Elektrokemijska oksidacija aluminija

Benković, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:235:870371

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Tomislav Benković

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Vesna Alar, dipl. ing.

Student:

Tomislav Benković

Zagreb, 2017.

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

Zahvaljujem se svojem mentoru prof. dr. sc. Vesni Alar, te se posebno zahvaljujem asistentu dipl. ing. Marinu Kurteli, koji su mi izašli u susret, te svojim idejama i prijedlozima upotpunili rad.

Također se zahvaljujem svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na pruženoj pomoći tijekom izrade ovog završnog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju iskazanom tijekom mojeg studiranja.

Tomislav Benković

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 te mehatronika i robotika

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Tomislav Benković** Mat. br.: 0035188015

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Elektrokemijska oksidacija aluminija**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Electrochemical Oxidation of Aluminium**

Opis zadatka:

Anodnom oksidacijom ili eloksiranjem stvara se na aluminiju staklasta i tvrda oksidna prevlaka, koja se može bojati organskim bojama jer je porozna. Kod anodne oksidacije sami atomi metala koji se obrađuje, ulaze u spoj sa zaštitnim djelovanjem, tj. sam aluminij se spaja s kisikom dajući zaštitni sloj daleko boljih svojstava od prirodnog oksidnog sloja, koji je vrlo tanak (od 0,02 μm do 0,04 μm).
Anodna oksidacija se može provoditi u raznim elektrolitima (sumpornokiselim, oksalnokiselim, fosfornokiselim, kromnokiselim itd.), ali je najjednostavniji i najrašireniji postupak s razrijeđenom sumpornom kiselinom.
U teorijskom dijelu potrebno je opisati tehnologiju elektrokemijske oksidacije aluminija.
U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je za oksidaciju pripremiti uzorke aluminija te provesti postupak elektrokemijske oksidacije u različitim koncentracijama sumporne kiseline s i bez cerij klorida kao inhibitora. Analizirati rezultate i dati zaključak.
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu te eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:	Datum predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
28. rujna 2017.	30. studenog 2017.	6., 7. i 8. prosinca 2017.

Zadatak zadao: Predsjednica Povjerenstva:

Vesna Alar

Prof. dr. sc. Vesna Alar Prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....V
POPIS TABLICA.....VII
POPIS OZNAKA.....IX
SAŽETAK.....X
SUMMARY.....XI

1. UVOD 1
2. ALUMINIJ 2
   2.1. Povijest aluminija 2
   2.2. Proizvodnja i izvlačenje aluminija 3
   2.3. Glavne karakteristike aluminija 3
   2.4. Legiranje aluminija 4
      2.4.1. Označavanje aluminija 4
      2.4.2. Precipitacijsko očvrsnuće 6
      2.4.3. Al – legure očvrsnute hladnom deformacijom 7
      2.4.4. Precipitacijski očvrsnute legure 7
   2.5. Utjecaj legirnih elemenata na karakteristike legura aluminija 8
      2.5.1. Nelegirani aluminij 1XXX 10
      2.5.2. Legure aluminija s bakrom 2XXX 10
      2.5.3. Legure aluminija s manganom 3XXX 11
      2.5.4. Legure aluminija sa silicijem 4XXX 11
      2.5.5. Legure aluminija s magnezijem 5XXX 12
      2.5.6. Legure aluminija sa silicijem i magnezijem 6XXX 12
      2.5.7. Legure aluminija sa cinkom 7XXX 13
      2.5.8. Legure aluminija skupine 8XXX 14
      2.5.9. Legura aluminija 2024- T3 14
3. KOROZIJSKA POSTOJANOST ALUMINIJA 16
   3.1. Metode zaštite aluminija od korozije 17
   3.2. Zaštita aluminija inhibitorima 17

3.2.1. Korištenje elemenata rijetkih zemalja kao inhibitora korozije 19
3.2.2. Cerij 20

4. ZAŠTITA ALUMINIJA ANODIZACIJOM 21
4.1. Povijest anodizacije aluminija 21
4.2. Općenito o anodizaciji 22
4.3. Kemijske reakcije anodizacije aluminija 22
4.3.1. Termodinamika anodizacije aluminija 24
4.3.2. Kinetika anodizacije aluminija 25
4.4. Sastav oksida 26
4.5. Vrste filmova aluminijevog oksida 26
4.5.1. Barijerni film anodnog aluminijevog oksida 27
4.5.2. Porozni film anodnog aluminijevog oksida 28
4.6. Vanjski i unutarnji oksidni sloj 29

5. NASTANAK POROZNOG FILMA ALUMINIJEVOG OKSIDA 30
5.1. Terminologije vezane uz karakterizaciju poroznog filma 30
5.2. Mehanizam stvaranja i rasta anodnog poroznog aluminijevog oksida 30
5.3. Modeli nastanka poroznog filma 32
5.3.1. Model otapanja uzrokovan prolaskom strujom 32
5.3.2. Temperaturno potpomognuti model otapanja 33
5.3.3. Model mehaničkog usmjeravanja energije 34
5.3.4. Model direktnog izbacivanja Al^{3+} 35
5.3.5. Model plastičnog protoka potpomognut strujnim poljem 35

6. UTJECAJI PARAMETARA NA ALUMINIJEV OKSID 36
6.1. Promjene u debljini filma tokom anodiziranja 36
6.2. Utjecaj gustoće struje 37
6.3. Utjecaj koncentracije elektrolita 37
6.4. Anodizacijski napon 38
6.5. Varijacija tipa elektrolita 40
6.6. Brzina miješanja elektrolita 40
6.7. pH elektrolita 40
6.8. Utjecaj temperature elektrolita 41

6.8.1. Utjecaj temperature i vrste elektrolita na debljinu aluminijevog oksida 42

7. PROCES ANODIZACIJE ALUMINIJA 46
7.1. Vrste procesa anodizacije 47
7.1.1. Blaga anodizacija 47
7.1.2. Tvrda anodizacija 47
7.2. Operacije procesa anodiziranja 48
7.2.1. Stezanje 49
7.2.2. Čišćenje 49
7.2.3. Obrade nakon čišćenja 49
7.2.4. Nagrizanje 50
7.2.5. Bojanje 50
7.2.6. Siliranje 52
7.2.7. Izvlačenje 52

8. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA 53
8.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja s istosmjernom strujom 53
8.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga 54
8.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora 54
8.1.3. Određivanje brzine korozije Tafelova ekstrapolacija 54
8.1.4. Ciklička polarizacija 54
8.2. Ispitivanje s izmjeničnom strujom 55
8.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 55

9. EKSPERIMENTALNI DIO 56
9.1. Određivanje kemijskog sastava materijala 56
9.2. Priprema uzoraka 58
9.3. Elektrokemijska oksidacija 61
9.4. Siliranje 66
9.5. Uzorci uronjeni u otopinu s cerijem 68
9.6. Mikroskopski pregled stanja površina uzoraka 69
9.7. SEM i EDX analiza 74
9.7.1. Rezultati SEM analize 76
9.7.2. Rezultati EDX analize 78

9.8. Analiza mikrostrukture uzorka 82
9.9. Elektrokemijska ispitivanja 84
9.9.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga i linearna polarizacija 85
9.9.2. Ciklička polarizacija 86
9.9.3. Rezultat cikličke polarizacije 90
9.9.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) 91
9.9.5. Rezultati EIS-a 92
10. ZAKLJUČAK 99
11. LITERATURA 100

POPIS SLIKA

Slika 1. Boksit [3] 2
Slika 2. Postupak precipitacijskog očvrsnuća [6] 7
Slika 3. Oznaka kemijskog elementa cerija [23] 20
Slika 4. Cerij u elementarnom stanju [23] 20
Slika 5. Proces anodizacije [26] 22
Slika 6. Barijerni i porozni tip aluminijevog oksida [24] 29
Slika 7. 3-D presjek poroznog sloja aluminijevog oksida [27] 30
Slika 8. Tipične prijelazne pojave za struju i potencijal kod procesa anodizacije [30] 31
Slika 9. Otapanje oksida i lokalno zadebljanje uslijed prolaska struje [27] 33
Slika 10. Ionska formacija na granici elektrolit/oksid [27] 33
Slika 11. ionsko kretanje i mehanizam otapanja oksida u sumpornoj kiselini [31] 34
Slika 12. Promjene u debljini filma tijekom anodizacije [32] 36
Slika 13. Utjecaj gustoće struje na debljinu anodnog filma [32] 37
Slika 14. Utjecaj koncentracije kiseline na gustoću prevlake nastale anodiziranjem [32] 38
Slika 15. Utjecaj temperature elektrolita na debljinu prevlake [32] 41
Slika 16. Utjecaj temperature elektrolita i koncentracije sumporne kiseline na debljinu oksidnog sloja [34] 43
Slika 17. Utjecaj temperature elektrolita i koncentracije oksalne kiseline na debljinu oksidnog sloja [34] 44
Slika 18. Utjecaj temperature elektrolita i koncentracije borne kiseline na debljinu oksidnog sloja [34] 44
Slika 19. Struktura anodizirane površine aluminija [35] 47
Slika 20. Operacije pri anodiziranju aluminija [32] 48
Slika 21. Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [38] 53
Slika 22. XRF-Olympus 57
Slika 23. Uzorci prije skidanja zaštitne folije 58
Slika 24. Uzorci stegnuti na vijku 59
Slika 25. Kemijska obrada površine uranjanjem 60

Slika 26. Uzorak prije kemijske obrade površine (lijevo) i nakon (desno) 60
Slika 27. Izvor struje marke Twintex 62
Slika 28. Vodena kupelj s hlađenjem 62
Slika 29. Elektrokemijska oksidacija 63
Slika 30. Ispiranje uzoraka na elektromagnetskoj miješalici 66
Slika 31. Priprema za siliranje uzoraka 66
Slika 32. Priprema uzoraka taloženjem cerija 68
Slika 33. Stereomikroskop Leica MZ6 69
Slika 34. Uređaj za SEM i EDX analizu (lijevo) te ispitna vakuumska komora istog (desno) 74
Slika 35. Uzorci zaliveni u polimernu smjesu 75
Slika 36. Nagrizanje uzorka (lijevo) i snimanje uzorka na mikroskopu (desno) 82
Slika 37. Uređaj VersaSTAT 3 84
Slika 38. Raspored spajanja tokom elektrokemijskih ispitivanja 84
Slika 39. Grafički prikaz rezultata dobivenih cikličkom polarizacijom 90
Slika 40. Bodeov i Nyquistov dijagram za ne tretirani uzorak 93
Slika 41. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 100W 93
Slika 42. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 100Ce 94
Slika 43. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 200W 94
Slika 44. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 200Ce 94
Slika 45. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 500W 95
Slika 46. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 500Ce 95
Slika 47. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 100 96
Slika 48. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 200 96
Slika 49. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 500 96
Slika 50. Grafički prikaz rezultata EIS-a za elektrokemijski oksidirane uzorke 97
Slika 51. Grafički prikaz rezultata EIS-a za uzorke uranjane u otopinu cerija 98

POPIS TABLICA

Tablica 1. Glavni legirni elementi različitih serija aluminija [8] 5
Tablica 2. Oznake osnovnog stanja legure aluminija [8,9] 5
Tablica 3. Utjecaj pojedinih legirnih elemenata na leguru aluminija [10,11] 9
Tablica 4. Svojstva legure aluminija 2024-T3 [15] 15
Tablica 5. Kemijski sastav legure 2024-T3 [12,15] 15
Tablica 6. Oblici aluminijevog oksida [24] 26
Tablica 7. Usporedba barijernog i poroznog tipa filma aluminijevog oksida [27] 28
Tablica 8. Mobilnost uključaka elektrolita [24] 29
Tablica 9. Promjeri pora dobiveni različitim parametrima anodizacije [33] 39
Tablica 10. Utjecaj i odnos elektrolita za anodiziranje aluminija [27] 40
Tablica 11. Uobičajene vrijednosti koncentracije elektrolita i parametara tokom anodiziranja [34] 42
Tablica 12. Promijenjene uobičajene vrijednosti korištene tokom anodiziranja [34] 43
Tablica 13. Tipični parametri za bojanje anodiziranog aluminija (na sobnoj temperaturi) [35] 51
Tablica 14. Rezultati kemijskog sastava uzorka 57
Tablica 15. Parametri kemijske pripreme uzoraka 59
Tablica 16. Parametri elektrokemijske oksidacije 61
Tablica 17. Količine elektrolita i cerija tokom elektrokemijske oksidacije 63
Tablica 18. Vrijednosti napona tokom elektrokemijske oksidacije za A1, A2, A3 64
Tablica 19. Vrijednosti napona tokom elektrokemijske oksidacije za A4, A5, A6, A7 65
Tablica 20. Podjela uzoraka i uvjeti siliranja 67
Tablica 21. Parametri pripreme uzoraka taloženjem cerija 68
Tablica 22. Stanje površine uzoraka (1) 70
Tablica 23. Stanje površine uzoraka (2) 71
Tablica 24. Stanje površine uzoraka (3) 72
Tablica 25. Stanje površine uzoraka (4) 73
Tablica 26. Vrste i namjena uzoraka zalivenih u polimernu smjesu 75

Tablica 27. Vrste i namjena uzoraka uranjanih u otopini s cerijem 75
Tablica 28. Dobivene debljine oksidnih slojeva SEM analizom 76
Tablica 29. SEM analiza površine uzoraka uranjanih u otopinu cerija 77
Tablica 30. EDX analiza uzorka 1 78
Tablica 31. EDX analiza uzorka 2 79
Tablica 32. EDX analiza uzorka 3 80
Tablica 33. EDX analiza uzoraka uranjanih u otopinu cerija 81
Tablica 34. Mikrostruktura uzoraka 83
Tablica 35. Rezultati potencijala otvorenog strujnog kruga i linearne polarizacije 85
Tablica 36. Vrijednosti cikličke polarizacije za uzorke tretirane s 100 ppm Ce 86
Tablica 37. Vrijednosti cikličke polarizacije za uzorke tretirane s 200 ppm Ce 87
Tablica 38. Vrijednosti cikličke polarizacije za uzorke tretirane s 500 ppm Ce 87
Tablica 39. Vrijednosti cikličke polarizacije za uzorke uronjene u otopinu cerija 88
Tablica 40. Površine uzoraka korodiranih tokom cikličke polarizacije 89
Tablica 41. Usporedba najboljih vrijednosti cikličke polarizacije elektrokemijski oksidiranih uzoraka 91
Tablica 42. Modeli ekvivalentnih strujnih krugova 92
Tablica 43. Vrijednosti EIS-a za ne tretirani uzorak 93
Tablica 44. Vrijednosti EIS-a za elektrokemijski oksidirane uzorke 95
Tablica 45. Suma otpora dobivenih EIS-om za elektrokemijski obrađene uzorke 96
Tablica 46. Vrijednosti EIS-a za uzorke uranjane u otopinu cerija 97
Tablica 47. Suma otpora dobivenih EIS-om za uzorke uranjane u otopinu cerija 97

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Naziv
R	J/(Kmol)	Opća plinska konstanta
T	K	Apsolutna temperatura
F	C/mol	Faradayeva konstanta
j	A/m^2	Gustoća struje
E	V/m	Jakost električnog polja
β	m/V	Parametar ovisnosti metala i temperature
d_p	m	Promjer pora aluminijevog oksida
d_{int}	m	Udaljenost pora aluminijevog oksida
W	m	Debljina oksidnog sloja
B	m	Debljina barijernog sloja
l_p	m	Dubina pora aluminijevog oksida
$E_{ok} = E_{kor}$	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
E_{pit}	V	Potencijal pitinga
E_{prot}	V	Repasivacijski potencijal
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
I	A	Jakost struje
R_s	Ω	Otpor elektrolita
R_f	Ω	Otpor filma inhibitora
C_f	F	Kapacitet filma inhibitora
R_o	Ω	Otpor oksidnog sloja
C_o	F	Kapacitet oksidnog sloja
R_m	Ω	Otpor defekta oksidnog sloja
C_m	F	Kapacitet osnovnog materijala
Q	F	Međufazni kapacitet
R_{sum}	Ω	Ukupni otpor

SAŽETAK

Sve većim napretkom industrije dolazi do sve većih zahtjeva za materijale, aluminij kao drugi najzastupljeniji materijal mora odgovarati tim zahtjevima. Potreba za sve boljim mehaničkim i fizikalnim svojstvima aluminija rezultira sve većim brojem legura istoga. Važno svojstvo aluminija je njegovo stvaranje oksidne prevlake koja ga štiti od korozije, ta prevlaka može biti stvorena i umjetnim putem odnosno elektrokemijskom oksidacijom. Prevlaka nastala elektrokemijskom oksidacijom je mnogostruko djelotvornija u zaštiti aluminija od korozije od one nastale prirodnim putem. Kako bi korozijska postojanost te prevlake bila što veća aluminij se podvrgava brojnim istraživanjima, u kojima se različitim tehnikama i dodacima pokušava dobiti što bolja zaštitna svojstva oksidne prevlake. Rad se sastoji od dva dijela teorijskog i eksperimentalnog.

Teorijski dio rada objašnjava podjelu legura aluminija kao i njihova svojstva, korozijsku postojanost i primjenu. Navedene su metode zaštite aluminija te je detaljno objašnjena zaštita aluminija oksidnim prevlakama odnosno elektrokemijskom oksidacijom. Eksperimentalni dio je obuhvatio pripremu uzoraka od aluminija podijeljenu na dva djela. Jedan dio uzoraka je elektrokemijski oksidiran u elektrolitima s različitim koncentracijama cerija dok drugi dio uzoraka je uronjen u otopinu s različitom koncentracijom cerija u cilju ispitivanja inhibitorskog djelovanja. Na uzorcima su zatim provedena metalografska i elektrokemijska ispitivanja.

Ključne riječi: aluminij, Al-legura 2024-T3, elektrokemijska oksidacija, inhibitor, cerij, elektrokemijska ispitivanja.

SUMMARY

With industry growing, demands for better material properties are increasing, aluminum as the second most representative material must meet these requirements. The need for the better mechanical and physical properties of aluminum results in an increasing number of aluminium alloys. An important feature of aluminum is its formation of an oxide coating that protects it against corrosion, this coating can be created by artificial means or by electrochemical oxidation. The coating made by electrochemical oxidation is more effective in protecting aluminum from corrosion than the natural made one. Aluminum is subjected to numerous studies in order to increase corrosion resistance of this coating, in witch various techniques and additives are tried to obtain the best protective properties of the oxide coating. This research contains two parts, the theoretical and experimental.

The theoretical part of the paper explains the division of aluminum alloys as well as their properties, corrosion resistance and application. Aluminum protection methods are outlined and aluminum protection with oxide coatings or electrochemical oxidation is explained in detail. The experimental part included the preparation of aluminum samples divided into two pieces. One part of the samples was electrochemically oxidized in electrolytes with different cell concentrations while the second part of the sample was immersed in a solution with a different concentration of the cerium in order to investigate the inhibitory activity. The samples were then subjected to metallographic and electrochemical tests.

Key words: aluminium, Al-alloy 2024-T3, electrochemical oxidation, inhibitor, cerium, electrochemical tests.

1. UVOD

Sve lakšim i jeftinijim dobivanjem aluminija iz njegove rude, boksita, aluminij postaje sve veći ekonomski konkurent. Aluminij je po udjelu metala u zemljinoj kori drugi, s 8 % udjela, što dodatno doprinosi njegovoj primjeni. Razvoj industrije uvjetovao je sve veću potrebu novih materijala sa što boljim mehaničkim i fizikalnim svojstvima. Aluminij sa svojim širokim rasponom legura pronalazi primjene u različitim granama industrije i postaje gotovo neophodan materijal u svakodnevnom životu [1].

Jedna od važnijih značajki aluminija je njegova korozijska postojanost odnosno svojstvo stvaranja tankog oksidnog filma koji ga štiti od korozije u normalnim uvjetima. S razvojem aluminija, razvijaju se i različiti sustavi zaštite istog, pa tako je i nastala elektrokemijska oksidacija, jedna od najrasprostranjenijih zaštita aluminija. Pomoću elektrokemijske oksidacije, na aluminiju se stvara oksidni sloj, nekoliko desetaka pa do nekoliko stotina puta deblji od oksidnog filma, nastalog prirodnim putem. Time se korozijska postojanost aluminija još više poboljšava te omogućava primjenu istog u različitim medijima.

Razvojem industrije, razvija se i svijest ljudi koji sve više posvećuju pažnju na štetnost materijala s kojim dolaze u doticaj, što je uzrokovalo zabrane nekih metoda koje su bile široko upotrebljavane u industriji aluminija. Kao posljedica toga, stvorila se je potreba za zamjenskim materijalima, te su ulogu pronalaska istih preuzeli brojni znanstvenici širom svijeta [2].

2. ALUMINIJ

2.1. Povijest aluminija

Aluminij je postao vrlo važan u strojarskoj uporabi krajem 19. stoljeća. Razlog zbog kojega se nije ranije koristio je zbog otežanog izdvajanja od njegove rude. Industrija aluminija se pokrenula kada su Charles Martin Hall u Americi i Paul T. Heroult u Francuskoj napravili elektrolitsku redukciju aluminijevog oksida otopljenog u rastopljenom kriolitu. Potreba triju velikih industrijskih razvoja početkom 20. stoljeća zahtijevala je karakteristike materijala poput aluminija i njegovih legura što je doprinijelo razvoju i produkciji aluminija.

Prvi od tih razvoja koji je aluminij pozicionirao kao značajan materijal automobilske industrije bio je razvoj motora s unutarnjim izgaranjem. Drugi razvoj, je razvoj elektrike koja je zahtijevala ogromne količine laganog materijala dobre provodljivosti koji bi se koristio kod izgradnje dalekovoda te prijenosa iste na velike udaljenosti.

Par desetljeća kasnije treća važna aplikacija nastala je izumom zrakoplova, braće Wright. Taj događaj je uvjetovao nastanak nove industrije koja je surađivala s industrijom aluminija kako bi se razvili novi, jači i otporniji materijali za zrakoplove, motore a kasnije i za tijela raketa, te dijelove satelita. Na slici 1 prikazan je boksit, glavna ruda za dobivanje aluminija.



Slika 1. Boksit [3]

Dakako industrija aluminija se nije ograničila samo na te razvoje. Prva komercionalna upotreba aluminija povezana je s predmetima kao što su okviri ogledala, kućanski brojevi, pladnjevi za posluživanje, te kuhinjsko posuđe. Upotreba aluminija je rasla u svim smjerovima do te razine da je aluminij kao strukturni materijal direktno ili indirektno utjecao na svaki aspekt modernog života. Danas u upotrebi kao strukturni materijal, aluminij je jedino nadjačan čelikom [1,4,5].

2.2. Proizvodnja i izvlačenje aluminija

Po sastavu Zemljina kora sadrži 8 % aluminija, što ga čini drugim metalom po masenom udjelu, dok je na prvom mjestu silicij s 28 %, a nakon njega slijedi željezo s 5 %. Glavna ruda aluminija, boksit, uobičajeno se sastoji od mješavine hidratiziranog aluminijevog oksida AlO(OH) ili $Al(OH)_3$. Osim tog boksit se još sastoji od željezovog oksida (koji daje crvenkasto smeđu boju), silikata (glina i kvarc) i titanijevog oksida. Boksit korišten za proizvodnju aluminija inače se sastoji od 35 do 60 % aluminijevog oksida. Najraširenija tehnologija za proizvodnju aluminija sastoji se od dva koraka: izvlačenja i čišćenja aluminijevog oksida iz ruda (primarno boksita) i elektrolize oksida nakon što je otopljen u spojenom kriolitu [1,4,5].

2.3. Glavne karakteristike aluminija

Aluminij nudi veliki raspon značajki koje mogu biti precizno dobivene odabirom legure, lijeva ili procesa proizvodnje. Značajke aluminija i njegovih legura koje mu omogućuju upotrebu u različitim granama su [1]:

- aluminij je lagan, njegova gustoća je samo jedna trećina gustoće čelika
- aluminij i legure aluminija su dostupne u velikom rasponu čvrstoće, od jako duktilnih čistih aluminija s malom čvrstoćom do jako čvrstih legura sa čvrstoćom koja doseže i do 690 MPa
- legure aluminija imaju veliki omjer čvrstoće u odnosu na masu
- aluminij zadržava svoju čvrstoću i na niskim temperaturama i često je korišten za kriogene aplikacije
- aluminij ima visoku otpornost koroziji u većini uvjeta i ne proizvodi obojane soli koje mogu zamrljati površinu niti obojati predmete s kojima dođe u kontakt
- aluminij je odličan vodič topline i struje
- aluminij je visoko reflektivan

- aluminij je neferomagnetičan, čije je svojstvo izrazito važno u električnoj i elektroničkoj upotrebi
- aluminij je nepiroforan, što je važno kod aplikacija koje uključuju izlaganje zapaljivim i eksplozivnim materijalima
- aluminij nije toksičan te se smije koristiti za čuvanje hrane i pića.

2.4. Legiranje aluminija

Legiranje prvenstveno za cilj ima poboljšanje mehaničkih svojstava, ponajprije vlačne čvrstoće i tvrdoće, zatim krutosti, rezljivosti, katkada livljivosti i žilavosti. Najvažniji legirni elementi su bakar (Cu), magnezij (Mg), silicij (Si), cink (Zn) i mangan (Mn). Kao dodaci ili primjese prisutni su u manjoj količini željezo (Fe), krom (Cr) i titan (Ti). Kompleksnije legure nastaju njihovom međusobnom kombinacijom te uz dodatak drugih legirnih elemenata koji poboljšavaju svojstva osnovne legure [6].

2.4.1. Označavanje aluminija

U inženjerskoj praksi najvećim dijelom se koriste valjani i prešani (ekstrudirani) proizvodi aluminija, zatim lijevani i kovani. Razlika u identifikaciji je što se ekstrudirani proizvodi aluminija zapisuju u obliku 4 znamenke (XXXX), dok se kovani aluminij zapisuje kao 3 znamenke i jedna decimalna znamenka (XXX.X). Daljnje će biti opisane samo ekstrudirane legure aluminija. Prva znamenka kod oznake ekstrudiranog aluminija predstavlja primarni legirni element i najčešće se koristi kao oznaka serije aluminijeve legure. Postoji osam serija aluminijevih legura, u tablici 1 prikazani su glavni legirni elementi svake serije. Druga znamenka ako je različita od nule inicira modifikaciju legure, dok treća i četvrta znamenka pobliže identificiraju leguru u toj seriji. Jedina iznimka je kod 1XXX serije gdje zadnje dvije znamenke označavaju minimalni udio aluminija veći od 99 % (npr. 1350 se sastoji od minimalno 99,50 % aluminija) [7,8].

Tablica 1. Glavni legirni elementi različitih serija aluminija [8]

Serija legure aluminija	Glavni legirni element
1XXX	99,00 % minimum aluminija
2XXX	Bakar
3XXX	Mangan
4XXX	Silicij
5XXX	Magnezij
6XXX	Magnezij i Silicij
7XXX	Cink
8XXX	Ostali elementi

Nadalje uz brojčanu oznaku aluminija može stajati jedan ili više znakova koji pobliže određuju osnovno stanje legure. Primjeri oznaka i njihovih značenja prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Oznake osnovnog stanja legure aluminija [8,9]

Oznaka	Značenje
F	Primarno stanje - odnosi se na proizvode u kojima se ne koristi nikakva posebna kontrola tokom toplinske obrade ili hladne deformacije
O	Žareno - odnosi se na proizvode koji su zagrijani da bi se postigla najniža čvrstoća, kako bi se poboljšala duktilnost i stabilnost dimenzija
H	Očvrsnuto hladnom deformacijom – označava proizvode koji su ojačani hladnom deformacijom, može biti praćeno dodatnom toplinskom obradom, što dovodi do smanjenja snage. Uz H uvijek slijedi dvije ili više znamenki
W	Rastopno žareno (homogenizirano) stanje - nestabilno stanje koristi se kod legura koje dozrijevaju na sobnoj temperaturi nakon toplinske obrade
T	Rastopno žareno i dozrijevano - radi se s ciljem dobivanja stabilnog stanja (različitog od F, O ili H). Ovu oznaku slijedi jedan ili više brojeva koji označavaju specifičnu toplinsku obradu

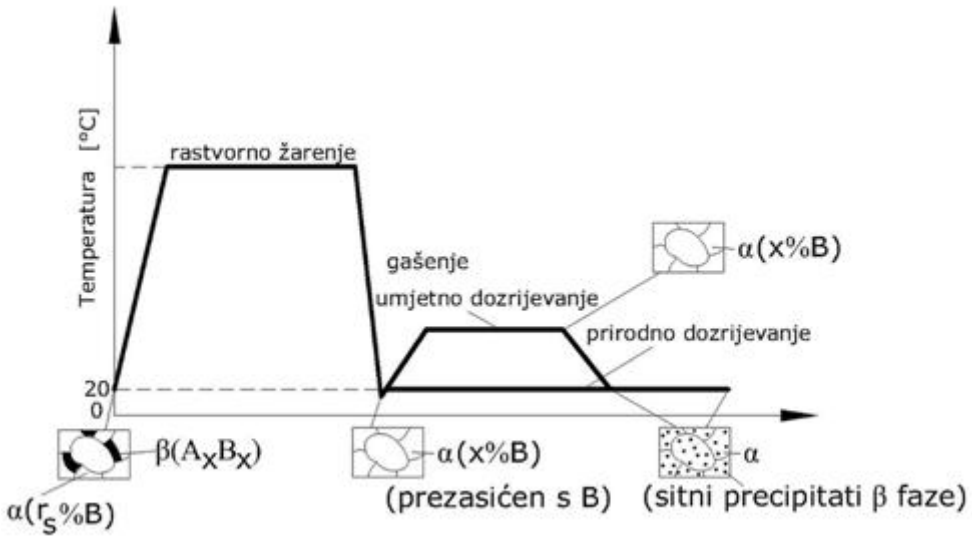
Mnogim legurama se mogu poboljšati mehanička svojstva i precipitacijskim očvrsnućem. Pri tome se razlikuju dvije grupe:

- Al - legure koje ne mogu precipitacijski očvrsnuti tzv. "nekaljive legure" odnosno legure očvrsnute hladnom deformacijom. Grupe ne kaljivih legura: 1XXX, 3XXX, 5XXX
- Al - legure precipitacijski očvrsnute tzv. "kaljive legure" odnosno toplinski obradive legure. Grupa kaljivih Al legura: 2XXX, 6XXX, 7XXX.

Serija 4XXX se sastoji od precipitacijski očvrsnutih legura i od legura koje ne mogu precipitacijski očvrsnuti [7].

2.4.2. Precipitacijsko očvrsnuće

Precipitacijsko očvrsnuće zajednička je pojava mnogim legurama u kojima dolazi do promjene topljivosti nekih konstituenata u osnovnom metalu promjenom temperature, ali se najviše koristi u odgovarajućim aluminijskim legurama. To očvršćivanje se postiže određenim toplinskim postupkom. Prvu etapu toplinskog postupka predstavlja rastopno žarenje koje ima za cilj da na povišenim temperaturama (450 - 550 ^{o}C) rastopi barem jedan od legirajućih elemenata u čvrstoj otopini aluminija. Slijedeću fazu toplinskog procesa, predstavlja naglo hlađenje nazvano gašenje, najčešće uranjanjem u hladnu vodu. Gašenjem se omogućava zadržavanje na okolišnoj temperaturi one strukture koju metal ima u zagrijanom stanju, u kojem su legirajući elementi "zarobljeni" u prezasićenoj čvrstoj otopini precipitata (izlučevina). Naglo hlađen metal je u nestabilnom stanju i teži stabilnijem stanju pri sobnim temperaturama. Metal postepeno dozrijeva. Treća faza toplinskog procesa može se odvijati pri normalnim - sobnim temperaturama i tada se radi o prirodnom dozrijevanju metala, a može se odvijati i pri nešto povišenim temperaturama i tada je riječ o umjetnom dozrijevanju [6]. Slika 2 prikazuje opći postupak precipitacijskog očvrsnuća.



Slika 2. Postupak precipitacijskog očvrsnuća [6]

2.4.3. Al – legure očvrsnute hladnom deformacijom

Aluminijske legure očvrsnute hladnom deformacijom karakterizira dovoljna čvrstoća i krutost u hladnom stanju, kao i dobra korozijska postojanost. Većina ovih legura ima mikrostrukturu koja se potpuno sastoji od čvrste otopine. Očvršćivanje se u ovom slučaju postiže kombinacijom efekata dodavanja legirajućih elemenata (Mg, Si, Mn, Fe i drugih), hladne plastične deformacije i žarenja. Postiže se cijela lepeza mehaničkih svojstava, od mekog stanja s minimalnim mehaničkim vrijednostima i maksimalnom plastičnosti do tvrdih stanja s maksimalnom čvrstoćom i granicom razvlačenja, te minimalnom plastičnosti. Glavni nedostatak je što im se mehanička svojstva materijala, proizvedenog na konačne dimenzije, ne mogu više mijenjati osim mekšanja postupkom žarenja [6,7,8].

2.4.4. Precipitacijski očvrsnute legure

Precipitacijski očvrsnute legure imaju prednost kada se traži povoljan omjer čvrstoće i gustoće. Osnovu precipitacijskih očvrsnutih legura čine legirni elementi bakar, magnezij, cink i silicij koji stvaraju intermetalne spojeve s aluminijem (bakar) ili međusobno (magnezij, silicij i cink). Očvrsnuće postignuto precipitacijom je veće od onoga hladnim oblikovanjem, pa je precipitacijsko očvrsnuće osnovni postupak za povećanje čvrstoće i tvrdoće prethodno gnječenih legura [6,7,8].

2.5. Utjecaj legirnih elemenata na karakteristike legura aluminija

Svi legirni elementi su pri dovoljno visokim temperaturama potpuno topljivi u rastaljenom aluminiju. Topljivost elemenata je ograničena u kristalima mješancima. Neotopljeni elementi stvaraju vlastite faze ili intermetalne spojeve. Topljivost legirnih elemenata u aluminiju, kao i udio, veličina, oblik i raspodjela intermetalnih spojeva, određuje fizikalna, kemijska i proizvodna svojstva legura. Tablica 3 prikazuje utjecaj legirnih elemenata na aluminij [10].

Tablica 3. Utjecaj pojedinih legirnih elemenata na leguru aluminija [10,11]

Legirni element	Utjecaj legirnog elementa na leguru aluminija
Bakar	Precipitacijski očvrsnute legure, poboljšava mehanička svojstva, smanjuje otpornost koroziji, smanjuje električnu provodljivost, poboljšava obradivost, poboljšava otpornost puzanju, otežava zavarivanje, oblikovljivost je moguća kod mekog žarenja ili odmah nakon gašenja, prikladnost za površinske obrade
Mangan	Legure očvrsnute hladnom deformacijom, poboljšava mehanička svojstva, poboljšava izradu izvlačenjem, dobra otpornost na koroziju
Magnezij	Precipitacijski očvrsnute legure, poboljšanje mehaničkih svojstva ovisi o udjelu, poboljšava otpornost koroziji, zavarljive legure, prikladnost za površinske obrade
Silicij	Legure očvrsnute hladnom deformacijom ako sadrže 0,3-0,6 % magnezija, poboljšava livljivost, livljivost je maksimalna kod 13 % silicija, smanjuje obradljivost pošto je silicij tvrd i abrazivan element, smanjuje koeficijent linearne ekspanzije, zavarivanje moguće kod određenih lijevanih legura bez bakra, dobra otpornost koroziji kod legura koje ne sadrže bakar
Silicij + magnezij	Poboljšava mehanička svojstva, poboljšava istiskivanje, veoma dobra otpornost koroziji, veoma prikladni za površinske obrade
Cink	Poboljšava mehanička svojstva, legure serije 7XXX imaju najviša mehanička svojstva od svih aluminijevih legura, zavarljive legure ako nema bakra, loša otpornost koroziji
Željezo	Snižava plastičnost legure, pogoršava livljivost i antikorozivnost, ograničen na 0,7–0,8 %, prisustvo željeza u obliku Al_3Fe koji ima veći elektropotencijal od aluminija negativno utječe na otpornost koroziji.
Krom	Povećava korozivnu stabilnost aluminija i njegovih legura
Indij	Male količine (0,05-0,2 %) imaju značajan utjecaj na precipitacijsko očvrsnuće Al-Cu legura, pogotovo onih s malim sadržajem bakra (2-3 % Cu)

2.5.1. Nelegirani aluminij 1XXX

Nelegirani aluminij se razlikuje po čistoći tj. po učešću pojedinih nečistoća Fe, Si u aluminiju. Ova se serija često naziva čista aluminijska serija jer je zahtijevano da legura ima minimalno 99,0 % aluminija. Toplinski je neobradiv odnosno ne može se precipitacijski očvrsnuti. Posjeduje izvanrednu otpornost prema atmosferskim uvjetima, korozijska postojanost povećava se što je manje nečistoća u materijalu, odličnu toplinsku i električnu vodljivost i izvanrednu sposobnost oblikovanja. Čvrstoća je mala, vlačna čvrstoća iznosi od 40 do 185 MPa. Zavarljivost je odlična, međutim, zbog uskog raspona tališta zahtijevaju određena razmatranja kako bi se odredili prihvatljivi postupci zavarivanja. Ove legure imaju relativno slaba mehanička svojstva i rijetko se koriste za opće strukturne primjene. Moraju se zavarivati odgovarajućim materijalom, često s 4XXX legurama, ovisno o zahtjevima. U izgradnji, se prvenstveno odabiru zbog njihove vrhunske otpornosti na koroziju, primjenjuju se kod specijaliziranih kemijskih spremnika i cjevovoda, ili kod sabirnih traka zbog izvrsne električne vodljivosti. Primjena im je vrlo raširena u različitim industrijama kao što su: elektroindustrija, kemijska industrija, petrokemija, građevinarstvo itd. [7,8,12,13].

2.5.2. Legure aluminija s bakrom 2XXX

Precipitacijski očvrstljive legure. Bakar je glavni legirajući element u ovoj seriji, čije mehaničke vrijednosti dostižu one kao kod mekih čelika. Udio bakra u ovim legurama je od 3,5 do 6,5 %, a od ostalih legirnih elemenata još sadrži silicij < 0,8 % te magnezij < 1,9 %. Serija je poznata po popularnom i tradicionalnom nazivu durali. Dodatak magnezija ubrzava očvrsnuće stvaranjem intermetalnih spojeva. Zbog povećanog udjela bakra ove legure imaju samo umjerenu otpornost na koroziju i podložne su interkristalnoj koroziji. Taj se nedostatak najčešće uklanja platiranjem valjanih limova ili prešanih profila čistim aluminijem ili legurama otpornim na koroziju. Predstavljaju aluminijske legure visoke čvrstoće i visokih performansi te se često koriste u zrakoplovnoj industriji i zrakoplovnim aplikacijama. Imaju izvrsnu čvrstoću u širokom rasponu temperatura. Neke od tih legura smatraju se nezavarivima elektrolučnim postupcima zavarivanja zbog njihove osjetljivosti na vruće pukotine i napetosnu koroziju, međutim, ostatak istih je vrlo uspješno zavariv uz odgovarajuće postupke. Često se zavaruju legurama iz serije 2XXX, ali ponekad mogu biti zavareni i sa serijom 4XXX koja sadrži silicij i bakar, ovisno o zahtjevima. Upotrebljavaju se najčešće za

radne - nosive dijelove. Masovno se upotrebljava u avioindustriji, naoružanju i kod mehaničkih dijelova (zakovice, vijci) [6,7,8,12,13].

2.5.3. Legure aluminija s manganom 3XXX

Toplinski neobradive legure. Mangan je osnovni legirni element u ovoj seriji aluminijskih legura. Udio mangana iznosi od 0,05 do 1,8 %, a od ostalih elemenata još sadrži i silicij < 0,7 %, bakar < 0,4 % te magnezij < 1,3 %. Imaju umjerenu čvrstoću, vlačna čvrstoća iznosi od 110 do 280 MPa. Ova legura ima izvrsnu oblikovljivost, otporna je na atmosferske uvjete, prikladni su za uporabu pri povišenim temperaturama. Dobro su zavarljivi, ove legure zavaruju se s 1XXX, 4XXX i 5XXX serijama dodatnog materijala, ovisno o njihovom specifičnom kemijskom sastavu i posebnim zahtjevima za primjenu. Jedna od njihovih prvih primjena bila je za posude i tave, a danas su glavna komponenta za izmjenjivače topline u vozilima i elektranama, upotrebljava se za duboka vučenja i slično. Često upotrebljavana legura iz ove familije je AlMgMn (3004) iz koje se proizvode konzerve za piće kao i za cijevi proizvedene iz trake zavarivanjem. Njihova umjerena snaga, međutim, često isključuje njihovo razmatranje za strukturne primjene [7,8,12,13].

2.5.4. Legure aluminija sa silicijem 4XXX

Jedina serija koja sadrži legure koje se mogu i ne moraju precipitacijski očvrsnuti je ona koja ima oznaku 4XXX te je karakterizira silicij kao glavni legirni element. Sadržaj silicija može dosezati i do 14 %, dok od ostalih legirnih elemenata sadrži još magnezij < 2 % i bakar < 1,3 %. Vlačna čvrstoća iznosi od 170 do 380 MPa. Ove legure posjeduju relativno dobru korozijsku postojanost. Silicij dodan u aluminij, smanjuje točku taljenja i poboljšava njegovu fluidnost u rastaljenom stanju. Ove karakteristike su poželjne za dodatne materijale koji se koriste kod zavarivanja i lemljenja. Posljedično, ova serija legura pretežno se nalazi kao dodatni materijal za zavarivanje. Silicij, neovisno u aluminiju, nije toplinski obradiv, međutim, brojne od tih silicijskih legura su dizajnirane tako da imaju dodatak magnezija ili bakra, što im omogućuje da odgovarajuće reagiraju na toplinsku obradu. Tipično, ove legure kao dodatni materijal se koriste isključivo kada se zavarena komponenta poslije zavarivanja podvrgava toplinskoj obradi [7,8,12,13].

2.5.5. Legure aluminija s magnezijem 5XXX

U ovoj seriji, osnovni legirni element je magnezij čiji se maseni udio nalazi u rasponu od 0,2 do 5,6 %, dok se od ostalih elemenata ponekad dodaje mangan i krom. Legure iz serije 5XXX imaju najveću čvrstoću (vlačna čvrstoća iznosi od 125 do 350 MPa) od legura koje se ne mogu precipitacijski očvrsnuti. Ove legure posjeduju osrednja mehanička svojstva, dobro se zavaruju i imaju znatno poboljšana mehanička svojstava pri niskim temperaturama. S većim sadržajem magnezija odlično se ponašaju u morskoj atmosferi. Oblikovljivost je dobra ali opada s porastom sadržaja magnezija. Ova serija legura se lako zavaruje i zbog toga ima široku primjenu, kao što su brodogradnja, građevinarstvo, cisterne za transport, tlačne posude, mostovi i uređaji za desalinizaciju morske vode. Aluminijske legure magnezija se zavaruju dodatnim materijalom koji se odabire nakon razmatranja magnezijevog sadržaja osnovnog materijala, kao i uvjeta aplikacije zavarene komponente. Legure u ovoj seriji s više od 3,0 % magnezija se ne preporučuju za povišene temperature iznad 65 ^{o}C zbog mogućeg senzibiliziranja i naknadne osjetljivosti na napetosnu koroziju. Aluminijske legure s manje od približno 2,5 % magnezija često se uspješno zavaruju s legurama dodatnog materijala serija 5XXX ili 4XXX. Kao legura s najviše postotka magnezija koja se može zavariti s dodatnim materijalom iz serije 4XXX je osnovna legura 5052. Zbog problema povezanih s eutetskim taljenjem i slabim mehaničkim svojstvima, ne preporuča se zavarivanje legura koje sadrže veće količine magnezija s dodatnim materijalom serije 4XXX. Legure s visokim udjelom magnezija zavaruju se samo s dodatnim materijalom legura iz serije 5XXX, koji općenito odgovara osnovnoj leguri [7,8,12,13].

2.5.6. Legure aluminija sa silicijem i magnezijem 6XXX

Legure koje se mogu precipitacijski očvrsnuti, poznate su još i pod nazivom antikorodal. Legirajući elementi u ovoj seriji su silicij (od 0,3 do 1,3 %) i magnezij (od 0,35 do 1,2 %) koji tvore očvršćavajući spoj Mg_2Si. Posjeduju osrednje mehaničke vrijednosti. Izvanredno dobro se oblikuju. Dobro se zavaruju i posjeduju dobra antikorozivna svojstva. Legure se mogu podijeliti na dva dijela:

- bogatije u sadržaju silicija i magnezija uz dodatak mangana, kroma, cirkonija. Imaju bolja (veća) mehanička svojstva. Upotrebljavaju se u nosivim elementima

- siromašnije u sadržaju silicija i magnezija, što im omogućava velike brzine prešanja i odličnu oblikovljivost uz nešto lošija mehanička svojstva. Ova skupina ima široku primjenu, kao na primjer za dekoracije, prozore, vrata, fasade, zavarene dijelove, cijevi, transportnu opremu, karoserije, za vagone vlakova i sl..

Ove su legure prirodno osjetljive na pukotine nastale skručivanjem, te stoga ih se ne bi trebalo zavarivati bez dodatnog materijala. Dodavanje adekvatnih količina dodatnog materijala, tijekom postupka zavarivanja, neophodno je kako bi se omogućilo razrjeđivanje osnovnog materijala, čime se sprječava problem toplih pukotina. Zavaruju se s dodatnim materijalima iz serije 4XXX i 5XXX, ovisno o zahtjevima [6,7,8,12,13].

2.5.7. Legure aluminija sa cinkom 7XXX

Legure iz serije 7XXX, predstavljaju legure aluminija koje se mogu precipitacijski očvrsnuti. Cink (Zn) je glavni legirni element ove skupine aluminijevih legura, s udjelom od 0,8 do 8,4 %. Uz cink važni legirni element ove serije je magnezij. Ove legure uz dodatak bakra kao legirnog elementa, posjeduju najveću čvrstoću od svih Al-legura. Legure, koje se popularno zovu i konstruktali dijele se na dvije grupe ovisno od toga da li sadrže ili ne sadrže bakar:

- Legure s bakrom, posjeduju najveću čvrstoću. Zavarivati se mogu jedino u specijalnim uvjetima. Loša su im antikorozivna svojstva. Najčešće se upotrebljavaju u zrakoplovnoj i svemirskoj tehnici te naoružanju.
- Legure bez bakra, posjeduju nešto lošija mehanička svojstva od prethodne grupe. U pravilu su otpornije na koroziju od legura s bakrom. Upotrebljavaju se u naoružanju, za nosive elemente (npr, potporanj u rudnicima) i sl.

Poput serije 2XXX legura, ova serija uključuje legure koje se smatraju neprikladnim kandidatima za elektrolučno zavarivanje, dok se ostale uglavnom uspješno elektrolučno zavaruju. Često zavarivane legure iz ove serije kao što je 7005, pretežno su zavarene s dodatnim materijalom legura iz serije 5XXX [6,7,8,12,13].

2.5.8. Legure aluminija skupine 8XXX

To su legure koje se najčešće sastoje od tri, četiri ili više legirnih elemenata, osim onih korištenih u serijama od 2XXX do 7XXX. Njihova svojstva, primjena kao i korozijska otpornost ovise o legirnim elementima. Uglavnom se koriste u uređajima za hlađenje, poklopcima, aluminijskim folijama itd.. Željezo i nikal se najčešće koriste za povećanje čvrstoće bez značajnog gubitka u električnoj vodljivosti, dok litij kao legirni element, znatno utječe na čvrstoću i krutost u usporedbi s drugim legurama visoke čvrstoće iako je masa smanjena i do 15 %. Često imaju specijalne namjene kao što je na primjer svemirska aplikacija [1,11,14].

2.5.9. Legura aluminija 2024- T3

2024-T3 je aluminijska legura iz serije 2XXX čiji je glavni legirni element bakar, te koja je homogenizirana, hladno deformirana i prirodno dozrijevana. Glavne karakteristike i primjenu ima kao i legura 2024. Materijal velike čvrstoće i adekvatne obradivosti. Uvelike nadilazi leguru 2017 kada je riječ o strukturnim primjenama. Zr + Ti maksimalni limit od 0,2 % može biti korišten kod ovih legura, i to samo ako je tako prethodno dogovoreno. Primjenjuje se kod zrakoplovne opreme, zupčanika i osovina, vijaka, dijelova za sat, dijelova računala, spojki, dijelova osigurača, tijela hidrauličkog ventila, raketnih dijelova, streljiva, matica, klipova, ispravljačkih dijelova, pužnih prijenosa, pribora za pričvršćivanje, veterinarske i ortopedske opreme. U tablici 4 su prikazana glavna fizikalna i toplinska svojstva legure aluminija 2024-T3, dok tablica 5 prikazuje kemijski sastav iste [9,15,16].

Tablica 4. Svojstva legure aluminija 2024-T3 [15]

Fizikalna svojstva	
Gustoća [g/cm^3]	2,78
Tvrdoća po Brinellu	120
Vlačna čvrstoća [MPa]	483
Granica razvlačenja [Mpa]	345
Elongacija pri puknuću [%]	18
Modul elastičnosti [GPa]	73,1
Obradivost [%] (skala od 0-100 za aluminijeve legure)	70
Toplinska svojstva	
Specifični toplinski kapacitet [J/(gK)]	0,875
Toplinska provodljivost [W/(mK)]	121
Talište [^{o}C]	502-638
Solidus [^{o}C]	502
Likvidus [^{o}C]	638

Tablica 5. Kemijski sastav legure 2024-T3 [12,15]

Komponenta	Maseni udio (%)
Al	90,7-94,7
Cr	Max 0,1
Cu	3,8-4,9
Fe	Max 0,5
Mg	1,2-1,8
Mn	0,3-0,9
Si	Max 0,5
Ti	Max 0,15
Zn	Max 0,25
Ostatak, pojedinačno	Max 0,05
Ostatak, sveukupno	Max 0,15

3. KOROZIJSKA POSTOJANOST ALUMINIJA

Aluminij je trovalentan kemijski element, sa standardnim ravnotežnim potencijalom -1,66 V, što ga čini vrlo neplemenitim u aktivnom stanju, te se u nizu elektrodnih potencijala nalazi blizu magnezija. S termodinamičkog gledišta, aluminij je metal koje aktivno reagira s kisikom i vlažnim zrakom. U stvari ova jaka reaktivnost koja bi trebala voditi k otapanju zapravo je temelj stabilnosti aluminija jer se stvara tanki zaštitni sloj aluminijev oksid (Al_2O_3), vrlo male elektronske vodljivosti. Nastankom ovog sloja, osnovni aluminij se odvaja od agresivnog medija što koči elektrokemijske reakcije.

Osnovna značajka korozijskog ponašanja aluminija u elektrolitima na zraku i oksidacijskim plinovima je sklonost pravom pasiviranju, odnosno nastajanju zaštitnog površinskog filma Al_2O_3, dok u lužnatim sredinama je nepostojan zbog amfoternog karaktera. Lužnate otopine u kratkom vremenu otapaju aluminij uz prisutnost depolarizacije pri čemu dolazi do stvaranja kompleksnih aniona. Aluminij je otporan prema sumpornoj, dušičnoj, kromnoj kiselini te prema mnogim organskim kiselinama kao što je octena, a korodira u klorovodičnoj i flourovodičnoj kiselini. Toplinski obrađene legure aluminija su korozijski otpornije od hladno deformiranih. Pasivnost aluminija se očituje u vlažnoj atmosferi, u slatkoj vodi, te u mnogim aeriranim elektrolitima kojima pH–vrijednost iznosi između 4 i 9. Aluminij u kontaktu s drugim metalima, u prisutnosti elektrolita, ubrzano korodira. Najnepovoljnije djeluje bakar i bakrene legure, premda u otopinama velike provodnosti opasan je i kontakt s nelegiranim crnim metalima. Pri kontaktu sa nekim nehrđajućim čelicima kod određenih vrsta elektrolita može doći do pasivacije aluminija [13,17,18,19].

Unatoč dobro korozijskoj postojanosti, aluminij i njegove legure su ipak podložne različitim oblicima korozije kao što je na primjer opća, rupičasta, napetosna, interkristalna i galvanska. Ni jedna korozija se ne može pripisati aluminiju kao specifična za taj metal.

Opća korozija se pojavljuje najčešće u jako kiselim i lužnatim medijima u kojima je topljivost oksidnog filma velika, odnosno brzina topljenja oksidnog filma je veća od brzine formiranja istog. Rupičasta korozija se pojavljuje uglavnom u morskim atmosferama zbog utjecaja klorida, gdje morska voda svojim strujanjem sprječava ponovno nastajanje zaštitnog

oksidnog sloja aluminija te time omogućava nastanak rupičaste korozije. Galvanska korozija nastaje zbog aluminijeve relativne neplemenitosti te se u kontaktu s drugim plemenitijim metalima, aluminij ponaša anodno što uzrokuje koroziju. Neki legirni elementi kao bakar, magnezij i cink u određenim količinama mogu dovesti do napetosne korozije. Glavni uzrok pojave interkristalne korozije je nehomogenost unutar strukture legure aluminija, čemu su najviše podložne legure s visokim udjelom bakra [11,20].

3.1. Metode zaštite aluminija od korozije

Aluminij iako korozijski postojan može se kao i drugi metali dodatno zaštiti. Nekoliko je metoda zaštite aluminija kako bi se spriječila korozija, a to su:

- modificiranjem svojstava površine primjenom boehmite premaza, premaza za kemijsku konverziju, organskim premazima, anodiziranjem, platiranjem
- zaštitom od okoline kontinuiranim premazom: kao što je boja ili lak
- zaštitom pomoću inhibitora, katodnom zaštitom.

Najčešća i najvažnija zaštita aluminija je zaštita oksidnom prevlakom, točnije zaštita procesom anodizacije, odnosno elektrokemijske oksidacije. Nadalje biti će detaljnije opisane zaštita inhibitorima i zaštita elektrokemijskom oksidacijom tj. metodama koje su se koristile u eksperimentalnom dijelu rada [11].

3.2. Zaštita aluminija inhibitorima

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. U okviru metoda zaštite od korozije inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.

Kod aluminija inhibitorima se cilja na redukciju ili zaustavljanje rupičaste korozije uzrokovane kontaktom s vodom ili tekućim medijem, uglavnom u zatvorenim krugovima izmjenjivača topline. Ima i drugih primjena kao što je kod kupelji za nagrizanje.

Brojne su metode klasifikacije inhibitora. Neke od važnijh klasifikacija su prema:
fizikalno-kemijskim mehanizmima:

- inhibitori koji korigiraju pH vrijednost, kao što su otopine za ublažavanje koje mogu biti spoj slabih kiselina i odgovarajućih soli npr. spoj octene kiseline i natrijevog acetata koji korigiraju pH vrijednost na 4
- inhibitori koji tvore ne topljive aluminijske spojeve
- inhibitori koji tvore zaštitne adsorpcijske slojeve, kao što su kromati, molibdati, vanadati, arsenati i fosfati
- proizvodi koji stvaraju organske filmove, kao što su amidi i sulfamati. Sadrže molekule koje se kovalentno vežu s metalom.

Nadalje mogu biti klasificirani prema elektrokemijskom mehanizmu:

- pasivirajući inhibitori, koji su lako reducirajući oksidansi, kao što su kromati, nitriti ili čak kisik. One tvore mješoviti oksidni film na aluminiju
- anodni inhibitori: silikati, volframati, permanganati, fosfati, kromati, nitriti. Oni mijenjaju anodne reakcije. Njihova koncentracija mora biti dovoljno visoka da prekriva cijelu anodnu površinu
- katodni inhibitori kao što su magnezijeve ili kalcijeve soli koje modificiraju katodne reakcije. Oni usporavaju koroziju povećanjem potencijala otapanja vodika na katodnim zonama.

Kromati, silikati, polifosfati, topljiva ulja i ostali inhibitori su učestalo korišteni u zaštiti aluminija kao i kombinacije polifosfata, nitrida, nitrata, borata i silikata. Aluminij je osjetljiv na koncentracije kromatnih otopina kao i na ostale anodne inhibitore. Legure aluminija toplinski obrađene su podložnije zaštiti inhibitorima nego one obrađene hladnom deformacijom. Generalno što je legura homogenija to ima veću korozijsku otpornost i lakše ju je zaštititi inhibitorima [11,13,19].

3.2.1. Korištenje elemenata rijetkih zemalja kao inhibitora korozije

Anodiziranje aluminijskih legura se standardno provodilo u elektrolitima kromne kiseline što je danas zabranjeno jer je Cr(VI) toksičan i kancerogen. Pošto postoji više kandidata za zamjenu Cr(VI) u anodizacijskom elektrolitu, većina istraživanja je usmjerena na kombinaciju različitih tehnika za poboljšanje otpornosti na koroziju, kao što je korištenje mješavine kiselina elektrolita pri anodiziranju ili korištenje elemenata rijetkih zemalja kao inhibitora u kupkama za anodizaciju. Rijetki elementi zemlje kao cerij, hafnij i neodimij se koriste pri procesu anodizacije na različite načine kako kod pripreme površine aluminija prije anodizacije, tako i kod siliranja kao dodatak elektrolitu.

Ioni cerija se ponašaju kao katodni inhibitori na intermetalnim česticama strukture aluminija. Smanjenje brzine korozije metala primjenom katodnih inhibitora zasniva se na jednom od dvaju načina: usporenju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenju površine katodnih dijelova metala.
Cerijev oksid i/ili cerijev hidroksid precipitiraju kao odgovor na povećanje pH-vrijednosti na površini katodnih čestica, budući da legura lagano korodira nakon uranjanja u korozivan medij. Precipitati sprječavaju daljnju koroziju zaustavljanjem redukcije kisika i vode. Također, cerijeve soli cerij cinamat, cerij tartarat i cerij sulfat, pospješuju inhibiciju korozije na aluminijskoj leguri 2024-T3.

Ovi inhibitori dobro djeluju u okolinama visoke pH-vrijednosti i prema tome mogu biti korišteni u lužnatim sredinama. Mehanizam inhibicije elemenata rijetkih zemalja je prema sljedećem principu, u prvoj fazi korozijskog procesa kisik se reducira na katodi što rezultira stvaranjem OH^- spojeva na katodnim intermetalnim precipitatima. To dovodi do lokalnog povećanja pH vrijednosti na katodi. OH^- formiran na katodi reagira s ionima rijetkih elemenata zemalja prisutnih u otopini. Ova reakcija uzrokuje povećanje formiranja lokaliteta rijetkih zemnih elemenata. Blokada katodnih mjesta ovim lokalitetima smanjuje katodnu struju i time smanjuje koroziju općenito [2,19,21,22].

3.2.2. Cerij

Cerij je najrašireniji kemijski element lantanove serije. Otkrio ga je 1803. godine M. H. Klaproth, a neovisno od njega i W. Hisinger i J. J. Berzelius. Prvi su ga proizveli Hillebrand i Norton 1875. godine. Ime je dobio po asteroidu Ceresu. U prirodi ga se nalazi u smjesi sa ostalim lantanidima. U Zemljinoj kori koncentracija mu je oko 70 ppm. Cerij je mekan, paramagnetičan metal boje i sjaja poput željeza. Slika 3 prikazuje kemijsku oznaku cerija i njegov atomski broj te relativnu atomsku masu.



Slika 3. Oznaka kemijskog elementa cerija [23]

Poznato je više temperaturno ovisnih kristalnih modifikacija cerija (alfa, beta, gama, delta), a pri standardnim uvjetima stabilna je gama-forma koja ima kubičnu, plošno centriranu, kristalnu rešetku. Cerij je kemijski vrlo reaktivan. Brzo reagira s razrijeđenim mineralnim kiselinama i vodom, a s lužinama ne reagira. Na zraku se oksidira gubeći sjaj (brže uz vlagu i povišenu temperaturu) i postaje najprije žut, zatim smeđ i na kraju siv. Za razliku od čistog kisika gdje se zapali pri 150 °C, na zraku se zapali pri temperaturama između 160 i 180 °C. Zapaljen daje zasljepljujući bljesak jači od zapaljenog magnezija. Slika 4 prikazuje cerij u elementarnom stanju [23].



Slika 4. Cerij u elementarnom stanju [23]

4. ZAŠTITA ALUMINIJA ANODIZACIJOM

4.1. Povijest anodizacije aluminija

Povijest elektrokemijske oksidacije aluminija datire još od početka 20. stoljeća. Anodno tretiranje aluminija bilo je intenzivno istraživano u svrhu dobivanja zaštitnih i dekorativnih filmova na njegovoj površini. U novije vrijeme otkrivena je aplikacija poroznog aluminijevog oksida s relativno uskim rasporedom pora. Na primjer poznato je nekoliko pokušaja da se proizvede anorganska membrana. Danas porozni aluminij je jedan od najistaknutijih materijala za sintezu nano žica ili nano cijevi s kontroliranim promjerom. Može se i koristiti kao 2-D fotonski kristal.

Brojni patenti u kojima se govorilo o anodizaciji aluminija u svrhu bojanja publicirani su prije 1950-te. Od ranih godina proučavani su anodni procesi sa izmjeničnom ili istosmjernom strujom bazirani na kromovim, sumpornim ili oksalnim kiselinama kao elektrolitima. S vremenom je zaključeno da aditivi kao što su soli metala poput bakra, nikla, srebra, arsena, antimona, bizmunta, telura, selena ili kositra uzrokuju promjenu fizikalnih i mehaničkih svojstva kao i promjenu boje oksida. Bengoughov i Stuartov patent iz 1923. je priznat kao prvi patent za zaštitu aluminija i njegovih legura od korozije pomoću anodizacije. 1936. Caboni je izmislio poznatu metodu bojenja koja se sastojala od dva uzastopna procesa: anodizacije u sumpornoj kiselini, te tretiranja u otopini metalnih soli pod izmjeničnom strujom.

Razvoj skenirajućeg elektronskog mikroskopa doveo je do dubljeg razumijevanja strukture poroznog oksidnog sloja. 1953. Keller i njegovi suradnici opisali su model poroznog oksidnog sloja kao dupleks strukturu heksagonalnih ćelija koja se sastoji od poroznog i barijernog sloja. Demonstrirali su i vezu između unesenog potencijala i geometrijskih značajki kao što je udaljenost između pora. Taj model je bio baza za nadolazeća istraživanja kojima je svrha bila bolje razumijevanje kemijskih i fizikalnih svojstva poroznog oksidnog sloja aluminija [24].

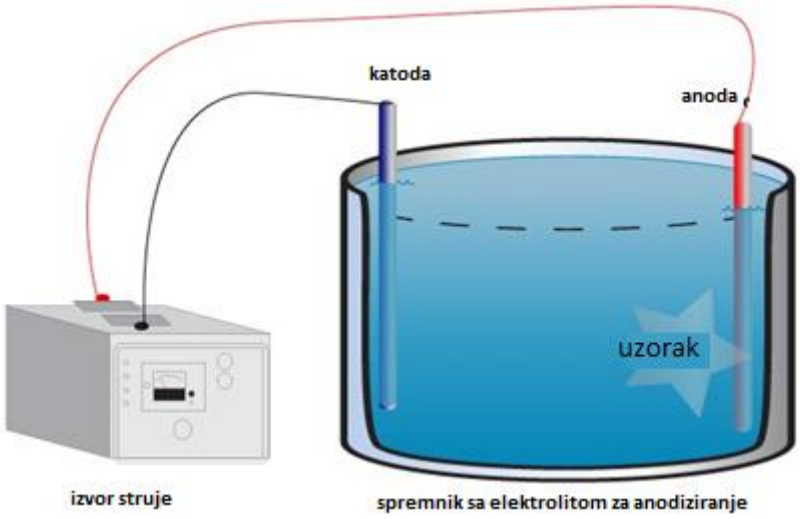
4.2. Općenito o anodizaciji

Anodizacija je elektrokemijski proces kojim se stvara tanki kompaktni oksidni sloj na površini metala. Ovaj tip ne porozne površinske zaštite može povećati zaštitu od korozije i zaštitu od trošenja. Ova metoda zaštite može se koristiti za zaštitu mnogih metala kao na primjer aluminija, magnezija, niobija, tantala, titana, volframa, vanadija, cinka…

Među njima najčešće je korištena anodizacija za zaštitu aluminija i njegovih legura. U tipičnom anodizacijskom procesu, uzorak aluminija je spojen na anodu istosmjerne struje te uronjen u elektrolit za koji se koristi slaba kisela otopina. Katoda može biti napravljena od bilo kakvog provodljivog materijala koji ne reagira u elektrolitu.

Prolaskom struje vodikovi ioni se reduciraju i formiraju vodik na katodi, dok se aluminij oksidira u Al^{3+} katione. Dio kationa je otopljen u elektrolitu a dio formira oksidni sloj na površini metala. U daljnjim reakcijama, anioni koji sadrže kisik dobavljaju se iz elektrolita.

Slika 5 prikazuje proces anodizacije [25].



Slika 5. Proces anodizacije [26]

4.3. Kemijske reakcije anodizacije aluminija

Kemijske reakcije za vrijeme anodizacije aluminija su poprilično jednostavne. Na primjer cjelokupna reakcija može biti zapisana prema jednadžbi 1:

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2 \quad (1)$$

Ova reakcija je točna ali se na takav način ne mogu opisati detalji cijeloga elektrokemijskog procesa. Od velike važnosti je razumjeti kemijske reakcije između metala i oksida te oksida i elektrolita. Sigurno je da kada je električno polje prisutno, aluminij na granici oksid/metal će biti oksidiran u Al^{3+} katione prema jednadžbi 2:

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

Neki od ovih kationa putuju kroz oksidni sloj i otapaju se u elektrolitu (slučaj poroznog oksidnog sloja) ili stvaraju okside na lokalitetu dodira elektrolit/oksid (barijerni oksidi sloj).
Neki od kationa ostaju na granici oksid/metal, formirajući Al_2O_3 sa oksidnim anionima na granici elektrolit/oksid. I dalje postoje neriješeni problemi koji se tiču gornjih reakcija kao na primjer formiranje aniona koji sadrže kisik, koji mogu biti O^{2-} ili OH^{-}.
U slučaju stvaranja hidroksida kao međufaze doći će do brzog razgrađivanja istog zbog čega se neće pojaviti sloj hidroksida. Na granici elektrolit/oksid, Al_2O_3 se otapa u elektrolitu. Oksidni anioni su privučeni električnim poljem i kreću se kroz oksidni sloj, sudjelujući i pomažući u formaciji Al_2O_3 na granici oksid/metal. Dakako ti oksidni anioni nisu dovoljni za novostvoreni oksidni sloj. Značajan broj aniona mora biti dobavljen prilikom otapanja vode na granici elektrolit/oksid. Reakcija razdvajanja vode opisana je jednadžbom 3:

$$H_2O \rightarrow 2H^{+} + O^{2-} \text{ ili } H_2O \rightarrow H^{+} + OH^{-} \quad (3)$$

Utvrđeno je da disocijacija vode ne samo da opskrbljuje anione u oksidni sloj, nego ima i važnu ulogu prilikom nastajanja pora kod poroznih oksidnih filmova. Cjelokupna reakcija na granici elektrolit/oksid može biti prikazana prema jednadžbi 4:

$$Al_2O_3 + nH_2O \rightarrow 2\,Al^{3+} + (3 + n - x)\,O^{2-} + xOH^{-} + (2n - x)\,H^{+} \quad (4)$$

Gdje je n uveden i označava omjer između stope disocirane vode i stope disolucije Al_2O_3, a x označuje omjer između O^{2-} i OH^{-}, koji još nije determiniran. Kao dodatak gornjim reakcijama, važno je spomenuti da neki anioni u elektrolitu mogu također biti uključeni u

aluminijev oksidni sloj. Na primjer, oksidni film nastao u elektrolitu s fosfornom kiselinom može sadržavati fosforne čestice, vjerojatno anioni PO_4^{3-}. Ovi veliki anioni migriraju puno sporije od O^{2-} i OH^- aniona i u manjoj su mogućnosti da se približe granici oksid/metal, tako da voda u elektrolitu je i dalje glavni izvor kisika za formiranje oksidnog sloja.

Elektrokemijske reakcije nastajanja oksidnog sloja aluminija mogu bolje biti prikazane pomoću termodinamike i kinetike [25].

4.3.1. Termodinamika anodizacije aluminija

Spontana reakcija koja vodi do nastajanja aluminijevog oksida na zraku može biti opisana kao promjena velike negativne Gibbsove slobodne energije, prikazane jednadžbama 5 i 6.

$$2Al + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow \alpha\, Al_2O_3;\ \Delta G^o = -1582\ kJ/mol \quad (5)$$

$$2Al + 3H_2O \rightarrow \alpha\, Al_2O_3 + 3H_2;\ \Delta G^o = -871\ kJ/mol \quad (6)$$

Ako je aluminij elektrokemijski anodiziran, oksidi nastaju na anodi elektrode prema jednadžbi 7,

$$2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (7)$$

i vodik se razvija na katodi prema jednadžbi 8,

$$6H^+ + 6e^- = 3H_2 \quad (8)$$

Pretpostavljajući da nema kompleksnih aniona, vrijedi Nernst-ova jednadžba (jed. 9) govori:

$$E = E^o + \left(\frac{RT}{zF}\right) \bullet \ln\left(\frac{[a_o]}{[a_{red}]}\right) \quad (9)$$

Gdje je *R* opća plinska konstanta, *T* apsolutna temperatura u Kelvinima, z broj naboja reakcije elektrode, *F* Faradayevu konstantu (96,500 C/mol), a E^o standardni električni potencijal. Potencijal elektrode *E* na anodi može biti zapisan prema jednadžbi 10:

$$E = -1.550 - 0.0591\text{pH} \quad (10)$$

Ovo objašnjava da reakcija na anodi elektrode (aluminiju) termodinamički ovisi o pH vrijednosti, koja je determinirana elektrolitom i temperaturom [24].

4.3.2. Kinetika anodizacije aluminija

Gustoća struje koja prolazi kroz oksidni film može biti zapisana prema jednadžbi 11:

$$J_{uk} = j_a + j_c + j_e \quad (11)$$

gdje $j_a, j_c \; i \; j_e$ su gustoća struje aniona, kationa i elektrona. S obzirom da je elektronska provodljivost u aluminijevom oksidu jako slaba, za prijenos naboja dominantna je ionska gustoća struje ($j_i = j_a + j_c$). Veza između ionske struje j_i i električnog polja *E*, može biti prikazana pomoću Guntherschultze-Betz jednadžbe (jed. 12):

$$j_i = j_0 \exp(\beta E) \quad (12)$$

Gdje j_0 i β su parametri ovisni o metalu i temperaturi. Za aluminijev oksid električno polje E, j_0 i β su u granicama između:

- 10^6 do 10^7 V/cm, za *E*
- 1×10^{-16} do 3×10^{-2} mA/cm^2, za j_0
- 1×10^{-7} do 5.1×10^{-6} cm/V za β.

Bazirano na Guntherschultze-Betz jednadžbi, granične stope formiranja filma su determinirane s ionskim transportom na granici metal/oksid, unutar volumena oksida ili na granici oksid/elektrolit. Danas je sveopće prihvaćeno da oksidi simultantno rastu na obje granice. Na granici metal/oksid prijenosom Al^{3+}, dok na granici oksid/elektrolit prijenosom iona kisika. Na primjer, prijenosni omjer kationa Al^{3+} (tAl^{3+}) i broj prijenosa aniona (tO^{2-}) iznose 0,45 i 0,55 redom za 5 mA/cm^2. Broj prijenosa je djelić ukupne struje koja se prenosi u otopini davanim ionom. Ioni mogu nositi drastično različite dijelove ukupne struje ako su njihove mobilnosti različite. Brojevi transporta aniona i kationa pridonose cjelini [24].

4.4. Sastav oksida

Zbog brojnih polimorfa, hidrata i integriranih iona, anodni Al_2O_3 može postojati u raznim oblicima, npr. $Al_2O_3 \bullet (H_2O)_n$ gdje je n = 0 do 3. Najčešće se raspravlja o šest oblika (tablica 6). Gibbsite i Boehmite se zagrijavanjem pretvaraju u nekoliko minerala prijelaznog aluminija, kao što su serije γ i δ. Korund, koji je termodinamički najstabilniji oblik oksida aluminija, stvara se iznad 1100 °C, bez obzira na prijenosni omjer. Boehmite zagrijan na 400-500 °C stvara Al_2O_3, koji se sastoji od nepravilnih struktura. Općenito govoreći, anodizirani Al_2O_3 se najčešće pojavljuje u obliku rendgenske amorfne čvrste supstance. γ-Al_2O_3 se smatra srednjim oblikom između amorfnog i γ-kristalnog Al_2O_3. Određeni znanstvenici sugeriraju da se aluminijevi oksidi mogu sastojati od nanokristalita, hidratiziranog aluminija, aniona i molekula vode. Tablica 6 prikazuje moguće oblike aluminijevog oksida [24].

Tablica 6. Oblici aluminijevog oksida [24]

Ime (eng)	Kristalna forma	Gustoća (g/cm^3) kristalna struktura	napomena
Corundum	$\alpha - Al_2O_3$	3,97 / heksagonalna	Nalazi se u prirodi
Boehmite	$\alpha - Al_2O_3\ x\ H_2O$	3,44 / orto-rombska	
Gibbsite	$\alpha - Al_2O_3\ x\ (H_2O)_3$	2,42/ monoklinska	
Diaspore	$\beta - Al_2O_3\ x\ (H_2O)$	3,4 / orto-rombska	Ne pojavljuje se u prirodi
Bayerite	$\beta - Al_2O_3\ x\ (H_2O)_3$	2,53/ monoklinska	
Gamma aluminijski oksid	$\gamma - Al_2O_3$	/	Nehidratni aluminij, sa loše definiranom strukturom

4.5. Vrste filmova aluminijevog oksida

Ovisno o nekoliko čimbenika, posebice elektrolitu, mogu se proizvesti dvije vrste anodnih filmova. Filmovi barijernog tipa formiraju se u potpuno netopljivim elektrolitima (5 <pH <7), npr. neutralna borova kiselina, amonijev borat, tartarat i amonijev tetraborat u etilenglikolu. Porozni filmovi nastaju u slabo topljivim elektrolitima kao što su sumporna, fosforna, kromna i oksalna kiselina.

Porozni aluminijski filmovi su anodni oksidni filmovi, koji se sastoje od nano cilindričnih pora poredanih paralelno jedna kraj druge u kvazi-heksagonskom rasporedu. Takvi uzorci filmova intenzivno su istraženi zbog njihove široke primjene u nano-proizvodnji. Uzorci se

pripravljaju pomoću anodizacijskog postupka elektrokemijske oksidacije aluminija u kiselini pod djelovanjem istosmjerne struje.

Formiranje pora tijekom procesa anodizacije varira ovisno o tipu elektrolita, koncentraciji, temperaturi i potencijalu. Ovisno o kombinaciji ovih parametara, mogu se postići razne veličine pora i udaljenosti među istima. Nanostruktura je dobro definirana i ima dobro posloženu nano-arhitekturu. Postoji nekoliko prednosti poroznog aluminijevog oksida, od kojih se mogu istaknuti visoka poroznost i ujednačena veličina pora od 5 do 300 nm, visoka hidraulička vodljivost (vodopropusnost), ravnomjerna raspodjela pora (ispod 1 % varijacije), izvrsna struktura istih te visoka otpornost na kemijske i temperaturne degradacije. Jedna od najvećih prednosti jest neovisna kontrola duljine, promjera i debljina stjenke nanocjevčica.

Dok duljina i promjer rezultirajućih nanocjevčica (pora) ovise o parametrima koji se koriste pri anodiziranju, debljina stijenke nanocjevčica može se lako kontrolirati tijekom njihovog nastanka [27].

4.5.1. Barijerni film anodnog aluminijevog oksida

"Barijerni filmovi" formirani su u slabim ili bazičnim elektrolitima u kojima gotovo sav aluminij koji elektrokemijski reagira se pretvara u aluminij oksid s vrlo malo ili bez otapanja u elektrolitu. Najčešće korišteni elektrolit u kojima nastaju ovakvi filmovi su neutralna borna kiselina, amonijev borat, tartarat, amonijev tetraborat u etilen glikolu te glikolna i jabučna kiselina.

Karakteristika barijernih oksidnih filmova je da vrijeme elektrolize i temperatura elektrolita ne utječu na debljinu oksida, već samo narinuti napon (oko 1,4 nm/V). Ako je napon fiksiran, ukupna struja za stvaranje oksidnih barijera eksponencijalno se smanjuje zbog povećane otpornosti na migraciju i difuziju aniona i kationa kroz oksid. Maksimalna debljina oksida barijernog filma ograničena je slomom oksida pri visokim naponom, obično oko 500-700 V [28].

4.5.2. Porozni film anodnog aluminijevog oksida

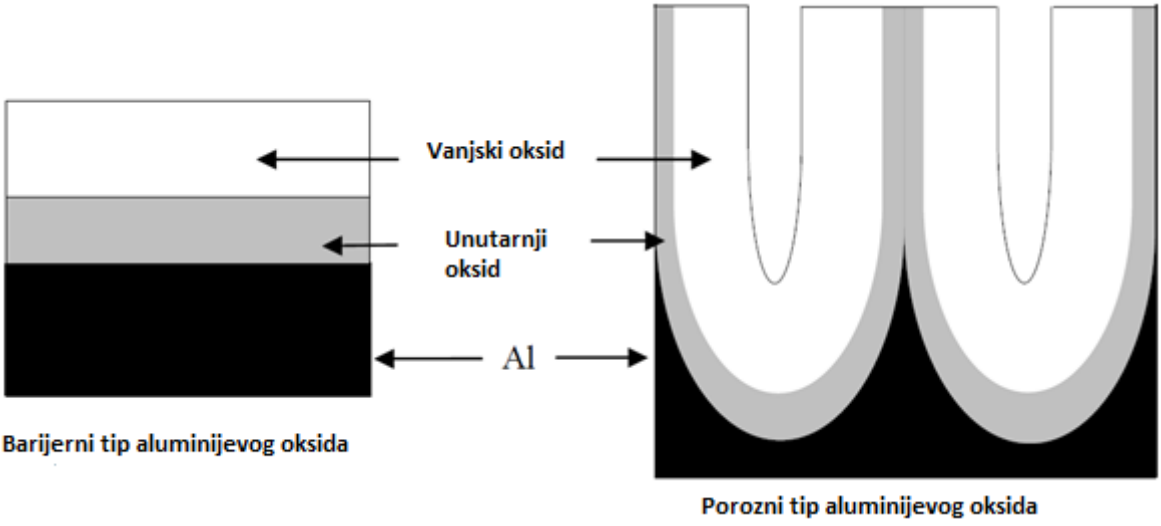
Porozni oksidni film aluminija je samoorganizirana porozna nanostruktura nastala anodiziranjem aluminija u lagano kiselim uvjetima, obično s pH manjim od 5. Za razliku od barijernog filma oksida, debljina poroznog aluminijevog oksida ovisi o vremenu anodizacije, naponu, gustoći struje, temperaturi, tipu i koncentraciji elektrolita. Nadalje, maksimalna debljina filma barijernog tipa je mnogo manja nego debljina koja se može postići kod poroznog tipa filma. Porozni anodni aluminijev oksid može se postići kada se aluminij anodizira u blagim otopinama kiselina, kao što su sumporna kiselina, fosforna kiselina, oksalna kiselina, kromna kiselina itd., bitno je naglasiti da svaka kiselina drugačije utječe na vrijednost promjera pora spomenutog filma. Promjer pore nastao anodizacijom u fosfornoj kiselini veći je od promjera pore nastale anodiziranjem u anorganskoj kiselini, a promjer pora nastalog anodiziranjem u oksalnoj kiselini veći je od onog nastalog anodizacijom u sumpornoj kiselini. Usporedba između svojstava barijernog tipa filma i svojstava poroznog tipa filma aluminijevog oksida prikazana je u tablici 7 [29].

Tablica 7. Usporedba barijernog i poroznog tipa filma aluminijevog oksida [27]

Svojstvo	**Barijerni tip oksida**	**Porozni tip oksida**
Struktura	Tanak, kompaktan, neporozan	Unutarnji sloj tanki, kompaktni barijerni sloj
Debljina	1,4 nm/V	Unutarnji sloj varira ovisno o gustoći struje, naponu, pH i vrsti elektrolita
Udio anionskih nečistoća	1-2 %	Do 17 %, varira ovisno o gustoći struje, temperaturi, naponu, pH i vrsti elektrolita
Udio vode	2,5 %	Do 15 % ; varira ovisno o pH i vrsti elektrolita
Učinkovitost struje za stvaranje oksida	>90 %	< 70-80 %
Učinkovitost struje za otapanje	< 10 %	> 20-30 %

4.6. Vanjski i unutarnji oksidni sloj

Kao što je prikazano na slici 6, oba tipa aluminijevog oksida, barijerni i porozni sastoje se od unutarnjeg oksida koji je visoke čistoće, i vanjskog oksidnog sloja koji se sastoji od aluminijevog oksida kojemu su pripojeni anioni. Zapravo nomenklatura unutarnjeg i vanjskog oksida određena je u smislu dodirnih granica. Unutarnji oksid je uz granicu oksid/metal, a vanjski oksid je uz granicu elektrolit/oksida.



Slika 6. Barijerni i porozni tip aluminijevog oksida [24]

Stupanj ugradnje uključaka elektrolita u vanjski oksidni sloj barijernog tipa aluminijevog oksida snažno ovisi o vrsti elektrolita, koncentraciji apsorbiranih aniona i Faradayevoj učinkovitosti rasta filmova. Utvrđeno je da se elektroliti mogu svrstati u tri kategorije kada je u pitanju ionska pokretljivost u oksidu: nepomični, vanjski pokretni i unutarnji pokretni ioni. Tablica 8. pokazuje mobilnost uključaka elektrolita, koja se određuje tipom naboja elektrolita u filmu. Na primjer, ako su ugrađeni uključci kationi, oni bi se kretali prema van tijekom anodne reakcije u aluminiju. Imobilnost elektrolita može se učinkovito pripisati nikakvom naboju u filmu (kompenzirana ili niska pokretljivost). Zbog toga je debljina vanjskog oksidnog filma jako utjecana nabojem uključaka elektrolita [24].

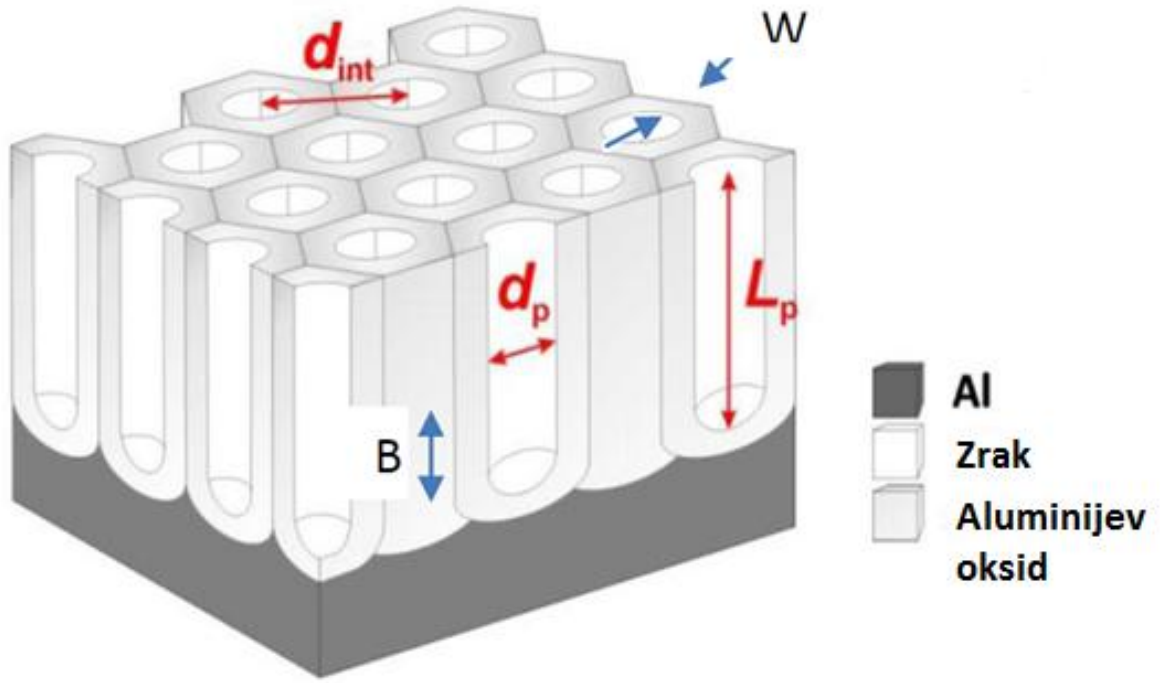
Tablica 8. Mobilnost uključaka elektrolita [24]

Nepomični uključci	Vanjski pokretni uključci	Unutarnji pokretni uključci
Silikati, arsenati	Antimonati, kromati, borati, molidbenati	Fosfati, sulfati, selenati

5. NASTANAK POROZNOG FILMA ALUMINIJEVOG OKSIDA

5.1. Terminologije vezane uz karakterizaciju poroznog filma

Tipični 3-D presjek poroznog sloja te gornji pogled prikazani su na slici 7. Promjer pora (d_p) je srednji promjer svake pojedinačne pore u cijeloj strukturi. Udaljenost pora (d_{int}) je udaljenost između središta dvaju susjednih pora, debljina stjenke (W) označava udaljenost između ruba pora i ruba stjenke, za razliku od debljine slojeva barijere (B) koja predstavlja udaljenost između najniže točke pora i aluminijske površine. Porozna debljina sloja ili dubina pora (L_p) je udaljenost između površine pora ili površine filma i najniže točke na donjem dijelu pora [27].

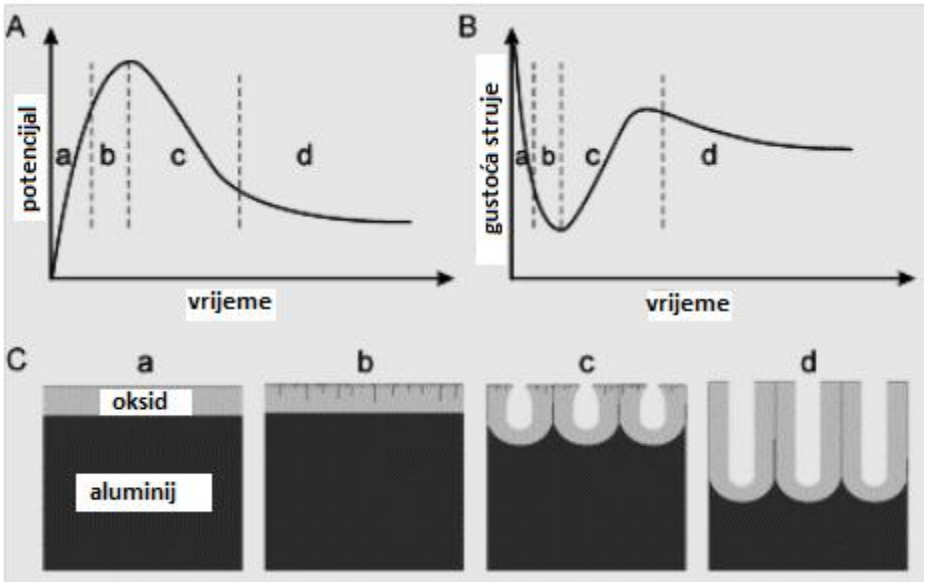


Slika 7. 3-D presjek poroznog sloja aluminijevog oksida [27]

5.2. Mehanizam stvaranja i rasta anodnog poroznog aluminijevog oksida

Premda je anodizacija aluminija uspješno i široko primjenjivana već desetljećima u izradi nano-struktura visoke složenosti, ostaje nejasno koji čimbenici utječu na poredak pora, kao i utjecaj početnih površinskih svojstava aluminija na poredak pora.

Tijekom nekoliko desetljeća, mnoge su teorije pridonijele razumijevanju nastanka i razvijanju pora. Godine 1939. Baumman je predložio da inicijacija pora počinje s preoblikovanim probojima barijernog sloja, dok je rast istih definiran lokalnim oksidnim otapanjem prethodno nastalih proboja. Godine 1953. Keller je predložio da se otapanje oksida odvija u homogenom barijernom sloju formiranom na početku procesa anodizacije, uzrokujući strujna pucanja nakon kojih slijedi trenutni popravak. Kao rezultat prolaza struje kroz oksidni sloj, lokalna temperatura se povećava i povećava se otapanje oksida uzrokujući stvaranje pora. S vremenom, otapanje oksida se nastavlja uzrokujući povećanje dubine pora. Godine 1961. znanstvenik Akahori pretpostavlja da nakon stvaranja barijernog sloja i formiranja pora, lokalna temperatura na dnu pora, zbog prolaza struje se toliko povećava da uzrokuje isparavanje elektrolita na dnu pora te rastapanje aluminija ispod oksidnog sloja. Pretpostavljeno je da se formiranje oksida odvija kada se kisik formira u plinovitom elektrolitu i zatim difundira u sloj oksida koji zajedno s rastopljenim aluminijem reagira i s njim formira aluminijev oksid. Općenito je prihvaćeno da razvoj i rast pora ovisi o otapanju uzrokovanom strujom. Na početku anodizacije zbog prolaska struje prvo je formiran barijerni sloj na aluminiju, nakon čega veza između atoma aluminijevog oksida postaje sve slabija. Usred kiselog djelovanja elektrolita odvija se otapanje kisika brzinom većom od brzine stvaranja oksida, tako da pore počinju rast u dubinu oksidnog filma za razliku od istog kojemu se povećava debljina [27].



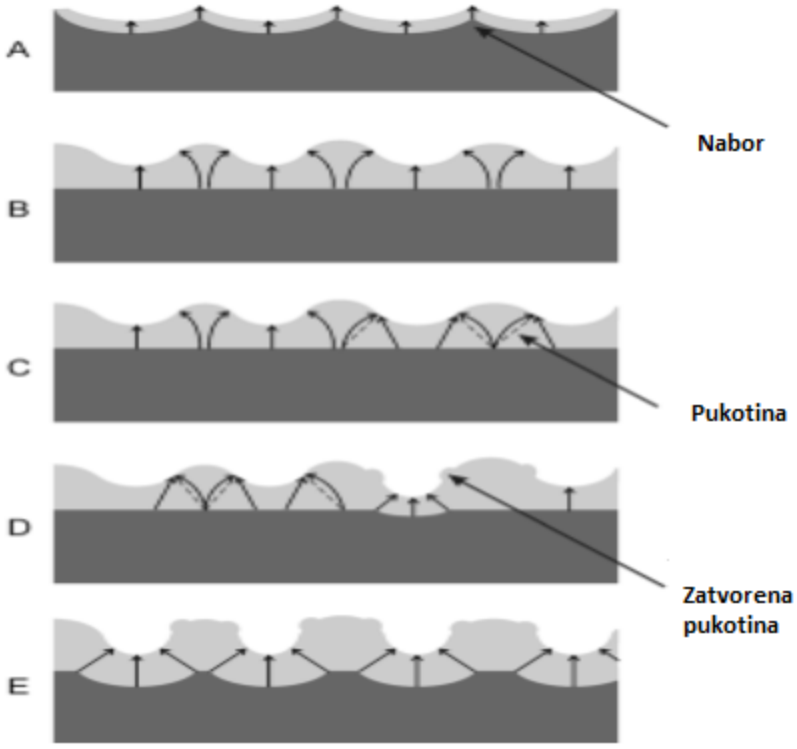
Slika 8. Tipične prijelazne pojave za struju i potencijal kod procesa anodizacije [30]

Dva tipična režima se primjenjuju za anodizaciju aluminija i proizvodnju porozne aluminijske membrane, to su konstantni napon i režim konstantne jakosti struje. Tipične prijelazne pojave ovisnosti strujne gustoće o vremenu, i ovisnosti potencijala o vremenu za proces aluminijske anodizacije prikazani su na slici 8. Kada se primjenjuje režim anodizacije s konstantnim naponom za rast poroznog aluminija podaci o gustoći struje pokazuju pad vrijednosti u fazi (a), što je posljedica stvaranja barijernog sloja visokog otpora. Zatim se na površini barijernog sloja počinju javljati proboji koji označavaju kraj faze (a) i početak faze (b). Proboji stvaraju provodljive staze (male jame) za prolaz struje, tako da se strmina smanjenja gustoće struje počinje smanjivati u fazi (b) sve do postizanja lokalnih minimuma, a zatim se s vremenom počinju povećavati. Jame počinju biti inicirane i rastu sve dublje i šire dok ne postanu pore. Rast se događa u različitim smjerovima pokazujući povećanje gustoće struje u fazi (c). Jame rastu do određene mjere, nakon čega se mora dogoditi preraspodjela orijentacije pora kako bi se dosegla najniža slobodna energija sustava usmjeravajući pore u paralelne orijentacije. Ovaj raspored odgovara lokalnom maksimumu na kraju stupnja (c). Tada je postignuta ravnoteža između stvaranja oksida i brzine otapanja oksida, uzrokujući porast dubine pora dok je gustoća struje konstantna što je prikazano u fazi (d) [30].

5.3. Modeli nastanka poroznog filma

5.3.1. Model otapanja uzrokovan prolaskom strujom

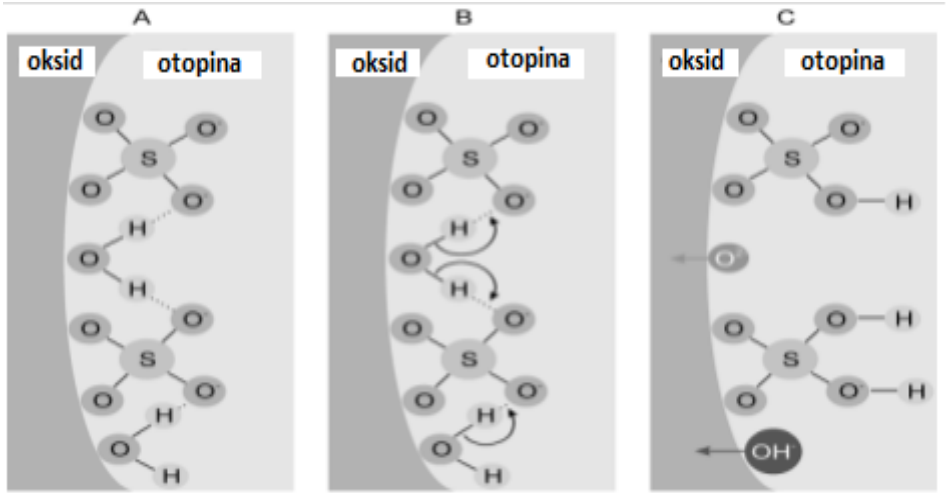
U ovom modelu, anodizacija aluminija uzrokuje nestanak površinske hrapavosti i zaglađivanje iste. Granice pod-zrna, rupice, kanali ili bilo koji drugi površinski diskontinuitet kao i površinski defekti zbog elektrokemijskog poliranja ili jetkanja, također i nečistoće, mogu uzrokovati neujednačenu raspodjelu struje po površini te time uzrokovati otapanje oksida i lokalno zadebljanje kao što je prikazano na slici 9 [27].



Slika 9. Otapanje oksida i lokalno zadebljanje uslijed prolaska struje [27]

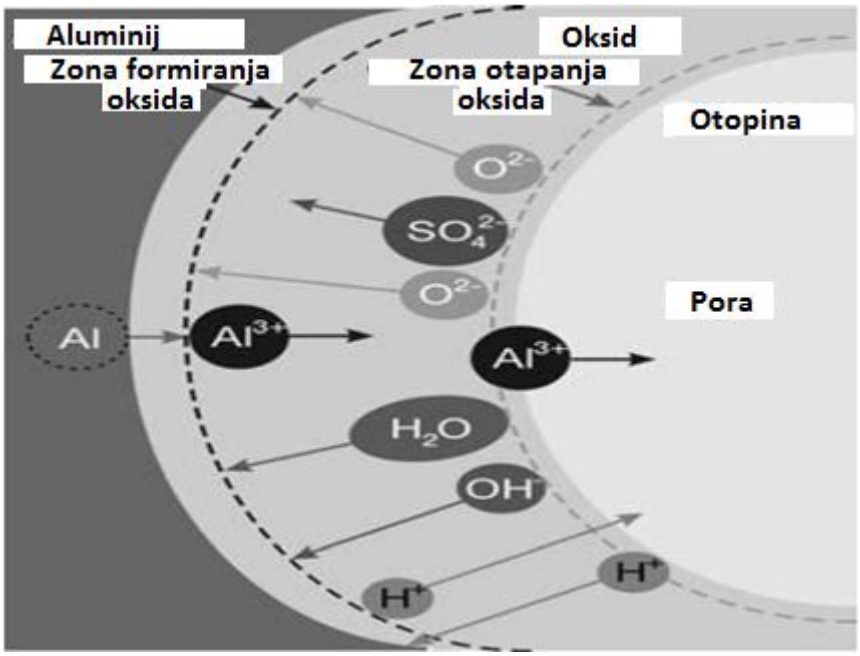
5.3.2. Temperaturno potpomognuti model otapanja

Dobro je poznato da je stvaranje oksida egzotermna reakcija koja uzrokuje lokalno podizanje temperature, a kada temperatura raste povećava se i tendencija otapanja oksida, te koncentracija električnog polja na dnu pora, kao što je prikazano na slici 10.



Slika 10. Ionska formacija na granici elektrolit/oksid [27]

Otpuštanje oksida je potpomognuto primijenjenim električnim poljem, zbog kojeg se polarizacija događa u oksidu na granici aluminij/oksid, to slabi vezu i omogućava puknuća usred kemijskog učinka elektrolita zajedno s efektom Joule-ove topline se stoga ovaj slučaj zove temperaturno potpomognuto otapanje oksida s ubrzanim strujnim poljima. Rast pora nastaje migracijom iona. Postoje dvije vrste migracija iona, migracija unutarnjih iona i migracija vanjskih iona. Migracija unutarnjih iona odvija se s ionima koji nose kisik poput O^{2-} i OH^{-} koji dolaze iz elektrolita te se kreću prema granici oksid/metal, dok migracija vanjskih iona se odvija kretanjem aluminijevih pozitivnih iona prema van, tj. prema granici oksid/elektrolit. Anioni dolaze iz elektrolita na različite načine kao što je prikazano na slici 11. Doprinos iona rastu poroznog aluminijevog oksida u velikoj mjeri ovisi o relativnom transportnom broju između kationa i aniona, tj. Al^{+3} i O^{2-}/OH^{-} iona, koji su oko 0,4 i 0,6. Postotak Al^{+3} i O^{2-} iona koji sudjeluju u formiranju oksida je oko 70 %, dok se ostatak istih otopi u elektrolitu [27,31].



Slika 11. ionsko kretanje i mehanizam otapanja oksida u sumpornoj kiselini [31]

5.3.3. Model mehaničkog usmjeravanja energije

Ranije spomenuti model ovisi o kretanju kationa i aniona, te se formiranje oksida odvija se na dodirnoj granici elektrolit/oksid i oksid/metal. Gotovo 60 % formiranog oksida odvija se na dodirnoj granici metal/oksid gdje se (O^{2-}/OH^{-}) ioni spajaju s aluminijem i tvore

aluminijev oksid, dok se otapanje oksidnog sloja odvija na granici elektrolit/oksid. Kao rezultat ove migracije iona, čini se da model ima mehaničke energetske dijelove jer je kretanje neophodno u procesu [27].

5.3.4. Model direktnog izbacivanja Al^{3+}

Istraživanja izotopa kisika (O^{18}) pokazuju da se stvaranje pora ne odvija jednostavnim procesom otapanja oksida te sugerira da se formacija pora sastoji od nekog oblika razgrađenog oksida s direktnim izlučivanjem Al^{+3} u otopinu te stvaranja oksida na metal/oksid granici kroz transport kisika. Ova cjelokupna reakcija naziva se direktno izbacivanje Al^{+3}. Treba napomenuti da model direktnog izbacivanja Al^{+3} iona nije izravno povezan s formiranjem pora, iako se smatra kao nužan uvjet za stvaranje poroznog oksida. Drugim riječima bilo koja inicijacija pora bi se „zaliječila“ bez mehanizma direktnog izbacivanja Al^{+3} kationa, zbog preferencijalnog stvaranja Al_2O_3 na granici oksid/elektrolit zbog visokog E-polja na početnoj bazi pora [27].

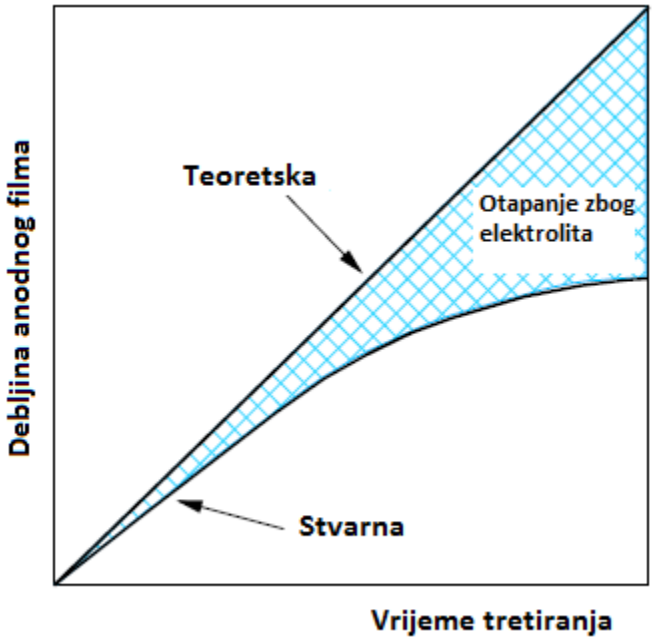
5.3.5. Model plastičnog protoka potpomognut strujnim poljem

Ovaj model je pokazao da protok oksidnih materijala ima glavnu ulogu u formiranju pora, suprotno očekivanjima modela otapanja za razvoj pora. Pretpostavljeno je da protok oksida proizlazi iz plastičnog protoka oksidnih materijala potpomognutog strujnim poljima, od baze pora do granice ćelije, i stvaranja pritiska uslijed elektrostrikcije i oksidacije aluminija. Ovakav mehanizam stvaranja pora koji se temelji na protoku dodatno podržava teorijska studija. Neočekivana distribucija Nd i Hf inhibitora rezultirala je bržom migracijom atoma inhibitora u usporedbi s Al^{+3} ionima, ali treba napomenuti da to istraživanje ne može dati dovoljno dokaza za dokazivanje mehanizma protoka oksida ili za opovrgavanje otapanja pomognutog strujnim poljem kao mehanizmom za stvaranje pora [17].

6. UTJECAJI PARAMETARA NA ALUMINIJEV OKSID

6.1. Promjene u debljini filma tokom anodiziranja

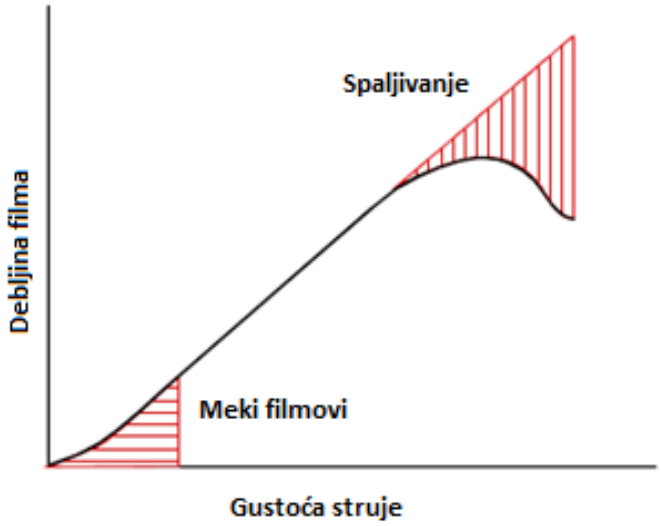
Debljina anodnog filma raste s vremenom obrade. Međutim brzina povećanja debljine ovisi o nekoliko čimbenika kao što su: vrsta elektrolita, gustoća struje, vrijeme obrade, itd.. Na početku anodiziranja dolazi do brzog i konstantnog povećanja debljine filma, nakon čega tijekom znatnog vremenskog razdoblja dolazi do malog ali rastućeg smanjenja stope rasta debljine, konačno do faze gdje debljina ostaje približno konstantna unatoč kontinuiranoj primjeni struje. Tijekom anodizacije dolazi do kontinuiranog rasta debljine anodnog filma i otapanja uzrokovanog kemijskim napadom. Stvarna debljina je teoretska debljina minus debljina otopljenog oksida kao što je prikazano na slici 12. Teoretska je vrijednost proporcionalna vremenu obrade, kada se anodizacija provodi pri konstantnoj gustoći struje i ovisi o Faradayjevu zakonu, koji navodi da je formirani oksid proporcionalan električnom punjenju (amper-sekundi) koji prolazi kroz anodu [32].



Slika 12. Promjene u debljini filma tijekom anodizacije [32]

6.2. Utjecaj gustoće struje

Raspon gustoće struje u standardnoj anodizaciji varira od 1-2 A/dm^2, a za određenu primjenu čak i do 3 A/dm^2. Gustoće struje ispod ovog raspona proizvode meke, porozne i tanke filmove. Kako se gustoća struje povećava film se brže formira s relativno manjim otapanjem uslijed djelovanja elektrolita, zbog čega je film teži i manje porozan. Pri vrlo visokim gustoćama struje postoji tendencija "spaljivanja". Pa dolazi do pretjeranog strujanja struje na lokalnim područjima te uzrokuje pregrijavanje. Kada su refleksija i jasnoća odraza površine važni, obično se koriste posebni uvjeti i niske gustoće struje u rasponu od 1 A/dm^2. Slika 13 prikazuje utjecaj gustoće struje na debljinu anodnog filma [32].

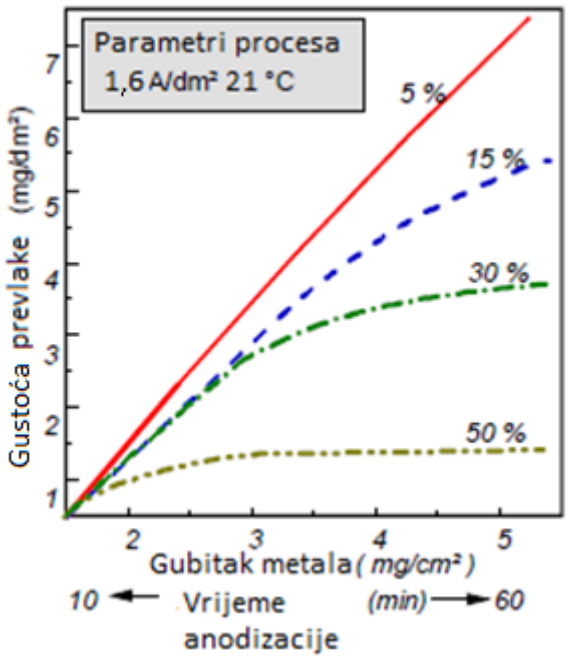


Slika 13. Utjecaj gustoće struje na debljinu anodnog filma [32]

6.3. Utjecaj koncentracije elektrolita

Učinak povećane koncentracije na svojstva prevlake sličan je porastu temperature, iako je učinak temperature važniji od koncentracije. Povećanje koncentracije ograničava maksimalnu debljinu sloja zbog većeg djelovanja otapanja koncentrirane otopine. Koncentracija elektrolita tokom anodizacije jedan je od najvažnijih parametara koji utječu na konačne karakteristike porozne membrane. Kako se povećava koncentracija tokom anodizacije, tako otopina postaje sve kiselija, a kemijska reakcija otopine postaje snažnija, što nadalje jača djelovanje elektrolita na film te rezultira povećanjem promjera pora. Pored

toga povećana koncentracija elektrolita smanjuje prag potencijala potrebnog za otapanje oksida i formiranje oksida pri dnu pora. Također, posljedica povećanja koncentracije elektrolita je smanjenje udaljenosti među porama. Na slici 14 prikazan je utjecaj koncentracije kiseline na gustoću oksidnog sloja [27,32].

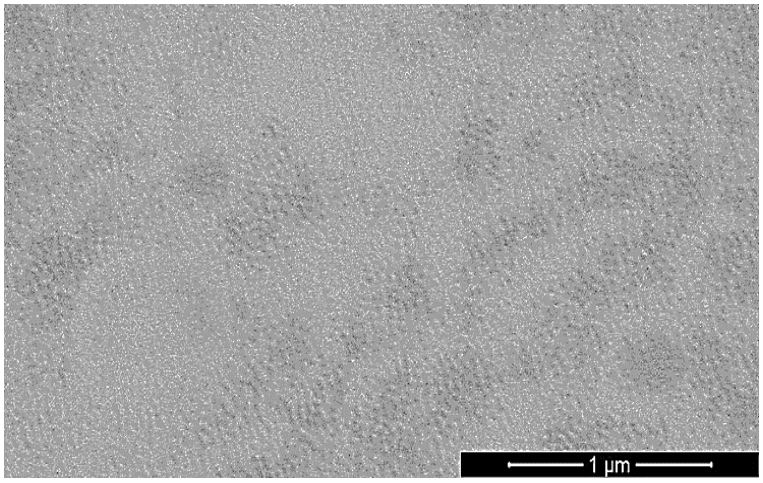


Slika 14. Utjecaj koncentracije kiseline na gustoću prevlake nastale anodiziranjem [32]

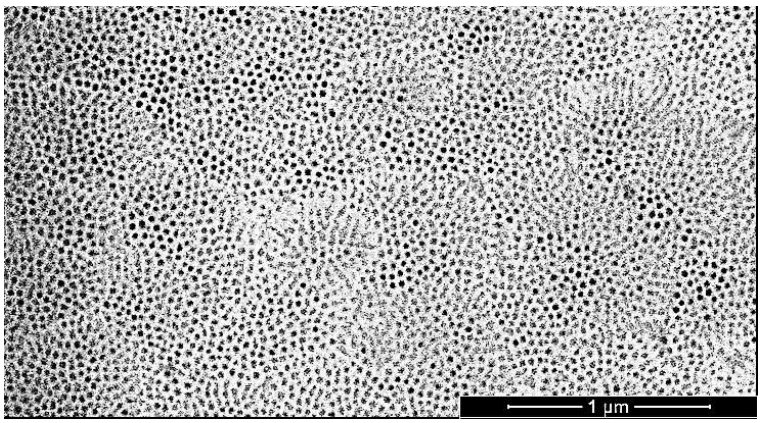
6.4. Anodizacijski napon

Prema mnogim autorima, anodizacijski napon ključni je parametar koji utječe na sve karakteristike porozne membrane, kao što je promjer, udaljenost između pora te promjer ćelije. Udaljenost između pora i promjer ćelije su linearno proporcionalni anodizacijskom naponu. Prema procesu anodizacije provedenom na temperaturi okoline sa naponskim rasponom od 20 V do 80 V, dobiveno je da svaki porast napona značajno povećava gustoću struje, kao i veličinu nano pora(od 40 nm do 300 nm). Podaci istraživanja su pokazali da se promjer pora povećava s potencijalom, temperaturom i vremenom anodizacije, dok je udaljenost između pora ovisi samo o potencijalu. Na gustoću pora utječe samo potencijal. Primjer je dobiven istraživanjem Ragab-a M.A. koji je proučio učinak anodizacijskog napona na promjer pora i udaljenost između pora. Anodizirao je aluminijski lim u 0,6 M sumpornoj kiselini, a kao rezultat je dobio promjere pora od 29, 33, 43 nm za napone anodiziranja od 15, 20, 25 V, što je prikazano tablicom 9 [27].

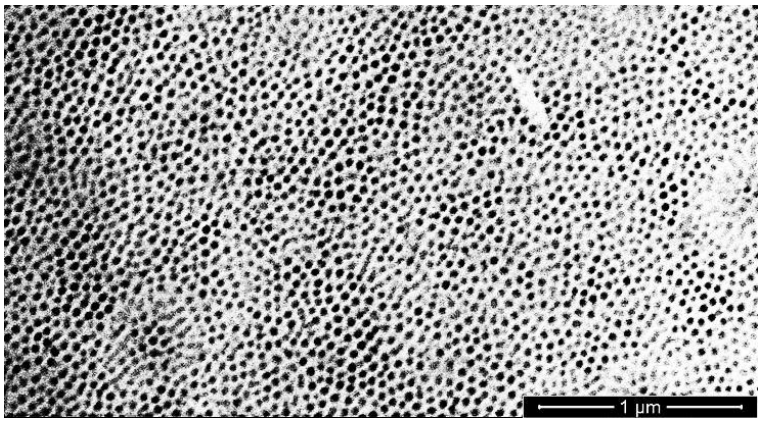
Tablica 9. Promjeri pora dobiveni različitim parametrima anodizacije [33]



a) d_p = 29 nm, d_{int} = 44 nm



b) d_p = 33 nm, d_{int} = 53 nm



c) d_p = 43 nm, d_{int} = 64 nm

6.5. Varijacija tipa elektrolita

Tip otopine za anodizaciju glavni je parametar koji određuje raspon promjera i razmak između pora te radni napon koji se mora koristiti za postizanje porozne aluminijske membrane. Utjecaj i odnos između najčešće primjenjivanih elektrolita za anodizaciju dan je u tablici 10 [27].

Tablica 10. Utjecaj i odnos elektrolita za anodiziranje aluminija [27]

Elektrolit	Napon [V]	Promjer pora [nm]	Udaljenost između pora [nm]
Fosforna kiselina	100-195	30-80	15-25
Oksalna kiselina	120-250	40-100	15-25
Sumporna kiselina	250-500	60-70	60-70

6.6. Brzina miješanja elektrolita

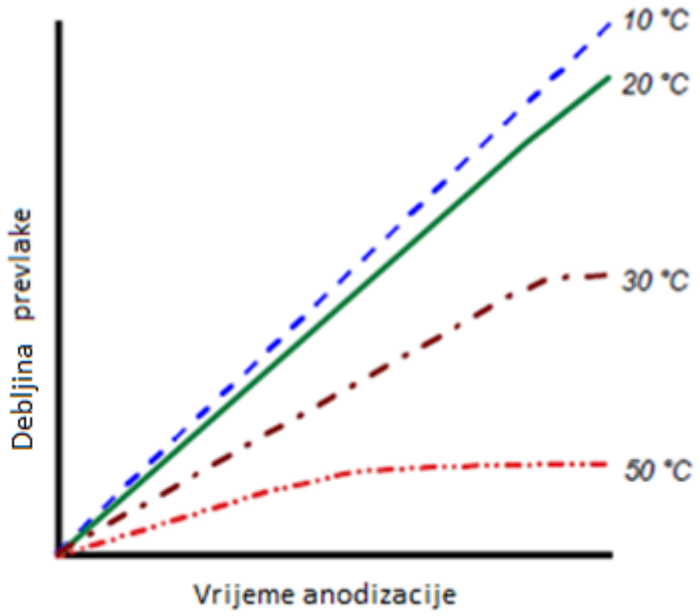
Tijekom procesa anodizacije na katodi se razvija plinoviti vodik, dok se kisik oksidira na anodi. Ovisno o udaljenosti od elektrode smanjuje se koncentracija vodikovih iona (katolita) oko katode te koncentracija kisika i hidroksidnih iona oko anode (anolita), formirajući gradijent koncentracije oko dvije elektrode. Kada se smanjuje koncentracija tih iona smanjuje se i ukupni broj nosača naboja oko elektroda, rezultirajući povećanjem jakosti struje. Kako bi se to izbjeglo, a postigla homogenizacija elektrolita u svim područjima, elektrolit moramo miješati (npr. magnetska miješalica). Kako se povećava brzina miješanja elektrolita homogenizacija elektrolita postaje bolja [27].

6.7. pH elektrolita

Utjecaj pH elektrolita analogan je koncentraciji elektrolita, tj. smanjenjem koncentracije kiseline pH vrijednost se povećava. Učinak povišenja pH elektrolita dovodi do smanjenja gustoće struje otapanja jer uzrokuje smanjenje električnog polja (V/nm), čime se smanjuje agresivnosti elektrolita, što rezultira povećanjem debljine barijernog sloja. Povećanje pH elektrolita uzrokuje smanjenje anionskih uključaka pripojenih oksidnom sloju i blagi pad poroznosti [27].

6.8. Utjecaj temperature elektrolita

Temperatura elektrolita anodizacije jedan je od najvažnijih parametara koji utječu na konačne karakteristike poroznih membrana. Povećanje temperature elektrolita je proporcionalno povećanju brzine otapanja anodnog filma, što rezultira tanjim, poroznim i mekšim filmovima. Niske temperature se koriste za proizvodnju čvrstih slojeva, uobičajeno u kombinaciji s visokom gustoćom struje i velikom brzinom miješanja. Kod anodiziranja u dekorativne i zaštitne svrhe, temperature se kreću od 15-25 °C. Ako se povećava temperatura, maksimalna debljina se smanjuje uslijed veće stope otapanja elektrolita. Slika 15 prikazuje utjecaj temperature elektrolita na debljinu prevlake.



Slika 15. Utjecaj temperature elektrolita na debljinu prevlake [32]

Tijekom anodizacije aluminij se pretvara u aluminijev oksid, pritom oslobađajući znatnu količinu topline koja povećava lokalnu temperaturu na unutarnjem sloju oksida. Kako se temperatura elektrolita povećava, reakcija se prebacuje prema smjeru unazad odnosno prema otapanju Al_2O_3 (Le Chatelierovom princip), dakle povećanje temperature elektrolita povećava otapanje aluminijevog oksida odnosno povećava promjer pora. Proveden je učinak elektrolitske temperature na karakteristike različitih poroznih membrana te je ustanovljeno da u slučaju konstantnog potencijala kod oksalne kiseline razmak između pora ostaje

nepromijenjen, a povećava se u slučaju sumporne i fosforne kiseline. Uobičajeni porast razmaka između pora je za 8-10 % za povišenje temperature od -8 °C ili 1 °C do 10 °C [27,32].

6.8.1. Utjecaj temperature i vrste elektrolita na debljinu aluminijevog oksida

Utjecaj temperature elektrolita na debljinu aluminijevog oksida objašnjen je pomoću istraživanja kojemu je primarni cilj prikazati ovisnost temperature elektrolita i debljine aluminijevog oksida, dok je sekundarni cilj prikazati utjecaj tipa elektrolita s promjenom temperature na debljinu aluminijevog oksida. Korišteni elektrolit je mješavina triju kiselina. Uobičajene vrijednosti parametara i koncentracije različitih kemijskih komponenta elektrolita tokom anodiziranja dan je u tablici 11.

Tablica 11. Uobičajene vrijednosti koncentracije elektrolita i parametara tokom anodiziranja [34]

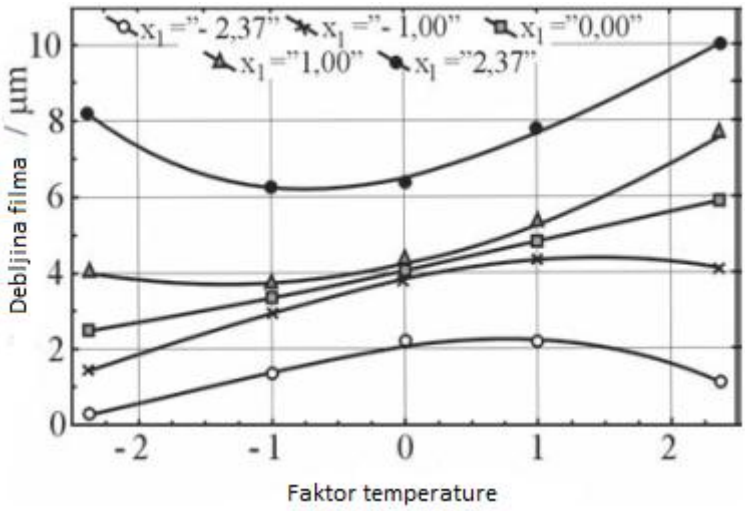
Kemijska komponenta elektrolita	Koncentracija kemijske komponente
H_2SO_4 [g/l]	200 g/l
H_3BO_3 [g/l]	20 g/l
$C_2H_2O_4$ [g/l]	50 g/l
Parametri anodizacije	
Oznaka	Vrijednost
T [°C]	22
U [V]	10
T [min]	30

Tablica 12 prikazuje promjenu uobičajenih koncentracija kroz pet različitih faktora. Usporedba tablica 11 i 12 kazuje da su koncentracije korištene tokom ispitivanja (tablica 12) 10 do 50 % manje od uobičajenih koncentracija.

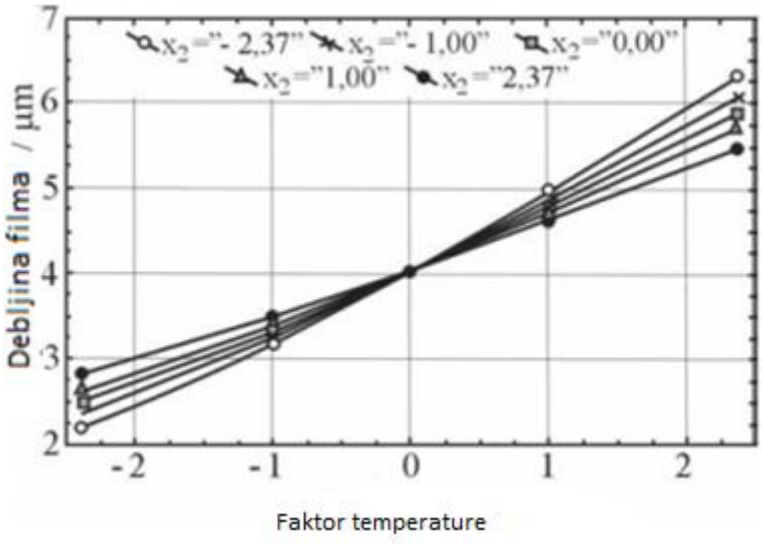
Tablica 12. Promijenjene uobičajene vrijednosti korištene tokom anodiziranja [34]

Indeks	Kemijska komponenta	Promijenjene koncentracije kemijskih komponenta i parametara po faktorima				
		-2,37	-1	0	+1	+2,37
x_1	H_2SO_4 [g/l]	12,57	40,00	55,00	70,00	97,43
x_2	H_3BO_3 [g/l]	3,76	6,50	8,00	9,50	12,24
x_3	$C_2H_2O_4$ [g/l]	4,51	10,00	13,00	16,00	21,49
Parametri anodizacije						
Oznaka		Vrijednost				
T [°C]		-5,46	11,00	20,00	29,00	45,46
U [V]		8				
t [min]		30				

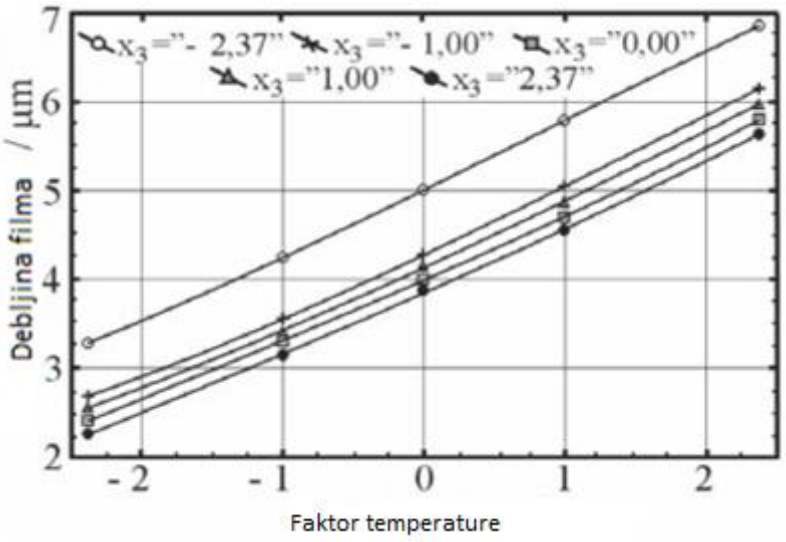
Slike 16 do 18 prikazuju odnos između temperature elektrolita i završne debljine aluminijevog oksida pri različitim koncentracijama komponenti elektrolita. Slika 16 prikazuje odnos temperature elektrolita i koncentraciju sumporne kiseline na debljinu sloja oksida. Slika 17 prikazuje odnos temperature elektrolita i koncentraciju oksalne kiseline na debljinu sloja oksida. Slika 18 prikazuje odnos temperature elektrolita i koncentraciju borne kiseline na debljinu sloja oksida. Za vrijeme mijenjanja koncentracije jedne kiseline ostale su postavljene na faktor 0.



Slika 16. Utjecaj temperature elektrolita i koncentracije sumporne kiseline na debljinu oksidnog sloja [34]



Slika 17. Utjecaj temperature elektrolita i koncentracije oksalne kiseline na debljinu oksidnog sloja [34]



Slika 18. Utjecaj temperature elektrolita i koncentracije borne kiseline na debljinu oksidnog sloja [34]

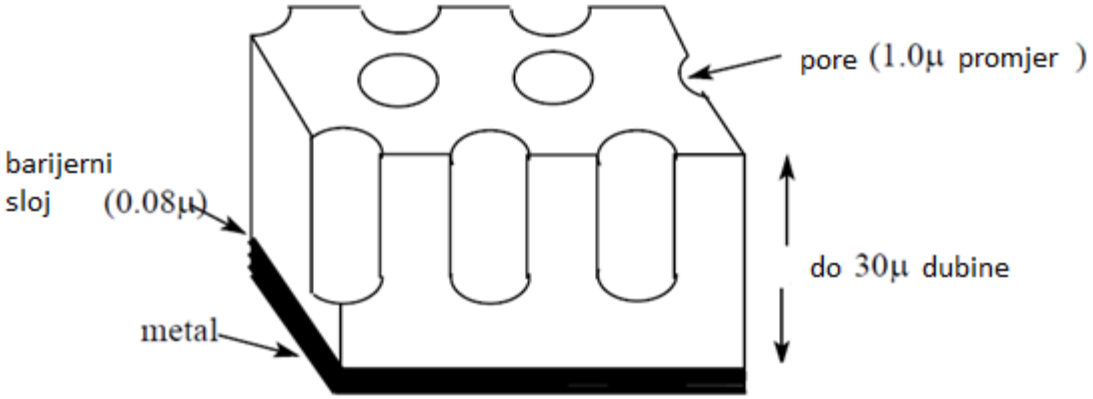
Usporedba grafova na slikama 16 do 18 pokazuje pozitivan učinak temperature elektrolita na rezultirajuću debljinu sloja aluminija. Povećanjem temperature elektrolita povećava se i debljina sloja aluminijevog oksida. Temperatura elektrolita značajno utječe na vodljivost elektrolita, kao i brzinu kemijskih reakcija koje se javljaju na anodi i katodi. S povećanjem vodljivosti elektrolita također pada količina energije potrebna za razdvajanje molekula koje sadrže kisik. S konstantnom količinom energije koja se opskrbljuje sustavu, neizbježno raste

broj slobodnih atoma kisika u elektrolitu. Ti slobodni atomi kisika sudjeluju u kemijskoj reakciji na površini anode, gdje su dobiveni produkti molekule aluminijevog oksida. Ove molekule aluminijevog oksida prvenstveno čine sloj oksida i sekundarno se otapaju zbog agresivnih učinaka elektrolita. Agresivnost elektrolita usko je povezana ne samo s njegovim kemijskim sastavom već i sa svojom temperaturom. Slika 16 prikazuje kako se agresivnost elektrolita mijenja u odnosu na koncentraciju sumporne kiseline. U slučaju da je koncentracija sumporne kiseline na faktoru -2,37 ili -1, dolazi do rasta konačne debljine aluminijevog oksida u odnosu na povećanje temperature elektrolita. Debljina sloja raste do točke u kojoj vrijednost faktora elektrolita postiže vrijednost 1. Od ove točke brzina pri kojoj se sloj aluminijevog oksida otapa zbog učinka elektrolita veća je od brzine kojom raste sloj oksida. Zbog toga dolazi do postupnog smanjenja konačne debljine sloja oksida. S druge strane, ako je koncentracija sumporne kiseline na faktorskoj vrijednosti 1 ili 2,37, na početku možemo vidjeti pad konačne debljine sloja aluminija, sve dok temperatura elektrolita ne dosegne vrijednost faktora 1. U ovoj točki brzina kojom se sloj oksida otapa pada, dok brzina kojom se oksidni slojevi formiraju raste što rezultira značajnim rastom konačne debljine aluminijevog oksida. U slučaju oksalne kiseline u elektrolitu (slika 17), učinak koncentracije kiseline nije tako značajan kao kod sumporne kiseline (slika 16). U slučaju oksalne kiseline postoji vidljiva razlika u ovisnosti brzine pri kojoj nastaje oksidni sloj i temperature elektrolita. Ako koncentracija oksalne kiseline u elektrolitu dosegne niže vrijednosti (- 2,37 i -1), brzina kojom se formira oksidni sloj se smanjuje u odnosu na povećanje temperature elektrolita. Zato je sloj oksida deblji pri višim temperaturama. Kod većih koncentracija oksalne kiseline u elektrolitu (1 i 2,37) debljina sloja raste brže pri višim temperaturama elektrolita. Zato je konačni oksidni sloj deblji pri nižim temperaturama elektrolita. U slučaju borne kiseline u elektrolitu (slika 18), možemo uočiti potpuno negativan učinak koncentracije borne kiseline u čitavom istraživanom rasponu temperature. Zato, ukoliko je zahtijevana najveća moguća debljina aluminijevog oksida, potrebno je zadržati koncentraciju borne kiseline na minimalnim mogućim vrijednostima [34].

7. PROCES ANODIZACIJE ALUMINIJA

Aluminij lako reagira s kisikom kako bi proizveo aluminijev oksid. Jednom formiran oksid ostaje čvrsto vezan za površinu formirajući neprobojni sloj. Film je vrlo tanak (0.01 μm), te unatoč svojoj postojanosti može se ukloniti abrazijom i kemijskom korozijom. U takvim slučajevima aluminij je podložan trošenju i pitingu. Anodiziranje proizvodi mnogo deblje prevlake (12-25 μm) koje, ako su pravilno zatvorene, znatno produljuju životni vijek površine. Novija istraživanja pokazala su da piting površine može biti smanjen do 90 % s prevlakom od 12 μm i do 93 % s prevlakom od 25 μm. U početnim fazama (tj. prvih 60 s) anodiziranja formirani oksidni sloj je gust i ravnomjeran. On pruža najveću otpornost trošenju i koroziji i naziva se barijerni sloj. Rast ovog sloja prestaje kada visoka električna otpornost oksida smanjuje potencijal primijenjenog napona u elektrolitskoj ćeliji. Dubina prevlake u ovoj fazi je oko 0,08 μm.

Kod niskih primijenjenih napona formira se samo barijerni sloj. Međutim, postupna proizvodnja Al^{3+} iona ima tendenciju da povećava kako glatkoću površine metala tako i sjajni efekt. Predmeti kao što su oplate automobilskih kotača i odbojnici općenito se tretiraju na ovaj način. Kod viših napona rast sloja nastavlja se preko barijernog sloja. Za razliku od početnog barijernog sloja, ovaj sekundarni sloj premda načelno isti ima strukturu otvorenih pora koje nastaje kao posljedica procesa anodiziranja i kiselih otopina. Fotomikrografi elektrona otkrivaju strukturu tih anodiziranih površina kao što je prikazano na slici 19 [35].



Slika 19. Struktura anodizirane površine aluminija [35]

U većini elektrolitičkih postrojenja proizvodi su anodizirani potencijalom od 15 do 20 V, a gustoćom struje od oko 1,6 A/dm^2. Elektrolit je 3,5 mol/l sumporna kiselina održavana na određenim temperaturama. Pri višim koncentracijama elektrolita i temperatura, i pri nižim naponima i gustoćama struje, proces kiselinskog otapanja javlja se ranije stvarajući tanke, otvorene prevlake oksida. Obrnuto, tvrde guste prevlake proizvode se pri niskim temperaturama i visokim gustoćama struje. Uvjeti u svakom postrojenju određeni su vrstom zahtjeva.

7.1. Vrste procesa anodizacije

7.1.1. Blaga anodizacija

Nastajanje samo-reguliranih Al_2O_3 pora, pod konvencionalnim takozvanim "blagim anodizacijskim" uvjetima. Zahtijeva nekoliko dana procesnog vremena, a samo-regulacijski fenomen pojavljuje se samo u uskim procesnim dijelovima poznatim kao "samo-regulativni režimi sa specifičnim vrijednostima udaljenosti pora (d_{int}), kao što je 25 V u 0,3 M H_2SO_4 pri 0 °C sa d_{int} = 63 nm. Zbog sporih brzina rasta oksida (npr. 2-6 μm/h), blagi anodizacijski procesi temeljeni na Masadaovom pristupu nisu korišteni u industrijskim procesima do nedavno. Za praktične primjene vrlo je poželjna jednostavna i brza izrada aluminijevog oksida sa širokim rasponom veličina pora i udaljenosti između pora [27].

7.1.2. Tvrda anodizacija

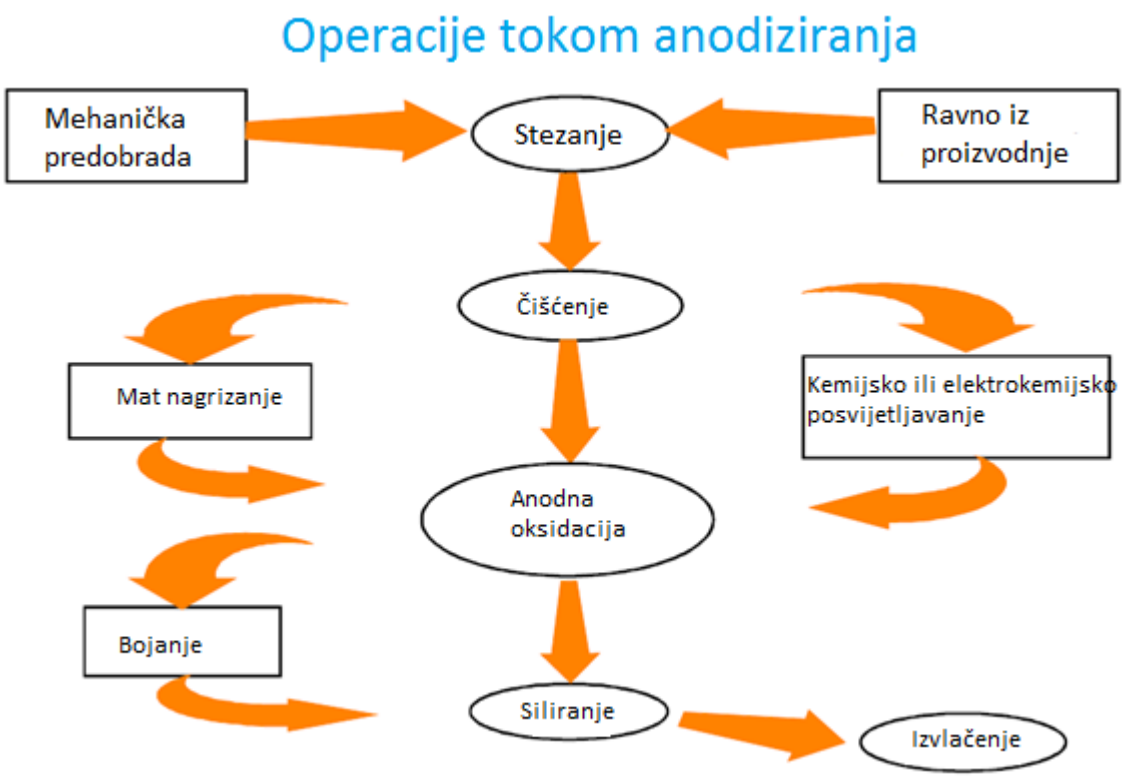
Tvrda anodizacija se provodi u uvjetima sličnim uvjetima blage anodizacije samo na niskoj temperaturi, ali pri većim naponom ili većom gustoćom struje što rezultira većom stopom

rasta poroznog oksida (50-100 µm/h). Zbog viših napona kod tvrdog anodiziranja vrlo se brzo stvara toplina na sloju oksidne barijere koju je teško dovoljno brzo odvoditi te to uzrokuje makroskopske opekotine i pukotine vidljive golim okom, te poremećaj u raspoređivanja pora.

Da bi se riješili ovi problemi prvo se nekoliko minuta provodi anodizacija blagim anodiziranjem kako bi se stvorio zaštitni sloj oksida, a zatim se postupno povećava napon na vrijednosti koje su zahtijevane kod tvrdog anodiziranja, te kao rezultat se postiže uklanjanje makroskopskih opekotina ili pukotina. Međutim pod tvrdom anodizacijom s H_2SO_4 elektrolitom, otkriveno je da se makroskopski nabori prostiru na čitavoj površini uzorka aluminija što ukazuje na mogućnost plastičnih deformacija u poroznom aluminijevom oksidu. Dakle, brzina i mehanički stabilna izrada anodnog poroznog aluminija sa samo-reguliranim rasporedom pora je još uvijek izazov [27].

7.2. Operacije procesa anodiziranja

Slika 20 prikazuje operacije i njihov redoslijed pri anodiziranju aluminija.



Slika 20. Operacije pri anodiziranju aluminija [32]

7.2.1. Stezanje

Prvi korak u postupku anodizacije je stezanje. Stezanje je operacija koja pruža fiksiranje i električni kontakt sa komponentama koje se trebaju anodizirati, odnosno osigurava spajanje aluminija na anodu [36].

7.2.2. Čišćenje

Ispravno i adekvatno čišćenje aluminijskog objekta prije anodiziranja je neophodno ako završni izgled treba biti jedinstven i atraktivan. Kada aluminij stigne iz proizvodnje nakon valjanja lijevanja ili ekstrudiranja može biti onečišćen na neki od sljedećih načina:

- karbonske naslage s površine otkivaka i kalupa
- tragovi maziva na bazi ulja
- tragovi spojeva za poliranje ili brusne mrlje
- oksidni filmovi nastali toplinskom obradom.

Čišćenje ovih nečistoća s površine mogu uvelike otežati pripremu površine, osobito ako zahtjevi rada ne dopuštaju jetkanje površine. Većina otopina za čišćenje koja se koristi, temelji se na deterdžentima. Osim deterdženta, može se upotrijebiti sredstvo za vlaženje te kompleksne smjese. Najčešće korištena kompleksna smjesa je natrijev polifosfat, komponenta mnogih formulacija sapuna koja sprječava ione kao što je Fe^{3+} da prione na površinu. Ako jetkanje nije problem može se dodati natrijev hidroksid ili natrij karbonat (Na_2CO_3/ $NaHCO_3$) čime se poveća učinkovitost otopine [35].

7.2.3. Obrade nakon čišćenja

Nakon što je materijal čist, postoje tri mogućnosti tretiranja:

- izravno anodiziranje
- mat nagrizanje
- kemijsko ili elektrokemijsko posvjetljivanje.

Izravno anodiziranje se provodi kada je mehanička predobrada dovoljna, ili zahtjev za kvalitetom vrlo niski. Mat nagrizanje se obično provodi u alkalnim kupeljima baziranim na natrijevu hidroksidu. Ova operacija uklanja površinski dio materijala te proizvodi mat i lagano difuzijsku završnu obradu.

Ako je zahtjev za sjajnom ili zrcalnom površinom, aluminijske dijelove treba tretirati u otopini s strujom (elektro-posvjetljavanje) ili bez struje (kemijsko-posvjetljavanje). Ovaj postupak uklanjanja stvara vrlo ravnu površinu s visokim sjajem i jasnoćom odraza [32,35].

7.2.4. Nagrizanje

Nagrizanje se najčešće postiže upotrebom tople, 10 %-tne (2,5 mol/l) otopine natrij hidroksida. To daje površini metala svjetlo sivi satenasti izgled. Velika većina uzoraka je tako obrađena. Brzina nagrizanja ovisi o koncentraciji otopine natrijevog hidroksida, temperaturi i koncentraciji aluminijskih iona koji se otpuštaju u otopini. Kada su prisutne visoke koncentracije aluminijskih iona, otopina gubi svoju učinkovitost. Prisutnost drugih iona, od kojih neki mogu biti sastavni dio legure, također mogu utjecati na proces, uzrokujući pojavu nečistoća na površini uzorka. Problem ionske kontaminacije prevladava se korištenjem otopina koje potiskuju djelovanje Al^{3+} i drugih metalnih iona koji se oslobađaju. Točan sastav tih otopina je u vlasništvu tvrtki koje ih proizvode, ali općenito sadrže sredstva za odvajanje koja slažu metalne ione. Takve otopine nemaju beskonačnu sposobnost te se moraju zamijeniti sa čistom otopinom i kupelj se mora održavati u određenim uvjetima. Sredstva za pjenjenje također su sastavni dio otopina za nagrizanje, njihova uloga je smanjivanje magle/pare koje su rezultat snažnih reakcija koje se javljaju. Važno je napomenuti da se izgled krajnjeg rezultata određuje u ovoj fazi. Uzorak koji je slabo nagrižen imati će ogrebotine ili mrlje, bez obzira koliko je dobro anodiziran ili obojan [35].

7.2.5. Bojanje

Nakon anodizacije, uzorak se može obojiti ili izravno silirati ako je zahtjev za završnom površinom prirodno anodiziranje. Uzorak može biti obojan prema različitim postupcima (uranjanje, integralno, elektrolitičko bojanje itd.). Bojanje uključuje apsorpciju iste u pore oksidnog sloja koja ostaje trajno nakon dovršetka postupka siliranja. Boje koje se mogu vezati na oksid ili metalne ione u anodiziranom sloju imaju bolja svojstva od onih koje to ne čine. Elektrolitičko bojanje je najvažnija metoda bojanja anodiziranog aluminija danas. Elektrolitičko bojanje je lako izvedivo i daje atraktivan završni sloj boje velike toplinske čvrstoće. Uzorak je umočen u spremnik koji sadrži obojane ione drugih metala. Iako sastavi otopina predstavljaju zaštićeni patent, tipični primjeri otopina dani su u tablici 13.

Tablica 13. Tipični parametri za bojanje anodiziranog aluminija (na sobnoj temperaturi) [35]

Sastav	Masena koncentracija [g/L]	Napon [V] (AC)	Vrijeme [min]	Nijansa
$CoSO_4$ H_3BO_3 $(NH_4)_2SO_4$	20 25 15	15	10	Brončano- crna
$NiSO_4$ H_3BO_3 Ostalo	30 – 170 25 – 40	15 – 30	30	Brončana
$SnSO_4$ H_2SO_4 Ostalo	5 – 20 5 - 50	15 – 30	2- 10	Brončana

Pod utjecajem izmjenične struje, sredstva za bojenje brzo se talože na samoj podlozi pora. Za razliku od procesa apsorpcije boje, elektrolitično se bojanje lako kontrolira i daje uniformnost boje. Uspjeh ove tehnike vidljiv je po rasprostranjenom korištenju brončano obojanog aluminija u stolariji i kućnim priborima. Oko 66 % svog brončano obojenog aluminija obojano je ovom tehnikom. U manjoj mjeri koriste se obojene anorganske smjese. Amonijev željezni oksalat je spoj koji se vrlo često koristi za dobivanje zlatne boje na metalu. Ostale boje mogu se prirediti tretiranjem apsorbiranog feratnog amonijevog oksalata s drugim spojevima, npr. otopina kalij-ferocijanida reagira s ferokoksalatnim spojem kako bi nastala plava boja. Upotrebljavana tehnika je da se prvo uzorak uroni u otopinu amonijevog ferooksalata, nakon čega slijedi uranjanje u otopinu kalij-ferocijanida. Ova tehnika dvostrukog uranjanja može se upotrijebiti s drugim spojevima za proizvodnju različitih boja: na primjer bakreni sulfat praćen uranjanjem u amonijev sulfid daje zelenu boju, a olovni nitrat praćen uranjanjem u kalijev kromat daje žutu [35].

7.2.6. Siliranje

Nakon anodizacije ili bojenja, uzorak se silira kako bi se "zatvorile" pore. Ova je operacija neophodna za zadržavanje početnog izgleda anodiziranog materijala tijekom eksploatacije. Siliranje je proces u kojem se pore na površini sloja oksida zatvaraju. To se postiže uranjanjem anodiziranog aluminija u kipuću vodu kroz određeni period. Za to vrijeme voda reagira s aluminijskim oksidom kako bi se proizveo mineral Boehmite $Al_2O_3.H_2O$ ili 2AlO.OH, a reakcija se odvija prema jednadžbi 11 :

$$Al_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2AlO.OH \qquad (13)$$

Boehmite je tvrdi, proziran materijal s većim volumenom od aluminijevog oksida. Kako se formira tako zatvara otvore pora. Trajnost anodizirane površine, posebice u pogledu kemijske korozije, u velikoj mjeri utjecana je učinkovitosti siliranja. Ako je trajanje siliranja prekratko, pore iako sužene, ostaju otvorene za produkte korozije čime bi oni bili u neposrednoj blizini aluminijske površine. Istraživanja su pokazala da anodizirani aluminij koji je siliran 15 minuta ili više, povećane otpornosti na piting nastao kemijskim uzročnicima kao što su H^+ i Cl^- [35].

7.2.7. Izvlačenje

Nakon siliranja, uzorci se izvlače iz stalka na kojemu su bili stegnuti kako bi se zaustavila anodizacija [36].

8. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

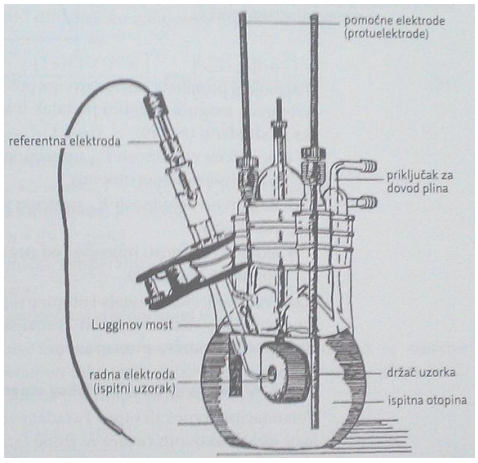
Elektrokemijska priroda procesa omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom i tehnike s izmjeničnom strujom [37,38].

8.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja s istosmjernom strujom

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije tehnikama s istosmjernom strujom upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja potenciostatička i galvanostatička polarizacija. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode:

- radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka tako da odgovara veličini držača radne elektrode
- referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima se uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, koja nije direktno uronjena u elektrolit nego se pomoću Lugginovog mosta približava radnoj elektrodi
- protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti.

Slika 21 prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.



Slika 21. Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [38]

8.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Prije početka polarizacijskog mjerenja sustav se treba stabilizirati. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati kao funkcija vremena. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor} [37,38].

8.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora

Polarizacijski otpor ili otpor faradeyevoj reakciji (R_p) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. Određuje se u odnosu prema potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) [37,38].

8.1.3. Određivanje brzine korozije Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi, temeljnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se zbivaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom. Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovu sjecištu određuje se vrijednosti gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala. Iz određene vrijednosti gustoće korozijske struje te poznate ekvivalentne mase materijala i gustoće materijala izračunava se brzina korozije [37,38].

8.1.4. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga u primjenjenoj korozivnoj sredini. Ovom metodom se mogu i uspoređivati i efekti zaštite metala od korozije, na primjer, inhibitorima. Eksperimentalno, metoda se izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode, a zatim se prekidajući eksperiment, potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja

anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pitinga E_{pit} (ukoliko do pojave pitinga dolazi), raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu [39].

8.2. Ispitivanje s izmjeničnom strujom

U elektrokemijskim tehnikama s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, što je slučaj pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji [37,38].

8.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal mala amplitude te širokog opsega frekvencija. Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije. Osnovna teorijska prednost EIS-a je da omogućuje korištenje električnog modela za predočivanje nekog elektrokemijskog sustava. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se zbiva elektrokemijska reakcija, analogna je električnu krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora, što znači da se teorija kruga izmjenične struje može iskoristiti za karakteriziranje elektrokemijskog sustava [37,38].

9. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada sastoji se od dva djela pripreme uzoraka. Na prvom djelu uzoraka provedena je elektrokemijska oksidacija aluminija, a eksperiment je proveden u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Uzorci su elektrokemijski oksidirani u elektrolitu 18 % sulfatne kiseline (H_2SO_4) s različitim udjelima cerija. Temperatura i gustoća struje tokom eksperimenta su bile konstantne. Trajanje eksperimenta je iznosilo 30 min i bilo je jednako u svim slučajevima. Drugi dio uzoraka je uronjen u vodenu otopinu s određenom koncentracijom cerija u trajanju od 4 sata. Nakon pripreme uzoraka uslijedilo je ispitivanje uzoraka. Cilj eksperimenta je utvrditi utjecaj cerija kao inhibitora na korozijsku postojanost oksidne prevlake aluminija.

9.1. Određivanje kemijskog sastava materijala

Ispitivanja su provedena na uzorcima aluminijske legure 2024-T3. Prije ispitivanja bilo je potrebno utvrditi točan kemijski sastav ispitivane legure kako bi se utvrdilo dali uzorci spadaju u tu skupinu legura. Provjera kemijskog sastava ispitnih uzoraka provedena je kvantitativnom kemijskom analizom nerazornom metodom rendgenske flourescentske spektrometrije (XRF) s pomoću uređaja XRF-Olympus, proizvođač: Innov-X systems, inc., USA, model: DS 2000-C, serijski broj: 50149. 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 [40]. Slika uređaja prikazana je na slici 22.



Slika 22. XRF-Olympus

U tablici 14 su prikazani rezultati dobiveni kemijskom analizom uzorka.

Tablica 14. Rezultati kemijskog sastava uzorka

Element	Maseni udio pojedinih elemenata [%]						
	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	Zr
Ispitivani uzorak	94,54	0,27	0,55	0,20	4,35	0,094	0,0024
2024	90,7-94,7	Max 0,5	0,3-0,9	Max 0,5	3,8-4,9	Max 0,25	Max 0,05

Provjerom dobivenih vrijednosti kemijskog sastava uzorka aluminija potvrđeno je da je aluminij legura 2024.

9.2. Priprema uzoraka

Ispitivani uzorci su dimenzija Φ16 mm i debljine 1,5 mm te imaju zadovoljavajući izgled, tako da nema potrebe za dodatnom mehaničkom obradom površine. Uzorci su zaštićeni folijom koja se je prije početka ispitivanja uklonila. Nakon uklanjanja folije ostali su tragovi ljepila koji su se uklonili ispiranjem uzoraka pod mlazom vode i laganim brisanjem površine krpicom namočenom acetonom nakon čega je opet slijedilo ispiranje u destiliranoj vodi. Slika 23 prikazuje izgled uzoraka prije skidanja zaštitne folije.



Slika 23. Uzorci prije skidanja zaštitne folije

Prije početka elektrokemijske anodizacije odnosno kemijske obrade površine uranjanjem potrebno je uzorke posložiti na odgovarajuće postolje kako bi se omogućio pravilan prolazak struje. Postolje je izvedeno pomoću aluminijskog (serija 2XXX) vijka M10 na kojemu su pomoću matice i podloška stegnuti uzorci. Na jednom vijku su bila pričvršćena 3 uzorka nad kojima je istovremeno provedena elektrokemijska oksidacija. Matica i podložak su također napravljeni od aluminija iz serije 2XXX. Kroz tijelo vijka su prethodno izbušene rupe te je provučena aluminijska žica s kojom je napravljen namot oko ostatka navoja kako bi prolazak struje bio što bolji. Drugi kraj aluminijske žice je namotan oko bakrene žice, kako bi se lakše spojio plus pol tokom elektrokemijske oksidacije. Slika 24 prikazuje uzorke stegnute na vijku M10 spremne za kemijsku obradu odnosno elektrokemijsku oksidaciju.



Slika 24. Uzorci stegnuti na vijku

Stegnute uzorke prije elektrokemijske oksidacije potrebno je kemijski obraditi. Kemijska obrada površine provedena je uranjanjem uzoraka u određene otopine. Sastav, trajanje i redoslijed uranjanja prikazan je u tablici 15.

Tablica 15. Parametri kemijske pripreme uzoraka

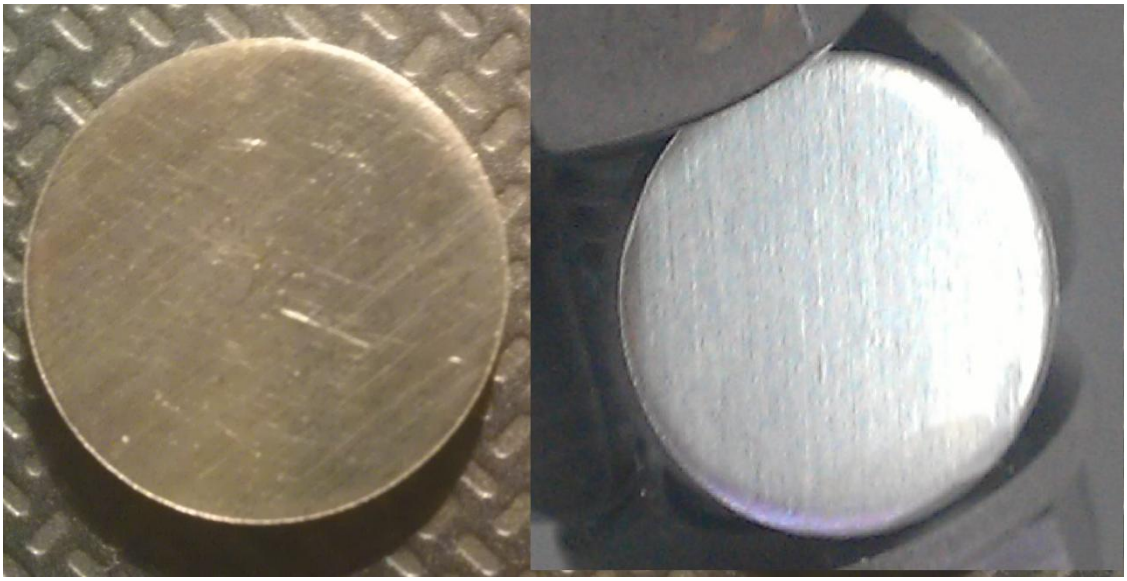
Redoslijed operacija	1.	2.	3.	4.	5.
Kemijski sastav otopine	20 %NaOH	Destilirana voda	15 %HNO_3	Destilirana voda	Destilirana voda
Vrijeme trajanja operacije [min]	8	5	1	5	5

Slika 25 prikazuje kemijsku obradu površine postupkom uranjanja.



Slika 25. Kemijska obrada površine uranjanjem

Nakon završetka kemijske obrade vidljiva je promjena sjaja površine aluminija. Slika 26 prikazuje površinu aluminija prije i nakon kemijske obrade.



Slika 26. Uzorak prije kemijske obrade površine (lijevo) i nakon (desno)

9.3. Elektrokemijska oksidacija

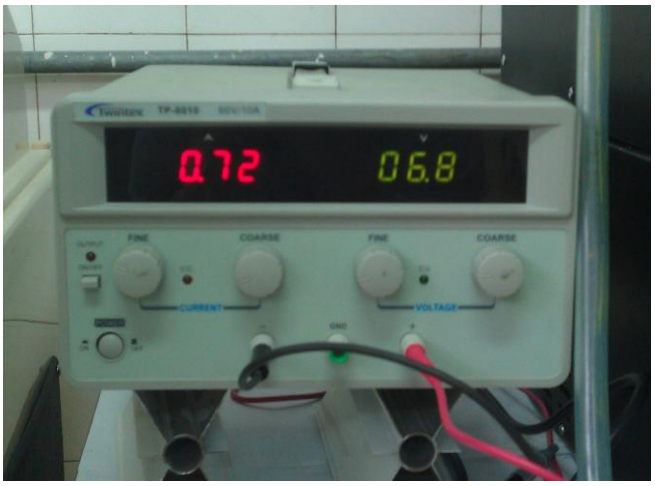
Elektrokemijska oksidacija provedena je u 18 % sulfatnoj kiselini (H_2SO_4) s različitim koncentracijama cerija, pri konstantnoj temperaturi i gustoći struje te je trajanje oksidacije bilo jednako tokom svih eksperimenata. Ukupno je provedeno 7 elektrokemijskih oksidacija, u kojima je tijekom svake anodizirano po 3 uzorka. Parametri svih elektrokemijskih oksidacija prikazani su u tablici 16.

Tablica 16. Parametri elektrokemijske oksidacije

Temperatura tokom anodizacije [^oC]	20 ± 1						
Vrijeme trajanja [min]	30						
Gustoća struje [A/dm^2]	1.5						
Ukupna površina [dm^2]	0.486						
Jakost struje [A]	0,73 ± 0,01						
Broj anodizacije	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Koncentracija cerija [ppm]	0	100	100	200	200	500	500

Za izvor napajanja korišten je laboratorijski istosmjerni izvor struje proizvođača Twintex (slika 27), uređaj posjeduje vrlo fino podešavanje izlaznih vrijednosti, najvažnija karakteristika ovog uređaja je rad u uvjetima konstantnog napona ili konstantne struje. 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.



Slika 27. Izvor struje marke Twintex

Elektrokemijska oksidacija se provodila u polimernoj kadi, namijenjenoj za nanošenje oksidnih i galvanskih prevlaka elektrokemijskim putem. Dimenzije kade su 190 × 115 mm, a maksimalna visina otopine iznosi 100 mm. Prilikom procesa oksidacije kao katode koristile su se olovne ploče površine 110 × 80 mm, te debljine 2 mm.

Kako bi temperatura bila konstantna tokom procesa korištena je vodena kupelj s hlađenjem, odnosno električni termostat ELIWELL EWPLUS 961. Slika 28 prikazuje električni termostat korišten pri eksperimentu.



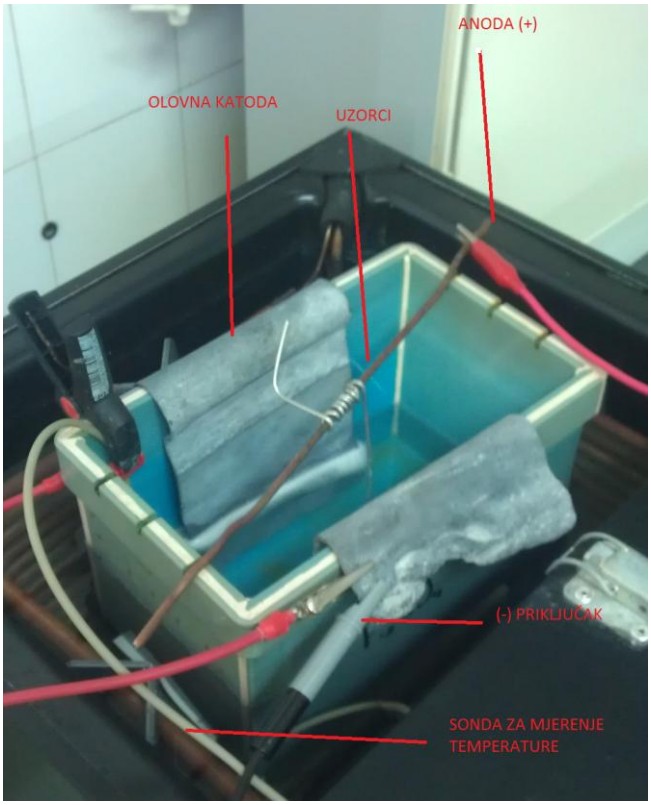
Slika 28. Vodena kupelj s hlađenjem

Prije spajanja strujnog kruga vodna kupelj je ohlađena na određenu temperaturu, nižu od temperature procesa, kako bi se tokom elektrokemijske oksidacije kroz polimernu kadu uspješno odvodila novonastala toplina. Nakon postizanja željene temperature kupelji, u kupelj se je uronila polimerna kada s elektrolitom i ovisno o ispitivanju, određenom koncentracijom cerija. Upotrebljene količine elektrolita i cerija dane su u tablici 17.

Tablica 17. Količine elektrolita i cerija tokom elektrokemijske oksidacije

Volumen elektrolita [L]	1		
Koncentracija cerija [ppm]	100	200	500
Masa dodanog cerija [g]	0,1	0,2	0,5

Pri postizanju zadane temperature elektrolita provedeno je spajanje strujnog kruga. Olovne ploče koje služe kao katode postavljene su na rub kade i uronjene u elektrolit. Katode su spojene međusobno, a zatim na (–) pol izvora struje, dok su anode tj. uzorci od aluminija spojeni na (+) pol izvora struje, te uronjeni u elektrolit jednako udaljeni od olovnih katoda. Slika 29 prikazuje izgled elektrokemijske oksidacije.



Slika 29. Elektrokemijska oksidacija

Prije uključivanja struje na strujnom izvoru bilo je potrebno, na istome, namjestiti konstantnu struju, *I*=0,73 A, te smanjiti napon na 0 V. Nakon puštanja struje na strujnom izvoru, vrijednosti koje izvor pokazuje iznosile su 0 A i 0 V. U vremenskom intervalu od 30 sekundi nakon puštanja struje na strujnom izvoru, polako je preko potenciostata povećavan napon sve dok struja nije dosegnula konstantnu vrijednost od 0,73 A, nakon čega je uređaj prilagođavao napon strujnom procesu. Tokom ostatka procesa, vrijednost napona se mijenjala te bilježila u razmacima od 3 min. U tablicama 18 i 19 su prikazane vrijednosti napona u razmacima od 3 min tokom procesa elektrokemijske oksidacije.

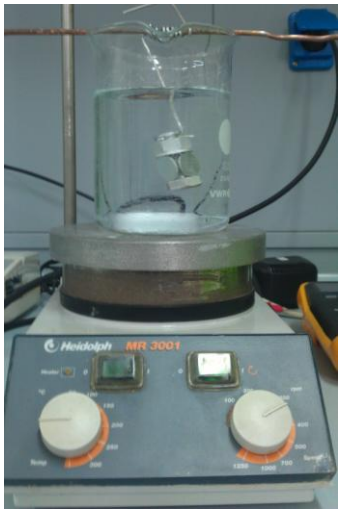
Tablica 18. Vrijednosti napona tokom elektrokemijske oksidacije za A1, A2, A3

Anodizacija 1 (A1) bez dodatka cerija										
Vrijeme [min]	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Napon [V]	15,9	14,2	14,3	14,3	14,4	14,4	14,5	14,5	14,6	14,6
Anodizacija 2 (A2) dodatak od 100 ppm cerija										
Vrijeme [min]	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Napon [V]	15	15,2	15,1	15,1	15,5	15,4	15,4	15,5	15,6	15,6
Anodizacija 3 (A3) dodatak od 100 ppm cerija										
Vrijeme [min]	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Napon [V]	16,8	16,2	15,8	15,4	15,3	15,1	15,5	15,4	15,2	15,1

Tablica 19. Vrijednosti napona tokom elektrokemijske oksidacije za A4, A5, A6, A7

Anodizacija 4 (A4) dodatak od 200 ppm cerija										
Vrijeme [min]	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Napon [V]	15	16,2	16	16,1	16	16,2	15,7	15,5	15,7	15,6
Anodizacija 5 (A5) dodatak od 200 ppm cerija										
Vrijeme [min]	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Napon [V]	14,4	14,3	14,2	14,2	14,3	14,3	14,3	14,3	14,4	14,4
Anodizacija 6 (A6) dodatak od 500 ppm cerija										
Vrijeme [min]	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Napon [V]	14,2	14,6	15	17	16,8	15,9	15,6	15,5	15,3	15,3
Anodizacija 7 (A7) dodatak od 500 ppm cerija										
Vrijeme [min]	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
Napon [V]	14,3	14,4	14,3	14,3	14,4	14,4	14,4	14,5	14,6	14,6

Iz tablica je vidljivo da je nakon početnog napona koji se je skokovito mijenjao unutar 3 minute došlo do dionice gdje je napon skoro konstantan. Nakon 30 minuta, proces elektrokemijske oksidacije je zaustavljen, te su uzorci izvađeni iz elektrolita, isprani pod mlazom obične vode u trajanju od deset minuta, te i miješanjem u destiliranoj vodi korištenjem elektromagnetske miješalice u trajanju od 2 sata sa ciljem potpunog uklanjanja mogućih ostataka kiseline elektrolita. Slika 30 prikazuje ispiranje uzoraka u destiliranoj vodi na elektromagnetskoj miješalici.

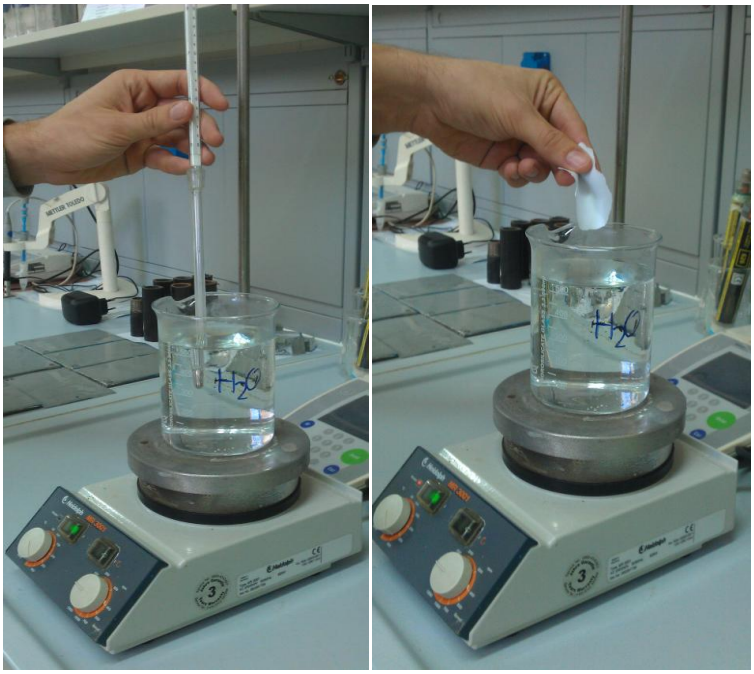


Slika 30. Ispiranje uzoraka na elektromagnetskoj miješalici

Nakon ispiranja uzoraka uzorci se suše 24 sata na zraku.

9.4. Siliranje

Nakon 24 satnog sušenja, uzorke je potrebno silirati kako bi se na oksidnom sloju zatvorile pore i time poboljšala korozivna postojanost aluminija. Siliranje se provodi uranjanjem i držanjem uzoraka u vreloj destiliranoj vodi. Temperatura vrele vode pri kojoj su uzorci silirani iznosila je 95 ^{o}C. Slika 31 prikazuje mjerenje temperature vode te dodavanje cerija u istu.



Slika 31. Priprema za siliranje uzoraka

Uzorci su podijeljeni u skupine ovisno o uvjetima siliranja. Jedan dio uzoraka je siliran u vreloj vodi s istom koncentracijom cerija u kojoj je bio prethodno elektrokemijski oksidiran, drugi dio uzoraka je siliran samo u vreloj vodi, dok su treću skupinu činili uzorci koji nisu silirani. Uvjeti i podjela uzoraka za siliranje prikazani su u tablici 20.

Tablica 20. Podjela uzoraka i uvjeti siliranja

Trajanje siliranja [min]	45						
Temperatura tekućine siliranja [^{o}C]	95						
Volumen tekućine [L]	0,5						
Broj anodizacije	A1 0 ppm Ce	A2 100 ppm Ce	A3 100 ppm Ce	A4 200 ppm Ce	A5 200 ppm Ce	A6 500 ppm Ce	A7 500 ppm Ce
Uvijet siliranja	Ne silirano	Silirano u vreloj vodi	Silirano u 100 ppm Ce	Silirano u 200 ppm Ce	Silirano u vreloj vodi	Silirano u 500 ppm Ce	Silirano u vreloj vodi
Masa dodanog cerija [g]	0	0	0,05	0,1	0	0,25	0
Iz skupina A2, A5 i A7 izuzet je po jedan uzorak koji nije siliran kako bi se na njemu provela druga ispitivanja.							

Nakon završenog siliranja uzorci se vade iz vrele vode, ukoliko su bili silirani s cerijem uzorci se ispiru pod mlazom vode kako bi se isprali mogući tragovi cerija na površini aluminija. Uzorci se zatim stavljaju na sušenje čime se završava proces elektrokemijske oksidacije.

9.5. Uzorci uronjeni u otopinu s cerijem

U drugom dijelu eksperimenta, dio uzoraka nije elektrokemijski oksidiran nego je pripremljen na način da je ostavljen u destiliranoj vodi s određenom koncentracijom cerija u trajanju od 4 sata. Cilj ove pripreme uzoraka je ispitivanje inhibitorskog djelovanja cerija u slučaju taloženja cerija na površini uzoraka. U tablici 21 su prikazani uvjeti i parametri pripreme uzoraka taloženjem cerija, dok na slici 32 sam proces.

Tablica 21. Parametri pripreme uzoraka taloženjem cerija

Vrijeme trajanja uranjanja [h]	4		
Temperatura tokom uranjanja [^{o}C]	22		
Broj pripreme	1.	2.	3.
Koncentracija cerija [ppm]	100	200	500



Slika 32. Priprema uzoraka taloženjem cerija

9.6. Mikroskopski pregled stanja površina uzoraka

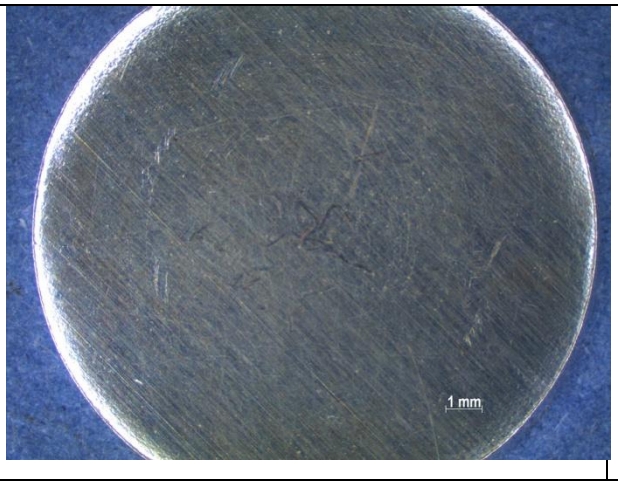
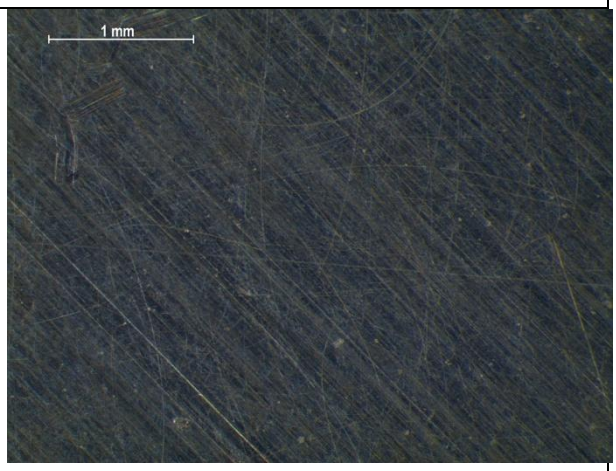
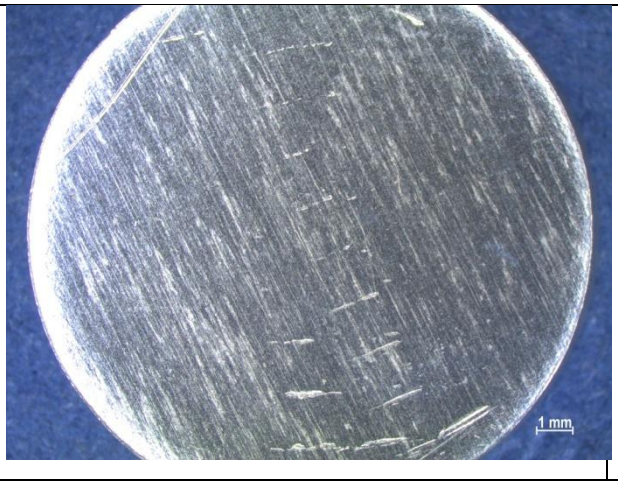
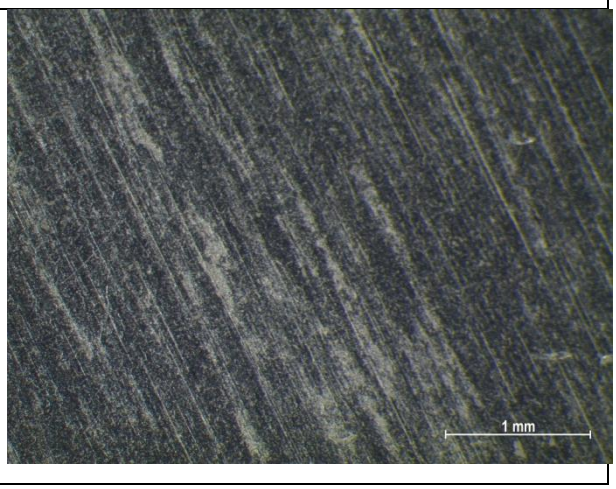
Na mikroskopu su zabilježena stanja površina uzoraka nakon određenih koraka elektrokemijske oksidacije. Uređaj pomoću kojeg je izvršen vizualni pregled površina je Stereomikroskop Leica MZ6 (slika 33).



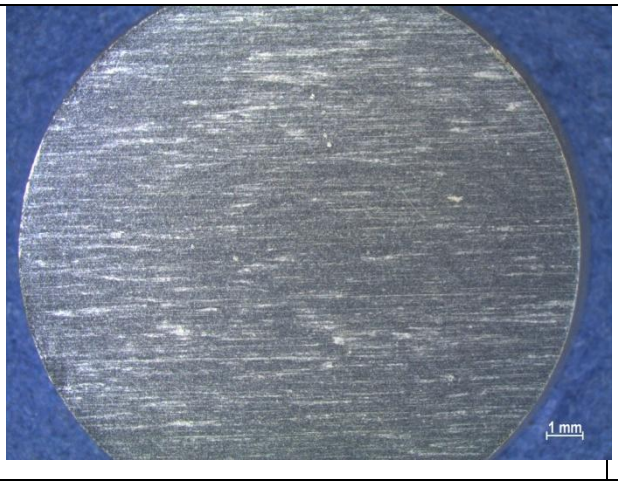
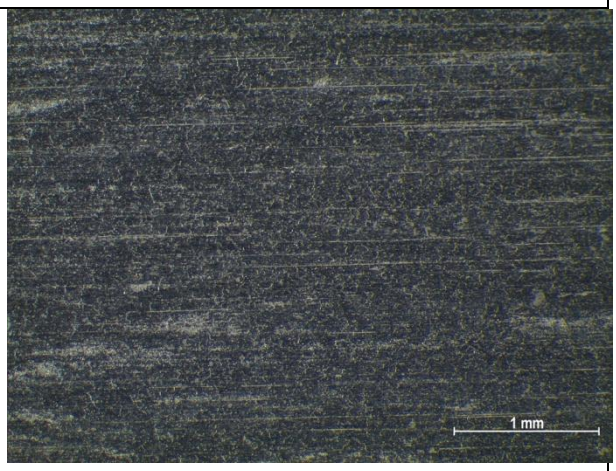
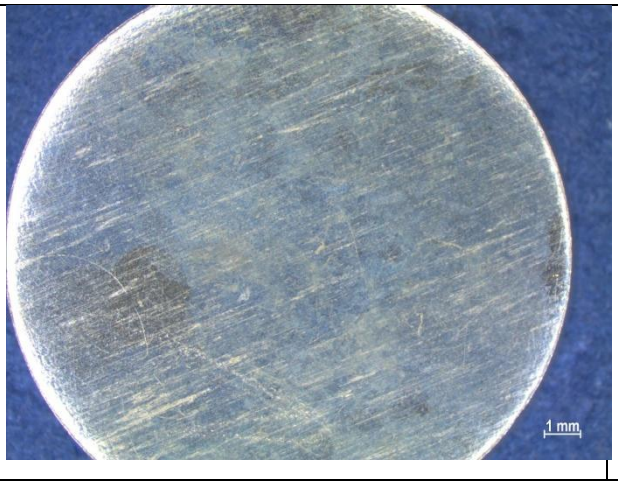
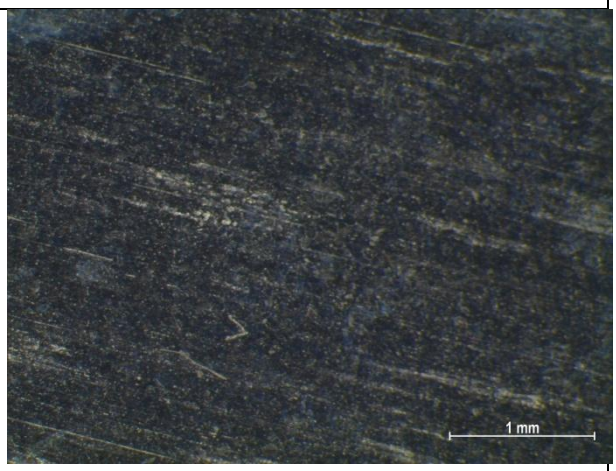
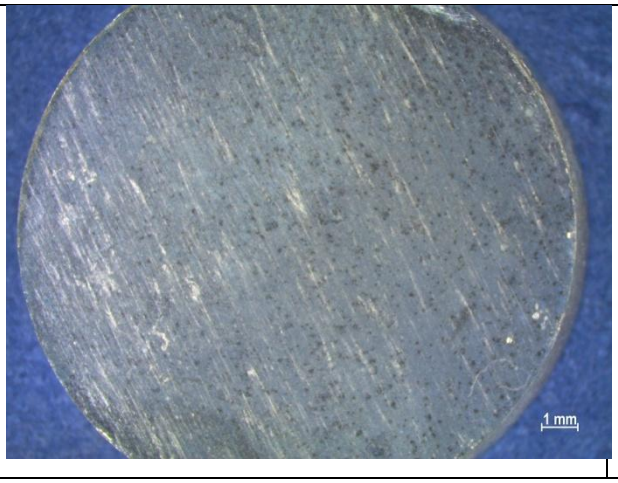
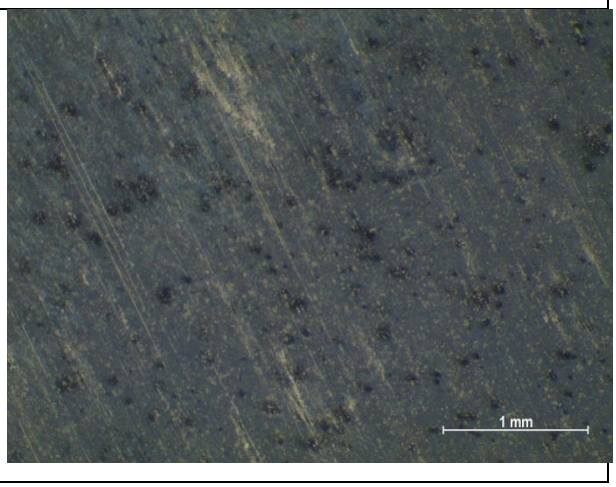
Slika 33. Stereomikroskop Leica MZ6

U tablicama 22, 23, 24, 25 je prikazano stanje površine uzoraka za određene koncentracije cerija u različitim koracima elektrokemijske oksidacije.

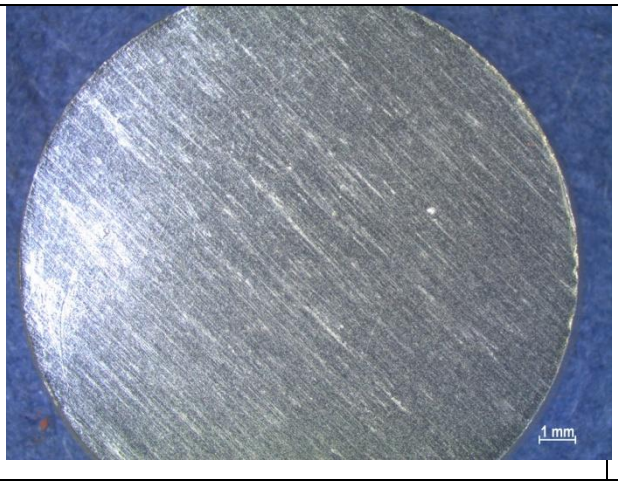
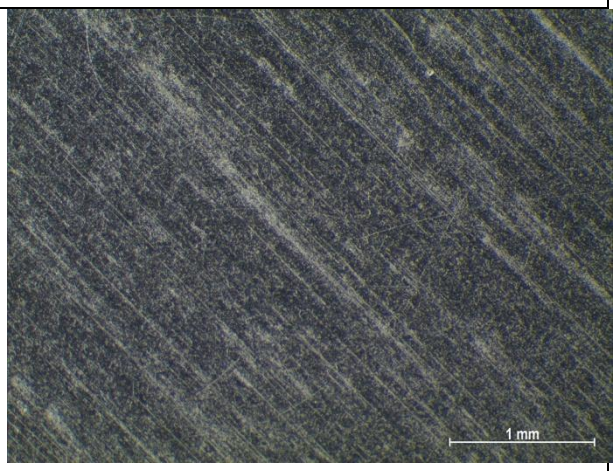
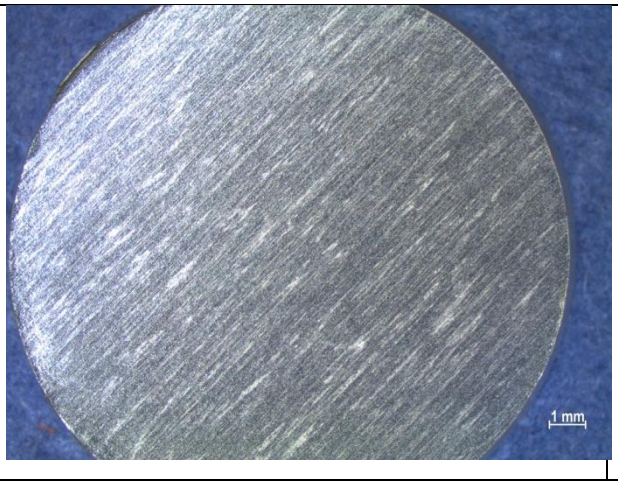
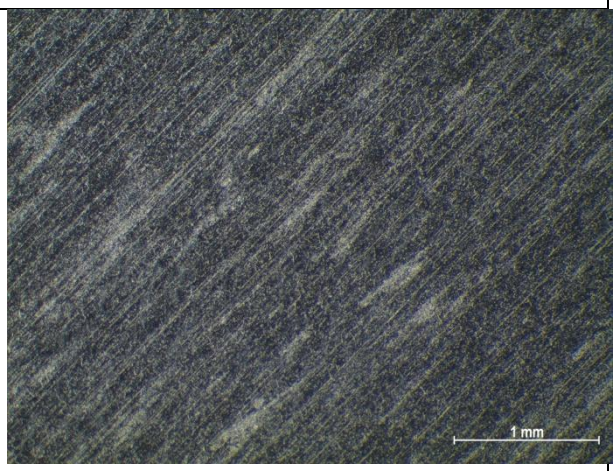
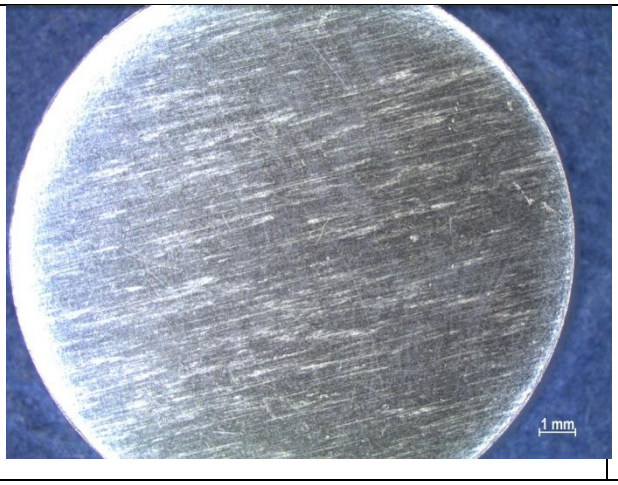
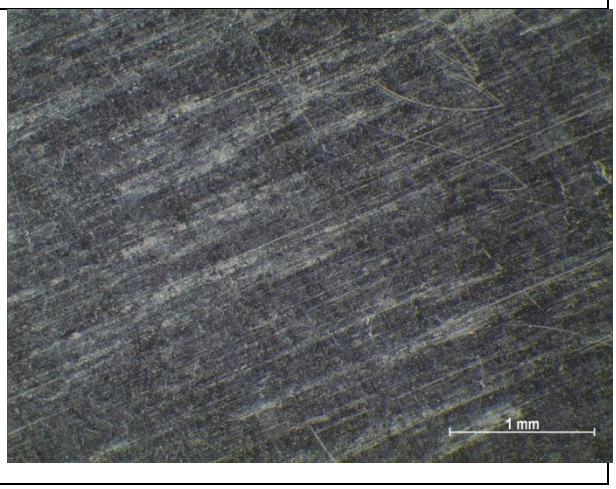
Tablica 22. Stanje površine uzoraka (1)

Povećanje 7,88 X	Povećanje 31,3 X
Blank uzorak	
	
Uzorak anodiziran u 0 ppm Ce, ne siliran	
	

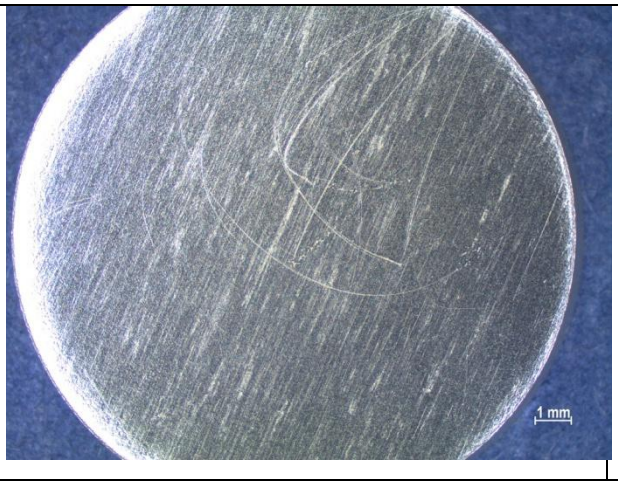
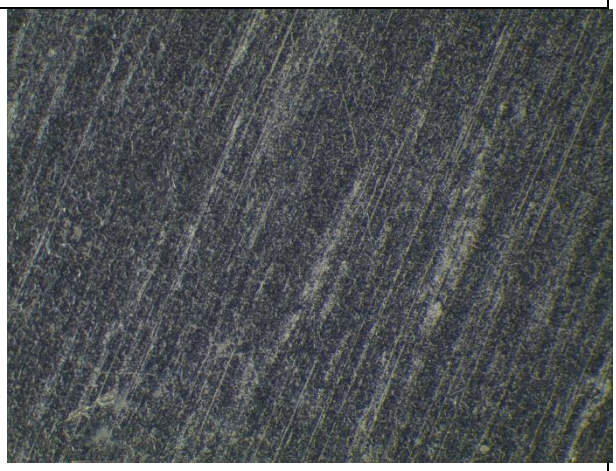
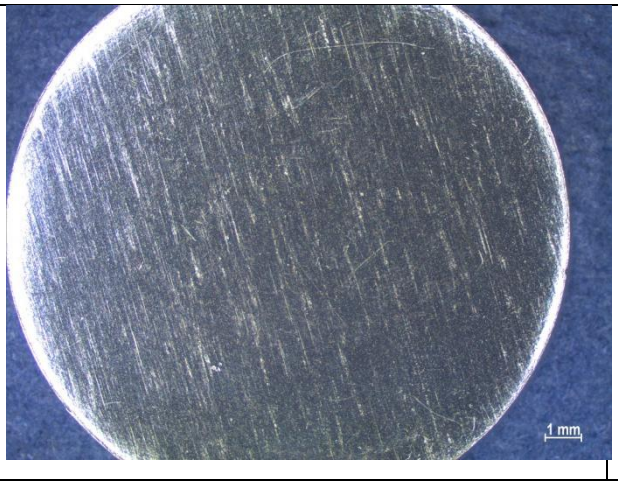
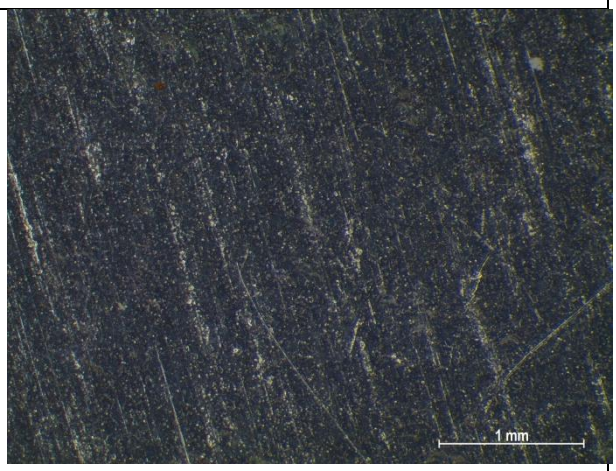
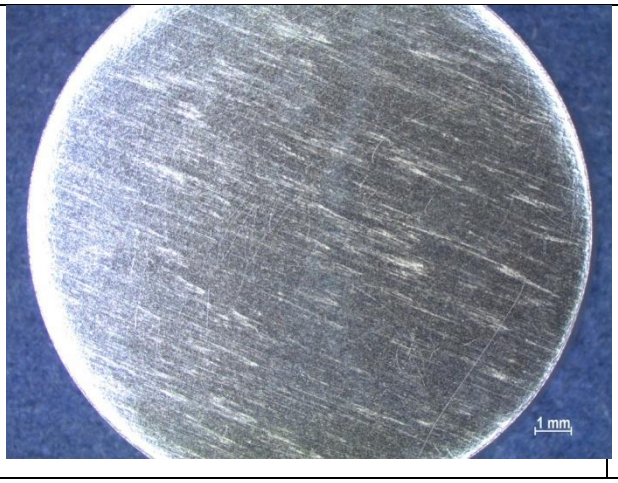
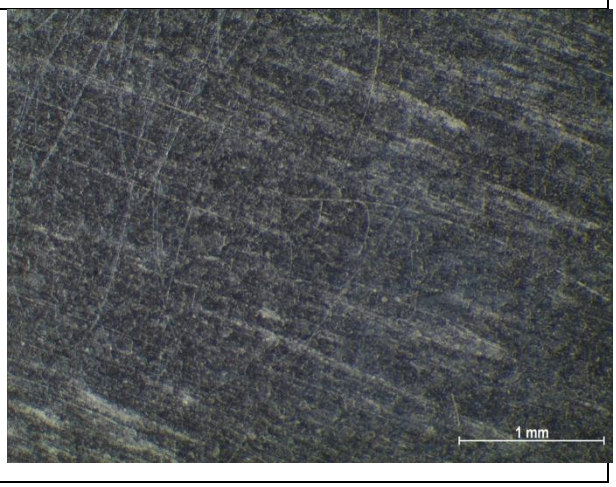
Tablica 23. Stanje površine uzoraka (2)

Povećanje 7,88 X	Povećanje 31,3 X
Uzorak anodiziran u 100 ppm Ce, ne siliran	
	
Uzorak anodiziran u 100 ppm Ce, siliran u vreloj vodi	
	
Uzorak anodiziran u 100 ppm Ce, siliran s dodatkom 100 ppm Ce	
	

Tablica 24. Stanje površine uzoraka (3)

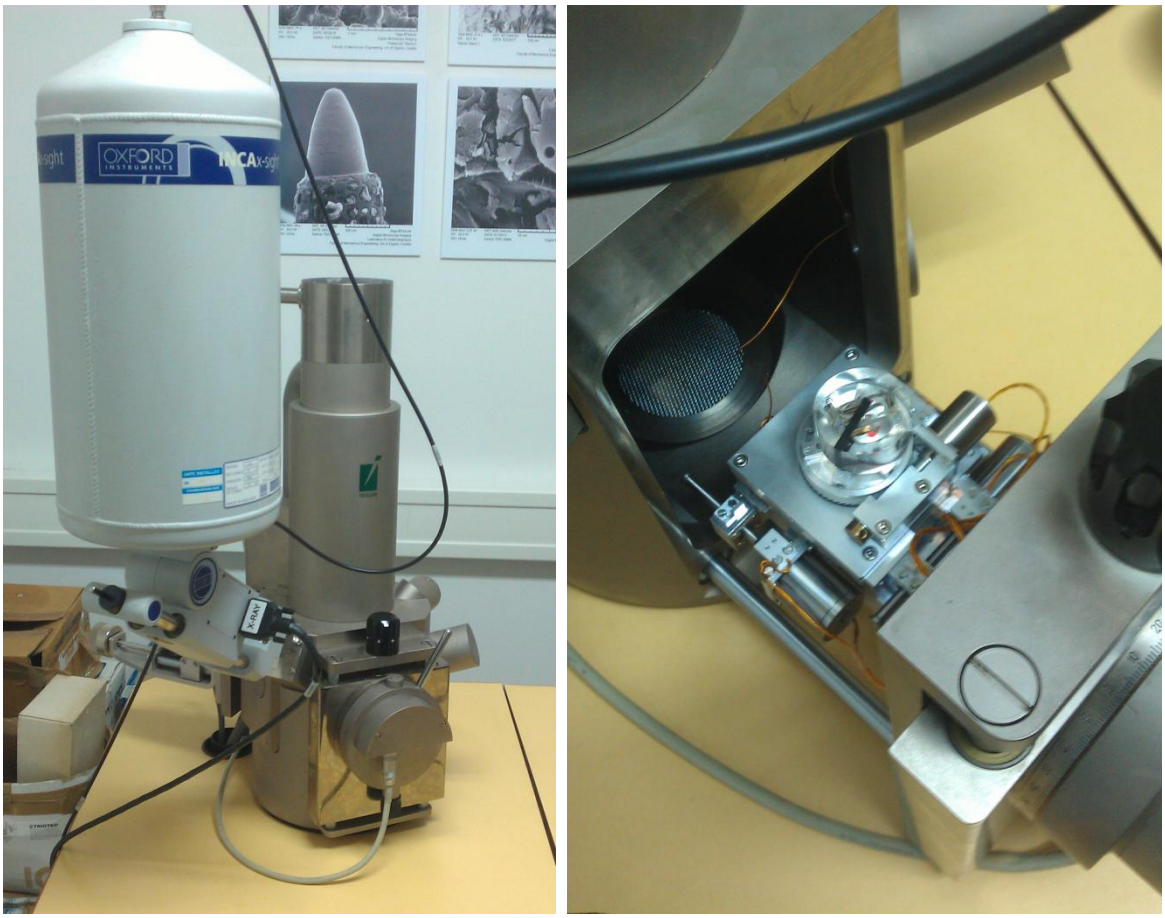
Povećanje 7,88 X	Povećanje 31,3 X
Uzorak anodiziran u 200 ppm Ce, ne siliran	
	
Uzorak anodiziran u 200 ppm Ce, siliran u vreloj vodi	
	
Uzorak anodiziran u 200 ppm Ce, siliran s dodatkom 200 ppm Ce	
	

Tablica 25. Stanje površine uzoraka (4)

Povećanje 7,88 X	Povećanje 31,3 X
Uzorak anodiziran u 500 ppm Ce, ne siliran	
	
Uzorak anodiziran u 500 ppm Ce, siliran u vreloj vodi	
	
Uzorak anodiziran u 500 ppm Ce, siliran s dodatkom 500 ppm Ce	
	

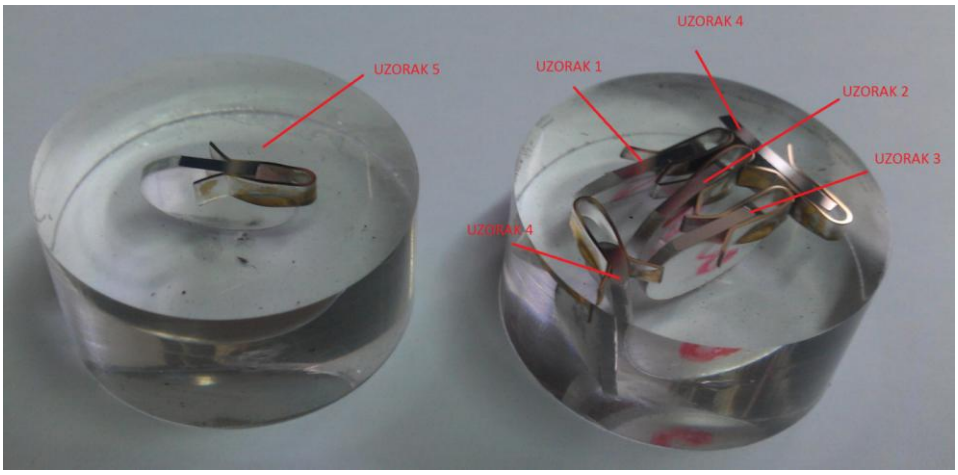
9.7. SEM i EDX analiza

U Laboratoriju za metalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje provedena je analiza uzoraka na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) Tescan VEGA 5136 MM, Oxford Instruments. Debljina oksidne prevlake te kemijski sastav ispitnih uzoraka određeni su energijskim disperzivnim spektrometrom (EDX). Slika 34 prikazuje Elektronski mikroskop Tescan i EDX analizator, te stavljanje uzoraka u vakuum komoru.



Slika 34. Uređaj za SEM i EDX analizu (lijevo) te ispitna vakuumska komora istog (desno)

Prije analize, dio uzoraka je zaliven u polimernu smjesu te su zatim izbrušeni i ispolirani. Slika 35 prikazuje uzorke zalivene u polimernu smjesu, dok je u tablici 26 prikazan opis i namjena istih zalivenih u polimernu smjesu.



Slika 35. Uzorci zaliveni u polimernu smjesu

Tablica 26. Vrste i namjena uzoraka zalivenih u polimernu smjesu

Broj uzorka	Ispitivanje	Vrsta uzorka
1	SEM I EDX	Uzorak anodiziran u 100 ppm Ce, ne siliran
2	SEM I EDX	Uzorak anodiziran u 200 ppm Ce, ne siliran
3	SEM I EDX	Uzorak anodiziran u 500 ppm Ce, ne siliran
4 (prepolovljen)	SEM I EDX	Uzorak anodiziran bez Ce, ne siliran
5	Analiza mikrostrukture	Obični ne tretirani uzorak

U drugom djelu ispitivanja SEM i EDX analize, ispitani su uzorci uranjani u otopinu cerija. Uzorci prethodno nisu zalijevani u polimernu smjesu niti dodatno obrađivani nego su ispitani kao takvi. Cilj analize je pronalazak cerija na površini promatranih uzoraka.

U tablici 27 prikazane su oznake i namjena uzoraka namakanih u ceriju.

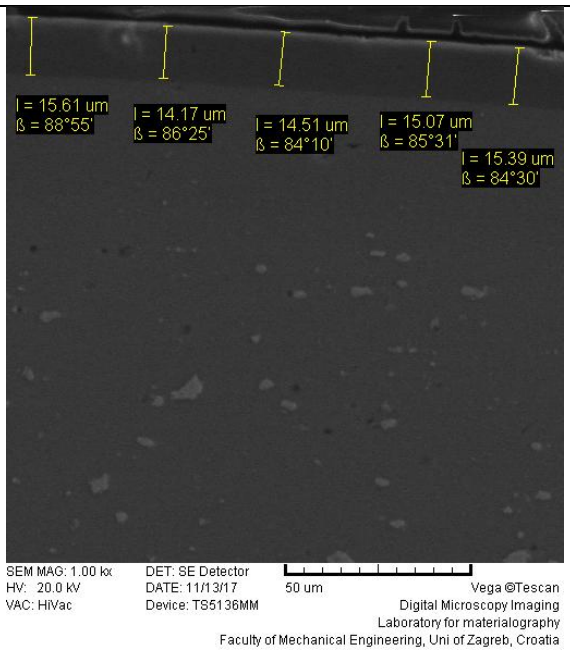
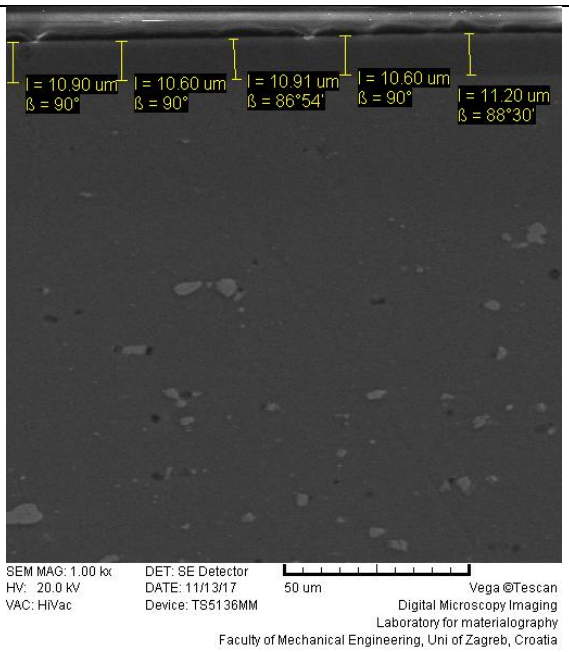
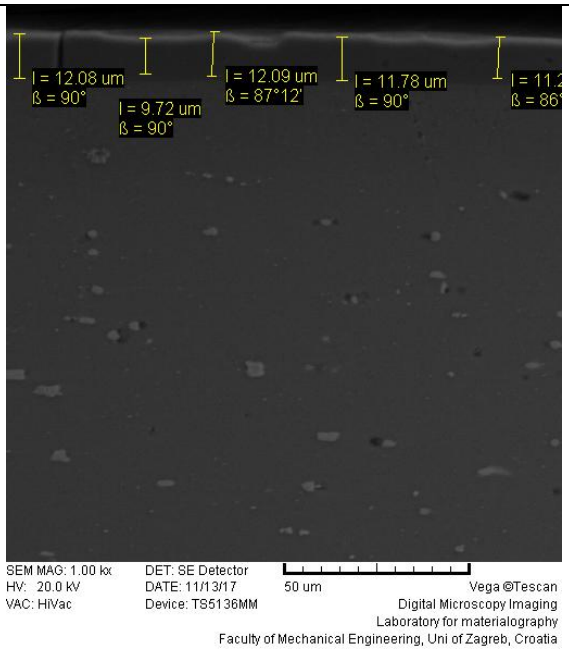
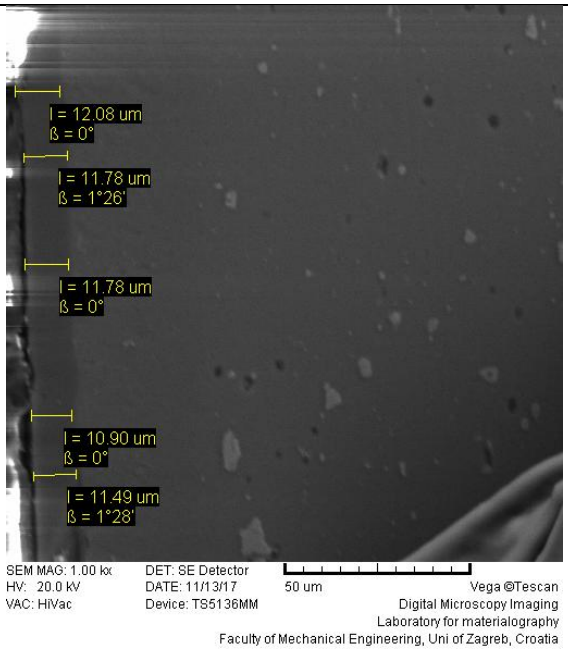
Tablica 27. Vrste i namjena uzoraka uranjanih u otopini s cerijem

Broj uzorka	Ispitivanje	Vrsta uzorka
6	SEM I EDX	Uzorak uranjan u 100 ppm Ce
7	SEM I EDX	Uzorak uranjan u 200 ppm Ce
8	SEM I EDX	Uzorak uranjan u 500 ppm Ce

9.7.1. Rezultati SEM analize

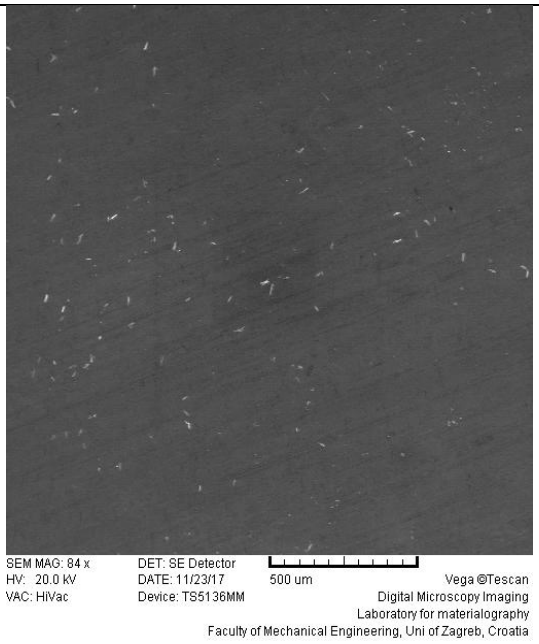
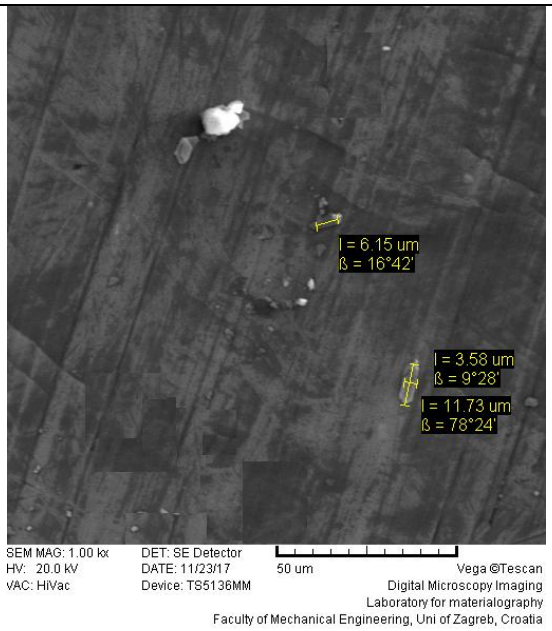
U tablici 28 prikazani su rezultati SEM analize pomoću koje su dobivene debljine oksidnih slojeva.

Tablica 28. Dobivene debljine oksidnih slojeva SEM analizom

Uzorak 1 (povećanje 1000 X), prosječna debljina oksidnog sloja iznosi 14,95 µm	Uzorak 2 (povećanje 1000 X), prosječna debljina oksidnog sloja iznosi 10,84 µm
	
Uzorak 3 (povećanje 1000 X), prosječna debljina oksidnog sloja iznosi 11,37 µm	Uzorak 4 (povećanje 1000 X), prosječna debljina oksidnog sloja iznosi 11,60 µm
	

U tablici 29 prikazani su rezultati SEM analize uzoraka uranjanih u otopinu cerija.

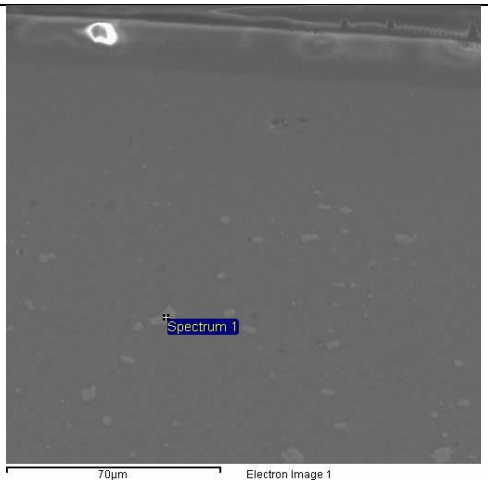
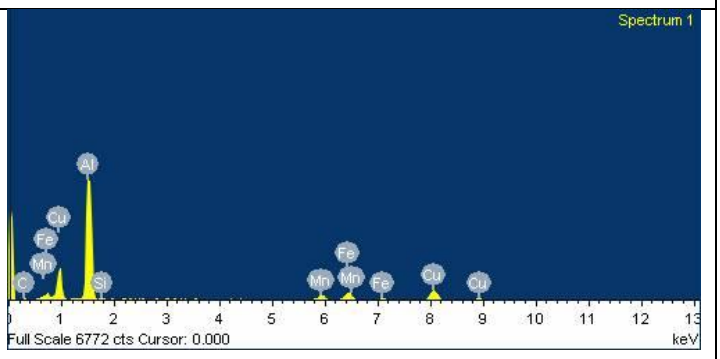
Tablica 29. SEM analiza površine uzoraka uranjanih u otopinu cerija

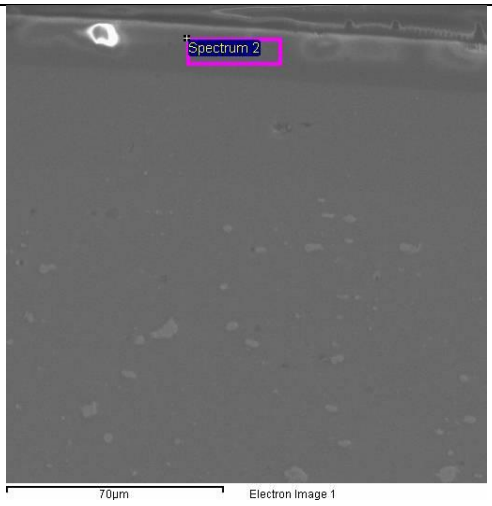
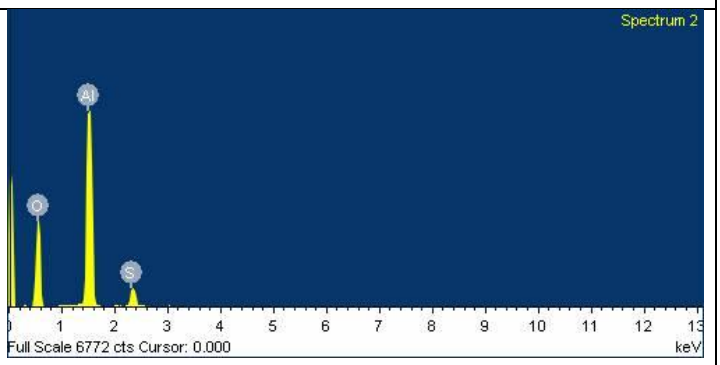
<table>
<tr><td>Uzorak 6 (povećanje 84 x)</td><td>Uzorak 7 (povećanje 1000 X)</td></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td>Vidljiva kontaminacija cerija na površini uzorka</td><td>Veličina čestica cerija kontaminiranih na površini uzorka</td></tr>
<tr><td colspan="2">Uzorak 8 (povećanje 1000 X)</td></tr>
<tr><td colspan="2">
</td></tr>
<tr><td colspan="2">Veličina čestica cerija kontaminiranih na površini uzorka</td></tr>
</table>

9.7.2. Rezultati EDX analize

Provedenom EDX analizom dobiven je kemijski sastav konstituenata pojedinih dijelova uzoraka. U tablicama 30, 31, 32, 33 su prikazani rezultati EDX analize.

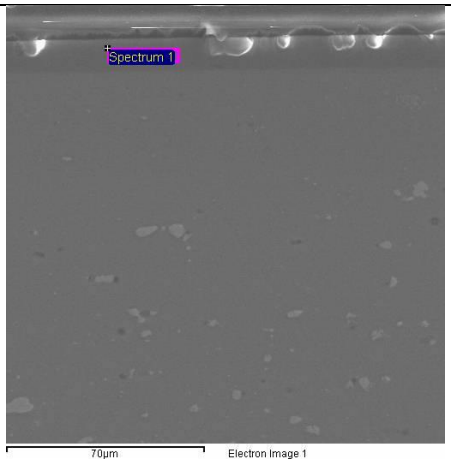
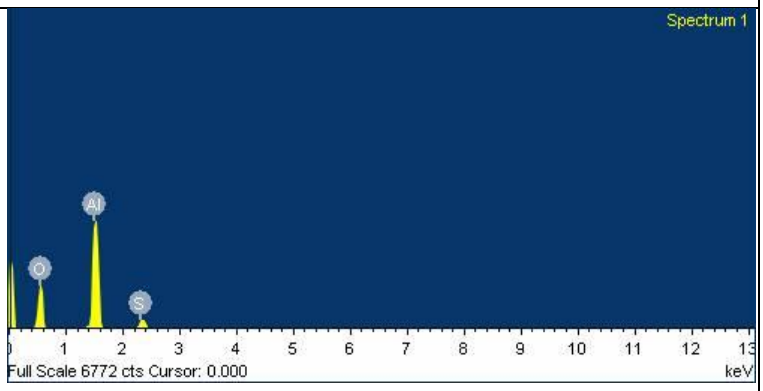
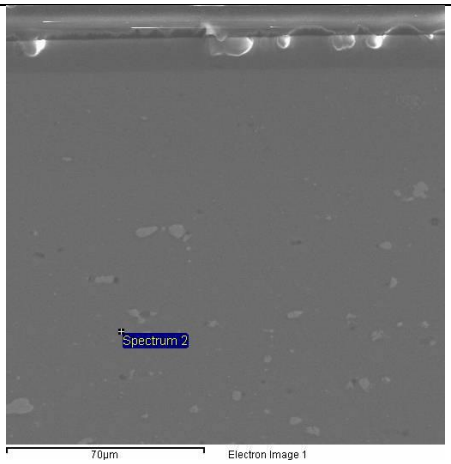
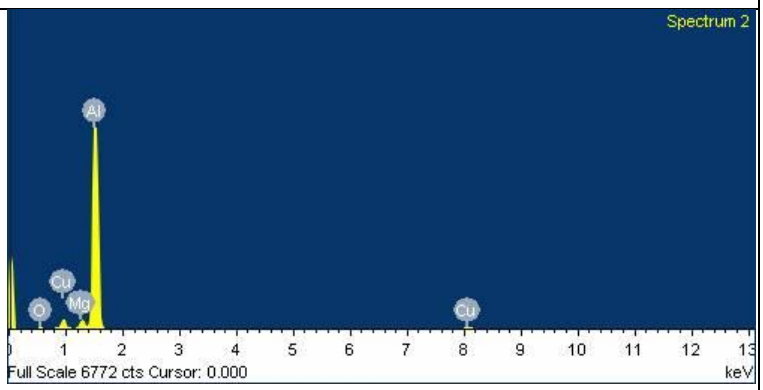
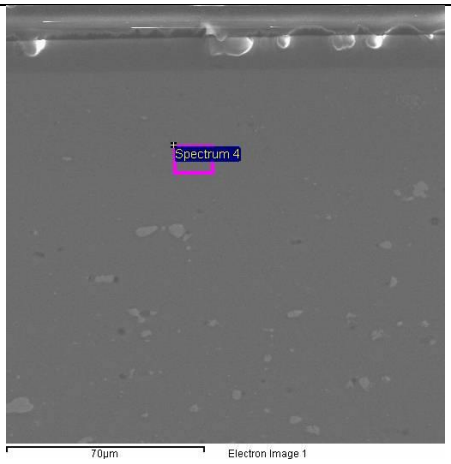
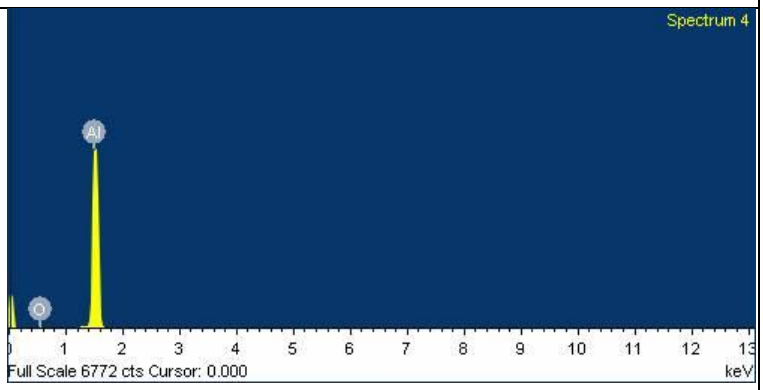
Tablica 30. EDX analiza uzorka 1

<table>
<tr><td colspan="2">Uzorak 1, EDX analiza bijelih točaka</td></tr>
<tr><td>
</td><td>

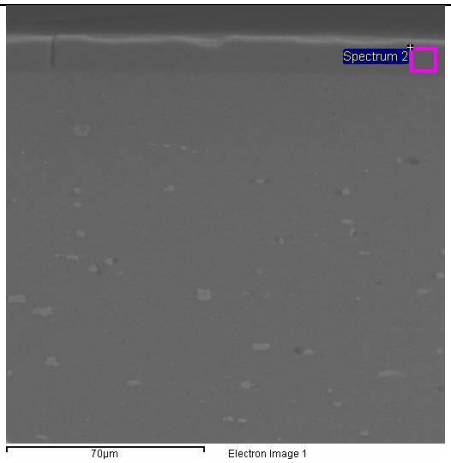
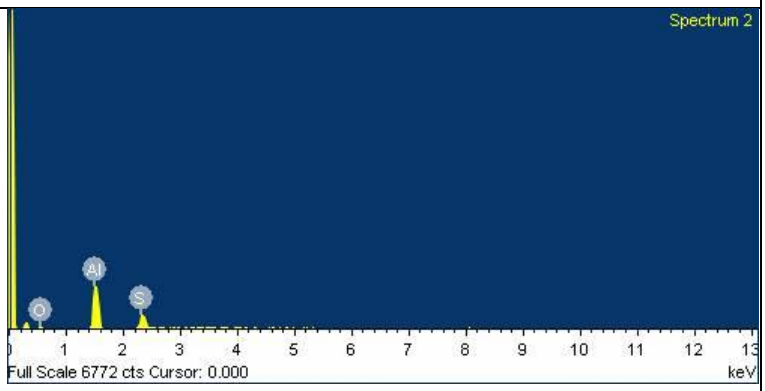
Maseni udio pojedinih elemenata: C 7,43 %, Al 50,24 %, Si 0,71 %, Mn 5,62 %, Fe 9,28 %, Cu 26,72 %</td></tr>
<tr><td colspan="2">Uzorak 1, EDX analiza oksidnog sloja</td></tr>
<tr><td>
</td><td>

Maseni udio pojedinih elemenata: O 54,03 %, Al 40,60 %, S 5,37 %.</td></tr>
</table>

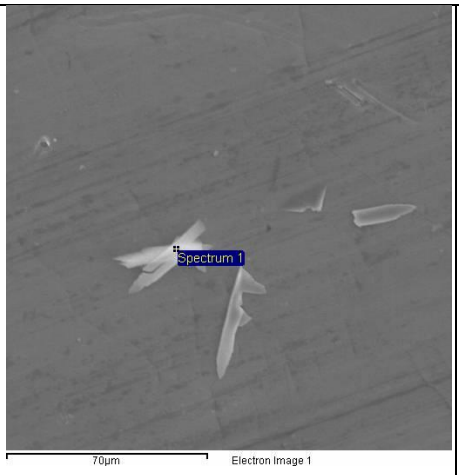
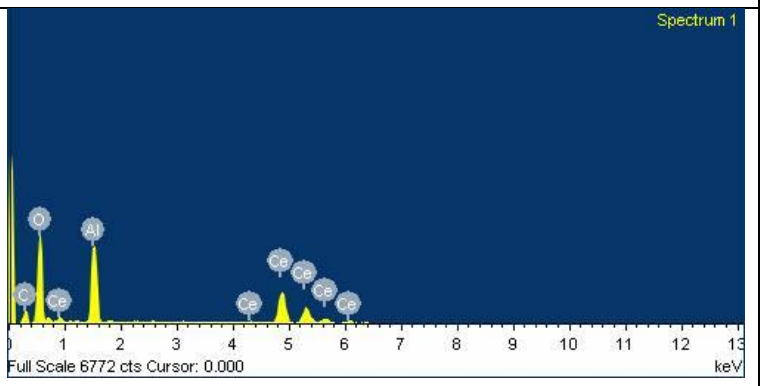
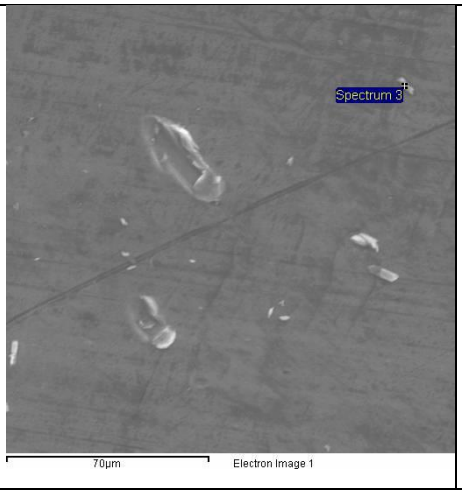
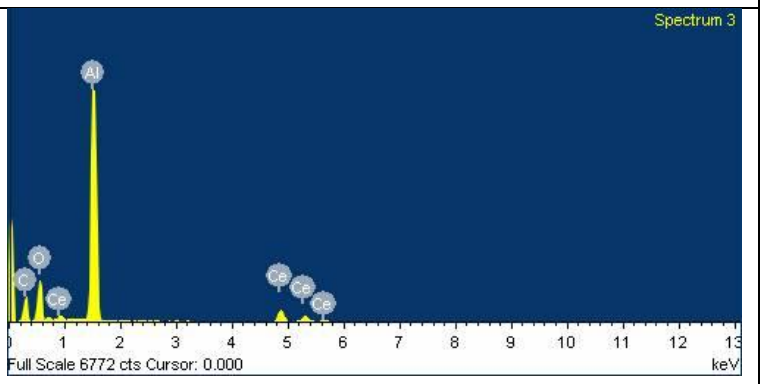
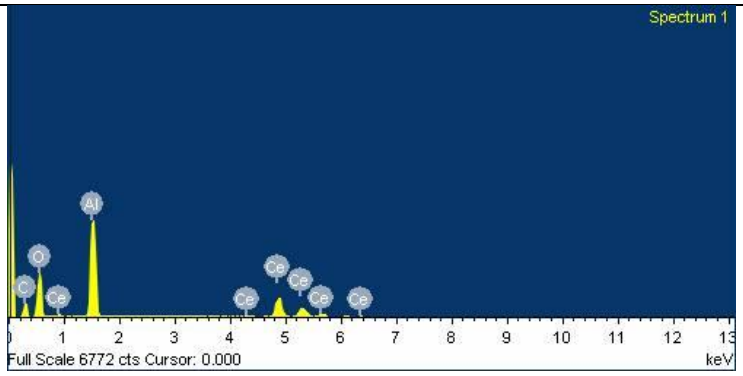
Tablica 31. EDX analiza uzorka 2

Uzorak 2, EDX analiza oksidnog sloja	
	 Maseni udio pojedinih elemenata: O 53,49 %, Al 41,60 %, S 4,91 %.
Uzorak 2, EDX analiza crnih točaka	
	 Maseni udio pojedinih elemenata: O 2,89 %, Mg 3,21 %, Al 83,39 %, Cu 10,52 %
Uzorak 2, EDX analiza osnovnog materijala	
	 Maseni udio pojedinih elemenata: O 5,21 %, Al 94,79 %

Tablica 32. EDX analiza uzorka 3

Uzorak 3, EDX analiza oksidnog sloja	
	 Maseni udio pojedinih elemenata: O 19,75 %, Al 50,68 %, S 29,57 %

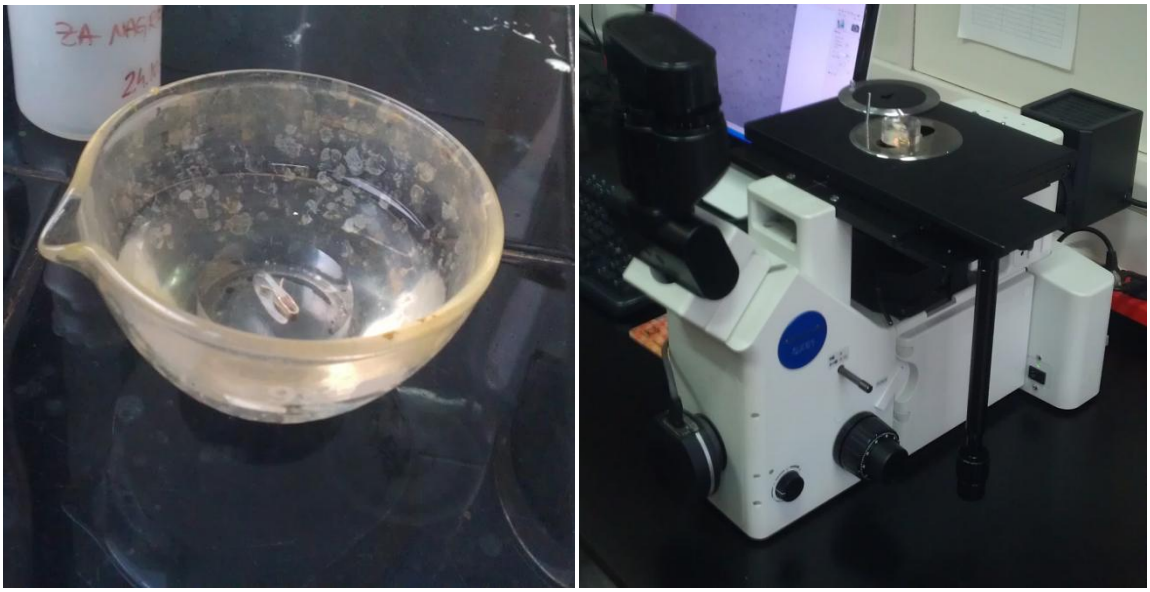
Tablica 33. EDX analiza uzoraka uranjanih u otopinu cerija

Uzorak 6, EDX analiza čestica cerija	
	 Maseni udio pojedinih elemenata: C 12,83 %, O 38,62 %, Al 16,26 %, Ce 32,29 %
Uzorak 7, EDX analiza čestica cerija	
	 Maseni udio pojedinih elemenata: C 30,70 %, O 25,50 %, Al 31,92 %, Ce 10,88 %
Uzorak 8, EDX analiza čestica cerija	
	 Maseni udio pojedinih elemenata: C 12,41 %, O 30,65 %, Al 22,64 %, Ce 25,30 %.

9.8. Analiza mikrostrukture uzorka

U Laboratoriju za metalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje provedena je analiza ne obrađivanog uzorka na optičkom svjetlosnom stereomikroskopu Olympus GX51, kako bi se dobila mikrostruktura ispitivanog aluminija.

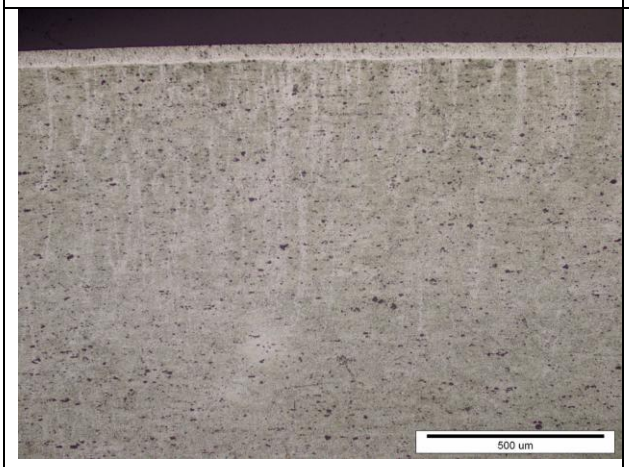
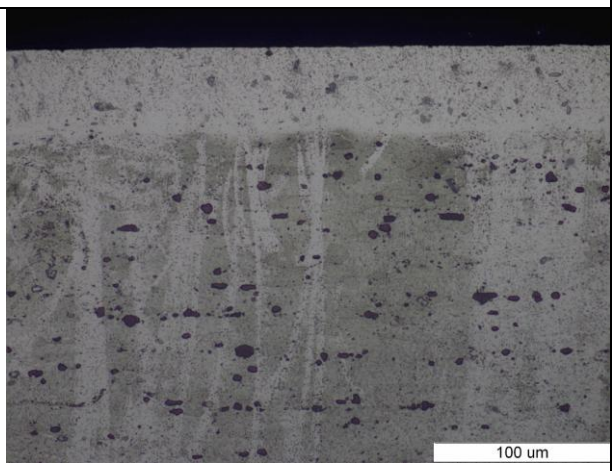
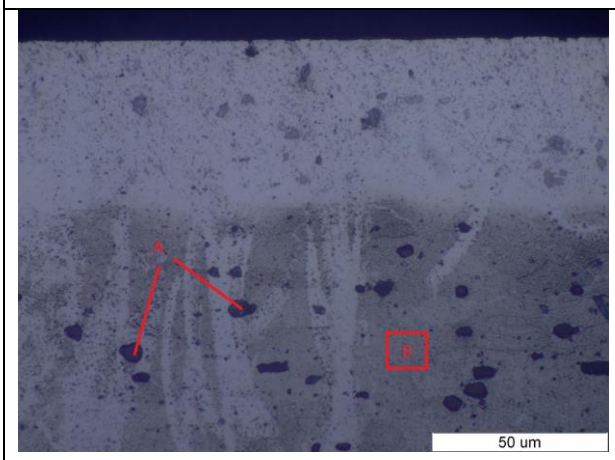
Prije snimanja na mikroskopu, uzorak koji je prethodno zaliven u polimernu smjesu i pobrušen je nagrižen kako bi se što bolje vidjeli konstituenti i faze u materijalu. Slika 36 prikazuje nagrizanje uzoraka te snimanje na mikroskopu.



Slika 36. Nagrizanje uzorka (lijevo) i snimanje uzorka na mikroskopu (desno)

Rezultati dobiveni snimanjem uzorka mikroskopom prikazani su u tablici 34.

Tablica 34. Mikrostruktura uzoraka

<table>
<tr><td>Uzorak 5, povećanje 100X</td><td>Uzorak 5, povećanje 500X</td></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td colspan="2">Uzorak 5, povećanje 1000X</td></tr>
<tr><td>
</td><td>A - uključak $CuMgAl_2$
B – Osnovni materijal Al</td></tr>
</table>

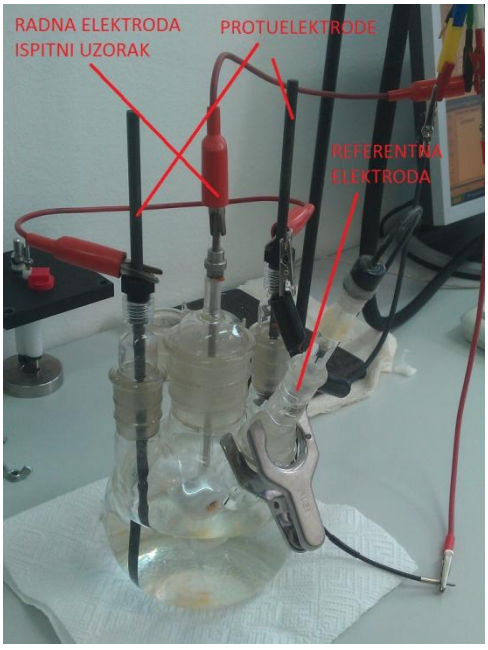
9.9. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska korozijska ispitivanja provedena su sukladno normi ASTM G5-94 u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Uzorci su elektrokemijski ispitivani tehnikama istosmjerne struje (potencijal otvorenog kruga, linearna polarizacija, ciklička polarizacija) te tehnikama izmjenične struje (elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)). Detaljniji opis tehnika dan je u teorijskom dijelu (8). Ispitivanje se provelo na uređaju VersaSTAT 3 tvrtke AMATEK (slika 37), a analiza rezultata izvršena je korištenjem softvera Versastudio i ZSimpWin. Ispitivani uzorci su spojeni u strujni krug prema slici 38.



Slika 37. Uređaj VersaSTAT 3



Slika 38. Raspored spajanja tokom elektrokemijskih ispitivanja

9.9.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga i linearna polarizacija

Vrijeme provođenja ispitivanja potencijala otvorenog kruga iznosilo je 1 h te je nakon završetka istog provedena linearna polarizacija. Nakon stabilizacije sustava u trajanju od 1h, izmjeren je potencijal otvorenog strujnog kruga (E_{ok}), dok se polarizacijom u apsolutnom iznosu od 40 mV dobila linearna polarizacijska krivulja iz koje se izračunao polarizacijski otpor (R_p).

U tablici 35 prikazani su rezultati potencijala otvorenog strujnog kruga i linearne polarizacije za sve elektrokemijski ispitane uzorke.

Tablica 35. Rezultati potencijala otvorenog strujnog kruga i linearne polarizacije

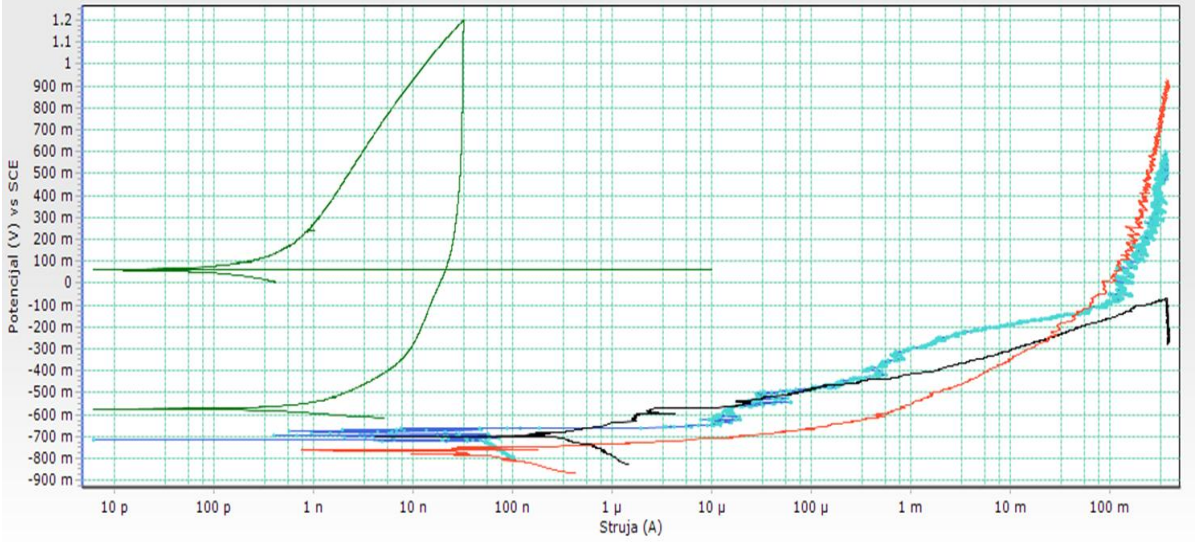
Uzorak	Oznaka	E_{ok} [mV]	R_p [MΩ]
Anodizirani i silirani uzorci			
Anodiziran sa 100 ppm Ce, siliran u čistoj vodi	100W	-586,422	58,412
Anodiziran sa 100 ppm Ce, siliran sa 100 ppm Ce	100Ce	-731,188	0,130
Anodiziran sa 200 ppm Ce, siliran u čistoj vodi	200W	-14,108	579,35
Anodiziran sa 200 ppm Ce, siliran sa 200 ppm Ce	200Ce	80,663	14,787
Anodiziran sa 500 ppm Ce, siliran u čistoj vodi	500Ce	-655,125	0,027
Anodiziran sa 500 ppm Ce, siliran sa 500 ppm Ce	500W	-72,996	17,652
Uzorci uronjeni u vodenu otopinu sa cerijem			
Uronjeni u vodenu otopinu sa 100 ppm Ce	100	-745,296	0,088
Uronjeni u vodenu otopinu sa 200 ppm Ce	200	-728,121	0,129
Uronjeni u vodenu otopinu sa 500 ppm Ce	500	-757,656	0,084
Ne tretirani uzorak			
Ne tretirani uzorak odnosno bazni uzorak	blank	-693,156	0,0072

9.9.2. Ciklička polarizacija

Nakon završetka ispitivanja potencijala otvorenog kruga i linearne polarizacije, provedena je ciklička polarizacija. Cilj provođenja cikličke polarizacije bio je odrediti tendenciju ispitnih uzoraka prema nastanku pitinga, odnosno izračunati potencijal pitinga (E_{pit}) i repasivacijski potencijal (E_{pro}).

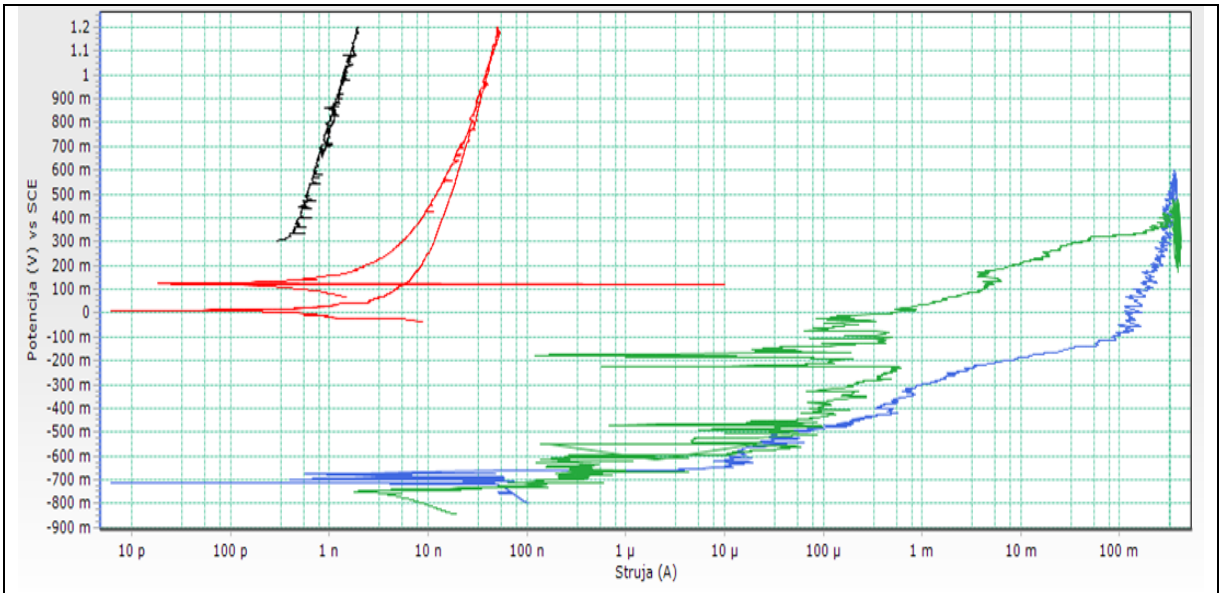
U tablicama 36, 37, 38 prikazani su rezultati cikličke polarizacije za određene koncentracije cerija.

Tablica 36. Vrijednosti cikličke polarizacije za uzorke tretirane s 100 ppm Ce



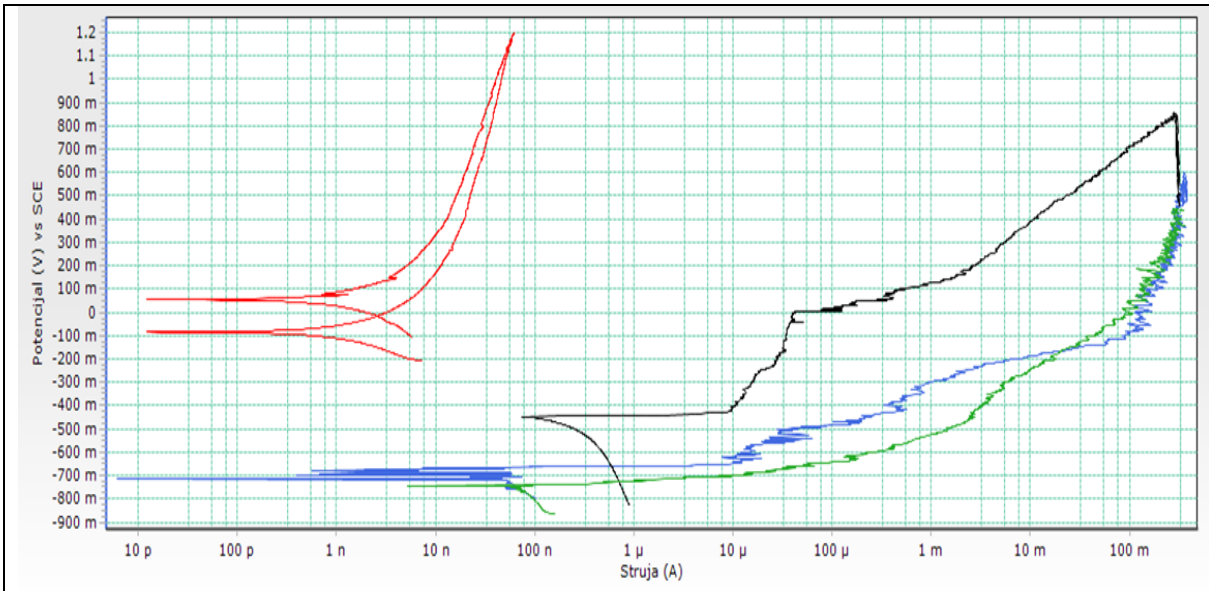
CPblank CP100Ce CP100W CP100	Uzorak	Blank	100Ce	100W	100
	E_{pit} [mV]	-660,723	-572,314	-352,283	-670,262
	E_{pro} [mV]	Korodiro	Korodiro	1200,654	Korodiro

Tablica 37. Vrijednosti cikličke polarizacije za uzorke tretirane s 200 ppm Ce



CPblank CP200Ce CP200W CP200	Uzorak	Blank	200Ce	200W	200
	E_{pit} [mV]	-660,723	40,484	334,712	-654,493
	E_{pro} [mV]	Korodiro	1100,295	1050,741	Korodiro

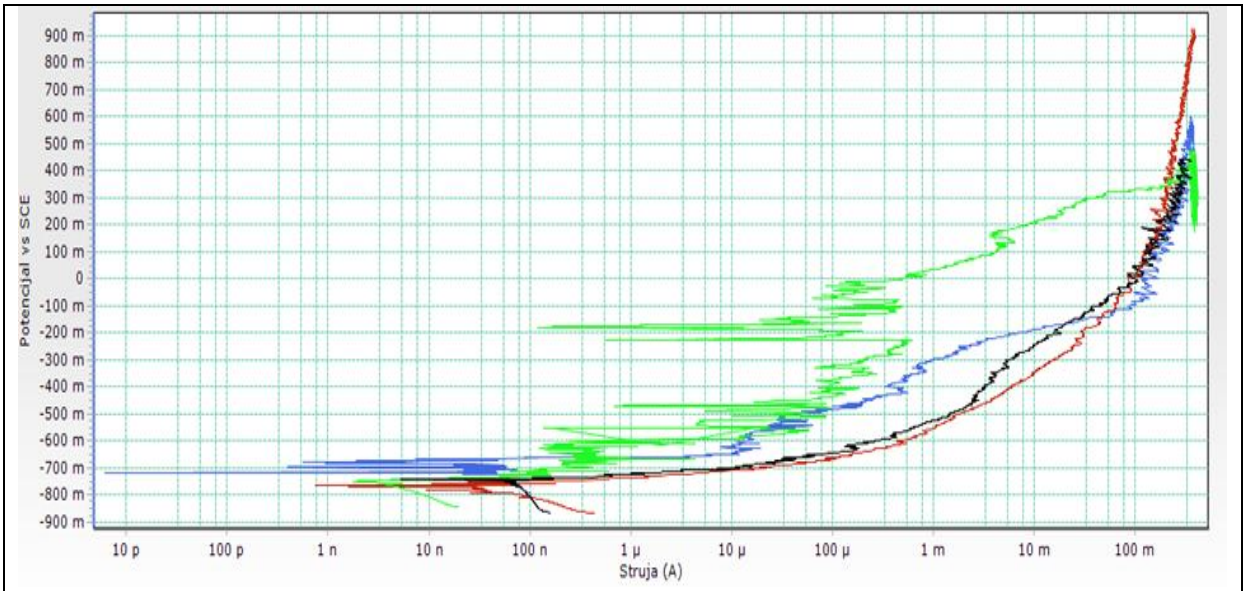
Tablica 38. Vrijednosti cikličke polarizacije za uzorke tretirane s 500 ppm Ce



CPblank CP500Ce CP500W CP500	Uzorak	Blank	500Ce	500W	500
	E_{pit} [mV]	-660,723	100,906	4,872	-710,562
	E_{pro} [mV]	Korodiro	1200,826	Korodiro	Korodiro

U tablici 39 prikazana je usporedba uzoraka uronjenih u otopinu cerija kako bi se utvrdio utjecaj koncentracije cerija na inhibiciju aluminija.

Tablica 39. Vrijednosti cikličke polarizacije za uzorke uronjene u otopinu cerija

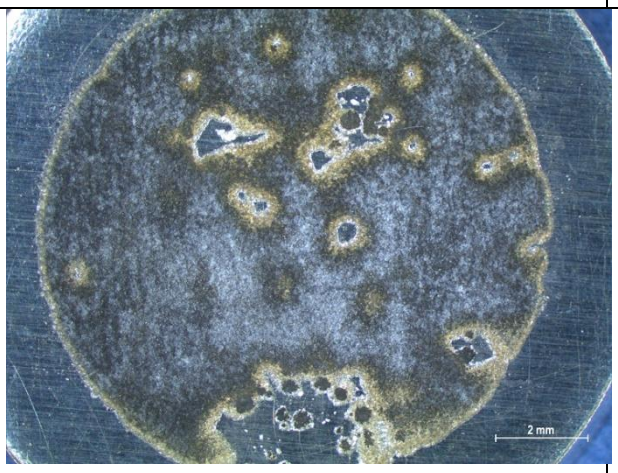
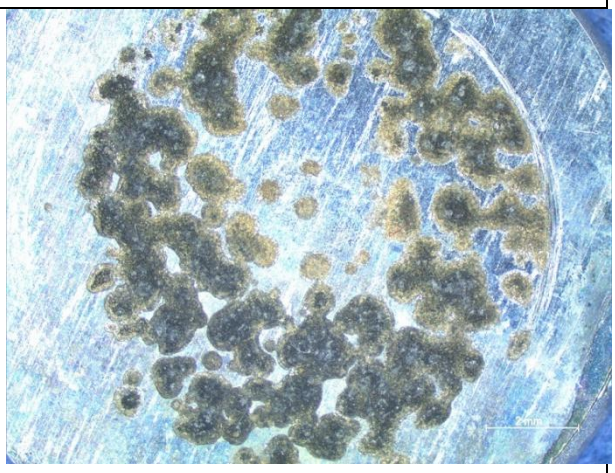
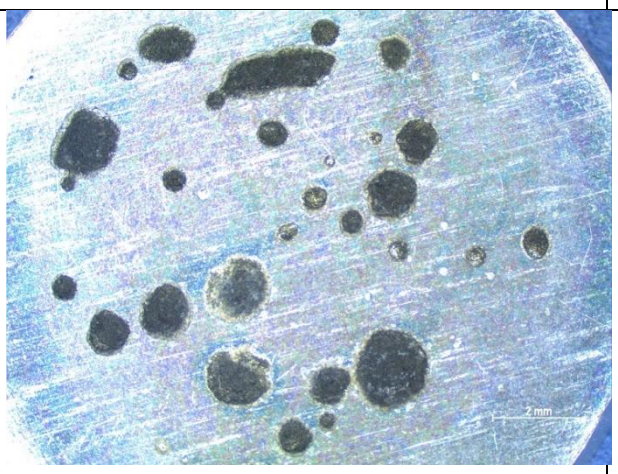
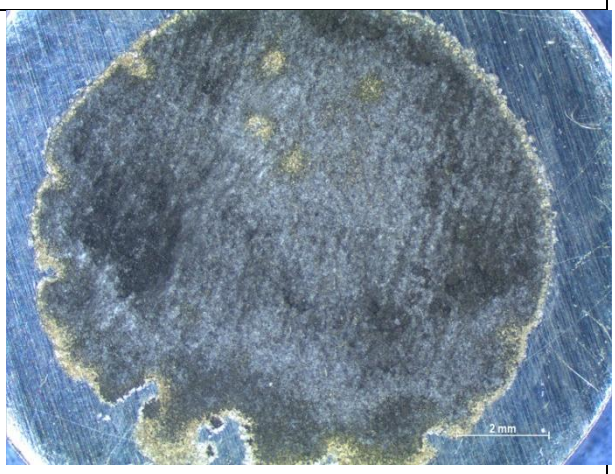
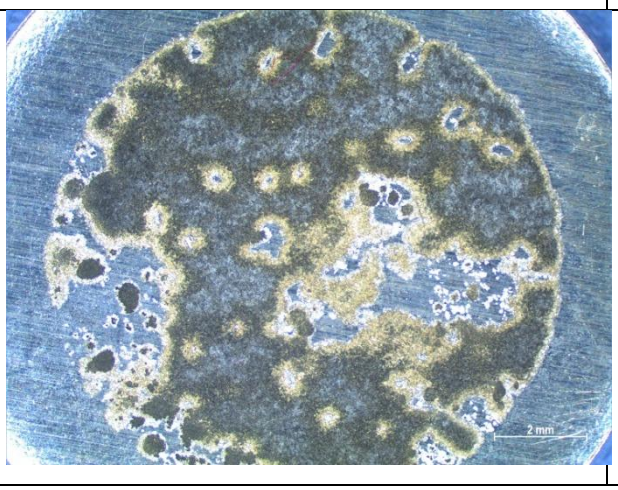
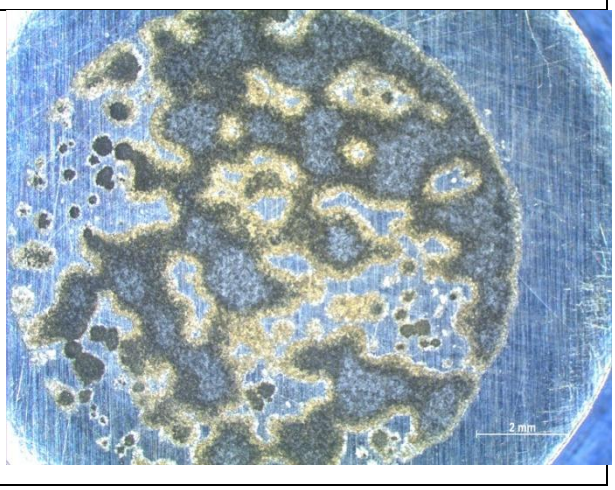


Uzorak	Blank	100	200	500
E_{pit} [mV]	-660,723	-670,262	-654,493	-710,562
E_{pro} [mV]	Korodiro	Korodiro	Korodiro	Korodiro

Dio uzoraka tokom provođenja cikličkog polarizacijskog ispitivanja je korodirao, što je bilo vidljivo i golim okom, dok uzorci koji nisu korodirali sačuvali su isti izgled površine koju su imali prije ispitivanja.

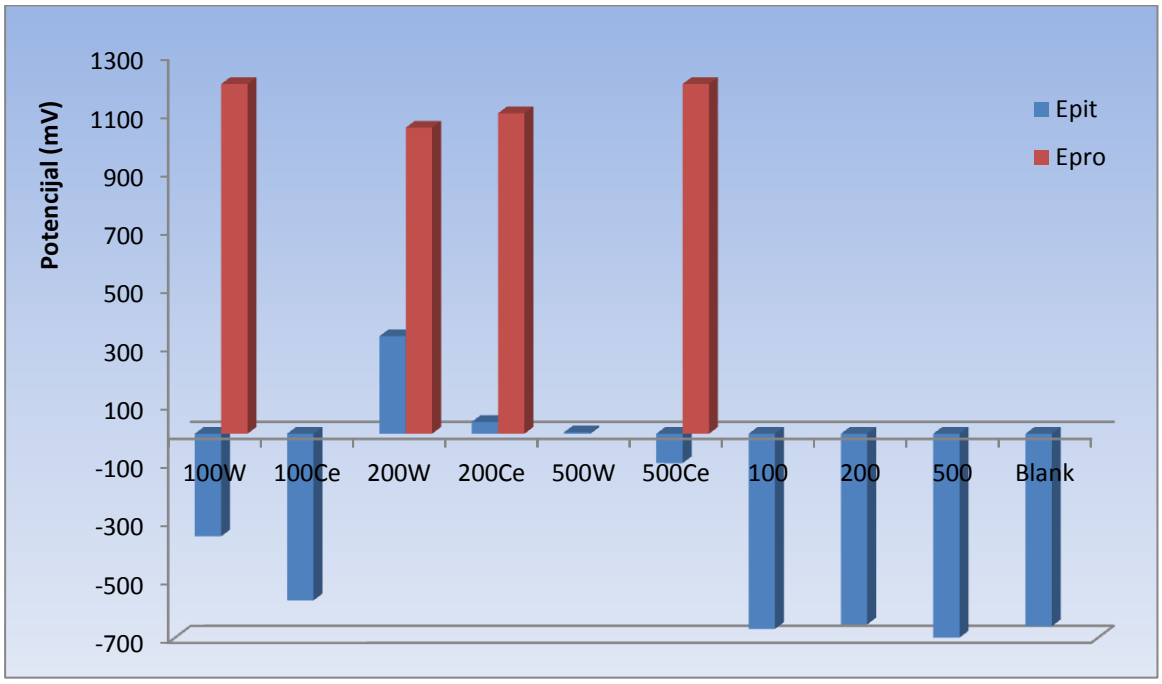
U tablici 40 prikazane su površine uzoraka koji su tokom cikličke polarizacije korodirali.

Tablica 40. Površine uzoraka korodiranih tokom cikličke polarizacije

Uvećanje 10X	
Ne tretirani uzorak (blank)	Uzorak 100Ce
	
Uzorak 500W	Uzorak 100
	
Uzorak 200	Uzorak 500
	

9.9.3. Rezultat cikličke polarizacije

Rezultate dobivenih vrijednosti cikličke polarizacije prikazani su grafički na slici 39.

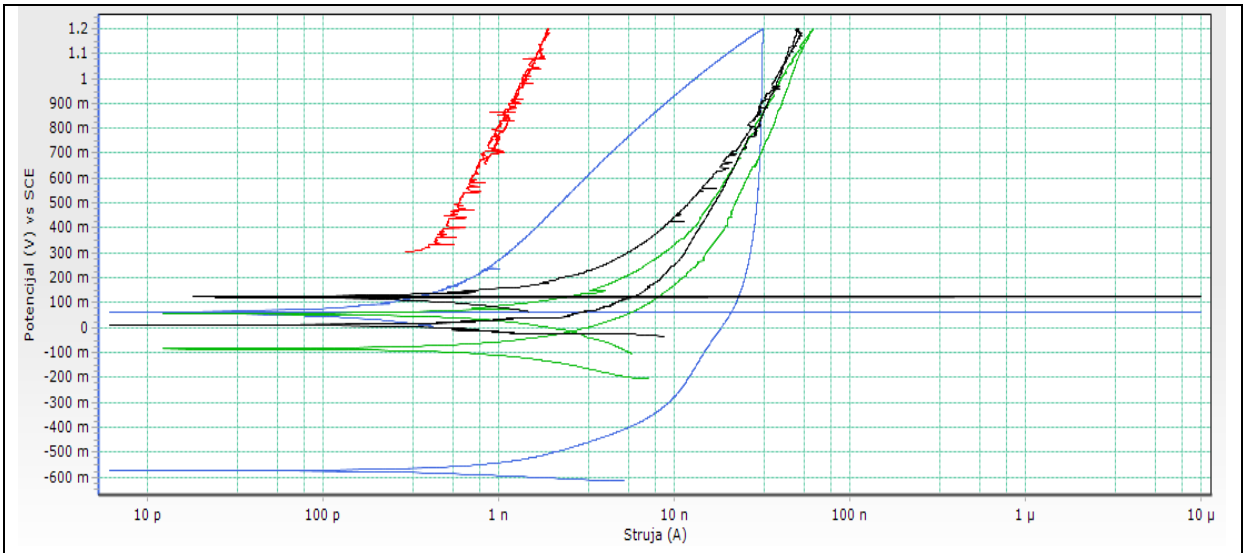


Slika 39. Grafički prikaz rezultata dobivenih cikličkom polarizacijom

Iz dijagrama je vidljivo da kratkoročno uranjanje uzoraka u otopinu cerija nema zamjetan utjecaj na inhibiciju korozije kao ni količina koncentracije u kojoj je uzorak namakan, tj. uzorci uronjeni u otopinu cerija su dali iste rezultate kao i običan ne tretirani uzorak. Anodizirani uzorci su pokazali kako elektrokemijska oksidacija utječe na povećanje E_{pit} kao i E_{pro}. Utjecaj cerija na elektrokemijski oksidirane uzorke se pokazao pozitivan, odnosno cerij djeluje kao inhibitor. Pošto se ne može utvrditi linearno rješenje ovisnosti E_{pit} i E_{pro} o koncentraciji iz danih rezultata, odnosno ne može se točno utvrditi utjecaj jačine koncentracije cerija na inhibiciju korozije kao ni pozitivnost utjecaja cerija tokom siliranja, uzeti su najbolji pojedinci od svake skupine koncentracije cerija i uspoređeni kako bi se utvrdilo najpovoljnije rješenje.

U tablici 41 uspoređeni su najbolji rezultati iz pojedinih skupina koncentracija cerija.

Tablica 41. Usporedba najboljih vrijednosti cikličke polarizacije elektrokemijski oksidiranih uzoraka



CP100W
CP200W
CP500Ce
CP200Ce

Uzorak	100W	200W	200Ce	500Ce
E_{pit} [mV]	-352,282	334,712	40,484	100,906
E_{pro} [mV]	1200,654	1050,741	1100, 295	1200,826

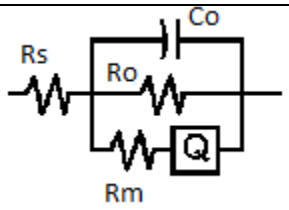
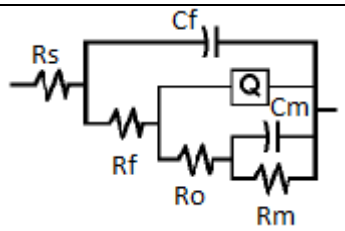
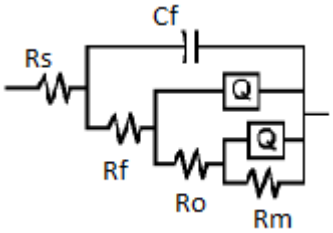
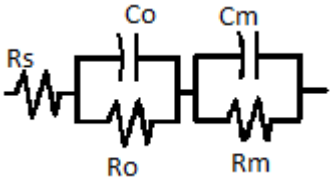
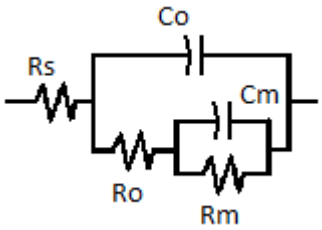
Iz tablice 41 može se zaključiti da je najbolja koncentracija cerija tokom elektrokemijske oksidacije za uvjete i elektrolit korištene tokom eksperimenta, 200 ppm Ce u elektrolitu uz siliranje bez koncentracije cerija.

9.9.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Vrijednosti frekvencije postavljene pri EIS ispitivanju iznose 100 kHz do 1 mHz. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se interpretirati preko Bodeovog i Nyquistovog dijagrama. Rezultati dobiveni EIS-om su obrađeni u software-u ZsimpWin kako bi se postavio točan model ekvivalentnog strujnog kruga za određene podatke i na temelju toga dobila rješenja.

U tablici 42 su prikazani korišteni modeli ekvivalentnih strujnih krugova.

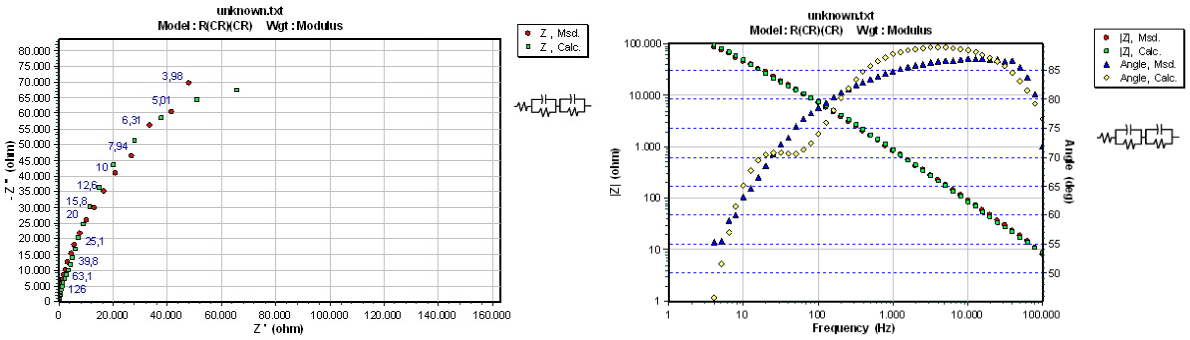
Tablica 42. Modeli ekvivalentnih strujnih krugova

	R_s - otpor elektrolita, [Ωcm^2] R_f - otpor filma inhibitora, [Ωcm^2] C_f - kapacitet filma inhibitora [F/cm^2] R_o - otpor oksidnog sloja, [Ωcm^2] C_o - kapacitet oksidnog sloja, [F/cm^2] R_m - otpor defekta oskidnog sloja, [Ωcm^2] C_m - kapacitet osnovnog materijala, [F/cm^2] Q - međufazni kapacitet, [F/cm^2]
	
	
	
	

9.9.5. Rezultati EIS-a

Pomoću Bodeovog i Nyquistovog dijagrama prikazano je preklapanje krivulja za ekvivalentni električni krug i dobivenih krivulja obrađenih u ZsimpWin-u koje su preuzete iz VersaStudio-a. Crvenim točkicama označene su izmjerene vrijednosti, a „fitane“ vrijednosti ekvivalentnog električnog kruga su prikazane zelenim točkicama. Na slikama 40-49 prikazani su Bodeov i Nyquistov dijagram za pojedine uzorke, dok su u tablicama 43-47 prikazani podaci dobiveni za pojedine uzorke.

Slika 40 prikazuje Bodeov i Nyquistov dijagram za ne tretirani uzorak.



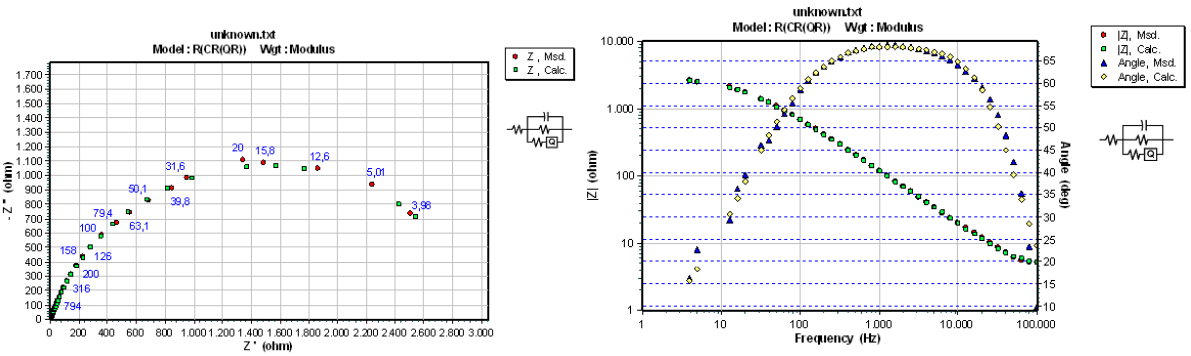
Slika 40. Bodeov i Nyquistov dijagram za ne tretirani uzorak

U tablici 43 prikazane su vrijednosti EIS-a za ne tretirani uzorak.

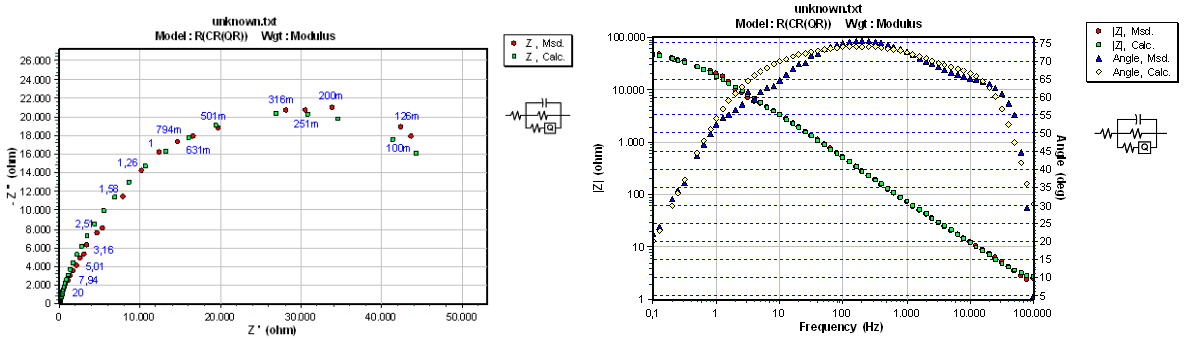
Tablica 43. Vrijednosti EIS-a za ne tretirani uzorak

Uzorak	R_f [Ωcm^2]	CPE_1		R_o [Ωcm^2]	CPE_2		R_m [Ωcm^2]	CPE_3		R_{sum} [Ωcm^2]
		Q_1 [F/cm^2]	n_1		Q_2 [F/cm^2]	n_2		Q_3 [F/cm^2]	n_3	
Blank	/	/	/	$1,35 \times 10^5$	$3,275 \times 10^{-7}$		$4,8 \times 10^3$	$4,125 \times 10^{-7}$		$1,4 \times 10^5$

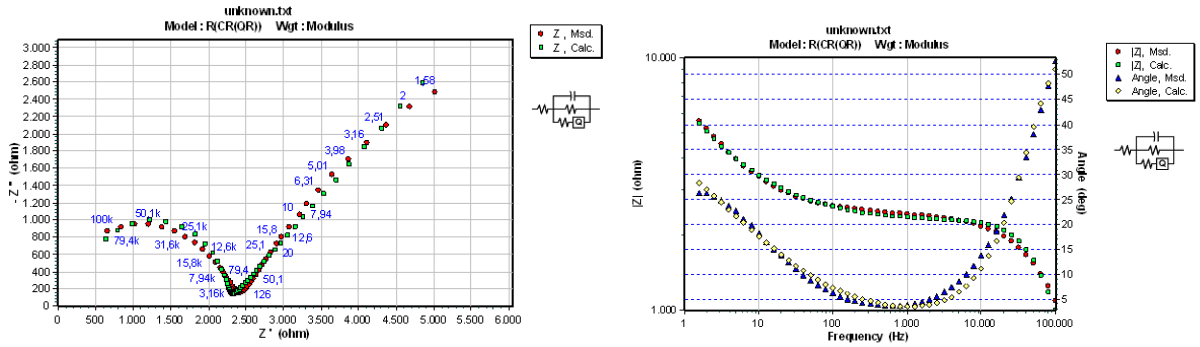
Na slikama 41-46 prikazani su Bodeov i Nyquistov dijagram za elektrokemijski obrađene uzorke.



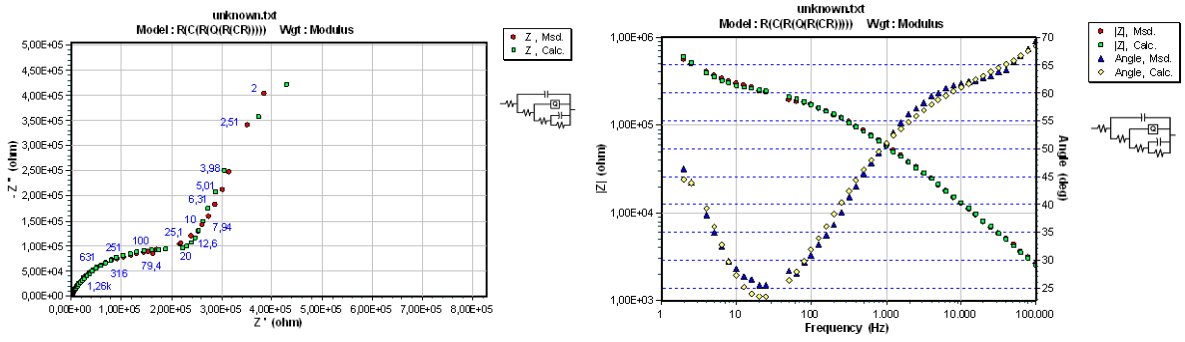
Slika 41. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 100W



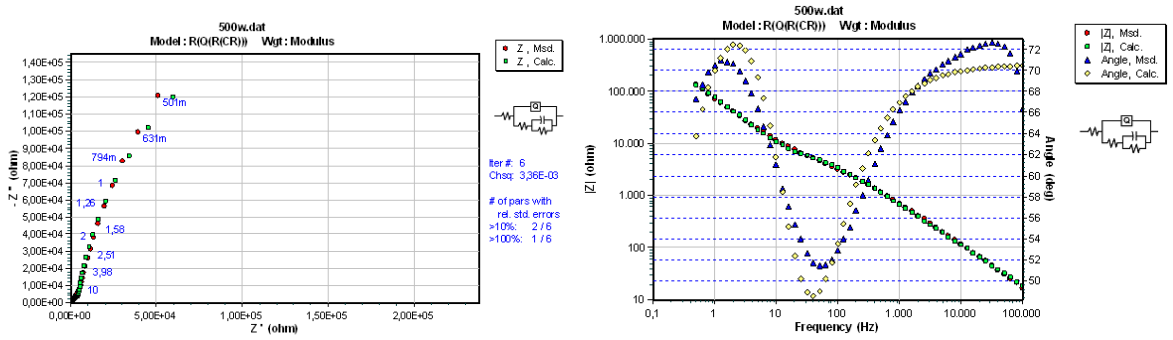
Slika 42. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 100Ce



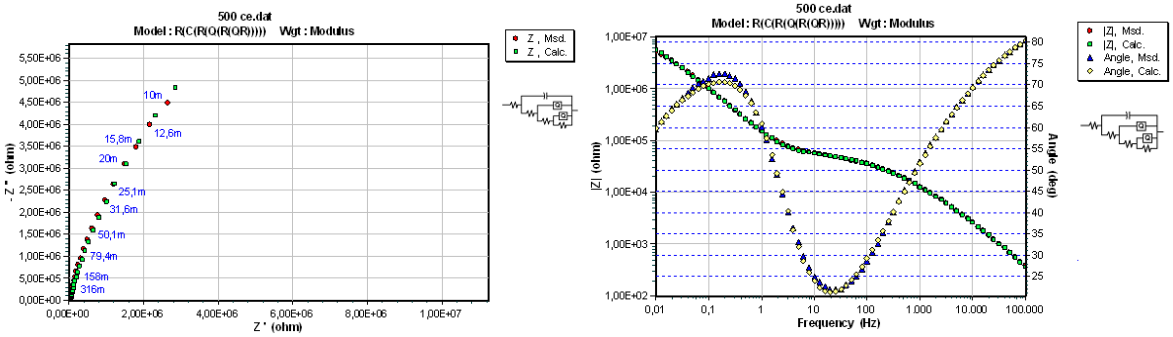
Slika 43. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 200W



Slika 44. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 200Ce



Slika 45. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 500W



Slika 46. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 500Ce

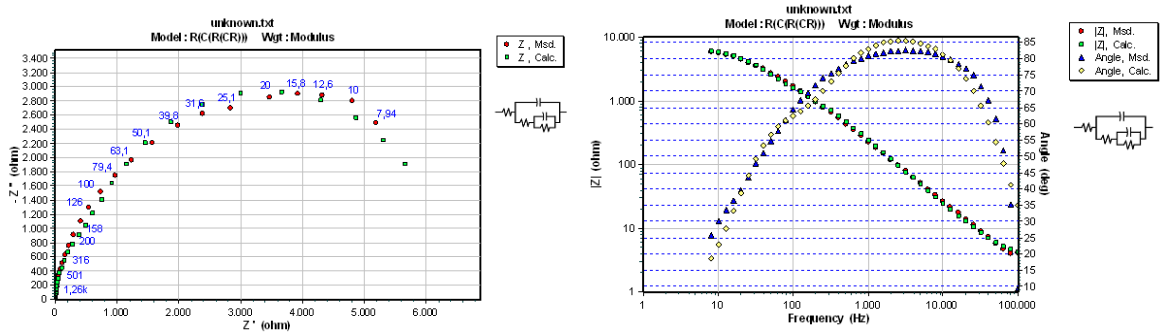
Tablica 44. Vrijednosti EIS-a za elektrokemijski oksidirane uzorke

Uzorak	R_f [Ωcm^2]	CPE_1		R_o [Ωcm^2]	CPE_2		R_m [Ωcm^2]	CPE_3	
		Q_1 [F/cm^2]	n_1		Q_2 [F/cm^2]	n_2		Q_3 [F/cm^2]	n_3
100W	/	/	/	3,10 x10^3	7,615 x10^{-7}		55,76	9,63 x10^{-6}	0,71
100Ce	/	/	/	5,76 x10^4	1,16 x10^{-6}		30,89	1,0 x10^{-5}	0,75
200W	/	/	/	2,11 x10^5	1,61 x10^{-9}		2 x10^3	8,2 x10^{-5}	0.51
200Ce	2,16 x10^3	4,25 x10^{-10}		3,24 x10^5	6,36 x10^{-8}	0,61	1,32 x10^6	1,36 x10^{-7}	
500W	/	/	/	1,0 x10^4	1,15 x10^{-6}	0.78	5,03 x10^5	1,05 x10^{-6}	
500Ce	2,92 x10^2	3,63 x10^{-9}		6,53 x10^4	4,28 x10^{-7}	0,58	5,12 x10^7	1,08 x10^{-6}	0,93

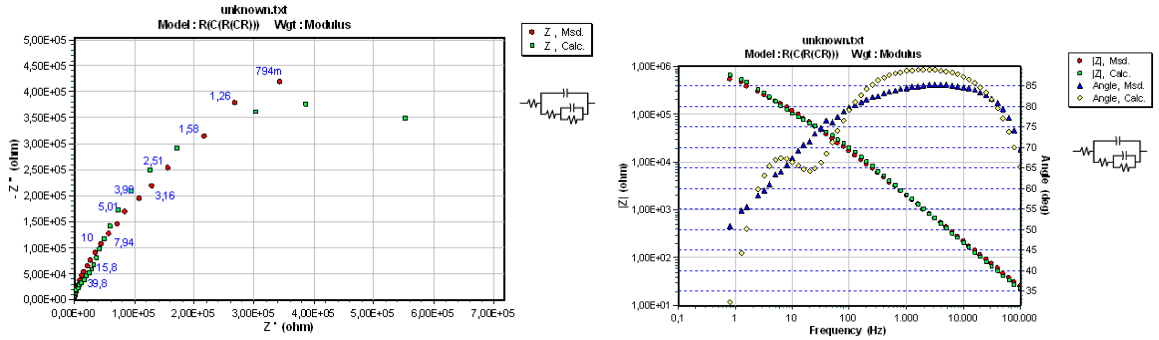
Tablica 45. Suma otpora dobivenih EIS-om za elektrokemijski obrađene uzorke

Uzorak	100W	100Ce	200W	200Ce	500W	500Ce
R_{sum} [Ωcm^2]	3,16 x10^3	5,79 x10^4	2,13 x10^5	1,64 x10^6	5,1 x 10^5	5,12 x10^7

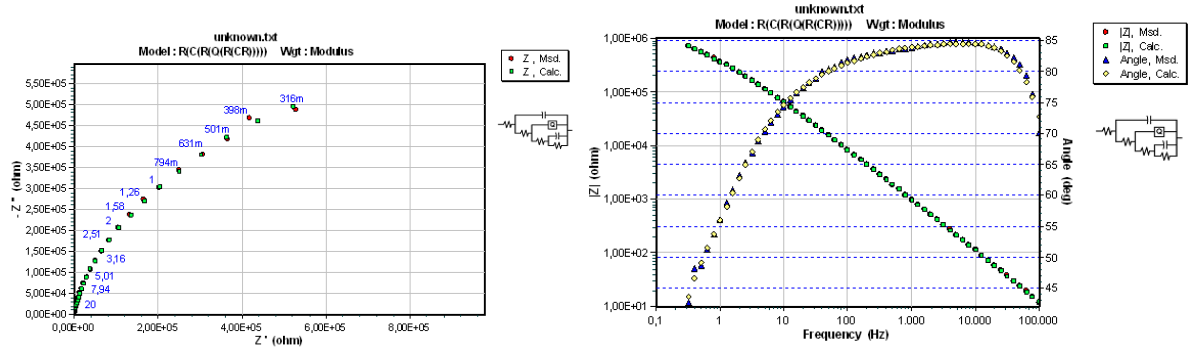
Na slikama 47, 48, 49 prikazani su Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorke uranjane u otopinu cerija.



Slika 47. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 100



Slika 48. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 200



Slika 49. Bodeov i Nyquistov dijagram za uzorak 500

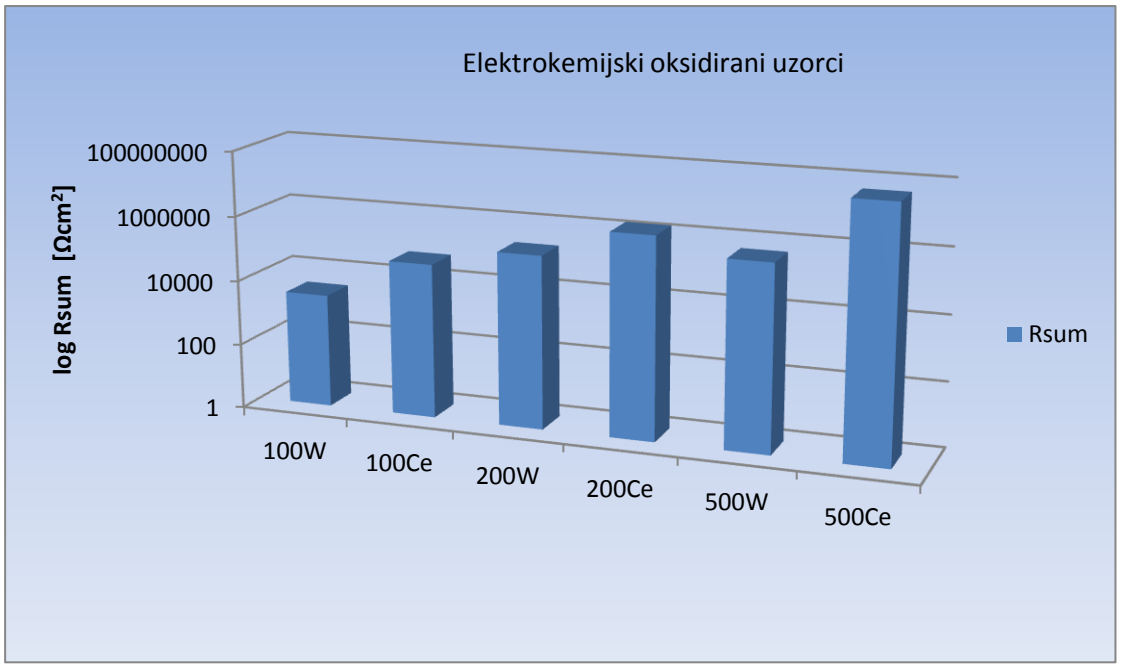
Tablica 46. Vrijednosti EIS-a za uzorke uranjane u otopinu cerija

Uzorak	R_f [Ωcm^2]	CPE_1		R_o [Ωcm^2]	CPE_2		R_m [Ωcm^2]	CPE_3	
		Q_1 [F/cm^2]	n_1		Q_2 [F/cm^2]	n_2		Q_3 [F/cm^2]	n_3
100	/	/	/	2,21 x10^3	6,5 x10^{-7}		4,16 x10^3	1,0 x10^{-6}	
200	/	/	/	1,02 x10^5	1,16 x10^{-6}		6,84 x10^5	1,16 x10^{-7}	
500	7,52 x10^2	1,31 x10^{-7}		9,18 x10^5	3,57 x10^{-7}	0,72	5,32 x10^5	7,12 x10^{-7}	

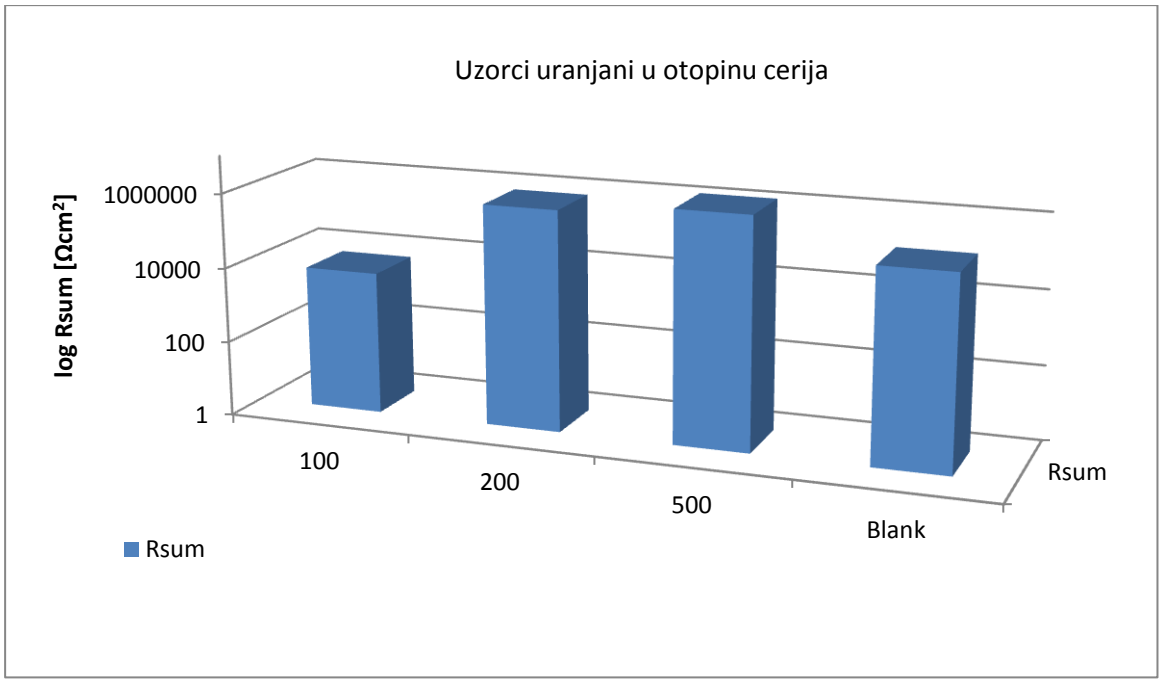
Tablica 47. Suma otpora dobivenih EIS-om za uzorke uranjane u otopinu cerija

Uzorak	100	200	500	blank
R_{sum} [Ωcm^2]	6,37 x10^3	7,86 x10^5	1,44 x10^6	1,4 x10^5

Na slikama 50 i 51 su grafički prikazani rezultati EIS-a



Slika 50. Grafički prikaz rezultata EIS-a za elektrokemijski oksidirane uzorke



Slika 51. Grafički prikaz rezultata EIS-a za uzorke uranjane u otopinu cerija

Rezultati pojedinih uzoraka dobivenih EIS-om su međusobno ne usporedivi preveliki su skokovi po dekadama da bi se mogli uspoređivat kao takvi, no ako se rezultati stave u logaritamsko mjerilo i podjele u skupine tako da se uspoređuju međusobno elektrokemijski oksidirani i oni tretirani samo uranjanjem u otopinu cerija mogu se donijeti zaključci učinkovitosti cerija kao inhibitora. Promatranjem rezultata EIS-a elektrokemijski oksidiranih uzoraka može se primijetiti porast učinkovitosti inhibitora s povećanjem koncentracije istoga, kao i pozitivan utjecaj inhibitora pri siliranju. Kod uzoraka uranjanih u cerij zamjetan je blagi pozitivan učinak kod većih koncentracija inhibitora u odnosu na ne tretirani uzorak.

10. ZAKLJUČAK

Aluminijev oksid nastao pasivacijom pruža dobru zaštitu aluminija u atmosferskim uvjetima, no za posebne aplikacije tj. za agresivne sredine potrebna je bolja zaštita aluminija.

Elektrokemijska oksidacija se pokazala kao savršeno rješenja za poboljšanje površinske zaštite aluminija. Novonastali oksidni sloj je stotinu do tisuću puta deblji od oksidnog sloja nastalog pasivacijom uvelike štiti aluminij od mehaničkih oštećenja i povećava korozijsku postojanost. Eksperimentom je dokazano sljedeće:

a) uzorci tretirani elektrokemijskom oksidacijom pružaju mnogostruko bolju korozijsku postojanost od uzoraka sa prirodnim oksidnim slojem
b) uzorci pripremljeni uranjanjem u otopinu cerija nisu pokazali bolju korozijsku postojanost od običnog ne tretiranog uzorka, što daje zaključak da kratkoročno izlaganje aluminija ceriju, ne ovisno o koncentraciji cerija, ne povećava korozijsku postojanost aluminija
c) kod elektrokemijski oksidiranih uzoraka vidljiva je promjena rezultata ovisno o koncentraciji cerija, rezultati pokazuju kako veće koncentracije cerija povećavaju potencijal nastanka pitova. Veća koncentracija cerija tokom elektrokemijske oksidacije kao i tokom siliranja na površini aluminija stvara film cerija koji djeluje barijerno odnosno povećava otpor prijenosu naboja.

11. LITERATURA

[1] J.R. Davis, Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys, ASM International, 1999.

[2] Ajit kumar mishra, R. Balasubramaiam, Corrosion inhibition of aluminium by rare earth chlorides, Indian Institute of technology, Kanpur, India 2007.

[3] http://www.koval.hr/blogeky/kristali/bar/boksit.html (Dostupno 8.11.2017).

[4] http://miroslavjakovljevic.iz.hr/o-aluminiju/ (Dostupno 10.11.2017).

[5] https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-diplomskog-studija/metalurgija-aluminija (Dostupno 7.11.2017).

[6] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Zagreb, FSB, 2011.

[7] https://www.sfsb.hr/kth/zavar/tii/al_lg.pdf (Dostupno 10.11.2017).

[8] http://www.alcotec.com/us/en/education/knowledge/techknowledge/understanding- the-alloys-of-aluminum.cfm (Dostupno 8.11.2017).

[9] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1426843813-0-im_oznacivanje-al.ppt (Dostupno 10.11.2017).

[10] Z. Gulišija, Č. Lačnjevac, Korozija i Zaštita Materijala, Beograd 2012.

[11] C. Vargel, Corrosion of aluminium, Oxford, Elsevier, 2004.

[12] Norma EN 573-3:2003; Aluminium and aluminium alloys - Chemical cmposition and form of wrought products.

[13] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, national association of corrosion enginers Huston, Texas, 1994.

[14] http://www.xsx-metals.com/info/properties-of-aluminum-alloys-1xxx-8xxx-se-11368786.html (Dostupno 30.10.2017).

[15] http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=ma2024t3 (Dostupno 10.11.2017).

[16] https://www.makeitfrom.com/material-properties/2024-T3-Aluminum (Dostupno 10.11.2017).

[17] I. Esih, Korozija i zaštita aluminija, magnezija i njegovih legura, Zagreb, Zavarivanje, 2005.

[18] Esih I., Dugi Z., Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.

[19] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i Zaštita Konstrukcijskih Materijala, Zagreb 2007.

[20] Craig B.D., Lane R.A., Rose D.H., Corrosion prevention and control: A program management guide for selecting materials, AMMTIAC, 2006.

[21] Mohsen Saeedikhani, Mehdi Javidi, Sareh Vafakhah, Anodising of 2024-T3 aluminium alloy in electrolyte of sulphuric−boric−phosphoric mixed acid containing cerium salt as corrosion inhibitor, Iran 2016.

[22] A. Carangelo, M. Curioni, A. Acquesta, T. Monetta, F. Bellucci, Cerium-Based Sealing of Anodic Films on AA2024T3: Effect of Pore Morphology on Anticorrosion Performance, United Kingdom 2016.

[23] http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ce/index.html (Dostupno 2.11.2017).

[24] https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf (Dostupno 3.11.2017).

[25] Zixue Su; Wuzong Zhou, Advance Materials, School of Chemistry, University of St Andrews, UK 2008.

[26] http://www.hobbychemicals.com.au/learning/anodising-basics/basics-of-colour-anodising (Dostupno 10.11.2017).

[27] R.Abdel-Karim; A. M. El.Raghy, Nanofabrication using Nanomaterials, Cairo university, Egypt.

[28] Krishnan R., "Templated self-assembly of nanoporous alumina: Pore formation and ordering mechanisms, methodologies, and applications", PhD. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, United States of America, 2005.

[29] Lee W., "The anodization of aluminium for nanotechnology applications", Journal of Materials, Vol. 62, No. 6, 2010.

[30] Eftekhari A., 2008, "Nanostructured materials in electrochemistry", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[31] Siejka J., Orteg C., "An O18 study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide films on aluminium", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 124, No. 6, 1977.

[32] Jose L.Gazapo; J. Gea, TALAT Lecutre 5203 Anodizing of Aluminium, INESPAL Laminacion, Alicante 1994.

[33] Ragab M. A., "Nano porous Aluminium oxide film fabrication and characterization", MSc. thesis, Faculty of Engineering, Cairo University, Egypt, 2014.

[34] P. Michal; A. Vagaska,Effect of Electrolit Temperatures on the Thickness od Anodic Aluminium Oxide, Slovakia 2015.

[35] Anodising of Aluminium, New Zeland Institute of Chemistry, https://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8E.pdf (Dostupno 10.11.2017).

[36] https://tpcabot.files.wordpress.com/2011/02/racks-for-anodizing.pdf (Dostupno 9.11.2017).

[37] I. Stojanović, Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza - Doktorski rad, Zagreb, FSB, 2011.

[38] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović, Korozija i zaštita premazima, Zagreb, 2014.

[39] Princeton Apllied Research, Basics of Corrosion Measurements, Oak Ridge.

[40] http://www.renacon.com/Tehnologija/XRF.html (Dostupno: 18.11. 2017)