Inhibiranje korozije aluminijske legure adsorpcijom cerijevih iona

Klasnić, Antonio

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:235:850466

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-27**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Antonio Klasnić

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Student:
Antonio Klasnić

Zagreb, 2019.

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

Zahvaljujem doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na mentorstvu i usmjeravanju u izradi diplomskog rada kao i na savjetima za odabir literature. Zahvaljujem Marinu Kurteli mag. ing. aeronaut. na pomoći i usmjeravanju u izradi eksperimentalnog rada.

Antonio Klasnić

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

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Antonio Klasnić** Mat. br.: 0035195027

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Inhibiranje korozije aluminijske legure adsorpcijom cerijevih iona**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion inhibition of aluminum alloys by cerium ions adsorption**

Opis zadatka:

Zrakoplovne konstrukcije izrađuju se korištenjem različitih konstrukcijskih materijala, a izuzetno važnu ulogu imaju aluminijske legure koje se od djelovanja korozije moraju štititi primjenom odgovarajućih metoda zaštite. Te metode do sada su uključivale postupke modificiranja površine koje, iako su učinkovite u sprečavanju korozije, nisu ekološki prihvatljive. Stoga se istraživanja usmjeravaju ka iznalaženju ekološki prihvatljivijih postupaka koji bi osigurali odgovarajuću zaštitu uz smanjenje štetnog djelovanja na okoliš.

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati svojstva i područja primjene aluminijskih legura koje se koriste za izradu zrakoplova. Detaljno opisati najvažnije mehanizme korozijskog razaranja aluminijskih legura s posebnim osvrtom na oštećivanje komponenti zrakoplovnih konstrukcija. Dati prikaz metoda njihove zaštite od korozije te obraditi postupke modificiranja površine aluminijskih legura i proučiti spoznaje o mogućnosti zaštite inhibitorima.

U eksperimentalnom dijelu rada elektrokemijskim metodama ispitati djelovanje cerija u zaštiti aluminijske legure oznake 2024-T3 u kloridnoj otopini. Analizirati dobivene rezultate te izvesti zaključke o učinkovitosti cerija kao inhibitora korozije.

U radu navesti korištenu literaturu te eventualnu dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
17. siječnja 2019.

Rok predaje rada:
21. ožujka 2019.

Predviđeni datumi obrane:
27., 28. i 29. ožujka 2019.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Milan Vrdoljak

Sadržaj

Popis slika **II**

Popis tablica **V**

Popis oznaka **VI**

1. Uvod **1**

2. Aluminij **4**

2.1. Aluminijeve legure 5

2.1.1. Duraluminij 7

2.2. Korozijski procesi 9

2.3. Korozijska postojanost aluminija 13

3. Pojavni oblici korozije na aluminiju **14**

3.1. Galvanska korozija 16

3.2. Rupičasta korozija 17

3.3. Napetosna korozija 18

3.4. Korozija u procjepu 20

3.5. Interkristalna korozija 21

4. Metode zaštite od korozije **23**

4.1. Prevlake 23

4.2. Elektrokemijske metode zaštite 25

4.3. Zaštita od korozije promjenom okolnosti (inhibitori) 26

4.4. Cerij 30

4.5. Helmholtzov dvostruki sloj 32

5. Korozijska ispitivanja elektrokemijskim metodama **34**

5.1. DC-tehnike 34

5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga 35
5.1.2. Polarizacijski otpor 36
5.1.3. Tafelova ekstrapolacija - brzina korozije 37
5.1.4. Ciklička polarizacija 38
5.2. AC-tehnike 39
5.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) 39
5.2.2. Elementi ekvivalentnog kruga 42

6. Eksperimentalni dio 44

6.1. Uvod 44
6.2. Određivanje kemijskog sastava uzoraka 45
6.3. Priprema uzoraka 45
6.4. Elektrokemijska korozijska ispitivanja 47
6.5. Analiza i usporedba rezultata 48
6.5.1. Ispitivanja istosmjernom strujom 50
6.5.2. Ispitivanja izmjeničnom strujom uz analizu rezultata cikličke polarizacije i Tafelove ekstrapolacije 53

7. Zaključak 69

8. Literatura 71

Popis slika

1 Primjer zrakoplova izrađenih od aluminijevih legura [2, 3, 4]: a) Junkers Ju 52, b) DC 8, c) Cessna 172 - najproizvođeniji zrakoplov u povijesti . . . 1
2 Primjena aluminijevih legura u zrakoplovstvu[5, 6]: a) okviri i uzdužnice putničkog zrakoplova, b) rešetkasta konstrukcija zrakoplova generalne avijacije . . . 2
3 Puknuće noge glavnog podvozja zrakoplova Jetstream 31 [7] . . . 2
4 Godišnji trošak na koroziju u SAD-u [8] . . . 3
5 Materijali korišteni u pojedinim Boeingovim zrakoplovima [10] . . . 4
6 Dijelovi krila zrakoplova od aluminijevih legura [15, 16]: a) rebra b) oplata 8
7 Energetska promjena metala u fazama nastajanja i raspadanja [17] . . . 9
8 Wagnerova teorija kemijske korozije [18] . . . 10
9 Elektrokemijska korozija metala [18] . . . 11
10 Zaštitni sloj na površini aluminija [20] . . . 13
11 Prikaz anodiziranih filmova skenirajućim elektronskim mikroskopom [21] . 14
12 Mjesta zadržavanja elektrolita [23, 24]: a) dodirna ploha , b) spoj . . . 15
13 Korozija na mjestu spojeva zakovicama na oplati zrakoplova [25] . . . 15
14 Korodirani aluminijski dio na zrakoplovu [27] . . . 16
15 Princip mehanizma galvanske korozije [28] . . . 17
16 Primjer rupičaste korozije [30, 31]: a) mehanizam rupičaste korozije, b) napad rupičaste korozije na aluminiju . . . 18
17 Uvjeti za nastanak napetosne korozije [34] . . . 19
18 Puknuće na dijelu podvozja uslijed napetosne korozije [35] . . . 19
19 Mehanizam procesa korozije u procjepu [36] . . . 20
20 Oštećena oplata zrakoplova uslijed korozije u procjepu [35] . . . 21
21 Rasplojavanje aluminija uslijed interkristalne korozije [37] . . . 21
22 Mehanizam stvaranja interkristalne korozije [38] . . . 22
23 Metode zaštite [18] . . . 23
24 Podjela prevlaka [18] . . . 24

25 Slojevi prevlaka na zrakoplovnoj aluminijskoj leguri [40] 24
26 Podjela inhibitora prema načinu djelovanja [18] 26
27 Lantanidi u periodnom sustavu elemenata [44] 29
28 Fazni dijagram cerija, K.L.-kritična linija [47] 31
29 Razlika potencijala u Helmholtzovu dvosloju [49] 33
30 Raspored elektroda pri elektrokemijskom ispitivanju [18] 35
31 Uspostavljanje potencijala otvorenog strujnog kruga [18] 36
32 Određivanje polarizacijskog otpora [18] 37
33 Tafelova ekstrapolacija [50] 38
34 Nyquistov dijagram za jednostavni serijski spoj otporne i kapacitivne komponente [52] 40
35 Nyquistov prikaz paralelnog spoja otporne i kapacitivne komponente [52] . 41
36 Bodeov dijagram [52] 41
37 Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka XRF metodom 45
38 Uzorci uronjeni u otopinu $NaCl + CeCl_3 \times 7H_2O$ 46
39 Stereomikroskop Leica MZ6 – Laboratorij za zaštitu materijala FSB-a . . . 46
40 Uređaj za elektrokemijsko ispitivanje, a - VersaSTAT 3, b - elektrokemijska ćelija 47
41 Brzina korozije 50
42 Pitting potencijal 51
43 Sklonost materijala na rupičastu koroziju 52
44 Potencijal otvorenog strujnog kruga 52
45 Ekvivalentni strujni krug 53
46 Otpor dvosloja 55
47 Otpor oksidnog sloja 56
48 Ciklička polarizacija tretiranih uzoraka natrijevim kloridom na 40 °C . . . 58
49 Ciklička polarizacija tretiranih uzoraka cerijevim kloridom na 40 °C 58
50 Ciklička polarizacija tretiranih uzoraka natrijevim kloridom na 60 °C . . . 59
51 Ciklička polarizacija tretiranih uzoraka cerijevim kloridom na 60 °C 59
52 Usporedba uzoraka uronjenih u različite otopine i ispitanih na 60 °C . . . 60

53 Tafelova ekstrapolacija uzoraka tretiranih u natrijevom kloridu na 40 °C . 61
54 Tafelova ekstrapolacija uzoraka tretiranih u cerijevom kloridu na 40 °C . . 61
55 Tafelova ekstrapolacija uzoraka tretiranih u natrijevom kloridu na 60 °C . 62
56 Tafelova ekstrapolacija uzoraka tretiranih u cerijevom kloridu na 60 °C . . 62
57 Uzorci nakon elektrokemijskog ispitivanja na 60 °C 63

Popis tablica

1 Fizikalna i mehanička svojstva aluminija [1] 5
2 Označavanje Al-legura za gnječenje [1] 6
3 Prikaz metoda smanjenja sklonosti prema određenim tipovima korozije [18] 12
4 Tražena svojstva inhibitora kroz povijest [42] 28
5 Pobude i mjerne veličine korištene u DC-tehnici [18] 34
6 Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog električnog kruga [18] . 43
7 Uzorci tretirani u otopinama prije početka elektrokemijskog ispitivanja . . 44
8 Rezultati ispitivanja kemijskog sastava 45
9 Rezultati provedenih elektrokemijskih ispitivanja DC-tehnikama 49
10 Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom uzoraka tretiranih cerijevim kloridom 54
11 Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za uzorke tretirane cerijevim kloridom . . . 57
12 Stereomikroskopsko ispitivanje površine uzoraka tretiranih u natrijevom kloridu i ispitivanih u 40 °C 64
13 Stereomikroskopsko ispitivanje površine uzoraka tretiranih u cerijevom kloridu i ispitivanih u 40 °C 65
14 Stereomikroskopsko ispitivanje površine uzoraka tretiranih u natrijevom kloridu i ispitivanih u 60 °C 66
15 Stereomikroskopsko ispitivanje površine uzoraka tretiranih u cerijevom kloridu i ispitivanih u 60 °C 67
16 Učinkovitost inhibicije cerijevog klorida na 40 °C 68
17 Učinkovitost inhibicije cerijevog klorida na 60 °C 68

Popis oznaka

ϵ	dielektrična konstanta
η	stupanj inhibicije
ω	frekvencija, [Hz]
ρ	gustoća, $[kg/m^3]$
φ	fazni kut
C_o	kapacitet oksidnog sloja, [F]
C_{dl}	kapacitet dvosloja, [F]
E_{cor}	korozijski potencijal, [V]
E_{oc}	potencijal otvorenog kruga, [V]
E_{pit}	pitting potencijal, [V]
j	gustoća korozijske struje, $[\mu A/cm^2]$
R_o	otpor oksidnog sloja, [Ω]
R_{dl}	otpor dvosloja, [Ω]
R_{el}	otpor elektrolita, [Ω]
T	temperatura, [°C]
v_{kor}	brzina korozije, [mm/god]
Z	impedancija, $[\Omega/cm^2]$

Sažetak

U teorijskom dijelu rada opisane su legure aluminija korištene u zrakoplovstvu i korozijska postojanost aluminija. Opisani su pojavni oblici korozije na aluminiju te metode zaštite od korozije, pri čemu su detaljnije objašnjeni postupci korištenja inhibitora. Opisane su karakteristike cerija kao kemijskog elementa i sredstva za inhibiciju korozije te objašnjene regulative kojima se ograničava upotreba kromata. Opisana su korozijska elektrokemijska ispitivanja kojima se izvodio eksperimentalni dio rada.

U eksperimentalnom dijelu su ispitane aluminijske legure oznake 2024-T3 tretirane otopinom natrijevog klorida te zasebno otopinom cerijevog klorida heptahidrata. Tretiranje uzoraka je provedeno uranjanjem uzoraka u navedene otopine. Ispitivanje je provedeno elektrokemijskim metodama nakon čega je provedeno ispitivanje površine stereomikroskopom. Nakon ispitivanja analizirani su rezultati.

Ključne riječi: aluminijska legura 2024-T3, inhibitori, cerij, zrakoplovstvo.

Summary

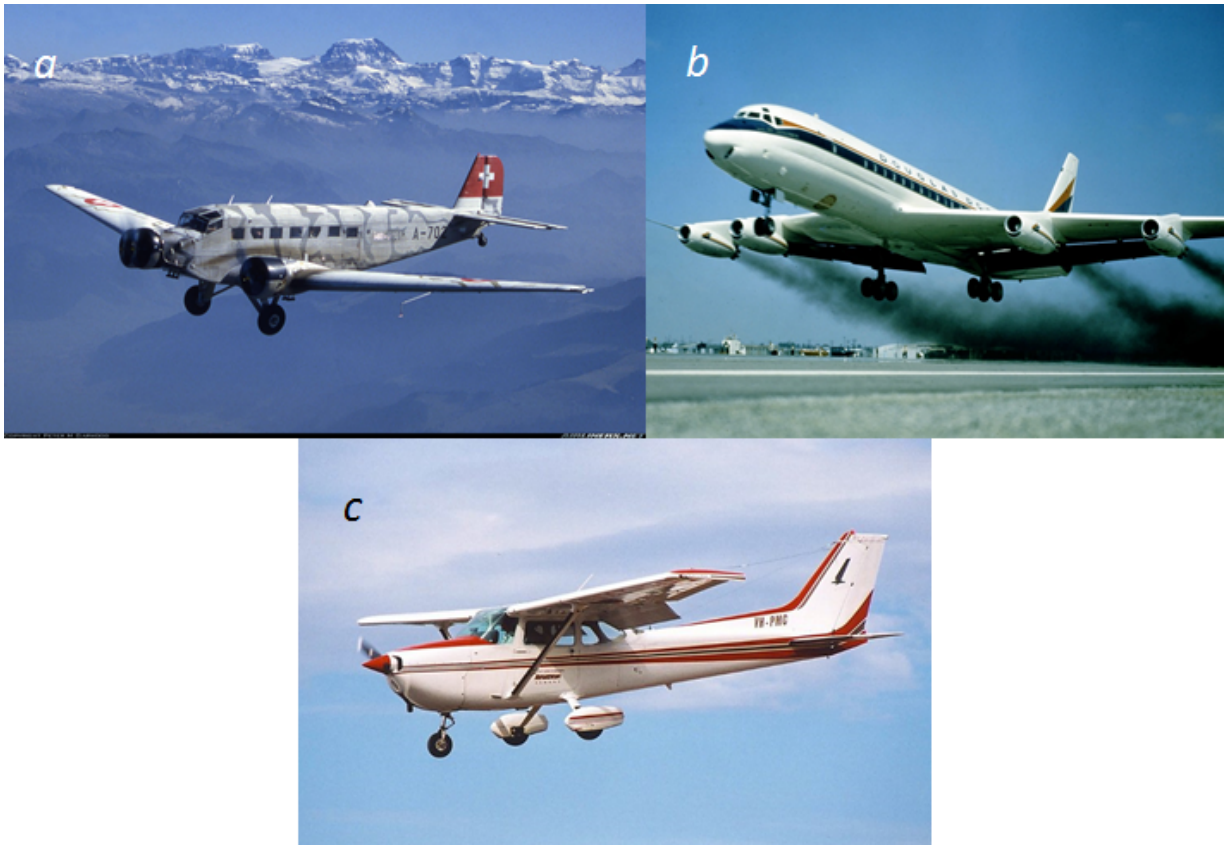
Aircraft aluminium alloys and aluminium corrosion resistance are described in theoretical part. Aluminium corrosion types and corrosion protection methods are presented. It is explained how to use inhibitors. Cerium characteristics, corrosion inhibitors and chromate restrictions are described. Finally, electrochemical measurements used in experimental part are presented.

In experimental part one gruop of Aluminium alloys 2024-T3 are treated in natrium chloride solution and the another one in cerium chloride heptahydrate solution. Inhibition was conducted by immersion in solution. Testing was conducted with electrochemical methods. After electrochemical testing, surface stereo microscopic testing is carried out and results were analysed.

Key words: Aluminium alloy 2024-T3, inhibitors, cerium, aerospace engineering.

1. Uvod

Brzo rastuća zrakoplovna industrija vuče svoje korjene od početka 20. stoljeća. Prvi zrakoplovi načinjeni od drveta imali su određene nedostatke kao nedovoljna čvrstoća, pojava vlage itd. Već u Prvom svjetskom ratu se pojavljuje ideja o korištenju novih, lakših, ali črvršćih materijala. Jedan od njih je bio i aluminij. Kroz praksu se pokazalo kako su materijali korišteni u izradi zrakoplova izloženi u vrlo kompleksnim i ekstremnim uvjetima rada [1]. Budući da se na zrakoplovstvo postavljalo sve više zahtjeva tako su i zahtjevi na materijale postajali sve stroži. Da bi se aluminij, koji je i tema ovog rada, našao u primjeni, potrebno je bilo naći njegova najbolja mehanička svojstva kroz razne legirne mehanizme. Primjeri značajnijih zrakoplova koji su načinjeni od aluminijevih legura kroz povijest prikazani su slikom 1.



Slika 1: Primjer zrakoplova izrađenih od aluminijevih legura [2, 3, 4]: a) Junkers Ju 52, b) DC 8, c) Cessna 172 - najproizvođeniji zrakoplov u povijesti

Prethodno navedeni zrakoplovi imaju konstrukciju načinjenu od aluminijevih legura te su dokaz široke primjene i dobrih mehaničkih svojstava aluminija u zrakoplovstvu. Konkretni primjeri primjene aluminijevih legura prikazani su na slici 2.

Slika 2: Primjena aluminijevih legura u zrakoplovstvu[5, 6]: a) okviri i uzdužnice putničkog zrakoplova, b) rešetkasta konstrukcija zrakoplova generalne avijacije

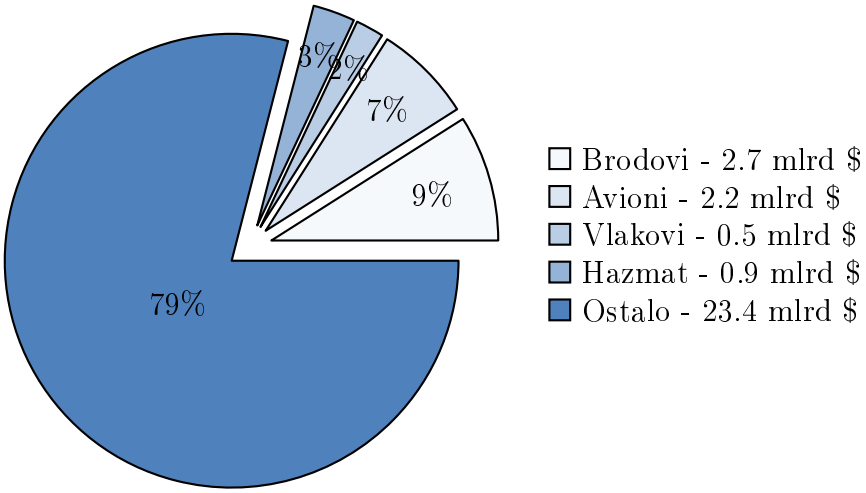
Budući da aluminijeve legure imaju široku primjenu u zrakoplovstvu moraju se podvrgavati i raznim inspekcijama. Podložnost korozijskim procesima aluminijskih legura u eksploataciji zrakoplova je uvelike zastupljena zbog promjenjivog opterećenja, promjeni atmosferskih pojava, promjeni klime itd. Na slici 3 je prikazano puknuće desne noge glavog podvozja zrakoplova Jetstream 31 koji je 2012.g. otklizao s piste nakon dodira zrakoplova s pistom.

Slika 3: Puknuće noge glavnog podvozja zrakoplova Jetstream 31 [7]

Kroz povijest se moglo vidjeti kako oštećenja uslijed korozijskih procesa mogu dovesti do raznih puknuća i lomova.

U izvještaju [7] je navedeno kako je aluminijeva legura noge podvozja popustila pod opterećenjem ispod dozvoljenog na što je utjecala interkristalna i napetosna korozija.

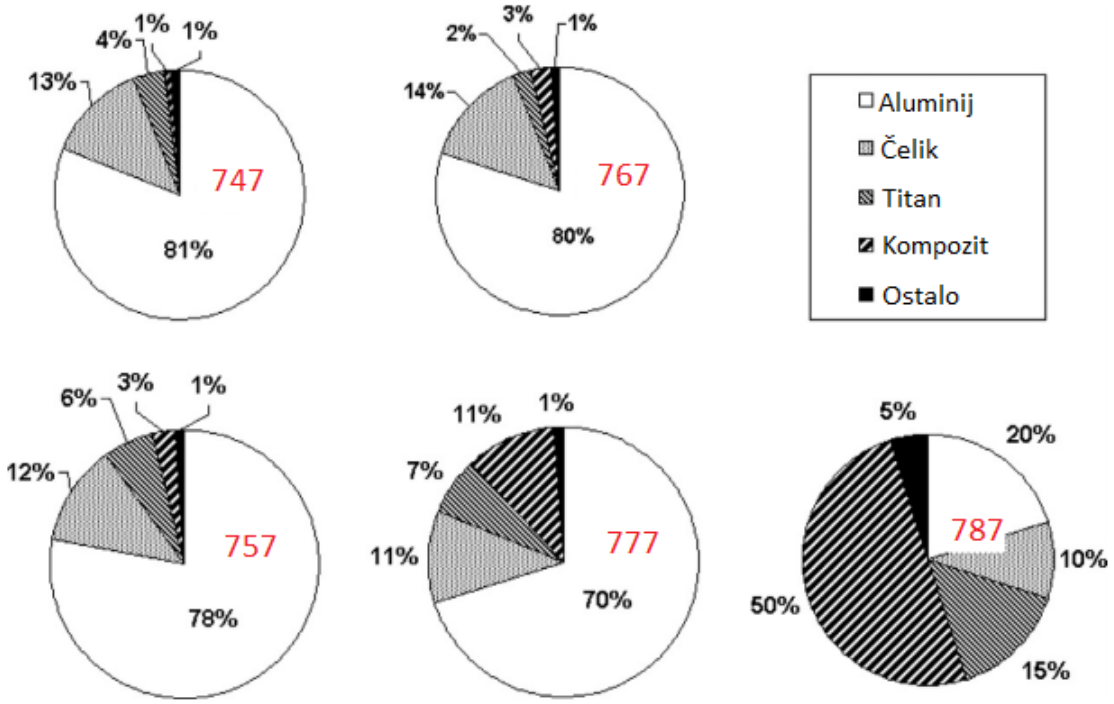
Da bi se spriječile takve havarije potrebno je obavljati preventivne radnje za zaštitu od korozije. Time se misli na specifične proizvodne procese, eksploatacijske uvjete i metode zaštite. Svi ti zahtjevi imaju svoju cijenu koju je američka udruga korozijskih inženjera *NACE International* 2002.g. procijenila u svojim istraživanjima. Naime, u prijevozu stvari, tvari i osoba prijevoz se može podijeliti na nekoliko vrsta prilikom kojih je za svaku definiran udio sveukupnog troška korozije što se prikazuje na slici 4.



Slika 4: Godišnji trošak na koroziju u SAD-u [8]

Zračni promet je sve više zastupljen u cjelokupnom prometu pa su i ovi podaci zasigurno danas sve veći. Međutim, ako se pogleda u vojno zrakoplovstvo SAD-a može se na temelju podataka LMI Government Consultinga vidjeti kako se godišnje izdvaja $1.6 mlrd$ \$ na troškove koje donosi vojno zrakoplovstvo i raketna tehnika [9]. Za samu izradu zrakoplova potreban je dobar odabir kvalitetnog materijala za određenu komponentu letjelice. Na slici 5 mogu se vidjeti udjeli određenih materijala u zrakoplovima kompanije *Boeing*. Bez obzira na novu tehnologiju izrade zrakoplova s kompozitnim materijalima još uvijek je u zrakoplovima, posebice u generalnoj avijaciji, zastupljen metal kao primarni materijal za izradu zrakoplova pa su i procesi održavanja dosta orijentirani na starenje, umor i koroziju

konstrukcije. Jedan od metala koji se najviše koriste u zrakoplovnim konstrukcijama jest zasigurno *duraluminij*, odnosno aluminijeva legura oznake 2024-T3 koja se koristi još od Prvog svjetskog rata i do danas ima široku primjenu.



Slika 5: Materijali korišteni u pojedinim Boeingovim zrakoplovima [10]

2. Aluminij

Aluminij se u prirodi nalazi u obliku oksida i smjese oksida iz kojih se metal izdvaja skupim elektrolitičkim postupkom. Velik afinitet prema kisiku onemogućuje postupak redukcije redovnim kemijskim postupkom jer se svi prateći elementi lakše reduciraju od aluminija [11]. Aluminij se proizvodi elektrolizom otopine Al_2O_3 u rastaljenom kriolitu, Na_3AlF_6. Talina čistog Al_2O_3 ne elektrolizira se izravno zbog vrlo visokog tališta aluminij-oksida (oko 2000°C). Kriolit se tali na temperaturi otprilike 1000°C i nešto iznad tališta može otopiti Al_2O_3 u masi od $10 - 20\%$ u odnosu prema vlastitoj masi, uz stalno opadanje tališta. Za elektrolizu je potrebna struja jakosti $50000A$ i napona $5 - 7V$ [12].
Osnovna svojstva aluminija prikazana su tablicom 1.

Tablica 1: Fizikalna i mehanička svojstva aluminija [1]

gustoća	kg/m^3	2700
talište	$°C$	660
modul elastičnosti	N/mm^2	69000
toplinska rastezljivost	$10^{-6}/K$	23,8
električna vodljivost	$m/\Omega mm^2$	36...37,8
granica razvlačenja	N/mm^2	20...120
vlačna čvrstoća	N/mm^2	40...180
istezljivost(ovisno o stanju)	%	50...4

Uz dobru korozijsku postojanost aluminij ima i visoku električnu i toplinsku vodljivost. Koristeći masu kao referentnu veličinu, aluminij je bolji vodič od bakra. Zbog niskog modula elastičnosti nosači izrađeni od aluminija znatno su gipkiji u usporedbi s istovremenim konstrukcijama od čelika. Slično vrijedi za toplinsku rastezljivost koja je dvostruka od one čelika. Aluminij ima plošno centriranu strukturu FCC pa je izvanredno toplo i hladno oblikovljiv deformiranjem. Koriste se postupci isprešavanja i valjanja.
Da bi aluminij mogao konkurirati ostalim materijalima od kojih se izrađuju vitalni dijelovi zrakoplova potrebno ga je legirati s određenim legirnim elementima koji će poboljšati njegova mehanička svojstva poput: vlačne čvrstoće, tvrdoće, krutosti, rezljivosti, a katkad i žilavosti ili livljivosti. Aluminijeve legure upotrebljavaju se i u lijevanom i u gnječenom stanju. Dodatna mehanička svojstva mogu se postići precipitacijskim očvrsnućem [11].

2.1. Aluminijeve legure

Za poboljšanje mehaničkih svojstava koriste se legirni elementi. Najvažniji su: bakar (Cu), magnezij (Mg), silicij (Si), cink (Zn), mangan (Mn). Kao dodaci ili primjese (nečistoće) prisutni su u manjoj količini željezo (Fe), krom (Cr) i titan (Ti). Kompleksnije aluminijeve legure nastaju kombinacijom legirnih elemenata. Svi legirni elementi su pri dovoljno visokim temperaturama potpuno topljivi u rastaljenom aluminiju [11]. Pri tome, legiranje zahtjeva detaljno miješanje aluminija i ostalih legirnih elemenata radi postizanja

ujednačene strukture. Na taj način se vrši podjela aluminijevih legura na [13]:

- toplinski tretirane legure
- hladno tretirane legure.

Za toplinski tretirane legure potrebno je dovesti aluminij do određene temerature na kojoj se legirni elementi homogeno otope po cijelom presjeku. Prilikom hlađenja legirni elementi imaju sve manju sposobnost topljivosti u aluminiju pa je potrebno smjesu naglo ohladiti da se spriječi izlučivanje legirnih elemenata iz aluminijske matrice [14].
Da bi se postigla željena mehanička svojstva aluminijske legure potrebno je postići određenu brzinu hlađenja. Hlađenjem na sobnoj temperaturi legura poprima određena svojstva koja je poprimila s tako definiranom brzinom hlađenja i taj proces se naziva prirodnim dozrijevanjem. U slučaju da se legura stavi u peć na povišene ili snižene temperature u odnosu na sobnu temperaturu tada se proces naziva umjetnim dozrijevanjem [13].
U zrakoplovstvu većinom prevladavaju toplinski obradljive legure za gnječenje očvrsnute do visokih iznosa čvrstoće. Legure se razlikuju po glavnim legirnim elementima pa se i njihove oznake moraju prilagoditi lakšem raspoznavanju. Al-legure su raspodijeljene u serije od kojih svaka serija ima 4 znamenke. Prikaz serija može se vidjeti u tablici 2.

Tablica 2: Označavanje Al-legura za gnječenje [1]

Oznaka serije	Sadržaj Al ili glavni legirni element
1XXX	min. 99% Al
2XXX	Cu
3XXX	Mn
4XXX	Si
5XXX	Mg
6XXX	Mg i Si
7XXX	Zn
8XXX	Drugi element
9XXX	Neiskorišteno

Prva znamenka definira glavni legirni element u svakoj seriji. Druga znamenka označava modifikacije u odnosu na izvornu leguru. Treća i četvrta znamenka označuju specifičnu leguru unutar serije i ove znamenke nemaju specijalno značenje [1].
Za korištenje aluminija u zrakoplovstvu bilo je potrebno dobiti leguru koja ima veliku specifičnu čvrstoću. Dobivena je legura koja ima 90% Al, 4% Cu, 1% Mg i do 1% Mn. Nazvana je *duraluminij*. Glavne karakteristike aluminijevih legura serije 2 su [1]:

- toplinska očvrstljivost,
- visoka čvrstoća pri okolišnoj i povišenim temperaturama,
- vlačna čvrstoća u rasponu 190-430 N/mm^2
- pretežno mehanički postupci spajanja, neke legure su zavarljive,
- niža korozijska otpornost u odnosu na druge skupine legura.

Za dijelove zrakoplova koji su podvrgnuti većim opterećenjima koristi se legura iz serije 7 koja je nazvana *konstruktal* i glavne karakteristike su joj [1]:

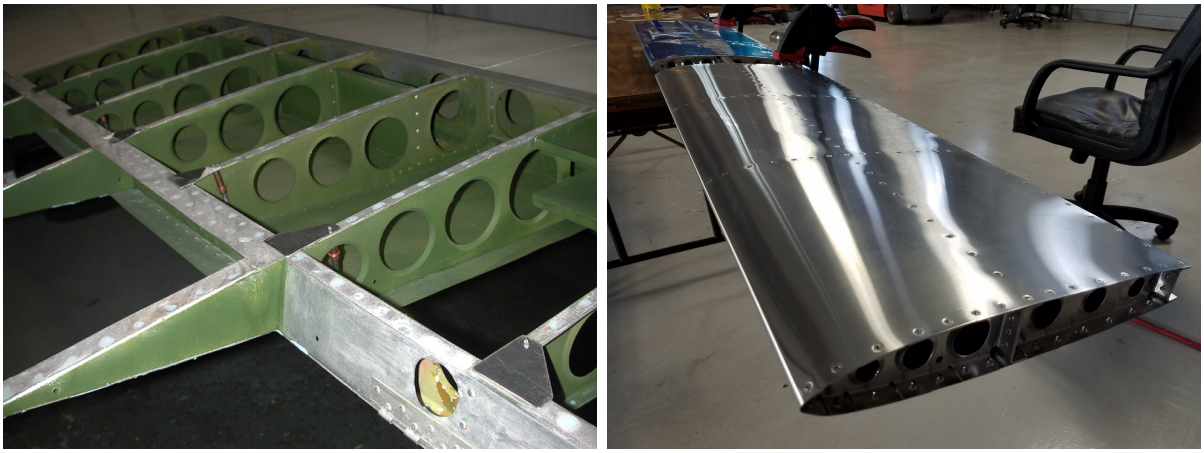
- toplinska očvrstljivost,
- vrlo visoka čvrstoća,
- vlačna čvrstoća u rasponu 220-610 N/mm^2,
- spajanje mehaničkim postupcima.

2.1.1. Duraluminij

Aluminijeve legure serije 2 karakteristične su po glavnom legirnom elementu bakru koji doprinosi njihovoj visokoj čvrstoći. Uz bakar sadrži i magnezij koji omogućuje dozrijevanje legura na okolišnoj ili povišenoj temperaturi. Drugi značajni legirni dodaci su titan koji utječe na velčinu zrna tijekom lijevanja ingota i prijelazni metali: Mn, Cr, Zr koji formiraju čestice važne za reguliranje zrnatosti gnječene strukture. Željezo i silicij su nečistoće koje tvore intermetalne spojeve i time štete lomnoj žilavosti i otpornosti umoru materijala.

Za povećanje čvrstoće i tvrdoće koriste se mehanizmi precipitacije. Prirodnim i umjetnim dozrijevanjem durali mogu osjetno očvrsnuti. Međutim, budući da su legure očvrsnute prvenstveno bakrom kao glavnim legirnim elementom ujedno su i povećane osjetljivosti na korozijske procese. Tijekom proizvodnje limova i profila izvodi se platiranje - postupak prevlačenja tankog sloja čistog aluminija ili aluminijevih legura da bi se legura zaštitila od utjecaja korozijskih procesa [1].

Aluminijeve legure serije 2XXX općenito su prikladne za dijelove i elemente konstrukcije zrakoplova koji zahtjevaju dobru specifičnu čvrstoću, kao što su dijelovi trupa i oplate krila. Neki od elemenata prikazani su na slici 6.



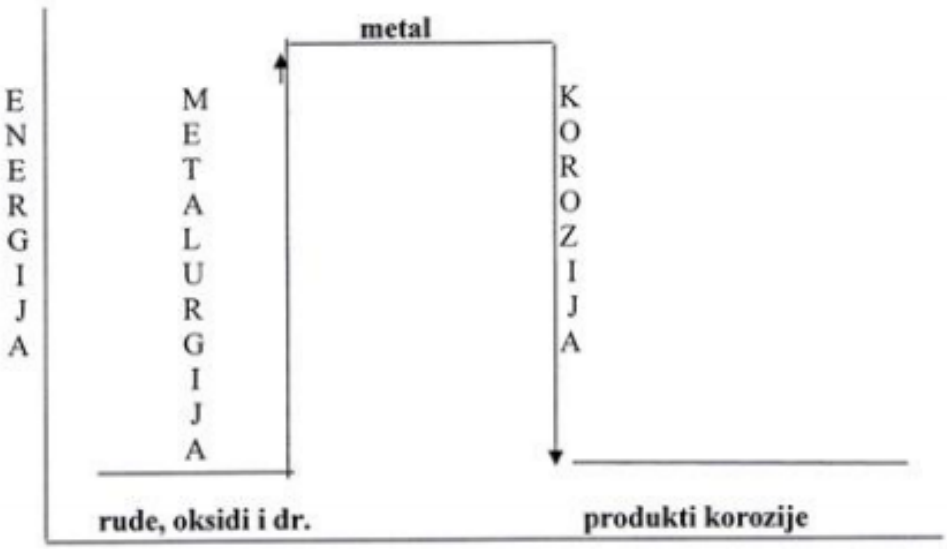
(a) **(b)**

Slika 6: Dijelovi krila zrakoplova od aluminijevih legura [15, 16]:
a) rebra b) oplata

Visokooptereći dijelovi krila kao što su rebra i oplata načinjeni su od aluminijeve legure 2024. Ona se najčešće isporučuje u T3 stanju što znači da je rastopno žarena, hladno oblikovana i prirodno dozrijevana. Premda ova legura ima osrednju granicu razvlačenja, ona je vrlo otporna na širenje pukotina i pojavu umora te ima dobru lomnu žilavost [1].

2.2. Korozijski procesi

Budući da se materijali koji se nalaze u ravnotežnom stanju u prirodi kao što su rude ne mogu praktično iskoristiti u inženjerskim primjenama, potrebno je poboljšati njihova mehanička svojstva na način da ih se izbaci iz ravnotežnog stanja i prebaci na jedan viši energetski nivo (slika 7).

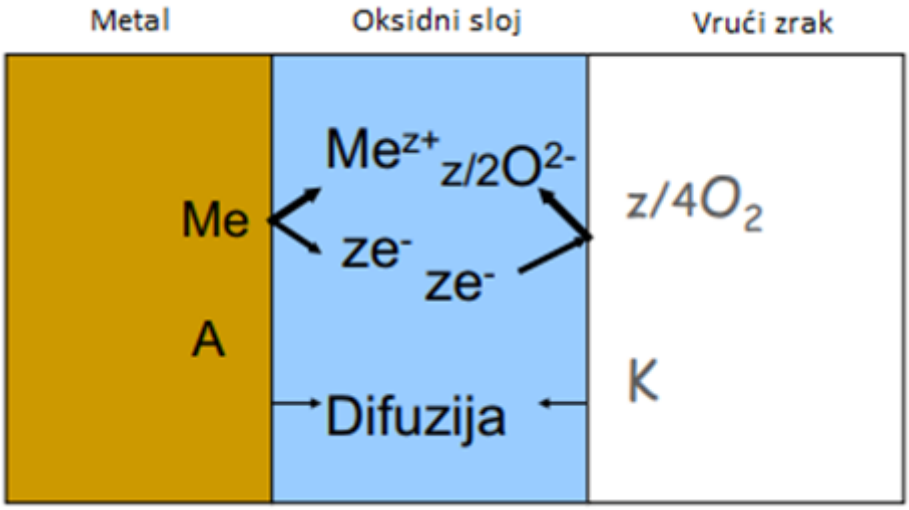


Slika 7: Energetska promjena metala u fazama nastajanja i raspadanja [17]

Materijal je prilikom svoje eksploatacije u doticaju s okolišem što znači da se želi vratiti u ravnotežno stanje. Elektroliti i ostali materijali s različitim elektronskim potencijalom u doticaju s promatranim materijalom nastoje mu smanjiti energetski nivo. Takvo smanjenje energetskog nivoa se naziva korozijom koja u injženjerskom svijetu ubire puno pažnje, iziskuje puno istraživanja, zahtjeva preventivne mjere i za sve to iziskuje velike troškove. Da bi se materijal zaštitio od prelaska na niži energetski nivo, odnosno od korozije, potrebno je poznavati uvjete koji su potrebni za korozijske procese. Mehanizam korozijskog procesa može se podijeliti na [18]:

- **kemijsku koroziju** - doticaj metala ili legura s neelektrolitima
- **elektrokemijsku koroziju** - doticaj metala ili legura s elektrolitima.

Kemijska korozija može nastati u doticaju metala s vrućim plinovima u kojima se nalazi kisik koji reagira s metalom (zavarivanje, toplinska obrada, itd.) ili u doticaju s organskim tvarima. Oksidacija metala u vrućem zraku prikazana je slikom 8. Oksidni sloj koji se nalazi između samog metala i vrućeg zraka postaje ujedno elektronski i ionski vodič u kojem se stvaraju oksidi metala koji troše metal i stvaraju korozivni sloj.



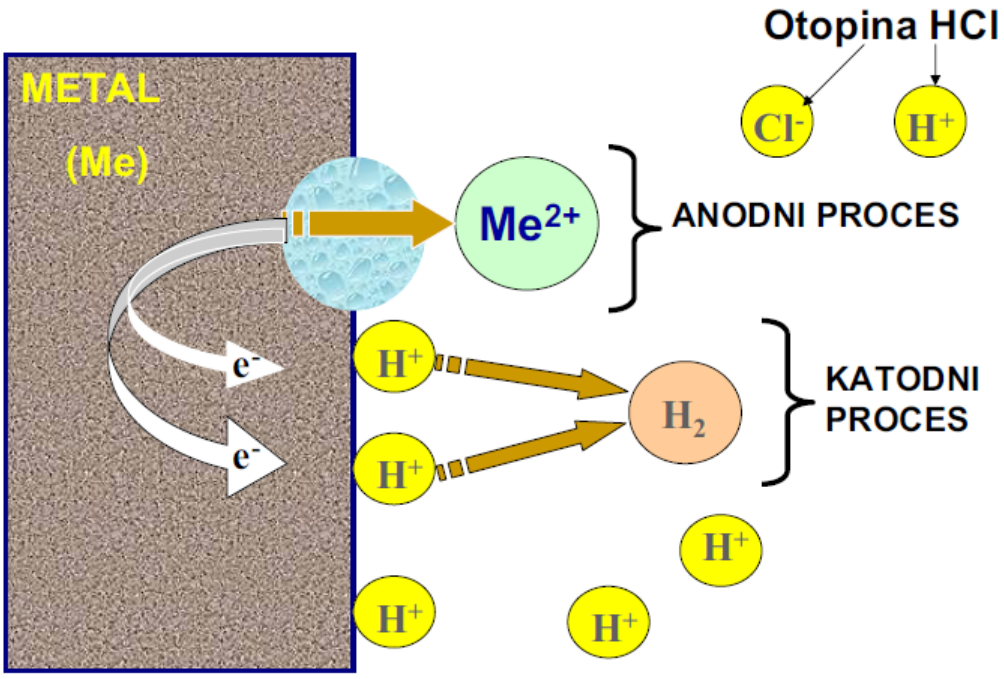
Slika 8: Wagnerova teorija kemijske korozije [18]

Elektrokemijska korozija javlja se na metalima ili legurama u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli, pri čemu se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije. Kemijskim jednadžbama se može prikazati ionizacija metala i kisikova depolarizacija [19]:

$$Me \rightarrow Me^{2+} + 2e^-$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

pri čemu na kraju nastaje MeO(OH) što je zapravo faza u hrđi. Pojednostavljeni prikaz elektrokemijske korozije prikazan je na slici 9.



Slika 9: Elektrokemijska korozija metala [18]

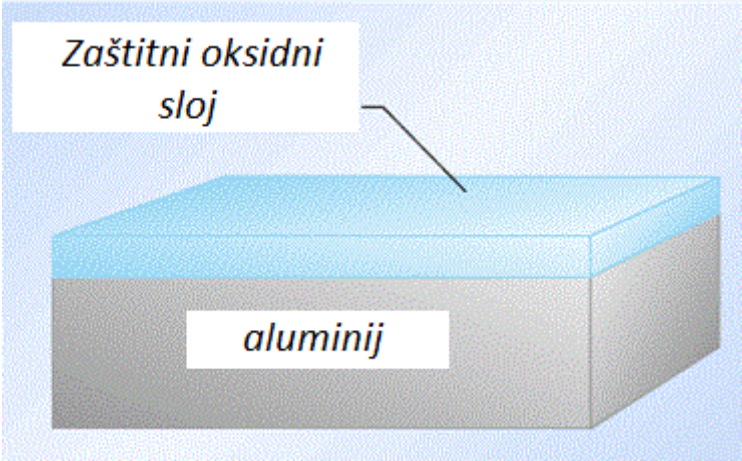
Da bi se mehanizme korozijskih procesa usporilo potrebno je primarno provesti određene metode kojima se smanjuju sklonosti prema nastajanju procesa korozije. Ukratko su tablicom 3 prikazane metode kojima se određeni tipovi korozije mogu na jednostavan način, ali uz sistematičan rad, dovesti do usporavanja ili čak do zaustavljanja korozijskog oštećivanja. Pojednostavljeno, potrebno je otvoriti električni strujni krug kojim se razara materijal koji se ponaša kao anoda, ili se fizički prepriječi reakcija metala s plinovima koji vrlo laku reagiraju s istim.

Tablica 3: Prikaz metoda smanjenja sklonosti prema određenim tipovima korozije [18]

Tip korozije	**Postupci smanjenja sklonosti koroziji**
Rupičasta (pitting)	-smanjenje agresivnosti korozijskog okoliša (T↓, pH↑, deaeracija) -inhibicija -katodna zaštita -smanjenje hrapavosti površine
Galvanska	-spojiti metale relativno bliskih korozijskih potencijala -izolacija kontakta različitih materijala -izolacija anodnog materijala od korozivnog okoliša
Korozija u procjepu	-izbjegavanje uskih procjepa pri konstruiranju -izbjegavanje naslaga -katodna zaštita -izbjegavanje stagnacije medija -omogućiti drenažu
Napetosna	-sniženje zaostalih naprezanja toplinskom obradom -konstrukcijske izmjene -obrada mlazom sačme ili staklenih zrna -inhibicija -katodna zaštita -deaktivacija medija -zamjena metala
Interkristalna	-žarenje -što homogenija struktura -optimalni udio bakra → aluminijeve legure

2.3. Korozijska postojanost aluminija

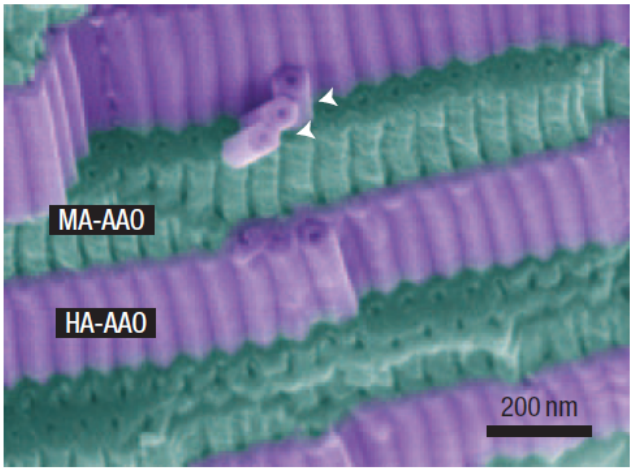
Da bi aluminij imao tako dobru korozijsku postojanost potrebna je površinska zaštita od atmosferskih utjecaja. Sam aluminij ima jako negativni redukcijski potencijal ($-1.68V$). Prema tome bi se trebao vrlo lako oksidirati i tvoriti spojeve. Međutim, aluminij ne pokazuje svojstva karakterizirana ovako niskim redukcijskim potencijalom. Oksidacija aluminija vrlo se brzo zaustavlja stvaranjem zaštitnog sloja, oksidnog karaktera, koji daje aluminiju znatno veću otpornost na vanjske utjecaje [12]. Mehanizmom oksidacije i stvaranja tankog oskidnog filma na površini aluminija nastaje korozijska postojanost. Na jednostavan način prikazan je zaštitni sloj na slici 10.



Slika 10: Zaštitni sloj na površini aluminija [20]

Debljina oksidnog sloja varira oko 0,01 μm i kao takav ima puno sitnih pora. Ukoliko se oksidni film ošteti, odmah se oksidacijom nadomješta novim. Što je jače oksidiran, to je nastali sloj otporniji, tako da je aluminij otporan i na koncentriranu dušičnu kiselinu. Za željeno podebljanje oskidnog sloja potrebno je posegnuti za dodatnim postupcima obrade. Jedni od njih su fosfatiranje i kromatiranje, ali važnija i poznatija je elektrokemijska oksidacija nazvana *anodizacija*, odnosno eloksiranje (**el**ektrolitsko **oksi**di**ranje**). Može se provesti kao meka (*eng. Mild Anodization*, MA) i tvrda (*eng. Hard Anodization*, HA) anodizacija. Tvrda anodizacija se provodi u sumpornoj kiselini s većim gustoćama struje ($j > 50\ mAcm^{-2}$) i na relativno nižim temperaturama od meke anodizacije koja

se provodi na j=2 do 4 $mAcm^{-2}$. Ima veću brzinu nastajanja oksidnog sloja, ali i slabiju poslaganost anodiziranog filma. Da bi se prednosti jednog i drugog načina anodizacije implementirale u jednom postupku, provodi se pulsirajuća anodizacija. Na slici 11 prikazani su slojevi anodiziranog filma meke i tvrde anodizacije aluminija provedene pulsirajućom anodizacijom.

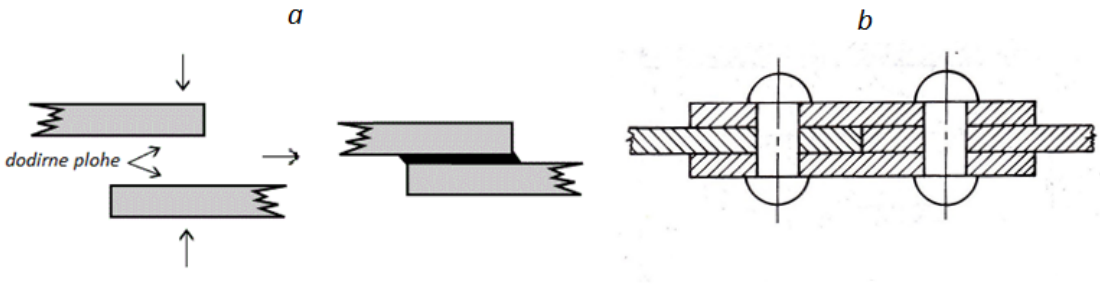


Slika 11: Prikaz anodiziranih filmova skenirajućim elektronskim mikroskopom [21]

Bijelim strelicama na slici 11 prikazane su aluminijske nanocjevčice odvojene od filma nastalog tvrdom anodizacijom [21].

3. Pojavni oblici korozije na aluminiju

Zrakoplovstvo zahtjeva visoku čvrstoću i visoku tvrdoću kod aluminijevih legura, ali s tim povoljnim mehaničkim svojstvima dolazi i negativna pojava kao što je podložnost na koroziju. Da bi se spriječili korozijski mehanizmi potrebno je legure na vrijeme i pravilno zaštititi. Mjesta na kojima se mehanizmi korozije najlakše pokrenu su mjesta spojeva i dodirnih ploha gdje se agresivni elektroliti zarobe i na tom istom mjestu ostaju dugo vremena [22]. Shema tih slučajeva prikazana je slikom 12.



Slika 12: Mjesta zadržavanja elektrolita [23, 24]: a) dodirna ploha , b) spoj

U slučaju loše pripreme i lošeg održavanja zrakoplova, postoji velika vjerojatnost od nastanka određenih tipova korozije, naročito ako su svi uvjeti zadovoljeni. Jedan od takvih slučajeva prikazan je slikom 13.

Slika 13: Korozija na mjestu spojeva zakovicama na oplati zrakoplova [25]

Aluminijeve legure su bez obzira na zaštitni pasivni sloj podložne određenim vrstama korozijskih pojava kao što su [26]:

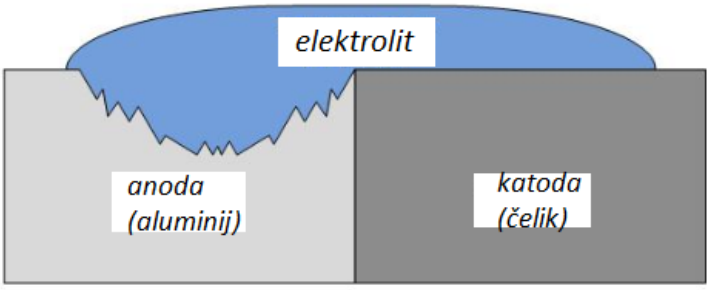
- galvanska
- rupičasta
- napetosna
- korozija u procjepu
- interkristalna.

3.1. Galvanska korozija

Galvanska korozija kod aluminija je karakteristična kod njegovog spoja s čelikom. Ponašanje aluminija je anodno pa u doticaju s nekim plemenitijim metalom može doći do pojave galvanskog članka kojim se stvara korozija na podložnom materijalu. Primjer nezaštićenog spoja aluminija i čelika na zrakoplovu generalne avijacije prikazan je slikom 14.

Slika 14: Korodirani aluminijski dio na zrakoplovu [27]

Galvanski članak se stvara na temelju različitih potencijala dvaju različitih materijala u elektrolitu. Električna energija koja počinje teči kroz zatvoreni krug između dva susjedna materijala, različitih potencijala, i elektrolita stvara se iz kemijske energije koja je sadržana u reakcijama elektrolita i materijala na anodi. Takav galvanski članak je neobnovljivi izvor energije što dokazuje pojava raspadanja materijala na anodi. Shema mehanizma galvanske korozije prikazana je na slici 15.



Slika 15: Princip mehanizma galvanske korozije [28]

3.2. Rupičasta korozija

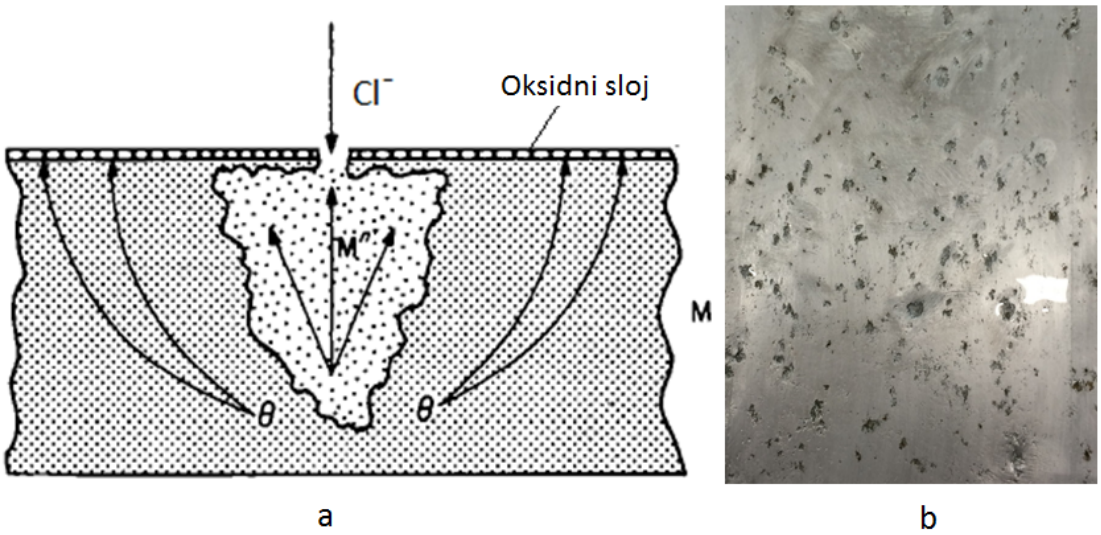
Rupičasta korozija jedan je od najčešćih pojavnih oblika korozije na aluminiju. Kloridi predstavaljaju plodno tlo za nastanak rupičaste korozije pa se najčešće ova pojava javlja u morskim okruženjima. Posebno u situacijama kada se morska voda brzo giba uz stijenku aluminija nastaje opasnost od nastajanja rupičaste korozije jer kloridi nagrizaju oksidni aluminijski sloj, a zbog brzog strujanja morske vode ne stigne se napraviti novi pa na tim mjestima nastaje ovaj tip korozije. Da bi se bolje razumio tijek ovog tipa korozije potrebno je prikazati kemijske reakcije koje se odvijaju [29].

$$M \rightarrow M^{n+} + n^{e-}$$

$$M^{n+} + nCl^{-} \rightarrow MCl_n \tag{1}$$

$$MCL_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^{+} + nCl^{-}$$

Prikaz mehanizma rupičaste korozije prikazan je slikom 16.

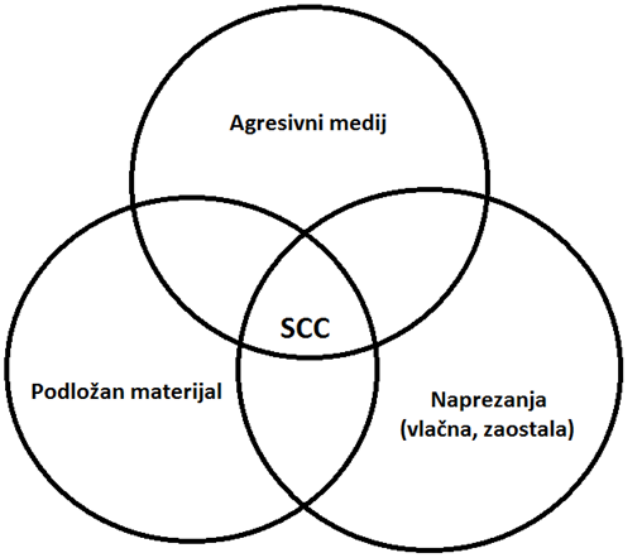


Slika 16: Primjer rupičaste korozije [30, 31]: a) mehanizam rupičaste korozije, b) napad rupičaste korozije na aluminiju

Elektroni oslobođeni iz metala počinju putovati i reagirati s vodom i kisikom tvoreći hidroksidne ione. Posljedično, pasivni sloj postaje više alkalan, a anodno mjesto u rupici više kiselo. Budući da kloridni ioni nisu iskorišteni u nekom spoju, reakcije se nastavljaju čime proces ne staje i na taj način dolazi do razaranja materijala čime rupičasta korozija može biti opasnija od opće korozije zbog slabog uočavanja iste [29].

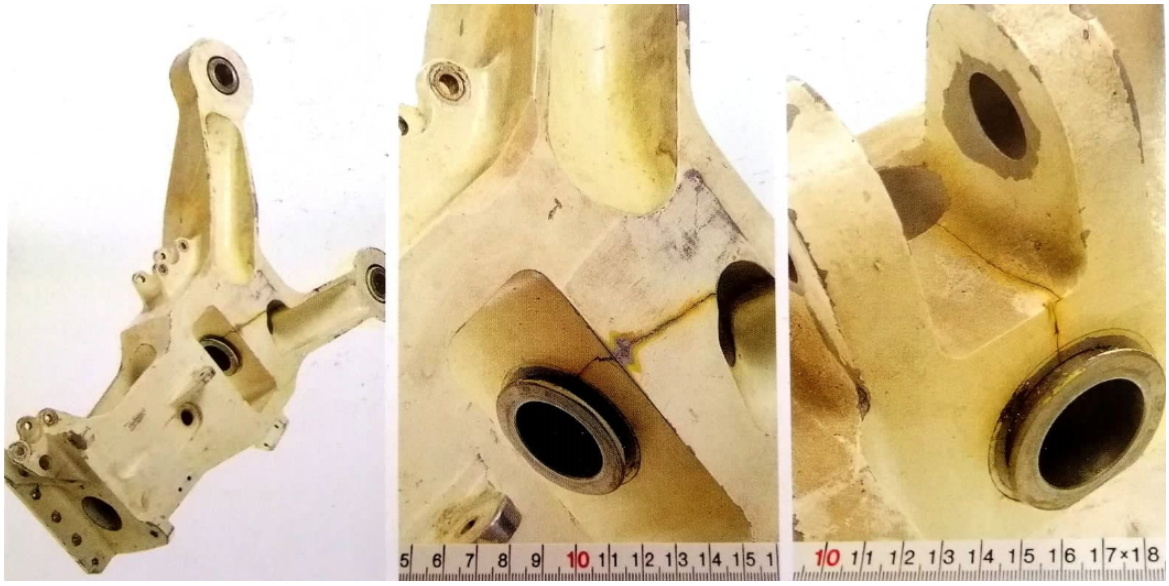
3.3. Napetosna korozija

Napetosna korozija (*eng. Stress Corrosion Cracking*) za svoj nastanak mora ispunjavati nekoliko uvjeta koje prikazuje slika 17. Za aluminijeve legure najznačajniji su halogeni elementi (*grč. hals + genesis* - "tvorac soli"), ioni 17. skupine u periodnom sustavu elemenata, Cl^-, Br^- i I^-. U prirodi se nalaze kao soli koje štete korozijskoj otpornosti aluminijevih legura [32]. U eksperimentalnim istraživanjima došlo se do zaključka kako ioni halogenih elemenata ne samo da propagiraju pukotine i korozijske procese, već ih i iniciraju. Uz napetosnu koroziju ubrzavaju i procese intekristalne korozije i korozije u procjepu [33].



Slika 17: Uvjeti za nastanak napetosne korozije [34]

Opterećenja na aluminijeve legure mogu biti narinuta i/ili zaostala. Zaostala naprezanja ostanu od proizvodnje samog elementa, što dovodi do potrebe poznavanja i samog procesa proizvodnje određene komponente konstrukcije ili mehanizma, da bi se moglo prevenirati od korozijskih procesa. Jedan od primjera nedovoljno kvalitetne proizvodnje aluminijeve legure prikazano je slikom 18.

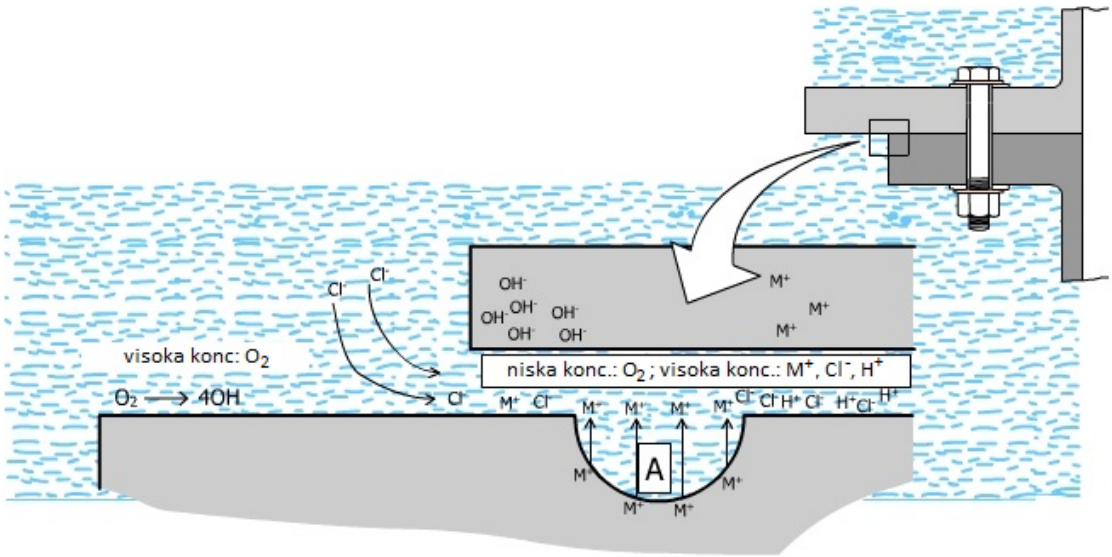


Slika 18: Puknuće na dijelu podvozja uslijed napetosne korozije [35]

Puknuće kovane aluminijeve legure serije 7 uslijed napetosne korozije koja je bila 6 godina podvrgnuta agresivnim okolišnim uvjetima uzrokovalo je zaostalo naprezanje i nepropisna montaža [35].

3.4. Korozija u procjepu

Korozija u procjepu je najintenzivnija u okolini kloridnih otopina (npr. morska voda, morska atmosfera). Nastaje ako između dva materijala postoji dovoljno mjesta da uđe elektrolit, a još uvijek premalo mjesta da bi se taj elektrolit izmijenio s okolinom što dovodi do osiromašenja kisikom područja unutar procjepa i gomilanja agresivnih kloridnih iona unutar njega. U tom slučaju se mijenja pH vrijednost samog procjepa na način da se u dubini nalazi alkalni dio koji šteti pasivnom sloju aluminijske legure, a na rubovima kiseli dio [36]. Mehanizam nastanka korozije u procjepu prikazan je na slici 19.



Slika 19: Mehanizam procesa korozije u procjepu [36]

Primjer nepropisnog zavarivanja i brtvljenja spoja između dva limova na zrakoplovu prikazano je slikom 20. Limovi načinjeni od aluminijeve legure korodirali su na mjestu spoja uslijed korozije u procjepu. Budući da je zrakoplov bio u operacijama u slanom okruženju, odnosnno u morskim predjelima, kloridi su tijekom godina stvorili u procjepu plodno okruženje za nastanak korozije. Proces korodiranja je trajao 11 godina [35].

Slika 20: Oštećena oplata zrakoplova uslijed korozije u procjepu [35]

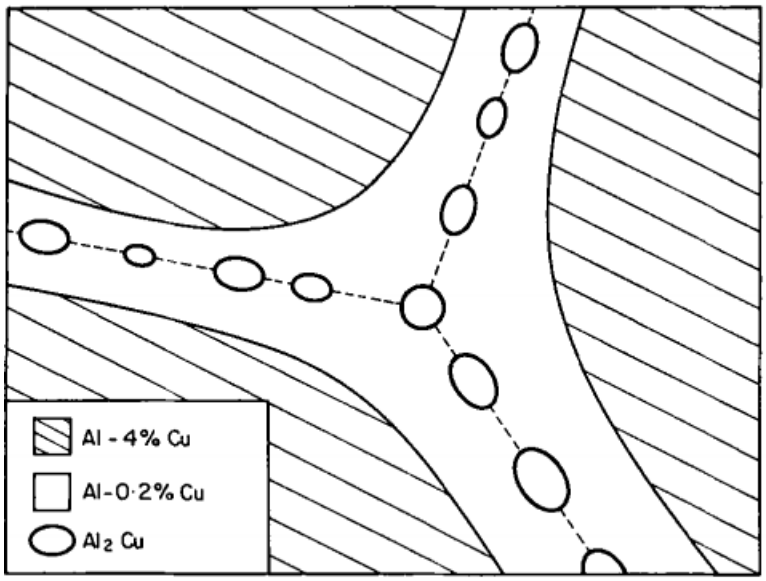
3.5. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija se javlja u uvjetima nehomogene strukture unutar aluminijske legure. Legirni elementi utječu na koroziju po rubu kristala i time dolazi do odvajanja kristala i do raslojavanja materijala što je prikazano slikom 21.

Slika 21: Rasplojavanje aluminija uslijed interkristalne korozije [37]

Bakar kao legirni element ima najveću sposobnost da potakne interkristalnu koroziju.

Stvarajući zrna Al_2Cu nastaje područje osiromašeno bakrom što je prikazano slikom 22. Budući da se bakar iskoristi za stvaranje intermetalnog spoja područje oko zrna postaje osiromašeno bakrom čime oslabe mehanička svojstva tog dijela. Razlika potencijala između granice zrna koja postaje anoda i bakrom osiromašenog dijela zajedno s intermetalnim spojevima je do 100 mV. Time se objašnjava kako i u ovakvom korozijskom mehanizmu postoji mikrogalvanski članak koji razara materijal. Ako se postigne kritična vrijednost opterećenja, materijal puca po granicama zrna, nakon čega je lako dokazati uzrok puknuća [39].

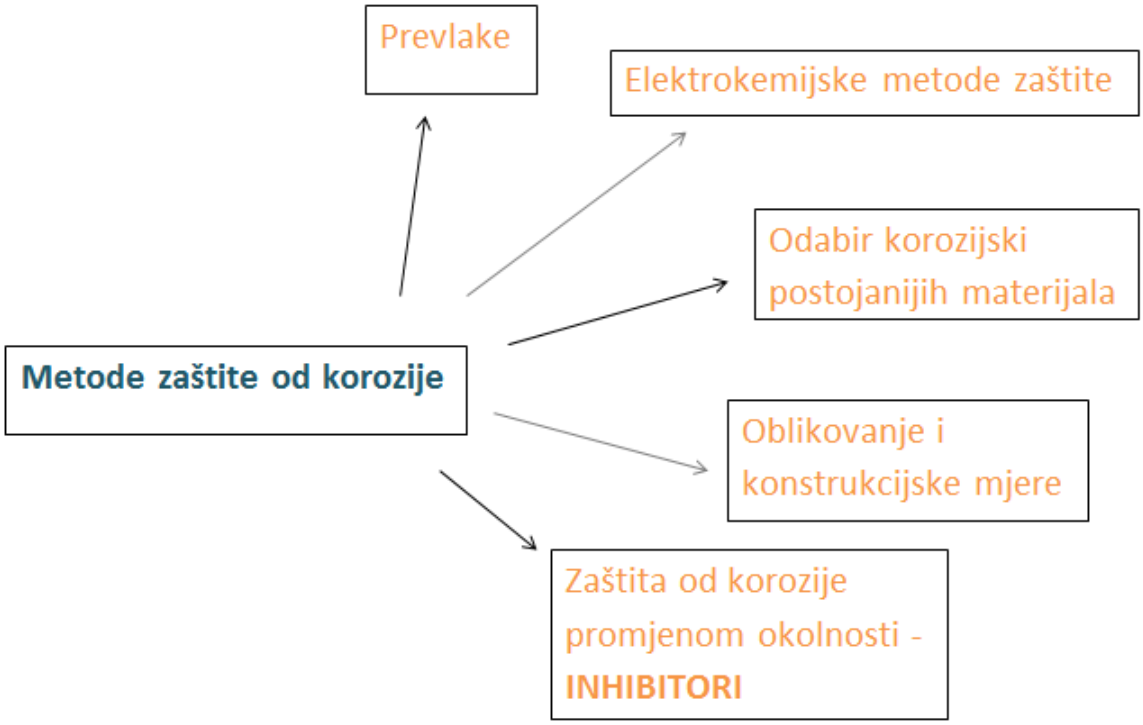


Slika 22: Mehanizam stvaranja interkristalne korozije [38]

U samoj proizvodnji aluminijeve legure potrebno je obratiti pažnju na udio bakra koji, u slučaju njegovog prevelikog udjela, može stvarati opasne intermetalne spojeve s aluminijem i na taj način stvarati uvjete za interkristalnu koroziju [39].

4. Metode zaštite od korozije

Da bi se sustavno pristupilo zaštiti materijala od korozijskih procesa potrebno je poznavati postojeće metode zaštite kojima se efektivno usporavaju korozijski procesi. Podjela tih metoda prikazana je slikom 23.



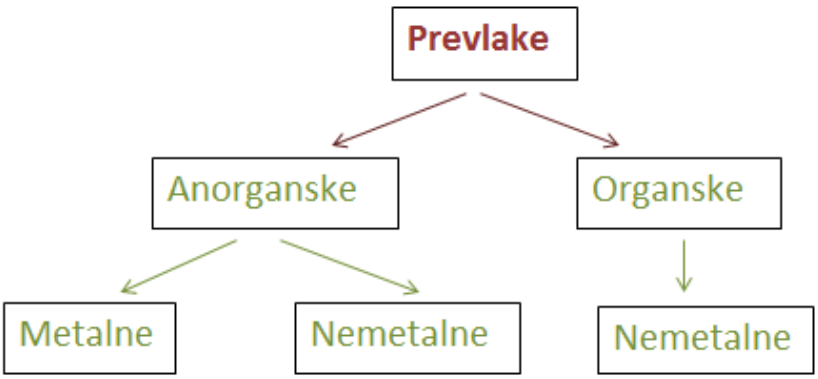
Slika 23: Metode zaštite [18]

4.1. Prevlake

Prevlake su fizičke barijere između materijala koji se štiti i agresivnog okoliša. Njihova primarna uloga je zaštita od korozije. Sekundarna svrha može biti [18]:

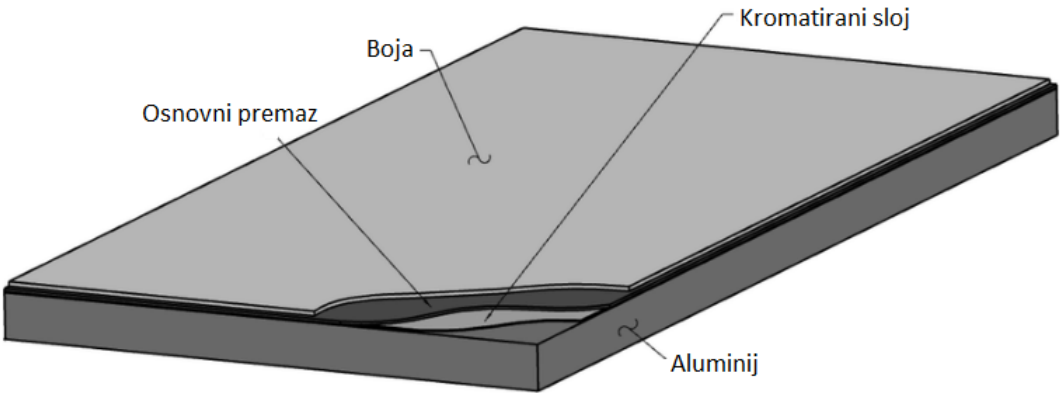
- postizanje određenih fizikalnih svojstava površine
- zaštita od mehaničkog trošenja
- postizanje estetskog dojma
- povećanje dimenzija istrošenih dijelova, odnosno popravak loših proizvoda.

Prevlake se mogu podijeliti u skupine što je prikazano slikom 24.



Slika 24: Podjela prevlaka [18]

Metalne prevlake možemo podijeliti u dvije skupine: katodne i anodne. Katodne metalne prevlake imaju pozitivniji električni potencijal od metala na koji se nanose (npr. Au, Ni, Ag, Cr, Pb i Sn). Metal zaštićuju mehanički i dobre su samo ako su potpuno kompaktne. Pri tome, anodne imaju negativniji električni potencijal od metala na koji se nanose (npr. Zn, Cd na ugljičnom čeliku). Metal zaštićuju mehanički i elektrokemijski i dobre su i kada nisu kompaktne jer djeluju kao katodni protektori. Slojevi prevlaka na zrakoplovnoj aluminijskoj leguri prikazani su slikom 25.



Slika 25: Slojevi prevlaka na zrakoplovnoj aluminijskoj leguri [40]

Zrakoplovna industrija pridaje veliku važnost zaštiti prevlačenja. Prikaz sa slike 25 prikazuje kako više slojeva prevlake doprinosi pravilnoj adhenziji i estetskom dojmu [41].

Jedan od postupaka se naziva galvanizacija (elektroplatiranje, galvanostegija, galvanotehnika) kojim se nanosi metalna prevlaka katodnom redukcijom iona koji sadrže metal, tj. elektrolizom. Postupci nanošenja organskih premaza dijeli se na [18]:

- bojenje i lakiranje
- plastifikaciju
- gumiranje
- bitumenizaciju
- konzervaciju.

Anorganske nemetalne prevlake su oksidne prevlake na određenom materijalu. Aluminij se štiti anodizacijom (eloksiranje) što je već objašnjeno u prethodnom odlomku [18].

4.2. Elektrokemijske metode zaštite

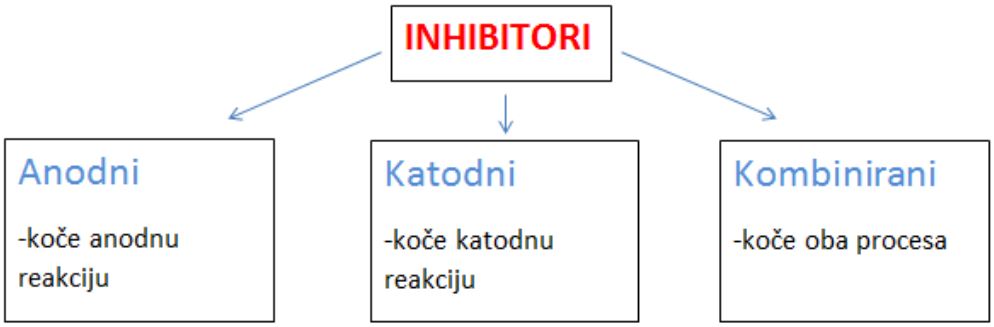
Metal se ovom metodom održava ili u pasivnom stanju (u području potencijala pasivacije) ili u imunom stanju (pri potencijalima nižim od stacionarnih) kada ne korodira. Za to se koriste dvije metode: katodna i anodna zaštita. Katodnom zaštitom se snižava elektrodni potencijal kojim se potencijal metala pomiče u negativnom smjeru. Izvodi se pomoću vanjskog izvora struje sa žrtvovanim anodama (Mg, Al, Zn) koji se ponašaju kao protektori. Anodnom zaštitom se potencijal metala pomiče u pozitivnom smjeru. Polarizacija metala provodi se izvorom istosmjerne struje (spaja se na pozitivni pol) ili spajanjem na katodne protektore koji se ponašaju kao elektropozitivniji metal $\rightarrow$ grafit, Pt. Ove metode zaštite primjenjuju se za ukopane i uronjene konstrukcije [18].

4.3. Zaštita od korozije promjenom okolnosti (inhibitori)

Promjenom okolnosti mogu se eliminirati potrebni uvjeti za nastanak korozije. Neki od tih uvjeta su [18]:

- potpuna zamjena medija
- promjena koncentracije, tlaka, temperature, brzine gibanja itd.
- smanjenjem ili izbjegavanjem naprezanja
- primjenom inhibitora.

Inhibitori su supstance koje dodane u maloj koncentraciji u korozivni medij smanjuju stopu korozije metala izloženog tom mediju. Uz sve razvijene metode kontrole korozije metala, korištenje inhibitora je ostala jedna od veoma praktičnih i efikasnih metoda [42]. Inhibitori se mogu podijeliti i prema načinu djelovanja:



Slika 26: Podjela inhibitora prema načinu djelovanja [18]

Anodni inhibitori mogu djelovati tako da s ionima konstrukcijskog materijala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata (taložni anodni inhibitori) ili izazvati pasivaciju anodne površine (pasivatori) koji djeluju kao oksidativne tvari. Pasivatori mogu biti i opasni inhibitori jer ako su dodani u nedovoljnoj količini mogu izazvati *piting* na promatranom materijalu. Katodni inhibitori djeluju kao taložni inhibitori tvoreći na lokalnim katodama netopljive ili slabo topljive korozijske produkte te izravno koče katodnu reakciju povišenjem aktivacijskog prenapona. Katodni inhibitori za razliku od anodnih nisu opasni i u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozijskih procesa.

Postoje još parnofazni inhibitori VPI *(eng. vapour phase inhibitors)* ili isparljivi inhibitori VCI *(eng. volatile corrosion inhibitors)* koji su zapravo hlapljive čvrste organske tvari čijim se parama zasićuje atmosfera ili drugi plin. Njihovo zaštitno djelovanje je u usporavanju katodnog ili anodnog procesa adsorpcijom na površini metala. Koriste se za sprječavanje atmosferske korozije u zatvorenim prostorima, za vrijeme skladištenja ili transporta. Da bi se nekako mogla definirati djelotvornost inhibitora postoji faktor kojim se definira usporenje korozijskih procesa i naziva se faktorom usporenja [18]:

$$f_u = \frac{(v_{kor})_{ni}}{(v_{kor})_i}. \tag{2}$$

Uz faktor usporenja još se definira i stupanj inhibicije oznake η_i

$$\eta_i = \frac{(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i}{(v_{kor})_{ni}} \cdot 100\% \tag{3}$$

gdje je $(v_{kor})_{ni}$ brzina korozije u neinhibiranom mediju, a $(v_{kor})_i$ brzina korozije u inhibiranom mediju. Iz ekonomskih razloga je bitno da inhibitori djeluju već u niskim koncentracijama. Inhibitori mogu usporiti proces korozije 5-50 puta što dovodi faktor usporenja čak do 98% [18].

Krom je jedan od najkorištenijih inhibitora u vodenim otopinama. Koristi se za kao inhibitor za čelik, aluminijeve legure, cink, bakar, olovo i ostale. Njegov omjer efikasnosti i cijene ga je doveo do vrlo široke primjene u zaštiti od korozije. Krom kao anodni inhibitor treba periodično provjeravati zbog njegove koncentracije. U slučaju prisutnosti jakih reducensa u otopini kromova koncentracija može pasti ispod optimalne što dovodi do potrebe redovnog održavanja i kontrole. Istraživanja su pokazala kako heksavalentni Cr^{6+} ne reagira s ljudskom DNK, već se reducira na Cr^{5+} čime na koncu oštećuje DNK. Opasnost od kromata se javlja tijekom inhaliranja, prehrane i dodira s kožom. Najčešća bolest koju uzrokuju kromati je karcinom pluća, ali toksikološki efekti nisu orijentirani samo na karcinom. Nadalje, ekonomski i ekološki aspekt smanjenja korištenja kromata je uveliko utjecalo na zrakoplovnu industriju koja je jako ovisna o njihovom korištenju na aluminijevim legurama. Ekološkim aspektom želi se poboljšati zaštita radnika na radnom mjestu na kojemu se koriste kromati te smanjiti utjecaj na sveukupni okoliš koji se zagađuje kromom. Ekonomskim uvjetom smatra se pronalazak adekvatne isplative zamjene

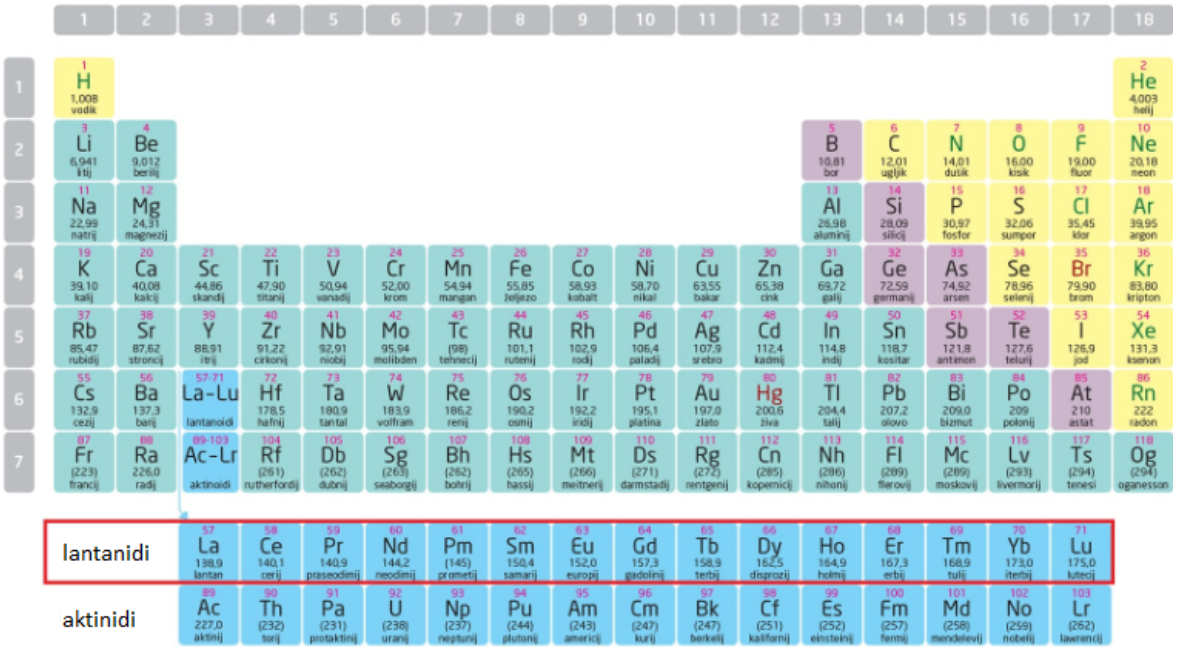
kromata ekološki prihvatljivim inhibitorima [41].

Tijekom povijesti je izdano nekoliko direktiva kojima se ograničava količina određenih supstanci u električnim i elektroničkim proizvodima. Izdane su 3 direktive *(RoHS-Restriction of Hazardous Substances)*: *2002/95/EC (RoHS), 2011/95/EC (RoHS 2), 2015/863 (RoHS 3)* pri čemu prvi broj definira godinu izdavanja. Nakon zadnje izdane direktive postoji 10 strogo količinski definiranih supstanci među kojima se nalazi i krom s dozvoljenom količinom od < 1000 *ppm* [43]. Budući da su kromati izrazito toksični i štetni na okoliš, dolazi do istraživanja novih tvari kojima bi se zamijenila njihova uloga. Proučavanjem tvari biljnog i životinjskog podrijetla koje su biorazgradive i ne sadrže teške metale dolazi se do prihvatljivijih rješenja za okoliš. Te ekstrakte najčešće čini mješavina spojeva koji sadrže kisik, sumpor i dušik. Oni su prirodni antioksidansi, jeftiniji i ne štete okolišu [42]. Tablicom 4 prikazana je težnja prema zadanim karakteristikama kroz povijest.

Tablica 4: Tražena svojstva inhibitora kroz povijest [42]

Vremenski period	**Traženo svojstvo**	**Vrsta inhibitora**
Prije 1960.g.	djelotvornost	-kromati -fosfati -nitrati -borati -silikati -inhibitori sa cinkom
1960-1980.g.	ekonomičnost	-polifosfati -glukonati -molibdati -karboksilati
od 1980.g.	ekološka prihvatljivost	-tanini -prirodni polimeri -vitamini

Uz tvari biljnog i životinjskog svijeta kao inhibitore se počelo rabiti lantanide. Njima se nazivaju elementi od atomskog broja 57 do 71 u periodnom sustavu elemenata što se vidi na slici 27. Često se zovu i *elementi rijetkih zemalja*. Njihova toksičnost je vrlo niska te su smatrani bezopasnim za ljudsko zdravlje. Na području zaštite od korozije poznati su po stvaranju netopljivog hidroksida koji im omogućava da postanu katodni inhibitori. S ekonomskog stajališta lantanidi su vrlo isplative tvari jer neki od njih nalaze se u velikoj količini u prirodi što ih čini vrlo atraktivnima u inženjerskim primjenama pa su stoga i u sve većoj proizvodnji tijekom proteklih godina [19].



Slika 27: Lantanidi u periodnom sustavu elemenata [44]

Dobivanje lantanida je zbog jako negativnog redoks-potencijala dosta otežano. Za dobivanje lantanida mogu se korisno upotrijebiti ove metode [45]:

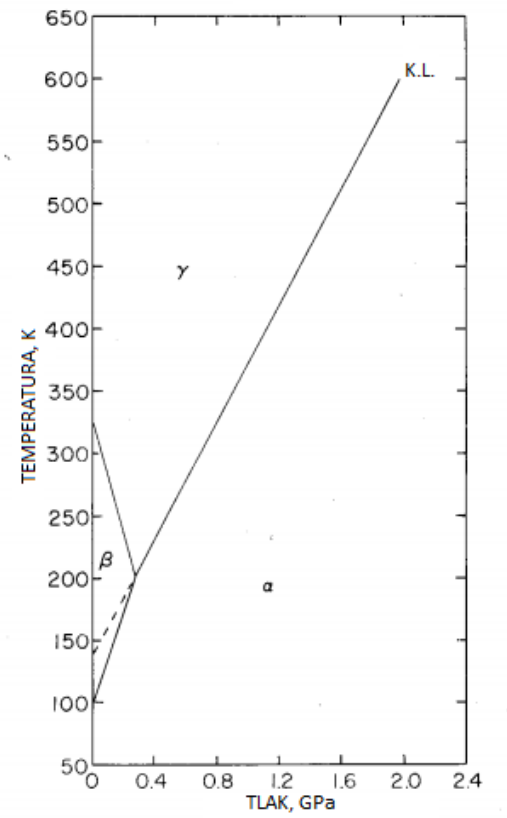
- elektroliza taline klorida
- elektroliza vodene otopine klorida sa živom kao katodom
- redukcija bezvodnih klorida s natrijem
- redukcija bezvodnih fluorida s magnezijem.

Metoda elektrolize taline klorida prikladna je ako se želi dobiti veća količina nekog lantanida (cerij, lantan), a elektroliza vodene otopine ako se radi o malim količinama metala. Ulaskom u atomski svijet korisno je spomenuti elektronsku konfiguraciju atoma skupine lantanida koja se odlikuje popunjavanjem 4f-orbitala. Porastom atomskog broja, odnosno naboja jezgre, unutar iste ljuske mora doći do smanjenja radijusa atoma što uzrokuje različitosti u kristalnim rešetkama pojedinih elemenata. Smanjenje i metalnih i ionskih radijusa od lantana do iterbija naziva se *kontrakcija lantanida* [45].

4.4. Cerij

Jedan od najzanimljivijih lantanida je zasigurno cerij kojeg u prirodi ima u sličnim količinama kao i bakra. U počecima se cerij koristio kao zaštita od korozije pri visokim temperaturama.

Cerij je kemijski element s atomskim brojem 58 i simbolom Ce. Mekan metal srebrnobijele boje. Talište ima na 795°C, a vrelište na 3443°C. Gustoća mu je relativno visoka s $6770 kg/m^3$. Može se dobiti elektrolizom CeO_2 u rastaljenom cerij(III) fluoridu. Na standardnom tlaku ima 4 alotropske modifikacije: od α do δ [46]. Na slici 28 prikazan je fazni dijagram samo do 600K kojim se mogu predočiti fazni prijelazi cerija.



Slika 28: Fazni dijagram cerija, K.L.-kritična linija [47]

Jedino cerij od svih lantanida čini donekle stabilne spojeve stupnja oksidacije +4. Ti spojevi u čvrstom stanju mogu biti i kovalentni i ionski. Kovalentni spojevi cerija +4 stabilniji su od odgovarajućih spojeva stupnja oksidacije +3. Na primjer, ako hidroksid(III), oksalat(III) ili nitrat(III) cerija zagrijavamo nastaje cerij(IV) oksid, CeO_2, a ne Ce_2O_3. Isto tako istaloženi $Ce(OH)_3(s)$ prelazi stajanjem na zraku u žuti $Ce(OH)_4$. Ionski spojevi cerija(IV) koji bi morali sadržavati $Ce^{4+} - ion$, nisu u vodenim otopinama stabilni i djeluju kao jaka oksidacijska sredstva. Mogu se dobiti otapanjem CeO_2 ili $Ce(OH)_4$ u odgovarajućim kiselinama. Ako te kiseline sadrže anion koji se može oksidirati, $Ce^{4+} - ion$ obavi tu oksidaciju. Na primjer, ako $Ce(OH)_4$ dodamo kloridnu kiselinu, iz otopine se razvija klor, a zaostane $CeCl_3$. Ako se anion ne može oksidirati, nastaje kompleksni spoj cerija(IV) i dotičnog aniona. Na primjer, otapanjem $Ce(SO_4)_2$ u vodi dobiva se otopina iz koje se polako taloži hidroksid-sulfat. Ta činjenica pokazuje da $Ce^{4+} - ion$ ne

postoji u vodenim otopinama. To potvrđuje i činjenica da spojevi cerija(IV) u vodenim otopinama nemaju jednoznačan standardni redoks-potencijal, nego taj potencijal ovisi o prirodi prisutnog aniona. Takav redoks sistem $Ce(IV)/Ce^{3+}$ ima u kloridno kiselom mediju potencijal $+1.28V$, u otopini sulfatne kiseline $+1.44V$, a u otopini nitratne kiseline potencijal toga sistema iznosi $+1.61V$ [45].

Cerij je element koji polako oksidira kada je izložen na zraku. Stoga mora biti pohranjen u inertnoj atmosferi ili vakuumu. Kratko vrijeme (<15min) izloženosti na zraku se tolerira jer se tako tanki sloj oksida može skinuti elektropoliranjem. Duže izlaganje na zraku (>1h) može dovesti do stvaranja dosta debelog oksidnog sloja koji može penetrirati i između granica zrna. Najkorištenije elektropoliranje izvodi se s +40V na uzorku u 6% perklornoj kiselini i naknadnim hlađenjem na −78°C. Da bi se cerij koristio kao inhibitor korozije potrebno je poznavati njegovu reaktivnost s određenim materijalima. U počecima su se radila istraživanja s utjecajem koncentracija $CeCl_3$ na opću i rupičastu koroziju na aluminijevim legurama serije 7. Reakcije su prikazane jednadžbama [19]:

$$\begin{aligned} Al &\rightarrow Al^{3+} + 3e^- \\ O_2 + 2H_2O + 4e^- &\rightarrow 4OH^- \\ Ce^{3+} + 3OH^- &\rightarrow Ce(OH)_3. \end{aligned} \tag{4}$$

Inhibicija korozije pomoću cerija djeluje na način da uskrati katodnu redukciju kisika precipitacijom cerijevog hidroksida na katodama. Na taj način se sprječavaju i anodne reakcije kojima se oštećuje i troši materijal na anodi.

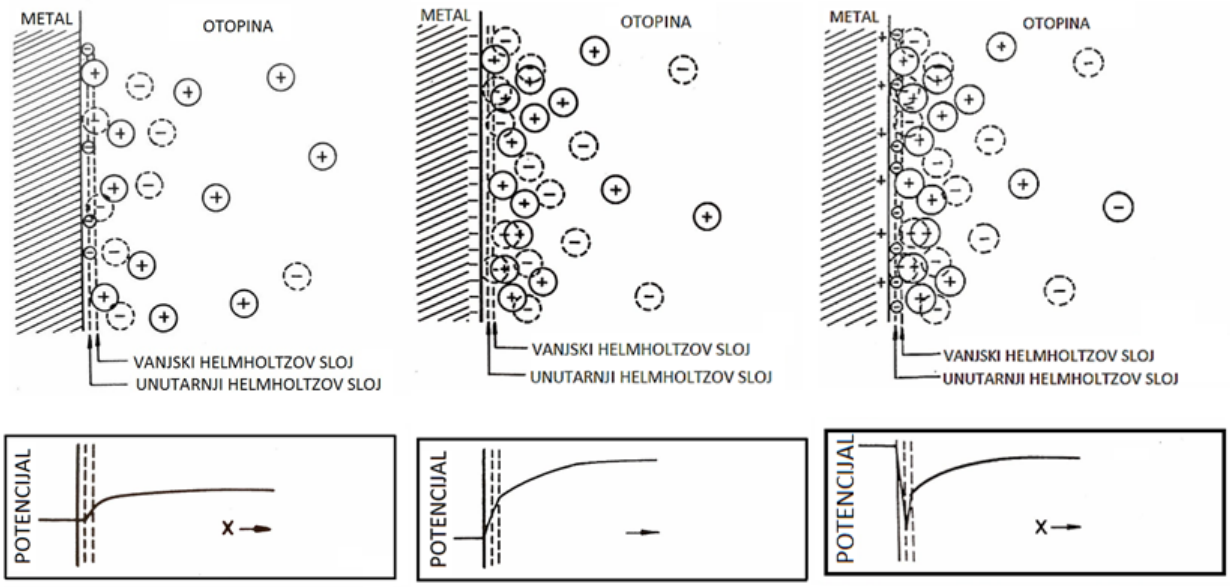
4.5. Helmholtzov dvostruki sloj

Kada je metal uronjen u elektrolit, nastoji se uspostaviti ravnoteža, pri čemu se javlja stalna razlika u potencijalu u području granične plohe metala i otopine. Atomi metala ioniziraju pri čemu otopina zapravo služi kao sredstvo koje uspostavlja ravnotežu među njima. Budući da kationi metala prelaze u otopinu, višak elektrona u metalu nastoje se rasporediti nasuprot kationa u otopini suprotnog predznaka. Sveukupni protok naboja (neto-prijenos naboja) u slučaju ravnotežnog stanja između jedne i druge faze ne postoji.

Međutim, ako se izvana narine neki vanjski potencijal, različit od onog koji se uspostavio u sustavu, prvobitna se ravnoteža poremeti, te se nadomješta novom ravnotežom što uključuje stalni neto-prijenos naboja kroz granicu faza. Na temelju toga može se definirati tzv. *dvosloj*, odnosno dvostruki sloj (slika 29). Time se zaključuje kako je dvosloj još jedan od otpora koji se javlja prilikom toka struje. Budući da se potencijal kroz dvosloj mijenja linearno s udaljenosti, takva struktura raspodjele naboja potpuno je analogna strukturi raspodjele u kondenzatoru u paralelnim pločama, s razmakom između ploča koji odgovara debljini dvosloja. Kapacitet C po jedinici površine dvosloja je prema tome izražen kao [48]:

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi d} \tag{5}$$

gdje je d debljina dvosloja, a ϵ dielektrična konstanta medija unutar dvosloja. Da bi se tom izrazu dala numerička osnova, pretpostavka je da se Helmholtzov električni dvosloj na graničnoj površini metal-elektrolit sastoji od sloja pozitivnih iona neposredno uz negativno nabijenu metalnu površinu. Mnogi ioni imaju efektivni polumjer oko $2 \cdot 10^{-8} cm$ te se, prema tome, ova vrijednost može uzeti kao minimalna debljina dvosloja [48].



Slika 29: Razlika potencijala u Helmholtzovu dvosloju [49]

5. Korozijska ispitivanja elektrokemijskim metodama

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s [18]:

- istosmjernom strujom (DC-tehnike)
- izmjeničnom strujom (AC-tehnike).

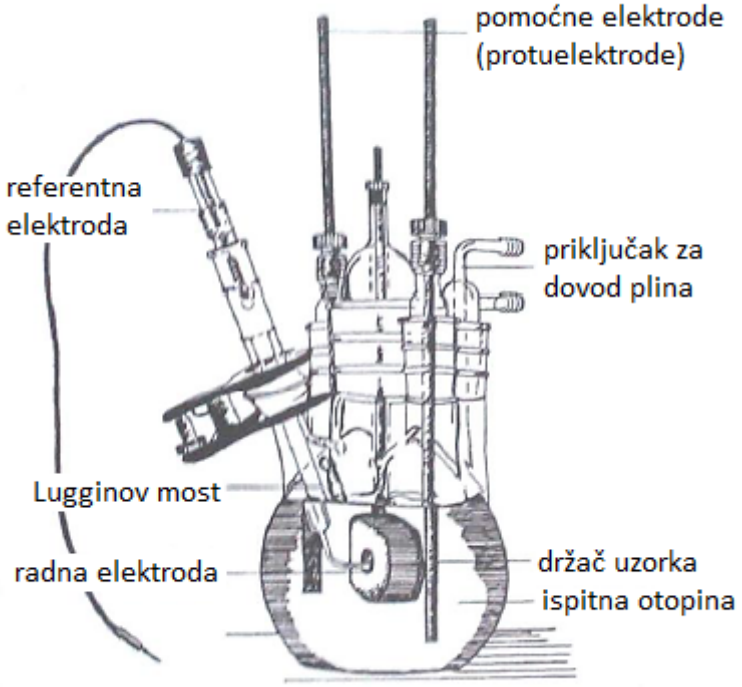
5.1. DC-tehnike

Pri elektrokemijskim ispitivanjima s istosmjernom strujom koriste se polarizacijske metode mjerenja: *potenciostatska* i *galvanostatska polarizacija*. Njihova razlika je u korištenju različitih pobuda sustava i različitih veličina koje se mjere što se može vidjeti tablicom 5:

Tablica 5: Pobude i mjerne veličine korištene u DC-tehnici [18]

POLARIZACIJA	POBUDA	VELIČINA KOJA SE MJERI
potenciostatska	napon	struja
galvanostatska	struja	napon

Karakteristika je polarizacijskih mjerenja da se na sustav djeuluje signalom izvana te se prati odziv sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Uobičajena elektrokemijska ćelija za korozijska ispitivanja prikazana je na slici 30 i sastoji se od tri elektrode: radne, referentne i protuelektrode [18].

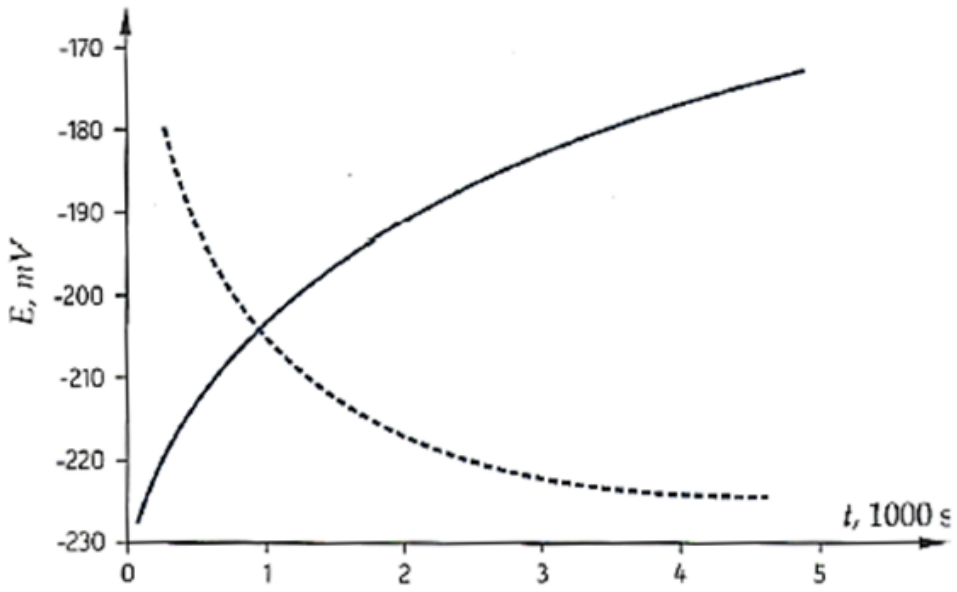


Slika 30: Raspored elektroda pri elektrokemijskom ispitivanju [18]

Radna elektroda je ispitni uzorak, najčešće pripremljen u obliku valjka promjera 16 mm. Elektrolitu je izložena površinom od $1cm^2$. *Referentna elektroda* je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću *Lugginova mosta* približava radnoj elektrodi. *Protuelektrodom* se zatvara strujni krug, a izrađena je od korozijski postojanog materijala koji je dobre vodljivosti [18].

5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Prije početka polarizacijskog mjerenja sustav se treba dovesti u stacionarno, odnosno stabilno stanje. Nekon uranjanja radne elektrode u elektrolit sustav se pusti u otvorenom strujnom krugu, tj. bez puštanja struje dodane izvana. Na taj način nema protoka struje između radne elektrode i protuelektrode. Uspostavi se razlika potencijala između radne elektrode i referentne elektrode na temelju koje se mjeri razlika potencijala u vremenu [18]. Krivulje u dijagramu E-t mogu izgledati kao na slici 31.

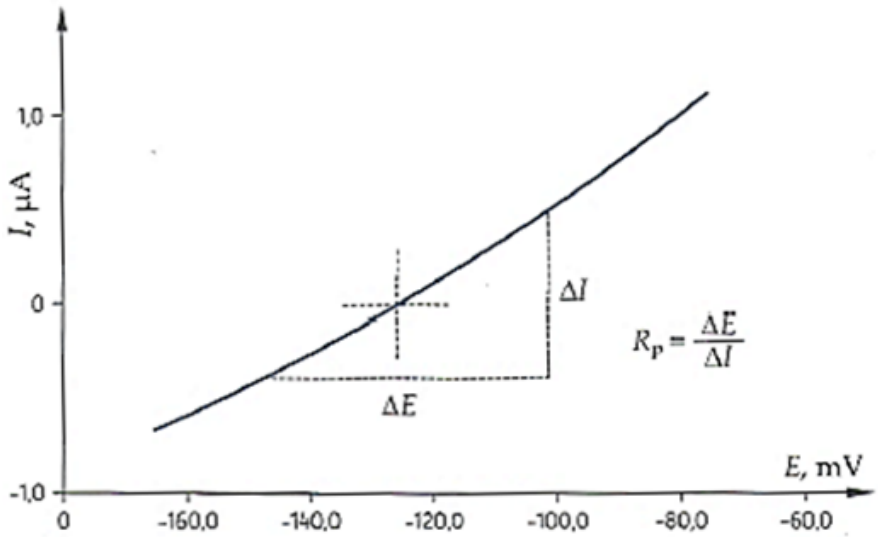


Slika 31: Uspostavljanje potencijala otvorenog strujnog kruga [18]

Nakon određenog vremena uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala koji je jednak potencijalu otvorenog kruga ili korozijskom potencijalu. Praćenjem promjene potencijala otvorenog strujnog kruga E_{oc} u vremenu moguće je dobiti podatke o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju. Kada se na granici faza metala i otopine ne uspostavi stacionarno stanje, razlika potencijala se razlikuje od korozijskog potencijala za iznos prenapona koji se označuje s η.

5.1.2. Polarizacijski otpor

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji (R_p) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. Određuje se u području polarizacije $\pm 20\ mV$ u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga [18]. Polarizacijski otpor definiran je slikom 32.

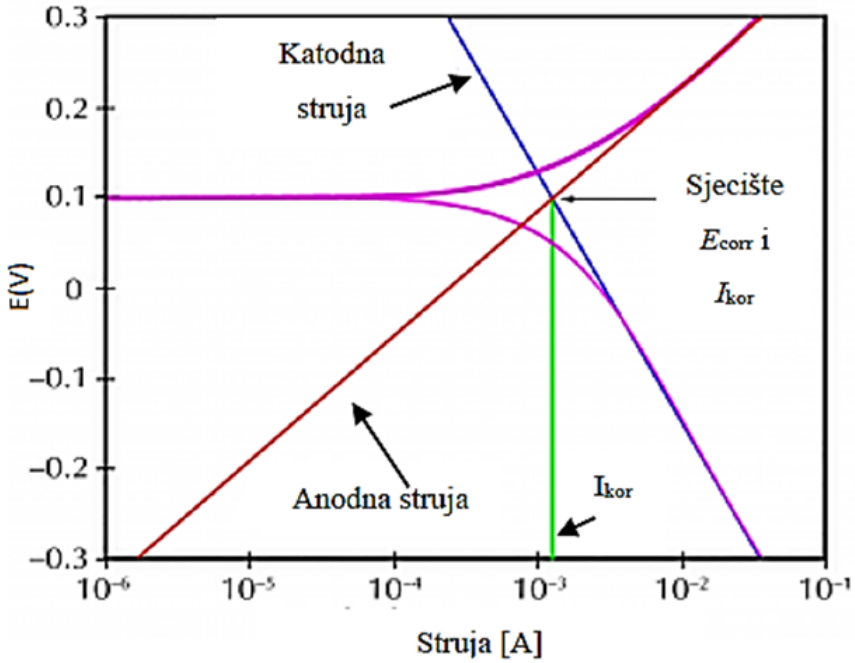


Slika 32: Određivanje polarizacijskog otpora [18]

Polarizacijski otpor je zapravo obrnuto proporcionalan nagibu pravca I-E u određenom trenutku što prilikom obrade podataka mjerenja dovodi do jednostavnog izračuna.

5.1.3. Tafelova ekstrapolacija - brzina korozije

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. Na slici 33 prikazano je određivanje vrijednosti koje se mogu dobiti Tafelovom ekstrapolacijom. Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala, u odnosu na korozijski potencijal ($E = E_{kor} \pm$ 250 mV), prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - logj$). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovu sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor}.



Slika 33: Tafelova ekstrapolacija [50]

Iz određene vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} (μAcm^{-2}) te poznate ekvivalentne mase materijala EW i gustoće materijala ρ (gcm^{-3}) izračunava se brzina korozije v_{kor} prema izrazu [18]:

$$v_{kor} = \frac{3.3 \cdot 10^{-3} \cdot j_{kor} \cdot EW}{\rho} [mm/god] \tag{6}$$

5.1.4. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija jedna je od metoda elektrokemijskog ispitivanja koja pruža puno informacija vezanih za korozijske procese. Relativno je nerazorna metoda kojom se dobiva stopa razvitka korozije, korozijski potencijal, podložnost rupičastoj koroziji. Metoda je razvijena kroz ideju da se materijal izbaci iz ravnotežnog stanja i ubaci u drugačiji okoliš te nakon toga, mjereći podatke i promatrajući ispitni uzorak, vrati natrag u ravnotežne uvjete. Budući da su kapacitet i otpor ovisni o materijalu, okolišu i o narinutom potencijalu, odabir brzine skeniranja vrlo je važan prilikom ispitivanja [51].

5.2. AC-tehnike

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća u elektrokemijska mjerenja uvode se određivanja polarizacijskog otpora pomoću AC-tehnike metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), koja se danas rabi kao praktičan alat za istraživanje korozije, zaštitnih prevlaka i inhibitora korozije. U elektrokemijskim tehnikama s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se metoda često prioritetno koristi pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza [18].

5.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Početak impedancijske spektroskopije je u 19. stoljeću kada Heaviside, koji se smatra "ocem impedancije", definira termine impedancije, admitancije i reaktancije. Prava primjena EIS-a, u svrhu analize eksperimentalnih podataka, počinje nešto kasnije, početkom 40-ih kada je izumljen potenciostat i 70-ih godina 20. stoljeća kada je izumljen analizator frekvencijskog odgovora, FRA. Potenciostat je imao važnu ulogu u održavanju konstantne vrijednosti potencijala, dok je FRA doveo EIS u sam vrh najmoćnijih elektrokemijskih tehnika. FRA je instrument koji omogućava mjerenje impedancije s velikom točnošću u širokom području frekvencija, između μHz i MHz, koje ujedno predstavlja područje istraživanja u elektrokemiji. Rad FRA temelji se na mjerenju frekvencijskog odgovora impedancijske funkcije na način da ekstrahira samo jednu frekvenciju, te mjeri odgovor sustava upravo na toj frekvenciji. Pomoću sekvencioniranog mjerenja veličine i faznog kuta impedancije u različitim područjima frekvencija, FRA omogućava dobivanje točne i precizne slike sustava. Općenita karakteristika spektroskopskih metoda je primjena odgovarajućeg pobudnog signala na ispitivani sustav i analiza odgovora sustava. Kao rezultat mjerenja se dobije spektar, tj. odgovor sustava kao funkcije frekvencije (valnog broja) pobudnog signala. U tom kontekstu svoje mjesto u spektroskopskim metodama našla je i elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS. Temelji se na konceptu prijenosne funkcije, koja je omjer vremenske funkcije “odgovora” i vremenske funkcije “pobude” nekog

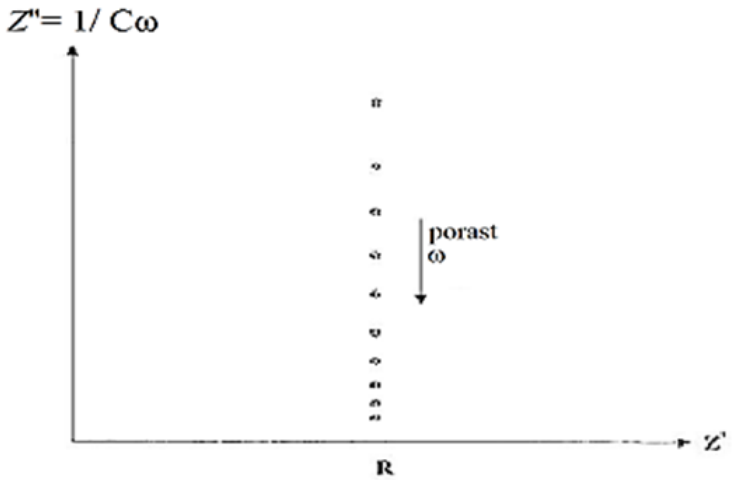
linearnog, vremenski nepromjenjivog, determinističkog sustava [52]:

$$H(s) = \frac{L(U(t))}{L(x(t))} = \frac{U(s)}{X(s)}. \tag{7}$$

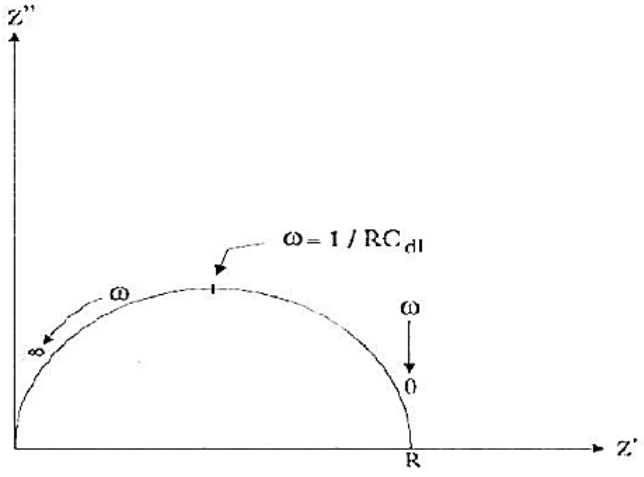
Impedancija je vektorska veličina i skup njenih vrijednosti izmjerenih kod različitih vrijednosti $\omega = \omega_i - \omega_n$ čini impedancijski spektar, IS. Današnji analizatori frekvencija, FRA, omogućavaju mjerenja impedancije u rasponu frekvencija i do 10 dekada, što znači da mjereni IS-i sadrže golemu količinu informacija o procesima koji se različitim brzinama odvijaju u sustavu. U primjeni EIS-a postoje četiri stupnja [52]:

- mjerenje
- modeliranje
- matematičko prilagođavanje
- ekstrakcija parametara.

Impedancijski spektri često se prikazuju u kompleksnoj impedancijskoj ravnini. Postoje dva načina prikazivanja impedancijskih spektara: Nyquistov prikaz i Bodeov prikaz [52]. Nyquistovim prikazom može se prikazati serijski i paralelni spoj kao na slikama 34, 35.

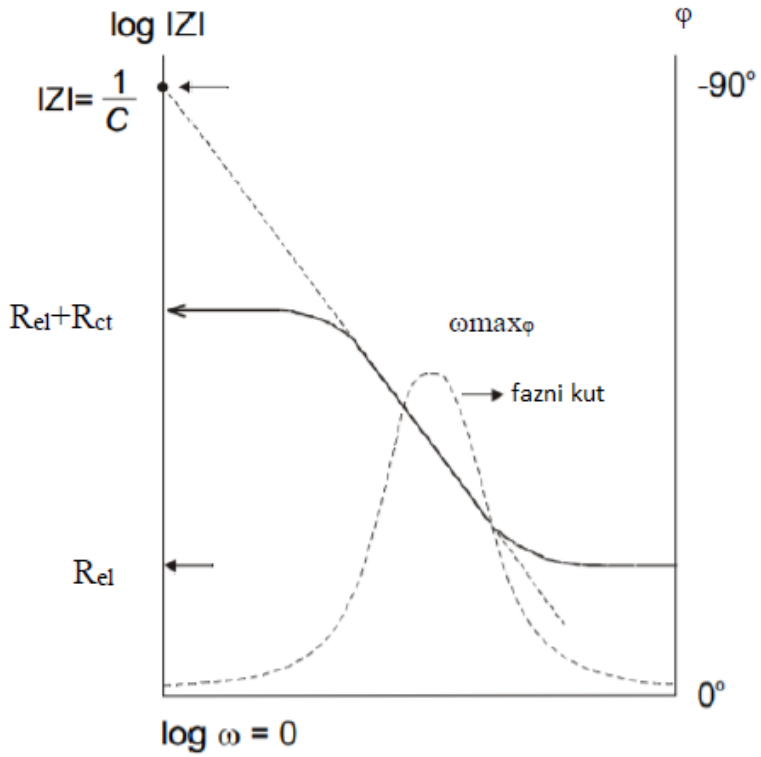


Slika 34: Nyquistov dijagram za jednostavni serijski spoj otporne i kapacitivne komponente [52]



Slika 35: Nyquistov prikaz paralelnog spoja otporne i kapacitivne komponente [52]

Bodeov dijagram prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $log|Z|$ i faznog kuta φ, o logaritmu frekvencije $log(\omega)$ kao što je prikazano na slici 36.



Slika 36: Bodeov dijagram [52]

Kod najviših frekvencija otpor elektrolita je dominantna komponenta i log R_{el} može se očitati iz visokog frekvencijskog platoa. Pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor i može se očitati iz niskog frekvencijskog platoa kao $\log(R_{el} + R_{ct})$. Pri srednjim frekvencijama krivulja bi trebala biti pravac s nagibom k = -1. Iz ovog prikaza mogu se izračunati vrijednosti R_{el} i R_{ct}. Bodeov prikaz također povezuje fazni kut ω, s frekvencijom f. Pri visokim i niskim frekvencijama fazni kut se povećava kao i imaginarna komponenta impedancije (Nyquistov dijagram). U ovom slučaju fazni kut prema $log\omega$ daje maksimum pri [52]:

$$\varphi_{max} = \sqrt{\frac{1}{C_{dl}R_{ct}}\left(1 + \frac{R_{ct}}{R_{el}}\right)} \tag{8}$$

Prednosti Bodeovog prikaza [52]:

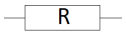
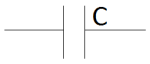
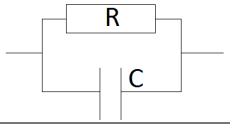
- lako se određuju vrijednosti R_{el}, R_{ct} i C_{dl}
- vidljiva je ovisnost impedancije o frekvenciji
- osi su u logaritamskom mjerilu da bi se mogli obuhvatiti široki rasponi frekvencija i impedancija što ima prednost kad impedancija jako ovisi o frekvnciji kao što je slučaj s kapacitetom.

Nedostatak Bodeovog prikaza je što se veličina krivulje mijenja ako se mijenjaju vrijednosti ekvivalentnog kruga.

5.2.2. Elementi ekvivalentnog kruga

Da bi se odredila ukupna impedancija u strujnome krugu, potrebno je kombinirati impedancijske vrijednosti pojedinih elemenata. U tablici 6 prikazane su impedancijske jednadžbe za pojedine elemente električnog kruga.

Tablica 6: Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog električnog kruga [18]

ELEMENT KRUGA	SIMBOL	IMPEDANCIJSKA JEDNADŽBA
otpornik		$Z = R + j \cdot 0$
kondenzator		$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$
otpornik i kondenzator u paraleli		$Z = \frac{R}{1+\omega^2 C^2 R^2} - j\frac{\omega C R^2}{1+\omega^2 C^2 R^2}$

Za dva serijski spojena elementa kruga ukupna je impedancija vektorski zbroj pojedničanih vrijednosti impedancije:

$$Z_s = Z_1 + Z_2, \tag{9}$$

dok je za paralelni spoj:

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}. \tag{10}$$

Otpornik u kompleksnoj ravnini nema imaginarnu komponentu, dok kondenzator nema realne komponente, a imaginarna je funkcija kapaciteta i frekvencije.

6. Eksperimentalni dio

6.1. Uvod

Cilj eksperimentalnog dijela je ispitati djelovanje cerija u zaštiti aluminijske legure oznake 2024-T3 u kloridnoj otopini elektrokemijskim metodama. Eksperiment je obavljen u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Elektrokemijsko ispitivanje provedeno je na različito tretiranim uzorcima u nekoliko vremenskih intervala kao što je prikazano u tablici 7.

Tablica 7: Uzorci tretirani u otopinama prije početka elektrokemijskog ispitivanja

h	40°C		60°C	
	$NaCl$	$NaCl + CeCl_3 \times 7H_2O$	$NaCl$	$NaCl + CeCl_3 \times 7H_2O$
24	+	+	+	+
72	+	+	+	+
144	+	+	+	+
240	+	+	+	+

Vodena otopina $NaCl$ sadrži 0.01 M $NaCl$, a vodena otopina $NaCl + CeCl_3 \times 7H_2O$ sadrži 0.01 M $NaCl$ i 0.004 M $CeCl_3 \times 7H_2O$.
Eksperiment je proveden kroz nekoliko faza:

1. određivanje kemijskog sastava uzoraka
2. priprema uzoraka
3. elektrokemijska korozijska ispitivanja
4. analiza i usporedba rezultata
5. ispitivanje površine stereomikroskopom.

Elektrokemijsko ispitivanje je provedeno DC tehnikama (potencijal otvorenog kruga, Tafelova ekstrapolacija, ciklička polarizacija) i AC tehnikama (elektrokemijska impedancijska spektroskopija - EIS).

6.2. Određivanje kemijskog sastava uzoraka

Kemijski sastav uzoraka određen je nerazornom XRF metodom (rendgenska fluorescentna spektrometrija) na uređaju XRF Olympus, proizvođača Innov-X Systems, Inc. prikazanim na slici 37.

Slika 37: Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka XRF metodom

XRF metodom dobiveni rezultati ispitivanja kemijskog sastava uzoraka prikazani su tablicom 8.

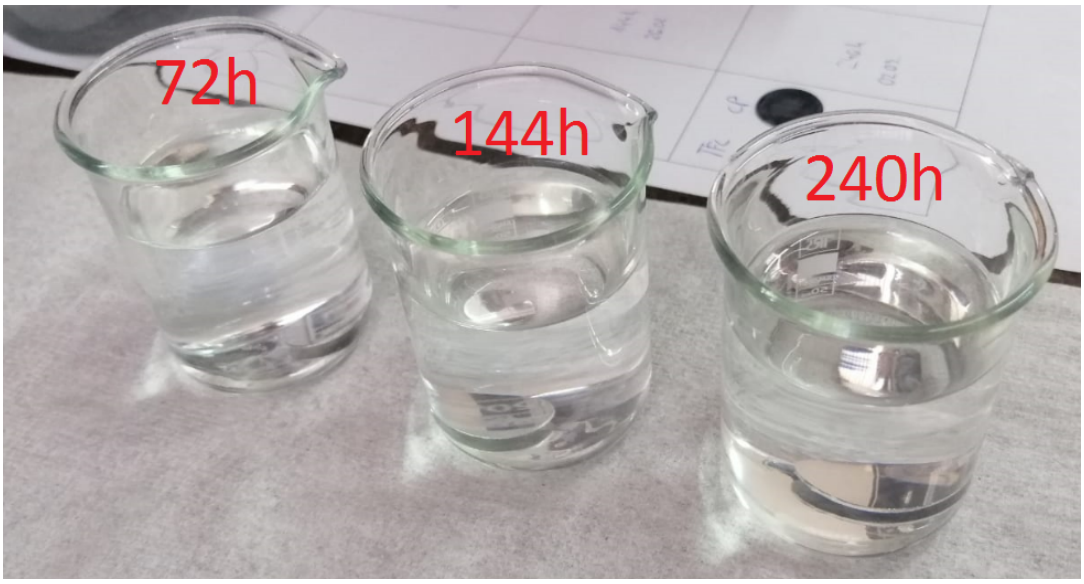
Tablica 8: Rezultati ispitivanja kemijskog sastava

Element	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
%	92,94	4,64	0,76	0,70	0,17	0,12

6.3. Priprema uzoraka

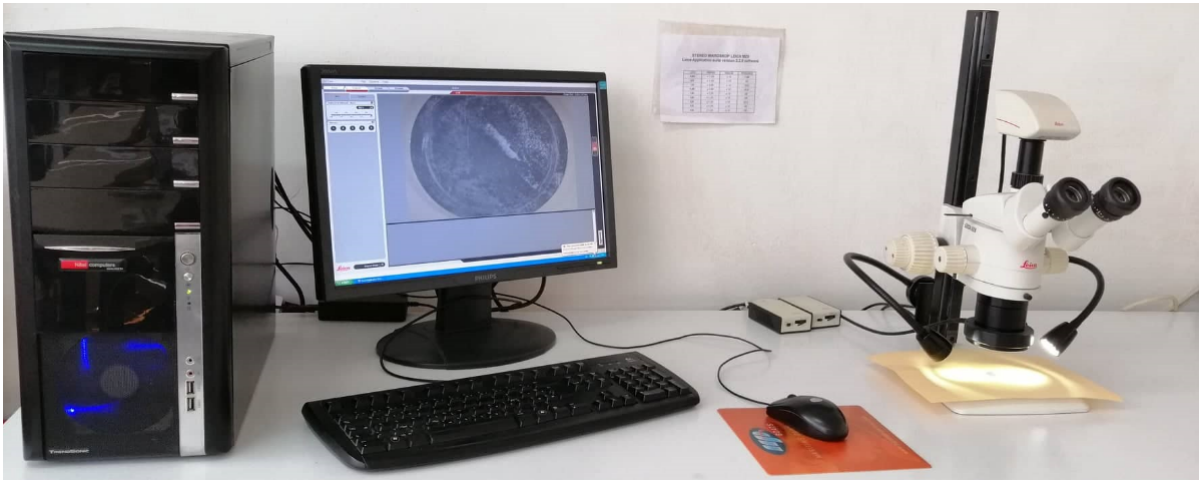
Ispitni uzorci od aluminijeve legure oznake 2024-T3 dimenzija $\phi 16 \times 2mm$ pripremljeni su kako slijedi: nanesen je sloj Diamond polir paste te su naknadno izbrušeni brusnim

papirima granulacija 600 do 2000 te su ultrazvučno odmašćeni u etanolu 5 min, isprani vodovodnom vodom 1 min, isprani destiliranom vodom te osušeni na zraku. Tako pripremljeni uzorci su uronjeni u otopinu $NaCl$ i otopinu $NaCl + CeCl_3 \times 7H_2O$ na različite vremenske periode (slika 38) i to: 24h, 72h, 144h, 240h.



Slika 38: Uzorci uronjeni u otopinu $NaCl + CeCl_3 \times 7H_2O$

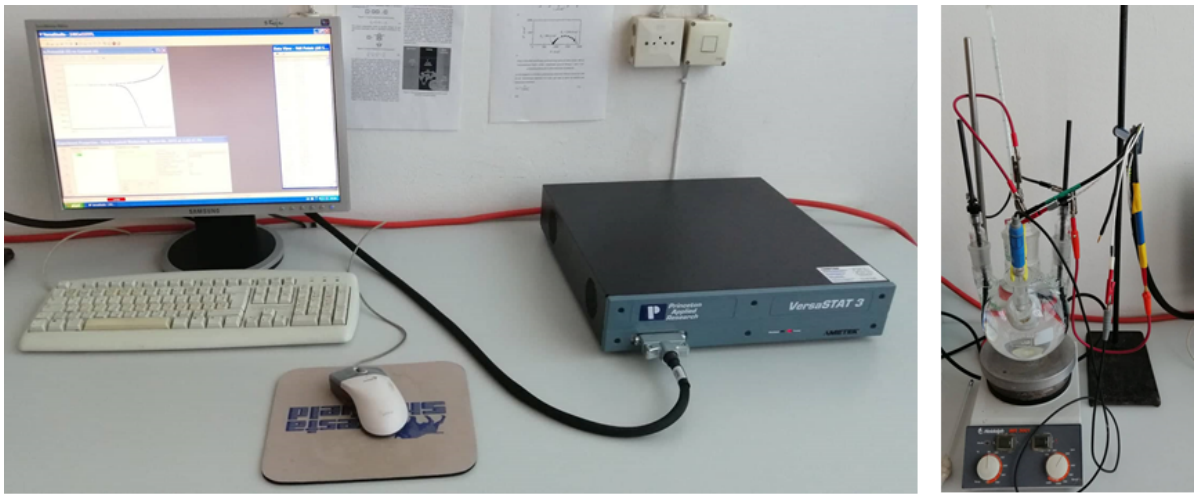
Nakon što su izvađeni iz otopine, površina uzoraka je ispitana stereomikroskopom čime se dobilo stanje površine prije samog elektrokemijskog korozijskog ispitivanja (slika 39).



Slika 39: Stereomikroskop Leica MZ6 – Laboratorij za zaštitu materijala FSB-a

6.4. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijska korozijska ispitivanja provedena su u klasičnoj elektrokemijskoj ćeliji s tri elektrode. Mjerenje je izvršeno pomoću uređaja VersaSTAT 3 Potentiostat/Galvanostat i programa VersaStudio prikazanim na slici 40.



a b

Slika 40: Uređaj za elektrokemijsko ispitivanje, a - VersaSTAT 3, b - elektrokemijska ćelija

Budući da su aluminijeve legure serije 2024-T3 u eksploataciji zrakoplova često izložene kloridnom okruženju na povišenim temperaturama, elektrokemijsko ispitivanje je provedeno u 0.01 M otopini $NaCl$ na dvije temperature:

- 40°C
- 60°C.

Prije i nakon elektrokemijskog ispitivanja provedeno je ispitivanje površine stereomikroskopom zbog usporedbe stanja površine. Slike ispitivanih površina bit će naknadno razmatrane.

Elektrokemijsko ispitivanje je provedeno određenim redoslijedom. Na svim uzorcima je prvo provedena metoda mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga. Nakon utvrđivanja korozijskog potencijala, provedena je linearna polarizacija, elektrokemijska impedan-

cijska spektroskopija, ciklička polarizacija i Tafelova ekstrapolacija. Cikličkom polarizacijom ili Tafelovom ekstrapolacijom uzorci više nisu upotrebljivi za naknadna ispitivanja.

6.5. Analiza i usporedba rezultata

Ispitivanjem u otvorenom strujnom krugu dobivaju se vrijednosti razlike potencijala između uzorka smještenog u kućište radne elektrode i referentne elektrode što znači da kroz uzorak ne protječe struja. Ispitivanje je provedeno u vremenskom intervalu od 1000 s nakon čega se uspostavlja stalna razlika potencijala koja se naziva korozijski potencijal. Referentna elektroda je zasićena kalomel elektroda (*eng. Saturated Calomel Electrode - SCE*) standardnog potencijala +0,242 V s obzirom na vodikovu elektrodu. Uz korozijski potencijal dobiveni su rezultati *pitting* potencijala (E_{pit}) i gustoće korozijske struje (j_{kor}) iz koje se dobiva brzina korozije (v_{kor}). Iz elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobiveni su otpori i kapaciteti određenih sudionika u izmjeničnom strujnom krugu kao što su: R_{el}, Q_o, n, R_o, C_{dl}, R_{dl}. Na temelju tih parametara potrebno je usporediti i doći do zaključka kako temperatura i duljina uranjanja uzoraka u cerijev klorid utječe na učinkovitost inhibicije korozije na aluminijevim legurama serije 2024-T3. Rezultati ispitivanja istosmjernom strujom za uzorke tretirane u 0.01 M otopini NaCl i za uzorke tretirane u 0.01 M NaCl i 0.004 M $CeCl_3$ prikazani su u tablici 9.

Tablica 9: Rezultati provedenih elektrokemijskih ispitivanja DC-tehnikama

		NaCl		$CeCl_3$ x $7H_2O$	
Vrijeme uranjanja *[h]*	**Parametri**	**40 °C**	**60 °C**	**40 °C**	**60 °C**
24	v_{cor} *[mm/god]*	0,03805	0,0716	0,07838	0,15445
	i_{cor} *[μA]*	3,064	6,49	7,106	14,002
	E_{pit} *[mV]*	-428,766	-585,136	-392,278	-427,094
	ΔE, [mV]	92,82	11,993	121,762	83,265
	E_{oc} *[mV]*	-521,586	-597,129	-514,04	-510,359
72	v_{cor} *[mm/god]*	0,039287	0,0672	0,040838	0,1399
	i_{cor} *[μA]*	3,163	6,091	3,702	12,51
	E_{pit} *[mV]*	-432,021	-717,336	-313,818	-325,593
	ΔE, [mV]	96,859	10,171	198,382	182,313
	E_{oc} *[mV]*	-528,88	-727,507	-512,2	-507,906
144	v_{cor} *[mm/god]*	0,05003	0,08266	0,037105	0,094536
	i_{cor} *[μA]*	4,533	7,493	3,364	8,57
	E_{pit} *[mV]*	-472,756	-743,892	-245,319	-97,399
	ΔE, [mV]	64,392	6,786	257,679	410,2
	E_{oc} *[mV]*	-537,148	-750,678	-502,998	-507,599
240	v_{cor} *[mm/god]*	0,07911	0,12867	0,015329	0,0819
	i_{cor} *[μA]*	7,17	11,669	1,389	7,453
	E_{pit} *[mV]*	-535,733	-815,443	-179,704	-45,65
	ΔE, [mV]	46,702	2,849	317,16	461,336
	E_{oc} *[mV]*	-582,435	-818,292	-496,864	-506,986

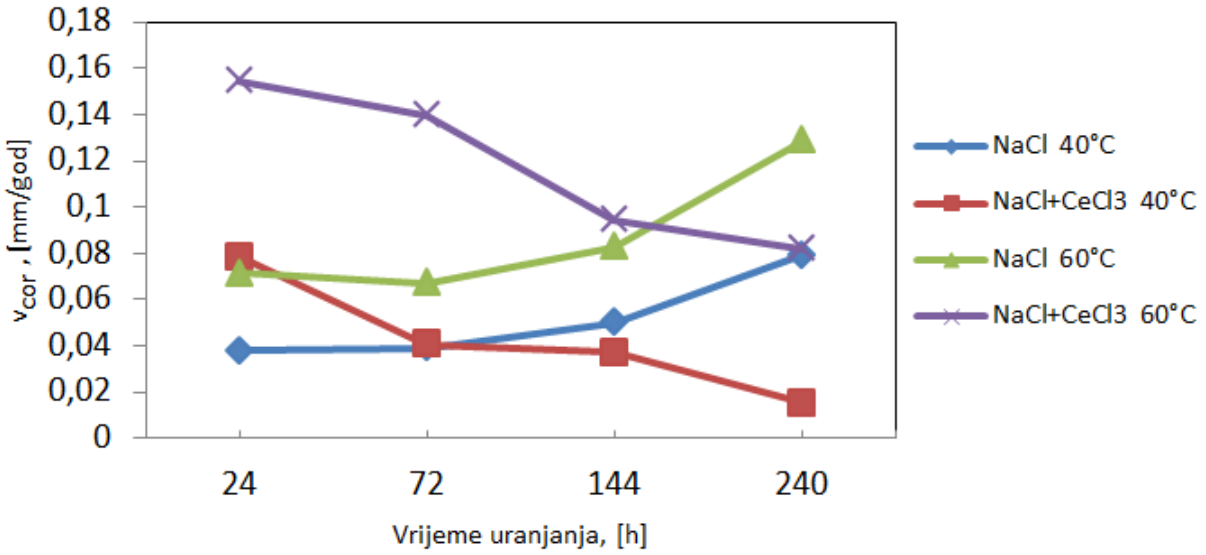
Tablične vrijednosti parametara prikazuju razliku u ponašanju materijala na različitim:

1. temperaturama
2. vremenima uranjanja u otopine
3. otopinama.

Da bi se tendencija djelovanja tih parametara mogla zornije prikazati u nastavku su zasebno analizirane pojedine ispitne metode.

6.5.1. Ispitivanja istosmjernom strujom

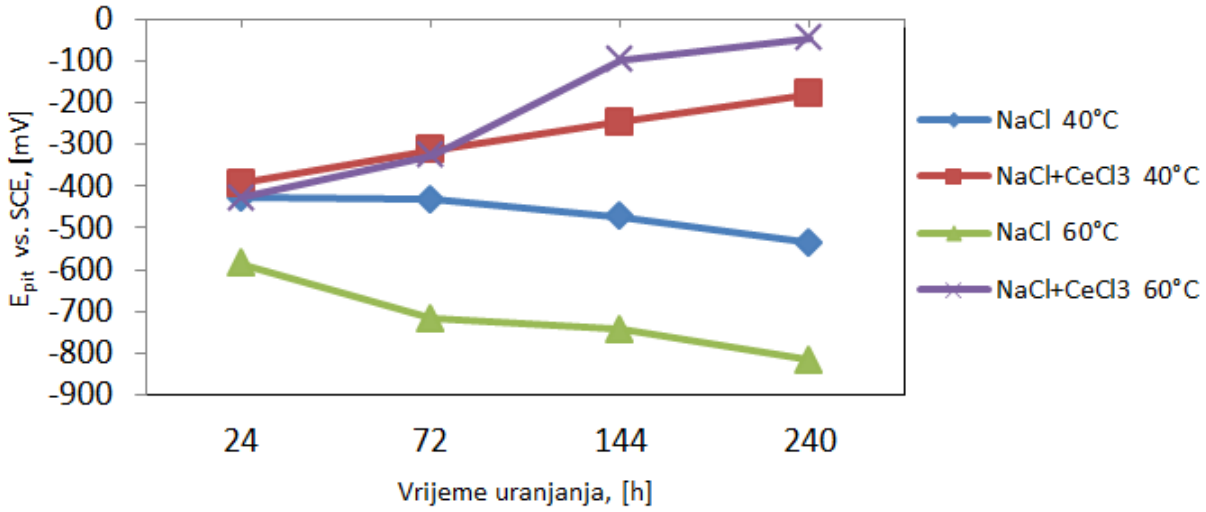
Brzina korozije dobiva se Tafelovom ekstrapolacijom kao što je objašnjeno u teorijskom dijelu ovoga rada. Njena tendencija s različitim varijablama prikazana je slikom 41.



Slika 41: Brzina korozije

Promatrajući samo uzorke tretirane bez cerijevog klorida, brzina korozije raste s porastom temperature što ukazuje na značajan negativan utjecaj povišenja temperature medija. Slično, na 60°C je brzina korozije na uzorku tretiranom u cerijevom kloridu 24h viša od prethodno promatranih uzoraka što potvrđuje rezultate već prije odrađenih istraživanja kako cerij u inhibitorskoj ulogi ima smanjenu mogućnost inhibicije na povišenim temperaturama. Međutim, s povećanjem vremenskog perioda uronjenosti u cerijevom kloridu, rezultati prikazuju tendenciju smanjenja brzine korozije. Na 40°C se sposobnost inhibicije cerija povećala s povećanjem vremenskog perioda inhibicije uzorka u cerijevom kloridu što potvrđuje, također, prethodna istraživanja da cerij ima visok stupanj inhibicije do te temperature.

Pitting potencijal definira potencijal materijala pri kojem nastaje rupičasta korozija. Uz prethodno definirane parametre prikazan je slikom 42.



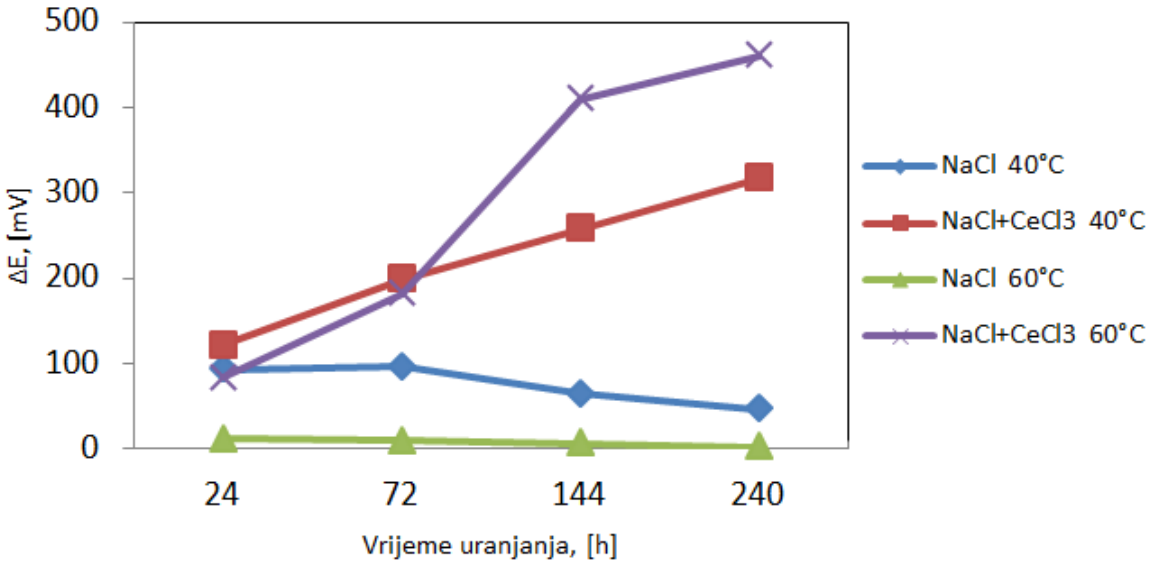
Slika 42: Pitting potencijal

Uzorci netretirani cerijevim kloridom pokazuju porast pitting potencijala s povećanjem vremena uronjenosti u otopinu NaCl, posebice uzorci ispitivani na 60°C. Uzorci inhibirani cerijevim kloridom pokazuju smanjenje vrijednosti pitting potencijala čak i na povišenim temperaturama s porastom vremenskog perioda uronjenosti u cerijev klorid.

Uz pitting potencijal, cikličkom polarizacijom se još može dobiti parametar ΔE koji definira sklonost materijala prema rupičastoj koroziji, a definiran je:

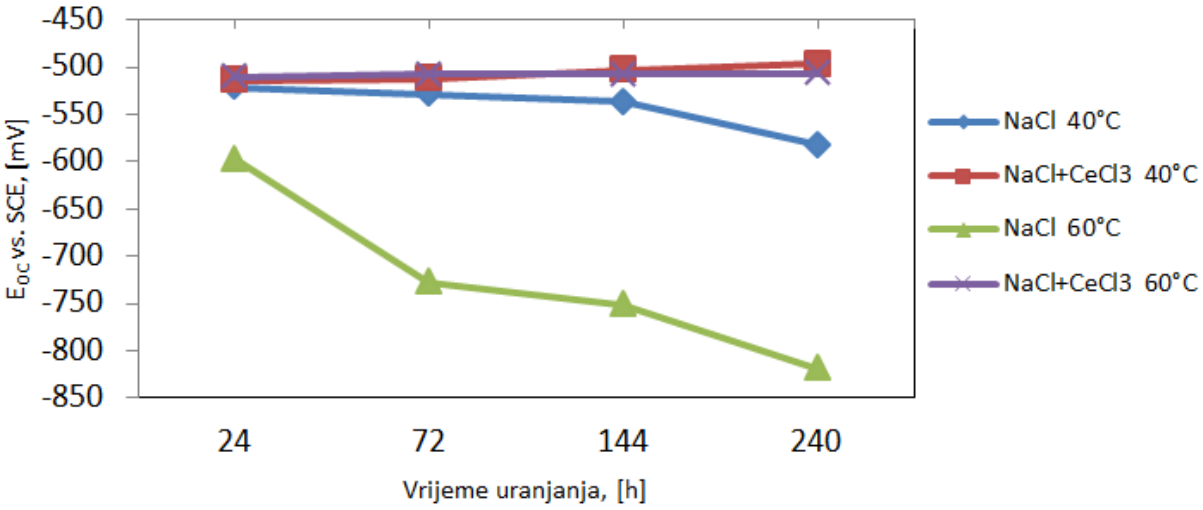
$$\Delta E = E_{pit} - E_{oc}. \tag{11}$$

Vrlo je bitan parametar za određivanje sklonosti materijala na iniciranje prvih korozijskih oštećenja. Tendencija ΔE kao razlike potencijala prikazana je slikom 43. Najveću sklonost rupičastoj koroziji ima zasigurno uzorak ispitivan na 60°C koji je prethodno bio tretiran samo u otopini natrijevog klorida. Intenzivno raste s povećanjem vremenskog intervala prethodnog uranjanja. Slično, uzorak ispitivan na 40°C ima također tendenciju rasta te na koncu i najveću vrijednost. Za razliku od uzoraka tretiranih samo u natrijevom kloridu, uzorci prethodno tretirani cerijevim kloridom s povećanjem vremena uranjanja nemaju tendenciju rasta. Naprotiv, s povećanjem vremena inhibicije cerijevim kloridom, uzorci pokazuju smanjenje sklonosti rupičastoj koroziji, posebice uzorak elektrokemijski ispitivan na nižoj temperaturi što opet ukazuje na sposobnost cerijevog klorida kao učinkovitog inhibitora korozije na nižim temperaturama do 40°C.



Slika 43: Sklonost materijala na rupičastu koroziju

Potencijal otvorenog strujnog kruga prikazuje potencijal uzorka (radne elektrode) s obzirom na referentnu elektrodu (slika 44).

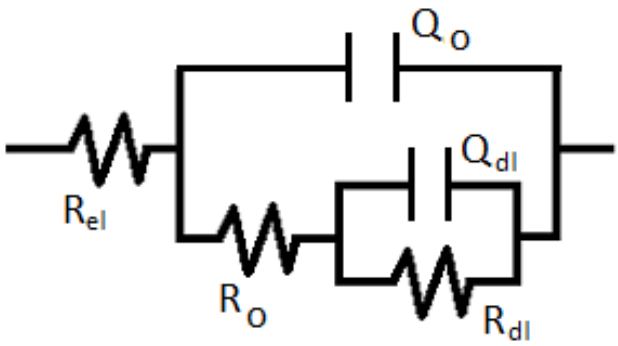


Slika 44: Potencijal otvorenog strujnog kruga

Uzorci tretirani natrijevim kloridom prikazuju povećanje korozijskog potencijala s povećanjem vremena uronjenosti, dok uzorci tretirani cerijevim kloridom imaju blagi pad korozijskog potencijala s povećanjem vremena uronjenosti.

6.5.2. Ispitivanja izmjeničnom strujom uz analizu rezultata cikličke polarizacije i Tafelove ekstrapolacije

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) provedena je na frekvencijama 0,01 kHz - 10 000 kHz. Dobiveni rezultati ispitivanja analizirani su u programskom paketu ZsimpWin pomoću određivanja optimalnog ekvivalentnog modela strujnog kruga te su naknadno prikazani Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za svako posebno mjerenje. Ekvivalentni strujni krug koji se koristio u ispitivanju prikazan je na slici 45.



Slika 45: Ekvivalentni strujni krug

Prikazani elementi strujnog kruga definirani su:

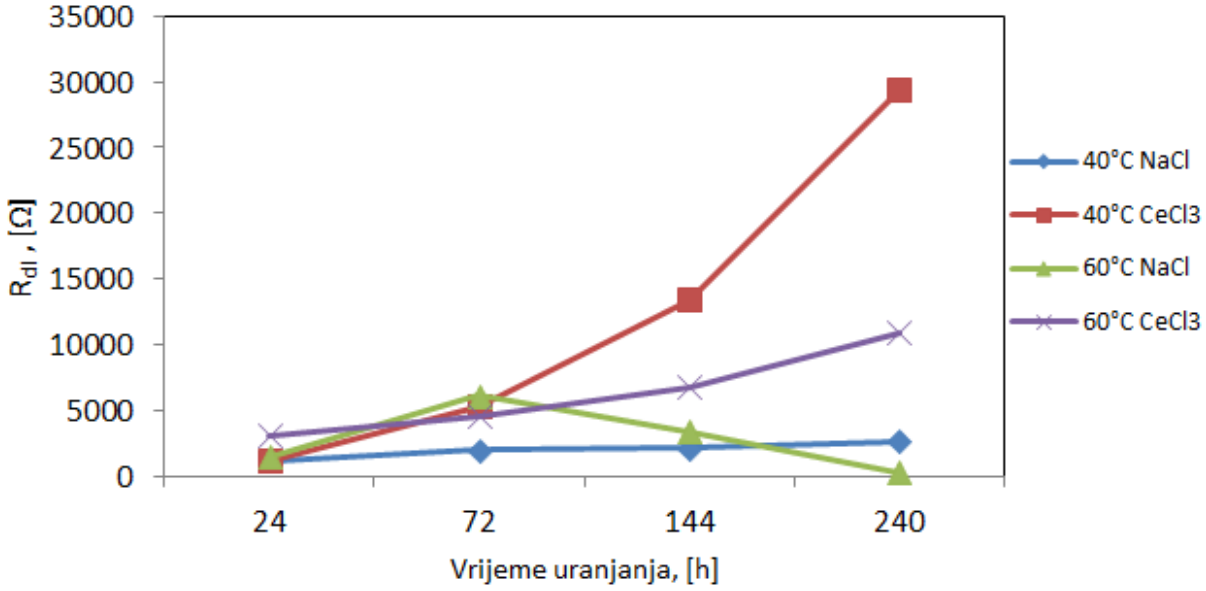
- R_{el} - otpor elektrolita [Ωcm^2]
- R_o - otpor oksidnog sloja [Ω]
- R_{dl} - otpor dvosloja [Ω]
- Q_{dl} - kapacitet dvosloja [F]
- Q_o - kapacitet oksidnog sloja [F]

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobiveni su Bodeov i Nyquistov dijagram za svako pojedino ispitivanje iz kojih su dobiveni rezultati prikazani tablicom 10.

Tablica 10: Parametri dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom uzoraka tretiranih cerijevim kloridom

vrijeme uranjanja, [h]		**40** °C	**60** °C
24	R_{el}	$6.747 \cdot 10^{2}$	$5.23 \cdot 10^{2}$
	Q_o	$1.695 \cdot 10^{-5}$	$8.403 \cdot 10^{-5}$
	n	$8.498 \cdot 10^{-1}$	$8.987 \cdot 10^{-1}$
	R_o	$1.307 \cdot 10^{3}$	$1.282 \cdot 10^{3}$
	C_{dl}	$3.536 \cdot 10^{-5}$	$4.541 \cdot 10^{-4}$
	R_{dl}	$1.16 \cdot 10^{3}$	$6.789 \cdot 10^{3}$
72	R_{el}	$6.741 \cdot 10^{2}$	$5.338 \cdot 10^{2}$
	Q_o	$1.384 \cdot 10^{-5}$	$2.188 \cdot 10^{-5}$
	n	$8.463 \cdot 10^{-1}$	$7.951 \cdot 10^{-1}$
	R_o	$2.153 \cdot 10^{4}$	$1.719 \cdot 10^{4}$
	C_{dl}	$2.626 \cdot 10^{-3}$	$5.825 \cdot 10^{-5}$
	R_{dl}	$2.938 \cdot 10^{4}$	$1.097 \cdot 10^{4}$
144	R_{el}	$5.788 \cdot 10^{2}$	$5.351 \cdot 10^{2}$
	Q_o	$1.832 \cdot 10^{-5}$	$2.701 \cdot 10^{-5}$
	n	$8.14 \cdot 10^{-1}$	$8.219 \cdot 10^{-1}$
	R_o	$4.709 \cdot 10^{2}$	$4.648 \cdot 10^{3}$
	C_{dl}	$1.457 \cdot 10^{-6}$	$9.844 \cdot 10^{-5}$
	R_{dl}	$5.286 \cdot 10^{3}$	$4.632 \cdot 10^{3}$
240	R_{el}	$6.081 \cdot 10^{2}$	$4.656 \cdot 10^{2}$
	Q_o	$6.951 \cdot 10^{-6}$	$4.939 \cdot 10^{-5}$
	n	$8.75 \cdot 10^{-1}$	$7.039 \cdot 10^{-1}$
	R_o	$2.781 \cdot 10^{2}$	$2.251 \cdot 10^{2}$
	C_{dl}	$3.338 \cdot 10^{-7}$	$4.742 \cdot 10^{-6}$
	R_{dl}	$1.346 \cdot 10^{4}$	$3.131 \cdot 10^{3}$

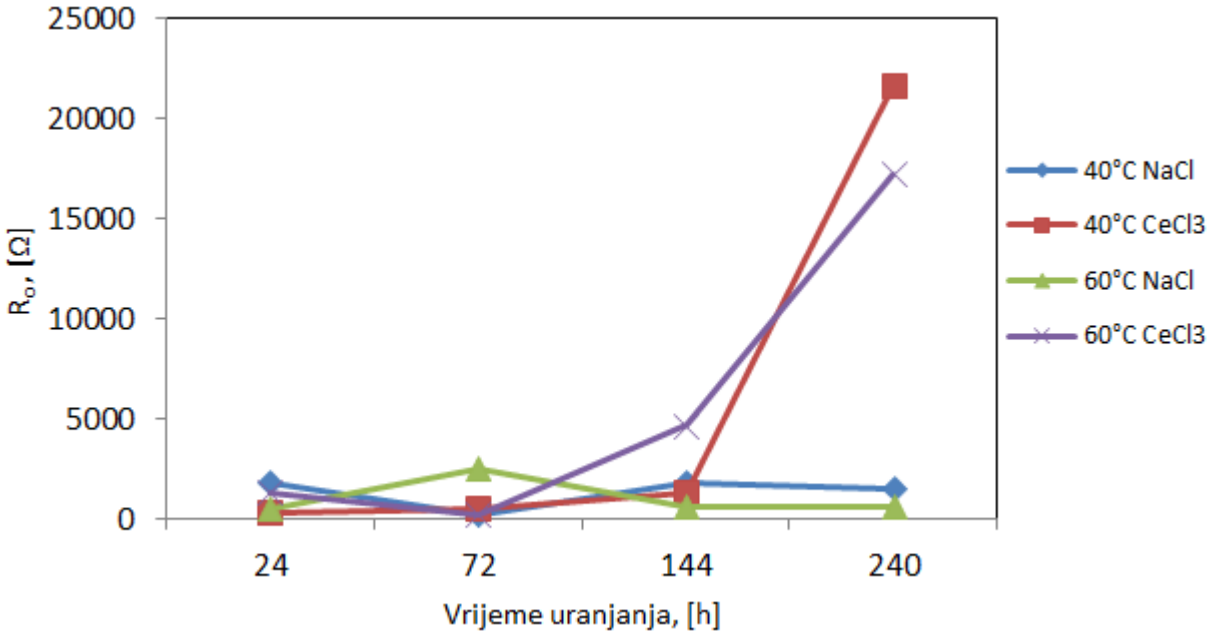
Na temelju dobivenih rezultata prikazani su dijagrami pojedinih parametara kojima se prikazuju fizikalne karakteristike mjesta spoja uzorka aluminijeve legure i elektrolita. Otpor dvosloja prikazan je slikom 46.



Slika 46: Otpor dvosloja

Uzorak prethodno tretiran u natrijevom kloridu nema značajnih oscilacija u vrijednosti otpora dvosloja u odnosu na vrijeme uranjanja uzorka u otopinu. Međutim, uzorci prethodno uronjeni u cerijev klorid pokazuju porast otpora dvosloja s porastom vremena uranjanja. I ovaj parametar prikazuje kako je rast vrijednosti otpora sve manji porastom temperature elektrokemijskog ispitivanja.

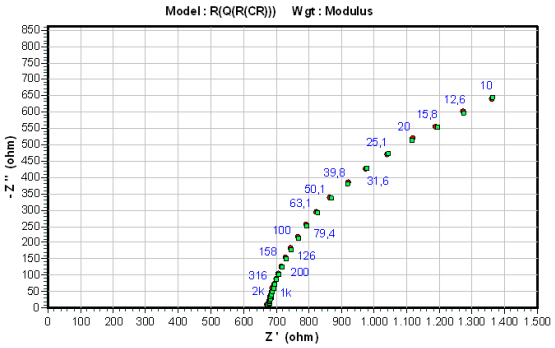
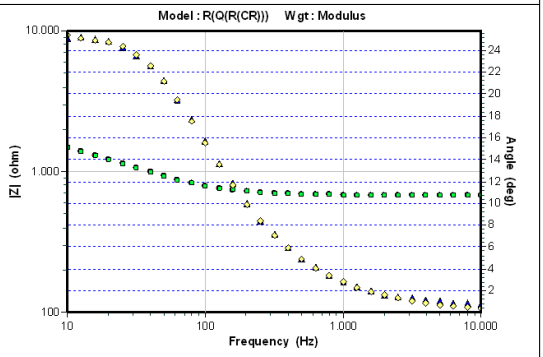
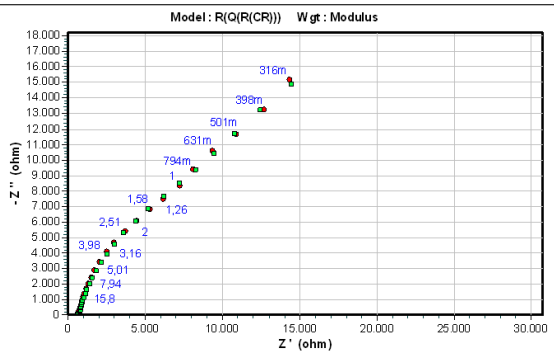
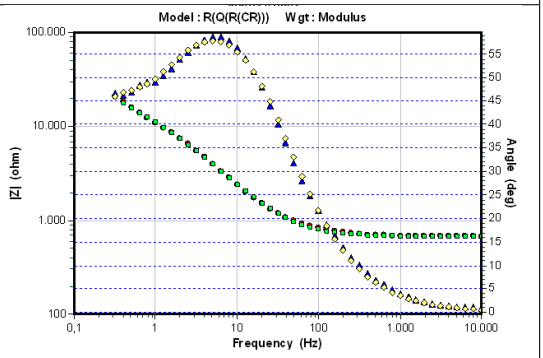
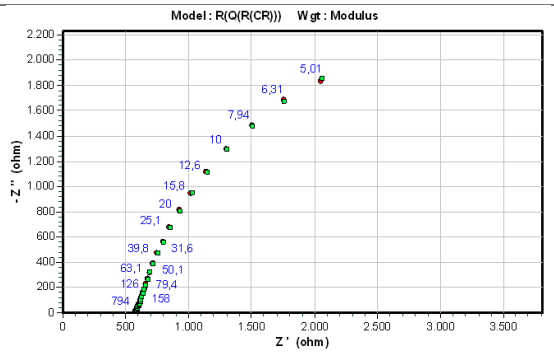
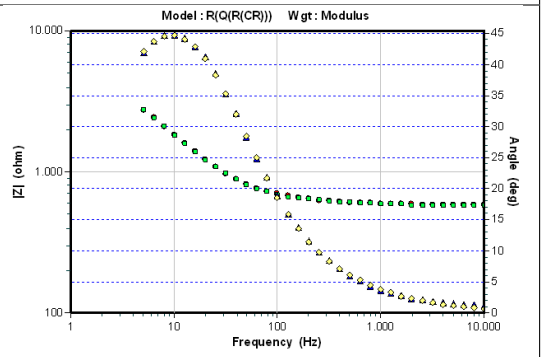
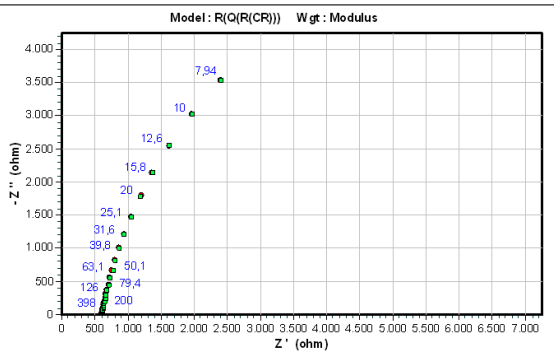
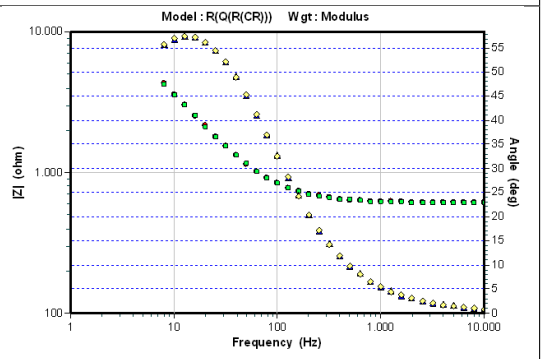
Uz otpor dvosloja, parametar koji prikazuje također porast otpora je otpor oksidnog sloja. Dijagram otpora oksidnog sloja prikazan je slikom 47.

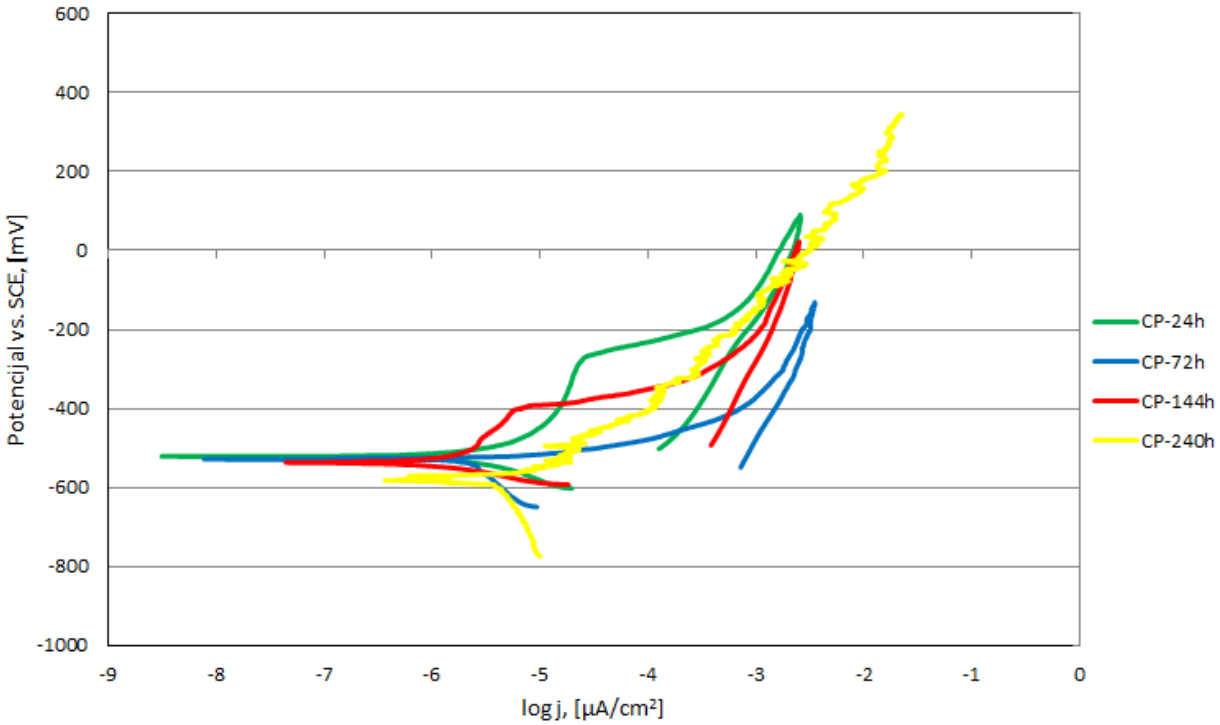


Slika 47: Otpor oksidnog sloja

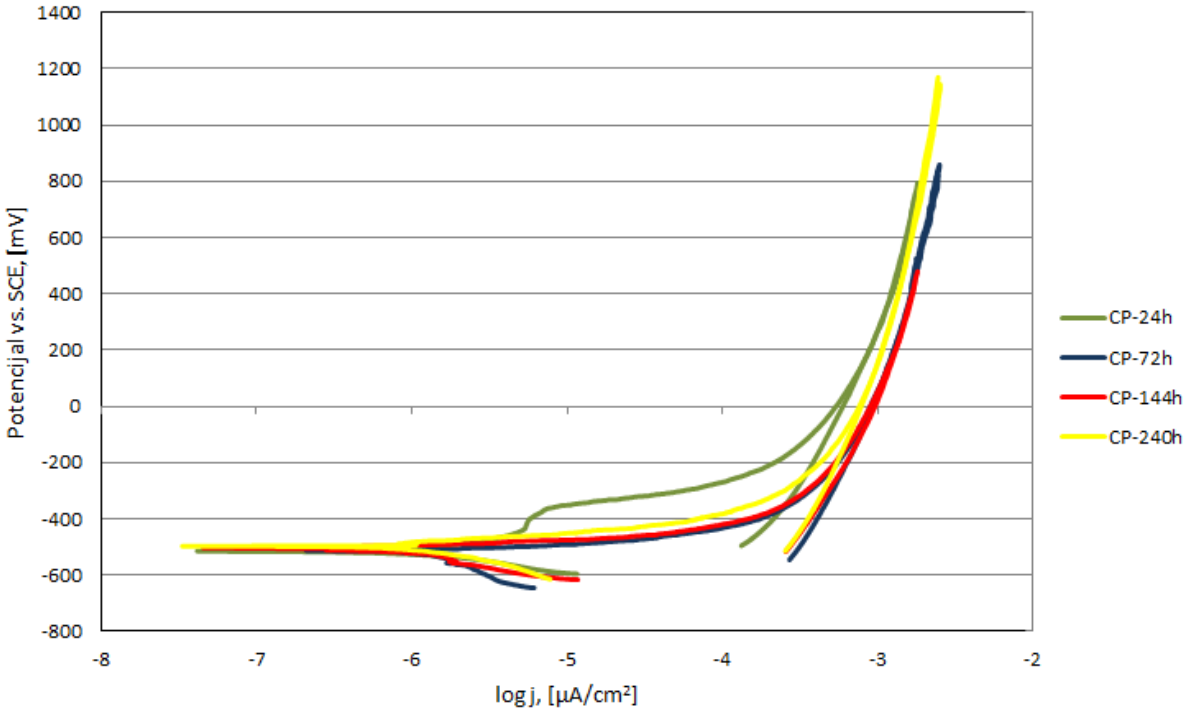
Otpor oksidnog sloja raste kod uzoraka uronjenih u cerijev klorid u vremenima od 144h i 240h što dokazuje adheziju cerijevih iona na aluminijsku leguru. Uzorci tretirani samo u natrijevom kloridu približno su konstantne vrijednosti s obzirom na vrijeme uranjanja. Nyquistov i Bodeov dijagram za uzorke tretirane u cerijevom kloridu na dvjema temperaturama (40°C, 60°C) prikazani su u tablici 11. U nastavku, ciklička polarizacija uzoraka tretiranih u natrijevom kloridu i cerijevom kloridu u različitim vremenskim intervalima na 40 °C i 60 °C prikazana je na slikama 48, 49, 50, 51.

Tablica 11: Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za uzorke tretirane cerijevim kloridom

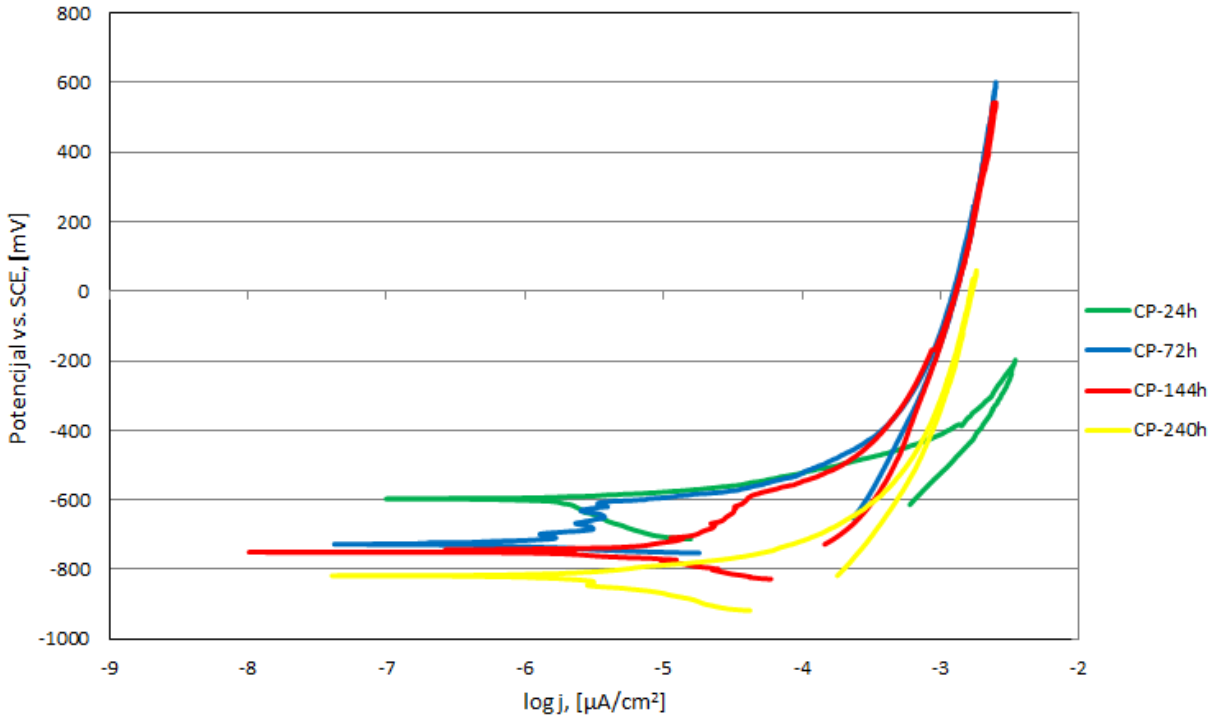
[h]	Nyquist	Bode
24		
72		
144		
240		



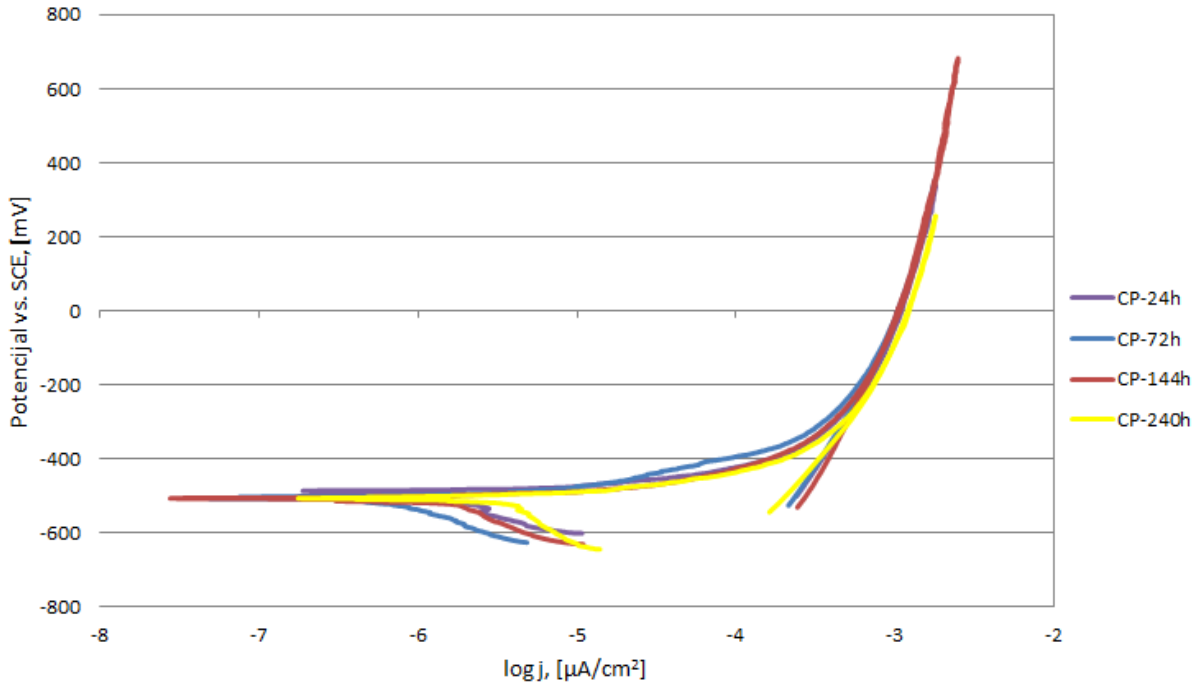
Slika 48: Ciklička polarizacija tretiranih uzoraka natrijevim kloridom na 40 °C



Slika 49: Ciklička polarizacija tretiranih uzoraka cerijevim kloridom na 40 °C

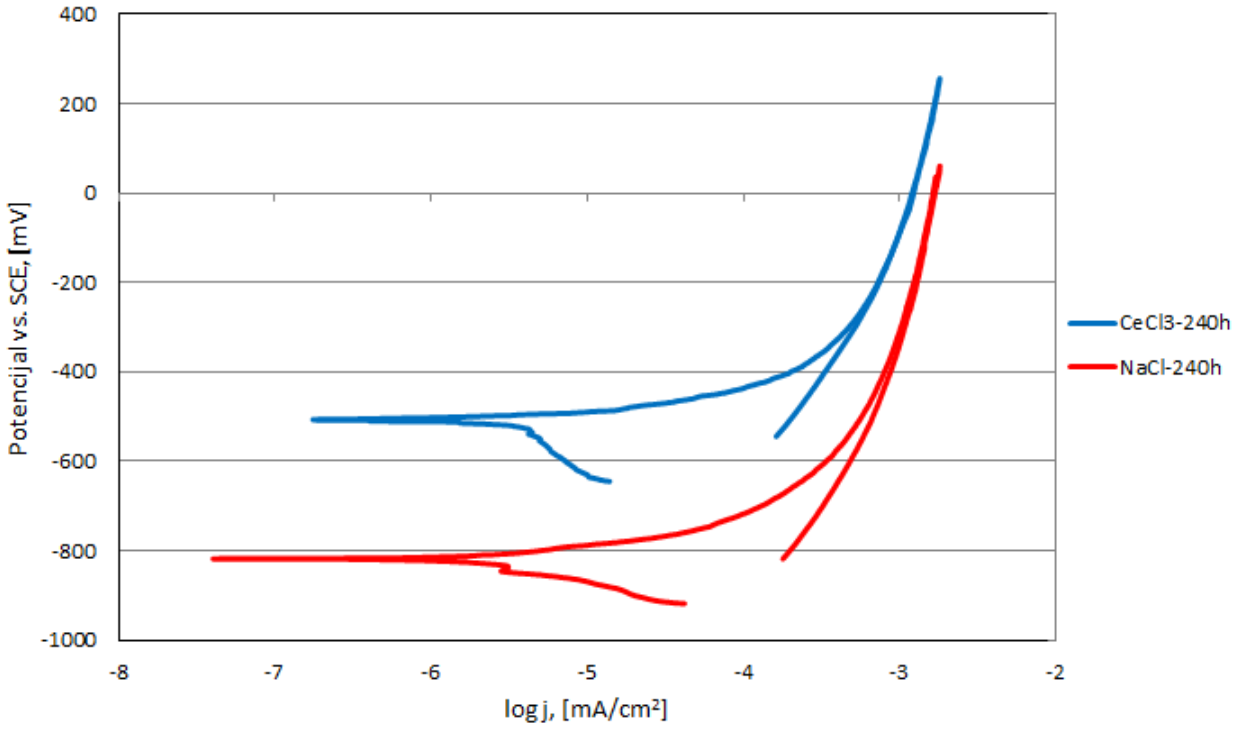


Slika 50: Ciklička polarizacija tretiranih uzoraka natrijevim kloridom na 60 °C



Slika 51: Ciklička polarizacija tretiranih uzoraka cerijevim kloridom na 60 °C

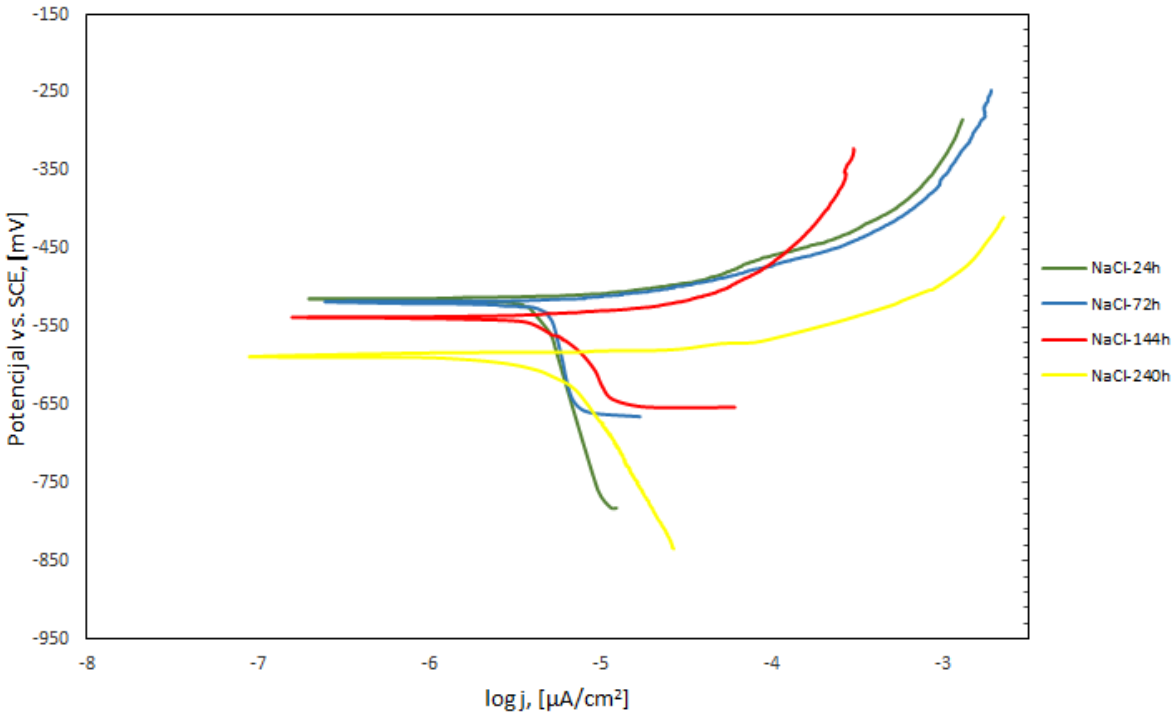
Provedena ciklička polarizacija na uzorcima tretiranih u natrijevom kloridu na obje ispitivane temperature pokazuje oscilacije u ispitivanju kojima se dokazuje nestabilnost oksidnog sloja aluminija i samim time slabu djelotvornost na zaštitu od korozijskih pojava u agresivnim uvjetima. Međutim, uzorci tretirani cerijevim kloridom pokazuju stabilnost prilikom elektrokemijskog ispitivanja te blagi rast nakon postizanja korozijskog potencijala. To dokazuje veću otpornost na procese rupičaste korozije u odnosu na uzorke tretirane u natrijevom kloridu. Kao što je kroz prethodne rezultate dokazano kako cerijevi ioni imaju veću sposobnost inhibicije korozije što je uzorak dulje uronjen u njihovu otopinu, tako je i usporedbom uzoraka uronjenih 240h u različite otopine prikazana krivulja cikličke polarizacije (slika 52).



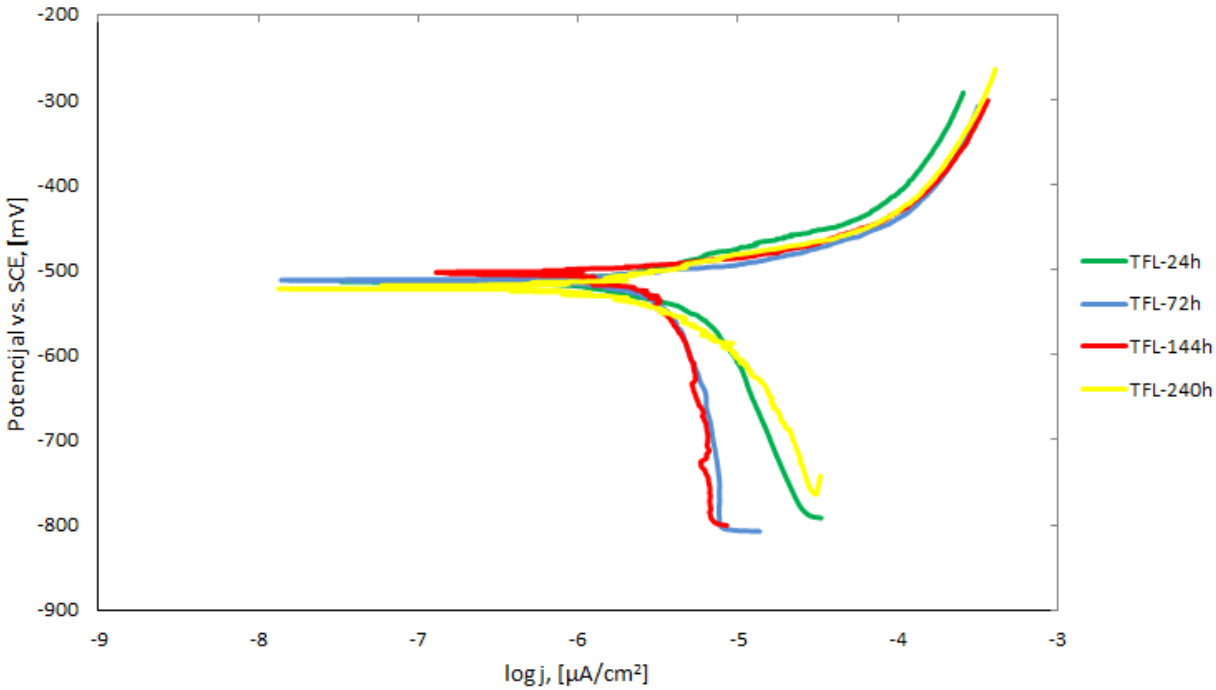
Slika 52: Usporedba uzoraka uronjenih u različite otopine i ispitanih na 60 °C

Uzorak tretiran natrijevim kloridom ima znatno viši korozijski potencijal te veću maksimalnu vrijednost gustoće struje čime dokazuje učinkovitost cerijevih iona na inhibiciju korozije u slučaju dovoljno duge uronjenosti uzoraka prije ispitivanja.

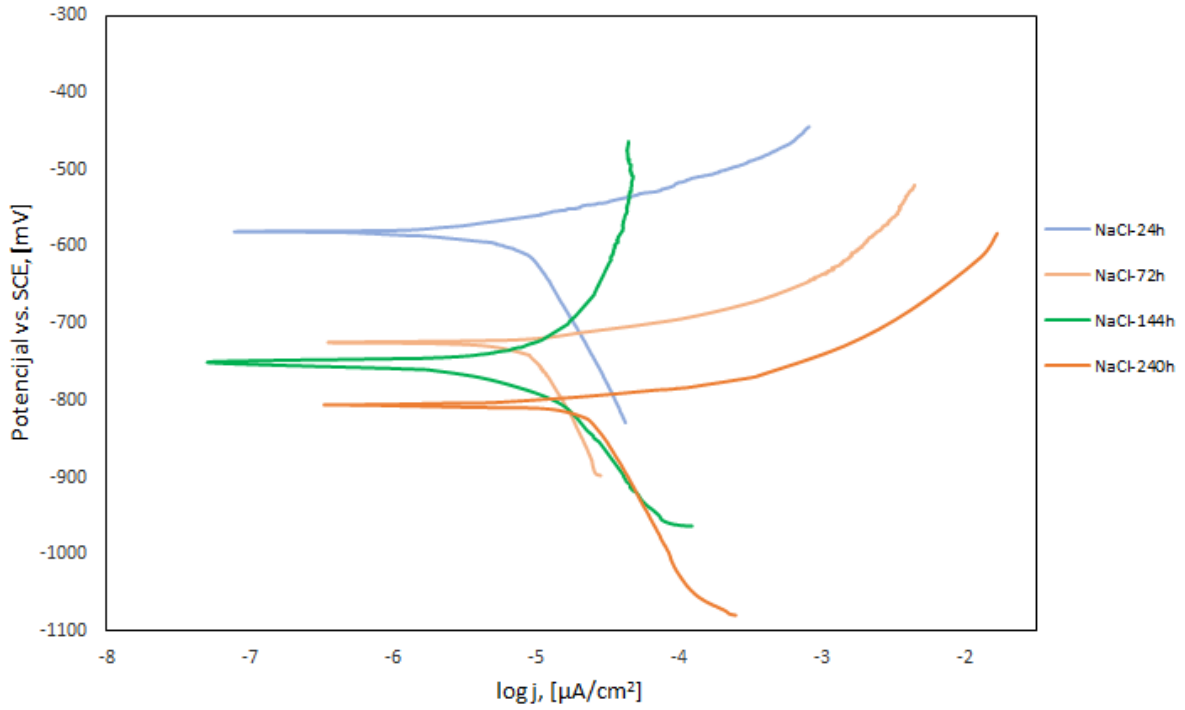
U nastavku su prikazani dijagrami dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom (slike 53-56).



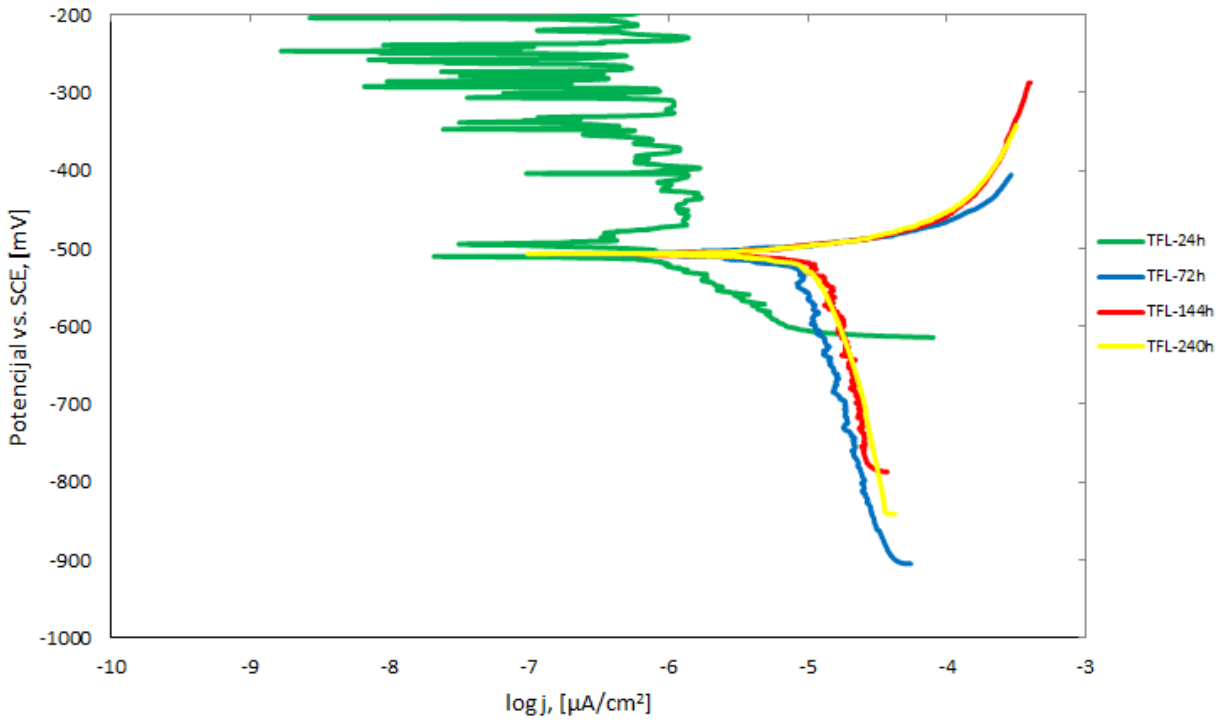
Slika 53: Tafelova ekstrapolacija uzoraka tretiranih u natrijevom kloridu na 40 °C



Slika 54: Tafelova ekstrapolacija uzoraka tretiranih u cerijevom kloridu na 40 °C



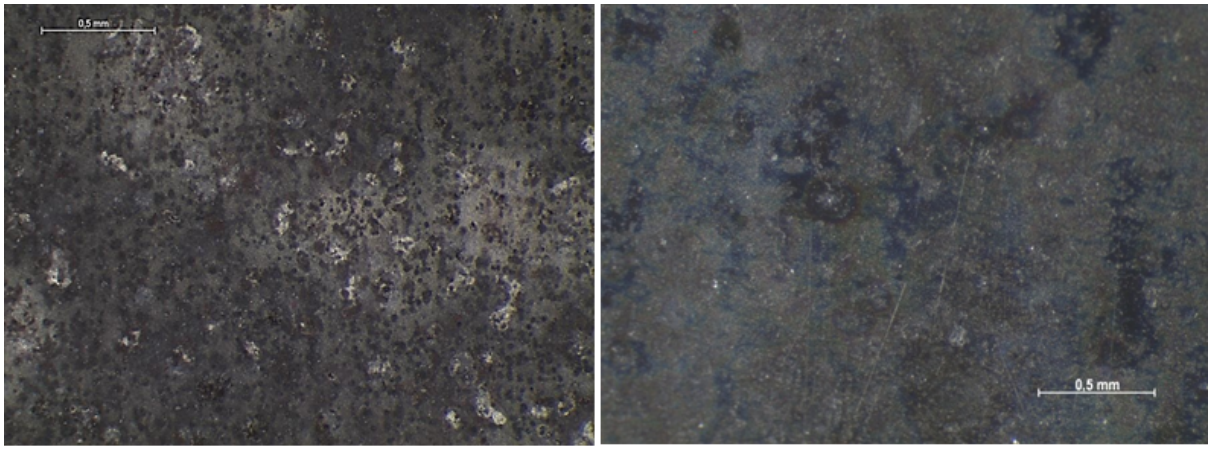
Slika 55: Tafelova ekstrapolacija uzoraka tretiranih u natrijevom kloridu na 60 °C



Slika 56: Tafelova ekstrapolacija uzoraka tretiranih u cerijevom kloridu na 60 °C

Provedena Tafelova ekstrapolacija pokazuje nestabilnost sustava kod uzoraka tretiranih natrijevim kloridom na obje temperature. Uzorci tretirani u cerijevom kloridu prikazuju smanjenje brzine korozije s povećanjem vremenskog perioda uronjenosti u otopinu. Međutim, nakon provedena tri ispitivanja na 60 °C s tretiranim uzorkom u cerijevom kloridu rezultati prikazuju nestabilnost sustava što dokazuje da je 24h premali vremenski period za učinkovitu adheziju cerijevih iona.

Stereomikroskopsko ispitivanje površine uzoraka tretiranih u natrijevom i cerijevom kloridu provedeno je prije i poslije elektrokemijskog ispitivanja na obje temperature ispitivanja. Razlika uzoraka ispitivanih na 60 °C prikazana je na slici 57.



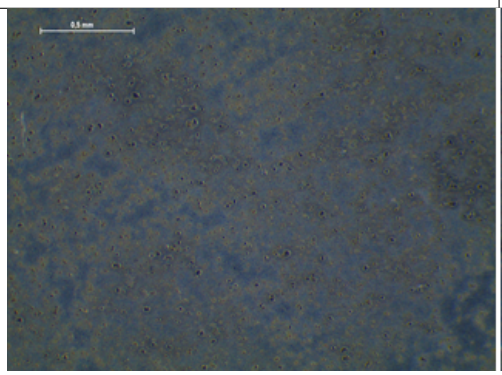
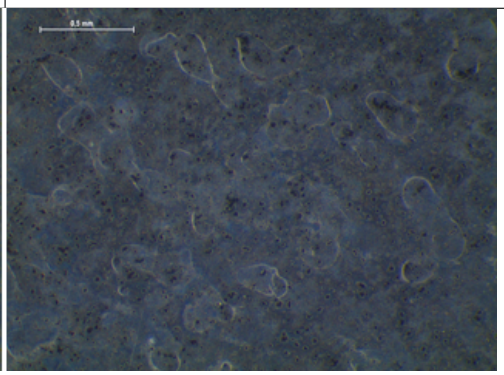
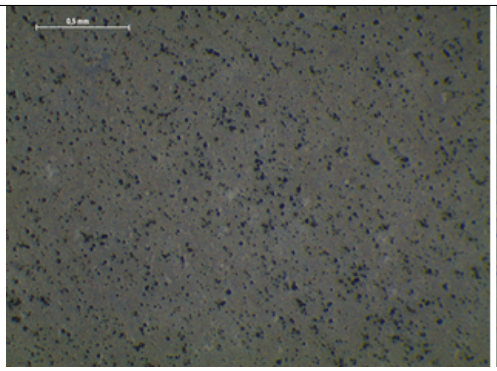
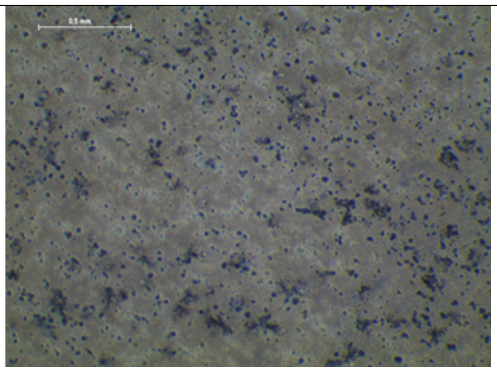
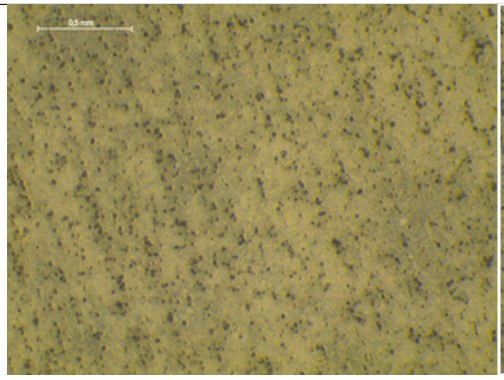
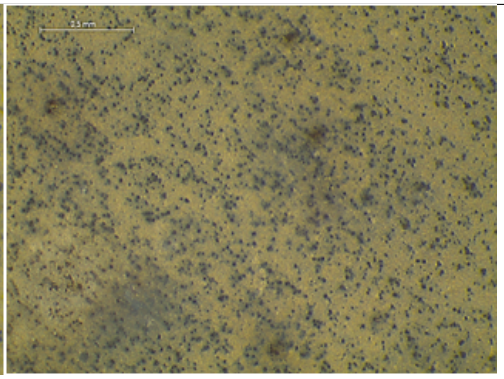
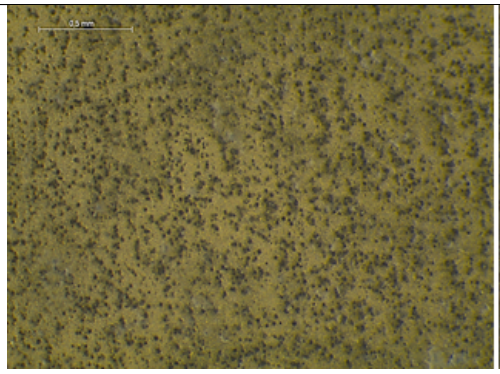
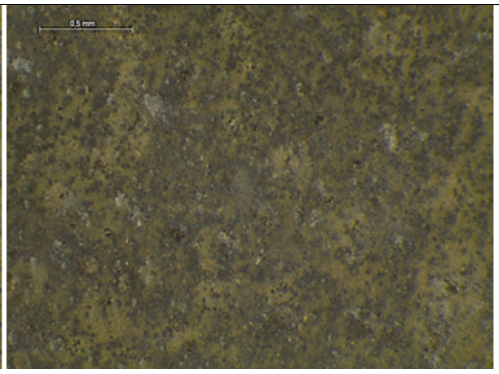
NaCl $CeCl_3$

Slika 57: Uzorci nakon elektrokemijskog ispitivanja na 60 °C

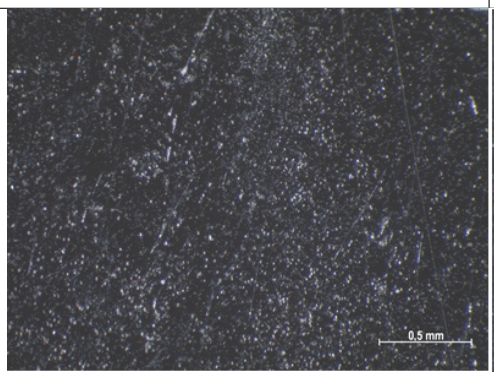
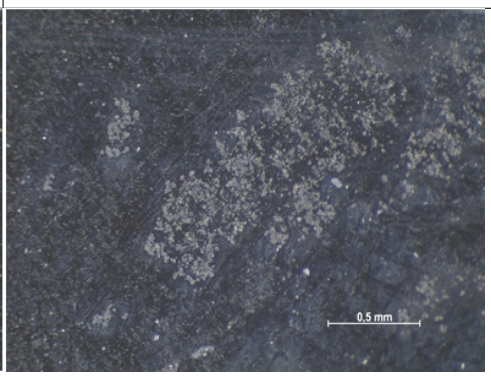
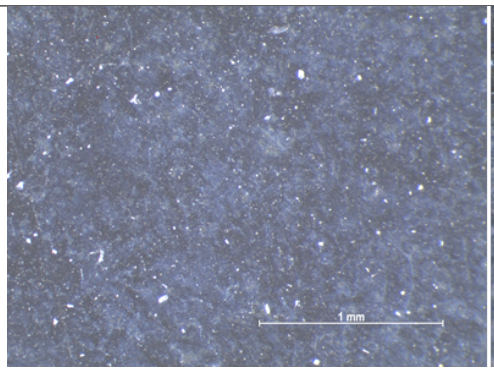
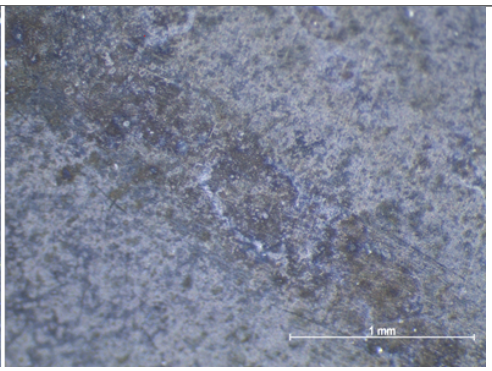
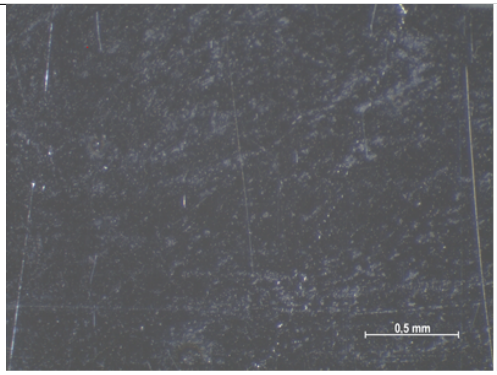
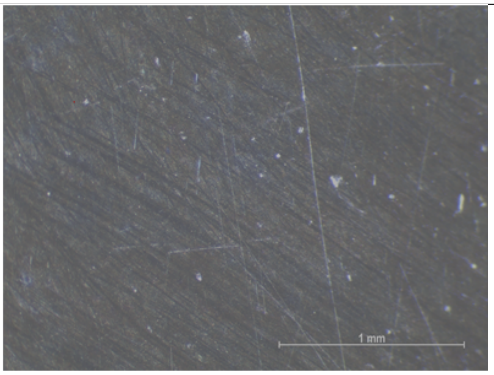
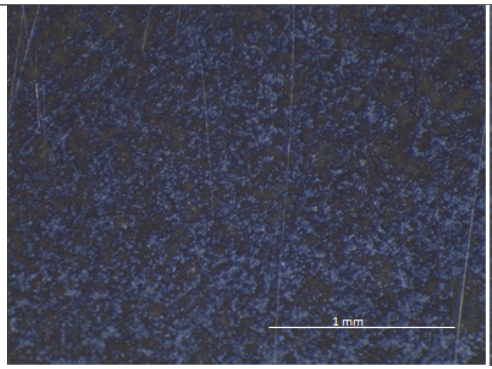
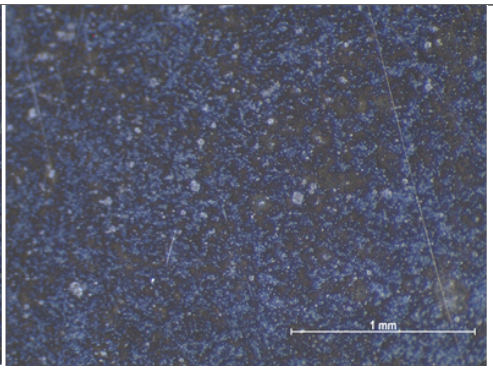
Uzorak tretiran natrijevim kloridom je napadnut rupičastom korozijom po cijeloj površini što prikazuje agresivnost medija i elektrokemijskog ispitivanja. Uzorak tretiran cerijevim kloridom prikazuje sposobnost inhibicije na rupičastu koroziju čak i na povišenim temperaturama.

Ostali rezultati stereomikroskopskog ispitivanja površina prikazani su tablicama 12, 13, 14, 15.

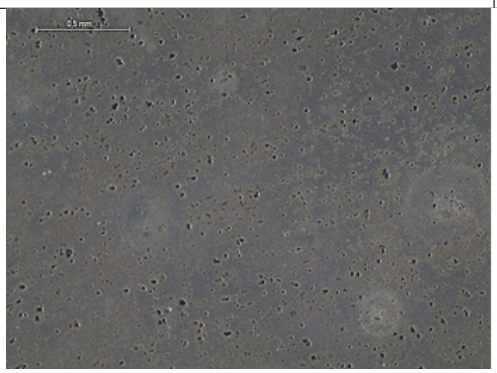
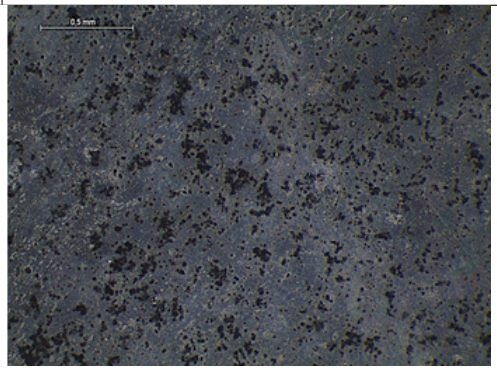
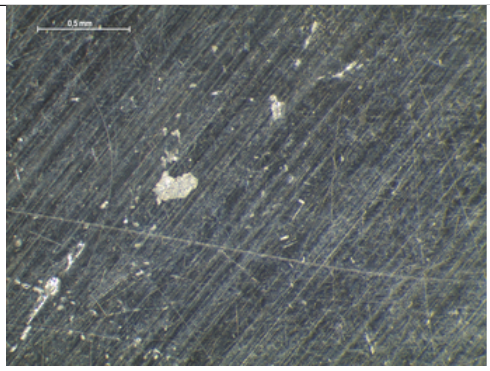
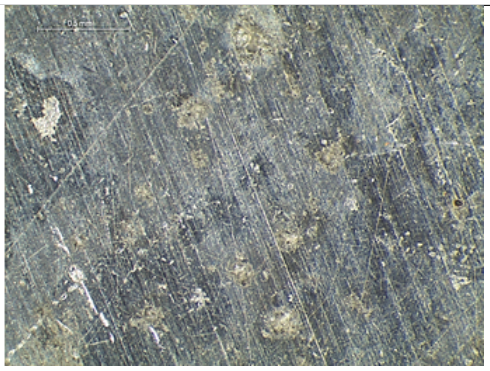
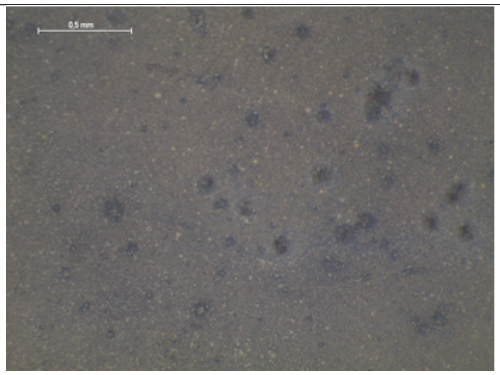
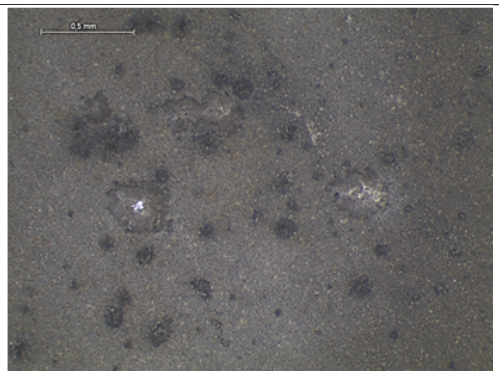
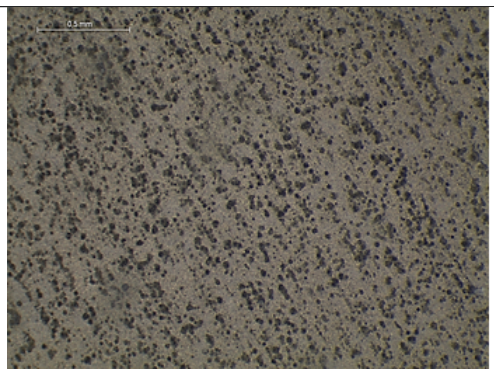
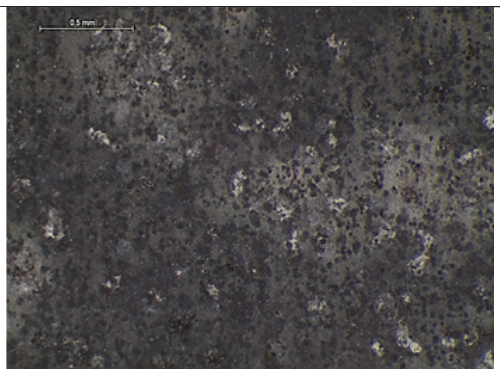
Tablica 12: Stereomikroskopsko ispitivanje površine uzoraka tretiranih u natrijevom kloridu i ispitivanih u 40 °C

[h]	Prije ispitivanja	Poslije ispitivanja
24		
72		
144		
240		

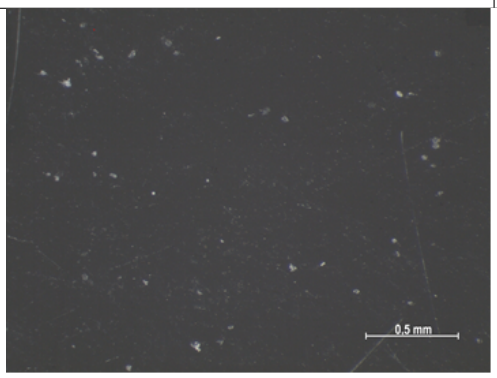
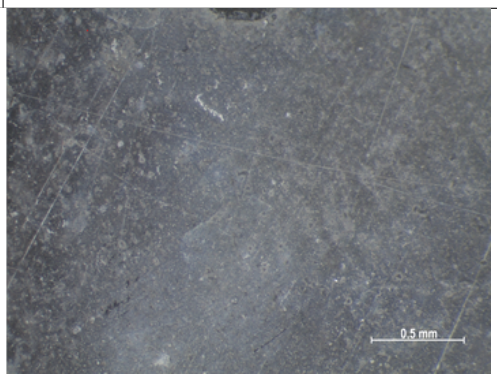
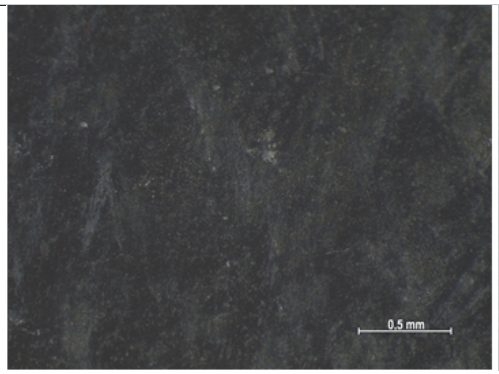
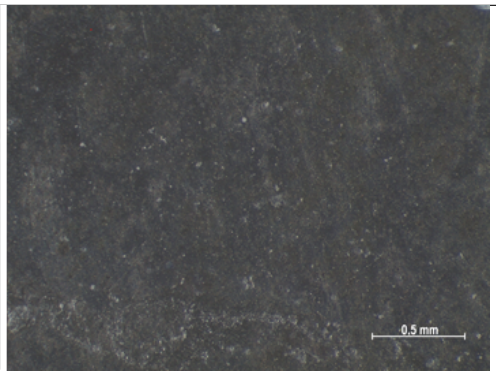
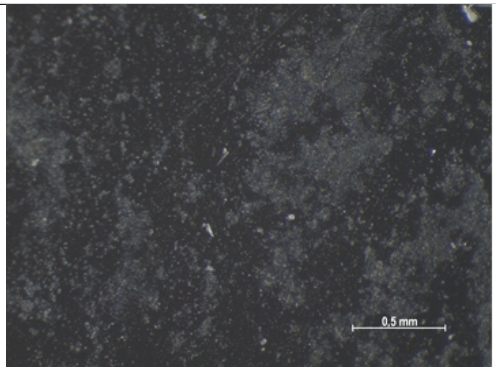
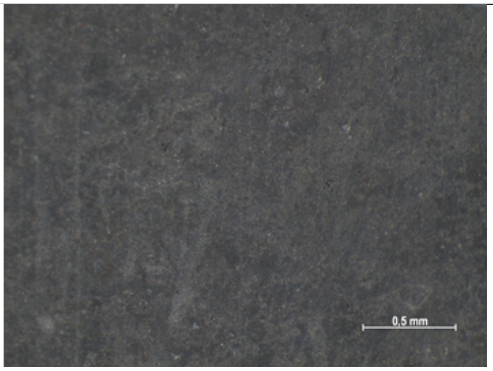
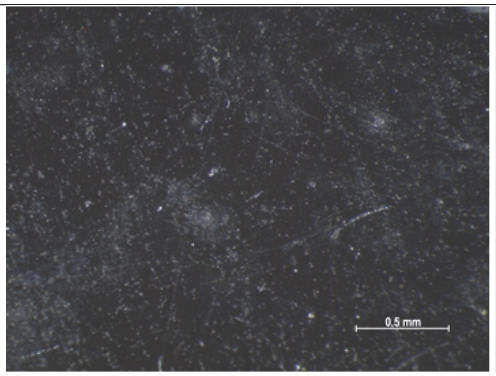
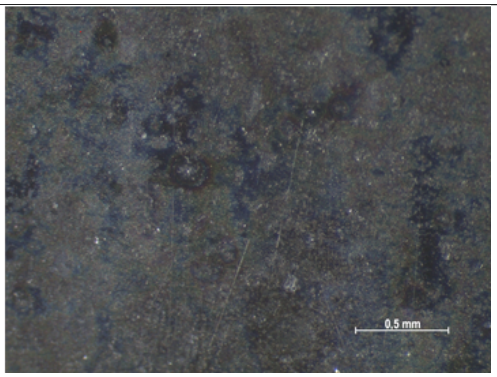
Tablica 13: Stereomikroskopsko ispitivanje površine uzoraka tretiranih u cerijevom kloridu i ispitivanih u 40 °C

[h]	Prije ispitivanja	Poslije ispitivanja
24		
72		
144		
240		

Tablica 14: Stereomikroskopsko ispitivanje površine uzoraka tretiranih u natrijevom kloridu i ispitivanih u 60 °C

[h]	Prije ispitivanja	Poslije ispitivanja
24		
72		
144		
240		

Tablica 15: Stereomikroskopsko ispitivanje površine uzoraka tretiranih u cerijevom kloridu i ispitivanih u 60 °C

[h]	Prije ispitivanja	Poslije ispitivanja
24		
72		
144		
240		

Na površini uzorka uronjenog 24h u cerijev klorid i ispitivanog na 40 °C nalaze se kloridi u nakupinama po cijeloj površini. Nema rupica uslijed rupičaste korozije koje bi bile vidljive korištenim povećanjem. Međutim, površina uzorka nakon elektrokemijskog ispitivanja prikazuje velike nakupine rupičastih korozijskih oštećenja. Uslijed ispitivanja aluminij je bio izložen ekstremnim uvjetima prilikom kojih je bio napadnut rupičastom korozijom. Rupice su iznimno brzo propagirale i međusobno se spajale čime je uzorak podvrgnut velikim oštećenjima. Uzorak uronjen u cerijev klorid 72h prikazuje sličan način razaranja materijala. No, uzorak uronjen u cerijev klorid 144h prikazuje veću otpornost na elektrokemijsko ispitivanje koje simulira vrlo agresivne uvjete i vrlo pogodne za nastanak korozije. Površina nema veliki broj nakupina rupica, već se iskazala vrlo otpornom na ispitivanje. Uzorak uronjen u cerijev klorid 240h prikazuje slično stanje površine kao uzorak uronjen 144h. Njegova površina otpornija je na rupičastu koroziju s obzirom na vremenski period uranjanja u cerijev klorid. Uzorci tretirani u natrijevom kloridu i ispitivani na 40 °C prikazuju tendenciju povećanja rupica s povećanjem vremenskog perioda uronjenosti u otopinu. Ispitivanjem na 60 °C uzorci tretirani u natrijevom kloridu prikazuju vrlo jaku sklonost rupičastoj koroziji, a uzorci tretirani u cerijevom kloridu prikazuju učinkovitu otpornost na rupičastu koroziju nakon 144h uronjenosti u otopinu.
Stupanjem inhibicije definiranim jednadžbom 3 izračunavaju se vrijednosti učinkovitosti inhibitora da svojim djelovanjem zaštiti materijal od opće korozije. Na temelju dobivenih rezultata o brzini korozije tablicama 16, 17 prikazana je učinkovitost cerijevog klorida kao inhibitora korozije na aluminijevoj leguri oznake 2024-T3.

Tablica 16: Učinkovitost inhibicije cerijevog klorida na 40 °C

Vrijeme uronjenosti, [h]	**24**	**72**	**144**	**240**
η, [%]	Ne djeluje	Ne djeluje	25,83	80,62

Tablica 17: Učinkovitost inhibicije cerijevog klorida na 60 °C

Vrijeme uronjenosti, [h]	**24**	**72**	**144**	**240**
η, [%]	Ne djeluje	Ne djeluje	Ne djeluje	36,35

7. Zaključak

Legura aluminija oznake 2024-T3 jedna je od najkorištenijih legura u konstrukcijama zrakoplova, ali u određenim okolnostima, pogotovo u morskom okolišu s kloridima, može biti podložna različitim oblicima korozijskog oštećivanja. Stoga se s ciljem zaštite od korozije primjenjuju različite metode od kojih zaštita inhibitorima korozije ima vrlo važnu ulogu. Korištenjem inhibitora korozije nastoji se spriječiti iniciranje te naknadna propagacija korozije. Kromati su se pokazali kao vrlo učinkovita sredstva za inhibiciju korozije, no svojom toksičnošću i nepovoljnim utjecajem na okoliš su zakonski ograničeni. Zadnje izdana regulativa 2015/863 *Restriction of Hazardous Substances - RoHS 3* definira količinu kroma od maksimalno 1000 *ppm*. Zbog toga se istražuju nova sredstva inhibicije korozije koja će imati manje štetan utjecaj na okoliš i kojima će se lakše i sigurnije rukovati. Uz tvari biljnog i životinjskog podrijetla, cerij kao jedan od elemenata iz skupine lantanida postao je vrlo zanimljiv za izučavanje inhibicije korozije na aluminijskim legurama.

U eksperimentalnom dijelu provedeno je ispitivanje uzoraka od aluminijske legure oznake 2024-T3 koji su inhibirani cerijevim kloridom heptahidratom ($CeCl_3 \times H_2O$) te uzoraka koji su bili izloženi samo djelovanju natrijevog klorida. Ispitivanje je provedeno na temperaturama od 40 °C i 60 °C zbog istraživanja efikasnosti inhibicije pri povišenim temperaturama. Elektrokemijska korozijska ispitivanja provedena su dvjema metodama - tehnikama istosmjerne (DC) i izmjenične struje (AC) i to: određivanjem potencijala otvorenog strujnog kruga, cikličkom polarizacijom, Tafelovom ekstrapolacijom te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Sva elektrokemijska korozijska ispitivanja provedena su u 0,01 M NaCl.

Ispitivanjem DC tehnikama utvrđena je tendencija smanjenja brzine korozije i pitting potencijala uzoraka tretiranih u cerijevom kloridu pri duljim vremenima izlaganja. Ispitivanjem AC tehnikama (EIS) utvrđen je porast otpora oksidnog sloja s povećanjem vremenskog perioda uronjenosti u otopini cerijevog klorida te je utvrđena dobra podudarnost odabranog ekvivalnetnog modela strujnog kruga s dobivenim rezultatima ispitivanja.

Svim provedenim elektrokemijskim korozijskim ispitivanjima utvrđen je pozitivan učinak cerijevog klorida na korozijsku otpornost što je potvrđeno provedenim stereomikroskopskim ispitivanjima površina ispitnih uzoraka. Navedeni pozitivan utjecaj cerijevog klorida vidljiv je i iz dobivenih parametara stupnja inhibicije temeljenih na rezultatima ispitivanja. Također utvrđeno je i štetno djelovanje povišenja temperature medija.

Ispitivanjima je utvrđeno da cerij pokazuje sposobnost inhibiranja korozijskih procesa ispitivane aluminijske legure oznake 2024-T3 u kloridnom okruženju što upućuje na moguću primjenu u zaštiti zrakoplovnih konstrukcija umjesto do sada korištenih štetnih spojeva na bazi kroma.

8. Literatura

[1] Čorić, D., Filetin, T.: „Materijali u zrakoplovstvu", FSB, Zagreb, 2012.g.

[2] https://www.airliners.net/photo/Servivensa/Douglas-C-47A-Skytrain-DC-3/1080079
preuzeto 17.09.2018.

[3] https://www.airlineratings.com/news/history-of-the-magnificent-8/
preuzeto 17.09.2018.

[4] https://www.airliners.net/aircraft-data/cessna-172-skyhawk-later-models/141
preuzeto 17.09.2018.

[5] https://www.quora.com/What-materials-are-planes-typically-made-of-and-why
preuzeto 17.09.2018.

[6] https://myframe.co/aircraft-frame/
preuzeto 17.09.2018.

[7] AAIB Field Investigation, *AAIB Bulletin S1 2012 SPECIAL*

[8] http://energyskeptic.com/2016/corrosion-eats-552-billion-infrastructure-per-year-6-pct-of-gdp-billion-cost-per-year-6-of-gdp/
preuzeto 06.12.2018.

[9] Eric F. Herzberg, Ronald W. Durant, David A. Forman, William M. Haver, Norman T. O'Meara, Ph.D., Owen R. Thompson, James C. Tran, Erica D. Turner, Earl R. Wingrove III: „The annual cost of corrosion for Army aviation and missile equipment", LMI Government Consulting, 2007.

[10] Dursun T., Soutis C.: „Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys", Materials and Design, 2013.

[11] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: „Svojstva i primjena materijala", Zagreb, 2013.

[12] Filipović I., Lipanović S.: „Opća i anorganska kemija, II. dio", Školska knjiga, Zagreb, 1995.

[13] M. Stupnišek, F. Cajner: „Osnove toplinske obrade metala, Zagreb, 2001.

[14] http://www.aluminum.org/resources/industry-standards/aluminum-alloys-101 preuzeto 17.09.2018.

[15] http://www.126association.org/?page=038restore_lwing_restore preuzeto 28.1.2019.

[16] http://www.jetblackaircraft.com/airplane preuzeto 28.1.2019.

[17] E.Stupnišek-Lisac: „Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala", 2007.

[18] Juraga I., Alar V., Stojanović I.: „Korozija i zaštita premazima", Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.

[19] Bethencourt M., Botana F.J., Calvino J.J., Marcos M., RodrÍguez-Chacón M.A.: „Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys", 1998.

[20] https://www.quora.com/If-aluminum-is-highly-resistant-to-corrosion-why-do-I-see-corroded-aluminum-sheets-in-industries preuzeto 18.09.2018.

[21] Lee W., Schwirn K., Steinhart M., Pippel E., Scholz R., *GöeseleU.*: „Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium"; Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle, Germany, 2008.

[22] Baboian R.: „Corrosion tests and standards", ASTM, Fredericksburg, 1995.

[23] https://vacaero.com/information-resources/vacuum-brazing-with-dan-kay/763-brazing-a-great-joining-process-for-this-21st-century.html preuzeto 18.09.2018.

[24] http://ecoursesonline.iasri.res.in/mod/page/view.php?id=2492
preuzeto 18.09.2018.

[25] http://www.dviaviation.com/aircraft-corrosion.html
preuzeto 18.09.2018.

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

[27] https://www.aopa.org/go-fly/aircraft-and-ownership/maintenance-and-inspections/aircraft-corrosion
preuzeto 10.03.2019.

[28] http://www.hcv.co.nz/news/7/23/Galvanic-Corrosion/
preuzeto 18.09.2018.

[29] Hansson C.M.: „The Impact of Corrosion on Society"; The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2011.

[30] Rosenfeld I.L., Danilov I.S.: „Electrocemical aspects of pitting corrosion"; Istitute of Physical Chemistry, Academy of Sciences the USSR, Moscow, 1967.

[31] http://www.aluminumalloyboats.com/viewtopic.php?t=5700
preuzeto 18.09.2018.

[32] Cetina M.: „Elementi 17. skupine", Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Zavod za primjenjenu kemiju, 2015.

[33] Speidel M.O.: „Stress Corrosion Cracking of Aluminium Alloys", Metallurgical and Materials Transactions A, Springer, 1975.

[34] S. D. Cramer, B. S. Covino: „Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Volume 13A“, ASM International, Materials Park, Ohio, 2003.

[35] During E.D.D.: „Corrosion Atlas", Elsevier, 1997.

[36] http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion%20Engineering/04.11.02.htm
preuzeto 11.3.2019.

[37] http://www.dviaviation.com/aircraft-corrosion.html
preuzeto 10.03.2019.

[38] Galvele J.R., De De Micheli S.M.: „Mechanism of Intergranular Corrosion of Al-Cu Alloys", Buenos Aires, Argentina, 1970.

[39] Muller I.L., Galvele J.R.: „Pitting Potential of High Purity Binary Aluminium Alloys, Al-Cu Alloys. Pitting and Intergranular Corrosion", Elsevier Ltd., Brasil, 1977.

[40] https://www.researchgate.net/figure/Typical-coating-layers-on-surface-of-aircraft-aluminum-alloy_fig3_311559202
preuzeto 12.02.2019.

[41] Twite R.L., Bierwagen G.P.: „Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys", Elsevier Science S.A., 1998.

[42] Pupovac M.: „Inhibicija korozije prirodnim spojevima", Odabrana poglavlja zelene kemije, 2008./2009.

[43] https://www.rohsguide.com/
preuzeto 28.02.2019.

[44] https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/4874fe79-8302-4ea2-b516-4657ea249026/kemija-7/m03/j02/index.html
preuzeto 13.2.2019.

[45] Filipović I., Lipanović S.: „Opća i anorganska kemija", Školska Knjiga, Zagreb, 1995.

[46] https://en.wikipedia.org/wiki/Cerium
preuzeto 15.2.2019.

[47] Koskenmaki D.C., Gschneidner K.A., Jr; „Cerium", Elsevier, USA, 1978.

[48] Potter E.C.: „Elektrokemija"; Školska knjiga, Zagreb, 1968.

[49] Nathan C.C.: „Corrosion Inhibitors", Betz Laboratories, Houston, Texas, 1973.

[50] https://www.gamry.com/application-notes/corrosion-coatings/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/
preuzeto 28.02.2019.

[51] Poursaee A.: „Determining the appropriate scan rate to perform cyclic polarization test on the steel bars in concrete", School of Civil Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN, USA, 2009.

[52] Matošević A.: „Elektrokemijska impedancijska spektroskopija", Osijek, 2015.