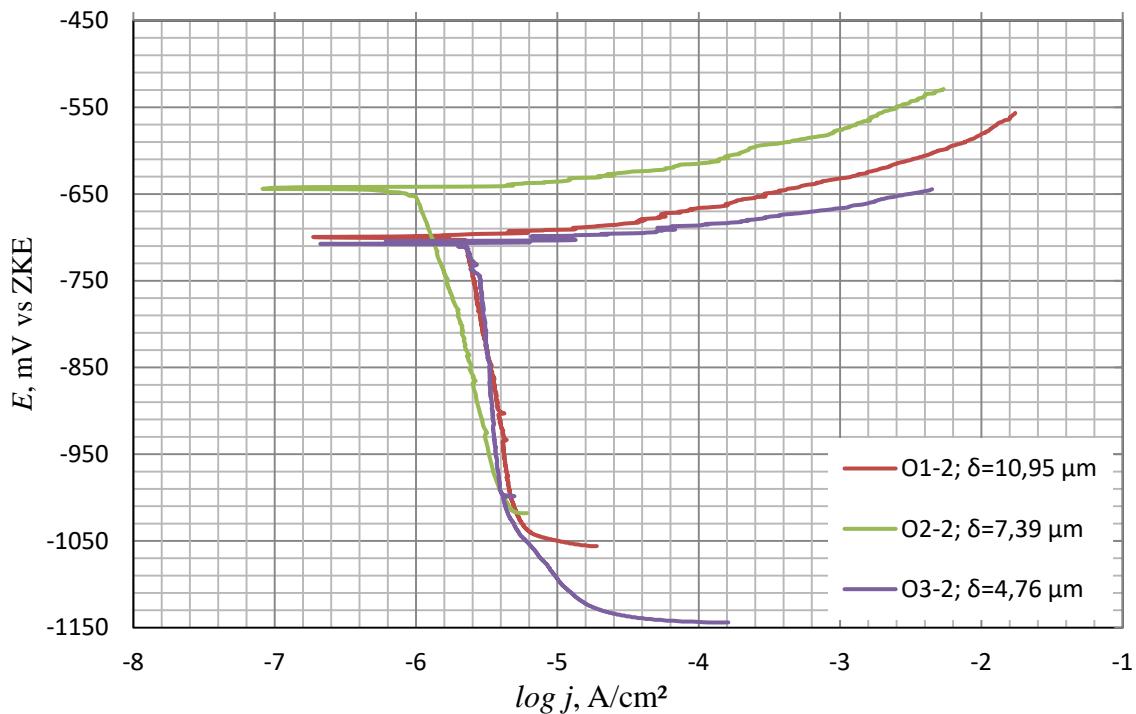
**Slika 48. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini te silirane u destiliranoj vodi**



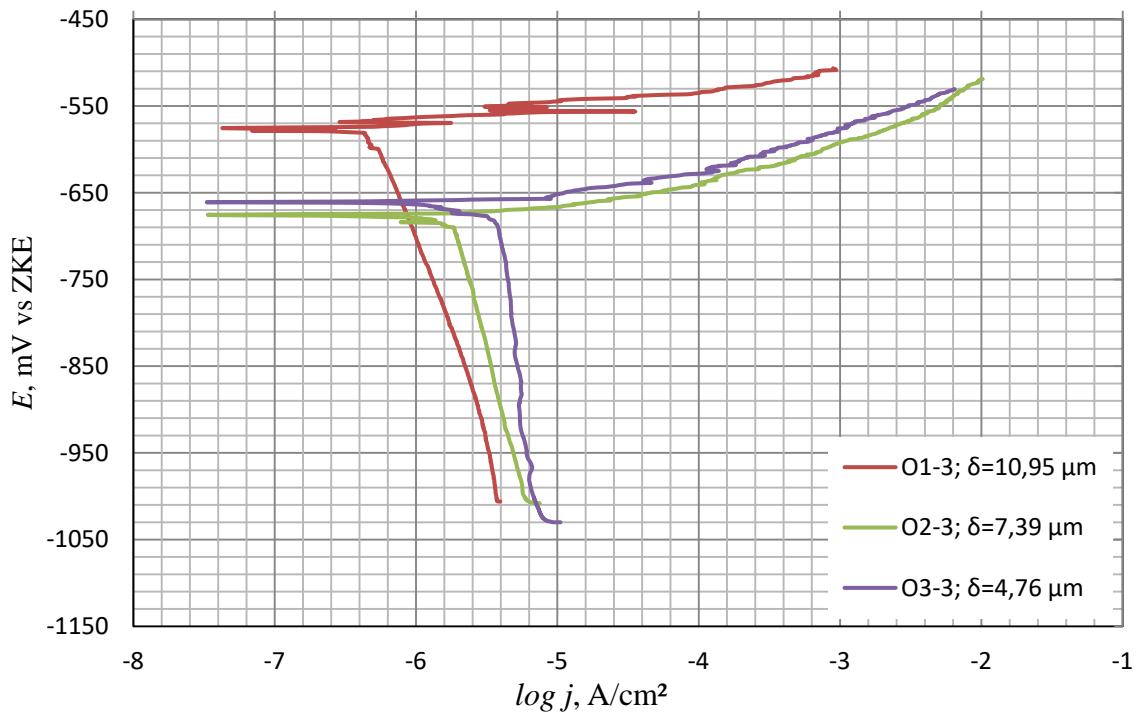
**Slika 49.** Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u sulfatnoj kiselini te silirane u destiliranoj vodi s dodatkom inhibitora



**Slika 50.** Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini bez završne obrade



**Slika 51. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini te silirane u destiliranoj vodi**



**Slika 52. Dijagram Tafelove polarizacije za uzorke anodizirane u oksalnoj kiselini te silirane u destiliranoj vodi s dodatkom inhibitora**

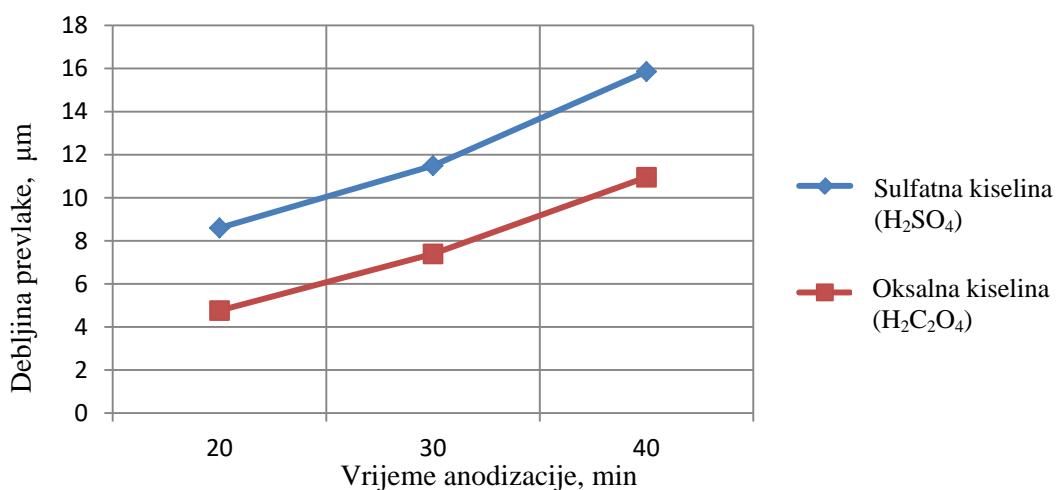
**Tablica 11. Rezultati Tafelove polarizacije**

Uzorak	Vrijeme Anodizacije, min	Završna obrada	$\delta, \mu\text{m}$	$E_{kor}, \text{mV}$	$I_{kor}, \mu\text{A}$	$v_{kor}, \text{mm/god}$
Al	-	-	0,0	-729,9	17,55	$27,56 \times 10^{-3}$
S1-1	40	-	15,86	-696,1	0,6497	$1,008 \times 10^{-3}$
S1-2	40	Siliranje	15,86	-679,8	0,7043	$1,093 \times 10^{-3}$
S1-3	40	Siliranje s inhibitorom	15,86	-657,0	1,182	$1,834 \times 10^{-3}$
S2-1	30	-	11,49	-742,6	3,055	$4,74 \times 10^{-3}$
S2-2	30	Siliranje	11,49	-723,9	1,859	$2,884 \times 10^{-3}$
S2-3	30	Siliranje s inhibitorom	11,49	-723,2	2,329	$3,612 \times 10^{-3}$
S3-1	20	-	8,60	-724,0	3,773	$5,854 \times 10^{-3}$
S3-2	20	Siliranje	8,60	-635,8	0,5942	$0,921 \times 10^{-3}$
S3-3	20	Siliranje s inhibitorom	8,60	-661,4	1,390	$2,156 \times 10^{-3}$
O1-1	40	-	10,95	-734,2	0,9356	$1,451 \times 10^{-3}$
O1-2	40	Siliranje	10,95	-699,7	2,378	$3,689 \times 10^{-3}$
O1-3	40	Siliranje s inhibitorom	10,95	-575,5	0,5983	$0,931 \times 10^{-3}$
O2-1	30	-	7,93	-765,1	1,378	$2,696 \times 10^{-3}$
O2-2	30	Siliranje	7,39	-643,5	1,108	$1,718 \times 10^{-3}$
O2-3	30	Siliranje s inhibitorom	7,39	-675,6	1,882	$2,919 \times 10^{-3}$
O3-1	20	-	4,76	-738,0	4,506	$6,990 \times 10^{-3}$
O3-2	20	Siliranje	4,76	-706,9	2,725	$4,228 \times 10^{-3}$
O3-3	20	Siliranje s inhibitorom	4,76	-660,9	3,418	$5,303 \times 10^{-3}$

## 6.10. Analiza rezultata

Tijekom postupka elektrokemijske oksidacije na uzorcima aluminija legure 5086, proces anodizacije u sulfatnoj kiselini ( $H_2SO_4$ ) na uzorcima S1, S2 i S3, pri konstantnoj gustoći anodne struje od  $1,5 \text{ Adm}^{-2}$  pokazuje puno bolju stabilnost procesa, odnosno napon je puno manje varirao te je tijekom procesa ostao približno konstantan. Najveća zabilježena razlika u naponu iznosila je  $0,7 \text{ V}$ , na uzorku S2. Proces anodizacije u oksalnoj kiselini ( $H_2C_2O_4$ ) na uzorcima O1, O2 i O3, pokazuje znatno lošiju stabilnost, što se je najviše manifestiralo na uzorcima O2 i O3 gdje je promjena napona tijekom procesa iznosila  $6,5 \text{ V}$ .

Nakon anodizacije mjerenjem debljine oksidne prevlake na uzorcima, najveću debljinu oksidne prevlake imao je uzorak S1 ( $\delta=15,86 \mu\text{m}$ ) anodiziran u sulfatnoj kiselini, a najmanu debljinu uzorak O3 ( $\delta=4,76 \mu\text{m}$ ) anodiziran u oksalnoj kiselini. Usporedbom debljina oksidnog sloja nakon anodizacije, pokazuje se da brži rast oksidne prevlake ostvaruje u sulfatnoj kiselini, gdje se postiže i veće debljine oksidne prevlake. Na slici 53 prikazan je dijagram rasta oksidna prevlake tijekom anodizacije, gdje možemo primjetiti da oksidna prevlaka u obje otopine tijekom vremena ima približno linearni rast.



Slika 53. Rast oksidna prevlake tijekom anodizacije u sulfatnoj te oksalnoj kiselini

SEM analizom je ustanovljeno da oksidna prevlaka jednakomjerno prekriva površinu uzorka, iako su površine uzorka prije anodizacije imale mikronepravlnosti odnosno nisu bile skroz ravne. Nepravilnosti u mikrostrukturi uočene su samo na uzorcima S1 koji je bio anodiziran u sulfatnoj kiselini u trajanju od 40 min, te na uzorku O1 koji je bio anodiziran u oksalnoj kiselini u trajanju od isto 40 min. Na oba uzorka uočeno je raslojavanje oksidnog sloja na otprilike  $10 \mu\text{m}$  debljine te su uočene mikropore. Najvjerojatniji razlog tome je da zbog dužeg vremena anodizacije uslijed kojeg je dolazilo do većeg porasta temperature kupelji uspoređujući s ostalim uzorcima, a sa porastom temperature gustoća i tvrdoća oksidnog sloja opadaju te dolazi do pucanja i pojave pora u oksidnom sloju.

EDX analizom oksidne prevlake je ustanovljeno da kemijski sastav odgovara teorijskoj kemijskoj reakciji. Razlika u kemijskom sastavu dva uzorka koji su bili obrađivani u sulfatnoj odnosno oksalnoj kiselini je bila samo u tome što je uzorak koji je bio anodiziran u sulfatnoj kiselini sadržavao mali postotak sumpora. Razlog tome je što sama sulfatna kiselina sadrži sumpor a oksidne prevlake koje nastaju u sulfatnoj kiselini su poroznije od oksidnih prevlaka nastalih u oksalnoj kiselini, te je naknadnim ispiranjem teže ukloniti ostatke kiseline.

Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja metodom kvazi – potencijostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) u 3,5 %NaCl, analizom rezultata uspoređujući najvažniji parametar otpornosti na koroziju odnosno brzinu korozije ( $v_{\text{kor}}$ ), ustanovljeno je da najbolju otpornost pokazuje uzorak S3-2, koji je bio anodiziran u sulfatnoj kiselini ta završno obrađen u destiliranoj vodi čija brzina korozije iznosi  $0,921 \times 10^{-3} \text{ mm/god}$ . Najslabiju koroziju otpornost očekivano pokazuje uzorak Al odnosno uzorak na kojem nije bila provedena nikakva metoda zaštite, a čija je brzina korozije bila najveća te je iznosila  $27,56 \times 10^{-3} \text{ mm/god}$ . Usporedbom brzina korozije svih uzoraka pokazuje se da uzorci koji su bili samo anodizirani, te uzorci na kojima je nakon anodizacije provedeno siliranje u destiliranoj vodi sa i bez dodatka inhibitora imaju redom višestruko manju brzinu korozije od uzorka koji nije bio zaštićen oksidnom prevlakom što dokazuje da se anodizacijom aluminij može uspješno zaštiti od korozije.

Usporedbom utjecaja završne obrade pokazuje se u pravilu, da najmanju brzinu korozije posjeduju uzorci koji su se nakon anodizacije silirali u destiliranoj vodi, dok uzorci koji su bila samo anodizirani i uzorci na kojima je nakon anodizacije provedeno siliranje u destiliranoj vodi s dodatkom inhibitora pokazuju nešto veću brzinu korozije. Prije korozijskih ispitivanja se očekivalo da će uzorci koji su silirani s dodatkom inhibitora imati najbolju korozijsku otpornost, u pravilu tome nije bilo tako, iako je njihov korozijski potencijal bio veći, te se zaključuje da ispitivani inhibitor ne doprinosi smanjenju brzine korozije.

Isto tako pokazalo se da debljina oksidne prevlake te otopina u kojoj su uzorci bili anodizirani nema gotovo nikakav utjecaj na korozijska svojstva, odnosno da je brzina korozije podjednaka s obzirom na debljinu oksidne prevlake te otopinu u kojoj su anodizirani.

## 7. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih istraživanja u Laboratoriju za zaštitu materijala i Laboratoriju za metalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje može se zaključiti:

- a) Legura aluminija oznake 5086 anodizirana u:
  - i. 15 %-noj sulfatnoj kiselini za vrijeme obrade od 40 min ima debljinu oksidne prevlake 15,86  $\mu\text{m}$ , za vrijeme obrade od 30 min debljina prevlake iznosi 11,49  $\mu\text{m}$ , a za vrijeme obrade od 20 min debljina prevlake iznosi 8,60  $\mu\text{m}$ .
  - ii. 3 %-noj oksalnoj kiselini za vrijeme obrade od 40 min ima debljinu oksidne prevlake 10,95  $\mu\text{m}$ , za vrijeme obrade od 30 min debljina prevlake iznosi 7,39  $\mu\text{m}$ , a za vrijeme obrade od 20 min debljina prevlake iznosi 4,76  $\mu\text{m}$ .
- b) Kemijski sastav oksidnih prevlaka određen EDX analizom dobivenih u:
  - iii. sulfatnoj kiselini se sastoji od 41,13 % aluminija, 53,66 % kisika i 5,21 % sumpora.
  - iv. oksalnoj kiselini se sastoji od 47,34 % aluminija i 52,66 % kisika.
- c) Elektrokemijskim ispitivanjima se pokazalo da:
  - v. anodizacijom aluminija se postiže smanjenje brzine korozije od otprilike desetak puta.
  - vi. najbolju koroziju otpornost ima uzorak aluminija obrađivan u sulfatnoj kiselini te završno siliran u destiliranoj vodi, a najslabiju koroziju otpornost posjeduje nezaštićeni aluminij.
  - vii. debljina oksidne prevlake te elektrolit u kojem su uzorci anodizirani ne utječu na koroziju otpornost.

## 8. LITERATURA

- [1] N. L. Sukiman; X. Zhou; N. Birbilis; A.E. Hughes; J. M. C. Mol; S. J. Garcia, X. Zhou; G. E. Thompson, Durability and corrosion of aluminium and its alloys: overview, property space, techniques and developments, Aluminium alloys - new trends in fabrication and applications, Chicago, INTECH, 2012, str. 47-96.
- [2] E. Ghali, Aluminum and Aluminum Alloys, Uhlig's corrosion handbook, New York, John Wiley & Sons Inc., 2000, str. 677-714.
- [3] [<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/al/spojevi.html>. (Dostupno: 01.10. 2016)]
- [4] V. F. Henley, Anodic Oxidation of aluminium and its alloys, Oxford, Pergamon press, 1982.
- [5] P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, New York: McGraw-Hill, 2000.
- [6] [http://www.aluminiumleader.com/about\\_aluminium/what\\_is\\_aluminum/](http://www.aluminiumleader.com/about_aluminium/what_is_aluminum/) (Dostupno: 01.10. 2016).
- [7] <https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-diplomskog-studija/metalurgija-aluminija> (Dostupno: 03.10. 2016).
- [8] <http://miroslavjakovljevic.iz.hr/o-aluminiju/> (Dostupno: 03.10. 2016).
- [9] F. Habashi, Extractive Metallurgy of Aluminum, Hadbook of aluminium, New York, Marcel Dekker, 2003, str. 1-47.
- [10] C. Vargel, Corrosion of aluminium, Oxford, Elsevier, 2004.
- [11] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Zagreb, FSB, 2006.
- [12] V. Rade, Označivanje Al i Al legura - predavanja, Zagreb, FSB, 2014.
- [13] S. Kralj, Š Andrić, Zavarene aluminijске konstrukcije, Šibenik, Društvo za tehniku zavarivanja Hrvatske, 1990.
- [14] <http://www.alcotec.com/us/en/education/knowledge/techknowledge/understanding-the-alloys-of-aluminum.cfm>. (Dostupno: 06.10. 2016).
- [15] Norma EN 573-3:2003; Aluminium and aluminium alloys - Chemical composition and form of wrought products.

- [16] J. R. Davis, Aluminum and aluminium alloys, ASM International, 2001.
- [17] I. Esih, Korozija i zaštita aluminija, magnezija i njegovih legura, Zagreb, Zavarivanje, str. 13-20, 2005.
- [18] G. M. Scamans, N. Birbilis, R. G. Buchheit, »Corrosion of Aluminum and its Alloys,« u Non-Ferrous Metals and Alloys, Uxbridge, Elesvier, 2010, str. 1975-2008.
- [19] V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga, Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite - Autorizirana predavanja, Zagreb, FSB, 2011.
- [20] [http://www.cortecvci.com/International/croatia/korozija\\_u\\_brodogradnji.pdf](http://www.cortecvci.com/International/croatia/korozija_u_brodogradnji.pdf). (Dostupno : 02.11. 2016).
- [21] R. G. King, Surface treatment and finishing of aluminium, Oxford: Pergamon press, 1988.
- [22] S. Aračić, Kemijska zaštita metala - predavanja, Slavonski brod, SFSB, 2015.
- [23] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, Zagreb, Školska knjiga, 1990.
- [24] <http://www.pfonline.com/articles/calculating-anodizing-rate-for-type-ii-and-type-iii-coatings>. (Dostupno: 16.10. 2016).
- [25] <http://www.kashima-coat.com/global/aluminum/anodized-aluminum.html>. (Dostupno: 16.10. 2016).
- [26] <http://www.anodizeusa.com/documents/AnodizingbyConstantCurrentDensity.pdf>. (Dostupno: 04.11. 2016).
- [27] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2493467/figure/F4/> (Dostupno: 04.11. 2016).
- [28] M. T. Wu, I. C. Leu, M. H. Hon, »Effect of polishing pretreatment on the fabrication of ordered arrays on alumnium foils by anodzation,« Journal of vacuum science & technology, 2002. str. 775-782
- [29] [https://www.researchgate.net/figure/263031964\\_fig1\\_Figure-1-Schematic-fabrication-processes-of-ultrathin-porous-AAO-masks-and-nanoscale-ECM](https://www.researchgate.net/figure/263031964_fig1_Figure-1-Schematic-fabrication-processes-of-ultrathin-porous-AAO-masks-and-nanoscale-ECM). (Dostupno: 06.11. 2016).
- [30] <http://www.anoplate.com/finishes/anodizing/> (Dostupno: 08.11. 2016).
- [31] M. G. Fontana, R. W. Staehle, Advences in corrosion science and technology, Ohio, Plenum Press, 1970.

- [32] <http://accuratus.com/pdf/995aluminaprops.pdf>. (Dostupno: 08.11. 2016)
- [33] <http://www.compositesworld.com/articles/lightning-strike-protection-strategies-for-composite-aircraft>. (Dostupno: 08.11. 2016)
- [34] <http://www.turnermotorsport.com/p-1782-forgeline-forged-alloy-wheels-information-and-image-gallery.aspx>. (Dostupno: 08.11. 2016)
- [35] <http://alucobond.com.au/school-clad-17000-triangular-anodized-alucobond-panels/> (Dostupno: 08.11. 2016)
- [36] A. H. Mahmud, A. S. Habiballah, A.M.M. Jani,, »The Effect of Applied Voltage and Anodisation Time on Anodized Aluminum Oxide Nanostructures,« u Materials Science Forum, Vol. 819,, Švicarska, 2015, pp. 103-108.
- [37] G. D. Sulka, K. G. Parkoła, Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid, Krakow, Elsevier, 2006.
- [38] Naiping Hu, Xuecheng Dong, Xueying He, James F. Browning, Dale W. Schaefer, Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide, Cincinnati, Elsevier, 2015.
- [39] <http://www.renacon.com/Tehnologija/XRF.html>. (Dostupno: 18.12. 2016)
- [40] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6631>. (Dostupno: 18.12. 2016)
- [41] I. Stojanović, Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza - Doktorski rad, Zagreb, FSB, 2011.
- [42] Norma ASTM B580-79, Standard specification for anodic oxide Coatings on aluminium, 2000.

## **PRILOZI**

I. CD-R disc