Utjecaj cerijevih iona na korozijska svojstva aluminijske legure u kloridnome mediju

Kurtela, Marin

Doctoral thesis / Disertacija

2021

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:235:816760

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Marin Kurtela

UTJECAJ CERIJEVIH IONA NA KOROZIJSKA SVOJSTVA ALUMINIJSKE LEGURE U KLORIDNOME MEDIJU

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2021.

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Marin Kurtela

UTJECAJ CERIJEVIH IONA NA KOROZIJSKA SVOJSTVA ALUMINIJSKE LEGURE U KLORIDNOME MEDIJU

DOKTORSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Zagreb, 2021.

Sveučilište u Zagrebu

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture

Marin Kurtela

INFLUENCE OF CERIUM IONS ON THE CORROSION PROPERTIES OF ALUMINIUM ALLOY IN CHLORIDE MEDIUM

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Assistant professor Vinko Šimunović, Ph.D.

Zagreb, 2021.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK:	669.715:620.19
Znanstveno područje:	tehničke znanosti
Znanstveno polje:	strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu
Mentor:	doc. dr. sc. Vinko Šimunović
Broj stranica:	276
Broj slika:	110
Broj tablica:	32
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	226
Datum obrane:	
Povjerenstvo:	prof. dr. sc. Vesna Alar, predsjednica Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu doc. dr. sc. Vinko Šimunović, član Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu prof. dr. sc. Frankica Kapor, članica Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu

Doktorski rad izrađen je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, na Katedri za zaštitu materijala Zavoda za zavarene konstrukcije.

O mentoru

Vinko Šimunović rođen je 7. studenog 1970. u Zagrebu gdje je završio osnovnu i srednju školu. Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu diplomirao je 1999. Od 2000. radi na Katedri za zaštitu materijala Zavoda za zavarene konstrukcije Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Doktorski rad *Mikrobiološki poticana korozija zavarenih spojeva nehrđajućih čelika u vodi* obranio je 2012. Od studenoga 2012. do danas voditelj je Laboratorija za zaštitu materijala Zavoda za zavarene konstrukcije. U znanstveno-nastavno zvanje i na radno mjesto docenta izabran je 4. srpnja 2016. U znanstveno zvanje višega znanstvenog suradnika u znanstvenom području tehničkih znanosti – polje strojarstvo izabran je 2. listopada 2019. Mentor je 18 diplomskih i završnih radova.

Od početka rada na Katedri za zaštitu materijala aktivno sudjeluje u provedbi svih nastavnih i znanstvenih aktivnosti te u organizaciji i provedbi specijalističkih stručnih seminara, programa izobrazbe i usavršavanja iz područja korozije i zaštite. Osim nastave na Fakultetu strojarstva i brodogradnje sudjeluje i u izvođenju nastave na Studiju energetske učinkovitosti i obnovljivih izvora u Šibeniku, Tehničkom veleučilištu Zagreb te Sveučilišnom preddiplomskom studiju vojnog inženjerstva na Hrvatskom vojnom učilištu *Dr. Franjo Tuđman*.

Aktivno je sudjelovao u radu na trima znanstveno-istraživačkima projektima. Suradnik je na međunarodnom znanstveno-istraživačkom projektu između Republike Hrvatske i Narodne Republike Kine pod nazivom *Samoobnovljiva prevlaka za zaštitu od korozije bazirana na mikrokapsulama / nano-česticama* za razdoblje 2018. – 2020.

Autor je i suautor 65 znanstvenih i stručnih radova iz područja korozije i zaštite materijala od kojih je 8 objavljeno u časopisima indeksiranim u bazama CC i SCI Expanded. Suautor je poglavlja Mikrobiološki poticana korozija – osvrt na osjetljivost nehrđajućih Cr-Ni čelika u knjizi *Korozija i zaštita materijala*.

Urednik je četiriju zbornika radova međunarodnih savjetovanja te je bio član znanstvenog i organizacijskog odbora. Ujedno je urednik priručnika *Korozijska svojstva metala u morskom okolišu* izdanog 2016. Recenzent je knjige N. Despota i D. Rajhenbaha *Korozija i zaštita procesnih postrojenja* u izdanju Hrvatskog društva za zaštitu materijala (Zagreb, 2016.) te je recenzirao više radova objavljenih u zbornicima međunarodnih konferencija.

Suautor je mnogobrojnih studija i ekspertiza koje obrađuju probleme korozijskih pojava na različitim konstrukcijama, problematiku određivanja njihovih uzroka, mogućnosti izbjegavanja i idejnih projekata sanacije te je sudjelovao u izradi više tehnoloških projekata.

Trinaest analiza tih slučajeva objavio je u knjizi *Corrosion Atlas Case Studies* u izdanju Elsevier Science Publishers iz 2019.

Član je radne skupine Korozija u sistemima vode za piće (WP Corrosion in Drinking Water systems) Europske federacije za koroziju (EFC) te Upravnog odbora Hrvatskog društva za zaštitu materijala. Član je Uredničkog odbora časopisa *Zavarivanje* koji izdaje Hrvatsko društvo za tehniku zavarivanja.

About the supervisor

Vinko Šimunović was born on 7 November 1970 in Zagreb, where he finished elementary and secondary school. He graduated from the University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in 1999. Since 2000, he has been working at the Chair of Materials Protection, Department of Welded Structures, at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. He defended his doctoral dissertation "Microbiologically Influenced Corrosion of Stainless Steel Welded Joints in Water" in 2012. From November 2012 until today, he is the head of the Laboratory for Material Protection of the Department of Welded Structures. He was promoted to the research and teaching position and the position of assistant professor on July 4, 2016. He was elected to the scientific grade of senior research associate - field of mechanical engineering on October 2, 2019. He has supervised 18 bachelor`s and master`s theses.

Since the beginning of his work at the Chair of Material Protection, he has been actively participating in the implementation of all teaching and scientific activities, organization and implementation of specialist professional seminars, training and advanced training programs in the field of corrosion and protection. In addition to teaching at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, he also participates in teaching at the Study of Energy Efficiency and Renewable Sources in Šibenik, Zagreb University of Applied Sciences and at the University undergraduate Study of Military Engineering at the Croatian Military Academy "Dr. Franjo Tuđman".

He actively took part in three scientific research projects. He was an associate on the international scientific research project between the Republic of Croatia and the People's Republic of China titled "Self-healing Coating for Corrosion Protection Based on Microcapsules/Nano-particles", from 2018 to 2020.

He is author and co-author of 65 scientific and professional papers in the field of corrosion and materials protection, of which 8 scientific papers in CC and SCI expanded journals. He is co-author of the chapter Microbiological Influenced Corrosion - review of the sensitivity of stainless Cr-Ni steels in the book: "Corrosion and Protection of Materials".

He is the editor of four proceedings books of international conferences and member of the scientific and organizational committees. He is the editor of the manual "Corrosion Properties of Metals in the Marine Environment", published in 2016.

He is reviewer of the book by N. Despot, D. Rajhenbah: "Corrosion and Protection of Processing Plants", published by the Croatian Society for Materials Protection, Zagreb, in 2016. and has made several reviews of papers published in proceedings of international conferences. He is co-author of numerous studies and expertise that deal with the problems of corrosion on various structures, determining their causes, the possibility of avoidance as well as conceptual design of remediation and has participated in the development of several technological projects. He published thirteen analyzes of such cases in the book "Corrosion Atlas Case Studies", published by Elsevier Science Publishers in 2019. He is a member of the working group Corrosion in Drinking Water Systems of the European Corrosion Federation (EFC) as well as the member of Management board of the Croatian Society for Materials Protection. He is a member of the Editorial board of the Welding journal, issued by the Croatian Welding Society.

Zahvala

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojem mentoru doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na pomoći, povjerenju i pruženoj podršci u svakom trenutku izrade ovoga rada.

Najljepše zahvaljujem i ostalim uvaženim članovima povjerenstva: prof. dr. sc. Vesni Alar i prof. dr. sc. Frankici Kapor na izdvojenom vremenu, konstruktivnim savjetima i sugestijama tijekom provedbe i izrade znanstveno-istraživačkog rada.

Riječi zahvale upućujem i umirovljenom prof. dr. sc. Ivanu Juragi, čija su mi podrška, iskustvo i znanje uvelike pomogli u provedbi istraživanja.

Zahvaljujem svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala i kolegama s Fakulteta strojarstva i brodogradnje koji su mi uvijek bili velika potpora.

Na provedbi brojnih ispitivanja pretražnim elektronskim mikroskopom zahvaljujem prof. dr. sc. Suzani Jakovljević iz Laboratorija za metalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje i upraviteljici kvalitete doc. dr. sc. Vedrani Špada iz Centra za istraživanje materijala Istarske županije METRIS.

Svoju zahvalnost dugujem i dr. sc. Amaliji Horvatić Novak te mag. ing. Andreju Razumiću na savjetima i stručnoj pomoći pri ispitivanju topografije površine mikroskopom atomskih sila.

Hvala Sveučilištu u Zagrebu što je prepoznalo vrijednost i važnost provedenog istraživanja.

Na kraju, najveću zahvalnost dugujem svojoj obitelji koja je uvijek bila neiscrpan izvor potpore, pri čemu posebnu zahvalu na podršci, pažnji i razumijevanju upućujem voljenoj supruzi Nikolini.

Doktorsku disertaciju posvećujem svojim sinovima, Marku i Neu, sa željom da uvijek imaju na umu da odvažni pobjeđuju.

Tata

Sažetak

Važnost primjene suvremenih znanstvenih spoznaja o materijalima i njihovoj tehnologiji zaštite u tehnici nezaobilazan je skup metoda i postupaka potrebnih za postizanje sofisticiranog načina projektiranja, eksploatacije, održavanja te odlaganja, pri čemu njihovo istodobno generiranje, razumijevanje i strukturiranje usmjerava njihovu proizvodnju prema ekološki prihvatljivijim proizvodnim procesima i sustavima zaštite materijala, a eksploatiranom materijalu osigurava ponovnu primjenu nakon postupka recikliranja. U tom kontekstu, zbog iznimne važnosti i posebne primjene aluminijske legure 2024-T3, čiji je dosadašnji sustav površinske zaštite uspješno ostvaren sinergijskim djelovanjem organskih i konverzijskih prevlaka sa štetnim sadržajem heksavalentnog kroma, treba provesti niz unaprjeđenja kako bi se izbjegla izrazita opasnost za ljudsko zdravlje i okoliš te postigla potpuna optimizacija i modernizacija cjelokupnog sustava. Cerij (III) klorid heptahidrat ($CeCl_3 \times 7H_2O$) inovativan je "zeleni" inhibitor koji ima izvrsna zaštitna svojstva kad je u pitanju korozija aluminijske legure 2024-T3 u kloridnom mediju, a njegov je razvoj posebno intenziviran zbog zakonskih odredaba koje sve više ograničavaju primjenu kroma. Ipak, šira je primjena još uvijek izostala, ponajprije zbog nedovoljno poznatih zaštitnih karakteristika. U cilju proširenja dosadašnjih saznanja u doktorskom je radu ispitan utjecaj koncentracije $CeCl_3 \times 7H_2O$, temperature i vremenskog perioda uranjanja na korozijski potencijal, brzinu prodiranja korozije i piting potencijal predmetne aluminijske legure te su posebno istraženi zaštitna djelotvornost, stupanj inhibicije i prekrivenost površine kao i mehanizam te vrsta adsorpcije. Za istraživanje su upotrijebljene elektrokemijske mjerne tehnike AC i DC, a svojstva su metalne površine i njezina mikroanaliza ispitani metodom pretražne elektronske mikroskopije (FE-SEM) i energijski disperzivne rendgenske spektroskopije (EDS) te mikroskopije atomskih sila (AFM), a kao krajnji rezultat rekonstruiran je trodimenzionalni prikaz skeniranog ispitnog uzorka. Za definirane koncentracije, vremenske periode uranjanjanja i temperature, nakon provedenih svih predviđenih ispitivanja i analize rezultata, potvrđena je višestruka dobrobit primjene cerijevih iona u budućim suvremenim i ekološki prihvatljivim sustavima zaštite od korozije.

Extended Abstract

Observing the complex trends of modern times, it can be unequivocally concluded that we are in the most complex period of human development, in which the imperative of sustainable economic development, together with social progress and environmental protection, imposes a number of changes and challenges in all aspects of human life and action, which would ultimately through the necessary scientific and technological improvements result in a climate neutral and circular economy.

Since nowadays corrosion destruction of construction materials is one of the key factors in economic, safety and environmental issues, which has significantly increased interest in this topic, modern solutions of corrosion reduction should be based on the application of highly effective and environmentally friendly solutions, such as green corrosion inhibitors. Their extreme effectiveness and multifunctionality, in addition to individual application, is a fundamental determinant of other surface protection systems, such as conventional and self-healing coatings, so it is not surprising that the great interest of academic and industrial communities encourages a great amount of scientific research in order to find an inhibitor with a wide application area, which at the same time affects the self-sustainability of protective surface systems. Since such sustainable innovations can generally be broadly ranked from incremental to transformative, with each category having its own typical improvement potential, timescale, technological and operational challenges, global research activities are largely focused on the intensive improvement of such modern systems. This work represents a direct contribution to the development and potential commercial application of "Rare-Earth" elements as a promising and environmentally friendly representatives of next-generation corrosion inhibitors. The conducted scientific research within this dissertation has resulted in a new and valuable step forward in terms of sustainable development of modern inhibitors. The importance of applying a wide range of experimental activities confirmed the significant contribution in the context of determination and evaluation of crucial factors influencing the effectiveness and efficiency of corrosion protection and the adsorption mechanism of cerium compounds, which is a significant success in understanding lanthanide elements as environmentally friendly corrosion inhibitors. With regard to a number of input variables, the adsorption mechanism was identified as well as the priority factors influencing the overall protection efficiency of cerium ions, which opens a new chapter in further scientific research

in which many synergistic solutions can be enthusiastically expected to completely eliminate harmful and carcinogenic chromates from existing surface protection systems.

The main goal of the research activities carried out in this paper was primarily to examine and evaluate the impact of crucial variables relevant to potential industrial implementation and application, i.e. the wider commercialization of cerium salts as "green" inhibitors for 2024-T3 aluminum alloy. In this regard, the influence of $CeCl_3 \times 7H_2O$ concentration, temperature and immersion time period on the degree of inhibition and corrosion retardation factor, corrosion potential, corrosion rate and pitting potential of aluminum alloy 2024-T3 was examined. Subsequent analysis and synthesis of the obtained data revealed interactions between cerium (III) chloride heptahydrate inhibitors and the surface of the subject alloy in chloride medium. Further research goals relate to determination of the influence of test variables on thermodynamic parameters, roughness and morphology, as well as on the size, depth and distribution of pit phenomena on the surface of the subject alloy.

The efficiency of conducting experimental activities, and thus the accuracy and value of the obtained results, in addition to the precision of conducting analytical methods, depends primarily on a series of preparatory actions directly related to the establishment of certain surface properties of test samples. In this regard, the test specimens were machine-cut into cylindrical geometric bodies with a diameter of 16 mm. After cutting, they were mechanically treated with sandpaper of different granulation (600 - 2000), using an automatic grinding and polishing device, and subsequently polished with diamond paste in combination with an alcohol-based lubricant. After polishing, the test specimens were washed with deionized water at room temperature for a period of 1 minute, and were ultrasonically degreased in a 96% ethanol bath for ten minutes using a degreasing device.

The implementation of the experimental part of the paper as a crucial segment of scientific research activities is the result of a systematic theoretical analysis of the knowledge gained so far, generated as a result of research by eminent scientific figures on the international scene. In order to determine the type of corrosion process as well as the influence of the inhomogeneity of material surface on the adsorption of cerium ions and compounds, a number of experimental methods like light microscopy - metallography, scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM), Tafel extrapolation method, cyclic polarization method, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed. Considering the totality of methodical procedures, based on rational and

empirical scientific-research methods of phenomena and processes, in order to achieve objective and systematic scientific knowledge, a complete processing and detailed presentation of the obtained experimental data was carried out.

Predefined goals in terms of original scientific contribution have been successfully achieved. The conducted scientific research in the domain of this doctoral thesis has resulted in a number of useful findings in the field of inhibition of corrosion processes by alternative and environmentally friendly inhibitors based on cerium ions (cerium (III) chloride heptahydrate). Since all levels of testing are aimed at confirming the cerium inhibitor as an appropriate replacement for existing aluminum alloy surface protection systems, it is extremely important that the effective inhibitory action of the tested inhibitor represents a promising improvement of the protective properties. Based on the conducted tests, and in order to confirm the research hypothesis, it was proved that cerium ions as a cathodic inhibitor have excellent inhibitory efficacy, which despite a large number of test variables, for certain test parameters, achieves a theoretical maximum.

By analyzing the results obtained in this dissertation, it was proved that the insulating (passive) properties of the inhibited film are more stable, and the degree of inhibition and protective ability is better if the temperature is lower and the concentration and time period of exposure to the inhibitor is higher. It was also found that the mentioned variation of test variables on the metal surface causes a significant reduction in both corrosion rate and frequency, propagation depth of the total and maximum pit area, which results in significant improvements in the topographic and morphological characteristics of the protective film. Such findings suggest that further research is needed to optimize the test variables, which would ultimately for specific test or potentially exploitation conditions, allow to achieve the best possible properties of the barrier layer. Furthermore, by implementing Langmuir's mathematical model as a starting point for a systematic way of calculating and modeling adsorption processes, a quantitative assessment and interpretation of a wide range of experimental data was achieved, and as a final result, a physical and mathematical explanation of the cerium adsorption mechanism on the aluminium surface was presented. Based on the numerical and graphical analysis conducted as part of the dissertation, it is concluded that the forces between the adsorbent and the metal surface have a lower intensity and that there is no electron transfer or exchange, which is a characteristic of physical adsorption. Also, by applying appropriate mathematical relations, a number of thermodynamic parameters were defined, as well as the

adsorption capacity values of the adsorbent and the adsorbate mass as a function of the test variables. In this regard, it was found that the increase in temperature has an inversely proportional effect on the mass of the precipitated adsorbate on the metal surface, which implies that the temperature increase supports the desorption of adsorbents, while the increase in concentration, in contrast to the temperature load, proportionally affects the increase in mass, i.e. the amount of sorption of inhibitors at a certain time.

The results of the current research are useful primarily to the scientific community, and especially to industrial manufacturers of corrosion inhibitors and coatings, whose application occupies a dominant place when it comes to protective metal construction against corrosion. At the same time, emphasizing the ecological and health aspect implies future human health safety and reduction of harmful impact on the environment, while the economic criterion implies finding an appropriate cost-effective substance that would replace their role. In that context, regulations and guidelines implementing the restriction and prohibition of hazardous substances have significantly contributed to the restriction of the use of chromate, which at the same time has stimulated a whole range of research that should have much better characteristics than existing surface protection solutions. Since the conducted experimental research primarily defines a methodological approach to evaluating the effectiveness of cerium ions as an alternative inhibitor of carcinogenic chromium, the defined parameters of analytical methods for determining the resistance of new generation inhibitors are applicable for further similar research.

The dissertation is divided into nine basic chapters. Introductory considerations, together with the motivation for conducting research, hypotheses and objectives and achieved scientific contributions are described in the first chapter. The second chapter describes the classification, mechanisms and key parameters of corrosion processes, with special emphasis to the economic consequences of corrosion that are manifested through direct and indirect losses which significantly hamper the progress of the community and raising living standards.
The third chapter describes in detail the properties of aluminum and aluminum alloys, as well as the effects of important alloying elements and impurities on their characteristics. Also, the division of the subject alloys according to technological processing, possible heat treatment and chemical composition are presented, as well as their application in the areas where they are most represented.

In the fourth chapter, special emphasis is placed on the review of the properties of aluminum alloy 2024-T3 as well as on a detailed description of the intermetallic phases formation, i.e. particles of the second phase whose formation is shown in the equilibrium state diagram of the aluminium alloy. Various types of possible intermetallic particles, whose presence is the result of the precipitation hardening mechanism realized through the process of soluble annealing and age hardening, which from the corrosion point of view represent the starting points of corrosion processes, are also presented and described.

Corrosion resistance and a detailed description of the local corrosion phenomena (pits) formation on the surface of aluminum alloy 2024-T3, immersed in chloride medium, are presented in chapter 5, while chapter six describes the current scientific achievements in the field of inhibition of corrosion processes by the action of cerium ions as a substitute for harmful chromates. Special emphasis is placed on the thermodynamic aspects of the adsorption process as well as on the influence of various factors on its efficiency.

Chapter seven presents the methodological concept of the experimental research. The materials used, settings of technological processes, analytical and measurement methods and expected research results are described.

Chapter eight refers to a detailed analysis of the obtained results with the corresponding discussion, while chapter nine presents concluding considerations along with guidelines for conducting further research activities.

Ključne riječi:

aluminijska legura 2024-T3, ekološki inhibitori, cerij (III) klorid heptahidrat, mehanizam i vrsta adsorpcije.

Keywords:

Aluminium alloy 2024-T3, eco-friendly inhibitors, cerium (III) chloride heptahydrate, mechanism and type of adsorption.

Sadržaj

1. Uvod 1

1.1. Uvodna razmatranja 2

1.2. Motivacija za provedbu istraživanja 5

1.3. Hipoteza i cilj istraživanja 6

1.4. Izvorni znanstveni doprinos 7

2. Klasifikacija i ključni parametri korozijskih procesa 8

2.1. Korozija metala 9

2.2. Klasifikacija procesa korozije 10

2.2.1. Kemijska korozija 10

2.2.2. Elektrokemijska korozija 12

2.3. Osnovni korozijski parametri 13

2.3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga 14

2.3.2. Polarizacijski otpor 14

2.3.3. Brzina korozije 15

2.3.4. Piting potencijal 16

2.4. Oblici korozije prema geometriji korozijskog razaranja na aluminijskoj leguri 17

2.5. Ekonomsko značenje korozije 20

3. Aluminij i aluminijske legure 23

3.1. Svojstva aluminija i njegovih legura 24

3.1.1. Svojstva tehničkog aluminija 24

3.1.2. Svojstva aluminijskih legura 27

3.1.3. Podjela aluminijskih legura 31

3.2. Primjena aluminija i njegovih legura 32

4. Durali – aluminijske legure u primjeni 34

4.1. Primjena durala 35

4.2. Durali – gnječene aluminijske legure iz serije 2xxx 36

4.2.1. Aluminijska legura 2024-T3 38

4.2.2. Ravnotežni dijagram stanja legure 2024-T3 39

4.2.2.1. Precipitacijsko očvrsnuće legure 2024-T3 40

5. Korozijska postojanost aluminija i aluminijskih legura 48

5.1. Korozijska otpornost površinskih slojeva 49

5.1.1. Pourbaixov dijagram (*E-pH*) za aluminij 50

5.1.2. Pasivnost aluminijskih legura 56

5.1.3. Korozijska otpornost aluminija u vodenom mediju 61

5.1.3.1. Utjecaj pH-vrijednosti vodenog medija na koroziju aluminija 62

5.1.3.2. Utjecaj klorida na koroziju aluminija 64

5.1.3.3. Utjecaj temperature na brzinu korozije aluminija 66

5.1.3.4. Utjecaj koncentracije otopljenog kisika na brzinu korozije aluminijske legure 68

5.1.3.5. Utjecaj brzine toka vode na brzinu korozije aluminijske legure 68

5.1.3.6. Utjecaj otopljenih metala u vodi na koroziju aluminija 69

5.1.3.7. Utjecaj legirnih elemenata na koroziju aluminija 69

5.2. Korozijski procesi aluminijske legure 2024-T3 70

5.2.1. Utjecaj mikrostrukture na koroziju aluminijske legure 2024-T3 74

5.2.2. Lokalizirani korozijski procesi izoliranih čestica *S*-faze aluminijske legure 2024-T3 u kloridnom mediju 76

6. Tehnologije zaštite aluminijske legure 2024-T3 87

6.1. Sustav površinske zaštite konstrukcija izrađenih od 2024-T3 88

6.1.1. Konverzijske i organske prevlake na bazi kromata 92

6.1.2. Mehanizam inhibicije korozijskih procesa kromatima 93

6.2. Toksičnost kromata i njihova ograničenost uporabe 94

6.3. Tehnologija zaštite od korozije 97

6.3.1. Zaštita inhibitorima korozije 97

6.3.1.1. Podjela inhibitora prema mehanizmu djelovanja i sigurnosti 99

6.3.1.2. Određivanje djelotvornosti inhibitora korozije 99

6.4. Trendovi razvoja suvremenih tehnologija površinske zaštite legure 2024-T3 101

6.4.1. Cerij kao alternativna zamjena kromata 102

6.4.2. Konverzijske prevlake na bazi cerija 105

6.5. Primjena cerija na aluminijskim legurama 106

6.5.1. Mehanizam precipitacije cerija 108

6.5.2. Precipitacija cerijevih spojeva na aluminijskoj leguri 2024-T3 112

6.5.2.1. Mehanizam djelovanja cerijevih iona kao katodnih inhibitora na aluminijskoj leguri 2024-T3 116

6.6. Mehanizam adsorpcije inhibitora korozije 117

6.6.1. Podjela adsorpcijskih pojava 119

6.6.1.1. Čimbenici koji utječu na proces adsorpcije 122
6.6.1.2. Ravnotežno stanje pri adsorpciji 124
6.7. Termodinamički aspekti adsorpcijskih procesa 125
6.7.1. Termodinamički aktivacijski parametri 131
7. Materijali, analitičke metode i uređaji 133
7.1. Uvod 134
7.2. Priprema uzoraka 134
7.3. Analitičke metode 135
7.3.1. Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF) 135
7.3.2. Mjerenje površinske hrapavosti 135
7.3.3. Svjetlosna metalografska mikroskopija 136
7.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija s emisijom polja (FE-SEM) i energijski disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS) 136
7.3.5. Mikroskopija atomskih sila (AFM) 136
7.3.6. Priprema uzoraka za ispitivanje (plan pokusa) 137
7.3.7. Elektrokemijska korozijska ispitivanja 138
7.3.7.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja 138
7.3.7.2. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga 139
7.3.7.3. Određivanje brzine korozije – Tafelova ekstrapolacija 140
7.3.7.4. Ciklička polarizacija 140
7.3.7.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) 141
8. Rezultati eksperimentalnog rada i diskusija 145
8.1. Analiza rezultata 146
8.2. Kvantitativna analiza kemijskog sastava 146
8.3. Analiza hrapavosti površine referentnog uzorka 147
8.4. Mikrostrukturna i morfološka karakterizacija površine 148
8.5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja 155
8.5.1. Elektrokemijska ispitivanja mjernom tehnikom DC 155
8.5.1.1. Određivanje korozijskih parametara potenciodinamičkom polarizacijom 155
8.5.1.2. Analiza rezultata korozijskih potencijala 165
8.5.1.3. Analiza rezultata potenciodinamičke polarizacije 167
8.5.1.4. Određivanje parametara jamičaste korozije metodom cikličke polarizacije 170
8.5.1.5. Analiza rezultata cikličke polarizacije i FE-SEM 180
8.5.1.6. Kvantitativna i dimenzijska analiza jamičastih korozijskih fenomena 186

8.5.2. Elektrokemijska ispitivanja mjernom tehnikom AC 195

8.6. Analiza površinskih slojeva uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s i bez $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5mM) 205

8.6.1. Analiza topografije površine mikroskopijom atomskih sila (AFM) 209

8.7. Definiranje termodinamičkih parametara i adsorpcijskog mehanizma inhibitora 216

8.7.1. Aktivacijski kinetički parametri 217

8.7.2. Langmuir-ova adsorpcijska izoterma 221

9. Zaključna razmatranja 229

9.1. Obrazloženje znanstvenih doprinosa istraživanja 241

9.2. Smjernice budućih istraživanja 243

10. Literatura 245

11. Popis slika 257

12. Popis tablica 264

13. Popis oznaka 267

14. Popis kratica 270

15. Životopis autora 272

16. Curriculum vitae of the author 275

Predgovor

Poštovani čitatelju,

povijesno gledano, intenzivan razvoj i težnja čovječanstva da pretvori raspoloživa prirodna bogatstva u različite proizvode i tako udovolji potrebama suvremenog čovjeka izaziva svakodnevno rastući raspon pritisaka na sve aspekte okoliša te tako potiskuje ekološku svijest kao dio društvene svijesti određene povijesnim stanjem i stupnjem društvenoga razvoja. Zbog toga je pitanje očuvanja okoliša jedan od najvećih izazova suvremenog čovjeka, čiji se odnos prema okolišu desetljećima temeljio na antropocentrizmu, što je posljedično izazvalo niz lokalnih, regionalnih i globalnih ekoloških problema koji su kulminirali ekološkom krizom. Zadaća je stoga svakog suvremenog društva uvođenje ekoloških kriterija i standarda u svim sferama života i njihova podržavanja, a poglavito u područjima proizvodnje, transporta, kulture i politike, kako bi se zaštitilo ljudsko zdravlje i život na Zemlji. Znatan se dio ekoloških problema može riješiti unaprjeđenjem postojećih ili primjenom suvremenih bezopasnih tehnologija, dok se drugi dio mora riješiti promjenama u čovjekovu shvaćanju i poimanju mogućnosti i potreba življenja te tako stvoriti temelj za razuman, odgovoran, održiv i harmoničan odnos između čovjeka i okoliša.

Na tom tragu ostvarivanje najprimjerenijih modela očuvanja ekosustava i prostora te svijest o nezaobilaznoj stručnoj i institucijskoj suradnji tih dvaju djelokruga neizostavan je mehanizam u pogledu realiziranja krucijalnih razvojnih tehnologija, koje moraju biti prilagođene ekološkim zahtjevima i stavljene u službu osmišljenih ljudskih potreba, kako bi se proizvodila nužna dobra te ujedno omogućilo recikliranje nastalog otpada u okolišu. Postavljanjem ekološkoga pitanja u širi kontekst čovjek kao racionalna vrsta s mogućnošću slobodnog izbora ima ozbiljnu odgovornost čuvati ekosustav imajući u vidu dobrobit budućih naraštaja.

Interdisciplinarna tehnologija zaštite materijala "zelenim" inhibitorima korozije, kao što su lantanoidi, aktualan je prioritet znanstveno-istraživačke populacije, čiji potencijal ima iznimnu vrijednost, kako u očuvanju okoliša, tako i za cjelokupno društvo, pa bi njihova instantna primjena trebala biti prioritetna kad je u pitanju suvremen i održiv razvoj.

Ovaj je rad izravan doprinos razvoju i potencijalnoj primjeni "Rare-Earth" elemenata te obećavajućih i ekološki prihvatljivih predstavnika inhibitora korozije nove generacije. Izneseni rezultati i ostvarene nove vrijednosti omogućit će dodatan znanstveno-tehnološki iskorak u pogledu održivog razvoja suvremenih inhibitora te ujedno pridonijeti ubrzanom i neizostavnom uklanjanju postojećih sustava zaštite na bazi kromata.

1. Uvod

1.1. Uvodna razmatranja

Promatrajući trenutačni i povijesni razvoj zrakoplovnih konstrukcija, potaknut evolucijom čimbenika koji se koriste pri njihovu odabiru, može se zaključiti da se njihova primjena ostvaruje inkrementalnim poboljšavanjem eksploatacijski već potvrđenih svojstava. Poznavanje i razumijevanje tih svojstava od vitalne je važnosti za provedbu pravilnog projektiranja, održavanja te odlaganja i recikliranja s obzirom na to da materijali iskorišteni u različitim industrijskim primjenama moraju tolerirati zahtjevna eksploatacijska opterećenja i beskompromisno osigurati konstrukcijski integritet. Kako tijekom projektiranja proizvoda mehanička svojstva materijala zauzimaju veliki dio pozornosti, tako djelovanje korozijskih procesa na samu strukturu i pojedine dijelove u eksploataciji treba najozbiljnije shvatiti jer izravno utječe na sigurnosne, ekonomske i logističke probleme. U protivnom će, zanemarivanje preventivnih mjera tijekom procesa održavanja izazvati korektivne radnje koje su znatno skuplje, dugotrajnije i koje skraćuju predviđeni operativni vijek zrakoplova.
Jedinstvena kombinacija svojstava aluminija i njegovih legura čine ga jednim od najsuvremenijih, ekonomičnijih i atraktivnijih metalnih materijala širokog raspona primjene, s posebnim naglaskom na najzahtjevnije inženjerske konstrukcije u zrakoplovnoj tehnici. Jedna je takva legura koja ima iznimna svojstva i široku primjenu u zrakoplovnoj industriji aluminijska legura 2024-T3.

Korozijski fenomeni aluminijskih legura usko su povezani s njihovom mikrostrukturom i korozijskim uvjetima. Aluminij u oksidirajućim medijima, zbog spontano formiranog oksidnog filma Al_2O_3, ima vrlo dobru otpornost na koroziju, što dokazuje i njegova široka primjena u svim industrijskim granama. Također, na njegovu otpornost u kontaktu s vodom i zrakom utječu brojni fizikalni i kemijski čimbenici, kao što su: pH-vrijednost, koncentracija klorida, koncentracija otopljenog kisika, temperatura, električna vodljivost elektrolita, otopljeni metali, organske tvari i plinovi te brzina protoka fluida. Aluminijev oksid, kao tanak kompaktan film s električki izolacijskim svojstvima, ima izvrsnu korozijsku stabilnost u neutralnim otopinama s pH-vrijednostima od 6,5 do 7,5 te zadovoljavajuću postojanost u otopinama s predmetnim vrijednostima $4 \leq pH \leq 9$, pa pripada skupini tzv. amfoternih metala. Nakon pH-vrijednosti, najveći utjecaj na koroziju aluminija i njegovih legura ima koncentracija kloridnih aniona Cl^- u vodi. Kad je u pitanju morska voda ($7{,}8 \leq pH \leq 8{,}5$), zbog slabije postojanosti aluminijeva oksida (hidroksida) i velikog utjecaja koncentracije klorida može doći do pojave korozije na površini materijala, koja se manifestira u obliku jamica, tzv. pitinga. Kloridni ioni zbog svojih malih dimenzija, približnih veličinom atomu kisika, zamjenjuju kisik u kristalnoj rešetci

aluminijeva oksida te time izaziva razaranje oksidnog filma, odnosno olakšavaju difuziju atoma aluminija u vodu [1]. Sklonost jamičastoj koroziji povećava se i porastom koncentracije kloridnih aniona (veća električna vodljivost), što izaziva povećanje gustoće i dubine jamica na površini aluminija. Temperatura kao fizikalni čimbenik ujedno ima vrlo velik utjecaj na korozijsku otpornost aluminija u vodi, neovisno o tome o kakvoj je vrsti vode riječ. Korozijski se fenomeni u obliku pitova pojavljuju na površini aluminija pri temperaturama između 0 °C i 60 °C, a u temperaturnom rasponu između 60 °C i 100 °C dolazi do znatnog smanjenja dubine jamica, ali i do povećanja njihove gustoće, tj. ukupne površine, što je sa stajališta sigurnosti aluminijskih konstrukcija znatno povoljniji slučaj. Temperature iznad 100 °C izazivaju povećanje sklonosti prema interkristalnoj koroziji, dok se sklonost prema pitingu smanjuje. Djelovanje kloridnih aniona na formiranje i razaranje zaštitnog oksidnog filma te nastanak lokaliziranih korozijskih fenomena u obliku jamica potvrdili su Sherif [1], [2] te Acosta i suradnici [3]. U medijima u kojima je površina oksidnog filma stabilna, lokalizirana korozija aluminijskih legura može nastati na potencijalno osjetljivim mjestima kao što su ogrebotine, disperzivne čestice i precipitati. Prema Gupti i suradnicima jednom nastale jamice kao posljedica lokalnog korozijskog napada mogu se pri određenom potencijalu ponovo repasivirati (tzv. metastabilni piting) [4].

Nadalje, dodavanje legirnih elemenata također izaziva promjenu korozijskog potencijala aluminijske legure. U su cilju postizanja željenih mehaničkih svojstava tijekom skrućivanja i termomehaničke obrade razvijene kemijski heterogene legure koje sa stajališta korozijske otpornosti, zbog područja različitih svojstava, izazivaju velike poteškoće, pa je u praktičnim primjenama potrebno provesti i dodatnu površinsku zaštitu. Rezultati znanstvenih istraživanja brojnih istraživača pokazuju da mikrostrukturom aluminijske legure 2024-T3 prevladavaju nanometarske disperzivne čestice ($Al_{20}Mn_3Cu_2$), mikrometarske čestice *S*-faze (Al_2CuMg), uz znatan udjel ostalih čestica druge faze koje sadržavaju Al, Cu, Fe, Mn, a katkad i Si, raspoređenih diljem matrice legure s malo ili bez čestica *ϑ*-faze (Al_2Cu). Te čestice, kao jedne od glavnih inicijacijskih mjesta lokalizirane korozije, pokazuju različite elektrokemijske karakteristike, i unutar čestice, i u odnosu na okolnu mikrostrukturu, što izaziva mikrolokacijsku selektivnu i bimetalnu koroziju te nastanak inicijalnih pukotina u obliku jamica [5], [6], [7], [8], [9]. Hashimoto i suautori [10] primjenom su skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM, engl. *Scanning Electron Microscope*) i transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM, engl. *Transmission Electron Microscopy*) snimili otapanje *S*-faze u leguri 2024-T3 i time dobili nove uvide u morfološke, kompozicijske i kristalografske promjene tijekom selektivne korozije. Isto su tako, Boag i suautori proučavali razvoj korozije oko

izoliranih intermetalnih čestica na površini aluminijske legure 2024-T3 uronjene u vodenu otopinu 0,1 M NaCl [11].

Prema rezultatima u njihovu radu najranija je faza korozijskog procesa počela lokaliziranom korozijom čestica S-faze. Prema radu Hughesa i suautora [12] daljnji su se korozijski napadi većih razmjera kojima je prethodilo otapanje *S*-faze događali oko nakupina intermetalnih čestica s vidljivim korozijskim produktima u obliku prstena, što ukazuje na to da lokalno grupiranje ima važnu ulogu u cjelokupnom korozijskom procesu. Boag i suautori [13] u svojem su istraživanju pokazali ovisnost povezanosti čestica suprotne elektrokemijske aktivnosti (*S*-faza i AlCuFeMn) i mjesta formiranja stabilnih pitova. Koroziju unutar prstena koja se manifestira u obliku kružnog pokrova korozijskih produkata i napada na granici zrna dokazali su Glenn i suautori [14].

Budući da propadanje metala izazvanovano korozijom globalno generira iznimno velike troškove, bilo da je riječ o zamjeni dijelova, bilo o obnovi postojećih oštećenja, nužno je implementirati učinkovite sustave za izbjegavanje i zaštitu od korozije, a pritom nastojati ograničiti ekološki neprihvatljive proizvode uz prvenstvo primjene onih koji su prihvatljivi za ekosustav i ljude. Kako bi se formirala ekološki prihvatljiva barijerna prevlaka (pasivna zaštita) koja bi smanjila brzinu katodne reakcije redoks-procesa na površini aluminijske legure 2024-T3, provedena su mnogobrojna ispitivanja inhibicijskog djelovanja netoksičnog inhibitora na bazi cerijevih iona. Utjecaj cerijevih iona na usporenje korozijskih procesa u vodenoj otopini natrijeva klorida dokazan je preko faktora usporenja γ i inhibicijske efikasnosti η kao i vrijednosti različitih otpora dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS, engl. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Istraživanjima koje su proveli Machkova te Rodič i suradnici, na aluminijskoj leguri 2024-T3 u kloridnoj otopini s cerijevim ionima dokazano je da oni ostvaruju inhibicijsko djelovanje [15], [16]. Istraživanja Paussa i suautora pokazala su da na mjestima intermetalnih čestica dolazi do najintenzivnijeg taloženja cerijevih iona, pa su debljine barijerne prevlake znatno veće u odnosu na one koje se nalaze na površini aluminijske matrice [17]. Iako je optimalna koncentracija inhibitora na bazi cerijevih soli oko 1000 ppm ($\approx$ 2,68 mM), potenciodinamičkim su mjerenjima pokazali da dodavanjem 3 mM $CeCl_3$ u vodenu otopinu natrijeva klorida (0,1 M) dolazi do inhibicijskog djelovanja na aluminijskoj leguri 2024-T3. Elektrokemijski su parametri koji su ukazali na povećanje korozijske postojanosti kod 2024-T3: veći polarizacijski otpor, manja gustoća korozijske struje te pozitivniji piting potencijal [18]. Istraživanjem utjecaja promjene temperature (30 °C, 50 °C i 70 °C) vodene otopine 0,1 M NaCl s 4 mM $CeCl_3$, uslijed taloženja

cerijeva hidroksida kao posljedice varijacije iste i rasta pH-vrijednosti, dokazano je inhibicijsko djelovanje Ce^{3+} [19], [20], [21]. Nadalje, Campestrini i suradnici pokazali su da se ubrzano taloženje cerijevih spojeva na katodnim mjestima može postići redukcijom dodanog vodikova peroksida u otopini [22]. Dodatni je učinak koji ima vodikov peroksid (H_2O_2) promjena Ce^{3+} oksidacijskog stanja u Ce^{4+}, što dovodi do stvaranja hidroksidnog filma koji uglavnom sadržava Ce^{4+} katione [21]. Mehanizam adsorpcije ekološki prihvatljivog inhibitora te efikasnost i stupanj prekrivenosti površine aluminijske legure 5052 pokazali su Gudić i suradnici [23].

Budući da baze znanstvenih radova ukazuju na nedostatnu istraženost predmetnog područja, može se zaključiti da je nužno provesti daljnja istraživanja kako bi se u potpunosti spoznala vrsta adsorpcije cerijevih spojeva i zajedničko djelovanje dvaju ili više utjecajnih čimbenika na površinske korozijske pojave aluminijske legure 2024-T3 u morskom okolišu. Posebno se uočava nedovoljno istraženo djelovanje temperature, koncentracije i vremena izloženosti aluminijske legure cerijevim kationima na brzinu korozije u kloridnom mediju.

1.2. Motivacija za provedbu istraživanja

Postojeći sustav površinske zaštite aluminijske legure 2024-T3, ovisno o poziciji primjene, uspješno se ostvaruje zaštitnim djelovanjem konverzijske prevlake s heksavalentnim kromom u sinergiji s organskim prevlakama ili bez njih. Zbog zdravstvenog se, ekonomskog i ekološkog aspekta primjena kroma sve više ograničava i zamjenjuje ekološki prihvatljivim inhibitorima, što dobrim dijelom utječe na buduće zahtjeve ekvivalentnog sustava površinske zaštite koji *a priori* trebaju imati znatno reduciran ili potpuno uklonjen udio štetnih tvari. Istodobno, potenciranje ekološkog i zdravstvenog aspekta podrazumijeva buduću zdravstvenu sigurnost ljudi i smanjenje štetnog utjecaja na okoliš, dok pritom ekonomski kriterij podrazumijeva pronalazak odgovarajuće isplative tvari koja bi zamijenila njihovu ulogu. U tom su kontekstu, propisi i smjernice kojima se provodi ograničenje i zabrana opasnih tvari znatno pridonijeli restrikciji uporabe kromata, koju je u siječnju 2019. provela ECHA (engl. *The European Chemicals Agency*). Zbog izvrsnih je karakteristika inhibicije korozije i rigoroznih zahtjeva za sigurnost i pouzdanost zrakoplovnih konstrukcija ECHA u postupcima prevlačenja predmetne površine iznimno odobrila primjenu kancerogenog i ekološki neprihvatljivog Cr (VI) do 2024., a određene Cr (VI) aditive do 2026. Zbog moguće supstitucije heksavalentnog kroma posebni su napori u površinskoj zaštiti aluminijskih legura usmjereni na alternativna istraživanja iznimno učinkovitih lantanidnih elemenata, koji se često nazivaju **elementima rijetkih**

zemalja (engl. *Rare Earth Elements*) i koji imaju izniman značaj kad je u pitanju inhibicija korozijskih procesa te zaštita površine aluminijske legure 2024-T3. Jedan je od glavnih predstavnika takvih soli cerijev (III) klorid heptahidrat ($CeCl_3 \times 7H_2O$), kod kojega se zbog taloženja cerijevih spojeva na katodnim dijelovima metalne površine aluminijskih legura 2024-T3 formiraju barijerne prevlake u obliku netopljivih hidroksida i hidratiranih oksida, čije izolacijsko djelovanje posljedično suzbija katodne reakcije redoks-procesa ostvarujući inhibiciju korozijske reakcije.

Eksperimentalnim aktivnostima provedenim u ovom radu ispitana su tri važna čimbenika važna za moguće industrijsko uvođenje i primjenu, odnosno širu komercijalizaciju cerijevih soli kao "zelenih" inhibitora aluminijske legure 2024-T3. To su utjecaj koncentracije cerijevih iona, temperature i vremenskog perioda izlaganja aeriranom kloridnom mediju, s ili bez $CeCl_3 \times 7H_2O$ na korozijski potencijal, brzinu prodiranja korozije i piting potencijal, dok je cjelokupan sustav zaštite potpuno definiran primjenom različitih analitičkih metoda i matematičkih modela. Dobiveni rezultati znanstveno-istraživačkog rada znatno su doprinijeli saznanjima o mehanizmu adsorpcije cerijevih spojeva te njihovim utjecajnim čimbenicima na svojstva zaštite fizičke barijere na temelju kojih će se ubuduće omogućiti njihova brža, a s vremenom i šira primjena uz istodobno smanjenje štetnih utjecaja na okoliš.

1.3. Hipoteza i cilj istraživanja

Korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Zaštitna djelotvornost i efikasnost inhibicije korozijskih procesa ovisi o brojnim čimbenicima kao što su utjecaj koncentracije inhibitora, temperatura, vremenski period izloženosti, brzina kretanja medija i dr. Također, da bi neki inhibitor bio postojan, vrlo je bitno poznavati prirodu veze između adsorbiranih molekula i površine metala.

Cilj je znanstveno-istraživačkih aktivnosti ispitati i vrednovati utjecaj krucijalnih varijabla, kao što su koncentracije $CeCl_3 \times 7H_2O$, temperatura i duljina vremena uranjanja na zaštitnu djelotvornost i efikasnost inhibicije, korozijski potencijal, brzinu korozije te piting potencijal aluminijske legure 2024-T3 te analizirati i predvidjeti interakcije između inhibitora cerij (III) klorid heptahidrata i površine predmetne legure u kloridnom mediju.
Provedeno sveobuhvatno istraživanje temelji se na nekoliko osnovnih hipoteza. Analizom i vrednovanjem rezultata ispitivanja moguće je definirati:

- stupanj prekrivenosti površine aluminijske legure 2024-T3

- mehanizam adsorpcije cerijevih spojeva te
- utjecati na povećanje učinkovitosti korozijske zaštite aluminijske legure u kloridnom mediju u komparaciji s dosadašnjim ekološki neprihvatljivim i zdravstveno ugrožavajućim spojevima kroma.

1.4. Izvorni znanstveni doprinos

Važnost primjene širokog spektra znanstveno-istraživačkih metoda i aktivnosti potvrdio je znatan doprinos u kontekstu determinacije i evaluacije krucijalnih čimbenika koji utječu na učinkovitost i djelotvornost zaštite od korozije te mehanizam adsorpcije cerijevih spojeva, kao ključnih predstavnika tzv. *rare-earth* inhibitora korozije, što je doprinijelo novim saznanjima u pogledu mogućnosti primjene prikladne zamjene za djelotvoran, ali toksičan krom.

Sustav zaštite od korozije, ostvaren ekološki prihvatljivom barijernom prevlakom (pasivna zaštita) netoksičnog inhibitora na bazi cerijevih iona, ispitan je na površini aluminijske legure 2024-T3 u različitim korozivnim okruženjima i opterećenjima. Također je statističkom analizom rezultata definiran stupanj prekrivenosti površine, zaštitna djelotvornost i efikasnost inhibicije te mehanizam i vrsta adsorpcije cerijevih spojeva, na temelju čega su unaprijeđena saznanja u pogledu potencijalne primjene inhibitora rijetkih zemalja kao trenutačno najlogičnije alternative za štetni Cr (VI).

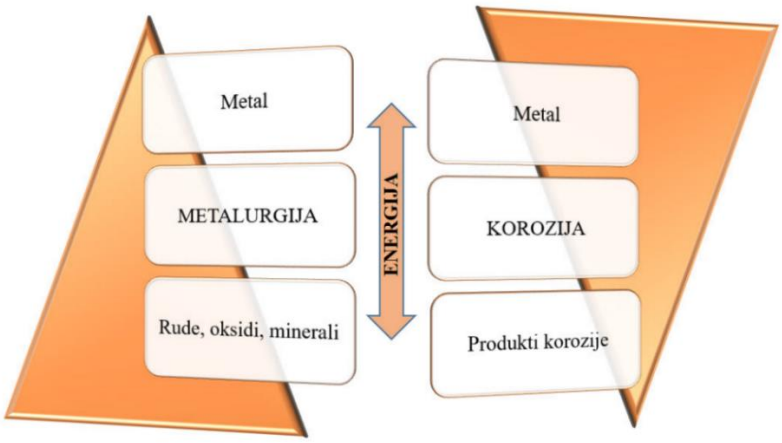
Znatan znanstveni doprinos ostvaren je i analizom, vrednovanjem te komparacijom ključnih čimbenika i potencijalnih eksploatacijskih ograničenja, kao što su koncentracija $CeCl_3 \times 7H_2O$, vremenski period uranjanja i temperatura ispitnog medija, s obzirom na to da ona imaju znakovit utjecaj na učinkovitost i primjenu cjelovite zaštite aluminijske legure 2024-T3 cerijevim ionima u kloridnom mediju.

Provedeno istraživanje zajedno s dobivenim rezultatima i spoznajama predstavlja izvrstan temelj za daljnji razvoj i proučavanje ekološki prihvatljivih inhibitora korozije kao alternativnog rješenja i primjerene supstitucije za trenutačnu vremenski ograničenu primjenu djelotvornog i toksičnog kroma.

2. Klasifikacija i ključni parametri korozijskih procesa

2.1. Korozija metala

Korozija je kemijski odnosno elektrokemijski proces, a definira se kao nepoželjno i nenamjerno razaranje metalnih i nemetalnih konstrukcijskih materijala uzrokovano kemijskim, fizikalnim i biološkim čimbenicima pri čemu njezina brzina ovisi o termodinamičkim i kinetičkim uvjetima, odnosno o unutarnjim i vanjskim čimbenicima. U većini slučajeva predstavlja spontan proces čija se pokretačka sila generira između tvari u materijalu i okolnom mediju, tj. njezino je destrukcijsko djelovanje posljedica mikrolokacijske interakcije na granici faza okolišnog medija i materije [24]. Nadalje, njezina je spontanost posljedica tendencije metala da se vrati u prvobitno stanje spojeva u kojima se najčešće nalazi u prirodi, a to su rude, oksidi i minerali. Da bi se rude ili prirodni spojevi preradili u konstrukcijski metal odgovarajućih svojstava i primjene, potrebno ga je podvrgnuti metalurškim procesima koji zahtijevaju unos energije. U konačnici se nakon provedenih metalurških procesa metal nalazi na višoj energetskoj razini te je potaknut da kroz interakciju s drugim tvarima u okolini oslobodi energiju i prijeđe u niže energetsko stanje (slika 1). To smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije [25].



Slika 1. Prikaz energetske promjene metalurškog i korozijskog procesa [25]

Prema definiciji korozije korodirati mogu ne samo metali, nego i prirodni ili sintetički materijali organskog podrijetla (npr. drvo i polimeri) te materijali anorganskog podrijetla (npr. opeka, beton, keramika i staklo) kod kojih zbog djelovanja okoline dolazi do degradacije ili razgradnje. Međutim, kad se govori o koroziji, a ne spominje posebno materijal, misli se na koroziju metala [25], [26], [27], [28].

Čovječanstvo se od najstarijih vremena služilo predmetima napravljenim od raspoloživih materijala te je neprestano nastojalo produljiti njegovu trajnost i upotrebljivost. Već 1500. pr.

Kr. Egipćani su se koristili bojom u svrhu zaštite podvodnog dijela trupa broda, dok je Platon (400. pr. Kr.) opisivao hrđanje željeza, vjerujući da je to neki oblik taloženja materijala [29]. Pitanjima korozije prvi se znanstveno bavio M. V. Lomonosov (od 1756.) koji je proučavao ponašanje metala na zraku i u odsutnosti zraka, te uspoređivao pojave do kojih dolazi pri kontaktu metala i agresivnog medija, pa je tako spoznao da se željezo u koncentriranim otopinama dušične kiseline ne otapa. Proučavanjem korozije bavio se i A. L. Lavoisier koji je 1789. prvi primijetio da u procesu nastanka korozijskih produkata željeza, sudjeluje i kisik [27]. M Faraday je već 1820. proučavao elektrokemijsko otapanje i postavio temeljne kvantitativne zakone elektrolize, dok je De La Rive 1830. predložio osnove teorije o mikročlancima, koja se pokazala ključnom u objašnjavanju određenih područja korozijskih procesa. Sir H. Davy prvi je uveo katodnu zaštitu, upotrebio je cink kao žrtvujuću anodu u zaštiti bakrenih oklopa na drvenim trupovima ratnih brodova te je prvi znanstvenim metodama proučavao procese redukcije i oksidacije. Imajući na umu da se čovječanstvo od najdavnijih vremena suočilo s korozijom te da su tijekom dugoga niza godina uloženi ogromni ljudski napori kako bi se ona usporila, nema dvojbe da će njezin daljnji razvoj kao znanstvene discipline biti još više potaknut tehnološkim napretkom ponajprije usmjerenim na očuvanje ljudskog zdravlja i okoliša [29].

2.2. Klasifikacija procesa korozije

Korozijske pojave mogu se klasificirati prema mehanizmu procesa, korozivnom mediju, geometriji korozijskog razaranja, vremenskom tijeku i materijalu koji korodira [24]. Fundamentalna je podjela prema mehanizmu procesa i mediju u kojemu se nalazi, i to na kemijsku i elektrokemijsku koroziju.

2.2.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija metala događa se u neelektrolitima, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće sulfidi, oksidi i halogenidi). Kemijska korozija posljedica je kemijskih reakcija između atoma metala iz kristalne rešetke i molekula nekog elementa ili spoja iz okoline, pa podliježe zakonitostima kemijske kinetike heterogenih procesa, u kojima izravno nastaju molekule spoja odnosno korozijski produkt [24], [25].

Afinitet za neelektrokemijsku koroziju ovisi o vrsti procesa, temperaturi i koncentraciji, odnosno o parcijalnom tlaku sudionika procesa. Najvažniji neelektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala svakako su vrući plinovi i organske tekućine. Kemijska korozija u

vrućim plinovima (osobito oksidativnog karaktera) odvija se samo uz uvjet da su ti plinovi suhi, tj. da zbog visoke temperature na metalu ne može nastati ni tekuća voda, a ni vodena otopina, bilo kondenzacijom, bilo adsorpcijom, jer čim dođe do jedne od tih pojava događa se elektrokemijska korozija. Kemijska korozija u vrućem zraku i sagorijevnim plinovima nastaje pri obradi metala na visokim temperaturama (lijevanje, kovanje, valjanje, zavarivanje, kaljenje, žarenje), u pirometalurškim i termoenergetskim postrojenjima, industrijskim ložištima i pećima, ispušnim cijevima, motorima s unutrašnjim izgaranjem itd. Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju samo uz uvjet da su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije. Najvažnije su bezvodne tekućine nafta i naftni derivati (tekuća goriva i maziva), otapala za odmašćivanje (npr. klorirani ugljikovodici) i za razrjeđivanje boja i lakova (smjese ugljikovodika, alkohola, ketona, estera itd.) te otopine neioniziranih tvari u takvim tekućinama [24], [29].

Primjer je reakcije kemijske korozije oksidacija metala vrućim oksidativnim plinovima koji sadržavaju kisik i druge plinove pri čemu nastaju oksidi, prema jednadžbi:

$$xMe + \frac{zx}{4} O_2 \rightarrow Me_x O_{\frac{zx}{2}} \tag{1}$$

gdje je *Me* atom metala, a *z* njegova valencija u oksidu [29]. Brzina kemijske reakcije ovisi o mnogo čimbenika, među kojima su najvažniji: svojstva metala koji korodira, agresivnost okoline (sastav, koncentracija, temperatura, brzina gibanja okoline u odnosu na metal), korozijski produkti itd. Isto tako na brzinu korozije utječu i stanje površine metala (onečišćenja, hrapavost, masnoće, ulja) i naprezanja koja također ubrzavaju kemijsku reakciju [25].

Mjera je afiniteta maksimalni korisni rad reakcije (reverzibilni rad) koji sustav može dati tijekom odvijanja procesa. Pri izobarno-izotermnim uvjetima taj rad je negativna promjena *Gibbsove energije* (slobodne entalpije) sustava tijekom reakcije:

$$W_r = -\Delta G = -(\Delta H - T\Delta S) = -\Delta H + T\Delta S \tag{2}$$

gdje je W_r reakcijski rad, ΔG Gibbsova energija, ΔH reakcijska entalpija, ΔS reakcijska entropija, a T termodinamička temperatura. Reakcijski rad spontane korozijske reakcije mora biti pozitivan, pa afinitetu, dakle, pridonose negativna reakcijska entalpija (oslobađanje topline reakcijom, tj. egzotermnost) i pozitivna reakcijska entropija (povećanje nereda tijekom reakcije). Budući da se ΔH i ΔS vrlo polako mijenjaju s temperaturom, utjecaj člana $T\Delta S$ raste

grijanjem tako da afinitet za oksidaciju metala kisikom opada i pri određenoj temperaturi nestaje. Daljnjim grijanjem pojavljuje se afinitet za suprotnu reakciju, tj. za toplinski raspad oksida u metal i kisik. Nažalost, temperatura "obrata" afiniteta za oksidaciju kisikom leži za većinu metala iznad tališta, pa je afinitet za reakciju prikazanu jednadžbom (1) jednak reakcijskom radu prema izrazu:

$$W_r = \frac{zxRT}{4} \ln \frac{p(O_2)}{p_r(O_2)} \tag{3}$$

u kojem R označava opću plinsku konstantu, $p_{(O_2)}$ parcijalni tlak kisika u mediju, a $p_{r(O_2)}$ ravnotežni parcijalni tlak kisika iznad oksida. Afinitet za oksidaciju, dakle, postoji ako je $p_{(O_2)}$ viši od $p_{r(O_2)}$. Ravnotežni tlak kisika raste grijanjem zbog sve veće sklonosti oksida toplinskom raspadu (disocijaciji). Kad se stvarni i ravnotežni tlak kisika izjednače, nestaje afinitet, što odgovara spomenutoj temperaturi obrata pri kojoj je sustav u dinamičkoj ravnoteži. Za oksidaciju u zraku, jedino zlato pri okolišnom tlaku gubi afinitet već ispod 0 °C, srebro oko 140 °C, a platina oko 470 °C. Drugi metali imaju zamjetan afinitet za oksidaciju u zraku sve do tališta. Za tu je reakciju osobito velik afinitet magnezija, aluminija, kroma i titana. Općenito afinitet za neelektrokemijsku koroziju ovisi o vrsti procesa i koncentraciji, odnosno o parcijalnom tlaku sudionika procesa te o temperaturi [24].

2.2.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija najrašireniji je oblik korozije metala. Više od 95 % korozije metala nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline [25]. Elektrokemijska korozija metala događa se u elektrolitima, tj. medijima s ionskom vodljivošću kao što su prirodna i tehnička voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli i drugih tvari, vlažno tlo te vlažna atmosfera i predstavlja kemijski redukcijsko-oksidacijski proces pri kojem dolazi do oksidacije atoma metala kao reducensa (donora elektrona) u slobodni kation, uz istodobnu redukciju nekog oksidansa, tzv. depolarizatora (akceptora elektrona) [26]. Ta dva parcijalna elektrokemijska procesa daju sumarni redoks-proces u kojem ne sudjeluju električni naboji, što znači da se redukcijom vežu svi elektroni oslobođeni oksidacijom. Broj elektrona koji se oslobađa u anodnoj reakciji mora biti jednak broju elektrona koji se troše u katodnoj reakciji, odnosno anodna struja mora biti jednaka katodnoj struji. Reakcije se moraju događati istodobno da bi anodna reakcija stvorila koroziju. U protivnom reakcije postaju reverzibilne i uspostavlja se

ravnoteža. Tijekom elektrokemijske korozije na površini se metala uspostavlja korozijski potencijal, pri čemu je brzina anodnog procesa jednaka brzini katodnog procesa [29].
Opća shema redoks-procesa:

$$Oksidacija: M(cr) \rightarrow M^{z+}(el) + ze^{-} \quad (4)$$

$$Redukcija: ze^{-} + Dep(el) \rightarrow Dep^{z-} \quad (5)$$

$$Redoks: M(cr) + Dep(el) \rightarrow M^{z+}(el) + Dep^{z-} \quad (6)$$

u kojem *cr* označava kristalno stanje, *z* broj elementarnih naboja, *el* tvar otopljenu u elektrolitu, e^{-} elektron, a *Dep* depolarizator (oksidans).

Za svaku elektrokemijsku oksidaciju ili redukciju postoji neki ravnotežni elektrodni potencijal pri kojem bi brzine polazne i povratne reakcije bile jednake. Da bi redoks proces prema jednadžbi (6) mogao spontano teći, ravnotežni potencijal redukcije treba biti pozitivniji od ravnotežnog potencijala oksidacije, tj. mora postojati elektromotorna sila koja pokreće elektrokemijsku koroziju. Ta je sila povezana s afinitetom, odnosno s maksimalnim korisnim radom, prema izrazu:

$$W_r = -\Delta G = zF(E_{rd} - E_{ri}) = zF\Delta E_r \quad (7)$$

u kojem F predstavlja *Faradayevu* konstantu (96490 C mol^{-1} elektrona), E_{rd} ravnotežni potencijal depolarizacije, E_{ri} ravnotežni potencijal ionizacije metala, a ΔE_r elektromotornu silu redoks-procesa korozije [24].

2.3. Osnovni korozijski parametri

Na temelju teorije ni u najjednostavnijim slučajevima nije moguće pouzdano proračunati brzinu i tijek procesa korozije. Stoga je nužno provesti niz eksperimentalnih ispitivanja kako bi se dobili krucijalni korozijski parametri koji će biti presudni u izboru i upotrebljivosti optimalnih konstrukcijskih materijala, zaštitnim postupcima i njihovoj djelotvornosti te definiranju agresivnosti neke sredine [26].

2.3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga

Uranjanjem metala u elektrolit nakon određenog se vremena na površini metala na nekoj vrijednosti potencijala uspostavlja približno stacionarno stanje. Ta je vrijednost potencijala jednaka potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok}, korozijskom potencijalu E_{kor} ili ravnotežnom potencijalu E i obično se izražava prema nekoj referentnoj elektrodi poznatog i konstantnog potencijala u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu čiji potencijal prema konvenciji (IUPAC, Stocholm 1953) iznosi nula volta (E_0=0,00 V) [25]. Pri takvu su stacionarnom stanju anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Potencijal otvorenog strujnog kruga nekog metala ovisi o različitim čimbenicima, kao što su priroda metala, vrsta elektrodne reakcije, temperatura, koncentracija metalnih iona u otopini i produkata reakcije te o stanju metalne površine, a s pomoću njega može se dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju [29], [30]:

- pozitivne vrijednosti E_{kor} upućuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini)
- negativne vrijednosti E_{kor} upućuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziju)
- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnima, dolazi do spontane pasivacije.

Kad na granici faza metala i otopine nije uspostavljeno stacionarno stanje, razlika se potencijala razlikuje od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η_e i naziva prenaponom.

2.3.2. 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 [29]. Određuje se nagibom krivulje potencijal – struja u neposrednoj blizini potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{ok} ± 20 mV). Prema F. Mansfeldu odnos struje i potencijala u tom je području linearan. Vrijednost polarizacijskog otpora određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi [25]:

$$R_P = \frac{S_e \cdot \Delta E}{\Delta I} \tag{8}$$

gdje je S_e površina radne elektrode, ΔE razlika potencijala, a ΔI razlika jakosti struje, pri čemu veća vrijednost polarizacijskog otpora upućuje na veću otpornost materijala u mediju u kojem se nalazi [29].

2.3.3. Brzina korozije

Najraširenija je kvantitativna metoda ispitivanja korozije određivanje gubitka mase vaganjem uzoraka ili predmeta prije izlaganja agresivnoj sredini te nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije (gravimetrijska metoda). Gubitak mase sveden na jedinicu početne geometrijske plohe izloženog materijala (površinski gubitak mase = $\Delta m/S$) prava je mjera za napredovanje korozije. Određivanje brzine korozije metodom gubitka mase prikladan je način za ispitivanje opće korozije koja zahvaća čitavu izloženu površinu materijala. U slučaju lokalne korozije koja napada samo neke dijelove izložene površine materijala i prodire u dubinu materijala, gubitak mase nije mjerodavan jer može biti jako malen, a da konstrukcija više nije upotrebljiva. Na temelju dobivenih podataka izračunava se prava prosječna brzina korozije u razdoblju između vremena t_1 i t_2 formulom:

$$\bar{v} = \frac{|\Delta m|}{S_{pl} \cdot \Delta t} \text{ [g·m}^{2}\text{·d}^{-1}\text{]} \tag{9}$$

gdje je $|\Delta m|$ promjena mase konstrukcijskog materijala prije i nakon ispitivanja, S_{pl} ploština (veličina površine) koja se troši, a t vrijeme izlaganja agresivnom okolišu [26], [29].

Iz teorijskih postavka kemijske kinetike proizlazi da je brzina korozije upravo proporcionalna afinitetu procesa, a obrnuto proporcionalna otporima koji mu se suprotstavljaju. Sljedeći izraz daje međusobni odnos brzine korozije, afiniteta i otpora [31]:

$$\bar{v} = k \frac{A}{\Sigma R} \tag{10}$$

gdje k označava koeficijent proporcionalnosti, A afinitet, a ΣR sumu otpora.

Prosječna brzina korozije obično se proračunava u prosječnu brzinu prodiranja korozije u konstrukcijskom materijalu i jednaka je [26]:

$$\bar{v}_p = \frac{\bar{h}}{\Delta t} = \frac{|\Delta V|}{S_{pl} \cdot \Delta t} = \frac{|\Delta m|}{S_{pl} \cdot \rho \cdot \Delta t} = \frac{\bar{v}}{\rho} \text{ [mm·god}^{-1}\text{]} \tag{11}$$

gdje je $\overline{h}$ prosječna dubina prodiranja korozije, S_{pl} ploština (veličina površine) koja se troši (m^2), ρ gustoća konstrukcijskog materijala, a $|\Delta V|$ smanjenje volumena konstrukcijskog materijala

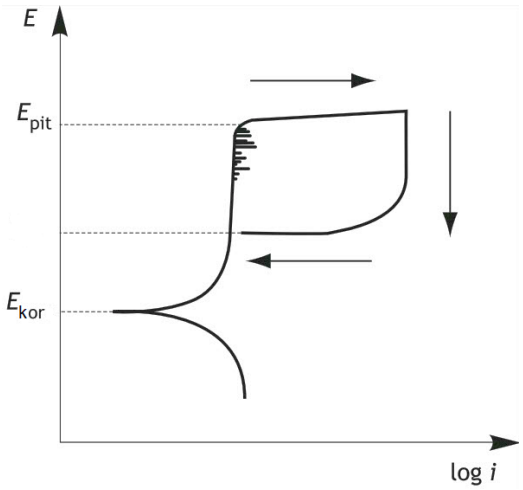
uzrokovanog korozijom. Klasifikacija upotrebljivosti konstrukcijskih materijala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije u mm/god prikazana je tablicom 1 [26].

Tablica 1. Upotrebljivost materijala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije [26]

Postojanost materijala	Upotrebljivost materijala	Prosječna brzina prodiranja korozije [mm/god]
potpuno postojan	**uvijek upotrebljiv**	**< 0,001**
vrlo postojan	**uglavnom upotrebljiv**	**0,001 do 0,01**
postojan	**obično upotrebljiv**	**0,01 do 0,1**
smanjeno postojan	katkad upotrebljiv	0,1 do 1
slabo postojan	iznimno upotrebljiv	1 do 10
nepostojan	neupotrebljiv	> 10

2.3.4. Piting potencijal

Ključni je parametar na površini konstrukcijskog materijala kod pojave rupičaste korozije *piting potencijal* (E_{pit}) ili standardizirani empirijski parametar koji nije definiran kao potencijal otvorenog strujnog kruga, nego se dobiva laboratorijskim postupkom mjerenja (ASTM G61). Glavna je karakteristika piting potencijala kao gornje granice područja pasivnosti, to da se njegova vrijednost smanjuje kako koncentracija klorida u elektrolitu raste (slika 2).



Slika 2. Prikaz potenciodinamičke krivulje te korozijskog i piting potencijala [32]

Iznad piting potencijala na metalnoj površini dolazi do perforacije zaštitnog pasivnog filma što uzrokuje napredovanje korozijskog procesa. Dakle, piting kao korozijska pojava može se dogoditi samo ako je potencijal otvorenog strujnog kruga veći od E_{pit}. To se događa kad je

pasiviziran metal u kontaktu s otopinama dovoljno visoke oksidacijske moći. U suprotnom, ako je $E_{kor} < E_{pit}$, neće doći do inicijacije pita [32].

2.4. Oblici korozije prema geometriji korozijskog razaranja na aluminijskoj leguri

Korozijske pojave često se klasificiraju po svojem obliku i raspodjeli na površini materijala, tj. prema geometriji korozijskog razaranja. Uobičajena je podjela na osam pojavnih oblika korozije, pri čemu treba razlikovati: opću koroziju, kontaktnu koroziju (galvanska, korozija u procjepu), rupičastu ili jamičastu koroziju, selektivnu koroziju, interkristalnu ili intergranularnu koroziju, erozijsku i napetosnu koroziju [26].

Opća (jednolika, engl. *uniform*) korozija je najčešći i najrašireniji, ali najmanje opasan oblik korozije jer zahvaća približno jednako brzo čitavu površinu materijala, izloženu agresivnoj sredini pa može biti ravnomjerna ili neravnomjerna.

Lokalna korozija intenzivno napada samo anodna mjesta izložene površine materijala pri čemu treba razlikovati pjegastu (engl. *spot*) od rupičaste (engl. *pitting*) korozije. Pjegasta (školjkasta) korozija ograničena je na pojedine veće dijelove metalne površine, za razliku od rupičaste korozije koja je usko lokalizirana na žarišta približno kružnog oblika, pri čemu je dubina prodiranja nakon dovoljno dugog vremena nekoliko puta veća od širine na površini materijala. Kontaktna korozija tipična je elektrokemijska korozija koja nastaje zbog kontakta dvaju dijelova u elektrolitima. Ako su ti dijelovi od različitih metala, dolazi do *galvanske (bimetalne) korozije*, pri čemu metal negativnijeg elektrodnog potencijala korodira dok pozitivniji metal ostaje zaštićen, a ako je riječ o spoju dvaju dijelova od istog metala ili od metala i nemetala, pojavljuje se *korozija u procijepu (*engl. *crevice)*. Selektivna (engl. *selective)* korozija nastaje u legurama čiji dijelovi u elektrolitu korodiraju različitim brzinama, pri čemu korodira samo jedna (neplemenitija) faza ili komponenta višefaznog ili višekomponentnog materijala. Primjer je selektivne fazne korozije *grafitizacija sivoga lijeva* u slanoj vodi, razrijeđenim kiselinama i nekim vrstama tla, pri čemu dolazi do selektivnog otapanja ferita i cementita, a zaostaje spužvasti grafit prožet hrđom. Komponentna selektivna korozija obično se pojavljuje na jednofaznim legurama, kao što je pojava *decinkacije mjedi* s > 15% Zn u vodi i tlu. Interkristalna (engl. *intergranular)* korozija u biti podrazumijeva selektivnu koroziju metala duž granica njegovih zrna zbog čega dolazi do razaranja metalne veze među kristalitima u mikrostrukturi suspektnog materijala i konačnog raspada čitavog dijela. Predstavlja vrlo

opasan oblik korozije jer može ostati dugo neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Karakteristična je za legure kroma, bakra, nikla, aluminija cinka i kositra, a najčešće zahvaća nehrđajuće čelike. Napetosna (engl. *Stress Corrosion Cracking, SCC)* korozija je oblik korozije koji nastaje poradi istodobnog djelovanja agresivnog okruženja i vlačnih naprezanja na materijal konstrukcije. Vlačna su naprezanja posljedica zaostalih naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja, ali mogu biti vanjska nametnuta naprezanja, primjerice kod ovjesnih elemenata visećih mostova ili spuštenih stropova. Pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog opterećenja, a šire se interkristalno ili transkristalno [29], [33], [34].

Kad se govori o korozijskim pojavama i procesima koji se odnose na aluminij i njegove legure, može se primijetiti da njihova korozijska postojanost može biti ugrožena različitim pojavnim oblicima, od kojih su najveća prijetnja oni koji se odnose na usko lokalizirane korozijske procese. Opća korozija kao manje opasan oblik zbog amfoternosti aluminija predstavlja opasnost samo u vodenim otopinama s vrlo visokim ili vrlo niskim pH-vrijednostima pri kojima aluminijev oksid nije postojan, odnosno nema zaštitna svojstva. Također, njegova korozijska otpornost i potencijalna primjena smatra se neprihvatljivom pri visokim potencijalima u elektrolitima s visokom koncentracijom klorida. Kao što je već navedeno i utvrđeno u velikom broju dosadašnjih znanstvenih radova i na primjerima korozijskih slučajeva, usko lokalizirani korozijski oblici, kao što je galvanska korozija, ekonomski gledano stvaraju najveći broj problema tijekom eksploatacije proizvoda načinjenih od aluminija i njegovih legura kod kojih zbog izrazito niskog elektrodnog potencijala u odnosu na većinu metala dolazi do preferencijalnog otapanja. Osim galvanske korozije koja se može dogoditi pri kontaktu dvaju različitih materijala u elektrolitu, posebno je opasan oblik kontaktne korozije i mikrogalvanska korozija unutar aluminijske legure kod koje zbog različitih legirnih elemenata i prisustva intermetalnih čestica, nastalih kao posljedica termičke obrade, posljedično dolazi do niza drugih korozijskih oblika. Tipičan se primjer takvih legura odnosi na aluminijske legure iz serije 2xxx (npr. 2024-T3) kod kojih prisutnost bakra kao legirnog elementa i osnovnog uzroka mikrogalvanske korozije unutar čestica druge faze, izaziva korozijsku nepostojanost u kloridnom mediju. Drugi je oblik kontaktne korozije koja zahvaća dotične materijale korozija u procijepu, gdje za razliku od galvanske korozije otapanje metala (isti korozijski potencijal) nastaje zbog prisustva procijepa ili uskih površinskih pukotina u kojima nakupljanje vode i nečistoća uzrokuje smanjenje pH-vrijednosti i povećanje koncentracije agresivnih čimbenika, što nepovoljno djeluje na korozijsku postojanost. Jamičasta korozija kao iznimno česta lokalizirana korozijska pojava ponajprije se događa ako su navedene legure izložene elektrolitu koji sadržava kloridne ione ili bilo koje ione halogenih elemenata i ako legura ima potencijal

koji se nalazi na vrijednosti iznad piting potencijala. Nadalje, inicijalna jamičasta oštećenja kod aluminijskih legura uronjenih u kloridni medij također mogu nastati kao sekundarna reakcija koja se odvija nakon mikrogalvanske korozije unutar čestice druge faze, pri čemu početak jamičastog oštećenja nastaje zbog razlike između elektrodnog potencijala plemenitijeg legirnog elementa i manje plemenite aluminijske matrice u okruženju. Interkristalna korozija aluminijskih legura nastaje kao posljedica strukturnih razlika na području granica zrna metala, a nastaje tijekom toplinske obrade, dozrijevanja ili zavarivanja zbog difuzije atoma i taloženja čestica druge faze. Najčešće počinje na lokalitetima korozije u procijepu ili mjestima s jamičastim oštećenjima, pri čemu, ako se supstrat nalazi u kiselom okruženju, dolazi do preferencijalnog napada na graničnim područjima zrna. Taj je oblik korozije također karakterističan kod aluminijskih legura iz serije 2xxx, kod kojih taloženje plemenitijih čestica druge faze (npr. $CuAl_2$) na granicama zrna uzrokuje otapanje okolnih manje plemenitijih područja. Eksfolijacijska korozija kao poseban oblik interkristalne korozije, također je specifična za aluminijske legure, a nastaje kao posljedica deformacije kristalnog zrna tijekom vrućeg ili hladnog valjanja, pri čemu nije došlo do rekristalizacije. Izloženost agresivnom korozijskom okruženju, kao što je morski okoliš, te prisustvo precipitata na granici zrna isto tako pogoduju potencijalnom nastanku tog korozijskog oblika. Kod napetosne korozije aluminijskih legura (npr. 2091-T3), nastale pukotine mogu biti vidljive na vanjskoj površini metala ili potpuno neprimjetne, odnosno lokalizirane duboko unutar strukture te zbog neopažene propagacije uzrokovati nagli i neočekivani lom (intenzivniji u kloridnom mediju). Korozijski zamor kao jedan od korozijskih oblika isto tako može ugroziti eksploataciju navedenih legura, a nastaje kad se aluminijska konstrukcija opetovano u korozivnom okruženju podvrgava naprezanjima malog intenziteta. Erozijska su i kavitacijska korozija vrlo česte pojava kod aluminijskih konstrukcija izloženih velikim brzinama strujanja fluida. Napredak tog oblika korozije slabije se manifestira pri kontaktu metala s čistom vodom, a izražajnije se oštećenje može primijetiti pri pH > 9 te ako je prisutan visok sadržaj karbonata i silicijeva dioksida u vodi. Osim crvolike korozije vrlo je česta pojava na aluminijskim legurama i mikrobiološka korozija kod koje prisutnost bioloških organizama, odnosno djelovanje produkata njihova metabolizma, uzrokuje oštećenja na metalnom supstratu [33], [35], [36], [37], [38].

2.5. Ekonomsko značenje korozije

Razvoj metaloprerađivačke industrije, kemijske industrije, industrije plastičnih masa, naftne industrije i ostalih gospodarskih grana omogućio je sve veću primjenu različitih konstrukcijskih materijala, koji su u promjenjivim uvjetima eksploatacije izloženi koroziji, trošenju, starenju i propadanju. U slučajevima kad zbog korozije dolazi do oštećenja, propadanja strojeva i skupih postrojenja te kad se zbog popravaka i sanacija industrijska postrojenja nalaze izvan pogona, veliki su gubitci izrazito visok rizik za daljnju proizvodnju. Prema tome, ekonomske posljedice korozije očituju se kao direktni gubitci u gospodarstvu, a nastaju zbog razaranja, propadanja i oštećenja industrijskih postrojenja, uređaja i strojeva, dok se indirektni gubitci manifestiraju kao posljedice zastoja u proizvodnji, sanacije korozijom izazvanih oštećenja, nesreća, smanjenja efikasnosti i onečišćenja okoliša. Na temelju navedenog može se zaključiti da je korozija jedan od čimbenika koji znatno koči progres društvene zajednice i povišenje životnog standarda te da ekonomsko značenje korozije raste s industrijalizacijom i mehanizacijom privrede [30], [31].

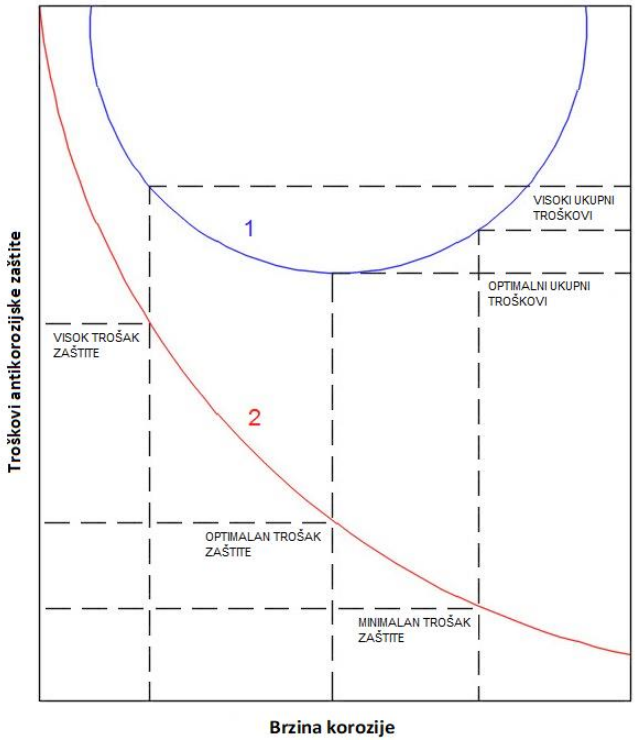
Naime, količina se ugrađenog konstrukcijskog materijala stalno povećava dok se istodobno pogoršavaju korozijski uvjeti kojima je taj materijal izložen tijekom eksploatacije. Zbog razvoja tehnologije sve se češće primjenjuju visoke temperature, tlakovi i naprezanja, velike brzine gibanja medija i agresivne kemikalije, a atmosfera, voda i tlo zagađivanjem postaju sve agresivniji [26]. Tablica 2 prikazuje elemente troškova na razini ekonomije svake zemlje.

Tablica 2. Podjela troškova nastalih uslijed korozije [27]

Direktni troškovi uslijed korozije	Indirektni troškovi uslijed korozije	Troškovi zaštite od korozije
• cijena korodirane konstrukcije, komponente, proizvoda • cijena popravka i zamjene korodirane konstrukcije, komponente, proizvoda • cijena mjera poduzetih u cilju sprječavanja kvara, zastoja u proizvodnji, smanjenja efikasnosti, onečišćenja okoliša, havarije ili nesreće	• smanjena proizvodnja • smanjena produktivnost • cijena popravka konstrukcije, komponente, proizvoda • zastoji u kontinuiranoj proizvodnji • reklamacije nekvalitetnog produkta	• cijena materijala za aktivnu i pasivnu zaštitu • generalni popravci poslije pogonska zastoja • cijena uređaja za korozijsku zaštitu • cijena radova

U tablici 2 prikazan je samo mali dio mogućih troškova te je vidljivo da direktne korozijske štete čine minijaturan dio od ukupnih troškova nastalih korozijskim propadanjem materijala. Na osnovi navedenoga, mogao bi se izvesti ovako formuliran zaključak: stvarna je efektivna antikorozijska zaštita skupa, ali nikakva je zaštita neusporedivo skuplja. Između ta dva

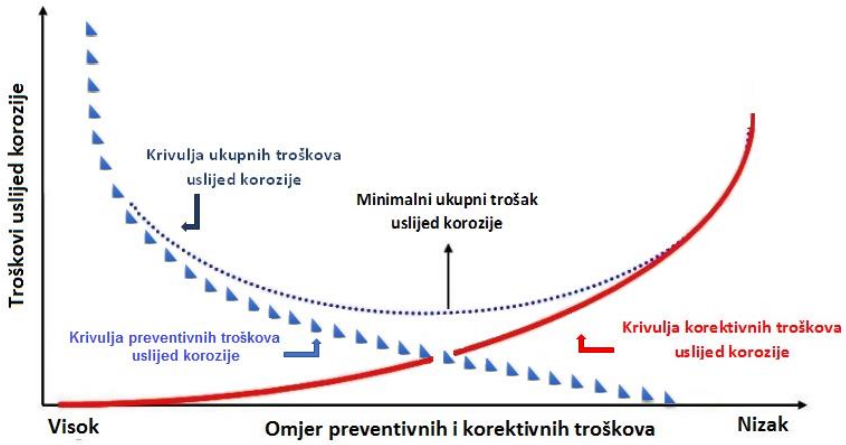
ekstremna slučaja nalazi se stvarnost. Da bi se tijekom eksploatacije postigla trajnost i funkcionalnost proizvoda, treba provoditi optimalnu zaštitu, čija se mjera može dobiti optimiziranim proračunom. Na slici 3 prikazani su optimalni ukupni troškovi antikorozijske zaštite [27].



Slika 3. Shematski prikaz troškova zaštite od korozije. 1 – ukupni trošak (suma direktnih i indirektnih troškova uslijed korozije zajedno s troškovima zaštite od korozije , 2 – trošak antikorozijske zaštite [27]

Posljednje studije korozijskih troškova pokazuju da bi se između 15 % i 35 % troškova moglo uštedjeti primjenom dosadašnjih saznanja o kontroli korozije, što bi na globalnoj razini moglo iznositi između 375 i 875 milijardi USD. Takva bi ušteda, povratno implementirana u učinkovite i ekološki prihvatljive sustave za sprječavanje i zaštitu od korozije, mogla znatno pridonijeti očuvanju nosivih konstrukcija te očuvanju ljudskog zdravlja i ekosustava [39].

Budući da i prevelike preventivne mjere nepovoljno utječu na ukupne troškove, sa stajališta je upravljanja korozijom korisno odrediti omjer između korektivnih i preventivnih troškova te istodobno imati na umu da je rješavanje korozijskih problema skuplja mogućnost nego sprječavanje istih nizom preventivnih mjera. Na slici 4 pokazano je da klasificiranje elemenata troškova u kategorije pomaže donositeljima odluka u pronalasku odgovarajuće ravnoteže između preventivnih i korektivnih troškova, čime bi se umanjili ukupni troškovi korozije.



Slika 4. Krivulje preventivnih i korektivnih troškova korozije [39]

Iako danas troškovi zbog korozije još nisu pod kontrolom, zahvaljujući poticajnom djelovanju i korištenju dostignuća različitih grana znanosti i tehnike, tehnologija zaštite od korozije ostvaruje znatan napredak i na području učinkovitosti i na očuvanju i obnovi ekosustava [26], [27], [39].

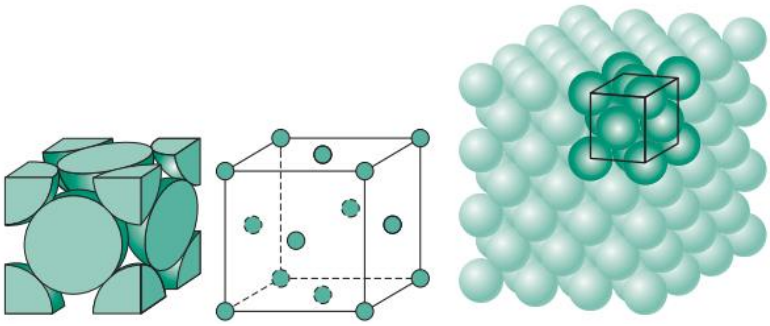
3. Aluminij i aluminijske legure

3.1. Svojstva aluminija i njegovih legura

Aluminij se zbog svojih dobrih mehaničkih, fizikalno-kemijskih, električnih i tehnoloških svojstava smatra najčešće korištenim neferitnim materijalom. Neka su od njegovih najvažnijih općih svojstava koja znatno utječu na odabir i primjenu aluminija kao inženjerskog metala: *mala masa, visoka specifična čvrstoća* (povoljan omjer čvrstoće i gustoće), najpovoljniji omjer *električne vodljivosti* i *gustoće* među svim metalima, *korozijska postojanost*, *kovkost i istezljivost* [40].

3.1.1. Svojstva tehničkog aluminija

Tehnički ili nelegirani aluminij sadržava od 99 % do 99,99 % aluminija i većinom se koristi zbog svoje niske gustoće, korozijske postojanosti i lijepog izgleda. Kao dominantne primjese tehničkog aluminija izdvajaju se željezo i silicij, dok se bakar, titan te cink pojavljuju u manjoj količini. Zbog svoje plošno centrirane kubične strukture (*FCC* engl. *Face Centered Cubic*) koja sadržava više kliznih ravnina, aluminij se kao metal izvanredno toplo i hladno oblikuje deformiranjem te se lako obrađuje postupcima prešanja, valjanja, kovanja, i sl. (slika 5) [40].



Slika 5. Prikaz FCC kristalne rešetke nelegiranog aluminija [34]

Postupcima isprešavanja moguće je proizvoditi profile vrlo složenih oblika i raznovrsne namjene, dok se valjanjem mogu proizvesti folije od samo nekoliko mikrometara debljine upotrebljive za pakiranje niza industrijskih i prehrambenih proizvoda. Za te namjene koriste se samo kvalitetnije vrste aluminija i to bez uključaka i intermetalnih spojeva, poput željeza i silicija, koji u postupku valjanja izazivaju nastanak pora i sitnih rupica [40].

Kada se govori o korozijskoj postojanosti aluminija, ista se temelji na postojanju gustog nepropusnog aluminijeva oksida ili hidratirana oksida koji u dodiru s vodom i kisikom nastaje na površini metala. Takav se pasivni film koji štiti površinu od korozije u mnogim korozivnim

sredinama ostvaruje zbog čvrstih korozijskih produkata koji su redovito nastali zbog korozije aluminija u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima, pa se zbog toga nelegirani aluminij često upotrebljava za platiranje neotpornijih precipitacijski očvrsnutih aluminijskih legura koje sadržavaju magnezij, silicij ili bakar [40].

Uz dobru korozijsku postojanost aluminij ima i visoku električnu vodljivost. Iako bakar ima bolju električnu vodljivost od aluminija (62 % IACS) (engl. *International Annealed Copper Standards*), aluminij ima najbolji omjer električne vodljivosti i gustoće među svim materijalima te znatno nižu cijenu od bakra pa ga sve više zamjenjuje u prijenosu električne energije, osobito kod velikih udaljenosti kao što je dalekovod [40].

Nelegirani aluminij ima izvrsnu toplinsku vodljivost (240 W/mK) koja iznosi približno 60 % od toplinske vodljivosti bakra. Toplinska vodljivost aluminijskih proizvoda osobito ovisi o njihovu kemijskom sastavu i metalurškoj obradi. Zbog dobre se toplinske vodljivosti aluminij sve češće primjenjuju u izmjenjivačima topline, desalinizacijskim postrojenjima, klimatizacijskim uređajima, frižiderima, elektroničkoj opremi i sl. [41], [42].

Veliki koeficijent toplinskog istezanja uzrokuje deformacije pri hlađenju, pa je zbog jakog stezanja moguća pojava pukotina. Toplinska rastezljivost, koja je dvostruko veća nego kod čelika može se iskoristiti kod izrade posuda i cjevovoda u tehnici hlađenja [40].

Zbog niske temperature tališta od 660 °C materijali na bazi aluminija imaju ograničenu primjenu pri povišenim temperaturama, a njihova se uporaba dopušta unutar temperaturnog opterećenja između 150 °C i 200 °C [43].

Reflektirajuća svojstva aluminija ovise o stanju površine i valnoj duljini. Općenito je dobar reflektor vidljivog svjetla i topline pa se vrlo često primjenjuje kao materijal rasvjetnih sredstava. Čisti aluminij reflektira 90 % svjetlosti ultraljubičastog i infracrvenog zračenja, a onaj trgovačke kvalitete od 75 % do 80 % Sunčevih zraka te oslobađa oko 10 % primljene topline [38].

Nizak modul elastičnosti, koji iznosi 70 000 N/mm^2, čini aluminijske konstrukcije znatno gipkijima i elastičnijima u usporedbi s istovrsnim konstrukcijama od čelika, pa se aluminij koristi pri izradi posuda i cjevovoda u tehnici hlađenja [40], [43].

U rastaljenom je materijalu rastvorljivost vodika vrlo velika te se kod kristalizacije zbog naglog pada rastvorljivosti oslobađaju mjehurići vodika koji potencijalno mogu izazvati poroznost materijala [42].

Procjenu se boje na temelju promjene temperature zbog zagrijavanja do tališta ne može uočiti kod aluminija, kao što je to slučaj kod čelika, pa izaziva poteškoće kod postupaka zavarivanja i lemljenja [42].

Potpuna nepropusnost aluminija karakteristična je i za izvaljane aluminijske folije, čija debljina varira od 0,004 mm do 0,24 mm i koja pruža 100 %-tnu zaštitu od svjetlosti, vlage, kisika mikroorganizama i bakterija te drugih plinova [44].

Aluminij je netoksičan, nepiroforan, bez mirisa i okusa te je idealan materijal za pakiranje osjetljivih proizvoda poput hrane ili farmaceutskih proizvoda [44].

Recikliranjem aluminija razmjerno se lako i jednostavno dobiva sekundarni aluminij, čime se ostvaruju znatne energijske uštede. Procesom recikliranja utroši se samo 5 % energije potrebne za izdvajanje aluminija iz njegove rude.

Primarni aluminij upotrebljava se samo u gnječenom stanju. Ovisno o čistoći i stupnju ugnječenosti tijekom hladne obrade deformiranjem, mehanička se svojstva kreću u granicama navedenim u tablici 3 [40].

Tablica 3. Osnovna svojstva nelegiranog aluminija pri određenom tlaku i temperaturi [38]**,** [40]**,** [45]

Svojstvo		Mjerna jedinica	Vrijednost	Napomena
Atomska masa, A_r		g/mol	26,98	
Molarni volumen		cm^3/mol	10,00	20 °C
Gustoća, ρ		kg/m^3	2698	20 °C, 1,013 bar
Talište, T_t		°C	660,45	<1,013 bar
Vrelište, T_v		°C	2056	<1,013 bar
Toplina taljenja,		kJ/mol	10,71	
Toplina isparavanja		kJ/mol	294	27 °C
Unutarnja energija, u		J/kg	$3{,}98\times10^5$	
Toplinski kapacitet, C_p		J/kg K	897	25 °C
Toplinska vodljivost, λ		W/m K	237	27 °C
Koeficijent toplinskog istezanja, α_1		$10^{-6}/K^{-1}$	23,1	25 °C
Električna vodljivost, G		$m/\Omega mm^2$	36...37,8	
Električni otpor, ρ		$10^{-9}\Omega m$	26,548	25 °C
Magnetska osjetljivost, K		-	$0{,}6\times10^{-3}$	25 °C
Modul elastičnosti, E		MPa	69000	
Poissonov koeficijent, v		-	0,33	
Granica razvlačenja, R_{p02}		N/mm^2	20...120	
Vlačna čvrstoća, R_m		N/mm^2	40...180	
Istezljivost, ε		%	50...4	
Tvrdoća	Vickers	N/mm^2	167	
	Brinell	N/mm^2	245	
	Mohs	N/mm^2	2,75	

3.1.2. Svojstva aluminijskih legura

Općenito se, nelegirani aluminij malo upotrebljava u odnosu na aluminijske legure iako pokazuje vrlo posebna svojstva koja su nerijetko ograničena na vrlo usko područje primjene. Kako bi se poboljšala svojstva i dobio poželjan inženjerski materijal dobrih karakteristika, osnovni metal se legira [38]. Dodavanjem kontroliranih količina metala odnosno metaloida, ponajprije se poboljšavaju ili izmjenjuju mehanička svojstva (granica razvlačenja, vlačna čvrstoća i tvrdoća) koja ovise o kemijskom sastavu te mikrostrukturnom stanju, a mogu se dalje poboljšati toplinskom obradom i deformiranjem. Postupkom toplinskog očvrsnuća može se proizvesti aluminijske legure čija čvrstoća može poprimiti vrijednosti koje karakteriziraju određene čelike [43]. Isto se tako može utjecati na poboljšanje i mnogih drugih svojstava poput rezljivosti i krutosti, zavarljivosti, oblikovljivosti te katkad livljivosti ili žilavosti [40].
Najvažnije su prednosti aluminijskih legura [40], [43]:

- **visoka specifična čvrstoća** posebno toplinski očvrsnutih legura; znatno utječe na konkurentnost i učestalost primjene visokočvrstih aluminijskih legura u odnosu na titanove legure i čelike koji katkad, iako su bolje čvrstoće, zbog veće mase postanu drugi izbor lakih komponenata izloženih naprezanju
- **nisu krhke** pri niskim temperaturama; snižavanjem temperature čvrstoća im raste bez znatnijeg gubitka žilavosti
- **laka strojna obrada i deformiranje**; zahvaljujući strukturi temeljenoj na plošno centriranoj kubičnoj kristalnoj rešetci koja sadržava više kliznih ravnina, aluminij i njegove legure izvrsno su oblikovljive u toplom i hladnom stanju te se lako obrađuju postupcima kovanja, valjanja, prešanja i sl. te pritom očvršćuju
- **izvrsna korozijska postojanost** velikog broja aluminijskih legura; temelji se na postojanju nepropusnog i transparentnog oksidnog sloja ili hidratirana oksida, nastalog prije svega zbog kontakta legure s vodom i kisikom
- **izvrsna recikličnost** (sekundarni aluminij); aluminijske legure spadaju među konstrukcijske metale koji se izrazito lako recikliraju
- **dobra električna i toplinska vodljivost**.

Najčešći su legirni elementi koji čine bazu glavnih komercijalnih legura i ostvaruju maksimalnu topljivost u aluminiju: bakar (Cu), magnezij (Mg), cink (Zn), mangan (Mn) i silicij (Si). Svi ti elementi, osim silicija, dodaju se u masenom udjelu od 1 % do 7 %, dok se u nešto većim masenim udjelima (do 20 %) dodaje jedino silicij i to legurama za lijevanje, koje zbog

toga nisu osjetljive na toplinske pukotine. Analizom topljivosti poznatih elemenata u aluminiju (čvrsto stanje), prikazanih u tablici 4, utvrđeno je da najveću topljivosti pokazuje Zn, iako svi spomenuti elementi uz dodatak srebra (Ag), galija (Ga), germanija (Ge) i litija (Li) imaju maksimalnu topljivost aluminiju koja je znatno niža pri nižim temperaturama [41], [46], [47].

Tablica 4. Topljivost elemenata u aluminiju [48]

Element	Temperatura maksimalne topljivosti u krutom stanju	Maksimalna topljivost u krutom stanju	
		(wt. %)	(at. %)
Kadmij	649	0,4	0,09
Kobalt	657	< 0,02	< 0,01
Bakar	548	5,65	2,40
Krom	661	0,77	0,40
Germanij	424	7,2	2,7
Željezo	655	0,05	0,025
Litij	600	4,2	16,3
Magnezij	450	17,4	18,5
Mangan	658	1,82	0,90
Nikal	640	0,04	0,02
Silicij	577	1,65	1,59
Srebro	566	55,6	23,8
Kositar	228	≈ 0,06	≈ 0,01
Titan	665	≈ 1,3	≈ 0,74
Vanadij	661	≈ 0,4	≈ 0,21
Cink	443	82,8	66,4
Cirkonij	660,5	0,28	0,08

Međutim, glavni je nedostatak Ge, Ag i Ga prevelika cijena, a Li se zbog kompleksnosti primjene upotrebljava samo kod specijalnih legura, najčešće u zrakoplovnoj industriji. Primjena prijelaznih metala umjerene topljivosti u čvrstom stanju, kao što su Mn, Cr i Zr, ima svoju primjenu u obliku sitnih čestica intermetalne faze, odnosno čestica sekundarne faze, koje se neće rastopiti tijekom toplinske deformacije ili žarenja aluminijskih legura, pa znatno doprinose učvršćenju granice zrna i poboljšanju čvrstoće, žilavosti te otpornosti na lom tijekom napetosne korozije. Ujedno elementi s niskom topljivosti u čvrstom stanju također mogu biti upotrebljivi, pa se dodatkom olova (Pb) i bizmuta (Bi) utječe na poboljšanje obradivosti nekih legura. Kao dodatci ili primjese (nečistoće) u manjoj su količini prisutni željezo (Fe) te titan (Ti) [40].

Kompleksnije legure nastaju međusobnom kombinacijom i uz dodatak drugih legirnih elemenata za posebne svrhe, a to su nikal (Ni), kobalt (Co), vanadij (V), cirkonij (Zr), kositar (Sn), olovo (Pb), kadmij (Cd) i bizmut (Bi). Topljivost legirnih elemenata te udio, veličina,

oblik i raspodjela intermetalnih spojeva u aluminiju određuju fizikalna, kemijska i proizvodna svojstva njegovih legura [40], [43].

Pregled glavnih učinaka važnih legirajućih elemenata i nečistoća aluminijskih legura navedeni su kako slijedi [41], [46], [47]:

- **bakar, Cu** (od 2 % do 10 %) – znatno povisuje čvrstoću i otpornost puzanju, omogućuje precipitacijsko očvrsnuće, poboljšava obradivost odvajanjem čestica povećanjem tvrdoće matrice, smanjuje duktilnost, oblikovljivost, zavarljivost i korozijsku postojanost (posebno povećava osjetljivost na napetosnu koroziju)
- **mangan, Mn** (do 1,5 %) – povisuje čvrstoću i otpornost na zamor, poboljšava oblikovljivost i duktilnost te poboljšava korozijsku postojanost
- **silicij, Si** (do 17 %) – povisuje čvrstoću, povećava istezljivost, poboljšava oblikovljivost i livljivost (smanjuje temperaturu taljenja i poboljšava fluidnost), otpornost na abrazivno trošenje, smanjuje koeficijent toplinske rastezljivosti i obradivost odvajanjem čestica dok u kombinaciji s magnezijem omogućuje očvrsnuće precipitacijom
- **magnezij, Mg** (do 10 %) – povisuje čvrstoću i tvrdoću hladnom deformacijom bez znatnog smanjenja duktilnosti, a u kombinaciji sa silicijem ili cinkom omogućuje očvrsnuće legura precipitacijskim očvrsnućem, poboljšava korozijsku postojanost i zavarljivost
- **cink, Zn** (do 8 %) – u kombinaciji s magnezijem ili magnezij – bakrom znatno povisuje čvrstoću precipitacijskim očvrsnućem, ali može uzrokovati i pojavu napetosne korozije, pa povećava osjetljivost na napetosnu koroziju
- **litij, Li** (do 2,6 %) – povisuje čvrstoću i omogućuje precipitacijsko očvršćivanje, znatno povisuje modul elastičnosti te snižava gustoću
- **željezo, Fe** (do 1,1 %) – povisuje čvrstoću formiranjem Al-Fe intermetalnih čestica, smanjuje duktilnost, uglavnom je u obliku neželjene nečistoće iz procesa taljenja, namjerno se dodaje legurama iz serije 1xxx kako bi se postiglo malo povećanje čvrstoće, a kod Al-Si legura loše djeluje na duktilnost i lomnu žilavost
- **nikal, Ni** (do 2 %) – pri povišenim temperaturama povećava čvrstoću i tvrdoću Al-Cu i Al-Si legurama, smanjuje koeficijent toplinske rastezljivosti, a kod aluminija visoke čistoće Ni (do 2%) povećava čvrstoću, ali smanjuje duktilnost
- **krom, Cr** (do 0,3 %) – utječe na suzbijanje rasta zrna pri povišenim temperaturama (npr. tijekom toplinske obrade), poboljšava duktilnost i žilavost aluminijskih legura koje sadržavaju željezo i silicij zahvaljujući modifikaciji intermetalnih inkluzija

Al_5FeSi, smanjuje osjetljivost legura na napetosnu koroziju, poboljšava žilavost, dodaje se za kontrolu strukture zrna i za sprječavanje rasta zrna kod Al-Mg legura, također ima primjenu za sprječavanje rekristalizacije kod Al-Mg-Si ili Al-Mg-Zn legura tijekom toplinske obrade

- **titan, Ti** (do 0,35 %) – obično se dodaje aluminijskim legurama zajedno s elementom bora zbog njihova sinergijskog efekta rafiniranja zrna, aluminijskim žicama za zavarivanje jer pročišćava strukturu zavara i pomaže u sprječavanju pucanja zavara, povećava korozijsku postojanost, a kao rezultat povećanja mikrotvrdoće zbog prisutnosti relativno tvrdih faza Al_3Ti povećava otpornost na habanje
- **bor, B** (do 0,03 %) – poboljšava vodljivost taloženjem vanadija, titana, kroma i molibdena, u kombinaciji s Ti (Ti:B = 5:1), rafinira primarna zrna aluminija (zrna nastala tijekom skrućivanja) zbog formiranja finih jezgara TiB_2
- **cirkonij, Zr** (do 0,3 %); **vanadij, V** (do 0,2 %) – povećava temperaturu rekristalizacije, a dodavanjem se dobije fini talog intermetalnih čestica koje sprječavaju rekristalizaciju
- **galij, Ga** (od 0,001 % do 0,02 %) - nečistoća koja s udjelom od 0,02 % značajno utječe na korozijske karakteristike
- **kositar, Sn** (do 40 %) – smanjuje koeficijent trenja (aluminijski ležajevi), povećava kompatibilnost aluminijskih legura za ležajeve
- **natrij, Na** (do 0,015 %); **antimon, Sb** (do 0,5 %); **kalcij, Ca** (do 0,015 %), **stroncij, Sr** (do 0,05 %) – povećavaju duktilnost hipoeutektičkih i eutektičkih Al-Si legura (gnječena legura Al-Si (4xxx), lijevana legura aluminija 443.0) modifikacijom silicijeve faze
- **olovo, Pb** (do 0,05 %); **bizmut, Bi** (do 0,5 %) – s udjelom od 0,5 % u nekim legurama (2011 i 6262) poboljšavaju obradivost.

Legiranje ima i štetne posljedice koje se manifestiraju kao nedostatci visokočvrstih aluminijskih legura.

Najvažniji su nedostatci aluminijskih legura [38], [40], [43]:

- **nizak modul elastičnosti** (70 GPa); konstrukcije napravljene od aluminijskih legura znatno su elastičnije u usporedbi s istovrsnim konstrukcijama načinjenim od čelika (210 GPa) ili titana (110 GPa)
- **loša zavarljivost**; zbog sklonosti pasiviranju nužno ih je zavarivati u inertnoj atmosferi
- **ograničena primjena pri povišenim temperaturama**; niska temperatura tališta (660 °C) tijekom eksploatacije predstavlja ograničenje, pa je temperaturna granica

njihove dugotrajne uporabe od 120 °C do 150 °C. Budući da se prvi znakovi promjene statičke čvrstoće pojavljuju pri 205 °C, može ih se kratkotrajno izlagati temperaturama od 200 °C do 260 °C

- **nedovoljna korozijska postojanost**; osobito je prisutna kod visokočvrstih aluminijskih legura (serija 2xxx i 7xxx) koje se najčešće koriste u zrakoplovnoj industriji. Kad je u pitanju zaštita aluminijske površine zrakoplovnih legura, obično se koriste metalne prevlake od čistog aluminija (Alclad), prevlake na bazi kromata ili anodizirane prevlake te premazi.

3.1.3. Podjela aluminijskih legura

Legure aluminija najčešće se klasificiraju prema sljedećim kriterijima [38], [40], [43]:

- ***tehnološkoj preradi***; razlikuju se legure za gnječenje koje se prerađuju plastičnim oblikovanjem (valjanjem, ekstrudiranjem, kovanjem) i legure za lijevanje koje svoj konačan oblik postižu lijevanjem. Granica prema kojoj se aluminijske legure dijele, ovisno o tehnološkoj preradi, izravno je povezana s maksimalnom topljivošću legirajućih elemenata pri višim temperaturama
- ***kemijskom sastavu***; samo nekoliko elemenata ima dovoljnu topljivost u aluminiju i to su najvažniji legirni elementi: Cu, Mg, Si, Mn i Zn. Ovi elementi uz Li tvore s aluminijem sljedeće skupine dvokomponentne legure: Al-Cu, Al-Mn, Al-Si, Al-Mg, Al-Zn i Al-Li. Kompleksnije legure nastaju njihovom međusobnom kombinacijom i uz dodatak drugih legirnih elemenata koji poboljšavaju svojstva osnovne legure
- ***mogućoj toplinskoj obradi***; prema sklonosti toplinskoj obradi, Al-legure se dijele na toplinski neočvrstljive i toplinski očvrstljive legure.

U zrakoplovstvu se pretežno koriste gnječene legure koje su općenito boljih mehaničkih svojstava od lijevanih legura. Riječ je o legurama razvijenim iz dvokomponentnih skupina Al-Cu, Al-Zn i Al-Li koje su dodatno toplinski očvrsnute postupkom rastvornog žarenja i dozrijevanja.

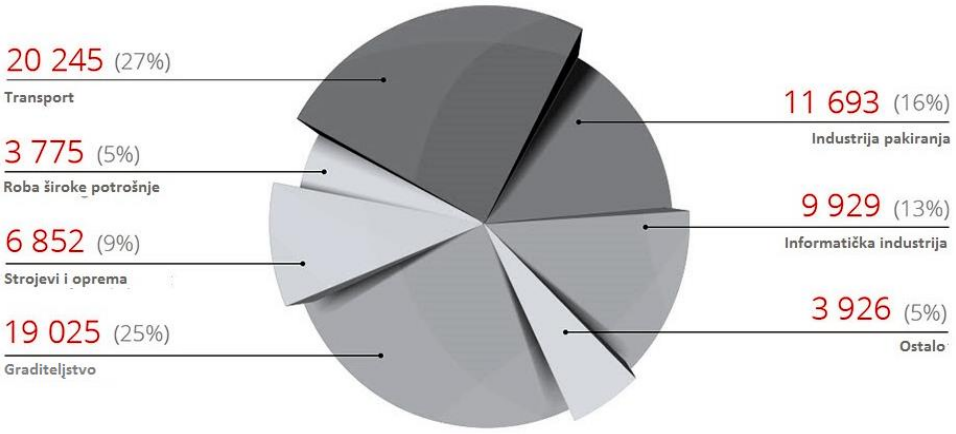
3.2. Primjena aluminija i njegovih legura

Najsuvremeniji razvoj u industriji automobila, graditeljstvu, elektrotehnici, zrakoplovnoj industriji i stvaranju novih proizvoda uključuje uporabu aluminija. Primjeri primjene aluminija i aluminijskih legura dostupni su sve širem broju korisnika proizvoda od tradicionalnih materijala koji se uvidjevši prednosti korištenja aluminijskih legura, unatoč povećanim troškovima, sve češće odlučuju za korištenje aluminijskih inačica istog proizvoda. Predmeti od aluminija i aluminijskih legura su na taj način još više komercijaliziraniji i bliskiji ljudskom društvu u njegovu svakodnevnom životu. Isto tako, razvoj novih tehnologija iz drugih grana industrije, uz manje modifikacije i prilagodbe, omogućuje raznovrsniju proizvodnju predmeta od aluminija i aluminijskih legura [45].

Upravo zbog svojih odličnih svojstava, primjena aluminija i njegovih legura obuhvaća jako široko područje u kojem najviše dominiraju:

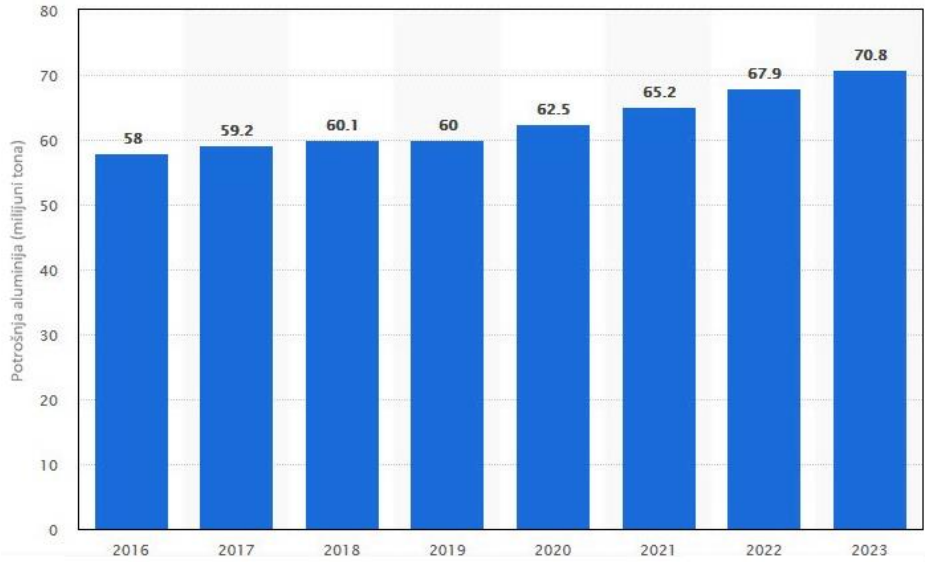
- **transport**
    a) svemirska industrija (udio aluminija u svemirskim letjelicama je više od 80 %)
    b) zrakoplovna industrija
    c) brodogradnja
    d) automobilska industrija (motori i drugi dijelovi)
- **graditeljstvo** (instalacije, nosive konstrukcije, krovni pokrovi, vrata, prozori, rolete, fasadne obloge, građevinski elementi...)
- **industrija pakiranja** (aluminijska folija, limenke...)
- **informatička industrija** (prijenosnici, mobiteli...)
- **strojevi i oprema** (tlačne posude, izmjenjivači topline, cjevovodi, plinske tlačne posude...)
- **prijenos električne struje** (dalekovodi)
- **roba široke potrošnje**.

Najveće se količine aluminija koriste u transportu i građevinskoj industriji. Godine 2014. imale su udio od 27 %, odnosno 25 % od ukupno potrošenog materijala (slika 6). Budući da trendovi našeg doba zahtijevaju malu masu, brzinu i pouzdanost, iste je moguće ostvariti samo primjenom vrlo malog broja materijala kao što su aluminij i njegove legure [49].



Slika 6. Potrošnja aluminija po sektorima u 2014. godini (u tisućama tona) [49]

Svake godine proizvodnja aluminija u svijetu raste kao rezultat sve veće potražnje za tim metalom. U prosjeku svjetska potražnja za aluminijem raste 5 % - 7 % godišnje. Iz statističkih podataka o svjetskoj potrošnji aluminija od 2016. do 2019. i prognoze globalne potrošnje do 2023. (slika 7), vidljivo je da je globalna potrošnja aluminija u 2019. godini iznosila oko 60 milijuna tona [50].



Slika 7. Globalna potrošnja aluminija od 2016. do 2023. (u milijunima tona) [50]

Istodobno se porast potrošnje aluminija događa i zbog rastuće urbanizacije te industrijalizacije na svjetskoj razini. Dok su razvijene zemlje dostigle visoku razinu u svojem gospodarskom razvoju, zemlje u razvoju i dalje progresivno rastu. Danas se svjetsko tržište aluminija može konvencionalno podijeliti u dva dijela: na Kinu i ostatak svijeta. Tijekom posljednjeg desetljeća Kina je pokazala izvanredne stope gospodarskog rasta uzevši u obzir i činjenicu da postaje najveći svjetski proizvođač i potrošač aluminija [49].

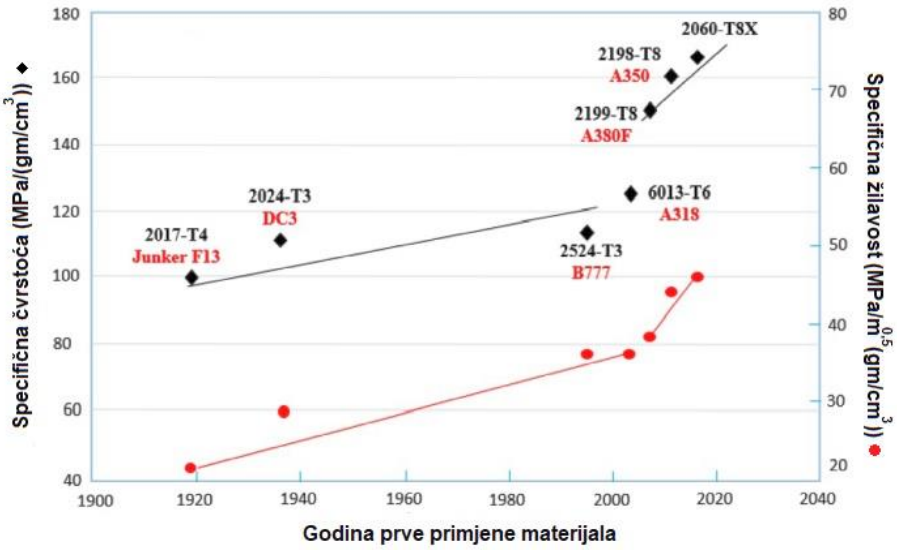
4. Durali – aluminijske legure u primjeni

4.1. Primjena durala

Zrakoplovni i svemirski sektor tradicionalno su afirmirani kao glavni generatori i promicatelji razvoja te primjene suvremenih inženjerskih materijala. S obzirom na to da prema nekim njihovim procjenama udjel materijala u cijeni zrakoplova iznosi približno 60 %, nužno se, osim na tehničko-tehnološki napredak usredotočiti na redukciju ukupnih troškova suvremenih materijala, te tako u konačnici osigurati ekonomski i konstrukcijski optimiziran proizvod koji uspješno udovoljava kompleksnim eksploatacijskim zahtjevima [43]. U tom smislu, sofisticirani materijali koji se koriste u zrakoplovnoj tehnici moraju izdržati velika strukturna i aerodinamička opterećenja, a da su istodobno jeftini i jednostavni za izradu te da osiguravaju stabilan i upravljiv let zrakoplova. Nadalje, ne smiju biti skloni pukotinama, koroziji i oksidaciji u uvjetima koji uključuju velika opterećenja, vibracije, smrzavanje, visoke temperature, udare groma, tuču te izlaganje potencijalno korozivnim tekućinama kao što su goriva, maziva i otapala za skidanje premaza. Osim izvrsnih mehaničkih svojstava i dugotrajne izdržljivosti, bitno je da imaju što manju masu jer ušteda na težini korištenjem lakih materijala izravno utječe na troškove goriva i operativni učinak zrakoplova (brzina, dolet i nosivost) [51]. S obzirom na niz svojstava koje moraju imati predmetni materijali, ne čudi činjenica da je samo njihov mali postotak (< 0,05 %) prikladan za korištenje u sastavnim dijelovima zrakoplovne konstrukcije, helikoptera te svemirskih letjelica. Općenito se smatra da manje od stotinu vrsta metalnih legura, kompozita, polimera i keramike ima kombinaciju svojstava nužnih za primjenu u zrakoplovnoj tehnici [52]. Pored funkcionalnih i eksploatacijskih svojstava za optimalan su izbor materijala jednako važna i njegova, prethodno spomenuta, tehnološka svojstva koja opisuju sposobnost materijala za obradu ili oblikovanje nekim tehnološkim postupkom (livljivost, rezljivost, oblikovljivost deformiranjem, zavarljivost, toplinska obradljivost i sl.) [43]. Ostali zahtjevi za zrakoplovne materijale pojavljuju se kao važna buduća pitanja, a uključuju uporabu obnovljivih materijala i sustava površinske zaštite koji su ekološki prihvatljivi i koji se mogu upotpunosti reciklirati na kraju operativnog vijeka zrakoplova [52]. Na izbor materijala također izravno utječe raspoloživost i nabavljivost, pa se na temelju predhodno navedenih zahtjeva gotovo uvijek nameće kompromisno rješenje kojim se želi postići najpovoljniji ishod u postojećim uvjetima. Primjerice, aluminijske legure iz serije 2xxx imaju lošiju korozijsku postojanost, ali izvrsna mehanička svojstva, pa se pri izboru materijala traži zadovoljavajuće rješenje između više, često i oprečnih zahtjeva [43].

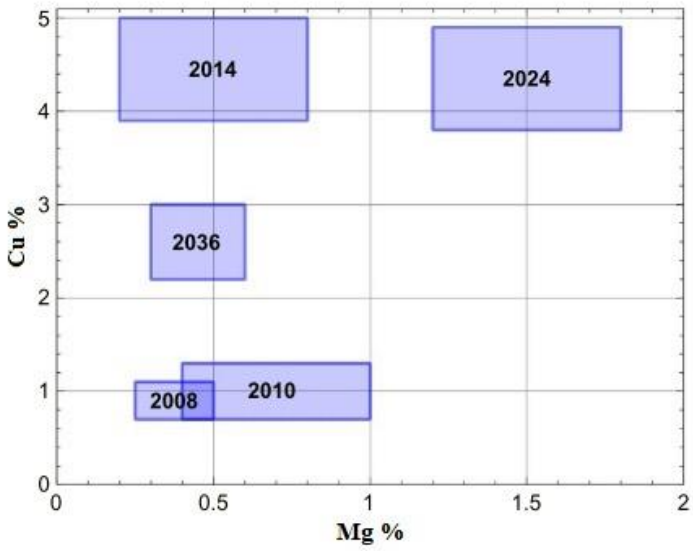
4.2. Durali – gnječene aluminijske legure iz serije 2xxx

Prvi dostupni podatci koji se odnose na Al-Cu aluminijske legure vežu se za 1906. kad je njemački istraživač A. Wilm primijetio da legura gašena u vodi s temperature od oko 500 °C očvrsne stajanjem na temperaturi okoline, a da čvrstoća postignuta tim postupkom postiže maksimum za tjedan dana. Nedugo je zatim eksperimentalna proizvodnja lima započela 1908. u tvornici Durener Mettwerke-A.G., koja je ujedno licencirala patent i nazvala materijal "dural". Drugi licencirani korisnik bio je Vickers u Engleskoj, koji je 1911., odnosno iste godine kad je A. Wilm objavio svoj rad, počeo proizvoditi leguru u ograničenim količinama. Znatna se uporaba durala ili duraluminija dogodila tijekom Prvog svjetskog rata i to za nosivu konstrukciju zračnog broda *Zeppelin*, a 1919. primjenjivala se u izradi prvog zrakoplova izrađenog od metala (Junkers F13). Tijekom Drugog svjetskog rata legura se masovno koristila u izradi konstrukcijskih elemenata borbenih zrakoplova, dok je svoju primjenu u civilnom zrakoplovstvu ostvarila u obliku elemenata konstrukcije koji zahtijevaju dobru specifičnu čvrstoću i dinamičku izdržljivost, kao što su strukturni dijelovi trupa i krila (pregrada, uzdužnice, rebra) te oplata trupa i napadni rubovi krila. Na slikom 8. grafički su prikazani kronološki razvoj i poboljšanja nekih mehaničkih svojstava durala, kao konstrukcijskoga materijala trupa različitih tipova zrakoplova [51], [53], [54].



Slika 8. Kronološki prikaz razvoja svojstava aluminijskih legura iz serije 2xxx i njihove primjene u strukturi trupa različitih zrakoplova [54]

Glavni je legirni element ovih toplinski očvrstljivih legura za gnječenje bakar, dok je najčešći popratni element magnezij, pa općenito te legure imaju oblik zapisa Al-Cu-Mg (slika 9).



Slika 9. Ograničenja masenog udjela legirnih elemenata (Mg i Cu) kod nekih Al - legura iz serije 2xxx [53]

Svojstva durala, pa tako i mehanička svojstva, ovise o vrsti i udjelu legirnih elemenata te tehnološkoj obradi, u vidu mehaničkih i/ili toplinskih postupaka kojima se postiže određeno mikrostrukturno stanje. Osim bakra kao dominantnog legirnog elementa, maseni udio magnezija kao popratnog legirnog elementa ima znatan utjecaj na ubrzavanje očvrsnuća stvaranjem intermetalnih spojeva [37], [43]. U tablici 5, prikazan je kemijski sastav nekih aluminijskih legura iz serije 2xxx.

Tablica 5. Kemijski sastav nekih aluminijskih legura iz serije 2xxx [37], [43]

Vrsta legure	[%]										
	Cu	**Mg**	**Si**	**Fe**	**Mn**	**Cr**	**Zn**	**Ti**	**Li**	**Ag**	**Zr**
2014	3,9 - 5	0,2 – 0,8	0,5 - 2	≤ 0,7	0,4 - 2	-	≤ 0,25	≤ 0,15	-		-
2024	**3,8 – 4,9**	**1,2 – 1,8**	**≤ 0,5**	**≤ 0,5**	**0,3 – 0,9**	**≤ 0,1**	**≤ 0,25**	-	-	-	-
2036	2,2 – 3	0,3 – 0,6	≤ 0,5	≤ 0,5	0,1 – 0,4	≤ 0,1	≤ 0,25	≤ 0,15	-	-	-
2048	2,8- 3,8	1,2 – 1,8	≤ 0,15	0,2	0,2 – 0,6	-	≤ 0,25	≤ 0,1	-	-	-
2049	≤ 4,5	≤ 0,4							≤ 1,3	≤ 0,4	≤ 0,14
2090	2,4 - 3	≤ 0,25	≤ 0,1	0,12	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,15	≤ 2,6	-	≤ 0,15
2091	1,8 – 2,5	1,1 – 1,9	≤ 0,2	0,3	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,25	≤ 0,1	≤ 2,3		
2117	2,2 - 3	0,2 – 0,5	≤ 0,8	≤ 0,7	≤ 0,2	≤ 0,1	≤ 0,25	-	-	-	-
2124	3,8 – 4,9	1,2 – 1,8	≤ 0,2	≤ 0,3	0,3 – 0,9	≤ 0,1	≤ 0,25	≤ 0,15	-	-	-
2219	5,8 – 6,8	≤ 0,02	≤ 0,8	≤ 0,7	0,2 – 0,4	-	≤ 0,1	≤ 0,1			≤ 0,25
2419	5,8 – 6,8	≤ 0,02	≤ 0,15	≤ 0,2	0,2 – 0,4	-	≤ 0,1	≤ 0,1			≤ 0,25

Za postizanje optimalne mehaničke otpornosti duraluminij treba toplinski obraditi rastvornim žarenjem i dozrijevanjem. Očvrsnuće postignuto precipitacijom bolje je od onoga ostvarenog hladnim deformiranjem, pa je precipitacijski mehanizam osnovni postupak za povećanje

čvrstoće i tvrdoće tih legura, ali se mogu kombinirati oba mehanizma ako se legura još i hladno oblikuje prije ili nakon dozrijevanja, čime se dodatno poboljšava granica razvlačenja i vlačna čvrstoća. Ujedno se durali mogu očvrsnuti držanjem na okolišnoj temperaturi (prirodno dozrijevanje), odnosno nekoj povišenoj temperaturi (umjetno dozrijevanje). Ovisno o načinu dozrijevanja nakon gašenja s temperature rastvornog žarenja, postižu se bolja ili lošija mehanička svojstva. Maksimalno očvrsnuće ostvaruje se dozrijevanjem pri povišenoj temperaturi kad vrijednosti čvrstoće dosežu 480 N/mm^2. Zbog povećanog udjela bakra ova serija aluminijskih legura nije otporna na koroziju kao drugi aluminijski materijali, pa se često osim primjene štetnih kromata predmetna površina materijala štiti tankim slojem aluminija visoke čistoće ili slojem neke druge legure otporne na koroziju. Taj se postupak naziva platiranje, a izvodi se tijekom proizvodnje limova i profila. Tablica 6. prikazuje sadržaj najvažnijih mehaničkih svojstava odabranih durala [37], [43].

Tablica 6. Prikaz najvažnijih mehaničkih svojstava odabranih durala [37]**,** [43]

Vrsta legure	Granica razvlačenja $R_{p0,2}$ [N/mm^2]	Vlačna čvrstoća R_m [N/mm^2]	Istezljivost ε [%]
2014-T3	276	434	20
2014-T4	290	427	20
2014-T6	414	483	13
2017-T4	276	427	22
2024-T3	**345**	**483**	**18**
2024-T4	324	469	20
2024-T6	395	475	10
2024-T72	317	414	5
2024-T81	400	462	5
2049-T3	407	529	17
2049-T6	680	720	4
2090-T81	517	550	8
2124-T851	393	455	5

4.2.1. Aluminijska legura 2024-T3

Odabir materijala u tehnici složen je proces u kojem se postavljaju visoki zahtjevi na svojstva materijala kako bi se postigla sigurnost konstrukcije [54]. Najpoznatija je aluminijska legura iz serije 2xxx legura 2024 koja se obično isporučuje u metalurškom stanju T3, što podrazumijeva da je rastvorno žarena, hladno oblikovana i prirodno dozrijevana. Aluminijska legura 2024 u odnosu na ostale legure iz serije 2xxx (tablica 7) ima srednju granicu razvlačanja

i vlačnu čvrstoću, dobru toleranciju na oštećenja, 17 % bolju žilavost i 60 % manju sklonost prema propagaciji pukotina.

Tablica 7. Mehanička i fizikalna svojstva aluminijske legure 2024-T3 [43]

Vrsta legure	Granica razvlačenja $R_{p0,2}$ [N/mm^2]	Vlačna čvrstoća R_m [N/mm^2]	Istezljivost ε [%]	Tvrdoća HB	Smična čvrstoća $R_{m\tau}$ [N/mm^2]	Dinamička izdržljivost σ_d [N/mm^2]
2024-T3	345	483	18	120	285	140
Vrsta legure	**Koeficijent toplinske vodljivosti 20°C λ [W/m K]**	**Električna vodljivost *IACS* [%]**	**Temp. žarenja A [%]**	**Poisson koef. ν**	**Modul smicanja G [N/mm^2]**	**Young modul E [N/mm^2]**
2024-T3	120	30	413	0,33	28000	72400

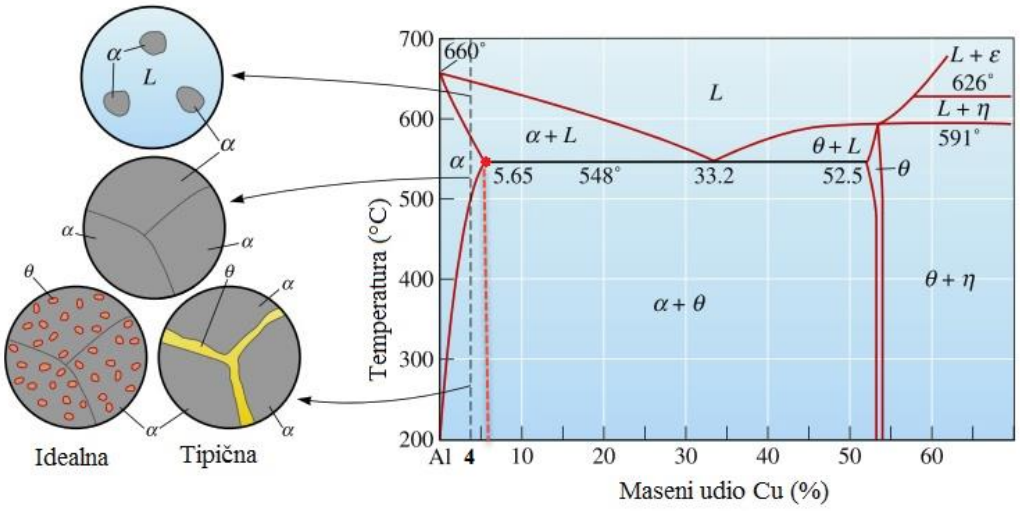
Međutim, zbog niske granice tečenja i relativno niske lomne žilavosti primjena je te legure ograničena u područjima konstrukcije s velikim naprezanjima. Svoju najširu primjenu ostvaruje kao materijal za pojedine strukturne dijelove trupa i krila zrakoplova, koje je nužno dodatno površinski zaštititi kako bi se onemogućili inicijalni korozijski procesi s obzirom na to da ta serija aluminijskih legura zbog masenog udjela bakra, odnosno prisutnosti intermetalnih spojeva nije otporna na koroziju kao drugi aluminijski materijali [43].

4.2.2. Ravnotežni dijagram stanja legure 2024-T3

Dijagrami stanja aluminijskih legura glavnih legirnih elemenata s aluminijevom matricom, imaju polje eutektičkog tipa, polje kristala mješanaca u ograničenom području prema aluminiju i polje prijelaznih faza (intermetalnih spojeva) u području prema višim udjelima legirnih elemenata [40].

Ravnotežni dijagram stanja aluminijske legure s 4 % Cu (slika 10) pokazuje da je taljevina u temperaturnom rasponu od oko 500 °C do 570 °C čvrsta otopina koja se isključivo sastoji od α-kristala mješanaca te da kod 5,65 % Cu dolazi do nepoželjnog generiranja intermetalnog spoja Al_2Cu, odnosno θ faze, na čiju prisutnost treba računati u svim legurama s više od 5,65 % Cu kao dijela eutektičkog skrućivanja preostale taljevine. Lijevane legure eutektičkog sastava (33 % Cu) imaju slabu žitkost i nisu u uporabi. Zbog svega navedenog u svim legurama nastoji se izbjeći primarne kristale Al_2Cu. Tehničke legure zbog širokog intervala skrućivanja sadržavaju oko 4,5 % Cu, što je poprilično niže u odnosu na maksimalnu topljivost bakra u aluminiju pri eutektičkoj temperaturi, koja iznosi 5,65 % Cu. Sniženjem temperature na 300 °C topljivost se smanjuje na samo 0,45 %, a višak bakra precipitira u obliku intermetalnog spoja

Al_2Cu, čime je ostvaren temeljni preduvjet za toplinsko očvrsnuće aluminijskih legura koje je prvi put otkriveno na Al-Cu leguri [40], [55].



Slika 10. Ravnotežni dijagram stanja aluminijske legure Al-Cu (4 %) – prikaz mikrostruktura koje se mogu razviti tijekom hlađenja [55]

4.2.2.1. Precipitacijsko očvrsnuće legure 2024-T3

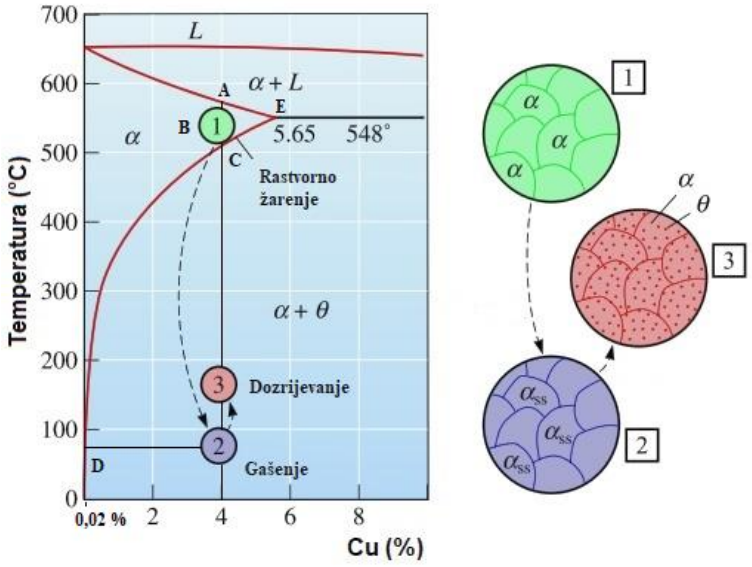
Precipitacijsko očvrsnuće, kao mehanizam koji se ostvaruje postupkom rastvornog žarenja i dozrijevanja, zajedničko je mnogobrojnim legurama. Ipak, važno je napomenuti da se najviše primjenjuje kod toplinski očvrstljivih aluminijskih legura u kojima, zbog temperaturne promjene, *a posteriori* dolazi do promjene topljivosti legirnih elemenata (konstituenata) u osnovnom metalu. Karakteristika je tog mehanizma da nema alotropskih modifikacija kristalne rešetke, kao kod kaljenja čelika, nego je porast čvrstoće i tvrdoće izravno povezan sa stvaranjem koherentnih precipitata unutar kristalne rešetke α-kristala mješanca aluminija. Do izlučivanja precipitata dolazi zbog promjene topljivosti atoma legirnih elemenata u α-mješancu. Kako bi se precipitacijsko očvrsnuće pravilno izvršilo, tj. dobio očvrsnuti materijal, potrebno je ispuniti određene početne uvjete [40], [43]:

- legura mora biti takva kemijskog sastava da sadržava heterogenu strukturu sačinjenu od α-kristala mješanaca aluminija i kristala druge faze
- maseni udio legirnih elemenata mora biti što viši, ali ne smije prekoračiti granicu maksimalne topljivosti u α-mješancu, kako bi se mogla postići potpuna apsorpcija stranih atoma rastvornim žarenjem

- druga faza mora u polaznom stanju biti neki intermetalni spoj (Al_2Cu, Al_2CuMg,) kako bi tijekom promjena koje se zbivaju došlo do ponovnog postupnog izlučivanja intermetalnog spoja, ali u koherentnom obliku.

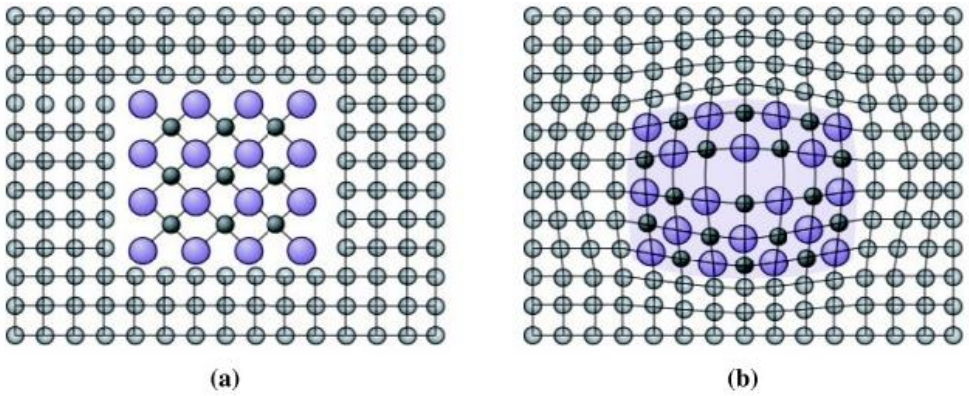
U svrhu je precipitacijskog očvršćivanja aluminijsku leguru potrebno zagrijati do temperature prijelaza u homogeno stanje, zadržati pri toj temperaturi do potpune homogenizacije i naglo hladiti (gasiti) na okolišnu temperaturu, što je prikazano na slici 10 [40].

Osnovni principi precipitacijskog očvrsnuća Al-Cu legure s 4 % Cu razmotrit će se na ravnotežnom dijagramu stanja prikazanom na slici 11.



Slika 11. Prikaz precipitacijskog očvršćivanja Al-Cu legure s 4 % Cu u ravnotežnom dijagramu stanja [55]

Hlađenjem taljevine ispod točke A (≈ 570 °C) taljevina se skrućuje, a nastala čvrsta otopina sastoji se samo od *α*–kristala mješanaca (kristali mješanci aluminija u kojima je otopljeno 4 % Cu). Ako se legura nastavi dalje sporo hladiti do okolne temperature, ravnoteža će biti ostvarena pri svakom djeliću temperaturne promjene, a čestice će intermetalnog spoja Al_2Cu (*θ*) biti generirane kao nekoherentni precipitati, kao što je prikazano na slici 12a [40].



Slika 12. Prikaz a) nekoherentnih i b) koherentnih precipitata (fazne granice) [55]

Trenutak početka precipitacije dogodit će se kod točke C i nastaviti do sobne temperature, gdje samo oko 0,02 % Cu (slika 11, točka D) ostaje otopljeno u aluminiju, pa nastalu mikrostrukturu karakteriziraju slaba mehanička svojstva i krhkost koja je posljedica prisutnosti krupnijih Al_2Cu čestica smještenih po granicama zrna i vidljivih na slici 13 [40].

Slika 13. Prikaz krupnih čestica Al_2Cu po granicama zrna Al-Cu legure s 4 %Cu [55]

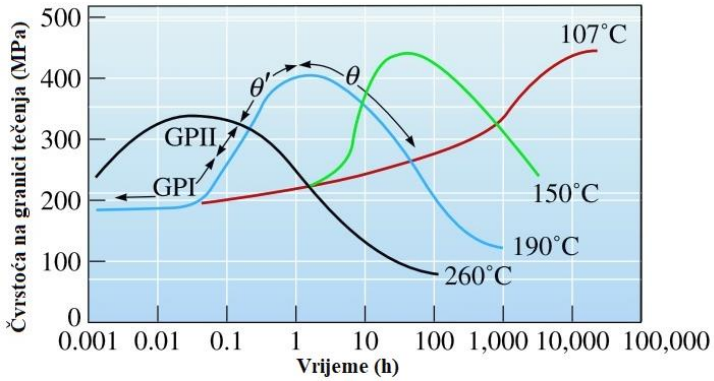
Ako se legura sad ponovno izloži procesu zagrijavanja, čestice će se Al_2Cu postupno apsorbirati u kristalu mješancu aluminija sve do točke C kod koje je mikrostruktura ponovno homogena čvrsta otopina α (u industrijskoj praksi koristi se nešto viša temperatura radi osiguranja potpunog otapanja Al_2Cu, (slika 11, pozicija 1). Gašenjem legure (slika 11, pozicija 2) s te temperature, zadržat će se bakar u otopini i time se dobiti prezasićena otopina bakra u aluminiju na okolnoj temperaturi. U tom je stanju legura nešto čvršća i tvrđa zbog većeg postotka bakra u čvrstoj otopini te ponešto duktilnija jer nema krhkih čestica Al_2Cu po

granicama zrna. Stajanjem na temperaturi okoline legura postupno poprima sve više vrijednosti čvrstoće i tvrdoće uz odgovarajuće smanjenje duktilnosti. Maksimalne vrijednosti dostižu se za oko šest dana, a nakon tog razdoblja ne zapažaju se više mjerljive promjene mehaničkih svojstava [40].

Nakon gašenja legura je zadržala jednofaznu α-mikrostrukturu koja je na temperaturi okoline nestabilna zbog prezasićenosti atomima bakra. Zbog toga postoji težnja izlasku atoma bakra iz čvrste otopine u obliku čestica nekoherentnog precipitata Al_2Cu (θ) (Slika 12a). Zbog sporosti difuzije bakra kroz rešetku aluminija ta se razina precipitacije ne ostvaruje na okolnoj temperaturi. Ipak se odvija određeno gibanje u kojem atomi bakra zaposjedaju položaje unutar rešetke aluminija, tako da se stvaraju klice (nukleusi) međufaze (θ'), prisutne kao koherentni precipitati (slika 12b) koji su neprestano povezani s osnovnom α-rešetkom aluminija i oko kojih, zbog distorzije rešetke, dolazi do pojave naprezanja. To učinkovito ometa gibanje dislokacije zbog čega raste granica razvlačenja legure [40].

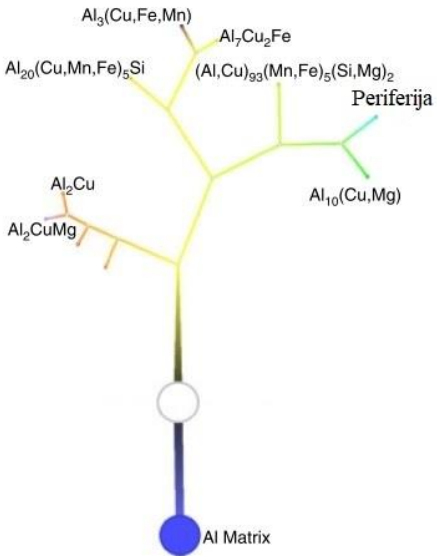
Postupak povišenja čvrstoće i tvrdoće držanjem legure na temperaturi okoline poznat je kao prirodno dozrijevanje. Ono traje od nekoliko dana do nekoliko mjeseci. Budući da je osnova dozrijevanja difuzija koja se ubrzava povišenjem temperature, veći porast čvrstoće i tvrdoće može se ostvariti umjetnim dozrijevanjem. S druge strane, hlađenje legure na nisku temperaturu uzrokuje usporavanje difuzijskih procesa, pa se sprječava dozrijevanje. Kod umjetnog dozrijevanja legura se zagrijava na povišenu temperaturu od 100 °C do 200 °C, tijekom kraćega vremenskoga perioda, u trajanju od pola sata do nekoliko dana. Tijekom umjetnog se dozrijevanja, porastom brzine difuzije, povećava količina međufaznog koherentnog precipitata θ'. Nadalje, dolazi do mjestimičnog prekida veze između osnovne rešetke atoma aluminija i atoma bakra te nastaju međufazni precipitati polukoherentnog oblika. Time rastu unutarnja naprezanja što dovodi do još jačeg kočenja kretanja dislokacija, a vanjski je pokazatelj tih zbivanja prirast granice razvlačenja, čvrstoće i tvrdoće te smanjenje istezljivosti i korozijske postojanosti. Ako se legura zagrije na još veću temperaturu (ubrzanje difuzije), mikrostruktura se brzo počinje vraćati u ravnotežno stanje u kojem koherentna i polukoherentna faza θ' precipitira kao nekoherentni precipitat θ (Al_2Cu), u fazu potpuno izdvojenu od matrice. Time nestaje izvitoperenost kristalne rešetke, dolazi do porasta nekoherentnih precipitata, što za posljedicu ima pad čvrstoće i tvrdoće uz zadržavanje niske istezljivosti [40], [43].

Na slici 14 prikazan je utjecaj temperature i vremena dozrijevanja na vlačnu čvrstoću Al-Cu rastvorno žarene i gašene aluminijske legure.



Slika 14. Ovisnost čvrstoće o temperaturi i vremenu dozrijevanja [55]

Umjetnim dozrijevanjem pri 150 °C postižu se više vrijednosti čvrstoće u duljem vremenskom periodu. Optimalno je leguru obrađivati pri temperaturi 190 °C u vremenu od oko 1 sat, jer se time ostvaruje najveće očvrsnuće. Međutim, ako se vrijeme produlji, dolazi do pada čvrstoće i tvrdoće zbog precipitacije nekoherentnih čestica θ (Al_2Cu). Umjetnim dozrijevanjem pri 260 °C, nešto niža vrijednost čvrstoće dostiže maksimum već nakon vrlo kratkog izlaganja (6 minuta ili 0,1 h), što rezultira vrlo brzim rastom i stvaranjem nekoherentnih precipitata, pa ne dolazi do povišenja čvrstoće. Kad je u pitanju precipitacijsko očvršćivanje aluminijske legure 2024-T3, do očvrsnuća dolazi zbog niza intermetalnih spojeva, od kojih je najvažniji Al_2Cu, iako ostali precipitati, uključci i disperzoidne čestice, prikazani slikom 15, osim pozitivnog utjecaja na čvrstoću imaju izrazito nepovoljan utjecaj na korozijska svojstva predmetne legure [40], [43], [55].

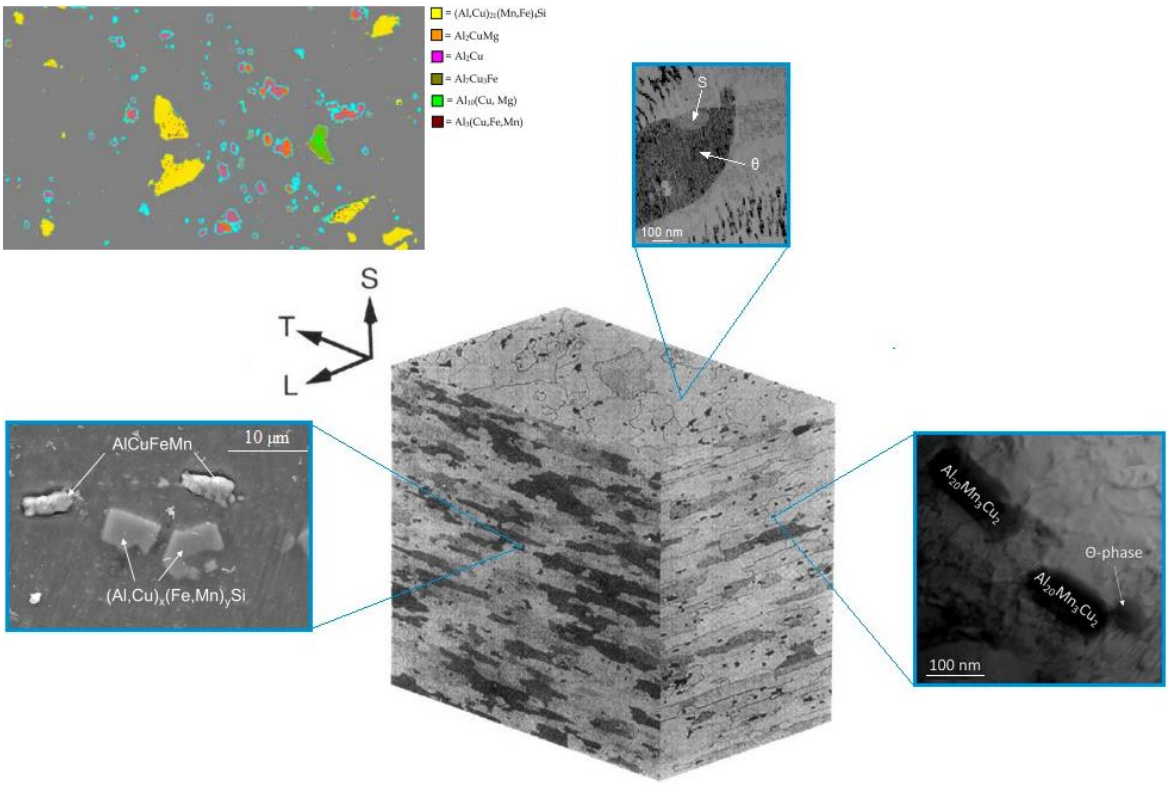


Udio legirnih elemenata u različitim intermetalnim i česticama druge faze izražen u postocima

Raspored faza	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
Al - matrica	96	2	1	0	0	0
$Al_{20}(Cu,Mn,Fe)_5Si$: Al_8Fe_2Si	77	5	0	5	10	4
Periferija	83	12	4	0	0	0
$Al_{10}(Cu,Mg)$	90	7	2	0	0	0
$(Al,Cu)_{93}(Mn,Fe)_5(Si,Mg)_2$	90	3	1	2	3	1
Al_2CuMg (S - faza)	61	20	15	0	0	0
Al_2Cu (ϑ - faza)	70	27	0	0	0	0
Al_7Cu_2Fe	70	18	0	1	6	0
$Al_3(Cu, Fe, Mn)$	73	11	0	4	10	1

Slika 15. Prikaz stabla osnovnog mikrostrukturnog sastava aluminijske legure 2024-T3 s rasporedom i kemijskim sastavom nekih intermetalnih faza i čestica druge faze [56]

Istraživanja su pokazala da je oko 40 % ukupnog broja čestica sekundarne faze anodno u odnosu na okolnu aluminijsku matricu legure 2024-T3, dok preostalih 60 % ima katodno elektrokemijsko ponašanje. Oblik, dimenzije i distribucija određenih čestica druge faze prikazani su na slici 16 [7].



Slika 16. Prikaz ispoliranog, nagriženog i valjanog uzorka aluminijske legure 2024-T3 s poprečnim presjecima u tri smjera te određenim česticama druge faze. L i T smjerovi definiraju ravninu valjanja [11], [53], [56], [57], [58]

Na temelju različitih mehanizama nastajanja, distribucije i utjecaja na svojstva legure različite intermetalne faze i čestice druge faze, općenito se mogu identificirati prema kemijskom sastavu, elektrokemijskim svojstvima, kristalnoj rešetci i obliku te se mogu klasificirati u tri skupine [59], [60]:

- *precipitati;* ti topljivi intermetalni spojevi, kao ravnotežni intermetalni spojevi glavnih legirnih elemenata, rezultat su prirodnog procesa starenja i imaju ključan utjecaj na čvrstoću legure. Inicijalno se gusto formiraju na granicama zrna, a naknadno i po samom zrnu te se uglavnom sastoje od *S*-faze (Al_2CuMg; Mg : Cu = 0,63 - 1) i θ-faze (Al_2Cu; Mg : Cu = 0,1 - 0,26) koje su uglavnom sferičnog oblika (od 1 μm do 2 μm) i tamne boje te α-faze, s ili bez silicija (Al-Cu-Fe-Mn-(Si)), također nepravilnog oblika. Pod uvjetom da pored granica zrna nastanu područja bez precipitata (PBP), uz postojanje čestica druge faze, granično područje zrna aluminijske legure 2024-T3 bit će podložno interkristalnoj koroziji. U većini slučajeva, najveći broj čestica druge faze odnosi se na male i oble precipitate Al_2CuMg (> 0,7 μm) za koje je utvrđeno da po brojčanoj zastupljenosti čestica čine oko 66 % i pokrivaju ≈ 2,7 % ukupne površine aluminijske legure 2024-T3. Prema istraživanjima Gao i suradnika, kristalografska rešetka *S*-faze je ortorombska, a θ-faze plošno centrirana tetragonalna [7], [54], [57], [59], [60], [61], [62], [63]
- *konstitutivne čestice ili uključci;* ti su uključci (Al-Cu-Mg i Al-Cu-Fe-Mn - romboedarska rešetka) prema istraživanju Campestrinija i suradnika zbog zaostalih elemenata poput Fe i Si prisutni u komercijalnim legurama te pokrivaju 12 % ukupne površine aluminijske legure 2024-T3 (> 1 μm). Nastaju kao rezultat eutektičke razgradnje tijekom skrućivanja ingota i ne otapaju se tijekom naknadne obrade lima. Mehanička obrada poput ekstruzije, izvlačenja ili valjanja može rezultirati lomom krhkih čestica (obično onih koje sadržavaju Al, Cu, Mn, Fe čestice) u nizove čestica distribuiranih u smjeru obrade. Takve se čestice nazivaju *stringers* odnosno uzdužne čestice. S obzirom na to da je aluminij iznimno elektronegativan i trovalentan, većina se tih konstitutivnih čestica nalazi u obliku intermetalnih spojeva te iako ne doprinose mehaničkoj čvrstoći, imaju važnu ulogu u koroziji aluminijske legure 2024-T3. Tipične Al-Cu-Mg čestice okruglog su oblika s dimenzijama u rasponu od 1 μm do 5 μm, dok su Al-Cu-Fe-Mn čestice nepravilnog oblika znatno većih dimenzija (oko 10 μm). Tipičan su primjer konstitutivnih čestica koje u odnosu na aluminijsku matricu i čestice *S*-faze imaju pozitivniji korozijski potencijal, a koje su pronađene u aluminijskoj leguri 2024-T3 i poredane po veličini počevši od

najmanje čestice nepravilnog oblika: $Al_2Cu(Mn,Fe)_3$, Al_2Cu_2Fe, Al_7CuFe_2, Al_6MnFe_2 i $(AlCu)_6Mn$ [7], [37], [61], [64], [65], [66], [67]

- *disperzne čestice;* štapičastog su oblika i veličine od 0,01 µm do 0,5 µm te imaju više talište od aluminijske legure. Kao posljedica toga, talože se iz tekuće faze i naknadna toplinska obrada ne utječe na njih. Nadalje, zbog svoje male veličine homogene disperzije u matrici legure i nehomogene disperzije oko konstitutivnih čestica koje sadržavaju bakar te komparativne elektrokemijske inertnosti disperzne čestice nemaju znatan utjecaj na korozijske procese aluminijskih legura visoke čvrstoće kao na čvrstoću ($Al_{20}Mn_3Cu_2$). Tipični su primjeri disperznih čestica pronađenih u 2024-T3 Al_3Ti, Al_6Mn i $Al_{20}Mn_3Cu_2$ (*T*-faza) [11], [53], [57] [60], [68], [69], [70], [71].

5. Korozijska postojanost aluminija i aluminijskih legura

5.1. Korozijska otpornost površinskih slojeva

Korozijska postojanost aluminijskih legura ponajprije se temelji na sklonosti stvaranju opne aluminijeva koherentnog oksida (Al_2O_3), hidratiranih oksida ili oksihidroksida na metalnoj površini, kao što su gibsit ili hidrargilit (γ-$Al(OH)_3$), bajerit (α-$Al(OH)_3$), bemit (γ-AlO(OH)) i dijaspor (α-AlO(OH) ili $HAlO_2$), zbog kontakta legure ponajprije s vodom (vlagom) i kisikom, što snažno koči koroziju iako za nju postoji velik afinitet. Budući da je unosom velike količine električne energije i topline tijekom metalurškog procesa čisti aluminij dobiven iz rude boksita, kao posljedica energetske neravnoteže pojavljuje se pokretačka sila koja metal želi vratiti u izvorno stanje. Osim kemijskog sastava okoliša koji ima važnu ulogu u koroziji aluminija fizikalne varijable, kao što su temperatura, brzina i tlak korozivnih medija te prisutnost električne struje, potencijalno mogu utjecati na korozijsku otpornost legure. Isto tako, sklonost koroziji izravno je povezana s izrazito negativnom vrijednosti standardnog elektrodnog potencijala (- 1,66 V) koja ukazuje na to da je aluminij termodinamički reaktivan metal, odnosno u aktivnom stanju vrlo neplemenit. lpak, korozijski potencijal amfoternog aluminija zbog pasivacije u aeriranim vodenim otopinama koje nisu ni jako kisele, a ni jako lužnate (pH-vrijednost od 4 do 8,6), znatno je pozitivniji i obično iznosi oko - 0,6 V. Nadalje, prisutnost aktivnih aniona kao što su kloridi i kationi plemenitijih metala, poput Cu^{2+} i Fe^{3+}, čak i u približno neutralnim otopinama najčešće izaziva pojavnost lokaliziranih korozijskih fenomena. Ponašanje aluminija u različitom mediju prikazano je tablicom 8 [26], [38], [72], [73].

Tablica 8. Postojanost aluminija u različitom okolišnom mediju [73]

Element	Medij	Postojanost	Nepostojanost
Aluminij	Vrući zrak	✓	-
	Vlažni zrak	✓	-
	Većina organskih kiselina	✓	-
	Koncentrirana dušična kiselina	✓	-
	Živežne namirnice	✓	-
	Otopine amonijeva, natrijeva, kalijeva, kalcijeva, magnezijeva, manganova, kadmijeva, cinkova i aluminijeva sulfata, nitrata, fosfata i acetata	✓	-
	Suhi plinovi (CO_2, SO_2, H_2S, NO_X, i NH_3)	✓	-
	Klorovodična,fluorovodična, mravlja i trikloroctena kiselina	-	✓
	Jake lužine: NaOH, KOH, LiOH, $Ba(OH)_2$,$Ca(OH)_2$ (gašeno vapno)	-	✓
	Lužnata sredstva za pranje i čišćenje	-	✓
	Otopine soli teških metala, npr. Hg, Cu, Ag, Au itd.,	-	✓
	Otopine natrijeva i kalcijeva hipoklorita	-	✓
	Neki vlažni plinovi, npr. $S0_2$, CI_2 i NH_3	-	✓
	Bezvodni klorirani ugljikovodici (npr.CCl_4) i vrući bezvodni alkoholi	-	✓

5.1.1. Pourbaixov dijagram (*E-pH*) za aluminij

U cilju jednostavnog razumijevanja korozijskih procesa vrlo je važan rad znanstvenika Marcela Pourbaixa (1945.) koji u dijagramima ovisnosti ravnotežnog potencijala metala o pH-vrijednosti otopine (*E - pH*) prikazuje osnovne termodinamičke odnose između primarnih i sekundarnih elektrodnih reakcija te sekundarnih kemijskih reakcija pri koroziji metala u vodenom mediju [29].

Reakcija u kojoj oksidirana tvar **A** prelazi u reduciranu tvar **B** u vodi, uz prisutnost H^+ iona i elektrona, može se izraziti jednadžbom $aA + nH^+ + 2e^- \rightleftarrows bB + cH_2O$ [41]:

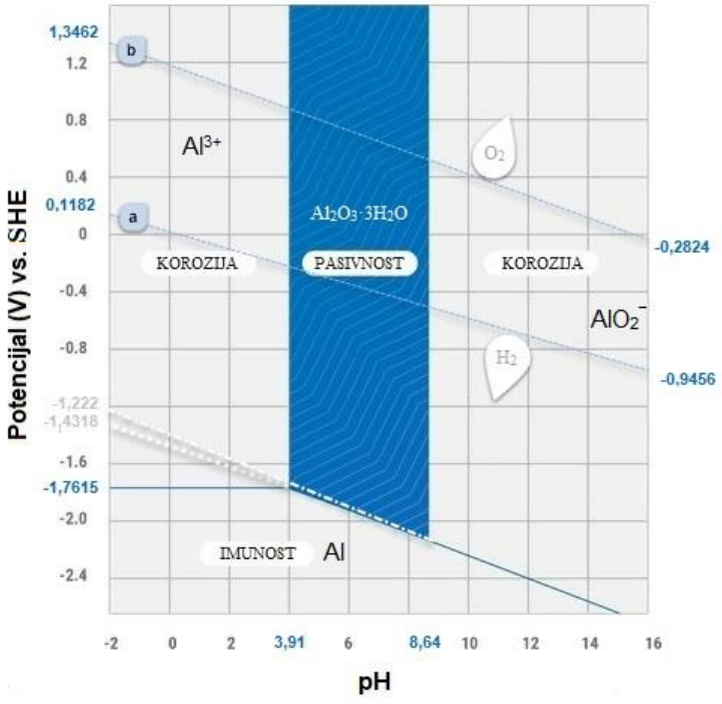
Potencijal ravnotežnog stanja za tu reakciju izračunat je primjenom Nernstove jednadžbe [41]:

$$E = E^0 + \frac{2{,}3030RT}{nF} \log \frac{[A]^a \cdot [H^+]^n}{[B]^b \cdot [H_2O]^d} \tag{12}$$

gdje *E* označava ravnotežni elektrodni potencijal [V], E^0 standardni elektrodni potencijal [V], *R* opću plinsku konstantu [8,314 J/K mol], *T* apsolutnu temperaturu [*K*], *F* Faradayevu konstantu [96500 C/mol], *n* broj elektrona, *A* koncentraciju reaktanata, *B* koncentraciju produkata, H^+ koncentraciju vodika, a H_2O koncentraciju vode [41].

U Pourbaixovim dijagramima načelno postoje tri područja termodinamičke stabilnosti i to područje stabilnosti metala (uz niske potencijale), područje stabilnosti iona metala i područje stabilnosti oksida, hidratiranih oksida i hidroksida metala, tj. njegovih spojeva u čvrstom stanju (netopljivi u vodi). U prvom području ne postoji pokretačka sila za koroziju, pa do nje i ne može doći, tj. metal je tad u imunom stanju. Kad su stabilni ioni metala, metal je u aktivnom stanju, pa postoji pokretačka sila za koroziju uz ionizaciju metala. U području stabilnosti čistih metalnih spojeva također postoji pokretačka sila za korozijom, ali metal korodira samo ako se spomenuti spojevi suspendiraju u vodenoj sredini tvoreći s vodom muljevite smjese. Suprotno tome, ako čvrsti spojevi na metalnoj površini oblikuju filmove ili slojeve koji dobro prianjaju, korozija prestaje, a površina metala prelazi u pasivno stanje. Ipak postoje odgovarajuća ograničenja Pourbaixovih dijagrama, koja se manifestiraju u njihovoj primjeni samo za čiste tvari pri određenoj temperaturi i tlaku, pritom ne govoreći o kinetici odvijanja korozijskog procesa [29].

Općenito se u Pourbaixovu dijagramu za aluminij može nabrojiti sve kemijske i elektrokemijske reakcije koje se mogu dogoditi između metala i vode te za svaku kemijsku vrstu kao funkciju pH-vrijednosti (kemijske reakcije) i potencijala (elektrokemijske reakcije) odrediti područje stabilnosti. Korozijska postojanost aluminija i njegovih legura temelji se na njihovoj sklonosti stvaranju pasivnog filma u kontaktu s vlažnom atmosferom, slatkom vodom i mnogim aeriranim elektrolitima kojima je pH-vrijednost između 3,9 i 8,6. Dakle, aluminij može korodirati u kiselinama i lužinama, pa pripada skupini tzv. amfoternih metala. Područje stabilnosti iona aluminija u Pourbaixovu dijagramu podrazumijeva aktivno stanje metala (korozija) zbog postojanja pokretačke sile za koroziju i ionskih oblika (Al^{3+}, AlO_2^-), pasivno stanje zbog postojanja područja stabilnosti oksida (Al_2O_3) te imuno stanje zbog postojanja područja stabilnosti metala (Al), što je prikazano slikom 17 [73], [74].



Slika 17. Pourbaix-ov dijagram za aluminij - ispod linije "a" moguća je redukcija H_2, iznad linije "b" moguća je redukcija O_2, a između spomenutih linija nalazi se područje termodinamičke stabilnosti H_2O [75]

Aktivno stanje metala (korozija) predstavlja područje topljivih korozijskih produkata, odnosno stabilnosti iona aluminija. Otapanje je aluminija kao Al^{3+} iona (jednadžba 13) reakcija koja uključuje samo elektrodni potencijal *E*, ali ne i pH-vrijednost. Prema Pourbaixu koncentracija od 10^{-6} M (što za aluminij iznosi 0,027 mg/l) donja je granica iznad koje se može pretpostaviti da dolazi do korozije [41], [74].

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \tag{13}$$

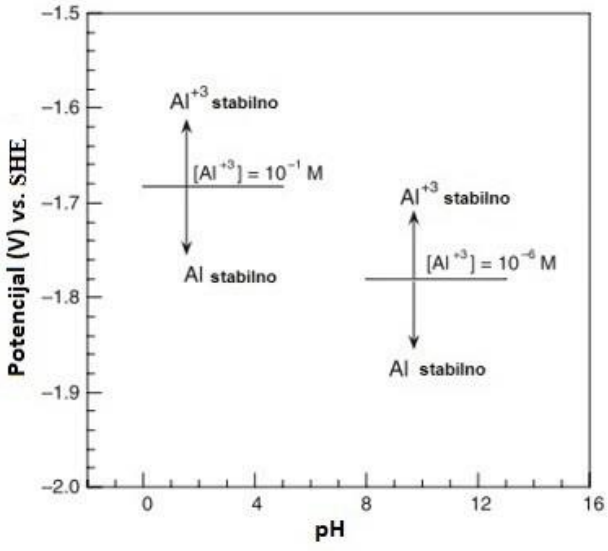
Potencijal ravnotežnog stanja aluminija za reakciju (13) izračunat je uz primjenu Nernstove jednadžbe:

$$E = E^{0} - \frac{2{,}303RT}{nF} \log \frac{1}{[Al^{3+}]} \tag{14}$$

gdje je E^0 = -1,633 [V] vs. SHE., R = 8,314 [J/K mol], T = 298,15 [K], F = 96500 [C/mol], a n = 3, pa se u konačnici jednadžbu (14) može napisati u obliku:

$$E = -1{,}663 + 0{,}0197 \log[Al^{3+}] \tag{15}$$

Brojčana vrijednost potencijala elektrode E pri otapanju Al u ione Al^{3+} ovisi o koncentraciji otopljenih iona, pa potencijal elektrode, za reakciju prema jednadžbi (13), postaje pozitivniji s povećanjem koncentracije Al^{3+}. Kod potencijala koji se nalaze iznad odgovarajuće ravne linije (slika 18), oksidirani oblik aluminija (Al^{3+}) pri određenoj koncentraciji ($\geq 1* 10^{-6}$ M i $\geq 1* 10^{-1}$ M) je stabilan, a za potencijale ispod predmetne linije oksidirani oblik ne postoji, postoje samo stabilni reducirani oblici (Al - atomi) [74].



Slika 18. Parcijalni Pourbaix-ov dijagram za aluminij pri 25 °C [74]

Jednadžba (16) prikazuje kemijsku reakciju u kojoj nije uključen prijenos elektrona, pa ona ovisi o pH-vrijednosti, a ne i o potencijalu elektrode. Kako bi se dobila pH-vrijednost, potrebno je pronaći jednadžbu u kojoj ovisi o koncentraciji Al^{3+} iona.

$$2Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ \tag{16}$$

Korištenjem jednadžbi (17 – 20) dobije se jednadžba (21) iz koje je vidljivo da reakcija otopljenih iona Al^{3+} (koncentracija $1* 10^{-6}$ M) s vodom, prema jednadžbi (16), izaziva dobivanje vrijednosti koncentracije vodikovih iona od pH = 3,91. Vrijednost pH (slika 17) predstavlja vertikalnu liniju koja odvaja područje stabilnosti Al^{3+} iona (lijevo) od područja stabilnosti aluminijeva oksida Al_2O_3 (s) (desno) [74].

$$\Delta G^0 = 2{,}303RT\log K \tag{17}$$

ΔG^0 – promjena standardne slobodne energije za jednadžbu (17) iznosi 15,540 cal/mol

K – konstanta ravnoteže

R – opća plinska konstanta koja iznosi 1,98 cal/mol K

Daljnjim uvrštavanjem vrijednosti dobiju se jednadžbe [74]:

$$15540\,\frac{cal}{mol} = -2{,}303\left(1{,}98\,\frac{cal}{molK}\right)298(K)\log(K) \tag{18}$$

$$\log(K) = -11{,}436 \tag{19}$$

pH-vrijednost pri kojoj dolazi do uspostave ravnotežnog stanja izračunava se iz konstante ravnoteže reakcije [74]:

$$K = \frac{[H^+]^6}{[Al^{3+}]^2} = 10^{-11{,}436} \tag{20}$$

$$\log(K) = 6 \times \log[H^+] - 2 \times \log[Al^{3+}] \tag{21}$$

$$pH = -\frac{\log(K)}{6} - \frac{\log(Al^{3+})}{3} \tag{22}$$

$$pH = \frac{11,436}{6} + \frac{6}{3} = 3,906 \quad (23)$$

Jednadžba (24) prikazuje kemijsku reakciju u kojoj dolazi do nastanka aluminijeva (III) oksida. Budući da je u reakciji uključen prijenos elektrona, ista ovisi o pH-vrijednosti te o potencijalu elektrode. Potencijal ravnotežnog stanja, zbog sudjelovanja H^+ u reakciji, ovisi o pH-vrijednosti i računa se primjenom Nernst-ove jednadžbe (25), iz koje se dobije konačna jednadžba (26) [74].

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (24)$$

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{1}{[H^+]^6} \quad (25)$$

gdje je E^0 = - 1,550 V vs. SHE., a n = 6.

$$E = -1,550 - 0,0591pH \quad (26)$$

$$E = -1,550 - 0,0591(-2) = 1,4318 \quad (27)$$

Koristeći jednadžbu (27) i različite pH-vrijednosti moguće je nacrtati dijagonalnu liniju u Pourbaixovu dijagramu te tako odvojiti područje stabilnosti aluminijeva oksida Al_2O_3 (s) od područja stabilnosti metala (slika 17).

Jednadžba (28) pripada skupini mogućih kemijskih reakcija između aluminija i vode, u kojoj nema prijenosa elektrona, pa ista ovisi o pH-vrijednosti, a ne i o potencijalu elektrode, tj. reakcija je kemijska, a ne elektrokemijska.

$$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2AlO_2^- + 2H^+ \quad (28)$$

ΔG^0 – promjena standardne slobodne energije za jednadžbu (28) iznosi 39,787 cal/mol

K – konstanta ravnoteže

R – opća plinska konstanta koja iznosi 1,98 cal/mol K

Daljnjim uvrštavanjem vrijednosti dobiju se jednadžbe:

$$39787\,\frac{cal}{mol} = -2{,}303\left(1{,}98\,\frac{cal}{molK}\right)298(K)\log(K) \tag{29}$$

$$\log(K) = -29{,}28 \tag{30}$$

pH-vrijednost pri kojoj dolazi do uspostave ravnotežnog stanja izračunava se iz konstante ravnoteže reakcije:

$$K = \frac{[H^+]^2}{[AlO_2^-]^2} = 10^{-29{,}28} \tag{31}$$

$$\log(K) = 2 \times \log[H^+] + 2 \times \log[AlO^{2-}] \tag{32}$$

$$pH = -\frac{\log(K)}{2} + \log\left(AlO_2^-\right) \tag{33}$$

$$pH = -\frac{-29,28}{2} + 6 = 8,64 \tag{34}$$

Vrijednost pH (slika 17) predstavlja vertikalnu liniju koja odvaja područje stabilnosti (AlO_2^-) iona (desno) od područja stabilnosti aluminijeva oksida Al_2O_3 (s) (lijevo) [74].

Posljednja je elektrokemijska reakcija u Pourbaixovu dijagramu između aluminija i vode prikazana jednadžbom (35). Budući da je u reakciji uključen prijenos elektrona, ista ovisi o pH-vrijednosti te o potencijalu elektrode. Potencijal ravnotežnog stanja zbog sudjelovanja H^+ u reakciji ovisi o pH-vrijednosti i računa se primjenom Nernstove jednadžbe. S pomoću rješenja Nernstove jednadžbe, prikazane jednadžbom (37), moguće je nacrtati dijagonalnu liniju u Pourbaixovu dijagramu, koja odvaja područje stabilnosti otopljenih iona (AlO_2^-), u koncentraciji ($1* 10^{-6}$ M), od područja stabilnosti metala (slika 17) [41], [74].

$$Al + 2H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4H^+ + 3e^- \tag{35}$$

gdje je E^0 = - 1,262 V vs. SHE

$$E = -1{,}262 + \frac{0{,}059}{3}\log[AlO_2^-] - \frac{4}{3}0{,}059pH \quad (36)$$

$$E = -1{,}380 - 0{,}0788pH \quad (37)$$

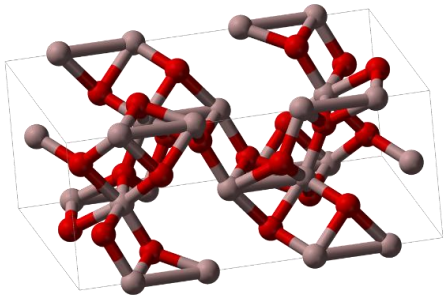
5.1.2. Pasivnost aluminijskih legura

Okside na metalima obično smatramo podvrstom električnih vodiča, odnosno poluvodičima čija se vodljivost nalazi između izolatora i metalnih vodiča. Takvi metalni oksidi poluvodičkog karaktera imaju višak ili manjak atoma metala s obzirom na stehiometrijski sastav, što se pripisuje defektima kristalne rešetke. Postoje dvije vrste poluvodičkih oksida: *p*-poluvodički oksidi ili *p*-poluvodiči (engl. *p = positive carriers*) i *n*-poluvodički oksidi ili *n*-poluvodiči (engl. *n = negative carriers*). Oksidi metala koji u intersticijskim prostorima kristalne rešetke sadržavaju višak atoma metala, npr. ZnO, CdO i Al_2O_3, te kod kojih se nalaze kationi metala uz odgovarajući broj slobodnih elektrona nazivaju se *n*-poluvodičima. Ta vrsta oksida u međuprostornim lokalitetima oksidne rešetke ima višak metalnih iona koji tijekom reakcije oksidacije s elektronima migriraju prema vanjskoj površini oksida, tj. tvar se prenosi kretanjem kationa (npr. Zn^{2+} u ZnO) kroz intersticijski prostor, odnosno kretanjem aniona (npr. O^{2-} u Fe_2O_3) preko anionskih šupljina, uz istodobno gibanje elektrona prema površini sloja [26].

Pasivnost se definira kao smanjenje kemijske ili elektrokemijske aktivnosti metala zbog reakcije metala s okolinom tako da na predmetnoj površini nastaju zaštitni filmovi oksida [74]. Vrijednosti debljina takvih filmova mogu se poprilično razlikovati, a samim time utjecati na vidljivost pasivnog sloja. U tom kontekstu oksidne filmove čija vrijednost debljine iznosi manje od 40 nm karakterizira nemogućnost opažanja ljudskim okom, vrijednost debljine u rasponu od 40 nm do 500 nm može se vidjeti zbog poluprozirnosti boja interferencije, dok su deblji slojevi neprozirni, pa imaju vlastitu boju ili su prividno bijeli. Ako je sloj korozijskih produkata kompaktan, usporava daljnju koroziju tvoreći difuzijsku barijeru koja odvaja metal od korozijskog medija te snižava brzinu reakcije (teorija oksidnog filma) [76]. Taj sloj, naime, sprječava izravnu koliziju molekula reaktanata iz okoline s atomima na površini metala. Molekule tih reaktanata ili atoma metala, da bi proces mogao dalje teći, moraju tad prolaziti kroz sve deblji sloj produkata korozije. Time se, u odnosu prema početnom stanju kad je površina metala bila u neposrednom dodiru s agresivnom okolinom, prijenos reaktanata do mjesta reakcije stalno usporava, što u konačnici uvjetuje usporeni tijek procesa korozije [26], [77]. Po drugom tumačenju, smatra se da su pasivni metali prekriveni kemisorpcijskim filmom,

npr. O_2 ili filmom pasivizirajućih iona. Takav sloj istiskuje molekule vode i snižava omjer anodnog otapanja, uključujući hidrataciju metalnih iona. Drugim riječima, adsorbirani film snižava gustoću struje (adsorpcijska teorija pasivnosti) [76].

Aluminij je termodinamički nestabilan u dodiru s kisikom, tj. kad je izložen zraku, spontano reagira stvarajući nekoliko nanometara (od 2 nm do 10 nm) debeo amorfni oksid Al_2O_3 koji sadržava velik broj ($10^4/cm^2$) mikrometarskih defekata [74], [78], [79]. Trodimenzionalni prikaz aluminijeva oksida prikazan je slikom 19.



Slika 19. 3D prikaz kristalne rešetke trovalentnog aluminijeva oksida Al_2O_3 [80]

Aluminijev oksid primjer je amfoternog oksida u kojem između atoma aluminija i atoma kisika dolazi do kovalentnog vezivanja s djelomično ionskim karakterom te zbog svojih poluvodičkih svojstava omogućuje protok ionske i elektronske struje te odvijanje korozijskog procesa. Ako taj pasivan film dođe u kontakt s vlažnim zrakom (4,5 < pH < 6,5), zbog hidrolize će doći do naknadnog prekrivanja površine aluminijevim oksihidroksidom (γ-AlO(OH)), što rezultira dvoslojnom strukturom koja se sastoji od nehidratiziranog amorfnog oksidnog filma na metalnoj strani filma i hidratiziranog oksidnog filma na strani okoliša [74], [79], [81].

Reakcije koje se pojavljuju unutar pasivnog filma u dodiru s vlagom ili vodom prikazane su jednadžbama kako slijedi:

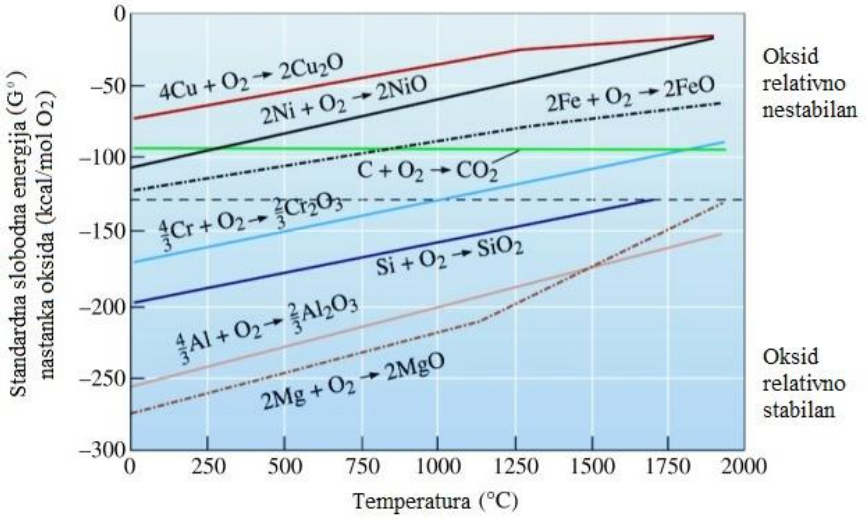
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow AlO(OH) + H_2O \tag{38}$$

$$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2AlO(OH) \tag{39}$$

$$AlO(OH) + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \tag{40}$$

Sastav je vanjskog sloja mješavina Al_2O_3 i hidratiziranog sloja, uglavnom u obliku amorfnog $Al(OH)_3$ ili α-$Al(OH)_3$. Kemijski je sastav spomenutog (AlO(OH) – $Al(OH)_3$) vanjskog sloja koloidan i porozan s lošom korozijskom otpornošću i kohezivnim svojstvima, dok je unutarnji sloj većinom sačinjen od Al_2O_3 i male količine aluminijeva oksihidroksida, uglavnom u obliku AlO(OH) [82]. Takvu unutarnju prevlaku (Al_2O_3-AlO(OH)) karakterizira kontinuiranost i otpornost na atmosfersku koroziju i određene elektrolite (3,91 < pH < 8,64) pa je izvrsna podloga za apliciranje boja i lakova [82]. Osim oksidnih filmova, zbog bliske veze između oksida i hidroksida u različitim stupnjevima hidratacije, mogu nastati i sljedeći oblici: γ-$Al(OH)_3$, α-$Al(OH)_3$, γ-AlO(OH), α-AlO(OH) ili $HAlO_2$ [79], [83].

Budući da reakcija nastanka oksida može promijeniti sastav, svojstva ili integritet materijala, karakteriziraju je tri relevantna aspekta: lakoća kojom se metal oksidira, priroda oksidnog filma i brzina kojom dolazi do oksidacije. Prvi se aspekt reakcije definira standardnom slobodnom energijom nastanka oksida u funkciji vremena (Ellinghamov dijagram) i iz nje je vidljivo da za oksidaciju aluminija, u usporedbi s oksidacijom nikla ili bakra, postoji velika pokretačka sila (slika 20). Također velike negativne vrijednosti slobodne energije iz Ellinghamova dijagrama ukazuju na izrazitu stabilnost oksidnog filma kao i njegov utjecaj na površinska svojstva metala poput adhezije, trenja i habanja [29], [41], [55], [84].

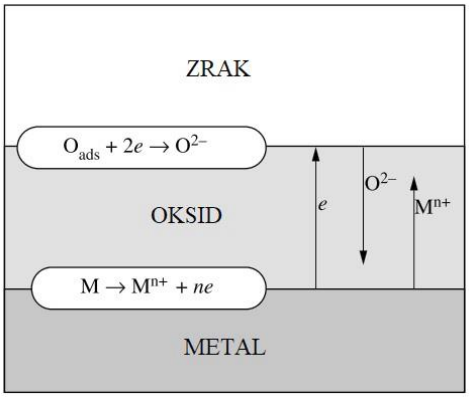


Slika 20. Ellinghamov dijagram – standardna slobodna energija nastanka oksida kao funkcija temperature [55]

Priroda oksidnog filma ima znatan utjecaj na njegova zaštitna svojstva i stabilnost. Da bi oksidni sloj imao dobra zaštitna svojstva, moraju se ispuniti sljedeći nužni uvjeti i zahtjevi [85]:

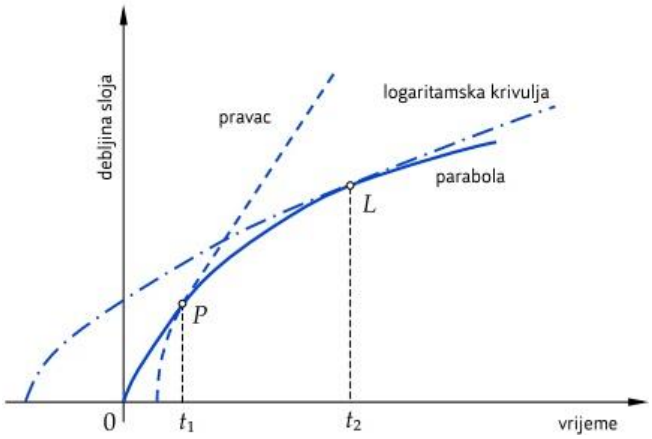
- visoka termodinamička stabilnost (vrlo negativna Gibbs-ova slobodna energija formiranja
- nizak tlak pare tako da se oksid formira kao kruta tvar i ne isparava u atmosferu
- nizak koeficijent difuzije reaktanata (kationi metala i korodirani anioni)
- visoka temperatura tališta
- dobra fizikalno-kemijska postojanost pod određenim uvjetima (netopljiv u agresivnoj sredini, ne tali, niti ne sublimira, ne razgrađuje, niti kemijski reagira s okolinom)
- volumen jednak ili veći od volumena metalne površine koju prekriva; $1 < P\text{-}B > 2{,}5$ (Pilling-Bedworth) omjer
- dobra mehanička svojstva; tvrdoća čvrstoća, elastičnost, otpornost na habanje
- dobra prionjivost
- isti ili sličan koeficijent toplinske ekspanzije metala i oksidnog filma, kako ne bi došlo do pucanja i ljuštenja filma zbog diferencijalnih naprezanja tijekom toplinske ekspanzije
- visokotemperaturna plastičnost.

Tijekom oksidacije, brzina rasta oksida snažno opada s povećanjem debljine oksidnog filma te praktički postaje jednaka nuli nakon što debljina oksidnog filma dosegne nekoliko nanometara. Kako bi se pobliže objasnio rast kompaktnog poluvodičkog aluminijeva oksidnog filma *n*-tipa (u intersticijskim prostorima kristalne rešetke nalaze se kationi metala uz odgovarajući broj slobodnih elektrona, imaju više elektrona nego šupljina), na slici su 21 prikazane reakcije koje se događaju na različitim granicama faza. Na granici između metala i oksida atomi metala oksidiraju u katione i time oslobađaju *n* elektrona, koje na granici između oksida i zraka kisik prihvaća ($2e^-$) te se reducira u anionski oblik O^{2-}. Da bi nastao oksidni film, predmetni se metalni kationi M^{n+} moraju kretati prema vanjskoj površini oksidnog filma za razliku od aniona O^{2-}, koje karakterizira kretanje prema unutrašnjosti, odnosno metalu. Najsporija reakcija od tih dviju reakcija definira brzinu rasta oksidnog filma [84], [86], [87].



Slika 21. Parcijalne reakcije prilikom rasta oksidnog filma [84]

Empirijski je utvrđeno da se intenzitet rasta oksidnog filma najčešće zbiva po logaritamskoj krivulji, a rjeđe linearno ili po paraboličnoj krivulji, što je prikazano na slici 22 [29], [38], [55], [84].



Slika 22. Rast oksidnog filma u funkciji vremena [29]

Brzina oksidacije ovisi o pristupu kisika metalnim atomima. Linearna oksidacija nastaje kad je oksid porozan, tj. kad nema zaštitna svojstva (2 < PB ili PB < 1), kao što je to slučaj kod natrija, kalija, tantala i magnezija, a kisik ima kontinuirani pristup metalnoj površini prema sljedećoj jednadžbi [34], [55]:

$$y = Kt \tag{41}$$

gdje ordinata *y* prikazuje debljinu oksidnog filma, apscisa *t* vrijeme, a *K* konstantu koja ovisi o metalu i temperaturi. Mehanizam se rasta oksidnog filma u korelaciji s vremenom, prema krivulji drugog reda (parabola), događa prema jednadžbi (42) ovisno o difuziji iona ili elektrona kroz sloj neporoznog oksida, kao što je to slučaj kod željeza, bakra, kobalta i nikla, te ima zaštitna svojstva [34], [55]:

$$y = \sqrt{Kt} \tag{42}$$

Treći i konačni mehanizam brzine rasta tankog oksidnog filma koji ima zaštitna svojstva, odvija se prema krivulji logaritamske funkcije, odnosno sljedećoj jednadžbi, pri čemu *K* i *c* predstavljaju konstante za određeni sastav, temperaturu i okoliš.

$$y = K\ln(ct + 1) \tag{43}$$

Oksidni film (< 100 nm) koji je nastao prema ovoj funkciji prekriva metalnu površinu aluminija te ima izrazito dobra zaštitna svojstva [55]. Bez obzira na to teče li korozijski proces linearno, parabolički ili logaritamski, brzina kemijske reakcije korozije raste s temperaturom prema Arrheniusovoj jednadžbi, [30], [34], [76]:

$$k = A\mathrm{e}^{(-\frac{E_a}{RT})} \tag{44}$$

gdje je *k* konstanta brzine kemijske reakcije, *A* kolizijski faktor, E_a energija aktivacije, *T* temperatura, *R* plinska konstanta. Jednadžba se zove prema njezinu autoru Svantu Arrheniusu [30], [34], [76].

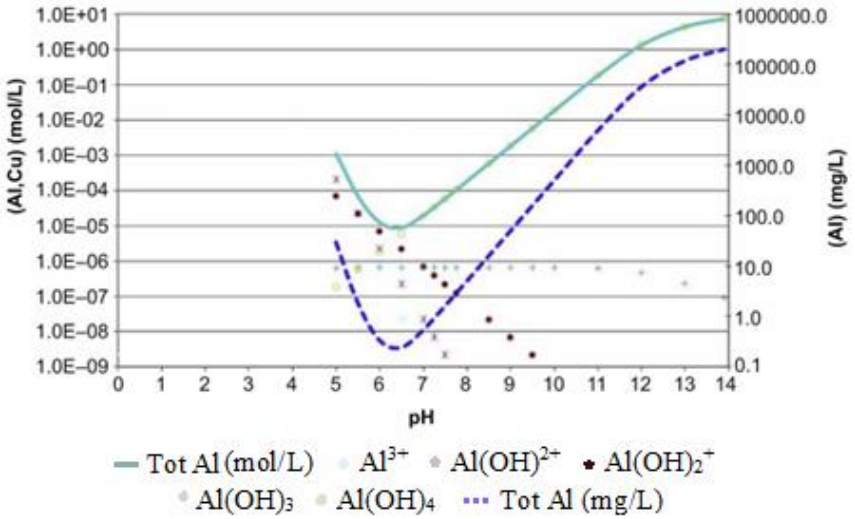
5.1.3. Korozijska otpornost aluminija u vodenom mediju

Kad se govori o korozijskoj otpornosti aluminijske legure u doticaju s vodom, treba naglasiti da ona ponajprije varira ovisno o fizikalnim svojstvima i kemijskom sastavu vode te o mnogo drugih parametara kao što su [38], [74]:

- pH-vrijednost medija
- koncentracija klorida
- temperatura
- koncentracija otopljenog kisika
- brzina toka vode
- udio različitih otopljenih metala
- udio legirnih elemenata
- mikrostruktura.

5.1.3.1. Utjecaj pH-vrijednosti vodenog medija na koroziju aluminija

Korozijska otpornost aluminija izravno je povezana sa stabilnošću prirodnog oksidnog filma, čija postojanost izravno ovisi o pH-vrijednosti i čistoći medija u kojemu se nalazi. Kako većina prirodnih, neobrađenih i nezagađenih površinskih voda ima pH-vrijednost između 6,5 i 7,5 (neutralne otopine), topljivost je oksida u takvoj okolini minimalna i praktički konstantna, pa pH-vrijednost ne predstavlja bitan faktor korozivnosti [41], [74], [88]. Otapanje aluminija s disociranim oblicima u funkciji pH-vrijednosti prikazano je na slici 23.

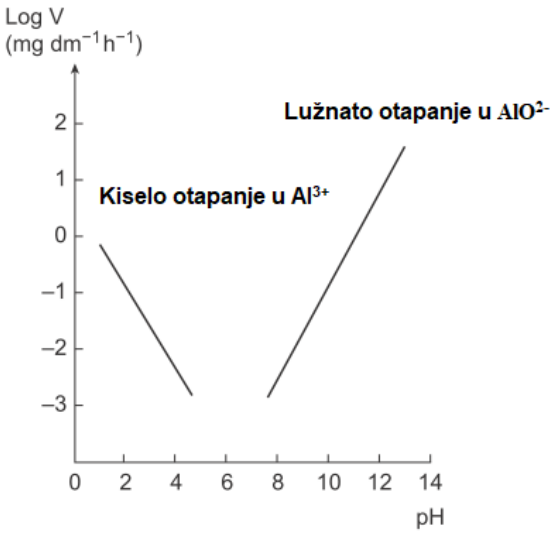


Slika 23. Otapanje Al s disociranim oblicima (Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ $Al(OH)_3$ i $Al(OH)^{2-}$) u funkciji pH-vrijednosti [89]

Za razliku od neutralne vode (vodovodni sustav) u kiselom i alkalnom mediju, koji sadržava natrijev i kalijev hidroksid, brzina je otapanja aluminijeva oksida veća, što odražava amfoterna svojstva aluminijeva oksida te ukazuje na nepoželjne eksploatacijske uvjete aluminijske legure kad je pH-vrijednost u pitanju [81]. Amfoterni metali (Al, Pb, Sn, Zn i nekad Cu i njegove legure) neotporni su na jake kiseline i jako lužnate elektrolite, a postojani u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima. Aluminij kao jedan od predstavnika amfoterne skupine može se pasivizirati hidroksidnim ili oksidnim filmovima, odnosno slojevima, samo u srednjem području pH-vrijednosti, jer su nastali hidroksidi, odnosno oksidi topljivi i u jako kiselim i u jako lužnatim sredinama. Korozijom takvih metala pri visokim pH-vrijednostima ne nastaju slobodni kationi nego kompleksni anioni s hidroksidnim ionima kao ligandima. Tako primjerice teče anodno otapanje aluminija u lužnatoj sredini, prikazano jednadžbom [90]:

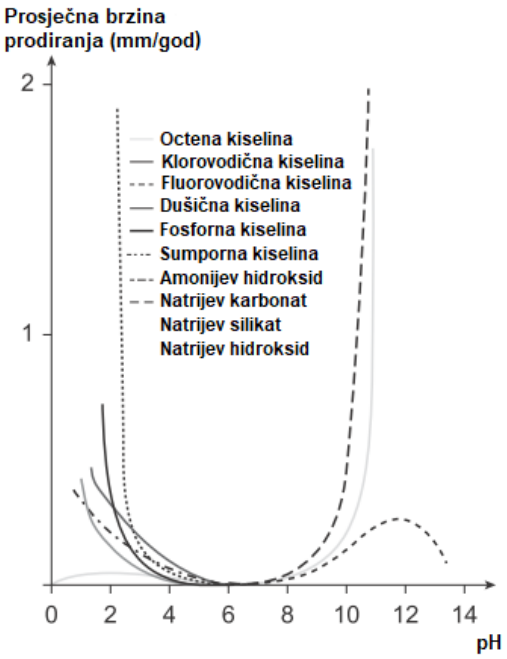
$$Al + 4OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + 3e^- \quad (45)$$

Korozija amfoternih metala odvija se najsporije uz pH-vrijednosti koje odgovaraju minimalnoj topljivosti njihovih hidroksida ili oksida (za Al pH ≈ 7) Krivulja koja prikazuje topljivost aluminijeva hidroksida kao funkciju pH-vrijednosti prikazana je na slici 24 [26],[41].



Slika 24. Brzina otapanja aluminijeva hidroksida u vodenom mediju kao funkcija pH-vrijednosti [38]

Da bi se predvidjela korozijska otpornost metala ili legure u vodenoj otopini, nije dovoljno poznavati pH-vrijednost, nego se trebaju uzeti u obzir priroda kiseline (a time i aniona povezana s protonom H^+) i baze (a time i kationa povezanih s OH^-). Pa primjerice, kiseline poput klorovodične i fluorovodične korozivno djeluju na aluminij (brzina korozije raste s koncentracijom), dok koncentrirana dušična kiselina zbog svojeg oksidacijskog djelovanja uopće ne reagira s aluminijskom površinom, čak malo i doprinosi jačanju prirodnog oksidnog sloja. Isto agresivno djelovanje vrijedi i za lužnate medije: natrijev hidroksid, kalcijev hidroksid i kalijev hidroksid, koji čak i u malim koncentracijama korozijski djeluju na aluminij, dok organske kiseline, npr. mravlja i oksalna, djeluju umjereno. Dovoljnu korozijsku otpornost aluminij pokazuje također u hladnoj sulfatnoj kiselini i oksidativnim kiselinama (npr. nitratna i kromatna kiselina) te u mnogim organskim kiselinama kakve su, primjerice, octena kiselina i neke kiseline u živežnim namirnicama, kako je prikazano na slici 25 [38], [88].



Slika 25. Utjecaj vrijednosti pH na topljivost oksidnog filma izražena kao suma aktivnosti Al^{3+} i AlO_2^- u predmetnim otopinama [35]

U organskim medijima, otpornost aluminija i njegovih legura ovisi o stabilnosti prirodnog oksidnog filma. Ako se taj film ošteti ili uništi, npr. u dodiru s određenim organskim kiselinama, osnovni aluminij korodira, što u određenim slučajevima može rezultirati iznimno brzim i burnim reakcijama.

5.1.3.2. Utjecaj klorida na koroziju aluminija

Nakon pH-vrijednosti najveći utjecaj na koroziju aluminija i njegovih legura ima koncentracija halogenih elemenata i sulfata sadržanih u vodi. Kloridi (Cl^-), kao najopasniji predstavnici halogenih iona zbog svoje izrazito male veličine (slične atomu kisika) i iznimne pokretljivosti u odnosu na druge anione, imaju veliku moć prodiranja u prirodni oksidni film aluminija i aluminijskih legura. Uzrok pojavnosti korozijskih procesa pri kontaktu aluminijske površine s kloridnim anionima temelji se na potencijalnoj mogućnosti zamjene atoma klorida s atomom kisika u kristalnoj rešetci aluminijeva oksida. Tako je smanjen korozijski otpor prevlake te olakšana difuzija atoma aluminija u vodu, pa dolazi do nastanka lokaliziranog oblika korozije u obliku jamica. Senzibilnost aluminijske površine prema koroziji, a posebno prema gustoći i brzini propagacije jamica, ubrzano raste s porastom koncentracije klorida u vodi. Kloridi otopljeni u vodi povećavaju vodljivost vode i tako utječu na brzinu otapanja aluminija. Zbog precipitacije aluminijskih kationa, izazvane pozitivno nabijenim kationima vodika (H^+), vodena otopina postaje kisela. Pozitivni kationi zbog suprotnog polariteta privlače negativne

hidroksilne (OH^-) i kloridne (Cl^-) anione. Za razliku od hidroksilne skupine kloridni su anioni kako je već spomenuto, manji i pokretljiviji, pa mogu brže difundirati. Kao posljedica difuzije kloridnih aniona, na anodnim mjestima dolazi do njihova koncentriranja i povećanja kiselosti (nastanak razrijeđene kloridne kiseline), dok na katodnim mjestima prevladava lužnato okruženje. Pasivni film na aluminiju u takvoj je razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini nestabilan te se ne može regenerirati, što utječe na otapanje metala. Ova reakcija je autokatalitička (sama se ubrzava) jer otapanjem i taloženjem aluminija na aktivnom mjestu uzrokuje privlačenje više kloridnih aniona. Aluminij u kombinaciji s kloridima tvori vrlo topljive kisele soli $AlCl_3$ (449 g se može otopiti u jednoj litri vode pri 25 °C) za razliku od spojeva s hidroksilnom skupinom $Al(OH)_3$, koji su netopljivi u neutralnoj vodi (10^{-8} g otopi se u jednoj litri vode pri 25 °C), jednadžba (46). Kisele soli aluminijeva klorida procesom disocijacije tvore kisele otopine te u kombinaciji s evolucijom vodika i depolarizacijom kisika uzrokuju koroziju čija je brzina jednaka odgovarajućoj kiselini u istoj pH-vrijednosti [38], [72], [81].

$$Al + 3Cl^- \rightarrow AlCl_3 + 3e^- \tag{46}$$

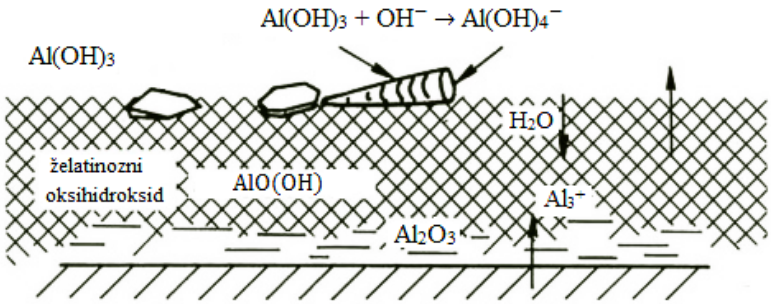
Nastali kloridni klasteri oko kationa aluminija dalje reagiraju s hidroksilnom skupinom ili vodom te se talože u obliku netopljivog gela aluminijeva hidroksida (jednadžba 47), koji zbog pucanja i sušenja pri sobnoj temperaturi počinje poprimati izgled dehidrirane površine blata, kako je i prikazano na slici 26 [38], [72].

$$AlCl_3 + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3Cl^- \tag{47}$$

Slika 26. Izgled korodirane aluminijske površine u slanoj vodi pri sobnoj temperaturi (AlOHCl, $AlOHCl_2$) [35]

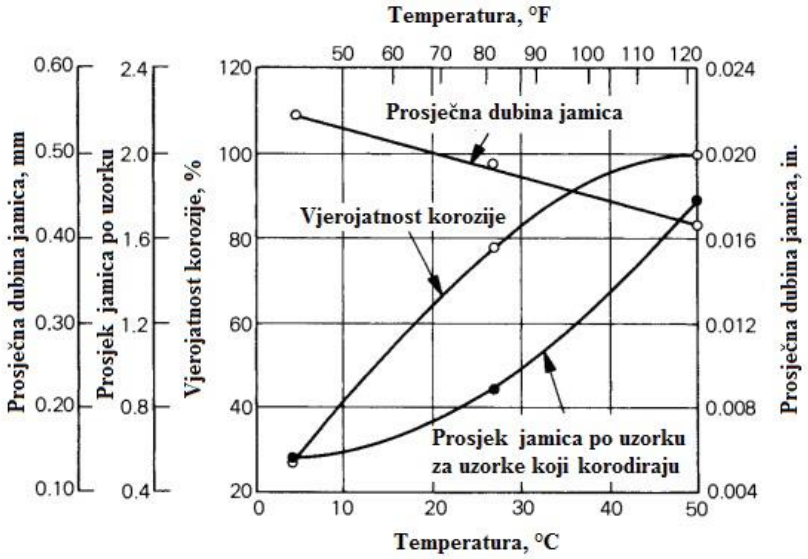
5.1.3.3. Utjecaj temperature na brzinu korozije aluminija

Općenito porast temperature uzrokuje veću brzinu korozije u mnogim elektrolitima, poput mineralnih kiselina, organskih kiselina i alkalnih otopina. U skladu s tim, temperatura ima vrlo važan utjecaj na korozijsku otpornost aluminija i aluminijskih legura, kako u slatkoj prirodnoj i destiliranoj, tako i u morskoj vodi. Iako je nužno razlikovati nekoliko temperaturnih područja, odgovornih za pojavnost pojedinih korozijskih fenomena, važno je istaknuti da njihova ograničenja nisu strogo određena te da mogu ovisiti o sastavu i prirodi vode. Koliko je površina aluminija otporna u kontaktu s vodom, ovisi o reakciji prirodnog oksidnog filma s okolnim medijem. Kad je u pitanju korozijska otpornost vanjskog oksidnog sloja u kontaktu s vodom, važno je naglasiti da je strukturna modifikacija istog u funkciji temperature. Pri temperaturi od 62 °C reakcija prirodnog oksida s vodom rezultira prekrivanjem aluminijeva oksida želatinoznim hidroksidom, dok pri temperaturnom rasponu $62 < T < 70$ °C na vanjskom sloju oksida dolazi do formiranja kristala bajerita (slika 27). Za temperature $70 < T < 100$ °C karakterističan je nastanak zaštitnog sloja bemita koji ima mnogo veći volumen od prirodnog oksidnog filma, što posljedično utječe na povećanje ukupne debljine prevlake (1 μm), a tako i na korozijsku otpornost [38], [72], [88].



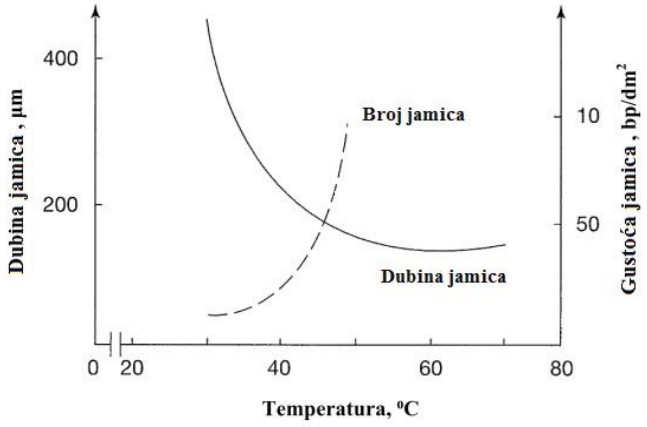
Slika 27. Izgled površine aluminija nakon uranjanja u vodu pri temperaturi od 62 °C [35]

Nadalje, pojavnost i gustoća distribucije lokaliziranih korozijskih fenomena na metalnoj površini aluminijske legure u vodenom mediju, također je u funkciji temperature. Naime, pri temperaturnom intervalu $5 < T < 50$ °C na površini aluminija dominiraju jamičasti korozijski oblici koje karakterizira povećanje vjerojatnosti lokaliziranog korozijskog procesa te smanjenje brzine propagacije s porastom temperature (slika 28).



Slika 28. Utjecaj temperature na jamičastu koroziju aluminija [38]

U temperaturnom rasponu od 50 < *T* < 100 °C, propagacija jamica zanemarivo malo raste, kao i njihova gustoća, što s aspekta čvrstoće materijala može predstavljati opasnost od loma materijala (Slika 29). Za temperature iznad 100 °C, pri kojima je zbog nedovoljno dobrih mehaničkih svojstava primjena aluminijskih legura ograničena, dolazi do smanjenja sklonosti prema jamičastoj koroziji, ali i do povećanja tendencije prema interkristalnoj koroziji [38], [72], [88].



Slika 29. Utjecaj temperature na dubinu i gustoću jamica na površini aluminija [41]

Prema prethodno navedenom može se zaključiti da brzina korozije aluminija u vodi ovisi o kinetici triju reakcija: brzini otapanja vanjskog filma, pretvorbi vanjskog filma u bajerit ili bemit i stvaranju barijernog filma na aluminijskoj površini, pri čemu vrijednosti korozije mogu

imati izrazito male vrijednosti ako se u vodenom mediju postigne stabilno stanje prouzročeno ravnotežom ovih triju reakcija.

5.1.3.4. Utjecaj koncentracije otopljenog kisika na brzinu korozije aluminijske legure

Otopljenost kisika u vodi dvostruko utječe na korozijsko ponašanje aluminija i aluminijskih legura. Nepovoljan utjecaj manifestira se podržavanjem korozijskih procesa tako da prisutnost kisika održava depolarizaciju katode, dok njegov pozitivni utjecaj doprinosi stvaranju prirodnog oksidnog sloja. Također je iskustveno dokazano da otpor aluminija nije izravno povezan s količinom kisika otopljenog u vodi te da se otpor ne razlikuje znatno u aeriranoj i deaeriranoj vodi. Kad je u pitanju pojavnost korozijskih oblika, prisutnost kisika u vodi ima najviše utjecaja na nastanak lokaliziranih korozijskih oblika, ali nema nikakva utjecaja na propagaciju jamica kod jamičaste korozije. Temperatura također ima dva suprotstavljena učinka. Može imati utjecaj na topljivost otopljenog kisika te na brzinu difuzije otopljenog kisika. Brzina difuzije kisika u morskoj vodi raste s porastom temperature vode kao što raste brzina korozije kao rezultat povećanja granične gustoće struje katodne reakcije redukcije kisika. S druge strane, pri visokim se temperaturama topljivost kisika u slanoj vodi reducira, što direktno utječe na smanjenje brzine korozije. Unatoč gore navedenim učincima na topljivost kisika u slanoj vodi ne utječe toliko temperatura koliko difuzijski koeficijent i koncentracija otopljenog kisika (maksimalna pri 3,5 % masenog udjela NaCl), koja je izravno povezana sa salinitetom [91].

5.1.3.5. Utjecaj brzine toka vode na brzinu korozije aluminijske legure

Na koroziju aluminijske legure uzrokovanu strujanjem fluida, osim sastava tekućine, temperature i pH-vrijednosti, utječu i tvrdoća metala i brzina protoka. Strujanje korozivne tekućine ili plina (uključujući pare) preko aluminijske površine može povećati brzinu korozije, kao što porast brzine nekih prirodnih voda (iznad 2,4 m/min), nasuprot tome, može onemogućiti pojavnost jamičaste korozije. Kretanje vode redovito uklanja korozijske produkte i uravnotežuje katodna i anodna područja, uklanjajući mogući lokalni višak H^+ i OH^- iona. Za razliku od deaerirane vode, tijekom otvorene cirkulacije tekuća voda apsorbira kisik te doprinosi popravljanju oksidnog sloja. Isto tako, pri višim brzinama strujanja fluida (5 m/s do 6 m/s), zbog nagle promjene smjera strujnica, uzrokovanih spojnim elementima i radijusom zakrivljenosti, također može doći do turbulentnog strujanja i kavitacije koji mogu utjecati na nastanak jamičaste korozije. Na temelju iskustva, poznato je da aluminij u tekućoj vodi ima

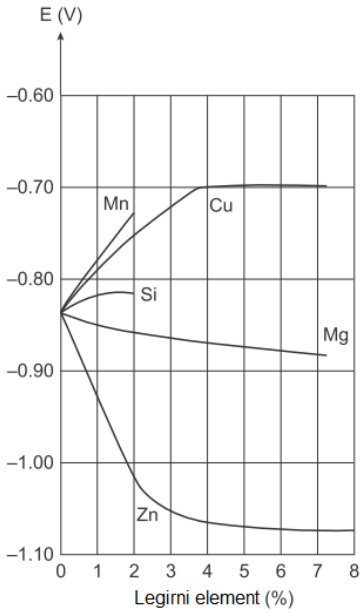
bolju korozijsku otpornost od one u mirujućoj. Korozijska postojanost aluminija u tekućoj vodi postaje upitna u trenutku kad brzina strujanja iznosi više od 3 m/s i kad voda sadržava krute čestice jer tako dolazi do erozijske korozije i oštećivanja zaštitne oksidne prevlake [35], [38], [74], [88].

5.1.3.6. Utjecaj otopljenih metala u vodi na koroziju aluminija

Aluminij u korozijski pogodnim eksploatacijskim uvjetima može korodirati ako dođe u kontakt s malim količinama teških metalnih iona. Ove nečistoće ne moraju utjecati na proizvod, ali mogu uzrokovati znatan piting kod aluminija i aluminijskih legura. Među različitim su metalima koji se potencijalno mogu nalaziti u radnom mediju te koji svojom redukcijom korozijski napadaju aluminijsku leguru bakar, živa i olovo. Za razliku od agresivnih iona, postoje i oni metalni ioni koji su inertni prema aluminijskoj leguri, poput mangana i kobalta, te oni koji formiraju film bez korozijskog djelovanja, poput željeza, kroma i cinka, [35], [38], [88].

5.1.3.7. Utjecaj legirnih elemenata na koroziju aluminija

Utjecaj je legirnih elemenata na korozijsko ponašanje aluminijske legure 2024-T3 različit, a ovisi o njihovoj prisutnosti kako u čvrstom rastvoru, tako i u obliku intermetalnih faza koje mogu biti selektivno izdvojene po granicama zrna odnosno ravnomjerno raspoređene u strukturi. Kemijski sastav sekundarnih faza, njihova veličina, količina, mjesto i način izdvajanja te korozijski potencijal u odnosu na aluminijsku matricu predstavljaju veoma bitan aspekt mikrostrukture kao i njezin utjecaj na korozijsku postojanost aluminijske legure. Na slici 30 prikazan je utjecaj nekih legirnih elemenata na korozijski potencijal termički tretirane i gašene otopine aluminijske legure mjeren u kloridnoj otopini pri 25 °C [35], [38], [74].



Slika 30. Utjecaj nekih legirnih elemenata na korozijski potencijal termički tretirane i gašene otopine aluminijske legure [74]

Korozijsko ponašanje ovisi o odnosu između korozijskog potencijala osnovne aluminijske legure (odnosno čvrstog rastvora) i potencijala intermetalnih faza u strukturi. Iako intermetalne faze (Al (99,95 %) = - 0,85, Al_2CuMg = - 1 V, $CuAl_2$ = - 0,73 V, Al-Cu (4 %) = - 0,69 V) mogu imati korozijski potencijal znatno drukčiji od onog koji ima čvrsti rastvor, one nemaju utjecaja na korozijski potencijal. Međutim, ako su lokalizirane u blizini ili na granici zrna, mogu povećati suspektnost na interkristalnu, napetosnu ili eksfolijacijsku koroziju [92].

5.2. Korozijski procesi aluminijske legure 2024-T3

Korozijska otpornost aluminijskih legura ovisi o unutarnjim i o vanjskim čimbenicima. Najvažniji su unutarnji čimbenici koji mogu utjecati na pojavnost korozijskih procesa sastav materijala, prostorni raspored, veličina i oblik kristala, učestalost i vrsta defekata kristalne rešetke, zaostala mehanička naprezanja, oblik predmeta te stanje površine u pogledu onečišćenja, površinskih filmova i hrapavosti. Vanjski čimbenici oštećivanja koji uvjetuju koroziju aluminija i njegovih legura mogu biti kemijski, fizikalni i električni. Kemijski utjecaji okolišnih čimbenika ovise o njihovu sastavu i prisutnosti nečistoća, a najvažniji su predstavnici otopljeni plinovi, sadržaj soli i pH-vrijednost. Značajke okolnog medija, kao što su brzina strujanja, prisutnost zračnih mjehurića, temperatura i tlak također utječu na pojavnost korozije i pripadaju skupini fizikalnih čimbenika. Od električnih čimbenika najveću važnost treba pridavati pojavama galvanskih struja između lokalnih anodnih i katodnih mjesta (mikročlanci)

u intermetalnim česticama te između aluminija i nekog drugog materijala s kojim se nalazi u kontaktu u elektrolitu. Upravo zbog mnogih varijabla koje utječu na koroziju aluminijske legure 2024-T3 nužno je detaljno poznavati obilježja materijala i eksploatacijske uvjete. Aluminijska je legura 2024-T3 kao i svaka površina na bazi aluminija obično prekrivena prirodnim oksidnim filmom. Međutim, zbog prisutnosti mnogih različitih elemenata u intermetalnoj fazi, pasivni film iznad intermetalnih čestica znatno je tanji i sadržava znatan broj defekata. Neposredno nakon kontakta legure s kloridnom otopinom kloridni ioni dolaze u interakciju s prirodnim oksidnim filmom, što uzrokuje njegovo pucanje, posebno na osjetljivim mjestima kao što su čestice *S*-faze (Al_2CuMg), kao i čestica θ-faze (Al_2Cu) i α-faze (Al-Cu-Fe-Mn-(Si)). Kad su u pitanju čestice *S*-faze, nakon pucanja barijernog sloja oksida, voda dolazi u kontakt s površinom intermetalne čestice, što uzrokuje kemijsku reakciju Mg i Cu s vodom prema jednadžbama [93]:

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al^{3+} + 6OH^- + 3H_2 \uparrow \tag{48}$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- + H_2 \uparrow \tag{49}$$

Kemijska korozija *S*-faze, prikazana navedenim reakcijama, dovodi do lokalnih neujednačenosti intermetalnih sastava i do potpune dominacije Cu kao legirnog elementa čestice druge faze, što uzrokuje pojavnost mikrogalvanske korozije na aluminijskoj površini. Nastali jasno vidljivi mjehurići plina formiraju se u početnoj fazi procesa i to na lokalitetima koji predstavljaju inicijalne pitove. Jednostavna kemijska reakcija razvijanja vodika smatra se logičnom u usporedbi s elektrokemijskom, budući da se elektrokemijska redukcija vode može dogoditi samo kod katodne polarizacije. Zbog vrlo visokog prenapona elektrokemijske evolucije vodika na katodama koje sadržavaju Cu najvjerojatniji je katodni proces redukcija kisika. Stoga evolucija vodika očigledno dokazuje svoju pojavnost u reakcijama jednadžbi (48) i (49). Međutim, istodobno se u ovoj fazi može dogoditi i elektrokemijska korozija koja uzrokuje znatno bržu destrukciju metala, prouzročenu lokalnim povećanjem pH-vrijednosti oko čestica *S*-faze i obogaćivanjem površine česticama Cu [93].

Katodna reakcija odvija se na ostacima intermetalnih čestica obogaćenih Cu prema sljedećoj jednadžbi:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \tag{50}$$

Istodobno se na anodnim dijelovima *S*-faze, u skladu s jednadžbama (13) i (51), događaju reakcije oksidacija aluminija i magnezija:

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-} \tag{51}$$

Daljnje otapanje Al i Mg uzrokuje sve očitiju poroznu morfologiju *S*-faze, koja u konačnici poprima izgled *švicarskog sira*. Dodatno povećanje pH-vrijednosti uzrokovano je katodnom reakcijom (jednadžba 50) koja se odvija na površini čestice, što dovodi do stvaranja dovoljnog gradijenta OH^{-} iona između otopine i površine intermetalne čestice. Nadalje, kationi aluminija i magnezija reagiraju s hidroksilnim ionima te uzrokuju nastanak netopljivih hidroksidnih sedimenata ili topljivih hidroksi kompleksa, ovisno o pH-vrijednostima prema jednadžbama kako slijedi [93]:

$$Al^{3+} + OH^{-} \rightarrow Al(OH)^{2+} \tag{52}$$

$$Al^{3+} + 2OH^{-} \rightarrow Al(OH)_2^{+} \tag{53}$$

$$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow \tag{54}$$

$$Al^{3+} + 4OH^{-} \rightarrow Al(OH)_4^{-} \tag{55}$$

$$Mg^{2+} + OH^{-} \rightarrow Mg(OH)^{+} \tag{56}$$

$$Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow \tag{57}$$

Općenito je, korozija aluminijskih legura lokalnog karaktera, pri čemu kod osnovne anodne reakcije dolazi do otapanja aluminijske matrice dok istodobno katodne reakcije karakterizira redukcija kisika ili evolucija vodika, ovisno o svojstvu elektrolita u kojemu se odvijaju redoks-reakcije. Do kisikove redukcije najčešće dolazi u neutralnim, slabo kiselim i slabo alkalnim otopinama te elektrolitima koji sadržavaju u većoj ili manjoj mjeri otopljen kisik (jednadžba 50). Redukcija kisika u hidroksidne anione, koja se izrazito brzo odvija na precipitatima Fe i Cu lokaliziranih u aluminijskoj matrici, izravno utječe na povećanje pH-vrijednosti aluminijske

površine. Stoga jednofazna aluminijska legura ima bolju korozijsku postojanost od legura koje imaju intermetalne čestice druge faze.

Druga je moguća katodna reakcija redukcija vodika koja se odvija pri koroziji aluminija u kiselim otopinama ili otopinama bez jakog oksidacijskog djelovanja ili kisika [29], [35], [88].

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{58}$$

Mehanizam korozije aluminija i njegovih legura poznat je i kao mehanizam otapanja i precipitacije. Kad se aluminij uroni u vodu, njegova površina u početku postaje alkalna zbog prethodno spomenutih katodnih reakcija. Jednom kad se u vodenoj otopini izdvoji kation aluminija, isti može difundirati u drugo područje gdje se iz otopine taloži u obliku želatinoznog aluminijeva hidroksida (jednadžbe 54 i 59). Nakon sušenja i dehidracije, hidroksidni gel postaje bijeli kristalni prah koji se na suhom korodiranom aluminiju može uočiti kao korozijski produkt bajerit (α-$Al(OH)_3$) [35].

$$Al^{3+} + H_2O \rightarrow 3H^+ + Al(OH)_3 \downarrow \tag{59}$$

U obje navedene reakcije taloženja netopljivog aluminijeva hidroksida, uzrokuju prekrivanje aktivnih jamica te pojavnost gradijenta kiselosti prema okolnim lokalitetima [35]. Ostale su moguće reakcije aluminija s vodom:

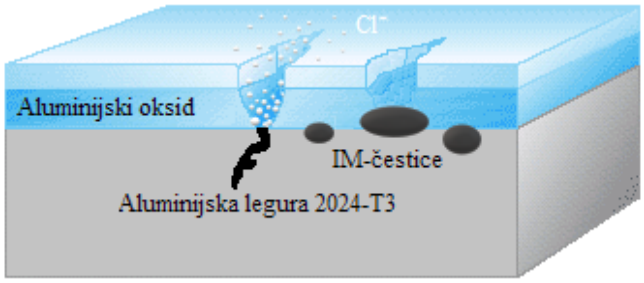
$$2Al + 4H_2O \rightarrow 2AlO(OH) \downarrow + 3H_2 \tag{60}$$

$$2Al + 3H_2O \rightarrow 2Al_2O_3 + 3H_2 \tag{61}$$

Osim barijernih svojstava, oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi imaju odgovarajuću korozijsku stabilnost pri različitim temperaturama. Izrazitu korozijsku stabilnost za temperaturni raspon od 22 °C do 280 °C ima $Al(OH)_3$, oksihidroksid AlO(OH) za temperaturni raspon od 280 °C do 480 °C, dok za temperature iznad 480 °C najveću stabilnost pokazuje aluminijev oksid Al_2O_3 [35].

5.2.1. Utjecaj mikrostrukture na koroziju aluminijske legure 2024-T3

Mehanizam napada i pojavni oblici lokalizirane korozije uglavnom su izravno povezani s heterogenom mikrostrukturom AA 2024-T3 koja ovisi o kemijskom sastavu, elektrokemijskim svojstvima, kristalnoj strukturi i obliku intermetalnih čestica te metalurškom procesu i toplinskoj obradi legure. Ako su eksploatacijski uvjeti bezopasni i ne narušavaju stabilnost oksidnog filma, lokalizirana korozijska oštećenja aluminijske legure mogu se pojaviti zbog mikrostrukturnih nehomogenosti (sekundarne faze, precipitati, uključci, disperzoidne čestice, nečistoće) i oštećenja oksidnog filma (ogrebotine, abrazije, udarca) te prisutnosti agresivnih halogenih elemenata, najčešće Cl^-, uslijed čega na površini metala nastaje topljivi kloridni hidroksid koji ne dopušta stvaranje stabilnog oksida nego uzrokuje rupičastu koroziju (slika 31) [88]. Zbog brojnih varijabla koje utječu na koroziju predmetne aluminijske legure nezina se uporabljivost ne može razmatrati samo na temelju određenog proizvoda ili okoliša, nego je nužno, osim eksploatacijskih uvjeta, detaljno poznavati tragove nečistoća, izgled projektiranog dijela te mikrostrukturu legure [88].



Slika 31. Lokalizirana korozijska oštećenja oksidnog filma na aluminijskoj leguri [74]

U dosadašnjoj znanstvenoj literaturi mikrostruktura većine aluminijskih legura relativno je dobro poznata za razliku od aluminijske legure 2024-T3, čija mikrostruktura nije dovoljno opisana i razumljiva iako je od iznimne važnosti kad je u pitanju korozijska postojanost. Razlog tome nalazi se u činjenici da različite obrade znatno utječu na mikrostrukturu, pa tako i na koroziju predmetne legure, pri čemu uzrokuju nastanak mikrostrukturnih gradijenata čestica (gradijente veličine zrna i konstitutivnih čestica) i zona različitih površinskih karakteristika *NSDL* (engl. *Near Surface Deformed Layer*) koje su posljedica smičnih deformacija nastalih valjanjem (fina mikrostruktura i različita količina precipitata). Osim utjecaja na mikrostrukturu, *NSDL* ima znatan utjecaj i na mehanička svojstva, elektrokemijsko i korozijsko ponašanje, spajanje materijala, optička svojstva te taloženje intermetalnih čestica tijekom naknadne toplinske obrade. Mehanička obrada također ima znatan utjecaj na korozijsku postojanost

površine predmetne legure, na način da utječe na izduljenje kristalnog zrna, hrapavost i poroznost, raspodjelu određenih legirnih elemenata na površini te na količinu intermetalnih čestica, što rezultira njihovim većim brojem u blizini površine u odnosu na unutrašnju strukturu legure. Usporedba svojstava površine aluminijske legure 2024-T3 u odnosu na ostali dio materijala (dobiven poliranjem) prikazana je u tablici 9 [69], [71], [94], [95], [96], [97], [98], [99], [100], [101], [102], [103].

Tablica 9. Veličina intermetalnih čestica na valjanoj površini i unutrašnjoj strukturi aluminijske legure 2024 [71]

Svojstva intermetalnih čestica	Unutrašnja struktura	Površina
Broj čestica po cm^2:	$5,3*10^5 cm^{-2}$	$11,7*10^5 cm^{-2}$
Prosječna veličina čestice:	6,66 μm^2	1,98 μm^2
Medijan veličine čestica:	1,6 μm^2	1,2 μm^2
Površina (%):	2,89 %	2,82 %
Ukupno čestica po 1 mm^2:	5300	11690
Minimalna veličina čestice.	0,40 μm^2	0,34 μm^2
Maksimalna veličina čestice.	327 μm^2	114 μm^2

Legiranjem aluminija određenim legirnim elementima i u odgovarajućim količinama mogu se dobiti legure koje će s aspekta korozijskog ponašanja biti korozijski postojane ili korozijski nepostojane. U tom smislu skupina legirnih elemenata kao što su bakar i magnezij svojim prisustvom u aluminijskoj leguri 2024-T3 nepovoljno djeluju na korozijsku stabilnost te dovodi do korozijske nepostojanosti te legure u agresivnoj okolini (npr. prisustvo klorida). Zbog odstupanja u elektrokemijskoj aktivnosti, koja je direktno povezana s variranjem količine Cu u čvrstoj otopini, učinci mikrostrukture na korozijsku aktivnost 2024-T3 neusporedivo su intenzivniji u odnosu na legure iz neke druge serije. Utjecaj je spomenutih legirnih elemenata na korozijsko ponašanje predmetne aluminijske legure različit i zavisi od toga jesu li oni prisutni u čvrstoj fazi ili u obliku intermetalnih čestica, koje mogu biti selektivno izdvojene po granicama zrna ili ravnomjerno raspoređene po strukturi. Kemijski sastav sekundarnih faza, njihova veličina, količina, mjesto i način izdvajanja te korozijski potencijal u odnosu na aluminijsku matricu, imaju veoma velik utjecaj na heterogenost mikrostrukture te tako izravno utječu na korozijsko ponašanje, ako je legura u kontaktu s nekim elektrolitom [92], [104]. Drugim riječima, ako je unutrašnja struktura aluminijske legure nedostupna elektrolitu, tada ista nema značaja kao potencijalni izvor korozijskih fenomena. S obzirom na velik broj mogućih površinskih vrsta nehomogenosti metalne faze najvažniji utjecaj na pojavnost mikro

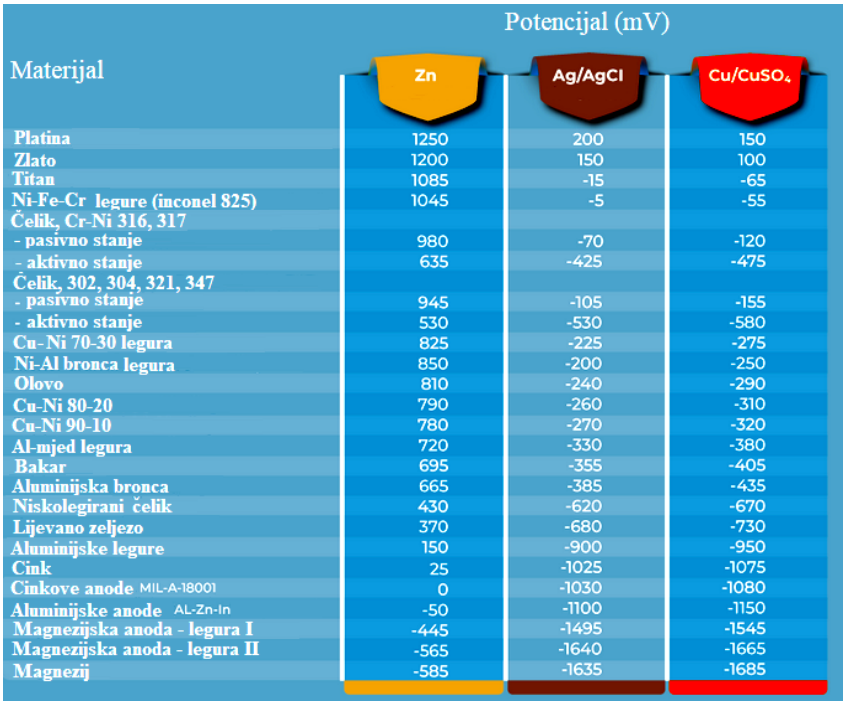
galvanskih članaka te ostalih lokaliziranih korozijskih fenomena aluminijske legure 2024-T3 imaju:

- intermetalni spojevi (*S*-faze (Al_2CuMg), *θ*-faze (Al_2Cu), *W*-faze ($AlMg_5Cu_4Si_4$) i *h*-faze ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$))
- makro i mikrouključci na površini metala (Al-Cu-Mg i Al-Cu-Fe-Mn)
- disperzoidne čestice (Al_6Mn i $Al_{20}Mn_3Cu_2$ (*T*-faza)).

Specifičnost je tih konstituenata da imaju različita elektrokemijska svojstva unutar čestice ili spoja i u odnosu na okolnu mikrostrukturu, čime je ostvaren prvi preduvjet za nastanak lokaliziranog korozijskog procesa koji se sastoji od nekoliko faza [69], [71], [94], [95], [96], [97], [98], [99], [100], [101], [102], [103].

5.2.2. Lokalizirani korozijski procesi izoliranih čestica *S*-faze aluminijske legure 2024-T3 u kloridnom mediju

Metal uronjen u elektrolit poprima elektrokemijski potencijal (korozijski potencijal, potencijal otvorenog strujnog kruga, ravnotežni potencijal) koji je određen ravnotežom između anodnih i katodnih reakcija na površini metala, a najčešće se mjeri u odnosu na standardnu ili referentnu elektrodu konstantnog potencijala, npr. zasićena kalomel elektroda (ZKE) ili srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl) [104]. Korozijski potencijal, za razliku od relativnog korozijskog potencijala bilo koje legure u morskoj vodi, ovisi o nizu čimbenika (temperatura, brzina strujanja, salinitet i sl.), pa se galvanskim nizom koji je za specifičan medij definiran prema referentnoj elektrodi, često pokazuju tipični korozijski potencijali metala i njegovih legura u morskoj vodi, pri čemu je razlika između najplemenitijeg i najreaktivnijeg metala oko 2 V (slika 32) [29].



Materijal	Potencijal (mV)		
	Zn	Ag/AgCl	$Cu/CuSO_4$
Platina	1250	200	150
Zlato	1200	150	100
Titan	1085	-15	-65
Ni-Fe-Cr legure (inconel 825)	1045	-5	-55
Čelik, Cr-Ni 316, 317			
- pasivno stanje	980	-70	-120
- aktivno stanje	635	-425	-475
Čelik, 302, 304, 321, 347			
- pasivno stanje	945	-105	-155
- aktivno stanje	530	-530	-580
Cu-Ni 70-30 legura	825	-225	-275
Ni-Al bronca legura	850	-200	-250
Olovo	810	-240	-290
Cu-Ni 80-20	790	-260	-310
Cu-Ni 90-10	780	-270	-320
Al-mjed legura	720	-330	-380
Bakar	695	-355	-405
Aluminijska bronca	665	-385	-435
Niskolegirani čelik	430	-620	-670
Lijevano zeljezo	370	-680	-730
Aluminijske legure	150	-900	-950
Cink	25	-1025	-1075
Cinkove anode MIL-A-18001	0	-1030	-1080
Aluminijske anode AL-Zn-In	-50	-1100	-1150
Magnezijska anoda - legura I	-445	-1495	-1545
Magnezijska anoda - legura II	-565	-1640	-1665
Magnezij	-585	-1635	-1685

Slika 32. Elektrokemijski niz s vrijednostima ravnotežnih potencijala konstrukcijskih materijala u morskoj vodi u odnosu na referentne elektrode Zn, Ag/AgCl i $Cu/CuSO_4$ [105]

Galvanska (bimetalna, kontaktna) korozija, kao lokalizirani korozijski fenomen, nastaje pri spajanju dvaju ili više materijala različitog korozijskog potencijala u elektrolitu, pri čemu elektroni putuju od elektronegativnije anode prema elektropozitivnijoj katodi te uzrokuju ionizaciju neplemenitije anode. Na proces galvanske korozije utječe nekoliko čimbenika, među kojima se najviše ističu metalurški sastav metala, omjer površina, elektrolit te aeracija i brzina strujanja fluida. Također, da bi došlo do procesa galvanske korozije moraju biti ispunjeni određeni osnovni preduvjeti kao što su [104]:

- elektrolitski most između dvaju metala, pri čemu elektrolit nije agresivan prema svakom pojedinom metalu zasebno. Elektrolit može biti u obliku otopine (npr. morska voda), kondenziranog filma ili vlažne krute tvari, npr. zemlja, naslage soli ili korozijski produkti
- električni spoj između dvaju metala. Obično se ostvaruje izravnim fizičkim kontaktom, ali može nastati u slučaju električnoga kontinuiteta, npr. s pomoću izoliranog provodnika struje, posrednim kontaktom putem drugih metalnih konstrukcijskih elemenata ili putem sustava električnog uzemljenja. Nije nužno da pritom dva metala budu uronjena u elektrolit

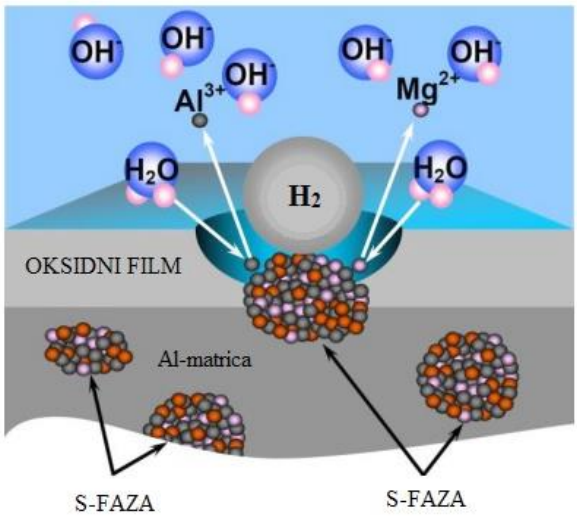
- dovoljna razlika korozijskog potencijala između dvaju metala kako bi nastala dovoljno jaka galvanska struja
- podržana katodna reakcija plemenitijeg metala; u većini slučajeva to je redukcija otopljenog kisika (npr. elektrokemijska redukcija otopljenog kisika u hidroksidne ione).

Aluminijska legura 2024-T3, za razliku od površine čistog aluminija, prekrivena je prirodnim oksidnim filmom koji je nehomogen i približno jednake debljine koja varira ovisno o distribuciji različitih intermetalnih čestica. Takva mjesta, zbog prisustva većeg broja različitih legirnih elemenata, karakterizira tanji sloj oksida i veći broj defekata, pa je i korozijska postojanost na tim mjestima znatno nepovoljnija. Zbog kontakta legure s okolnim kloridnim medijem dolazi do interakcije prirodnog oksidnog filma i Cl^- iona. Kloridni ioni zbog svoje izrazito male veličine ulaze u kristalnu rešetku oksida i zamjenjuju O_2, što uzrokuje pucanje istog, posebno na mjestima intermetalnih taloga *S*-faze. Disbalansom zaštitnog oksidnog sloja, elektrolit dolazi u dodir s površinom intermetalnih čestica i izaziva kemijsku reakciju aktivnog aluminija i magnezija prema jednadžbama (62) i (63) (slika 33) [93], [106].

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al^{3+} + 6OH^- + 3H_2 \uparrow \quad (62)$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- + H_2 \uparrow \quad (63)$$

Ovi inicijalni procesi osim što uzrokuju evoluciju H_2 i promjenu kemijskog sastava okolnog kloridnog medija, također modificiraju sastav intermetalnih čestica *S*-faze. Promjena kemijskog sastava čestica *S*-faze očituje se korozijom anodno aktivnijih elemenata, što dovodi do dominacije Cu čestice u preostaloj strukturi. Nadalje, nastalo lokalno povećanje pH-vrijednosti oko čestica *S*-faze i obogaćivanje njihove površine Cu česticama uzrokuje dodatno poticanje elektrokemijske korozijske reakcije [107].

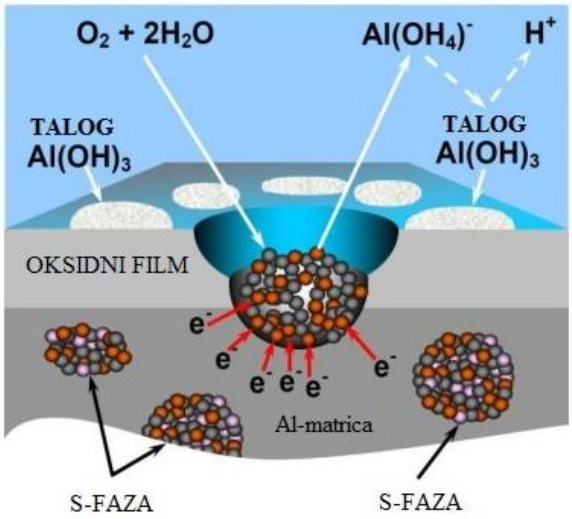


Slika 33. Inicijalna faza korozije otapanja *S*-faze aluminijske legure 2024-T3 [108]

Kako je već prethodno spomenuto, intermetalne čestice aluminijske legure 2024-T3 zbog kemijskog sastava mogu biti ili anodne ili katodne u odnosu na aluminijsku matricu, pa njihova prisutnost u leguri predstavlja inicijalna mjesta za lokaliziranu koroziju (Slika 33). Budući da je početni ravnotežni potencijal *S*-faze u nekom kloridnom elektrolitu negativniji od ravnotežnog potencijala čvrste otopine aluminijske matrice i Al_4Cu, ostvareni su nužni uvjeti za nastanak procesa korozije anodno aktivnije intermetalne čestice *S*-faze [11], [93].

Drugi dio korozijskog procesa predstavlja elektrokemijsku interakciju između mikrogalvanskih članaka Mg, Al i Cu te se definira katodnim i anodnim elektrokemijskim reakcijama. U takvu korozijskom procesu *S*-faze, koja sadržava legirne elemente u različitim masenim udjelima ($w_{Al} \approx 50$ %, $w_{Cu} \approx 25$ %, $w_{Mg} \approx 25$ %), dolazi do anodne reakcije otapanja Al i Mg (jednadžbe 13 i 51), dok se istodobna redukcija kisika odvija na mikrokatodama preostalih Cu čestica, prema jednadžbi (50). Stupanj selektivnog otapanja definiran je kinetikom otapanja manje plemenitih elemenata i kinetikom formiranja sloja bakra, nastalog djelovanjem klastera ili difuzije bakrenih atoma [93]. Generirana količina OH^- kao posljedica katodne reakcije, određena je brzinom i opsegom anodnih reakcija Al i Mg. Osim što lokalno povećava lužnatost aeriranog elektrolita (pH ≈ 9,5) te korozijski otapa oksidni film (aluminijska matrica) oko intermetalnih katodnih čestica u obliku "rova" (jednadžba 64), u reakciji s Al^{3+} kroz međuprodukte aluminatnih aniona $Al(OH)_4^-$ uzrokuje formiranje hidroksidnog taloga $Al(OH)_3$ (slika 34).

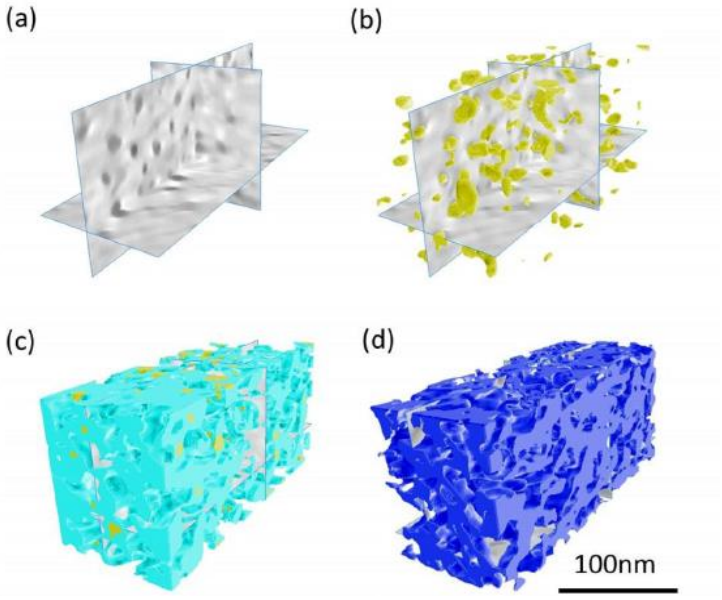
$$Al_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2AlO_2^- + H_2O \quad (64)$$



Slika 34. Sekundarna faza elektrokemijske korozije *S*-faze aluminijske legure 2024-T3 [108]

Kationi aluminija i magnezija također mogu reagirati s hidroksilnim ionima tvoreći netopive hidroksidne sedimente ili topljive hidroksi komplekse, ovisno o pH-vrijednostima prema jednadžbama (52) do (57) [93], [109]. Nastalo lužnato okruženje osim na aluminijev oksid i matricu ima velik utjecaj i na kontinuirano selektivno otapanje porozne *S*-faze, čiji reziduum ima sve veću tendenciju prema odvajanju od aluminijske matrice, što uzrokuje prestanak elektrokemijske korozije. Gubitak korozijske aktivnosti između intermetalnih čestica i matrice ili čestica Cu s česticama Al i Mg unutar *S*-faze nastupa u trenutku formiranja izolacijskog oksidnog filma ili pucanjem električne povezanosti, čime se gubi međusobni kontakt [10], [11], [99], [103], [110], [111], [112], [113].

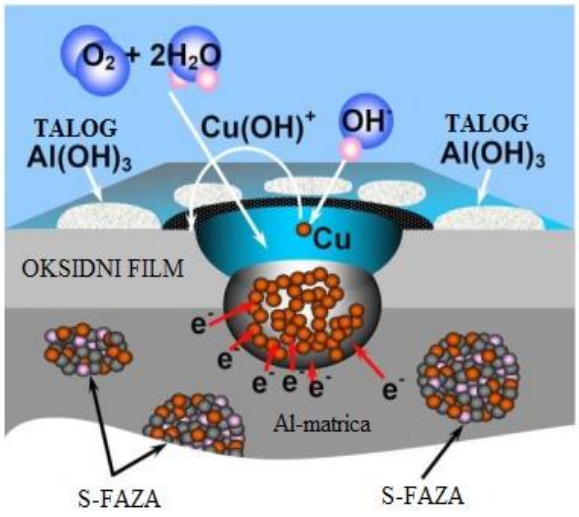
Nakon selektivne korozije, spužvastom (engl. *swiss cheese*) strukturom preostalog poroznog dijela intermetalnog spoja dominiraju čestice bakra, koje prekrivaju približno oko 8 % ukupne površine i predstavljaju lokalitete za odvijanje katodne reakcije. Istodobno se reakcije oksidacije kao paralelni redoks procesi odvijaju na okolnoj aluminijskoj matrici te *a priori* generiraju nastajanje metastabilnih i stabilnih jamica (slika 35).



Slika 35. 3D prikaz (STEM) selektivno korodirane *S*-faze aluminijske legure 2024-T3. Na slici su vidljive morfološke, kompozicijske i kristalografske promjene: a) ortopan, b) i c) nanočestice bakra (žuto) te d) spužvasta struktura preostale *S*-faze (modro) [10]

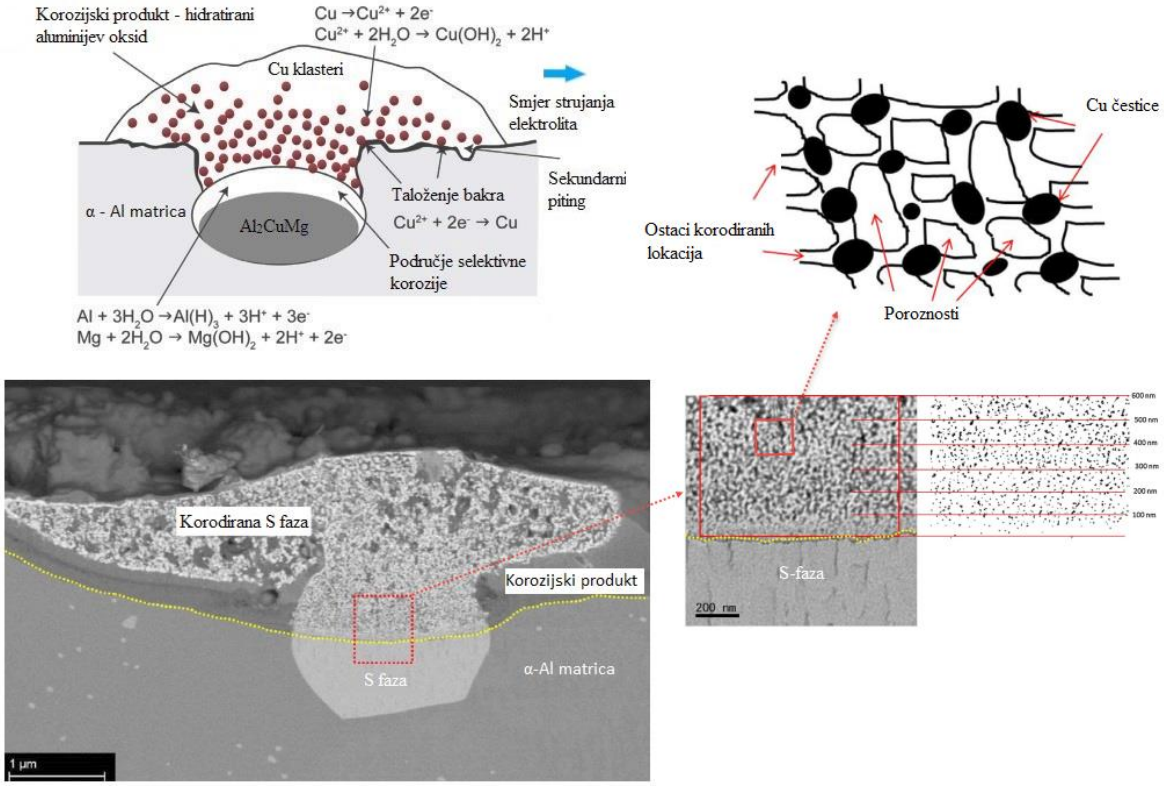
Pretposljednja faza otapanja, preostalog sadržaja bakra u intermetalnoj čestici *S*-faze, popraćena je korozijskim procesom koji rezultira oslobađanjem predmetnih čestica unutar jame te formiranjem radijalnog tamnog taloga bakrenog hidroksida $2Cu(OH)_2$ prema jednadžbi (65) i slici 36.

$$2Cu + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2 \tag{65}$$



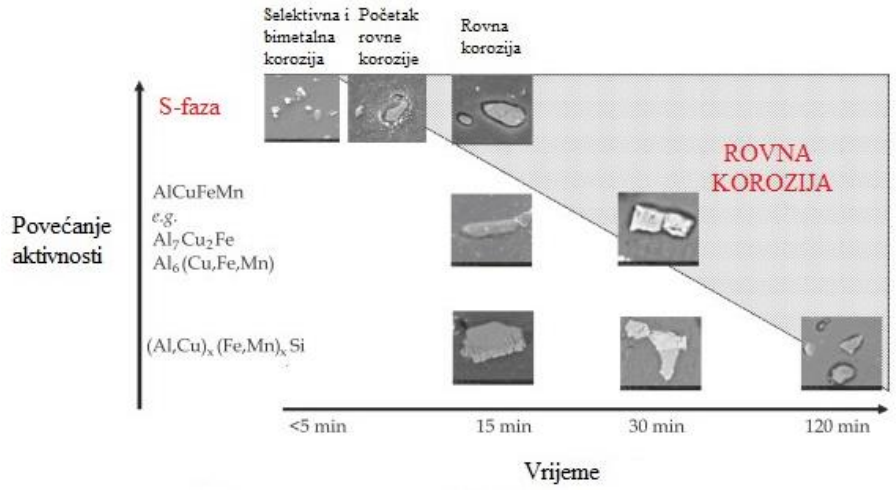
Slika 36. Pretposljednja faza korozije *S*-faze aluminijske legure 2024-T3 [108]

Djelomičnim se otapanjem bakrenog hidroksida otopljene čestice bakra radijalno raspodjeljuju oko nastalih jamica u obliku Cu klastera (promjer čestica od 2 nm do 100 nm) tvoreći tanak katodni film koji dodatno ubrzava anodne procese otapanja okolne aluminijske matrice. Raspodjela i gibanje čestica bakra ostvaruje se ili gibanjem hidratiranog oksida, koji ne ograničava difuziju katodnih reaktanata i reakcije redukcije svojim izolacijskim djelovanjem, ili strujanjem elektrolita (slika 37) [67], [93], [109], [114].



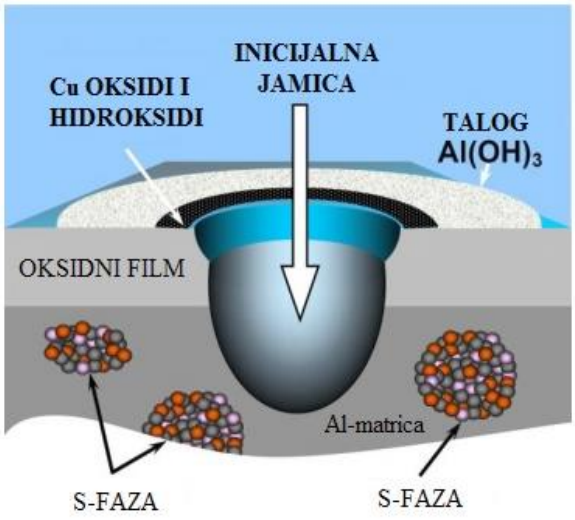
Slika 37. Shematski prikaz selektivne korozije intermetalne čestice Al_2CuMg i piting korozije aluminijske matrice [10], [71]

Rovna korozija, kao pretposljednja faza lokaliziranih korozijskih procesa aluminijske legure 2024-T3 u kloridnom mediju, osim *S*-faze, zahvaća i druge čestice kao što su AlCuFeMn (Al_7Cu_2Fe, $Al_6(Cu,Fe,Mn)$) te ($Al,Cu_x(Fe,Mn)ySi$. Za razliku od čestica *S*-faze, koje su prve podvrgnute lokalnim mikrogalvanskim i globalnim selektivnim korozijskim procesima i kod kojih se isti manifestiraju nakon 15 min izlaganja agresivnom mediju, čestice AlCuFeMn i ($Al,Cu_x(Fe,Mn)ySi$ takve korozijske oblike poprimaju s vremenskim odmakom od 30 min, odnosno 120 min (slika 38).



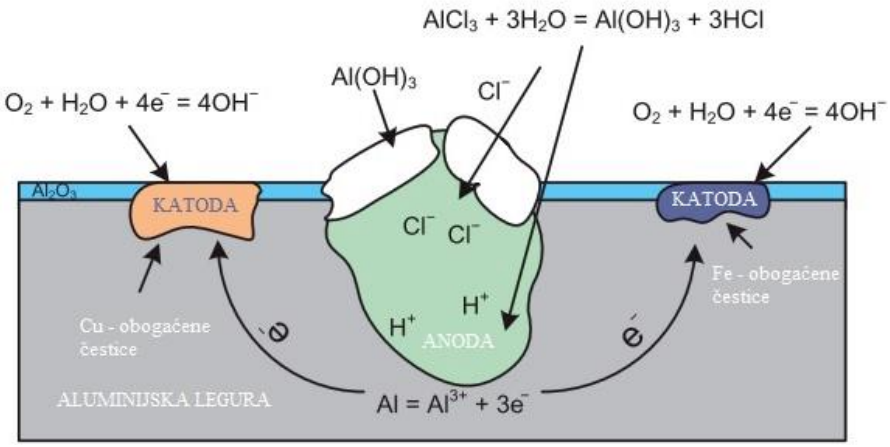
Slika 38. Slijed lokaliziranog korozijskog napada aluminijske legure 2024-T3 u kloridnom mediju [11]

Formiranjem plitkih rovova oko intermetalnih čestica, završena je primarna faza nastajanja jamičastih korozijskih fenomena te su ostvareni svi preduvjeti za daljnju propagaciju inicijalnih jamica i formiranje prvo metastabilne (od 5 s do 10 s), a zatim stabilne jamice, kao što je prikazano na slici 39 [10], [99], [103], [112], [113].



Slika 39. Inicijalna faza pitinga *S*-faze aluminijske legure 2024-T3 [108]

Kad je riječ o aluminiju i aluminijskim legurama rupičasta je korozija vrlo česta pojava kod eksploatacijskih uvjeta koji sadržavaju kloride, odgovorne za pucanja oksidnog filma. Osim zbog klorida, inicijalno pucanje pasivnog oksidnog filma može biti uzrokovano i drugim čimbenicima kao što su temperatura, pH-vrijednost, agresivne čestice te površinske nehomogenosti [67]. Općeniti shematski prikaz mehanizma nastanka i propagacije jamice 2024-T3 u kloridnom mediju prikazan je na slici 40.



Slika 40. Shematski prikaz mehanizma propagacije jamice u kloridnom mediju [67]

Ključni koraci kod nastanka lokalizirane korozije (inicijacije jamice) u kloridnom mediju uključuju: adsorpciju kloridnih iona na površinu oksida, kemijsku reakciju kloridnih iona s ionima aluminija u oksidu i/ili istaloženom hidroksidu, otapanje i stanjivanje oksidnog sloja (nukleacija jamica) te izravan korozijski napad temeljnog metala na granici metal/oksid. Na slici 40 prikazano je pucanje oksidnog filma zbog difuzije i adsorpcije kloridnih iona, što uzrokuje ionizaciju aluminija koji u kationskom obliku privlači kloridne ione iz otopine. Nadalje, unutar jamice, kao posljedica hidrolize vode i oksidacije aluminija, nastaju klorovodična kiselina (utječe na sniženje pH-vrijednosti) i topljivi hidroksidi koji se talože na površini prema jednadžbi (66) [41], [74], [103], [114], [115], [116], [117], [118]:

$$Al^{3+} + Cl^{-} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3HCl \tag{66}$$

Novonastala klorovodična kiselina uzrokuje daljnje otapanje i propagaciju same jamice, unutar koje se zbog sve niže pH-vrijednosti kao katodna reakcija razvija vodik. Djelovanjem korozijskih članaka pH-vrijednost se često lokalno mijenja, bilo u području katode bilo u području anode. Hidrolizom soli metala koje se gomilaju anodnim procesom, elektrolit u blizini anode postaje kiseliji (manje lužnat). Tako se npr. unutar žarišta pitinga u kloridnim elektrolitima, pH-vrijednost snižava postupnom hidrolizom dok se konačno ne istaloži $Al(OH)_3$. Prva faza toga procesa odgovara jednadžbi:

$$Al^{3+} + H_2O \rightarrow AlOH^{2+} + H^{+} \tag{67}$$

a ukupni proces prema jednadžbi:

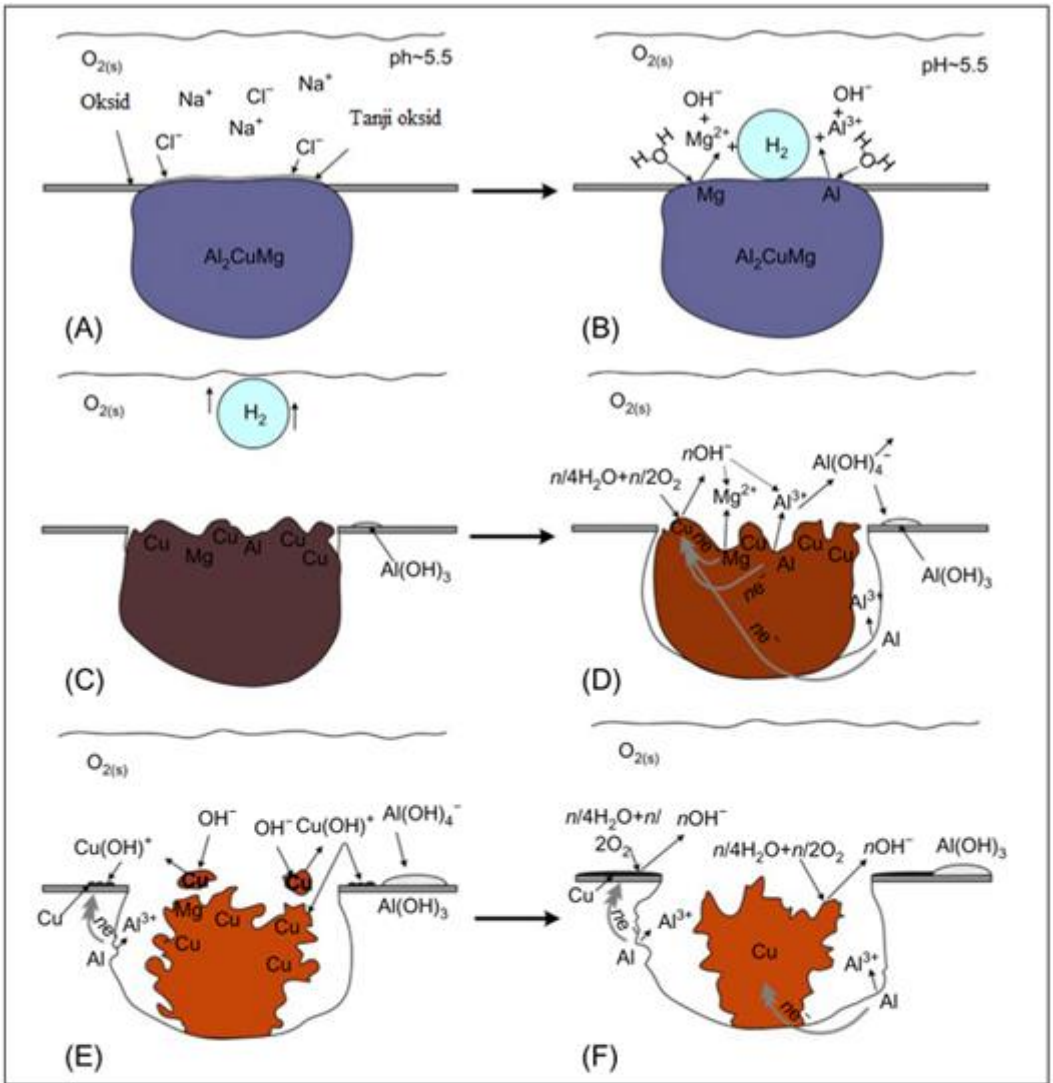
$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ \quad (68)$$

Mjehurići vodika tijekom izlaska iz jamice na površinu ispumpavaju aluminijeve kloride, koji pri reakciji s vodom i dalje utječu na formiranje taloga u obliku aluminijeva hidroksida $Al(OH)_3$. Nestabilni porozni slojevi $Al(OH)_3$, formirani oko jamice, omogućuju transport kloridnih iona prema unutrašnjosti jame te tako utječu na formiranje $AlCl_4^-$ (jednadžba 69), sniženje (pH ≈ 3,5) vrijednosti kao i daljnje otapanje aluminija, pa cjelokupan proces postaje autokatalitički.

$$AlCl_3 + Cl_2 \rightarrow AlCl_4^- + Cl^+ \quad (69)$$

Nakon sušenja dehidrirani hidroksidni gel na suhom korodiranom aluminiju uočava se u obliku bijelog kristalnog praha. Lokalizirana korozija jedne intermetalne čestice nije dovoljna za nastanak stabilne jamice na površini legure. Da bi se razvile stabilne jamice, površina mora sadržavati velik broj intermetalnih čestica i površinskih oštećenja oksidnog filma po mogućnosti razvrstanih u skupine. Skupine intermetalnih čestica, raspoređenih u takozvane klastere, izazivaju veću jamičastu aktivnost te uzrokuju znatnija površinska oštećenja [12], [14], [67], [95].

Daljnja je propagacija jamice u metalnu površinu izrazito opasna, te tijekom eksploatacije može nezapaženo uzrokovati brojne štete i havarije aluminijskih konstrukcija. Cjelokupan proces jamičaste korozije u kloridnom mediju koji je direktno povezan s korozijskom aktivnošću intermetalnih čestica, a tako i *S*-faze, shematski je prikazan na slici 41.



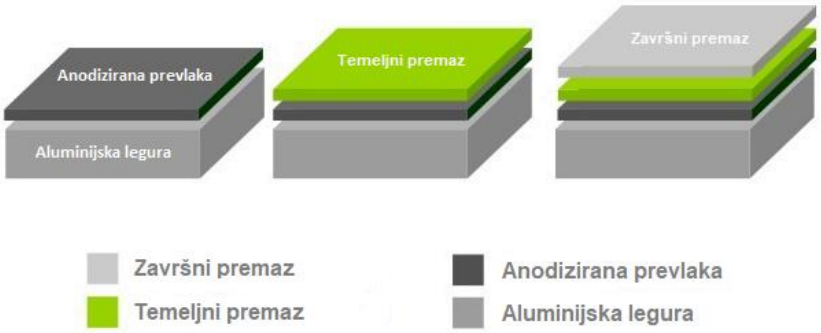
A)	Pucanje oksidnog filma uslijed adsorpcije Cl^- iona
B)	Otapanje Mg i Al unutar čestice *S*-faze (početak selektivne korozije)
C)	Generirana količina OH^- u reakciji s Al^{3+}, kroz međuprodukte aluminatnih aniona $Al(OH)_4^-$, uzrokuje na površini aluminijske matrice u okruženju precipitaciju hidroksidnog taloga $Al(OH)_3$
D)	Daljnje selektivno otapanje *S*-faze u kojem kationi aluminija i magnezija reagiraju s hidroksilnim ionima tvoreći netopive hidroksidne sedimente i topive hidroksi komplekse
E)	Nakon selektivne korozije, spužvastom (engl. swiss cheese) strukturom preostalog poroznog dijela intermetalnog spoja dominiraju čestice bakra, koje prekrivaju oko 8 % ukupne površine i predstavljaju lokalitete za odvijanje katodne reakcije
F)	Djelomičnim otapanjem bakrenog hidroksida, otopljene čestice bakra radijalno se raspodjeljuju oko nastalih jamica u obliku Cu klastera tvoreći tanak katodni film koji dodatno ubrzava anodne procese otapanja okolne aluminijske matrice

Slika 41. Shematski prikaz mehanizma nastanka jamičastih fenomena na aluminijskoj leguri 2024-T3 u kloridnom mediju: (A) pucanje oksidnog filma, (B-D) selektivna korozija *S*-faze, (E, F) ponovno taloženje bakra [67]

6. Tehnologije zaštite aluminijske legure 2024-T3

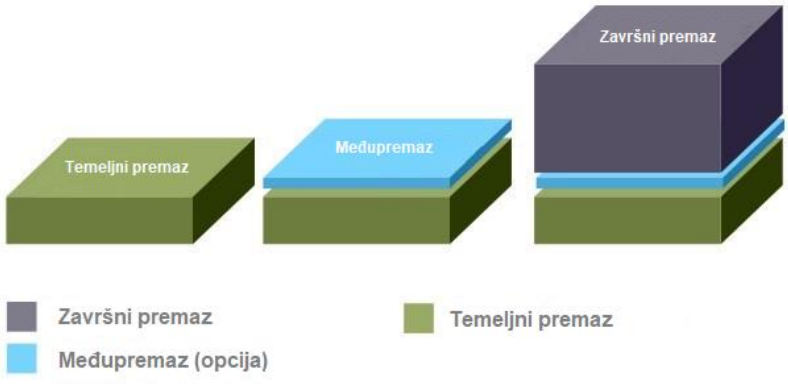
6.1. Sustav površinske zaštite konstrukcija izrađenih od 2024-T3

Aluminij legiran s malim količinama drugih materijala zbog svoje velike specifične čvrstoće izrazito je bitan i vrijedan metal, ne samo u zrakoplovnoj industriji, nego i u mnogim drugim industrijama poput arhitektonske, transportne i informatičke te industriji robe široke potrošnje [119]. Kako bi se u potpunosti razumjela važnost korozije materijala, a tako i aluminijske legure 2024-T3, treba uzeti u obzir različite vrlo složene i međusobno povezane varijable koje uključuju prisutnost korozijskih procesa, interakcijska svojstva materijala i poznavanje odgovarajućih eksploatacijskih parametara, te težiti optimalnim rješenjima. Osim konstrukcijskih materijala od posebne su važnosti materijali koji se koriste u površinskoj zaštiti s obzirom na to da su izloženi različitim i potencijalno ekstremnim okolišnim uvjetima koji izravno utječu na eksploatacijski vijek prevučenog proizvoda [120]. Sustav površinske zaštite u kombinaciji s prilagođenim projektnim rješenjima najvažniji je mehanizam koji omogućuje dugotrajan integritet svake konstrukcije. S obzirom na to da eksploatacijski uvjeti mogu biti iznimno destruktivni (kemijski agresivni mediji, mehanička opterećenja, ekstremna temperatura, klimatski ciklusi...), a predviđeni projektirani operativni vijek dulji od 25 godina, jedan je od glavnih izazova u ostvarenju njihove potpune iskoristivosti osiguranje dugoročnog učinka sustava površinske zaštite. Kako bi se definirala efikasna i ekonomična površinska zaštita aluminijske legure 2024-T3, njezina se namjena kategorizira u dvije glavne primjene (unutarnja i vanjska). Kod sustava površinske zaštite unutarnjih dijelova, fokus je stavljen na koroziju i otpornost prema agresivnim medijima, za razliku od svih vanjskih lokacija gdje je potrebno dodatno uzeti u obzir protekciju od UV zračenja kao i estetske aspekte. Zbog činjenice da se danas ne mogu kombinirati sve potrebne zaštitne funkcije u samo jednom postupku ili premazu, sustav površinske zaštite projektira se kao višeslojni sustav. Na slici 42 prikazana je struktura osnovnog sustava zaštite aluminijske legure na vanjskim površinama [121].



Slika 42. Struktura unutarnjeg sustava zaštite organskim prevlakama aluminijske legure na zrakoplovnoj konstrukciji [121]

Tijekom inicijalnog procesa zaštite površine aluminijskih legura, odnosno anodizacije, elektrokemijskim se postupkom (od 20 nm do 200 nm) namjerno generira zaštitni film koji omogućuje bolje antikorozijske karakteristike te poželjno prianjanje osnovnog temeljnog premaza, čija aktivna korozijska zaštita inhibitorima dodatno pridonosi korozijskoj postojanosti predmetne metalne površine. Kad se govori o zaštiti plastičnih dijelova ojačanih ugljičnim vlaknima, odnosno CFRP (engl. *Carbon Fibre Reinforced Plastics*) materijalima, postupak je sličan navedenom uz iznimku elektrokemijskog procesa. Naime, oni se zamjenjuju postupcima čišćenja i aktivacije površine na koju se naknadno aplicira osnovni temeljni premaz, koji u ovom slučaju ne sadržava inhibitore. Za područja koja zahtijevaju povećanu potrebu za zaštitom od korozije osnovna zaštita poboljšana je dodatnim završnim premazom kako bi se osigurala dovoljna otpornost na kemijski agresivne medije [120], [122], [123], [124]. Vanjski sustav površinske zaštite aluminijske konstrukcije dodatnim premazima prikazan je na slici 43.



Slika 43. Prikaz vanjskog sustava površinske zaštite organskim prevlakama aluminijske konstrukcije zrakoplova [121]

Temeljne su značajke koje posjeduje vanjski temeljni premaz:

- prionjivost – jaka adhezija s podlogom
- kohezija – velika čvrstoća sloja
- inertnost – jaka otpornost na koroziju i kemikalije
- vezivanje s međupremazom – jaka adhezija s međupremazom
- elastičnost – prati dilatacije podloge.

Međupremaz kao važna komponenta sustava zaštite organskim prevlakama veza je između temeljnog i završnog premaza, a može se sastojati od jednog ili više slojeva s naglaskom na činjenicu da bi trebao dobro prianjati na temeljni premaz i jednako tako osiguravati kvalitetnu osnovu za prianjanje završnog premaza. Glavna je svrha međupremaza da osigura sljedeće:

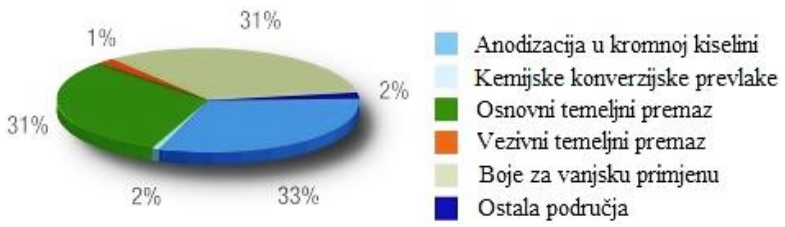
- potrebnu debljinu sustava premaza
- jaku kemijsku otpornost
- nepropusnost na vlagu
- povećani električni otpor
- jaku koheziju
- jaku vezu između temeljnog i završnog sloja.

Završni premaz nanosi se povrh prethodno nanesenih slojeva i ispunjava odgovarajuće prijeko potrebne zahtjeve kao što su otpornost na vanjske utjecaje, nijansa boje, stupanj sjaja, izgled itd. Manje je debljine od međupremaza, ali zbog visokog udjela veziva ima veću gustoću te formira čvrsti sloj. Osim zaštitne funkcije, završni premazi mogu imati i specijalnu namjenu kao što je sprječavanje požara, erozije ili antistatička svojstva. Glavne su funkcije završnog premaza [29], [120], [123], [124]:

- osigurati otpornost sustava premaza
- stvoriti primarnu barijeru prema utjecajima okoline
- osigurati otpornost na kemikalije, vodu i različite vremenske uvjete
- osigurati otpornost na trošenje i antistatička svojstva
- osigurati lijep izgled.

Usporavanje korozijskih procesa na aluminijskim legurama, pretežno se ostvaruje organskim i anorganskim prevlakama koje uključuju pigmente stroncijeva kromata, cinkova kromata i cinkova tetra okso-kromata koji pružaju izvrsna antikorozivna svojstva. Dosadašnja primjena spomenutih pigmenata pokazivala je odlične rezultate i nije zahtijevala nikakvu supstituciju

kad je u pitanju pasivacija i zaštita aluminijske površine, ali njihova toksičnost i štetnost i za okoliš i za ljudsko zdravlje implicira povlačenje iz uporabe [121]. Danas kad ekološki problemi nezaustavljivo izbijaju na površinu i kad postajemo sve svjesniji kako se naše prirodno okruženje urušava iz ekoloških razloga, učinkovita primjena premaza na bazi kromata naišla je na brojne otpore proizišle iz svjesnosti o njihovoj škodljivosti i kancerogenosti, pa se isti nastoje zamijeniti vanadatima, molibdatima, fosfatima, boratima, silikatima i lantanoidnim spojevima kao alternativnim rješenjem [125]. Verifikacija njihove opasnosti dovela je do toga da se spojevi na bazi Cr^{6+} strogo reguliraju i postupno stavljaju izvan uporabe s konačnim ciljem njihova potpunog eliminiranja. U aplikacijama u kojima su negativni učinci strukturnog loma uzrokovani mogućom neaprikladnom otpornosti na koroziju potencijalno vrlo opasni, potpuno uklanjanje antikorozivnih sredstava na bazi kroma još je malo vjerojatno. Stoga se intenzivno istražuju brojna bezopasna i alternativna rješenja koja trebaju udovoljiti strogim i zahtjevnim uvjetima, a istodobno imati zadovoljavajuće performanse u pogledu trajnosti i izgleda, što bi u konačnici omogućilo njihovu primjenu na vanjskim i na unutarnjim dijelovima konstrukcije. Airbus je kao glavni europski i svjetski proizvođač zrakoplova prepoznao važnost u sprječavanju korištenja kromata, a tako posljedično i njihov utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš te je u svojoj suvremenoj proizvodnji počeo implementirati nove aplikacije istodobno zadržavajući usklađenost s postojećim propisima i poštujući provedbu najučinkovitijih mjera za nadzor emisije i zaštite od izloženosti kromatima. Kako bi se potpuno ostvarilo uklanjanje kromata iz uporabe, Airbusovi znanstvenici i inženjeri neprestano rade na pronalasku optimalnih rješenja koje karakterizira težnja prema zamjeni oko 90 % dosadašnje tehnologije površinske zaštite bazirane na CAA (engl. *Chromic Acid Anodizing*) anodizaciji te premazima koji sadržavaju kromatne pigmente kao inhibitore korozije (slika 44) [121].



Slika 44. Udio pojedinih komponenti sustava površinske zaštite u civilnom zrakoplovstvu (Airbus) koje su zamijenjene ili su u procesu istraživanja i razvoja zbog velikog udjela kromata [121]

6.1.1. Konverzijske i organske prevlake na bazi kromata

Dosadašnje kromatne konverzijske i organske prevlake, kao najčešće zaštitne prevlake aluminijskih legura visoke čvrstoće, imaju široku uporabu u različitim granama tehnike [126]. Prednosti su korištenja kromatnih konverzijskih prevlaka mnogobrojne. Među njima se najviše izdvajaju dobra prionjivost boje (hrapavost), sposobnost samo-zacjeljivanja, niski troškovi, brz i jednostavan postupak nanošenja (uranjanje, raspršivanje, valjanje), izvrsna postojanost tijekom obrade te korozijska otpornost, pa je zbog kombinacije izvrsnih svojstava i multifunkcionalnosti vrlo teško pronaći prikladnu zamjenu [127].

Zahvaljujući izvrsnoj otpornosti na koroziju i mogućnosti da posluže kao učinkovita podloga za prevlake mnogi proizvodi načinjeni od aluminijskih legura uvelike ovise o kromatima i kromatnim konverzijskim prevlakama. Kromatne konverzijske prevlake koje se koriste za zaštitu aluminija obično se dobivaju redukcijsko-oksidacijskim reakcijama smjese topljivih heksavalentnih kromovih soli i kromne kiseline s aluminijskom površinom, odnosno uranjanjem u kupku koja sadržava smjesu kalij- ili natrij-dikromata i sumporne kiseline, pri čemu dolazi do taloženja kontinuiranog i homogenog sloja netopljivih trovalentnih spojeva. Rezultati korozijskih ispitivanja pokazuju da zaštitnom učinku kromatnih konverzijskih prevlaka na aluminijskoj površini iznimno doprinose tri čimbenika: zaštitna barijerna funkcija, hidrofobnost i aktivitet tvari koja štiti osjetljiva mjesta od potencijalnog pitinga [82], [119]. Sloj je oksida sam po sebi vrlo inertan i djeluje kao barijera koja u realnim eksploatacijskim uvjetima omogućuje odgovarajuću izolaciju i zaštitu osnovnog metala, a aktivna supstanca u kromatnim konverzijskim prevlakama postiže antikorozijsku zaštitu redukcijom Cr^{6+} u Cr^{3+}, gdje je njihov omjer u rasponu od 5 % do ≈ 20 % [119].

Tipičan primjer formulacije temeljnog premaza sastoji se od kromatnih pigmenata (heksavalentni krom) raspršenih unutar epoksidne smole, koji inhibiraju koroziju te pružaju zaštitu u širokom području pH-vrijednosti i koncentracije elektrolita. Kromati kao anodni i katodni inhibitori ograničavaju brzinu otapanja metala istodobno smanjujući brzinu reakcija redukcije. Osim navedenog heksavalentni krom tijekom oksidativnog (korozivnog) napada omogućuje samozacjeljivanje (engl. *self-healing*) prevlake tako da se Cr^{6+} reducira u netopljivi Cr^{3+} [82].

6.1.2. Mehanizam inhibicije korozijskih procesa kromatima

Jedinstvena kemijska i električna svojstva heksavalentnog kroma pružaju iznimnu sposobnost inhibicije korozije u željeznim i neželjeznim materijalima. Zbog mogućnosti stvaranja taloga s ionima konstrukcijskog metala, nastalim na lokalnim anodama (Fe, Al i Zn), mogu biti anodni, a zbog svojstva redukcije do trovalentnog kroma te formiranja inertnih spojeva na katodnim mjestima i katodni inhibitori. Tetraedrski heksavalentni Cr^{6+} i oksoanionski spojevi kroma, kao što su kromati, dikromati, bikromati i kromova kiselina, rastvaraju se kao stabilni i pokretni kompleksi u vodi te se lako transportiraju na mjesta lokalizirane korozije, gdje se reduciraju do vrlo stabilnih, kinetički inertnih Cr^{3+}oksidnih spojeva. Ti se oktaedarski, trovalentni spojevi Cr^{3+} ireverzibilno adsorbiraju na površinama metala i metalnih oksida stvarajući zaštitni jednoslojni film. Kao jedan od nepovratno adsorbiranih spojeva $Cr(OH)_3$ osigurava dobru hidrofobnu barijeru i izvrsna svojstva prianjanja (jednadžba 70). Ujedno je možda najvažnije svojstvo barijernog filma trovalentnih kromovih spojeva njihova sposobnost pohrane i postupnog otpuštanja uslijed napada uzrokovanog okolnim agresivnim medijem. Kod korozije aluminija, oslobođeni Cr^{6+} kationi inhibiraju inicijaciju jamica vlastitom adsorpcijom na aluminijeve okside, čime onemogućuju adsorpciju aniona poput klorida i sulfata koji potiču otapanje i destabilizaciju zaštitnih oksida. Za razliku od molibdata i vanadata, koji zahtijevaju prisutnost otopljenog kisika kao primarnog pasivatora, kromati zajedno s nitritima pasiviraju metalnu površinu neovisno o otopljenom kisiku. Općenito se događaju sljedeće faze kemijskih reakcija [82]:

$$Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+} + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Cr_2O_3 \cdot 3H_2O \tag{70}$$

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^- \tag{71}$$

Za razliku od nitrita, molibdata, vanadata i drugih inhibitora, kromati su također učinkoviti u umjereno kiselim uvjetima prema jednadžbi:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \tag{72}$$

Sljedeća jednadžba opisuje reakciju $Cr_2O_7^{2-}$ s metalnim podlogama:

$$\frac{6}{nM^0} + Cr_2O_7^{2-} + 7H^+ \rightarrow \frac{6}{nM^{n+}} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \tag{73}$$

gdje M^0 može označavati Al, Fe, Zn.

Prikaz reakcija u kojima dolazi do formiranja kromatne konverzijske prevlake na aluminiju odvija se prema sljedećim jednadžbama:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Al + 2H^+ + H_2O \rightarrow CrOOH + 2AlOOH \quad (74)$$

ili

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Al + 2H^+ + 2H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 + Al_2O_3 \quad (75)$$

Također, pri procesu nastanka kromatne konverzijske prevlake iznimno važnu ulogu ima prisustvo elementa fluora (F) koji sprječava brzu pasivnost površine aluminija istodobno omogućujući redukciju Cr^{6+} do Cr^{3+}. Osim fluora upotrebljava se i fericijanid koji ubrzava redoks reakcije te ima ulogu posrednika između oksidacije aluminija i redukcije kromata. Kao rezultat se tih višestrukih redoks reakcija, heksavalentni Cr (VI) reducira u okside i hidrokside nižeg stanja oksidacije, a metal podloge oksidira u njegove okside i hidrokside. Ujedno pH-vrijednost raste do točke u kojoj su trovalentni krom i ostali spojevi oksida/hidroksida, netopljivi. Slijedom toga, zaštitna konverzijska prevlaka adhezivnog kompozitnog oksida/hidroksida tvori opću formulu M^2O^3/Cr_2O_3 i/ili $M(OH)_3/Cr(OH)^3$, gdje je M^0 = Al. Drugi je razlog učestalog korištenja kromova oksida i hidroksidnog filma na aluminijskim površinama njihova stabilnost u širem rasponu pH-vrijednosti. Na temelju Pourbaixova dijagrama približna je lužnata granica stabilnosti Al oksida oko pH = 9, dok je za Cr (III) oksid i do pH = 15 [82], [128], [129], [130], [131], [132], [133], [134], [135].

6.2. Toksičnost kromata i njihova ograničenost uporabe

Mobilnost Cr^{6+} u biološkim sustavima i njegova reaktivnost s biokemijskim posrednicima oksidacije, čine ga vrlo toksičnim, kancerogenim i općenito vrlo opasnim zagađivačem tla i podzemnih voda. Stoga vrlo stroga zakonska regulativa o zaštiti okoliša nalaže obustavu implementacije heksavalentnog kroma *gray inhibitors* kao aktivnog sastojka inhibitorskih antikorozijskih sustava zaštite. Štetni učinci kromata na ljudsko tkivo već su odavno poznati, a manifestiraju se u obliku dermatitisa ili raka kože, posebice među radnicima koji rukuju komponentama zaštićenim filmom kromata. Mnoge recenzije u literaturi ukazuju na toksičnost

kromata kao i na povezanost Cr^{6+} s karcinomom pluća. Iako ne postoji općenita suglasnost da oštećenje DNK izazvano Cr^{6+} rezultira karcinomom, sasvim je sigurno da su Cr^{6+}, Cr^{5+} i Cr^{4+} genotoksični te da izazivaju oštećenje DNA. Osim štetnih učinaka kromata njihova toksičnost također nepovoljno utječe na biljni i životinjski svijet u vodenom mediju. Zbog svojeg sveukupnog negativnog učinka kromati se nalaze na europskoj Crvenoj listi Direktiva o opasnim tvarima br. 76/464/EEZ (Europska ekonomska zajednica) te Direktivi o podzemnim vodama br. 80/68/EEZ [82], [136].

Trenutačno brojni propisi u različitim državama i područjima strogo ograničavaju uporabu, proizvodnju, skladištenje, uklanjanje ili oglašavanje kromata. U Europi se prema novousvojenoj REACH (engl. *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) europskoj uredbi (br. 1907/2006) većina kromata smatra vrlo opasnim i toksičnim, pa izazivaju posebnu zabrinutost proizvođača i daljnjih korisnika. Stoga će spojevi kromata zasigurno biti formalno i vremenski ograničeni u daljnjoj uporabi, čime se želi umanjiti njihov kancerogen i toksičan utjecaj, ne samo na ljudsko zdravlje, nego i na cjelokupan ekosustav. U tom su kontekstu kromati već predmet formalne zabrane za elektroničku i električnu opremu, u skladu s europskom direktivom 2002/95, tzv. RoHS (engl. *Restriction of Hazardous Substances*), kao i zabrane u automobilskom sektoru. Za razliku od europskog zakonodavstva, SAD je 2006. stavio na snagu uredbu o zaštiti na radu OSHA (engl. *Occupational Safety and Health Administration)* u kojoj je na zraku znatno snižena PEL (engl. *Permissible Exposure Limit*) granica dopuštene izloženosti heksavalentnom kromu [121].

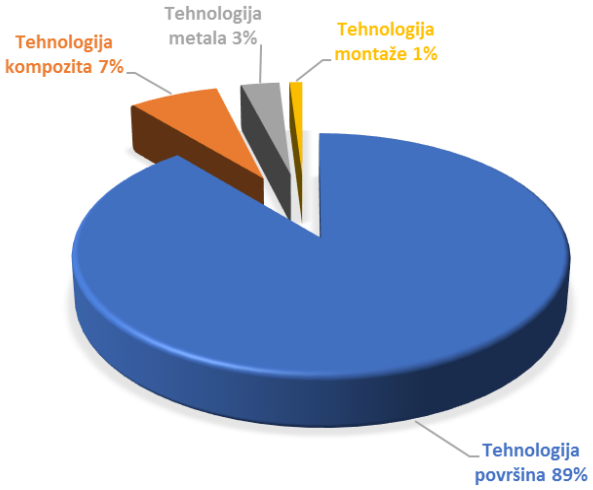
Osim tehničkih zahtjeva i ekonomskih potreba aspekti koji proizlaze iz zakonodavstva okoliša, zdravlja i sigurnosti također utječu na postupke, procese i odabir tvari u zrakoplovnoj industriji. U skladu sa smjernicama definiranim ACARE (engl. *Advisory Council for Aeronautics Research in Europe*) i EADS (engl. *European Aeronautic Defence and Space Company*) Vision 2020, ekološki razvoj učinkovitih materijala i industrijskih procesa nužan je kako bi se reducirao utjecaj predmetne industrije na okoliš te tako ispunili zakonodavni REACH zahtjevi i obveze unutar okvira ISO 14001 certifikata. U tom kontekstu materijali i procesi koji ne narušavaju okoliš, a ujedno omogućuju provedbu suvremenih rješenja, temelj su za poboljšanje postojećih procesa projektiranja i izrade konačnih proizvoda. Stoga je zabrana opasnih tvari provedena u siječnju 2019. od strane ECHA (engl. *The European Chemicals Agency*) znatno pridonijela restrikciji uporabe kromata. Međutim, zbog izvrsnih karakteristika inhibicije korozije i sigurnosnih zahtjeva zrakoplovnih konstrukcija ECHA je iznimno odobrila primjenu

Cr^{6+} u postupcima zaštite zrakoplovne površine do 2024. i određene Cr^{6+} aditive do 2026., a njihova je općenita uporaba kao spojeva zabranjena od siječnja 2019. [137].

Kao posljedica EADS VISION 2020 zahtjeva, u usporedbi s onima iz 2006., pojedine tvrtke u zrakoplovnoj tehnici nastoje na temelju vlastitih ciljeva reducirati sljedeće štetne čimbenike:

- emisiju hlapljivih organskih spojeva za 50 %
- potrošnju vode za 50 %
- proizvodnju otpadnih voda za 50 %
- CO_2 za 50 %
- potrošnju energije za 30 %.

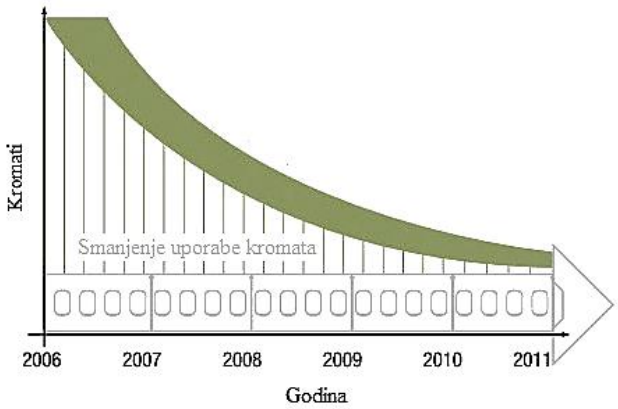
Slika 45 prikazuje raspodjelu proizvoda po tehnološkom području koji sadržava niz štetnih tvari označenih na REACH listama, a trenutačno se koriste u procesu proizvodnje komercijalnih letjelica čija je površina najvećim dijelom načinjenih od aluminijske legure 2024-T3 [123].



Slika 45. Raspodjela proizvoda po tehnološkom području koje sadržavaju tvari s REACH liste (ožujak 2011) [138]

Promatrajući predmetnu sliku, može se uočiti da je 89 % proizvoda zahvaćenih REACH listom povezano s površinskom zaštitom, a preostalih je 11 % raspodijeljeno između tehnologije metala, kompozita i montaže, pa su zbog takve distribucije okolišni zahtjevi, uz tehničke i ekonomske, izazov razvoju budućih sustava i procesa površinske zaštite. U skladu s tom činjenicom veliki proizvođači takvih konstrukcija intenzivno potiču razvoj i primjenu ekološki bezopasnih sustava površinske zaštite kako bi ograničili i u konačnici potpuno uklonili uporabu heksavalentnog kroma te izvršili njegovu zamjenu ekološki prihvatljivim inhibitorima. Među

brojnim je inicijativama u tom pogledu suvremen i inovativan projekt ACF (engl. ***A**irbus **C**hromate-**F**ree*). Temelji se na progresivnom razvoju novih ekološki prihvatljivih alternativa za sve aplikacije i procese koji se koriste kromatima (slika 46) u sustavu površinske zaštite aluminijskih legura. Sveobuhvatna ACF istraživanja započela su 2006., a cilj im je razviti kvalitetne alternativne mogućnosti i tehnička rješenja bez narušavanja postojećih karakteristika i kvalitete površinske zaštite [121].



Slika 46. Ciljevi Airbusova projekta za smanjenje uporabe kromata [121]

6.3. Tehnologija zaštite od korozije

Osnovni su zahtjevi bilo kojeg metala koji se koristi u industriji ili ima neku drugu primjenu trajnost i mogućnost neprekidne eksploatacije. S obzirom na to da uzrok prijevremenog propadanja metala zbog mehaničkih oštećenja iznosi samo 40 %, a da djelovanje štetnih korozijskih procesa indicira čak 70 % njegova razaranja, nužno je primjenjivati različite metode zaštite i provoditi učestale kontrole korozijskih procesa na metalnoj površini. Osnovne su metode za zaštitu od korozije [139]:

- konstrukcijsko tehnološke mjere
- primjena korozijski postojanih materijala
- elektrokemijska zaštita
- promjena okoliša
- zaštita inhibitorima korozije
- zaštita prevlačenjem.

6.3.1. Zaštita inhibitorima korozije

Prema Europskoj normi (EN ISO 8044:1999) "Korozija metala i legura - Osnovni nazivi i definicije", **korozijski inhibitor** (odjeljak 4,06) se definira kao kemijska tvar koja prisutna u

korozijskom sustavu (odjeljak 2,04) u odgovarajućoj koncentraciji smanjuje **brzinu korozije** (odjeljak 2,12), a pri tom znatno ne mijenja koncentraciju bilo koje **korozivne tvari** (odjeljak 2,02) [140].

Inhibitor je tvar koja u usporedbi s reakcijom provedenom bez inhibitora, smanjuje aktivnost nekog reaktanta, povećava energiju aktivacije i time usporava brzinu pridobivanja produkata. Inhibitor može sudjelovati u kemijskoj reakciji, ali iz nje mora izići nepromijenjen, pa se zbog toga slikovito kaže da inhibitor ne sudjeluje u reakciji. Korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije (tvari ili kombinacija tvari), čime se uspješno štite konstrukcijski metali izloženi korozivnom okruženju te ostvaruje sigurna i vremenski dulja eksploatacija, što u konačnici smanjuje brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm/god). Iako postoji nekoliko mehanizama djelovanja inhibitora, u pravilu se antikorozijska zaštita inhibitorima ostvaruje djelovanjem organskih ili anorganskih spojeva koji adsorpcijom ili apsorpcijom iona ili molekula iz vodene ili neke druge otopine izoliraju predmetnu površinu metala od okolnog medija ili mijenjaju njegovo korozivno okruženje (smanjenje korozivnosti), pri čemu izravno djeluju na usporavanje ili zaustavljanje oksidacijsko-redukcijskog procesa. Pravilan izbor i koncentracija inhibitora predstavlja težak zadatak tijekom kojeg treba voditi računa o metalu koji se štiti kao i sredini te uvjetima u kojima se on nalazi. Koncentracija određenog inhibitora potrebna za zaštitu metala ovisit će o brojnim čimbenicima, kao što su sastav okoline, temperatura, brzina strujanja tekućine, sastav metala, prisutnost ili odsutnost naprezanja te mogućnosti kontakta s nekim drugim metalom ili nemetalom. Da bi se uspješno odabrala vrsta i koncentracija određenog inhibitora, potrebno je provesti niz eksperimenata te kao njihovu funkciju utvrditi pojavnost korozijskih fenomena. U tom je smislu nužno voditi računa o njihovoj selektivnosti, tj. inhibitori koji su iznimno učinkoviti u jednom korozijskom sustavu mogu biti vrlo nedjelotvorni u drugom korozijskom okruženju. Ta se selektivnost pripisuje preferencijalnoj adsorpciji koja ovisi o prirodi površine adsorbensa i o koncentraciji adsorptiva u otopini. Parametre su koje je potrebno uzeti u obzir kad su u pitanju inhibitori i njihova primjena [25], [29], [136], [139], [141], [142]:

- topljivost
- kompatibilnost s korozijskim sustavom
- stabilnost tijekom eksploatacije u mirujućim i protočnim sustavima pri različitim temperaturama i pH-vrijednostima okolnog medija
- neželjeni učinci pojedinih tvari koje sadržavaju inhibitor – onečišćenje
- troškovi.

6.3.1.1. Podjela inhibitora prema mehanizmu djelovanja i sigurnosti

Uzimajući u obzir elektrokemijsku prirodu korozijskih procesa koja je sadržana od najmanje dvije parcijalne elektrokemijske reakcije, inhibicijsko djelovanje može se definirati na elektrokemijskoj osnovi. U skladu se s tim prema mehanizmu djelovanja inhibitori dijele na anodne, katodne i miješovite (anodno-katodne), ovisno o tome usporavaju li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba dva navedena procesa [29]. Također, njihov način djelovanja s metalnom površinom može se grupirati ovisno o tome talože li se u obliku filma na površinu korodirajućeg metala (adsorpcija), induciraju li formiranje debelog sloja korozijskih produkata (pasivacija) ili mijenjaju karakteristike okoline, stvaranjem precipitata ili deaktiviranjem suspektnih konstituenata (precipitacija) tako da metal ne korodira. Inhibitori koji tvore zaštitni tanak film i istodobno smanjuju agresivnost okolnog medija tehnički se smatraju tvarima koje imaju izvrsnu djelotvornost u inhibiciji korozijskih procesa [136]. Predmetna djelotvornost inhibitora ovisi o nizu čimbenika, među kojima su najvažniji [143], [144], [145]:

- kemijski sastav i struktura spoja (veličina molekule)
- afinitet prema površini metala
- vrsta i broj vezivnih atoma ili skupina u molekuli
- priroda, veličina i naboj metalne površine – čvrstoća vezivanja za metalnu podlogu
- gustoća elektronskog naboja molekule
- sposobnost da sloj postane kompaktan ili umrežen
- sposobnosti stvaranja kompleksa s atomom kao krutinom unutar metalne rešetke
- vrsta elektrolita.

6.3.1.2. Određivanje djelotvornosti inhibitora korozije

Djelotvornost nekog inhibitora općenito ovisi o nizu čimbenika koji su usko povezani s materijalom koji se štiti, okolnim medijem te samim inhibitorom. Neki su od ključnih faktora :

- vrsta metala koji se štiti te njegovo stanje (već korodiran, prekriven korozijskim produktima ili goli metal)
- svojstva korozivnog medija: pH-vrijednost, temperatura, tvrdoća vode, otopljene soli, protok medija, otopljeni plinovi…
- sastav i struktura spoja
- koncentracija inhibitora.

Za definiranje stupnja inhibicije (η) određenog inhibitora korozije, najčešće se upotrebljavaju gravimetrijska metoda ili elektrokemijske metode koje pružaju informaciju o brzini korozije u elektrolitu s inhibitorom i bez njega.

Gravimetrijska metoda temelji se na određivanju brzine korozije v_{kor} određivanjem gubitka mase vaganjem uzorka ili predmeta prije izlaganja agresivnoj sredini (s inhibitorom i bez dodatka inhibitora) te nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije [25], [29], [146].

$$v_{kor} = \frac{|\Delta m|}{S\Delta t} \text{ [g/m}^2\text{d]} \tag{76}$$

gdje $|\Delta m|$ označava gubitak mase konstrukcijskog materijala, S ploštinu koja se troši, a t vrijeme izlaganja agresivnim okolnostima u danima.

Elektrokemijske metode temelje se na određivanju brzine korozije v_{kor}, snimanjem anodnih i katodnih krivulja polarizacije metala u elektrolitu, s i bez dodanog inhibitora.

Uspješnost inhibicije izražava se faktorom usporenja ili zaštitnom djelotvornosti (γ) prema sljedećoj jednadžbi:

$$\gamma = \frac{\left(j_{kor}\right)_{ni}}{\left(j_{kor}\right)_{i}} \tag{77}$$

gdje $(j_{kor})_{ni}$ i $(j_{kor})_{i}$ označavaju gustoću korozijske struje u odsutnosti, odnosno prisutnosti inhibitora.

Stupanj inhibicije može se odrediti prema jednadžbama:

$$\eta = \frac{(j_{kor})_{ni} - (j_{kor})_{i}}{(j_{kor})_{ni}} \times 100 \text{ [\%]} \tag{78}$$

$$\eta = \frac{\left(\frac{1}{R_{p_{ni}}}\right) - \left(\frac{1}{R_{p_{i}}}\right)}{\left(\frac{1}{R_{p_{ni}}}\right)} \times 100 \text{ [\%]} \tag{79}$$

gdje R_{pni} označava polarizacijski otpor u neinhibiranom mediju, a R_{pi} je polarizacijski otpor u inhibiranom mediju.

Budući da je iz ekonomskih razloga važno da inhibitori već pri nižim koncentracijama inhibiraju korozijske procese, da bi se određeni inhibitor mogao smatrati djelotvornim, nužno je znati kolika je minimalna vrijednost stupnja inhibicije. U skladu s tim, vrijednost se stupnja inhibicije obično traži da bude $\eta \geq 80$ %, što odgovara vrijednostima $5 \leq \gamma \leq 50$ i pruža nam informaciju o tome koliko puta inhibitor usporava proces korozije [25], [29], [146].
Nadalje, kako bi se što detaljnije definirali inhibicijska djelotvornost i mehanizam djelovanja, od iznimne je važnosti poznavati i definirati određene parametre koji se odnose na svojstva adsorbiranog barijernog sloja. U tom kontekstu određivanje geometrijskog barijernog učinka adsorbata na lokalitetima adsorbensa definira se stupnjem prekrivenosti θ_{inh} čitave površine prema jednadžbi:

$$(1 - \vartheta)(v_{kor})_{ni} = (v_{kor})_{ni} \tag{80}$$

iz koje je vidljivo da je stupanj inhibicije η jednak stupnju prekrivenosti ϑ_{inh} čitave površine.

$$\eta = \vartheta_{inh} \tag{81}$$

Stupanj prekrivenosti θ_{inh} čitave površine može se formulirati korištenjem jednadžbe:

$$\theta_{inh} = \frac{\Gamma_j}{\Gamma_j^0} = \frac{\frac{količina\ adsorbirane\ tvari\ (adsorbata)}{jedinična\ površina\ \ adsorbensa}}{\frac{maksimalna\ količina\ adsorbata}{jedinična\ površina\ adsorbensa}} \tag{82}$$

pri čemu su vrijednosti $0 \leq \theta_{inh} \leq 1$, tj. adsorpcija se dogovorno smatra beznačajnom ako je $\theta_{inh} = 0{,}1$, a značajnom ako je $\theta_{inh} \geq 0{,}5$.

6.4. Trendovi razvoja suvremenih tehnologija površinske zaštite legure 2024-T3

Trenutačno se nalazimo u razdoblju koje možemo označiti kao prekretnicu u načinu očuvanja prirode i okoliša. Budući da je potpuno jasno da naša tradicionalna ekološka paradigma više nije održiva, na što ukazuju brojne posljedica globalnog zagrijavanja, logično je ulaganje u

nove čišće tehnologije zaštite od korozije. U tom kontekstu, kako bi se ostvarila učinkovita i primjerena zamjena heksavalentnog kroma, alternativni predstavnici inhibitora korozije trebali bi biti ekološki prihvatljivi i neškodljivi za ljudsko zdravlje i okoliš te imati približnu djelotvornost utemeljenu na suzbijanju reakcije redukcije određenog oksidansa i/ili anodnog otapanja metala [82], [137], [147].

Kako bi se potaknula i osigurala zaštita cjelokupnog ekosustava, potrebno je promišljati i ostvarivati ekološki te funkcionalno prihvatljiva rješenja u svakom segmentu životnog ciklusa konstrukcije, koje je jedino moguće ostvariti tako da se u budućim istraživanjima i razvoju proizvoda teži prema ostvarenju sljedeća tri strateška cilja [120]:

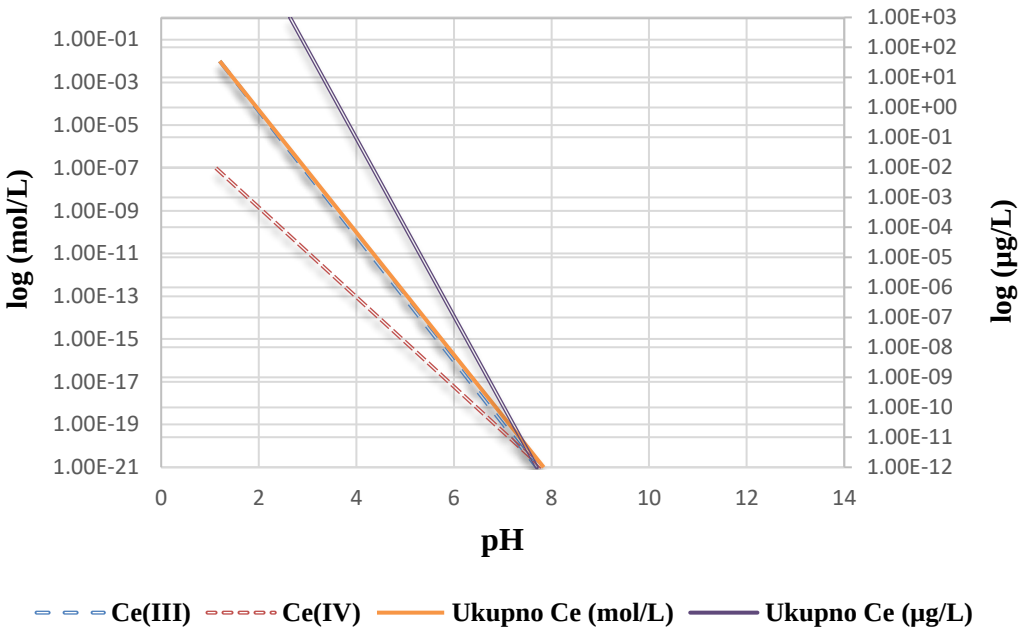
- poboljšanju karakteristika i funkcionalnosti materijala
- smanjenju vremena ciklusa proizvodnje i pripadnih troškova
- **primjeni ekološki prihvatljivih tvari, materijala i procesa**.

Rezultat tako definiranih i postavljenih ciljeva intenzivno utječe na razvoj te primjenu materijala, odnosno supstanca koje karakterizira multifunkcionalnost i ekološka prihvatljivost, zbog čega su neprestano u žarištu istraživačkog rada unutar znanstvenih krugova.

6.4.1. Cerij kao alternativna zamjena kromata

Elektrokemija cerija u vodenim otopinama važna je u velikom broju elektrokemijskih primjena jer su Ce (IV) ioni snažni oksidanti koji se koriste u volumetrijskim analizama, posebno u redoks titracijama. Za razliku od iona vanadija, dikromata, bromata i permanganata, cerijevi ioni imaju nižu toksičnost, a njihove soli nisku cijenu i komercijalnu dostupnost [148].

Prema istraživanju Dahlea i suradnika cerij ima nisku topljivost u vodi, pri čemu je topljivost Ce (III) u veća od one koju ima Ce (IV). U skladu s rezultatima spomenutoga rada, izmjerena je numerička vrijednost konstante topljivosti (K_{sp}) za $Ce(OH)_3$ (s) iznosila $1{,}6*10^{-20}$, a za $Ce(OH)_4$ (s) $2*\ 10^{-14}$. Numeričkom titracijom NaOH uz pomoć programskog paketa PHREEQC izračunata je topljivost CeO_2 (s) u ovisnosti o pH-vrijednosti te je prikazana na slici 47 [89], [149].

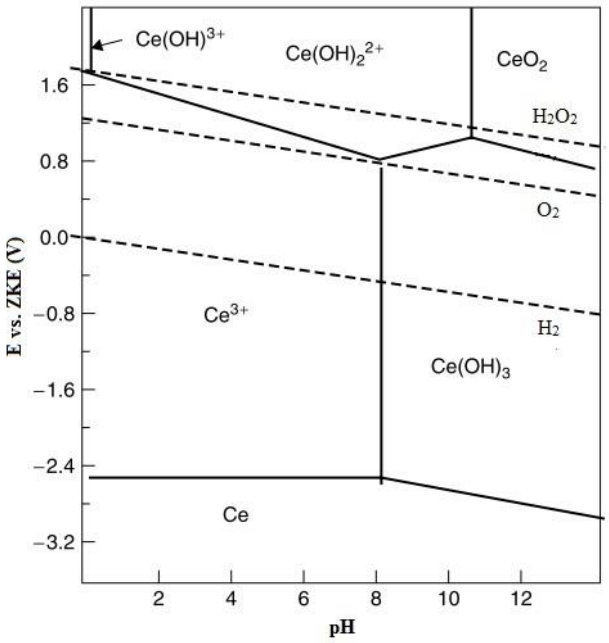


Slika 47. Topljivost cerija kao funkcija pH vrijednosti [89]

Cerijeve čestice u vodenoj otopini mogu postojati ili u stanju Ce (III) ili Ce (IV), a njihova sposobnost sudjelovanja u redukcijsko-oksidacijskim procesima kao Ce (III)/Ce (IV) olakšava neke komercijalne primjene, uključujući i njihovu uporabu kao katalizatora i UV blokatora u premazima. Istraživanja Baalousha i suradnika pokazala su da se izoelektrična točka cerija događa oko vrijednosti pH = 8, dok su Suphantharida i Osseo-Asareu dokazali da u kiselim uvjetima CeO_2 čestice imaju pozitivan naboj koji se pripisuje uobičajenoj reakciji protoniranja metalnih oksida [89], [150].

$$CeOH + H^+ \leftrightarrow CeOH_2^+ \tag{83}$$

Isto tako čestice cerija imaju jak afinitet i velik adsorpcijski kapacitet za određene otopljene anorganske vrste uključujući silikagel [150], krom [151], [152] i arsen [153], [154], [155]. U Pourbaixovu dijagramu (slika 48) koji se temelji na termodinamičkim svojstvima bez prikaza kinetičkih karakteristika iona, prema istraživanju Kragtena i Decnop-Weevera, primjećuje se da su cerijevi ioni topljivi u jakim kiselinama, dok su cerijevi netopljivi hidroksidni kompleksi stabilni pri neutralnim i bazičnim pH-vrijednostima, a nestabilni u različitim kiselinama [156]. Cerij i druge lantanoide karakterizira iznimno negativna vrijednost ravnotežnog potencijala zbog čega se njihovo područje stabilnosti nalazi dosta ispod područja stabilnosti vode, što izrazito utječe na njihovu nestabilnost u vodenim otopinama bilo koje pH-vrijednosti.



Slika 48. Prikaz Pourbaixova dijagrama cerija u vodi pri 25 °C, $Ce^{n+}=10^{-2}$ M [153]

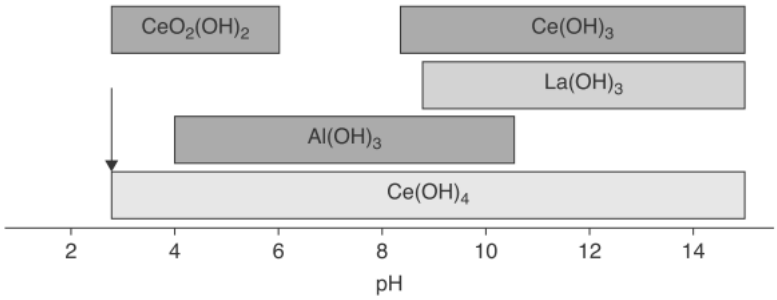
Pourbaixov dijagram za cerij, isto tako pokazuje da su soli Ce (IV) vrlo snažne oksidacijske tvari pri pH = 0 za razliku od soli Ce (III) koje su u blago kiselom mediju snažna reducirajuća sredstva [135].

Za izračun granica između različitih domena aproksimirana je inicijalna koncentracija Ce^{3+} $C_{i(aq)} = C_0 = 0{,}1 * 10^{-3}$ mol/L.

Osnovne su komponente koje su ključni elementi Pourbaixova dijagrama [157]:

- Ce (IV): precipitati kao što je CeO_2 (s) ili hidratirani oblici poput $Ce(OH)_4$ (s) sve krutine i topljivi kompleksi poput $[Ce(OH)]^{3+}$(aq) i $[Ce(OH)_2]^{2+}$(aq). Ce^{4+} je stabilan samo pri negativnoj pH vrijednosti i stoga se ne pojavljuje u Pourbaixovu dijagramu
- Ce (III): $Ce(OH)_3$ (s) i topljivi Ce^{3+} (aq)
- Ce (0): metal cerija.

Cerij je kao i većina lantanoida predstavnik baznih materijala i ima snažna reducirajuća svojstva, a zbog velikog afiniteta reagira s vodom i tad zbog disocijacije (hidrolize) dolazi do evolucije vodika. U prisutnosti je kiselih i neutralnih otopina reakcija popraćena otapanjem metala u obliku kationa koji su ili dvovalentni (Sm, Eu, Yb) ili trovalentni (La, Pr, Nd, Pm, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu). U prisutnosti alkalnih otopina njihova međusobna reakcija izaziva stvaranja hidroksida opće formule $M(OH)_3$, gdje M predstavlja lantanoide (slika 49) [158].

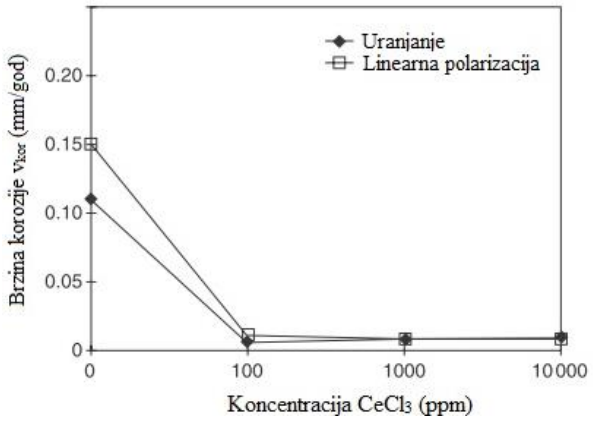


Slika 49. Raspon stabilnosti cerijeva peroksohidroksida te hidrokside aluminijeva, lantanova i cerijeva hidroksida u funkciji pH-vrijednosti [158]

Kad je u pitanju elektrokemijski redukcijski potencijal u vodenim otopinama, redoks par Ce (III)/Ce (IV) unatoč sličnim kemijskim svojstvima pokazuje različite standardne elektrodne potencijale te ima najprikladnija svojstva među svim predstavnicima lantanoida [148], [159].

6.4.2. Konverzijske prevlake na bazi cerija

Sredinom 80-ih godina 20. stoljeća Hinton i njegovi suradnici ispitivali su inhibiciju korozije aluminijskih legura visoke čvrstoće s metalima rijetkih zemalja otopljenim u vodenim otopinama i pokazali da takvi spojevi, a posebno oni koji su sadržavali Ce, imaju zadovoljavajuću djelotvornost. Inicijalna su istraživanja bila utemeljena na potenciodinamičkoj polarizaciji i alternativnom gravimetrijskom ispitivanju te su pokazala da uranjanje aluminijske legure 7075-T6 u otopinu NaCl s dodatkom cerijeva (III) klorida ($CeCl_3$), u koncentraciji od 100 ppm do 10000 ppm, utječe na inhibiciju korozijskih procesa, kao što je prikazano na slici 50 [160], [161].



Slika 50. Brzina korozije Al7075 u NaCl otopini kao funkcija koncentracije $CeCl_3$ [161]

U istraživanjima koja su uslijedila Aldykiewicz i suradnici dokazali su katodno inhibirajuće djelovanje cerijeva filma formiranog na lokalnim katodama aluminijske površine i istodobnu reakciju redukcije kisika te je ustanovljeno znatno usporavanje korozijskih procesa [162], [163]. Predmetno je taloženje cerijeva hidroksida nastalo kao posljedica povećanja pH-vrijednosti otopine uzrokovanog lokalnim katodnim aktivnostima u neposrednoj blizini taložne površine. Pokazalo se da se može utjecati na formiranje postojanog zaštitnog filma tako da se površina aluminijske legure izloži vodenoj otopini cerij (III) klorida. Taj je fenomen osnova za daljnji razvoj konverzijskih prevlaka koje su kasnije istraživanjem Hinton-a i suradnika, imale sve bolju korozijsku postojanost ostvarenu različitim spojevima na bazi Ce [164]. Arnott i suradnici pokazali su da formiranje cerijeva filma isprva nastaje na mjestima s lokalnom katodnom aktivnosti kao što su intermetalne čestice i granice zrna. Međutim, krucijalan je problem pri formiranju djelotvorne zaštitne prevlake na aluminijskoj leguri, zbog uranjanja metalne površine u otopinu s cerijevim ionima, jako dug vremenski interval uranjanja. Hinton i suradnici su kroz opsežna ispitivanja došli do saznanja da se primjenom koncentracije $CeCl_3$ (1000 ppm - 10000 ppm) i masenog udjela vodikova peroksida koji oksidira Ce^{3+} u Ce^{4+} kinetika taloženja Ce iona znatno povećala te tako uzrokovala bolju korozijsku postojanost predmetne površine i pri lokalnoj kiselosti pH > 3 [93], [147]. U kasnim 80-ima Mansfeld i suradnici su s pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije počeli proučavati učinkovitost Ce na aluminijskim legurama i na kompozitima s metalnom matricom od aluminija [165]. Rezultati su pokazali da uranjanje aluminijskih legura 6061-T6 i 7075-T6 u aeriranu vodenu otopinu 0,5 M NaCl s dodanim $CeCl_3$ (1000 ppm), tijekom vremenskog perioda od 7 dana, uvelike poboljšava korozijsku otpornost ispitne površine [166]. Prevlaka se uglavnom sastojala od hidriranog Al_2O_3 i cerijeva taloga lokaliziranog na katodnim intermetalnim česticama kao što su Al_7Cu_2Fe, $Al_2Cu(Mn,Fe)_3$, Al_7CuFe_2, Al_6MnFe_2 i $(AlCu)_6Mn$ kod 2024-T3 te $Al_{12}Si(Fe, Mn, Cr)$ kod 6061-T6 aluminijske legure, tvoreći netopljive hidrokside koji podebljavaju hidratizirani film aluminijeva oksida [147].

6.5. Primjena cerija na aluminijskim legurama

Izrazi "cerous" i "ceric" često se koriste kao nazivi za cerijeve ione u oksidacijskim stanjima +3 i +4. Hidroksidi i hidratirani oksidi različitih metala zbog svoje vrhunske toplinske i radijacijske stabilnosti tijekom posljednja dva desetljeća ostvaruju učestalu primjenu kako u industriji kao adsorbensi tako i u kemijskom inženjeringu. U tom kontekstu prisustvo cerijevih iona kao hidroliziranih iona različitog sastava u različitim uvjetima otopine znatno pridonosi

poboljšanju svojstava hidroksida i hidratiranih oksida metala. Sljedećim ravnotežama i njihovim odgovarajućim konstantama prikazana je raznolikost hidroliziranih vrsta, kao što su Ce^{3+}, $Ce(OH)^{2+}$, $Ce(OH)_2^{+}$, $Ce(OH)_3$ i $Ce(OH)_4^{+}$, a na slici 51 njihov postotak u ovisnosti o pH vrijednosti [167], [168]:

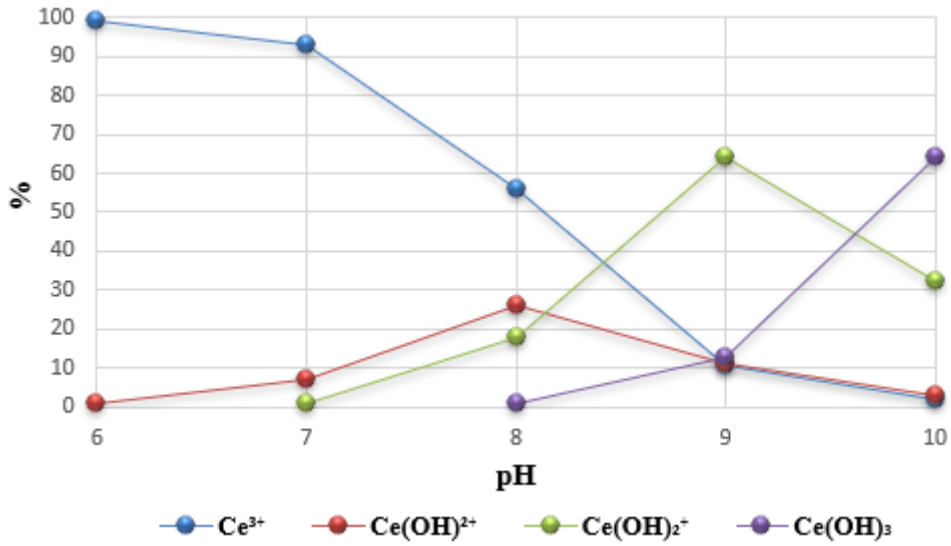
$$Ce^{3+} + H_2O \xleftrightarrow{K_1=10^{-8,1}} Ce(OH)^{2+} + H^+ \quad (84)$$

$$Ce(OH)^{2+} + H_2O \xleftrightarrow{K_2=10^{-8,2}} Ce(OH)_2^+ + H^+ \quad (85)$$

$$Ce(OH)_2^+ + H_2O \xleftrightarrow{K_3=10^{-9,7}} Ce(OH)_3 + H^+ \quad (86)$$

$$Ce(OH)_3 + H_2O \xleftrightarrow{K_4=10^{-12}} Ce(OH)_4^- + H^+ \quad (87)$$

Iz slike 51 vidljivo je da u otopini pri pH = 6, pH = 7 i pH = 8 prevladavaju Ce^{3+} ioni, razmjerno udjelima u postotcima kako slijedi 98,97 %, 92,64 % i 55,73 %. Pri pH = 6 i pH = 7, $Ce(OH)^{2+}$ po udjelu u postocima zauzima vrlo niske vrijednosti od 1,02 % i 6,92 %, dok pri pH = 8 postiže maksimalnu vrijednost od 26,15 %. Međutim, pri pH = 9 postotci su za Ce^{3+}, $Ce(OH)^{2+}$ te $Ce(OH)_3$ gotovo istovjetni. Postotni je udio $Ce(OH)_2^{+}$ za pH = 7 manji od 1 %, a za pH = 8 je 17,76 %, dok najveću vrijednost postiže pri pH = 9 (63,91 %) iza čega se smanjuju na 32,46 % pri pH = 10. Vrijednosti postojanja $Ce(OH)_3$ pri pH = 8 može se smatrati zanemarivim, dok pri pH = 9 iznosi 12,75 %, a pri pH = 10 iznosi 64,11 % [168].



Slika 51. Postotak zastupljenosti hidroliziranih specija kao što su Ce^{3+}, $Ce(OH)^{2+}$, $Ce(OH)_2^+$, $Ce(OH)_3$ i $Ce(OH)^{4+}$ u ovisnosti o pH-vrijednosti vode [168]

6.5.1. Mehanizam precipitacije cerija

Mehanizam inhibicije korozije elementima rijetkih zemalja, a tako i cerijevim ionima, nastaje zbog taloženja zaštitnog netopljivog oksidnog i hidroksidnog filma na aktivnim katodama u neutralnim ili alkalnim otopinama. Međutim, topljivi i pokretni prekursori ovih oksida i dalje se teško stabiliziraju u vodenoj otopini, osim cerija kao jedinog lantanoidnog elementa koji pokazuje stabilno tetravalentno oksidacijsko stanje. Ce^{4+} se ponaša slično Cr^{6+}, dok je produkt njegove redukcije Ce^{3+} nešto manje stabilan u usporedbi s Cr^{3+} [82], [137], [147].

U prethodnim poglavljima nabrojeni su elementi rijetkih zemalja koji potencijalno mogu biti adekvatna zamjena inhibitorima baziranim na kromatima. Ipak, unatoč brojnim istraživanjima provedenim kako bi se razumjeli mehanizmi njihove zaštite, točan je mehanizam taloženja još uvijek predmet rasprave i čini se da ovisi o okolnim uvjetima i vrsti podloge koja se štiti [93], [169], [170]. Iako mehanizam nije potpuno jasan, čini se da je postupak s pomoću kojeg elementi rijetkih zemalja, a posebno cerijevi kationi, štite podlogu općenito prihvaćen i zajednički za većinu metala. Stoga se vjeruje da se zaštita metalnih podloga od korozije, ostvarena cerijevim ionima, temelji na stvaranju oksihidratiranog filma na katodnim mjestima metala. Nadalje, utjecaj Ce^{3+} na smanjenje procesa korozije ovisi o smanjenju katodnih struja kroz zaštitnu barijeru cerijeva hidroksida ili čak procesu oksidacije Ce (III) u Ce (IV) [171].

U odsutnosti bi inhibitora kombinirane reakcije dovele do stvaranja otopljenih kationa metala čija stabilnost ovisi o pH-vrijednosti medija i o prisutnosti agresivnih iona poput Cl^-. Ipak,

prisustvom cerija ili nekih drugih elemenata rijetkih zemalja u otopini reakcije postaju složenije. Zbog lokalnog porasta pH-vrijednosti kao posljedice redukcije O_2, što je prikazano u jednadžbi (50), na katodnim mjestima metalne površine doći će do taloženja cerijeva (III) hidroksida prema jednadžbi [171], [172], [173].

$$Ce^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq) \rightarrow Ce(OH)_3(s) \downarrow \quad (88)$$

Pokazalo se da valencija cerija, precipitiranog s aluminijskim hidroksidom, snažno ovisi o pH-vrijednosti i prisutnosti otopljenog kisika u otopini. Ako je pH < 8, cerij se bez obzira na koncentraciju O_2 otopljenog u kloridnoj otopini nalazi u trovalentnom stanju. Međutim, ako je pH > 8, a vodena otopina aerirana, cerij precipitira u tetravalentnom stanju prema sljedećoj reakciji [135], [163], [171]:

$$Ce^{3+}(aq) + 2H_2O \rightarrow Ce(OH)_2^{2+}(aq) + 2H^{+}(aq) + e^{-} \quad (89)$$

Reakcija oksidacije Ce (III) u Ce (IV) prikazana jednadžbom (91) događa se u blizini metalne površine, gdje zbog reakcija opisanih jednadžbama (50) i (90) dolazi do povećanja lokalne pH-vrijednosti na pH = 10,8 i pH = 10,5 (neutralni i bazni medij) [171], [173].

$$O_2(aq) + 2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2O_2(aq) + 2OH^{-}(aq) \quad (90)$$

Kritična pH-vrijednost za kemijsku reakciju (91) iznosi pH = 8,7. Za vrijednost pH > 8,7, $Ce(OH)_2^{2+}$ u prisutnosti kisika bit će stabilan u vodenim otopinama te precipitirati u obliku netopljivih hidroksida i hidratiranih oksida.

$$4Ce^{3+} + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Ce(OH)_2^{2+} + 4H^{+} \quad (91)$$

Kako se može i primjetiti u Pourbaixovu dijagramu, pH-vrijednost ima znatan utjecaj na precipitaciju cerija. Ako je u aeriranim otopinama pH > 8, Ce (III) u blizini spoja ili na granici metal/otopina oksidira u Ce (IV), a rezultirajući hidrirani Ce (IV) oksidni filmovi učinkovita su zapreku postojećoj katodnoj aktivnosti [172]. Nadalje, ovaj se stupanj oksidacije može povećati prisustvom vodikova peroksida u otopini, koji bi utjecao na smanjenje pH-vrijednosti otopine i uzrokovao taloženja cerijevih spojeva [171], [174].

U slučaju u kojem dolazi do formiranja konverzijskih prevlaka na bazi cerija, dodatkom H_2O_2 u otopinu, vrijeme nastanka cerijeva oksida znatno je skraćeno u odnosu na ono u normalnim, uvjetima definiranim pri 7 < pH > 10 i potencijalu od - 0,6 V do - 0,7 V u odnosu na standardnu zasićenu kalomelnu elektrodu, a odvija se prema jednadžbi (94) [174].

Prema tome, reakcija se oksidacije Ce (III) do Ce (IV) može odvijati na dva moguća načina [172]. Prvi način bio bi prema katodnoj reakciji s $4e^-$ (jednadžba 50), u kojoj se O_2 potpuno reducira u hidroksilne ione uzrokujući reakciju prema jednadžbi (92).

$$4Ce^{3+}(aq) + O_2(aq) + 4OH^-(aq) + 2H_2O \rightarrow 4Ce(OH)_2^{2+}(aq) \quad (92)$$

Ta prva reakcija oksidacije dogodit će se u područjima neposredno iznad površine metala, zbog toga što je jedan oksidans nastao na površini i mora difundirati u otopinu, dok je drugi nastao u otopini i difundira na površinu.

Ako se katodna reakcija odvija s $2e^-$ prema jednadžbi (90), kao posljedica će katodne redukcije O_2 nastati H_2O_2 i OH^-, a preferirana reakcija bit će prema jednadžbi (116).

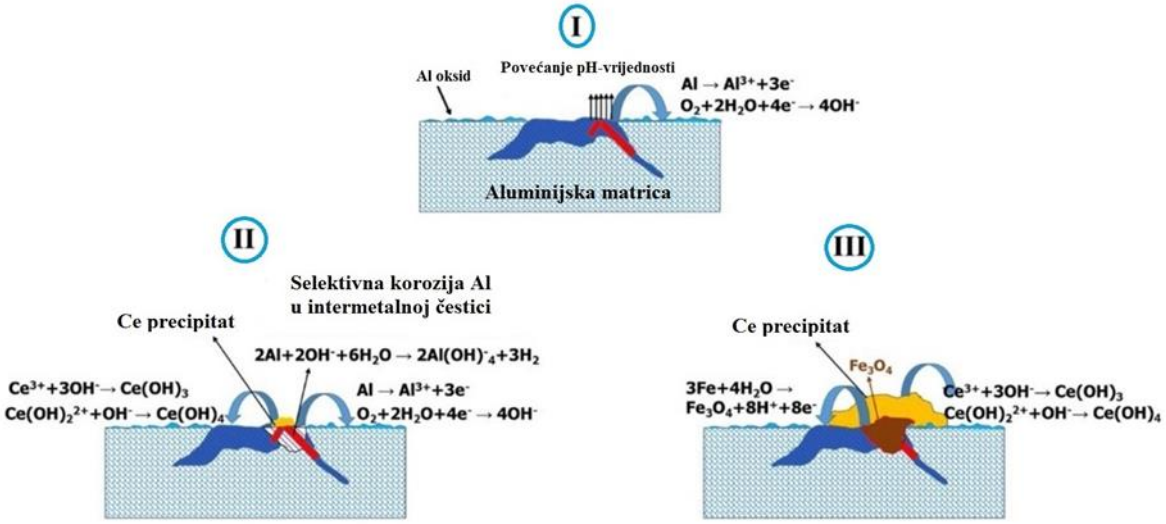
$$2Ce^{3+}(aq) + 2OH^-(aq) + H_2O_2 \rightarrow 2Ce(OH)_2^{2+}(aq) \quad (93)$$

Produkt druge oksidacijske reakcije općenito će se taložiti na površini zbog toga što oba oksidansa nastaju upravo na površini metala potičući bolje i učinkovitije taloženje cerija na metalnoj površini koju treba zaštititi. Koja će od tih dviju mogućih reakcija prevladati, ovisi o sastavu metalne podloge te o prisutnosti ili odsutnosti bilo kojeg površinskog oksidnog filma. Proces započet jednadžbama (13), (88) i (93), a u manjoj mjeri i reakcijom (92), nastavit će se i završiti reakcijama (94) do (96), što je prikazano na slici 52 [171], [174], [175], [176], [177]:

$$Ce(OH)_3(s) \rightarrow CeO_2(aq) \downarrow + H_2O + H^+(aq) + e^- \quad (94)$$

$$Ce(OH)_2^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow CeO_2(s) \downarrow + 2H_2O \quad (95)$$

$$Ce(OH)_2^{2+}(aq) + OH^-(aq) + e^- \rightarrow Ce(OH)_3(s) \downarrow \quad (96)$$



Slika 52. Prikaz parcijalnog mehanizma nastanka konverzijske prevlake na bazi cerija, uzrokovana elektrokemijskim reakcijama intermetalnih čestica 2024-T3 [177]

Kao rezultat spomenutih reakcija prikazanih jednadžbama (88) do (96), na metalnoj površini doći će do formiranja zaštitnog sloja cerijeva oksida/hidroksida iznimno male topljivosti, te i njegova širenja po čitavoj površini mehanizmom nukleacije i rasta zrna. Inicijalna mjesta precipitacije cerijevih spojeva kod aluminijske legure 2024-T3 predstavljaju katodne intermetalne čestice, kao i one anodne koje su procesom mikrogalvanske korozije postale katodne, npr. Al_2CuMg Al_7Cu_2Fe, $Al_2Cu(Mn,Fe)_3$, Al_7CuFe_2, Al_6MnFe_2 i $(AlCu)_6Mn$. Nadalje, prema istraživanju Davenporta i njegovih suradnika [172] ispitni je uzorak aluminija uronjen u otopinu neutralne pH-vrijednosti, koja sadržava Ce^{3+} ione tijekom vremenskog perioda od 5 dana, sadržavao skladu s jednadžbom (88), istaloženi $Ce(OH)_3$. Ipak, povećavanje vremenskog perioda izloženosti na 7 dana uzrokovalo je oksidaciju Ce^{3+} iona taloga u Ce^{4+} ione u skladu s jednadžbom (94) [171]. S obzirom na utjecaj kemijskog sastava podloge u procesu antikorozijske zaštite, rana istraživanja jasno ukazuju na to da cerijevi ioni učinkovito štite površinu katodnom inhibicijom smanjujući gustoću struje katodnog dijela polarizacijske krivulje [171], [178], [179], [180], [181]. Također, prema Hughesu i suradnicima, dodatak legirnih elemenata u čvrstu otopinu ima snažan utjecaj na kinetiku taloženja cerijevih specija, kako na površinu aluminija i njegovih legura tako i na mnoge druge metalne površine [182]. Isto tako omjer Ce^{3+}/Ce^{4+} iona, između ostalog, može znatno varirati s legirnim dodacima. Davenport i suradnici tijekom svojih su istraživanja na različitim metalnim podlogama primijetili pojavnost većih količina Ce^{4+} iona u prisustvu Cu, za razliku od Al podloge gdje je takav kationski oblik zauzimao vrlo maleni udio [171], [172].

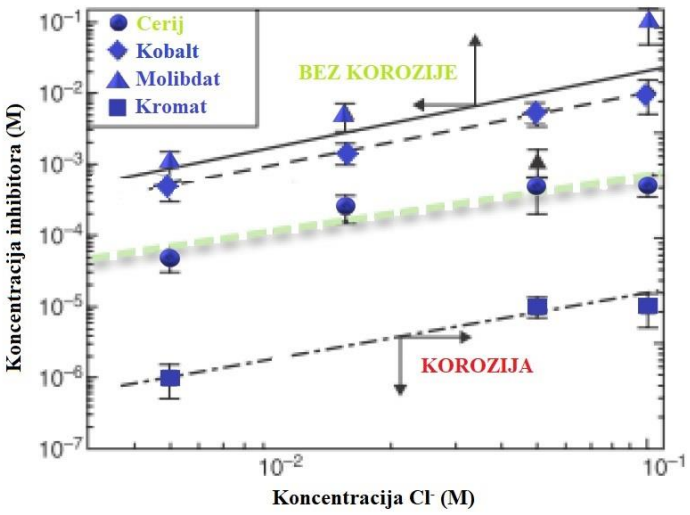
6.5.2. Precipitacija cerijevih spojeva na aluminijskoj leguri 2024-T3

Većina dosadašnjih istraživanja o ekološki prihvatljivim inhibitorima, odnosno tvarima koje u prirodi imaju biokompatibilnost, izravno se povezuje s cerijevim solima koje u kombinaciji s pojedinim spojevima imaju izvrsno sinergijsko inhibicijsko djelovanje [183]. U tom smislu, kad je u pitanju površinska zaštita od korozije aluminijske legure 2024-T3, cerij kao element rijetkih zemalja i katodni inhibitor ima izrazito veliki potencijal. Osnova djelovanja inhibicijskog mehanizma cerijevih soli ($CeCl_3$, $Ce(NO_3)_3$, $Ce_2(SO_4)_3$, $Ce(dbp)_3$, $Ce(dpp)_3$ i dr.) tijekom indukcijskog perioda u neutralnoj aeriranoj kloridnoj otopini temelji se na formiranju netopljivih cerijevih oksida/hidroksida koji zbog interakcije Ce^{3+} s hidroksidnim ionima (OH^-) nastaju na katodnih mjestima [158], [184], [185], [186], [187], [188]. Nakon indukcijskog perioda, povećanje vremenskog perioda izlaganja cerijevim ionima uzrokuje precipitaciju i rast hidratiziranog cerijeva oksida na česticama druge faze (Cu i Fe). Zbog toga se katodna reakcija reducira, a odgovarajuća anodna reakcija bitno inhibira. Premda prisutnost intermetalnih čestica ima znatan utjecaj na otpornost prema dinamičkom ili cikličkom naprezanju kao i na povoljan omjer čvrstoće i težine, iste znatno utječu na suspektnost aluminijske legure 2024-T3 prema lokaliziranim korozijskim fenomenima, najčešće manifestiranih u obliku pitinga ili napetosne korozije. Uloga cerija u postupku inhibicije korozije uglavnom ovisi o koncentraciji i oksidacijskom stanju cerijevih iona (Ce^{3+} ili Ce^{4+}) te o pH-vrijednosti, temperaturi, aeriranosti otopine i vremenskom periodu uranjanja [159], [184], [188], [189]. Iako su se oba oksidacijska stanja potvrdila kao djelotvorni inhibitori, otopine Ce (III) soli u relativno velikom rasponu uvjeta pokazuju nešto bolja inhibicijska svojstva od Ce (IV) otopina [188]. Bez obzira na djelovanje cerija mehanizam se prevencije sastoji od dvaju ključnih koraka koji utječu na inhibiciju katodne reakcije, a tako i na znatno reduciranje odgovarajuće anodne reakcije.

Dva su krucijalna koraka mehanizma zaštite aluminijske podloge Ce^{3+} ionima [93], [178]:

- formiranje netopljivih Ce^{3+} oksida/hidroksida na katodnim mjestima (nastaje primjerena koncentracija OH^-) zbog interakcije s hidroksidnim ionima
- taloženje nastalih netopljivih Ce spojeva na intermetalne čestice.

Kako bi se u neutralnoj otopini natrijeva klorida suzbila reakcija redukcije na česticama druge faze aluminijske legure 2024-T3, Jakab i suradnici u svojem su istraživanju definirali odgovarajuću minimalnu koncentracija Ce^{3+} prikazanu na slici 53 [159].



Slika 53. Kritična koncentracija inhibitora Ce (III), Co (II), Mo(IV) i CrO_4^{2-} kao funkcija koncentracije klorida te njezin utjecaj na inhibiciju korozije aluminijske legure 2024-T3 [159]

U aeriranoj kloridnoj otopini, na lokalitetima intermetalnih čestica (Fe, Cu) katodnom reakcijom dominira reakcija redukcije kisika (jednadžba 50), pa dolazi do povećanja lužnatosti otopine (pH ≈ 10), dok se reakcija oksidacije odnosno ionizacije aluminijske legure 2024-T3 zbog defekta oksidnog filma, odvija na aluminijskoj matrici prema jednadžbi (13).

Postupak korozije aluminijske matrice u otopini koja sadržava Cl^- ione odvija se zbog niza oksidacijskih reakcija (jednadžbe od 97 do 100), pri čemu kao posljedica reakcije prikazane jednadžbom (100) dolazi do generiranja $Al(OH)Cl^+$ kationa.

$$Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3H^+(aq) + 3e^- \quad (97)$$

$$Al + 2H_2O \rightarrow AlO(OH)(s) + 3H^+(aq) + 3e^- \quad (98)$$

$$Al + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow Al_2O_3(s) + 3H^+(aq) + 3e^- \quad (99)$$

$$Al(OH)^{2+}(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow Al(OH)Cl^+(s) + 3H^+(aq) + 3e^- \quad (100)$$

Kad je u pitanju mehanizam inhibicije koji se ostvaruje redukcijom Ce^{4+} u Ce^{3+} (jednadžba 101), važno je spomenuti da se on odvija unutar vremenskog perioda od 24 h, pri čemu novonastali kationski oblik u reakciji s hidroksilnom skupinom uzrokuje nastanak tankog hidroksidnog filma (jednadžba 88), ponajviše lokaliziranog na katodnim mjestima površine,

tvoreći barijeru kisiku te tako onemogućujući reakciju njegove redukcije. Usporavanje predmetne reakcije rezultira inhibicijom korozijskog procesa [184], [190].

$$Ce^{4+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ce^{3+}(aq) \downarrow \quad (101)$$

Tijekom duljeg razdoblja izlaganja mediju, kao posrednik redukciji kisika, u aeriranoj kloridnoj otopini dolazi do generiranja H_2O_2 (jednadžba 90) koji oksidira Ce^{3+} u tetravalentno stanje te omogućuje precipitaciju Ce^{4+}i CeO_2 na katodnim mjestima čestica druge faze (jednadžba 102 i 104). Dakle, sastav sloja bogatog cerijem zbog procesa elektro-oksidacije unutar filma, može varirati te postati mješavina cerij (III) hidroksida/oksida i cerija u tetravalentnom stanju čiji je reakcijski mehanizam prikazan sljedećim jednadžbama [158], [184]:

$$O_2(aq) + H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2O_2(aq) + OH^{-}(aq) \quad (102)$$

$$2Ce^{3+}(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow 2Ce^{4+}(aq) + 2OH^{-}(aq) \quad (103)$$

$$Ce^{3+}(aq) + \frac{1}{2}H_2O_2(aq) + OH^{-}(aq) \rightarrow Ce(OH)_2^{2+}(aq) \quad (104$$

$$Ce(OH)_2^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow Ce(OH)_4(s) \rightarrow CeO_2(s) \downarrow + 2H_2O \quad (105)$$

U tom kontekstu novostvoreni vrlo tanak sloj (od 50 nm do 100 nm) cerijeva hidratiranog oksida predstavlja barijeru između aktivnih čestica *S*-faze (jamica) i okolnog korozivnog medija blokirajući tako cjelokupan korozijski proces. Moguće su reakcije s H_2O_2, pri kojima ioni Ce^{3+} mogu biti izravno oksidirani u Ce (IV) prikazane sljedećim jednadžbama [93], [190]:

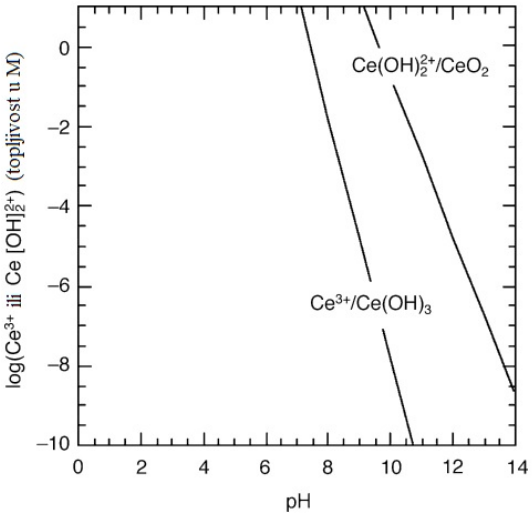
$$Ce^{3+}(aq) + H_2O_2(aq) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow Ce(OH)_4(s) \rightarrow (CeO_2 \cdot 2H_2O) \downarrow \quad (106)$$

$$Ce(OH)^{2+}(aq) + H_2O_2(aq) + OH^{-}(aq) \rightarrow Ce(OH)_4(s) \rightarrow (CeO_2 \cdot 2H_2O) \downarrow \quad (107)$$

$$Ce(OH)_2^{+}(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow Ce(OH)_4(s) \rightarrow (CeO_2 \cdot 2H_2O) \downarrow \quad (108)$$

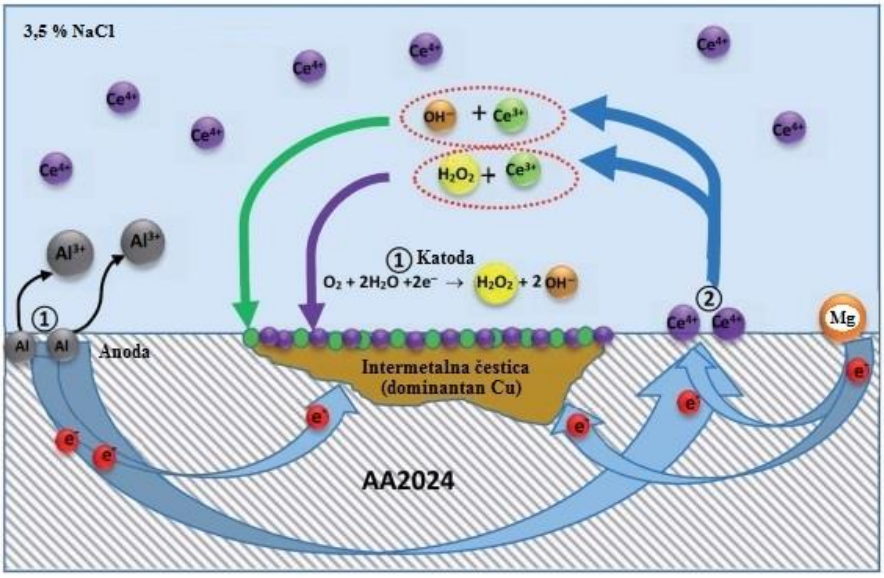
Kemijske reakcije prikazane jednadžbama (107) i (108) događaju se pri visokih pH-vrijednostima i u blizini katodnih površina. Prema slici 54 također je vidljivo da su i manje

topljiv Ce (III) i Ce (IV) ipak topljivi pri nižim pH-vrijednostima vodene otopine koja sadržava kloride te da će se precipitacija $Ce(OH)_3$ i CeO_2 ostvariti pri porastu pH-vrijednosti na pH = 8,1 odnosno pH = 10,6 [169], [190].



Slika 54. Krivulje topljivosti za spojeve Ce^{3+} i Ce^{4+} koje ilustriraju razliku u topljivosti koja je povezana s promjenom oksidacijskog stanja Ce [147]

Tijekom istraživanja Jakaba i suradnika te Gobarea i njegovih suradnika dokazano je da su oba mehanizma precipitacije cerijevih spojeva moguća iako prevladavajući mehanizam ponajprije ovisi o ukupnoj koncentraciji inhibitora i pH-vrijednosti otopine, što je prikazano na slici 55 [184], [159].

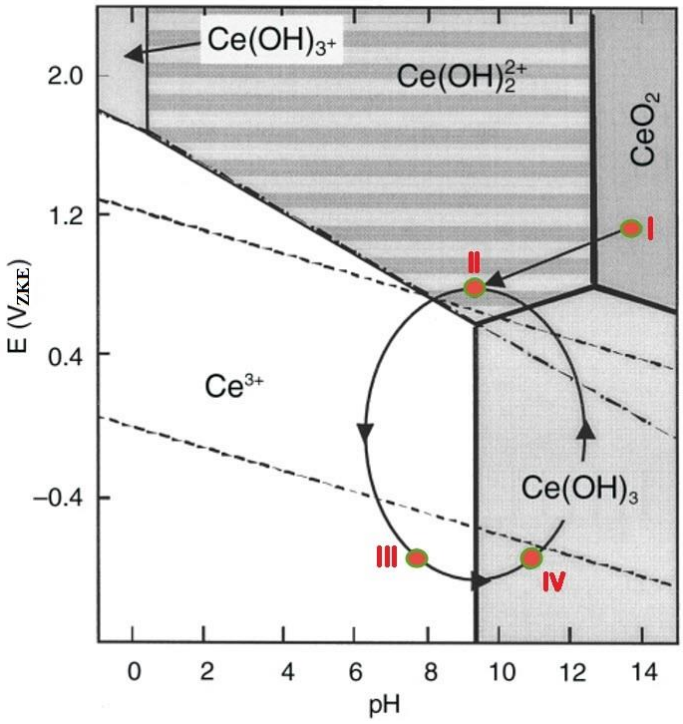


Slika 55. Prikaz mehanizma zaštite od korozije aluminijske legure 2024-T3 djelovanjem Ce iona u aeriranoj kloridnoj otopini [184]

Cerijevi kationi kao izvrsni inhibitori korozije na aluminijskoj leguri 2024-T3, svojom precipitacijom na katodnim mjestima intermetalnih čestica uspješno suzbijaju redukciju oksidansa te tako izravno utječu na zaustavljanje oksidacije predmetnog reducensa kao anodnog lokaliteta. Takvo svojstvo inhibicije korozije izravno djeluje na globalno usporavanje selektivnih korozijskih oštećenja na površini metala i na inhibiranje korozije u procijepu, bimetalne korozije, inicijalnog korozijskog zamora u kloridnim otopinama te na sprječavanje inicijacije i rasta pukotina nastalih zbog napetosne korozije [180].

6.5.2.1. Mehanizam djelovanja cerijevih iona kao katodnih inhibitora na aluminijskoj leguri 2024-T3

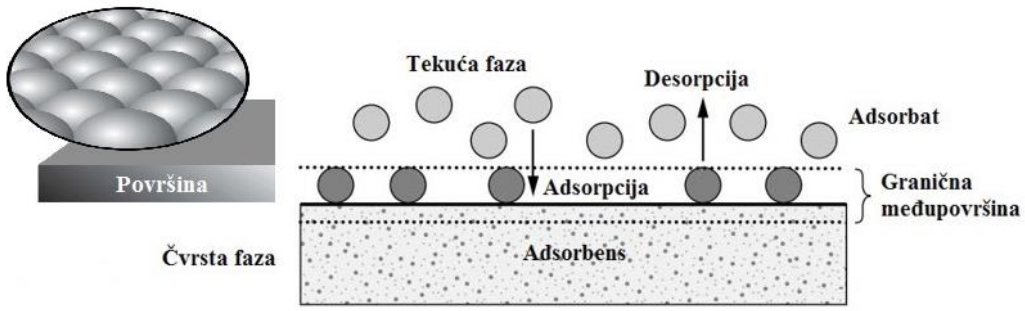
Pri kontaktu cerijevih iona u otopini s aluminijskom površinom, reducirajuća priroda nezaštićenog Al djeluje na način da reducira Ce^{4+} u Ce^{3+} (stanje II→III), uz popratno smanjenje topljivosti Ce. Kao rezultat, u blizini katodnih čestica obogaćenih Cu (Al-Cu-Mg, Al-Cu-Fe-Mn) dolazi do povećanja lužnatosti i precipitacije trovalentnog Ce oksida (stanje III→IV) te kočenja korozijskih procesa (anodnog otapanja), odnosno smanjenja reaktivnosti površine (slika 56). Ako u otopini koja sadržava kisik segmenti istaloženog cerija nisu u izravnom dodiru s reducirajućom Al podlogom, može se dogoditi oksidacija i ponovno otapanje cerijeva oksida (stanje IV→II) [147].



Slika 56. Mehanizam djelovanja cerijevih spojeva (Pourbaix dijagram). I→II otapanje cerijevih oksida; II→III redukcija topljivog Ce (IV); III→IV precipitacija Ce (III) na alkalnim lokalnim katodama; IV-II ponovna oksidacija Ce otopljenim kisikom u otopini koja nije u direktnom kontaktu s Al [147]

6.6. Mehanizam adsorpcije inhibitora korozije

Smatra se da je pojam adsorpcije prvi uveo Kayser 1881. kako bi opisao svoja zapažanja o kondenzaciji plinova na slobodnim površinama. Adsorpcija predstavlja jedan od važnijih fizikalnih i kemijskih procesa, odnosno površinski fenomen kod kojeg se na graničnoj međupovršini heterogenog sustava, sastavljenog od fluidne faze (tekućina ili plin) i čvrste površine, "nakuplja" ili akumulira molekularni ili atomski film određenih komponenata (adsorbat) u koncentraciji većoj nego što postoji u unutrašnjosti susjednih faza te kao posljedica njihove migracije adsorbira na površini ili unutrašnjosti čvrste faze (adsorbens) zbog čega dolazi do smanjivanja slobodne energije granične površine (slika 57). Ona je uzrokovana međusobnim privlačnim silama između molekula fluidne faze i krute faze tijekom čega se pretpostavlja da je fluidna faza otopina različitih kemijskih tvari, a kruta faza čvrsta površina te da su u termodinamičkoj ravnoteži. Kad je u pitanju njezina praktična primjena, zbog svog sveobuhvatnog potencijala ima relevantnu industrijsku, tehnološku, ekološku i biološku važnost iako ovisi o tlaku (plinovi) ili koncentraciji (otopine), temperaturi, prirodi adsorbensa i adsorbata. U tom kontekstu poznavanje svojstava adsorpcije kao i točna interpretacija dobivenih rezultata ima ključnu ulogu u napretku čovječanstva te očuvanju okoliša [191].



Slika 57. Osnovni adsorpcijski pojmovi [192]

Kako se većina korozijskih reakcija odvija pri konstantnoj temperaturi i tlaku, tako se pri opisu adsorpcije različitih molekula adsorbata na površinu adsorbensa, najčešće primjenjuje Gibbs-Helmholtzova relacija kod koje promjena Gibbs-ove (standardne) slobodne energije adsorpcije ΔG_{ads}^0 (slobodna entalpija ili termodinamički potencijal) definira smjer procesa, tj. spontanost ($\Delta G_{ads}^0 = 0$ – ravnoteža, $\Delta G_{ads}^0 < 0$ – spontani proces, $\Delta G_{ads}^0 > 0$ – nespontani proces) i konačno stanje (ravnotežu) sustava u termodinamički standardnom stanju (101,325 kPa, 298 K, pH = 7), prema jednadžbi [109]:

$$\Delta G_{ads}^{0} = \Delta H_{ads}^{0} - T\Delta S_{ads}^{0} < 0 \quad (109)$$

gdje ΔH_{ads}^{0} i ΔS_{ads}^{0} redom predstavljaju toplinu reakcije, odnosno standardnu promjenu entalpije adsorpcije (sadržaj topline sustava) i mjeru za nered molekula ili standardnu promjenu entropije adsorpcije pri čemu je standardna promjena entropije iz vodene otopine najčešće pozitivna ili jednaka nuli [23], [74], [193], [194]. Premda tijekom adsorpcije iz vodene otopine nerijetko dolazi do povećanja vrijednosti standardne promjene entropije, moguće je da vrijednost promjene standardne entalpije bude pozitivna ili negativna. Eksperimentalnim određivanjem tipa adsorpcijske izoterme, entalpije adsorpcije, slobodne Gibbsove energije adsorpcije i drugih termodinamičkih parametara može se odrediti adsorpcijski mehanizam inhibitora korozije. Iako se toplina reakcije može odrediti eksperimentalno, izmjerena toplina nema točno značenje ako se ne navede i eksperimentalni postupak koji je korišten prilikom mjerenja. Toplina kod adsorpcije ima dva izvora: (a) toplina oslobođena pri zasićenju privlačnih sila između molekula adsorpcijske tvari i adsorbensa (adhezijska) i (b) toplina kondenzacije adsorpcijske tvari (toplina oslobođena djelovanjem sila kohezije između molekula adsorpcijske tvari) [32], [74], [195], [196].

Pojava adsorpcije iz otopine u kinetičkom je smislu kompleksan efekt koji se najčešće sastoji od nekoliko uzastopnih faza pa je ukupna brzina procesa određena brzinom najsporije faze. Pojava adsorpcije iz otopine sastoji se od sljedećih faza [74], [197]:

- transporta otopljene tvari kroz granični sloj tekućine do površine adsorbensa koji se događa molekularnom i konvektivnom difuzijom kroz film
- difuzije otopljene tvari u poroznu strukturu adsorbensa koja ne ovisi samo o poroznoj strukturi (veće pore – brža difuzija) nego i o veličini te obliku otopljenih molekula (manje i sferične molekule – brža difuzija) te o njihovim interakcijama s aktivnom površinom
- neposredne adsorpcije, tj. vezanje molekula na aktivnu površinu adsorbensa (uvijek brza faza koja ovisi o prirodi interakcije između otopljene tvari i adsorbensa).

Veličina adhezijskih privlačnih sila proporcionalna je površini adsorbensa, pa je zato poželjno da adsorbens ima što veću slobodnu površinu. Na samom je početku adsorpcije slobodna površina velika, pa je i brzina adsorpcije velika. Poslije se, zbog vezivanja sve većeg broja čestica adsorbata, slobodna površina smanjuje, a time i brzina adsorpcije. Nakon određenog vremena dolazi do uspostavljanja dinamičke ravnoteže između adsorpcije (vezivanja) i desorpcije (oslobađanja) čestica adsorbata s površine adsorbensa. Najvažnije mjesto na kojem

se odvija proces adsorpcije određenog inhibitora u nekom korozijskom sustavu naziva se međupovršinom (graničnim slojem), a karakteriziraju ga dvije različite faze, čvrsta i tekuća [74], [197].

6.6.1. Podjela adsorpcijskih pojava

Osnova adsorpcije leži u energiji površine materijala. Čvrsta tvar na čijoj se površini zbiva adsorpcija naziva se adsorbens, a tvar koja se adsorbira, adsorbat. U većini materijala svi atomi i molekule imaju određene jednake veze (ionske, kovalentne ili metalne prirode) s drugim atomima i molekulama u okruženju, dok izuzetak predstavljaju oni atomi koji se nalaze na površini materijala te tako nisu potpuno okruženi s drugim istovrsnim atomima. Zbog navedenog razloga takvi atomi imaju veći ili manji afinitet da formiraju veze s drukčijim atomom koji se nađe u blizini. Tijekom samog procesa adsorpcije čestice adsorbata iz vodene otopine spontano dolaze u kontakt s predmetnom površinom gdje zbog difuzije popunjavaju pore adsorbensa vezujući se kemijskim reakcijama ili fizičkim vezama. Ovisno o prirodi površinskih sila, vrijednosti entalpije adsorpcije te o specifičnom afinitetu otopljenih specija prema adsorbensu, postoji više vrsta adsorpcijskih pojava koje se međusobno razlikuju po energetskim učincima i brzini samog procesa. Najvažnije su adsorpcijske pojave koje se događaju kao rezultat smanjenja ukupne slobodne energije sustava kemijska i fizikalna adsorpcija [32], [74], [192], [195].

Fizikalna je adsorpcija rezultat slabih međumolekularnih interakcija dugog dometa (Van de Waalsovih) između iona ili dipola i električki nabijene površine metala. Fizikalna je adsorpcija redovito vrlo brza, osim u slučajevima kad površina adsorbensa sadržava vrlo uske pore (kapilare). Zbog istog razloga fizikalna je adsorpcija redovito reverzibilna, tj. adsorbirane molekule fluida mogu se sniženjem pritiska ili koncentracije i pri razmjerno niskoj temperaturi ukloniti s površine adsorbensa (desorpcija), a za desorpciju kemijski adsorbiranih molekula mora se dovesti znatna energija aktivacije te su potrebne visoke temperature kako bi desorpcija išla osjetljivom brzinom. Fizikalna je adsorpcija općenita pojava: svaki se plin ili otopljena tvar može u određenim uvjetima adsorbirati na svakoj čvrstoj površini u više slojeva, pa čak i na kemijski adsorbiran sloj, dok je kemijska adsorpcija, naprotiv, vrlo specifična i nastupa samo kad adsorbat s adsorbensom tvori površinski monomolekulski film ili spoj. Fizikalna adsorpcija može biti lokalizirana i nelokalizirana. U slučaju nelokalizirane adsorpcije, molekule adsorpcijske tvari gibaju se slobodno po površini adsorbensa. Ako se adsorbens sastoji od različitih iona, atoma i molekula koje različito reagiraju s molekulama adsorpcijske tvari, to se

kretanje ne događa i adsorpcija je lokalizirana. Isto tako, lokalizirana fizikalna adsorpcija može zbog porasta kinetičke energije molekula, uzrokovane porastom temperature, postati nelokalizirana. Fizikalna adsorpcija pojavljuje se spontano, pri čemu adsorpcijska tvar nastoji okupirati cijelu površinu adsorbensa dok se istodobno događa i desorpcija, proces suprotan adsorpciji, uzrokovan (kao i difuzija) težnjom izjednačavanja raspodjele čestica zbog termalnog gibanja. Za svaku koncentraciju adsorpcijske tvari postoji stanje adsorpcijske ravnoteže slično ravnoteži kondenzacije/isparavanje. Što je viša temperatura, fizikalna je adsorpcija slabija. Ujedno za svaku temperaturu postoji stanje adsorpcijske ravnoteže. Utjecaj temperature na fizikalnu adsorpciju potpuno slijedi Le Chatelierovo načelo jer je desorpcija povezana s povećanjem temperature. Tijekom adsorpcije molekule adsorbata gube kinetičku energiju, što rezultira oslobađanjem topline, pa adsorpciju najčešće smatramo egzotermnim procesom (tj. vrijednost je entalpije ΔH_{ads}^{0} najčešće negativna) tijekom kojeg se sniženjem temperature povećava broj adsorbiranih molekula na čvrstu površinu. Kod fizikalne adsorpcije vrijednosti entalpije ukazuju na to kako sile kojima se molekule vežu na površinu adsorbensa nisu dovoljno jake, što je i prikazano u tablici 10 [32], [74], [192], [195], [198], [199].

Kemisorpcija uključuje stvarni prijenos naboja ili dijeljenje naboja između molekule inhibitora i metalne površine, pri čemu se reaktanti međusobno povezuju kovalentnom vezom, tj. nastupa samo kad adsorbat s adsorbensom tvori površinski kompleks (monomolekulski film) ili spoj. Ta je vrsta adsorpcije ireverzibilna i obično dovodi do inhibicije anodne reakcije, a karakterizira je postojanost i velika toplina adsorpcije, čije su vrijednosti prikazane u tablici 10 [136]. Adsorbirani su speciji u kontaktu s metalnom površinom, a između njih se stvara veza koja je gotovo jaka kao u stehiometrijskim spojevima. Kod metala (prijelaznih) taj je proces više izražen uz prisustvo slobodnih elektronskih orbitala niske energije. Nasuprot tome, prisutnost određenih funkcionalnih skupina u strukturi materijala utječe na adsorpciju supstance na supstrat: prisutnost polarne skupine, kao što su NH_2, OH ili COOH, doprinosi formiranju veza s površinom, koje uključuju interakcije kemijske prirode [32]. Snaga veze između metala i reaktivnih skupina ovisi o gustoći elektrona na atomu donora, funkcionalnoj skupini i polarizabilnosti grupe. Stoga povećanje polariteta dodavanjem skupina donor-elektrona molekuli inhibitora izaziva čvršće veze, što utječe na povećavanje djelotvornosti inhibicije korozije. Zbog visoke je energije aktivacije proces kemisorpcije vrlo spor na niskim temperaturama, ali se povećava s porastom temperature kao i većina kemijskih promjena [32], [195].

Tablica 10. Usporedba svojstava fizisorpcije s procesom kemisorpcije [55], [74], [195], [199], [109], [141], [200]

	Fizisorpcija	Kemisorpcija
Vrsta elektronske interakcije	Temelji se na međumolekularnim i međuionskim silama dugog dometa – Van der Waalsovim privlačnim silama tj. Londonovim silama (dipolarna međudjelovanja) kao podvrsti Van der Waalsovih sila. Nema prijenosa elektrona.	Temelji se na kemijskim reakcijama između adsorbata i adsorbensa. Može doći i do reakcije između dviju različitih vrsta adsorbiranih molekula. Kemijska veza ionskog ili kovalentnog tipa. Postoji prijenos ili izmjena elektrona.
Vrsta reakcije	Adsorpcija je reverzibilna. Adsorbirani speciji se lako uklanjaju ispiranjem (desorpcija).	Adsorpcija je obično ireverzibilna i postojana.
Adsorpcijska entalpija	Mala standardna promjena entalpije. Najčešće: $-20 < \Delta H_{ads}^{0} < 40$ kJ/mol.	Velika standardna promjena entalpije. Najčešće: $-400 < \Delta H_{ads}^{0} < -80$ kJ/mol. $\Delta H_{ads}^{0} < 0$
Energija aktivacije aktivirana adsorpcija ($E_A > 0$)	mala ili je nema	velika
Ukupna Gibbs-ova energija adsorpcije	$-40 \leq \Delta G_{ads}^{0} \leq -20$ kJ/mol (prema +) Najčešće od - 30 do - 15 kJ/mol	$\Delta G_{ads}^{0} \leq -40$ kJ/mol (prema -) Najčešće - 100 kJ/mol
Kinetika	Brza (trenutačna) adsorpcija na relativno niskim temperaturama.	Najčešće spora adsorpcija, moguća u širem rasponu temperatura.
Specifičnosti adsorpcije	Učestalija pojava zbog univerzalne prirode Van der Waalsovih sila. Adsorpcijski speciji relativno indiferentni prema karakteru površine. Adsorbat nije vezan za određeno mjesto na površini, može se gibati translatorno. Adsorpcijska ravnoteža se razmjerno brzo postiže (10^{-8} s). Ovisnost o svojstvima adsorbata (inhibitora), vrsti aniona u otopini te vrijednostima korozijskog potencijala. Nespecifična reakcija, jednoslojna ili višeslojna – ponekad se sloj nalazi iznad kemijski adsorbiranog sloja. Porast temperature uzrokuje smanjenje intenziteta vezivanja specija odnosno količine adsorbata (manji θ_{inh}). Mogućnost pojavnosti u jednom rasponu temperature, a kemisorpcija u drugom rasponu.	Rjeđa pojava. Specifična interakcija, isključivo jednoslojna (sve su molekule u kontaktu s površinom). Snažna ovisnost o karakteru površine, sastavu i strukturi inhibitora korozije. Adsorpcijska se ravnoteža razmjerno sporo postiže (satima ili danima). Povećanje temperature najprije uzrokuje povećanje, a zatim smanjenje intenziteta vezivanja specija, odnosno količine adsorbata. Promjena temperature nema znatan utjecaj.

6.6.1.1. Čimbenici koji utječu na proces adsorpcije

Učinkovitost adsorpcijskog procesa ovisi obrojnim čimbenicima kao što su: koncentracija i svojstva otopljene tvari (adsorbata), površina i struktura pora krute površine (adsorbensa), temperatura, pH-vrijednost vodene otopine, vremenski interval izloženosti adsorpcijskoj tvari te prisutnost drugih iona.

Koncentracija adsorbata

S obzirom na to da različiti adsorbensi imaju različit kapacitet za određeni adsorbat zbog ekonomske isplativosti te pravilne i učinkovite provedbe adsorpcijskog procesa vrlo je važno pravilno odrediti koncentraciju tvari koja adsorbira te tako optimirati inhibicijski učinak korozijskog procesa. Iako su brojni autori u svojim istraživanjima dokazali da se porastom koncentracije određenih iona potencijalnog adsorbata povećava adsorpcijski učinak adsorbensa, a tako i stupanj prekrivenosti površine, važno je naglasiti da je istraživanjem adsorpcijskog procesa cerijevih iona na aluminijsku leguru 2024-T3 u vodenoj otopini klorida utvrđena kritična koncentracija istih u funkciji koncentracije klorida (slika 50), pri čemu povećanje koncentracije inhibitora iznad određenog intervala nema znatan učinak na stupanj prekrivenosti površine, a tako i na brzinu korozije [161].

Površina i struktura pora adsorbensa

Budući da je adsorpcija površinska pojava i da proces adsorpcije rezultira koncentriranjem spojeva iz otopine na površini adsorbensa, površina predstavlja jedan od glavnih čimbenika koji utječu na adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Općenito su adsorpcijski kapacitet krutog adsorbensa, a time i njegov adsorpcijski potencijal, proporcionalni specifičnoj površini te njezinu stanju, pa adsorpcija određenih molekula ili iona (tvari) raste s povećanjem površine, pri čemu je specifična površina segment cjelokupne površine raspoloživ za proces adsorpcije. Drugim riječima, osim pristupačnosti površine na proces adsorpcije utječe i stanje površine koje ima tim pozitivniji učinak što je površina adsorbensa poroznija i hrapavija (specifična aktivna površina znatno veća od geometrijske površine) te ako sadržava veći broj površinski aktivnih skupina, čije karakteristike mogu znatno utjecati na sam proces adsorpcije. Površine adsorbensa također mogu biti polarizirane i nepolarizirane, pri čemu će polarizirani adsorbens bolje utjecati na proces adsorpcije ako tvar koja adsorbira ima odgovarajući polaritet [201], [202], [203], [204].

Svojstva adsorbata

Najvažnije je svojstvo koje pored površine ima znatan utjecaj na adsorpcijski kapacitet topljivost tvari (potencijalnog adsorbata) u vodenoj otopini. Općenito je učinkovitost adsorpcije adsorbata, prema Lindeliusovu pravilu, obrnuto proporcionalna njegovoj topljivosti u otopini iz koje se adsorpcijski proces događa jer bolja topljivost podrazumijeva jaču vezu u relaciji otapalo – otopljena tvar, pa je adsorpcija utoliko slabija. Veličina molekula adsorbata također ima stanoviti utjecaj kad je u pitanju adsorpcija organskih spojeva na porozni adsorbens i to u onim slučajevima kada brzinu sveukupnog procesa određuje brzina difuzije kroz pore. Za razliku od veličine molekula adsorbata njihova struktura i oblik nema velik utjecaj s obzirom na to da su dimenzije pora na površini adsorbensa znatno većih proporcija od samih molekula. Kod utjecaja polariteta molekula adsorbata na proces adsorpcije važno je istaknuti da će se polarizirani spojevi bolje adsorbirati ako je adsorbens odgovarajuće polariziran [201], [202].

Temperatura

Budući da se proces adsorpcije odvija spontano, karakterizira ga smanjenje slobodne energije sustava. Isto tako, zbog gubitka stupnjeva slobode gibanja otopljene tvari, pri prijelazu iz otopljenog stanja do adsorbiranog stanja prisutno je smanjenje entropije. Temperatura iako najčešće ubrzava adsorpciju, kod fizikalne adsorpcije količina adsorbirane tvari se umjereno smanjuje s povećanjem temperature tako da brzina procesa minimalno ovisi o temperaturi. Također, u slučaju kemijske adsorpcije količina se adsorbirane tvari umjereno smanjuje s povećanjem temperature iako je količina kemijski adsorbirane tvari veća od one koja je fizikalno adsorbirana, pa brzina procesa dosta ovisi o temperaturi (raste eksponencijalno s porastom temperature). Isto tako, porast će temperature rezultirati smanjenjem ravnoteže kapaciteta adsorpcije pri čemu niža temperatura pogoduje povećanju kapaciteta [201], [202], [203], [204].

pH-vrijednost vodene otopine

Jedan je od čimbenika koji ima znatan utjecaj na brzinu i mehanizam adsorpcije određenih tvari na čvrstu površinu adsorbensa pH-vrijednost vodene otopine u kojoj se adsorbens nalazi. S obzirom na to da korozijska postojanost aluminija i njegovih legura ovisi o postojanju pasivnog filma u kontaktu s vlažnom atmosferom, vodom i mnogim aeriranim elektrolitima, kojima je

pH-vrijednost između 4 i 9, može se zaključiti da amfoternost aluminija i njegovih legura ima snažan utjecaj na brzinu korozije, a time posljedično i na potencijalne adsorpcijske lokalitete, čiji kemijski sastav, raspoloživa aktivna površina i koncentracija utječu na proces adsorpcije [38], [202], [203], [204].

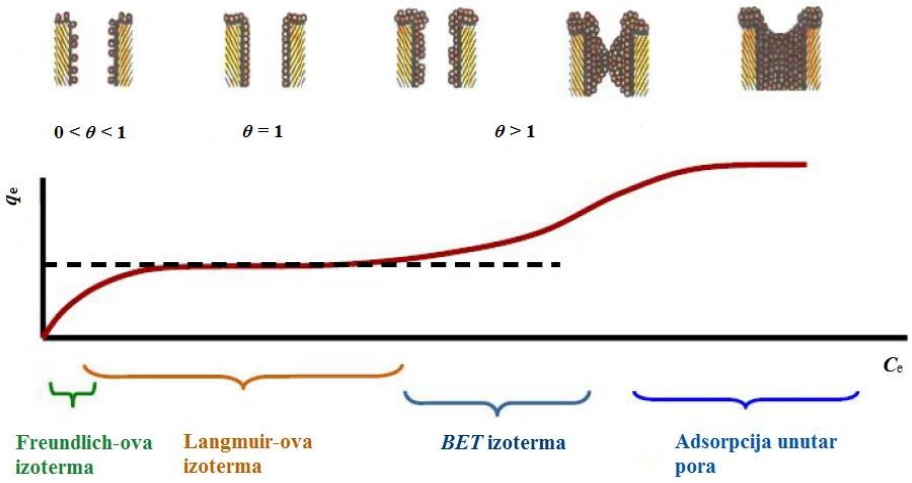
Vremenski interval izloženosti adsorbensa adsorpcijskoj tvari

Brojna znanstvena istraživanja također pokazuju kako duljina vremenskog intervala izloženosti većine adsorbiranih tvari, prema određenoj adsorpcijskoj tvari, ima znatan utjecaj na stupanj prekrivenosti površine adsorbensa, odnosno da je količina adsorbiranih iona proporcionalna s vremenom do nekog određenog maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa. Nakon prekrivanja svih potencijalnih adsorpcijskih lokaliteta, vremenski interval izloženosti više nema utjecaj na adsorpcijski proces [201], [202], [203], [204].

6.6.1.2. Ravnotežno stanje pri adsorpciji

Maksimalna količina adsorbata koja se može vezati na površini određene količine adsorbensa (obično se uzima jedinica mase adsorbensa) ovisi o prirodi adsorbensa, temperaturi te tlaku (plinovitog adsorbata) ili koncentraciji otopljene tvari. Način na koji se maksimalna ravnotežna adsorbirana količina tvari mijenja s promjenom tih dviju varijabla određuje se eksperimentalno, tako da se odredi veličina promjene pritiska ili koncentracije fluidne smjese kad se stavi u doticaj s određenim adsorbensom, pri različitim temperaturama te uz različite početne tlakove ili koncentracije. Ako su adsorbens i adsorbat u kontaktu dovoljno dugo, uspostavit će se termodinamička ravnoteža između količine adsorbiranog adsorbata i količine adsorbata u otopini, odnosno izjednačiti brzine adsorpcije i desorpcije na granici faza adsorbens – adsorbat. Naime, u inicijalnom dijelu procesa čestice iz otopine bit će usmjerene prema površini čvrste faze, pri čemu će se pojedine adsorbirati, a ostale difundirati nazad u otopinu. Usporedno s procesom adsorpcije odvijat će se i proces desorpcije, koji karakterizira povrat pojedinog adsorbata s adsorbensa nazad u otopinu. Proces se adsorpcije eksperimentalno ispituje na osnovi funkcionalne zavisnosti količine adsorbirane supstance, tlaka, koncentracije i temperature, a dobivene krivulje nazivaju se adsorpcijske izoterme odnosno familije krivulja koje prikazuju adsorbiranu količinu tvari q_e (mg/g) po jedinici mase adsorbensa uz konstantnu temperaturu, u odnosu na ravnotežnu koncentraciju otopljenog adsorbata u otopini C_e (mg/L). Njihovi oblici ovise o specifičnosti površine adsorbensa, strukturi pora (ovisi o veličini, obliku i povezanosti pora) i njihovoj raspodjeli kao i o temperaturi te pH-vrijednosti otopine [191],

[195], [201]. Rezultati mjerenja (eksperimenta) adsorpcije obično se prikazuju s pomoću različitih predikcijskih modela ravnotežne raspodjele (grafički ili u obliku jednadžbe), od kojih se najviše koriste Langmuirove, Freundlichove, Temkinove te BETove izoterme nazvane prema prezimenima znanstvenika koji su postavili fizikalno-kemijski opis adsorpcije prikazan na slici 58 [201], [205].



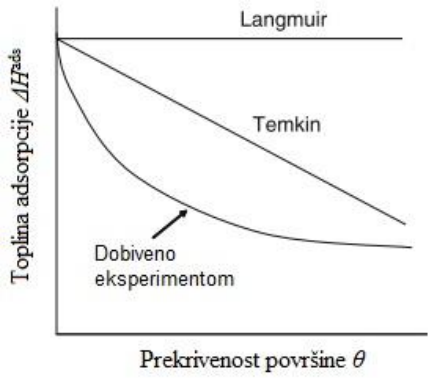
Slika 58. Prikaz najčešćih adsorpcijskih izotermi i ovisnosti *q*e/Ce [205]

6.7. Termodinamički aspekti adsorpcijskih procesa

Svaka kemijska tvar, a time i svaki kemijski sustav, u danim uvjetima sadržava određenu količinu energije, tzv. unutarnju energiju, koja je funkcija stanja tog sustava. Fizikalne transformacije mogu se smatrati sustavnim promjenama kod kojih dolazi do izmjene jednog energetskog stanja u drugo pa tako kemijske reakcije uključuju reaktante i produkte koji imaju različitu energiju, ovisno o tome troše li (endotermne) ili proizvode (egzotermne) energiju, najčešće toplinsku. Adsorpcijske izoterme opisuju ravnotežni odnos između adsorbiranih i neadsorbiranih tvari pri zadanoj konstantnoj temperaturi kao i odnos između stupnja prekrivanja adsorbensa i koncentracije adsorbata u otopini, pri čemu stupanj prekrivenosti u elektrokemijskim reakcijama, između ostalog, ovisi i o razlici potencijala na granici metal/elektrolit, pa se smatraju veoma važnim u određivanju mehanizma elektrokemijskih reakcija. Primarna je premisa primjene termodinamičkog načela u analizi adsorpcije da adsorbat, jednom adsorbiran na površini adsorbensa, predstavlja jedinstvenu fazu u termodinamičkom smislu. Slijedom toga, kombinacija adsorbiranog adsorbata i adsorbensa može se smatrati sustavom, a adsorpcijska ravnoteža promatrati kao ravnoteža između sustava i neadsorbiranih tvari u fluidnoj fazi (može biti plinovita ili tekuća). Osnovni izvor podataka o

adsorpcijskim procesima ostvaruje se s pomoću različitih matematičkih izraza, odnosno semiempirijskih adsorpcijskih izoterma koje opisuju odnos između količine adsorbata, vezanog na površini adsorbensa i koncentracije adsorbata u vodenoj otopini nekog elektrolita u trenutku ravnotežnog stanja, pa se može smatrati da adsorpcijski izračuni omogućuju kvantitativno znanje o procesu adsorpcije. Korištenje je semiempirijskih izotermi jednostavno i omogućuje instantno pronalaženje različitih parametara, kao što su konstante ravnoteže. Drugim riječima, adsorpcijsko je modeliranje polazna osnova za proračun adsorpcije, odnosno u mnogim sepraktičnim situacijama izračunavanje adsorpcije ne može obaviti bez prvotnog formuliranja odgovarajućih adsorpcijskih modela. Sustavni način izračunavanja i modeliranja adsorpcijskih procesa dobar su preduvjet za postizanje njihove kvantitativne procjene te racionalno oblikovanje adsorpcijskih sustava [32], [161], [191], [200].

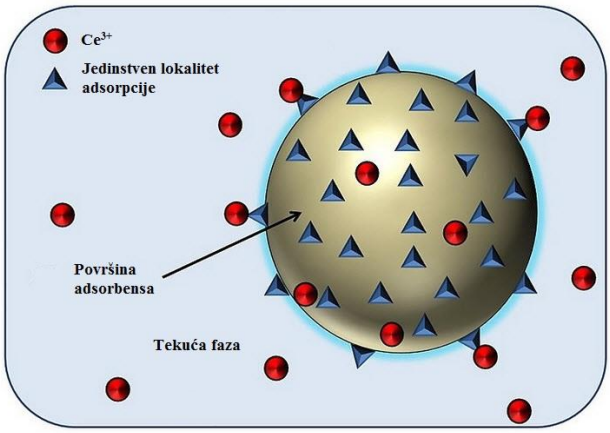
Najjednostavniji je i daleko najčešće korišteni izraz za fizikalnu i kemijsku adsorpciju tvari iz fluidne faze Langmuirov model (adsorpcija iona), u kojem se matematički izraz može izvesti na nekoliko načina, ovisno o tome je li pristup termodinamički ili statistički (slika 59). U tom kontekstu jednadžbe se tih izotermi lako linearizira, što omogućuje brzo određivanje njihovih parametara, grafički ili linearnom regresijom. Također, zbog svoje jednostavnosti njihova uporaba omogućuje brzu i učinkovitu interpretaciju širokog spektra eksperimentalnih podataka, iako pokazuju sustavnu anomaliju u odnosu na rezultate dobivene eksperimentalnim putem [32], [74], [191].



Slika 59. Toplina adsorpcije vs. prekrivenost površine – Langmuir i Temkin [74]

Pri primjeni Langmuirova modela izoterma koji predstavlja fizikalno i matematičko objašnjenje adsorpcije te po učestalosti zauzima više od 30 % adsorpcijskih pojava na metalima i površinama sličnim metalima (metalni oksidi, metalni sulfidi), moraju se uzeti u obzir sljedeće pretpostavke: u ravnotežnom stanju otopine postoji jednak broj molekula koje se istodobno vežu i otpuštaju s površine (čvrste) tvari, tj. broj je adsorbiranih molekula na površini

konstantan; adsorpcija podrazumijeva monomolekulsko prekrivanje (slika 60); ne postoji lateralna interakcija između adsorbiranih specija što promjenu entalpije adsorpcije $\Delta H_{ads}{}^{0}$ čini neovisnom o stupnju prekrivenosti površine θ, odnosno broju zauzetih mjesta, u slučaju da postoje lateralne interakcije, entalpija će varirati (smanjiti se sa stupnjem prekrivenosti površine); površina je glatka i homogena; svako mjesto na površini ima jednak afinitet za adsorbat (svaka molekula ima konstantnu entalpiju i sorpcijsku aktivacijsku energiju) pa površina može biti zasićena adsorbatom, adsorpcija prestaje kad je cjelokupna površina adsorbensa zauzeta. Karakteristike Langmuir-ove adsorpcijske izoterme prikazane su u tablici 11 [201], [206].



Slika 60. Monomolekulsko prekrivanje adsorbensa [207]

Tablica 11. Karakteristike Langmuir-ove adsorpcijske izoterme [74], [201]

	Langmuir
Pretpostavke	Homogena površina. Adsorpcijski su lokaliteti energetski jednaki. Broj adsorbiranih molekula na površini je konstantan. Adsorbat se adsorbira u monosloju (svaka molekula adsorbate zauzima samo jedan lokalitet – ne adsorbiraju se jedna na drugu). Jednak afinitet za sva adsorpcijska mjesta – entalpija jednaka za sve molekule). Nema interakcije među adsorbiranim česticama. Entalpija je konstantna i neovisna o stupnju prekrivenosti površine i o količini adsorbiranog specija. Adsorpcija prestaje onog trenutka kad se na površini adsorbenta stvori monomolekularni sloj adsorbata.
Entalpija (realni sustavi)	Entalpija se smanjuje s povećanjem stupnja prekrivenosti površine
Jednadžba	$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}^{0}} \cdot C$
Potvrda kompatibilnosti	Linearna zavisnost $\theta/(1\text{-}\theta)$ vs. c Linearna zavisnost θ/C vs. c

Izoterme adsorpcije prema Langmuirovu modelu definiraju se prema sljedećim jednadžbama:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_1 e^{\Delta H_{ads}^{\theta}/RT} C \tag{110}$$

pri čemu je

$$K_1 = e^{-\Delta S_{ads}^{\theta}/R} \tag{111}$$

Budući da Langmuir-ov model izoterme podrazumijeva homogenost površine i ne postojanje lateralnih interakcija između adsorbiranih molekula, entalpija ΔH_{ads}^0 kao funkcija stanja sustava ne ovisi o stupnju prekrivenosti površine, čime se jednadžba (110) može zapisati u sljedećem obliku:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} \cdot C \tag{112}$$

$$K_{ads} = K_1 e^{\Delta H_{ads}^{0}/RT} C \tag{113}$$

gdje K_{ads} = f (ΔH_{ads}^0, ΔS_{ads}^0) (L/mg) označava termodinamičku konstantu kemijske ravnoteže adsorpcijskog procesa, C koncentraciju adsorbirane supstance inhibitora unutar elektrolita, a θ stupanj prekrivenosti površine. Međusobni odnos između dviju varijabla, definiran jednadžbom (114), može se grafički prikazati s pomoću dvodimenzionalnog grafa, odnosno dijagrama rasipanja (engl. *scatter*), na temelju jednadžbe pravca linije regresije i koeficijenta determinacije ili korelacije (R^2) i tako potvrditi podudarnost eksperimentalnih rezultata s modelom Langmuir-ovih izotermi te definirati K_{ads} (odsječak na ordinati). Svrha je tog istraživanja pronaći linearni tip jednadžbe Langmuirovih ravnotežnih izoterma prema sljedećoj definiciji:

$$\frac{C}{\theta_{inh}} = \frac{1}{K_{ads}} \cdot C \tag{114}$$

Ako se vrijednost ΔH_{ads}^0 smanjuje s povećanjem θ_{inh}, može se zaključiti da je korodirajući metal energetski heterogen. Njegova je heterogenost posljedica polikristalne prirode, prisutnosti granica zrna i defekata koji predstavljaju najaktivnija mjesta u interakciji s

inhibitorom, pa imaju najveću vrijednost ΔH_{ads}^{0}. Također, manjak aktivnih lokaliteta zbog povećanja θ_{inh} i djelovanja lateralnih odbijajućih interakcija između adsorbiranih molekula ili iona, uzrokovat će smanjenje vrijednosti ΔH_{ads}^{0} [74].

Freundlichova izoterma također se često upotrebljava zbog svoje jednostavnosti i mogućnosti uklapanja u različite adsorpcijske podatke. Temelji se na četiri pretpostavke: sva su mjesta adsorpcije jednaka i svako mjesto može primiti samo jednu molekulu; površina je energetski homogena i adsorbirane molekule ne djeluju međusobno; nema faznih prijelaza; pri maksimalnoj adsorpciji nastaje monomolekulski film. Adsorpcija se pojavljuje samo na određenom mjestu na površini, a ne s drugim adsorbatima. Te su pretpostavke rijetko ispunjene: na površini uvijek postoje nesavršenosti, adsorbirane molekule nisu nužno inertne, a mehanizam očito nije isti za prve adsorbirane molekule na površinu i posljednje koje se adsorbiraju na površinu.

Freundlich-ova izoterma može se izraziti kao:

$$K_{ads} \cdot C = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \cdot e^{f \cdot \theta} \tag{115}$$

gdje f označava molekularnu interakcijsku konstantu. Kad je konstanta interakcije f = 0, Langmuirova izoterma može se promatrati kao poseban slučaj Freundlich-ove izoterme, tj. nema interakcije između molekula adsorbata. Ako je *f* pozitivna vrijednost, onda to ukazuje na odbojne bočne interakcije.

Kod prisutnosti heterogenosti na površini i interakcija između adsorbiranih molekula, Temkinova izoterma daje iste pretpostavke kao i Freundlichova izoterma:

$$K_{ads} \cdot C = e^{f \cdot \theta} \tag{116}$$

Ta se izoterma može smatrati i posebnim slučajem Freundlich-ove izoterme.

Nakon što se usvoji odgovarajuća izoterma primjerena procesu adsorpcije, iz ovisnosti stupnja prekrivenosti površine i koncentracije inhibitora, moguće je grafičkim načinom odrediti konstantu ravnoteže prema jednadžbi (117),

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} e^{\left(\frac{-\Delta G^0_{ads}}{RT}\right)} \quad (117)$$

nužnu za definiranje standardne promjene Gibbsove (standardne) slobodne energije adsorpcije te tako dobiti informaciju o vrsti adsorpcije, prema sljedećim jednadžbama:

$$\Delta G = \Delta G^0_{ads} + RT \ln K_{ads} \quad (118)$$

za reakciju u ravnotežnom stanju $\Delta G = 0$, p = konst. i T = konst,

$$0 = \Delta G^0_{ads} + RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad (119)$$

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad (120)$$

$$\Delta G^0_{ads} = -2,303 RT \log(55,5 K_{ads}) \quad (121)$$

gdje R označava opću plinsku konstantu (8,314 J/mol K), T apsolutnu temperaturu (K), a 55,5 mol/dm^3 molarnu koncentraciju vode u otopini [109], [194], [195], [201].

Pod pojmom toplina adsorpcije obično se podrazumijeva toplina koja se izmjenjuje tijekom adsorpcije adsorbata na metalnu površinu. Toplinska razmjena između sustava i njegove okoline općenito ovisi o prirodi procesa koji se odvija unutar sustava, kao i o načinu razmjene između sustava i okoline. Slijedom toga, termodinamičke parametre, kao što su standardna promjena entalpije $\Delta H_{ads}{}^0$ (kJ/mol), koja daje informaciju o mehanizmu inhibicije korozije i standardna promjena entropije $\Delta S_{ads}{}^0$ (J/mol K), čije vrijednosti pobliže definiraju mehanizam adsorpcije inhibitora i promjenu stupnja poremećaja (nereda) u promatranom sustavu, moguće je dobiti primjenom jednadžbe u kojoj se navedeni parametri nalaze u korelaciji s promjenom Gibbsove (standardne) slobodne energije $\Delta G_{ads}{}^0$ (Gibbs-Helmholtzova jednadžba), tj. Van't Hoffovove jednadžbe, koja proizlazi iz kvantno-kemijske obrade izvornog Arrheniusova izraza, kako slijedi [74], [193], [208]:

$$\ln(K_{ads}) = -\frac{\Delta H^0_{ads}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + const \quad (122)$$

Pritom je iz grafičkog prikaza ovisnosti ln(K_{ads}) vs. 1/T potrebno dobiti jednadžbu regresijskog pravca $y = ax + b$, zajedno s koeficijentom smjera (a = - $\Delta H_{ads}^0/R$) te odsječkom na ordinati ($b = \Delta S_{ads}^0/R$), kako bi se na jednostavan način definirala i posljednja dva relevantna termodinamička parametra adsorpcije [192], [201], [208], [209].

6.7.1. Termodinamički aktivacijski parametri

Kinetika kemijske reakcije često se obilježava vrijednostima Gibbs-ove energije aktivacije, odnosno energijom aktivacije E_a, koja se može eksperimentalno odrediti primjenom Arrhenius-ove jednadžbe (123). Tako se prikazuje kvantitativan (eksponencijalan) odnos između temperature i brzine kemijske reakcije (gustoće korozijske struje), uzrokovane kolizijom molekula koje međusobno reagiraju:

$$j_{kor} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \tag{123}$$

gdje j_{kor} označava gustoću korozijske struje (μA/cm^2) koja je proporcionalna brzini korozije v_{kor} (mm/god.), odnosno brzini desorpcije, A (dm^3/mol s) Arrhenius-ov predeksponencijalni faktor (faktor frekvencije ili učestalosti kolizije molekula reaktanata), dok se Boltzmannov eksponencijalni član koji predstavlja prosječnu kinetičku energiju (energetska razina pojedine čestice –osjetljivija na temperaturu) sastoji od E_a energije aktivacije (J/mol), R opće plinske konstante (8,314 J/mol K) i T apsolutne temperature (K).

Pri izračunavanju aktivacijskih parametara potrebno je imati informaciju o temperaturi procesa kao i brzini korozije (gustoće korozijske struje) jer njezine vrijednosti ovise o temperaturi, tj. brzina reakcije uvjetovana je energijom aktivacije (E_a) i temperaturom pri kojoj se reakcija odvija, pa na određenoj temperaturi postoji potpuno definiran dio molekula (aktivirane) čiji sadržaj energije prelazi kritičnu vrijednost za odvijanje kemijskih reakcija. Općenito, ovaj oblik energije predstavlja potencijalnu energetsku barijeru koja blokira napredovanje kemijskih reakcija. To znači da spriječava pretvaranje reaktanata u proizvode. [196], [208].

U nekim slučajevima da bi došlo do adsorpcije molekula adsorpcijske tvari potrebno je dovesti određenu minimalnu količinu energije, tzv. energiju aktivacije (aktivirana adsorpcija), čija vrijednost utječe na samu brzinu adsorpcijskog procesa. Nadalje, za definiranje vrijednosti E_a kao i vrijednosti A, potrebno je prirodnim logaritmiranjem preurediti jednadžbu (123) u jednadžbu (127) te iz grafičkog prikaza ovisnosti ln j_{kor} vs. 1/T dobiti jednadžbu regresijskog

pravca $y = ax + b$, zajedno s koeficijentom smjera ili regresije ($a = -E_a/R$) i odsječkom na ordinati ($b = \ln A$), kako slijedi [194]:

$$ln\, j_{kor} = ln\left(Ae^{\frac{-E_a}{RT}}\right) \quad (124)$$

$$ln\, j_{kor} = ln\, A + lne^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (125)$$

$$ln\, j_{kor} = ln\, A - \frac{E_a}{RT} lne \quad (126)$$

$$ln\, j_{kor} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + ln\, A \quad (127)$$

Isto tako, kako bi se dobila detaljnija slika o inhibicijskom procesu adsorbata na metalnu površinu aluminijske legure, potrebno je definirati sljedeće kinetičke parametre: promjenu entalpije aktivacije (ΔH_a^0, $\Delta H_a^0 > 0$ endotermna reakcija, $\Delta H_a^0 < 0$ egzotermna reakcije) i promjenu entropije aktivacije (ΔS_a^0), a koji se definiraju pomoću alternativne formulacije Arrhenius-ove jednadžbe odnosno jednadžbe prijelaznog stanja [192], [201]:

$$j_{kor} = \frac{RT}{Nh} e^{\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right)} \quad (128)$$

gdje j_{kor} označava gustoću korozijske struje ($\mu A/cm^2$) koja je proporcionalna brzini korozije v_{kor} (mm/god.), R opću plinsku konstantu (8,314 J/mol K), T apsolutnu temperaturu (K), h Plank-ovu konstantu ($6{,}62607015 * 10^{-34}$ m^2 kg s^{-1}), a N Avogadr-ov broj ($6{,}0221412 * 10^{23}$ mol^{-1}). Kako bi se dobila vrijednost ΔH_a^0 (kJ/mol) i ΔS_a^0 (J/mol K), potrebno je jednadžbu (128) preurediti prirodnim logaritmiranjem u jednadžbu (129), te iz grafičkog prikaza ovisnosti $\ln(j_{kor}/T)$ vs. $1/T$ dobiti jednadžbu regresijskog pravca $y = ax + b$, zajedno s koeficijentom smjera ($a = -\Delta H_a^0/R$) i odsječkom na ordinati ($b = \ln(R/nH + \Delta S_a^0/R)$, kako slijedi [192] [201]:

$$ln\frac{j_{kor}}{T} = -\frac{\Delta H_a^0}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + ln\frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a^0}{R} \quad (129)$$

7. Materijali, analitičke metode i uređaji

7.1. Uvod

Tijekom izvođenja istraživanja primijenjene su sveobuhvatne evaluacijske tehnike na svim razinama eksperimentalnog rada. Metodološki je istraživanje koncipirano u osnovne cjeline koje se odnose na pripremu uzoraka od aluminijske legure 2024-T3, izlaganje uzoraka (otopina 0,01 M NaCl te otopina 0,01 M NaCl s $CeCl_3 \times 7H_2O$ (3 mM, 4 mM i 5 mM)) u vremenskom periodu od 24 h, 72 h, 144 h i 240 h, provedbu ispitivanja, evaluaciju eksperimentalnih podataka i zaključka. Metodologija i plan istraživanja prikazani su na slici 61.

Slika 61. Prikaz metodologije istraživanja

U cilju dokazivanja hipoteze rada provedena su opsežna elektrokemijska ispitivanja i laboratorijska istraživanja. Pored sustavne teorijske analize, provedba kompleksnog eksperimentalnog rada ostvarena je ispitivanjem površinskih svojstava aluminijske legure 2024-T3 u nekoliko faza.

7.2. Priprema uzoraka

Učinkovitost provedbe eksperimentalnih aktivnosti, a time točnost i vrijednost dobivenih rezultata osim o preciznosti provedbe analitičkih metoda ovisi ponajprije o nizu pripremnih radnja koje se direktno odnose na uspostavu određenih površinskih svojstava ispitnih uzoraka te pripremu ispitne otopine s odgovarajućom koncentracijom inhibitora.

Ispitni uzorci strojno su izrezani iz lima (2024-T3) debljine 1 mm u geometrijska tijela valjkastog oblika i promjera 16 mm. Nakon rezanja, mehanički su obrađeni brusnim papirom

različite granulacije (od 600 do 2000), korištenjem automatskog uređaja za brušenje i poliranje Minitech 233, proizvođača Presi, te naknadno ispolirani dijamantnom pastom DP-Paste M, proizvođača Struers, u kombinaciji s lubrikantom na bazi alkohola.

Nakon poliranja, ispitni uzorci su u vremenskom intervalu od 1 minute ispirani deioniziranom vodom na sobnoj temperaturi te su s pomoću uređaja za odmašćivanje proizvođača Iskra, u trajanju od deset minuta, ultrazvučno odmašćeni u 96 %-tnoj etanolnoj kupelji.

7.3. Analitičke metode

Uporabom različitih instrumentalnih tehnika u analizi površinske zaštite aluminijske legure 2024-T3 te sukcesivnom i sustavnom provedbom pojedinih faza istraživanja utvrđeni su ključni čimbenici i dobivene krucijalne informacije o mehanizmu adsorpcije i učinkovitosti zaštite cerijevih iona u kloridnom mediju. Interpretiranje sveobuhvatnih informacija realizirano je primjenom različitih znanstveno-istraživačkih metoda u kojima su inkorporirani odgovarajući metodički postupci čija je svrha utvrditi točnost neke spoznaje.

7.3.1. Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF)

Kvantitativna analiza kemijskog sastava ispitnih uzoraka od aluminijske legure 2024-T3 provedena je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije s pomoću uređaja za rendgensku fluorescentnu spektrometriju proizvođača Olympus Innov-X Systems, modela DS 2000-C.

7.3.2. Mjerenje površinske hrapavosti

Nakon provedenih postupaka brušenja, poliranja i ultrazvučnog čišćenja obavljeno je mjerenje površinske hrapavosti netretiranih ispitnih uzoraka s pomoću prijenosnoga uređaja TMR200, proizvođača TMTeck. Uređajem TMR200 izmjereni su sljedeći parametri stanja površine netretiranih uzoraka: R_a, R_z, R_q, R_p, R_v, R_{sk}, R_{ku}, R_t. Ocjene su parametara i druge funkcije uređaja mikroprocesorski upravljane, a dobiveni rezultati mjerenja, osim na LCD zaslonu, statistički su analizirani primjenom odgovarajućeg računalnog programa.

7.3.3. Svjetlosna metalografska mikroskopija

Kako bi se utvrdili vrsta korozijskog procesa kao i utjecaj nehomogenosti ispitne površine materijala na adsorpciju cerijevih iona i spojeva, provedena su strukturna ispitivanja koja su omogućila definiranje korozijskih fenomena i prisutnost drugih faza, odnosno intermetalnih spojeva nastalih kao posljedica toplinske obrade. Ispitivanja su provedena uporabom metalografskog mikroskopa pri različitim povećanjima te pripremljena u skladu s normom ASTM E3.

Makroskopska ispitivanja obavljena su vizualnim pregledom tijekom kojeg su zabilježena zapažanja promjene oblika i izgleda površine. Ona su obavljena s pomoću metalografskog mikroskopa s mogućnošću povećanja od 50×, 100×, 200×, 500× i 1000×. Ispitivanje i analiza mikrostrukture te modifikacije površine, koja je nastala zbog pojavnosti korozijskih fenomena, nastalih kao posljedica elektrokemijskih korozijskih ispitivanja te uranjanja ispitnih uzoraka tijekom različitog vremenskog perioda, provedena je mikroskopskom metodom u skladu s normom ISO 1463 s pomoću optičkoga svjetlosnoga mikroskopa GX51, proizvođača Olympus.

7.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija s emisijom polja (FE-SEM) i energijski disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS)

Modifikacija površine predmetnih uzoraka kao posljedica promjene morfologije, veličine, rasporeda i sastava intermetalnih faza i čestica uzrokovanih djelovanjem korozijskih procesa analizirana je nedestruktivnom metodom s pomoću pretražnoga elektronskoga mikroskopa s emisijom polja proizvođača FEI, modela Quanta FEG 250, dok je mikroanaliza kemijskog sastava površinskog sloja provedena s pomoću uređaja za energijski disperzivnu rendgensku spektroskopiju proizvođača Oxford Instruments, modela PentaFET. Uzorci su prethodno bez naparivanja pozicionirani na električno vodljivu grafitnu podlogu (12 mm, Mikrolux d.o.o.), a samo je skeniranje provedeno primjenom napona ubrzanja od 20 kV u Centru za istraživanje materijala Istarske županije – METRIS.

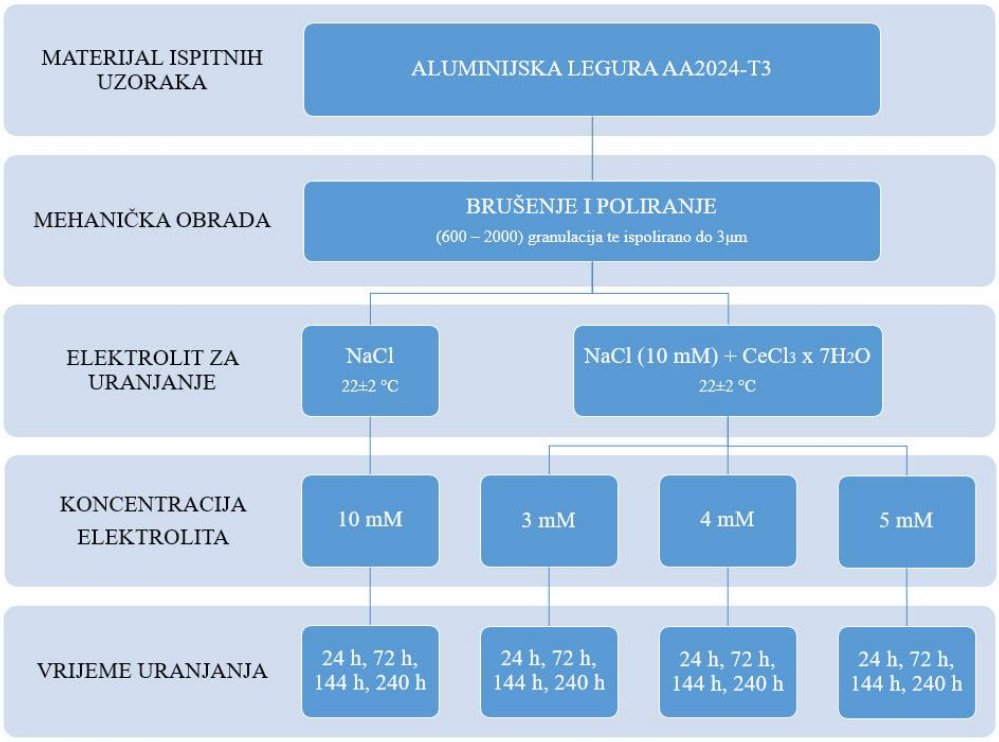
7.3.5. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Mikroskopijom atomskih sila provedena je detaljna analiza kvalitete ispitne površine (morfologija i hrapavost) u cilju dobivanja lokalnih, trodimenzionalnih, kvalitativnih i kvantitativnih podataka o promjeni 3D topografije i njezine hrapavosti, primjenom nanometarske rezolucije. Slike uzoraka dimenzija 20 × 20 μm snimljene su u kontaktnom

načinu rada s 256 točaka u liniji (veličina piksela 78,4 nm), a samo je ispitivanje provedeno s pomoću AFM uređaja proizvođača Oxford Instruments, modela MFP-3D Origin.

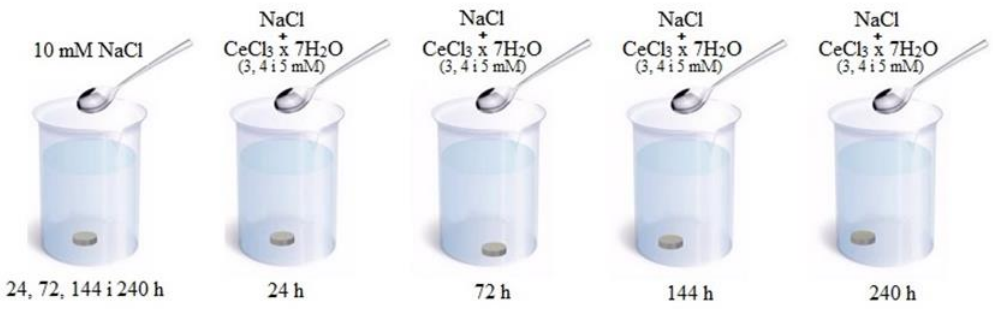
7.3.6. Priprema uzoraka za ispitivanje (plan pokusa)

Metodološki je provedeno istraživanje jasno koncipirano u nekoliko osnovnih cjelina, od kojih se inicijalna faza koncepta odnosi na pripremu ispitnih uzoraka i ispitnih otopina. Plan pripreme uzoraka prikazan je na slici 62.



Slika 62. Plan pripreme uzoraka za ispitivanje

Ispitivanje je provedeno tako da su ispitni uzorci aluminijske legure 2024-T3 uronjeni u deioniziranu vodenu otopinu NaCl (50 ml) molarnog udjela 10 mM te istu otopinu pripremljenu otapanjem odgovarajućeg molarnog udjela (3 mM, 4 mM i 5 mM) reagensa $CeCl_3 \times 7H_2O$, čistoće 99,00 %, proizvođača Acros Organics, u vremenskom periodu od 24 h, 72 h, 144 h i 240 h te sobnoj temperaturi (20 ± 2 °C) i atmosferskom tlaku (slika 63).



Slika 63. Prikaz ispitnih uzoraka uronjenih u odgovarajuće ispitne otopine

Postupkom uranjanja simulirani su mogući eksploatacijski uvjeti aluminijske legure u kloridnom okolišu kao jednom od najopasnijih korozijskih okruženja i uvjeti istog korozijskog opterećenja, ali reduciranog primjenom inhibitora korozije, te je tako definirana otpornost predmetnih uzoraka na koroziju u kloridnoj otopini.

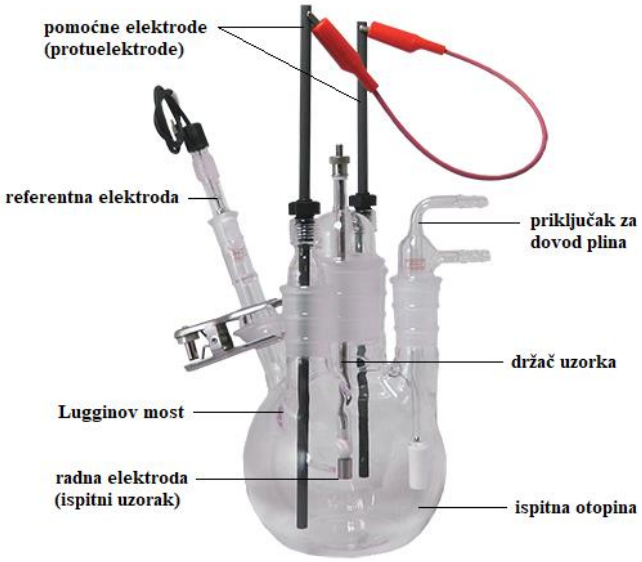
7.3.7. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. U tom kontekstu razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. *direct current technics*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. *alternating current technics*) [29].

7.3.7.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Tijekom provedbe elektrokemijskih ispitivanja procesa korozije tehnikama istosmjerne struje upotrebljavale su se polarizacijske metode mjerenja, u kojima je na temelju snimanja krivulja polarizacije (struja – napon) definirano korozijsko ponašanje ispitnih uzoraka aluminijske legure u kloridnom mediju. Potenciostatska polarizacija provedena je uporabom posebnog uređaja – potenciostata, VersaSTAT 3, proizvođača AMETEK Scientific Instruments – uz primjenu odgovarajućeg programskog paketa VersaStudio [25], [29]. Ispitivanje je provedeno tako da je na mjernoj elektrodi uspostavljen određeni potencijal, a mjerena je struja odziva sustava. Za razliku od potenciostatske pri galvanostatskoj se polarizaciji na mjernoj elektrodi uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava, pa se uređaj za mjerenje naziva galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju može se kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa je u tom slučaju riječ o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima. Elektrokemijska mjerenja provodila su se u skladu s normom EN ISO 17475:2005/Cor 1:2006; EN ISO 17475:2008 u elektrokemijskoj ćeliji (proizvođača Ametek SI u skladu s EN ISO

16773 normom), koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitni uzorak), referentne (Ag/AgCl) i pomoćne elektrode (grafit), pri tri različite temperature ((20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C). Slika 64 prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.



Slika 64. Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [29]

Radna elektroda ispitni je uzorak od aluminijske legure 2024-T3 pripremljen u obliku valjka promjera Ø16 mm, što odgovara veličini držača radne elektrode, pri čemu je elektrolitu izložena

površina od 1 cm^2.

Protuelektroda je električki vodljiva tvar koja zatvara strujni krug. Načinjena je od korozijski postojanog materijala (grafit) dobre vodljivosti te se postavlja simetrično u odnosu na radnu elektrodu.

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu, nego se s pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. Tijekom elektrokemijskih ispitivanja korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) standardnog elektrodnog potencijala od + 0,242 V u odnosu na vodikovu elektrodu.

Ispitna otopina – vodena otopina NaCl (10 mM).

7.3.7.2. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga

U inicijalnoj je fazi polarizacijskog mjerenja sustav trebalo stabilizirati tako da se nakon uranjanja u kloridni elektrolit električni krug između radne i protuelektrode pustio otvorenim,

a razlika potencijala između referentne i radne elektrode snimala kao funkcija vremena. Nakon određenog vremenskog intervala na površini metalnog supstrata uronjenog u elektrolit uspostavljeno je stacionarno stanje kojega karakteriziraju jednake brzine, kako oksidacijskog (anodnog) procesa, tako i redukcijskog (katodnog) dijela procesa, odnosno anodna i katodna struja bile su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Očitanje vrijednosti otvorenog strujnog kruga (E_{kor}) obavljeno je nakon stabilizacije sustava u vremenskom intervalu od 1800 sekundi.

7.3.7.3. Određivanje brzine korozije – Tafelova ekstrapolacija

Metodom Tafelove ekstrapolacije provedena je anodna i katodna polarizacija ispitnih uzoraka u širokom području potencijala od potencijala otvorenog strujnog kruga ($E = E_{kor} \pm 0{,}25$ V), a ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca dobivene su vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} (mA/cm^2). Brzina snimanja iznosila je 0,167 mV/s, a izmjereni rezultati prikazani su grafički u logaritamskom obliku (E – *log* j). Iz vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor}, poznate ekvivalentne mase materijala EW i gustoće materijala ρ (g/cm^3), određena je brzina korozije v_{kor}.

7.3.7.4. Ciklička polarizacija

Ispitivanja istosmjernom strujom sastojala su se od različitih polarizacijskih metoda. Korištenjem potenciodinamičke ili potenciostatičke polarizacije definirana su korozijska svojstva materijala koja daju informaciju o trenutku inicijacije rupičaste korozije, odnosno aktivnom, pasivnom ili transpasivnom stanju materijala. Sva ispitivanja provodila su se u skladu s normama ASTM G3 i HRN EN ISO 17475.

Cikličkom polarizacijom kao dinamičkom metodom elektrokemijskog ispitivanja korozije tehnikom istosmjerne struje ispitana je tendencija površine aluminijske legure 2024-T3 prema nastanku jamičaste korozije u vodenoj otopini NaCl. Eksperimentalno se metoda izvodi na način da se ispitna površina anodno polarizira dok se ne ostvari određena gustoća korozijske struje ili povratni potencijal između radne i pomoćne elektrode nakon čega se petlja vraća u katodnom smjeru do kraja anodnog dijela, čime se završava kružno odnosno cikličko kretanje potencijala. Snimljena krivulja cikličke polarizacije prikazuje se u dijagramu kao posljedica interakcije između potencijala radne elektrode i logaritma neto struje. Ključni je empirijski parametar nužan u definiranju nastanka jamičastih korozijskih oštećenja piting potencijal E_{pit}, a karakterizira ga nagli skok vrijednosti struje pri kretanju potencijala u anodnom smjeru. Kao

posljedica inicijalnog pucanja pasivnog filma, neposredno prije samog strujnog skoka potencijala E_{pit}, *a priori* nastaju metastabilne jamice čije formiranje prethodi nastanku stabilnih jamica. Sljedeći empirijski parametar koji ukazuje na vrijednosti potencijala pri kojima ne dolazi do generiranja jamičastih korozijskih fenomena je zaštitni piting potencijal E_{zpit}, a definira se kao potencijal kod kojeg se zatvara histerezna petlja, odnosno izjednačavaju struje na sjecištu anodnih i katodnih krivulja. Tijekom eksperimentalnog ispitivanja, kao početna vrijednost potencijala od kojeg je kretala anodna polarizacija materijala bila je - 0,1 V vs. E_{kor}, dok je kretanje potencijala u katodnom smjeru bilo ograničeno na dva načina koja se međusobno isključuju. Prvi način ograničenja definiran je povratnom petljom, koja započinje u trenutku kad se dostigne vrijednost povratne gustoće korozijske struje j_{rev} = 2,5 mA/cm^2, dok je drugi definiran povratnim potencijalom E_{rev} = 1,2 V vs. ZKE [32], [210].

7.3.7.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska ispitivanja AC ispitnom tehnikom provedena su primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Budući da ta tehnika ne uzrokuje narušavanje integriteta ispitne površine, daje joj se prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza, kinetike prijenosa naboja, kapaciteta i otpora na površini metala. EIS spektri su modelirani primjenom komercijalnog programa koji omogućuje izračun elemenata ekvivalentnih električnih krugova odabranih ovisno o sustavu i ponašanju oksidnog sloja aluminijske legure 2024-T3. Također, kako bi se metoda prilagodila bržoj i jednostavnijoj primjeni u praksi, primijenjeni su različiti pojednostavljeni načini analize EIS spektara predloženi u literaturi.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija metoda je kojom se na površinu ispitnog uzorka dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (od 5 mV do 10 mV) te širokog opsega frekvencija (od 1 mHz do 1 MHz), a kao odziv se prati amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije. S obzirom na to da ne uključuje linearnu promjenu potencijala uporaba te tehnike omogućuje provedbu mjerenja u otopinama male vodljivosti, u kojima, ako se primjenjuju DC – tehnike, postoji velika mogućnost pojavnosti ozbiljnih pogrešaka pri kontroli potencijala.

Budući da u AC teoriji potencijal nije konstantan, odnosno frekvencija nije jednaka nuli, signal pobude može se razmatrati kao sinusoidni val u funkciji frekvencije i vremena, prema matematičkom izrazu:

$$E_{(t)} = E_0 \, sin(\omega \, t) \tag{130}$$

gdje $E_{(t)}$ označava trenutačni potencijal (V) u bilo kojem vremenu, E_0 amplitudu potencijala, ω kutnu frekvenciju, ($\omega = 2\pi f$, Hz), a f frekvenciju (Hz).

U linearnom ili pseudo sustavu, strujni odziv (I_t) na sinusni potencijal je sinusoidni val koji ima istu frekvenciju (f), ali drukčiju amplitudu (I_0) te pomak u fazi između dvaju signala (ϕ) prema izrazu:

$$I_{(t)} = I_0 \, sin(\omega \, t + \vartheta) \tag{131}$$

Izračunavanje veličine impedancije sustava, kao funkciju frekvencije i faznog pomaka, može se odrediti s pomoću izraza koji je analogan Ohm-ovu zakonu:

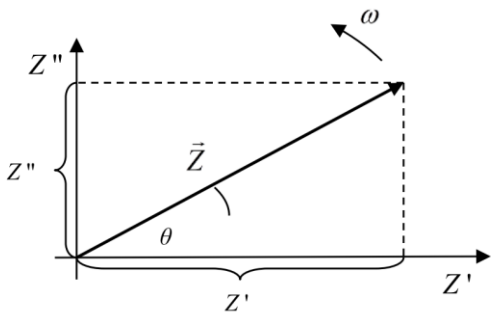
$$Z = \frac{E_{(t)}}{I_{(t)}} = \frac{E_0 \, sin(\omega t)}{I_0 \, sin(\omega t + \vartheta)} \tag{132}$$

U slučaju AC strujnog kruga protok elektrona mogu sprječavati spora elektrodna kinetika, sporo odvijanje kemijske reakcije i difuzija, odnosno otpornički, kapacitivni i induktivni elementi u sustavu. Analogna jednadžba Ohmovu zakonu koja vrijedi za AC strujni krug jest:

$$\Delta E = \Delta I \cdot Z \tag{133}$$

gdje Z označava Faraday-evu impedanciju ili kompleksan otpor, što je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje. Kako su korozijski procesi inherentno nelinearni, a teorija izmjeničnih struja razvijena za linearne sustave, amplituda sinusoidalnog signala ΔE mora biti vrlo mala ($|\Delta E| < 10$ mV), tako da je odziv ispitivanog sustava linearan.

S obzirom na to da impedanciju ne možemo potpuno odrediti realnim brojem, potrebno je odrediti više različitih veličina (otpor, kapacitet i induktivitet). To znači da je ona vektorska veličina, odnosno vektor duljine $|Z|$. Zbog toga se u slučaju numeričke analize, impedancija prikazuje u kompleksnoj ili Gaussovoj ravnini s pomoću njezine realne (Z') i imaginarne (Z'') komponente (slika 65).



Slika 65. Vektor Z opisan realnim (Z') i imaginarnim (Z'') koordinatama [145]

Apsolutna vrijednost impedancije (dužina vektora $\vec{Z}$) jest;

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \tag{134}$$

dok je izraz za fazni kut prikazan jednadžbom (132).

$$tg\vartheta = \frac{Z''}{Z'} \tag{135}$$

Ako se uvede imaginarna jedinica $j = \sqrt{-1}$, koja se primjenjuje u slučaju jednadžbi koje se ne mogu riješiti u polju realnih brojeva, realna i imaginarna komponenta impedancije mogu se prikazati u jednadžbi:

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \tag{136}$$

Za grafičko prikazivanje eksperimentalno utvrđenog impedancijskog spektra mogu se iskoristiti različiti oblici, kao što su Nyquist-v i Bodeov prikaz, pri čemu svaki oblik ima specifičnih prednosti za otkrivanje određenih karakteristika danog sustava. Nyquistov prikaz, poznat i kao Cole-Cole, ili kompleksni impedancijski prikaz u ravnini, predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije (Z'') naspram realne komponente (Z') za svaku izmjerenu frekvenciju te omogućuje lako uočavanje efekta omskog otpora, naglašavajući serijski spojene komponente kruga kao što je omski otpor elektrolita. Za razliku od Nyquistova, Bodeov prikaz omogućava određivanje logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ te faznoga kuta impedancije kao funkcija frekvencije primijenjenog potencijala. Bodeov prikaz također ima brojne prednosti od kojih se najviše naglašava mogućnost jednostavnijeg uočavanja minimalne

i maksimalne vrijednosti veličine faznog kuta, tj. pozicije vremenskih konstanta u odnosu na primijenjene frekvencije.

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ispitana je korozijska postojanost inhibirane i ne inhibirane ispitne površine aluminijske legure 2024-T3 u vodenoj otopini NaCl. Impedancijski spektar bilježio se pri potencijalu otvorenog kruga s pomoću potenciostata VersaSTAT 3 proizvođača Ametek SI, uz primjenu odgovarajućeg programskog paketa VersaStudio. Amplituda AC sinusoidnog naponskog signala iznosila je 10 mV, a detekcija strujnog odziva izvršena je u frekvencijskom rasponu od 10 kHz do 10 mHz. Matematičko modeliranje koje je potrebno provesti u cilju usklađivanja izmjerenih vrijednosti s elementima modela ekvivalentnih krugova provedeno je uz pomoć programskog paketa ZSimpWin [25], [145], [211], [212], [213].

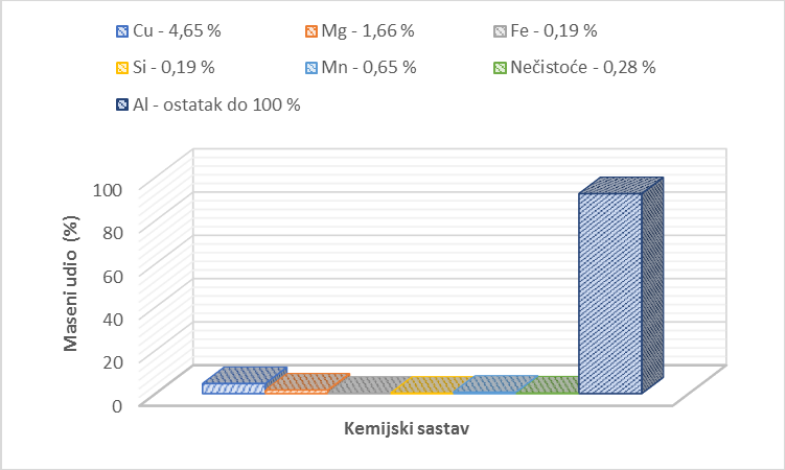
8. Rezultati eksperimentalnog rada i diskusija

8.1. Analiza rezultata

S obzirom na sveukupnost metodskih postupaka utemeljenih na racionalnim i empirijskim metodama istraživanja pojava i procesa opisanih u prethodnom poglavlju u cilju je postizanja objektivne i sustavne znanstvene spoznaje provedena cjelovita obrada i detaljan prikaz dobivenih eksperimentalnih podataka. Tumačenje relevantnih spoznaja koncipirano je na način da jasno i detaljno opisuje te ilustrira utjecaj kloridnog medija na aluminijsku matricu i na mikrogalvanski aktivne intermetalne čestice aluminijske legure 2024-T3, a kao izrazito važan segment zaštite površinskih slojeva u funkciji koncentracije inhibitora ($CeCl_3 \times 7H_2O$), temperature i duljine vremena uranjanja, egzaktno je definiran mehanizam djelovanja cerijevih iona te njihov utjecaj na korozijsku postojanost predmetne legure. Ujedno su na osnovi velikog broja različitih ispitnih varijabla definirani ključni DC i AC elektrokemijski korozijski parametri kao što su potencijal otvorenog strujnog kruga i piting potencijal, brzina korozije, zaštitna djelotvornost i efikasnost inhibicije te stupanj prekrivenosti površine, a kao iznimno važan dio znanstveno-istraživačkog rada potanko je istražen i ilustriran utjecaj predmetnih korozijskih opterećenja na lokalna korozijska oštećenja u obliku pita. Na temelju dobivenih rezultata kao krajnji su rezultat jasno i nedvosmisleno istaknuti relevantni čimbenici zbog kojih je posljedično došlo do poboljšanja ili narušavanja određenih karakteristika unutarnje i vanjske strukture metala. Poseban osvrt je usmjeren na termodinamičke aspekte adsorpcijskih procesa u kojima je, na temelju Langmuirova predikcijskog modela i izračuna ključnih termodinamičkih parametara, definirana vrsta adsorpcije, čime je izravno utvrđen mehanizam adsorpcije cerijevih spojeva i kvaliteta barijerne prevlake na površini legure 2024-T3.

8.2. Kvantitativna analiza kemijskog sastava

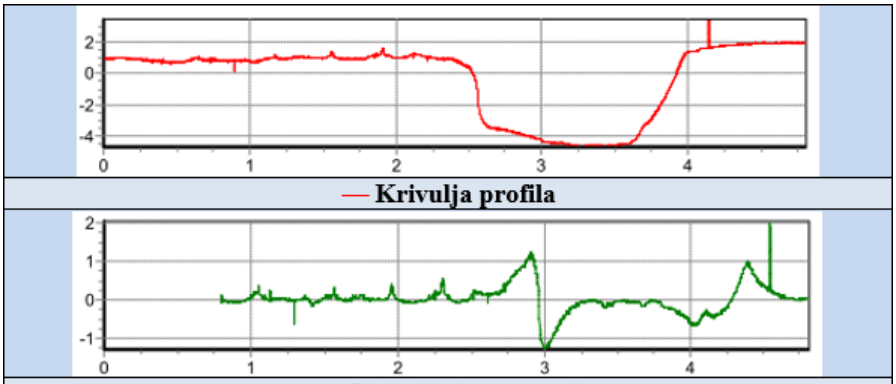
U cilju utvrđivanja kemijskog sastava, odnosno masenog udjela pojedinih legirnih elemenata, nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije provedena je kvantitativna analiza kemijskog sastava ispitnih uzoraka. Nakon analize dobivenih numeričkih vrijednosti kemijskog sastava površine aluminijske legure 2024-T3 i njihove provedene komparacije, na osnovi masenog udjela pojedinih elemenata, izraženih u postotnim jedinicama, jednoznačno je potvrđeno da su ispitni uzorci načinjeni od gnječene aluminijske legure 2024-T3, odnosno duraluminija. Maseni udjeli pojedinih kemijskih elemenata grafički su prikazani na slici 66.



Slika 66. Kemijski sastav površine aluminijske legure 2024-T3 dobivene metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije

8.3. Analiza hrapavosti površine referentnog uzorka

S obzirom na to da svaki dio površine ima odgovarajuću strukturu i hrapavost koja varira ovisno o načinu proizvodnje, važno je poznavati topografiju i profil ispitne površine netretiranog i tretiranog uzorka te tako ostvariti sve preduvjete za što jednostavniju i precizniju usporedbu početnog stanja i onog izazvanog djelovanjem klorida, inhibitora, temperature ili bilo koje druge ispitne varijable. U tom je kontekstu provedeno mjerenje sveukupnih mikrogeometrijskih nepravilnosti površine referentnog uzorka, pri čemu su izgled, osnovni parametri hrapavosti i profila te statistička obrada podataka prikazani na slici 67.

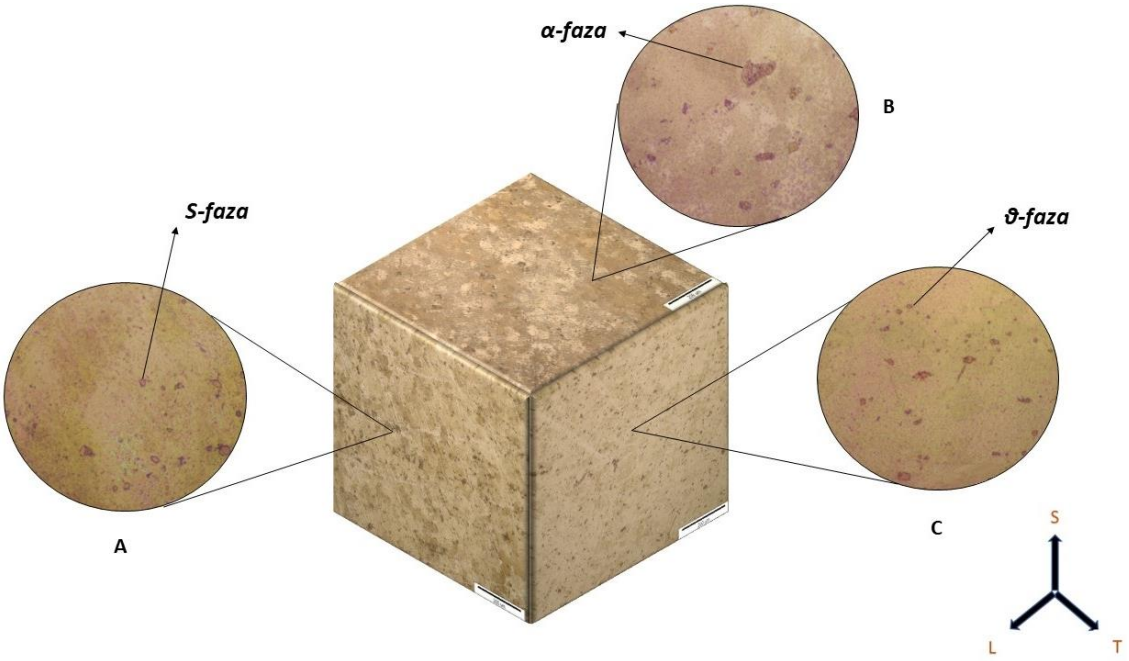


R_a = 0,226 µm	R_q = 0,300 µm
R_y = 0,695 µm	R_{sk} = 0,251
R_z = 1,571 µm	R_{ku} = 6,556
R_{pmax} = 0,876 µm	R_{max} = 2,769 µm
Filter: GAUSS	

Slika 67. Ključni parametri hrapavosti i profila ispitne površine referentnog netretiranog uzorka

8.4. Mikrostrukturna i morfološka karakterizacija površine

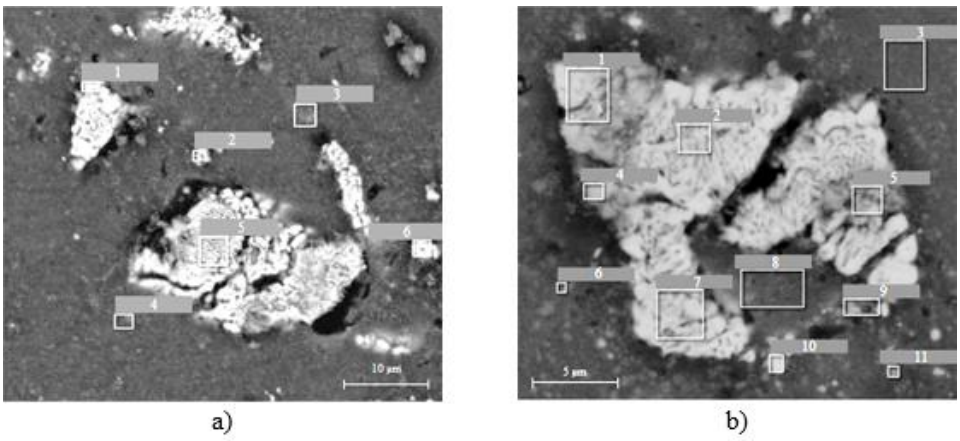
Budući da utjecaj nehomogenosti površine materijala i prisutnost različitih intermetalnih čestica te spojeva druge faze ima veliki utjecaj na svojstva i korozijsku postojanost aluminijske legure s pomoću optičkoga svjetlosnoga mikroskopa provedena su sustavna mikroskopska ispitivanja morfoloških svojstava i mikrostrukture 2024-T3 aluminijske legure, a rezultati poliranih i nagriženih (Keller-ova otopina) uzoraka prikazani su pri povećanjima od 200× (3D) i 1000× (2D) na slici 68, gdje vektori L, T i S označavaju uzdužni, poprečni i okomiti smjer navedenim redoslijedom, dok L i T definiraju ravninu valjanja.



Slika 68. Mikrostruktura poliranih i nagriženih površina na uzorku od aluminijske legure 2024-T3

U morfološkom pogledu na rezolucijskoj razini svjetlosnog mikroskopa jasno se uočava jednolična raspodjela različitih precipitata, odnosno ravnotežnih intermetalnih spojeva, nastalih kao posljedica termodinamičke obrade aluminijske legure. Isto tako, na predmetnoj mikrostrukturi može se također vizualno detektirati velik raspon veličine zrna kao i njihov plosnat te izdužen oblik karakterističan za čestice u ravnini valjanja (L i T). S obzirom na to da je kod gnječene legure 2024-T3 omjer masenih udjela dominantnih legirnih elemenata jednak Cu : Mg > 2 i Mg : Si > 1,7, što je prethodno potvrđeno u kvantitativnoj analizi kemijskog sastava, očekivano dolazi do formiranja čestica *S*-faze (Al_2CuMg), koje su uglavnom nepravilnog sferičnog oblika i tamne (crne) boje te raspoređene po granicama zrna, kao što je identificirano i prikazano slikom 68. Osim *S*-faze, na ovoj razini povećanja također su vidljive

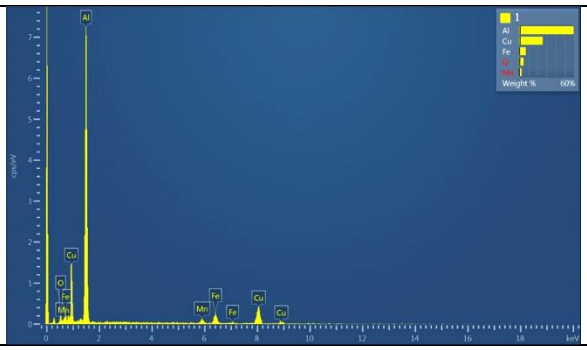
sitne intermetalne čestice θ-faze (Al_2Cu), koje za razliku od čestica *S*-faze i vidljivih čestica α-faze (Al-Cu-Fe-Mn-(Si)) imaju sferičan oblik i svjetliju nijansu sive boje [72], [214], [215]. U skladu s činjenicom da heterogenost mikrostrukture, uzrokovane različitim masenim udjelima pojedinih legirnih elemenata prisutnih u obliku precipitata, uključaka i disperzoidnih čestica, ima izniman utjecaj na čvrstoću i korozijska svojstva aluminijske legure 2024-T3, veoma je važno poznavati oblik, kemijski sastav i zastupljenost dominantnih intermetalnih spojeva. Stoga je na poliranoj i nagriženoj ispitnoj površini u smjeru valjanja provedeno FE-SEM ispitivanje i EDS analiza različitih intermetalnih spojeva. Elektronskom mikroskopijom utvrđeno je dominantno prisustvo *S*-faza, θ-faza i α-faza, kako na granicama zrna tako i po samom zrnu, te su identificirane i prikazane (slika 69) skupine intermetalnih čestica međusobno grupiranih u tzv. klastere [12], [59], [63], [216]. U skladu sa znanstvenim radovima i spoznajama Hughesa i suradnika, također je potvrđeno snažno grupiranje između intermetalnih čestica θ-faze, *S*-faze i α-fase, među kojima čestice najvećih dimenzija predstavljaju lokalitete s velikom vjerojatnošću odvijanja korozijskog procesa u obliku "rovne" korozije. Takav pojavni oblik korozijskog procesa često je vidljiv oko katodnih ostataka intermetalnih čestica i započinje na površini aluminijske matrice u njihovu okruženju, što ukazuje na veću elektrokemijsku aktivnost tog površinskog lokaliteta, a tako i na potencijalno mjesto adsorpcije cerijevih spojeva, koji su predmet istraživanja ovog rada. U načelu prisustvo detektiranih faza ima izravan utjecaj na korozijsku postojanost aluminijske legure 2024-T3 u kloridnom elektrolitu, na način da neujednačenosti intermetalnih sastava predstavljaju inicijalna mjesta galvanske korozije, koja naknadno prelaze u druge oblike lokalnih korozijskih procesa, kao što su mikrogalvanska, rupičasta i interkristalna korozija pa su ujedno glavni uzročnici velikih površinskih oštećenja.



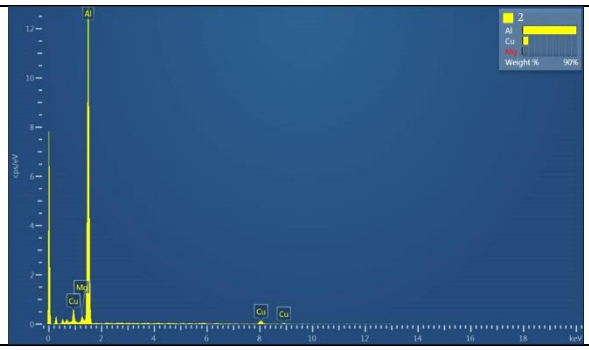
Slika 69. FE-SEM mikrosnimci različitih klastera intermetalnih čestica (a i b) sačinjenih od *S* i θ faze te α-faze, prikazanih u L - T ravnini

Analiza izgleda i identifikacija pojedinačnih intermetalnih čestica unutar klastera provedena je neposredno nakon skeniranja lokaliteta elektronskim mikroskopom, prethodno prikazanih na slici 69. Kemijski sastav utvrđen je energijskom disperzivnom spektroskopijom te predočen u tablicama 12, 13 i 14. Osim prisustva aluminijske matrice EDS spektar skeniranih lokaliteta potvrđuje dominantno prisustvo intermetalnih spojeva (uglavnom sastavljenih od Cu, Mg, Fe i Mn) koji imaju važnu ulogu u elektrokemijskim mikrogalvanskim reakcijama iako najveću zastupljenost i važnost za inhibicijsko djelovanje cerijevih iona ima legirni element Cu. Elementarna analiza isto tako potvrđuje prisustvo kisika, uglavnom prisutnog u manjoj mjeri u obliku aluminijeva i magnezijeva oksida. Predmetni površinski oksidi često su smjesa amorfne i kristalne faze, pa su za većinu praktičnih svrha kompozicijski i strukturno vrlo heterogeni, čime je kroz nanometarske pukotine međufaznih granica omogućena difuzija osnovnog metalnog iona prema površini, gdje se onda spaja s elektrolitom, uzrokujući početak korozijskih procesa. Isto tako analiza potvrđuje da identificirane intermetalne čestice, osim očekivanog kemijskog sastava i masenog udjela pojedinih legirnih elemenata, imaju izrazito visoku dimenzijsku i geometrijsku podudarnost, što je u skladu s dosadašnjim znanstvenim spoznajama A. E. Hughes i suradnika, [59], [63], [70]. Provedenom evaluacijom i klasifikacijom navedenih skeniranih površina specifičnih precipitata kao posljedice je precipitacijskog očvrsnuća aluminijske legure 2024-T3 ustanovljena očekivana korelacija između morfoloških, dimenzijskih i kemijskih karakteristika intermetalnih čestica. Do predmetne pojave zasigurno je došlo zbog postupka rastvornog žarenja i dozrijevanja tijekom kojeg je, zbog povišenja čvrstoće i tvrdoće legure, aktiviran niz negativnih korozijskih svojstava, koji su predmet ovog istraživačkog rada. FE-SEM/EDS analizom detektiranih oblika, dimenzija i kemijskog sastava intermetalnih spojeva uglavnom je potvrđena podudarnost sa sastavnim česticama *S*-faza, θ-faza i α-faza, pri čemu mikroskopska mapa zastupljenosti pojedinačnih kemijskih elemenata potvrđuje dominantnu distribuciju α-faza. Mikroanalizom je također utvrđen relativno mali udio ugljika, čija se prisutnost pripisuje vodljivoj grafitnoj podlozi na koju su uzorci pozicionirani tijekom ispitivanja.

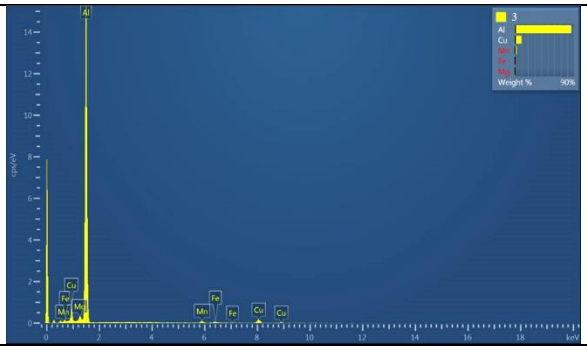
Tablica 12. EDS analiza kemijskog sastava različitih intermetalnih spojeva unutar klastera (lokaliteti 1 – 6 prema slici 69 a)



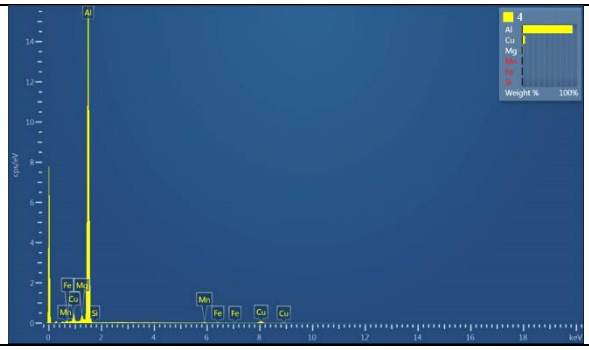
Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	59,51	*α*-faza
Cu	25,76	
Fe	7,23	
Mn	2,69	
O	4,81	



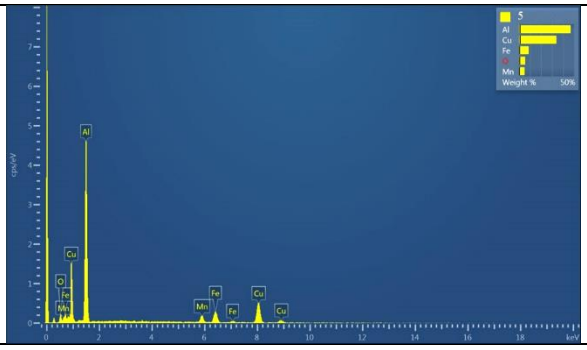
Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	88,77	*θ*-faza
Cu	9,85	
Mg	1,38	



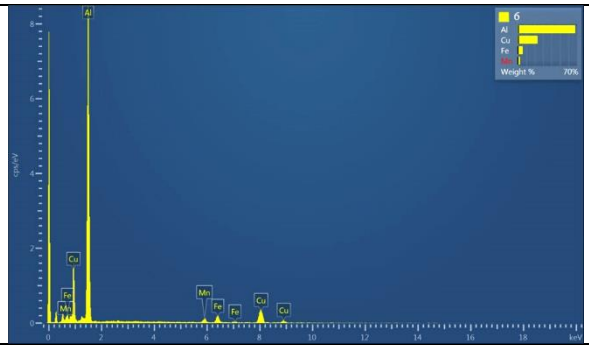
Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	88,77	*θ*-faza
Cu	9,85	



Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	91,97	*S*-faza
Cu	3,29	
Mg	2,10	

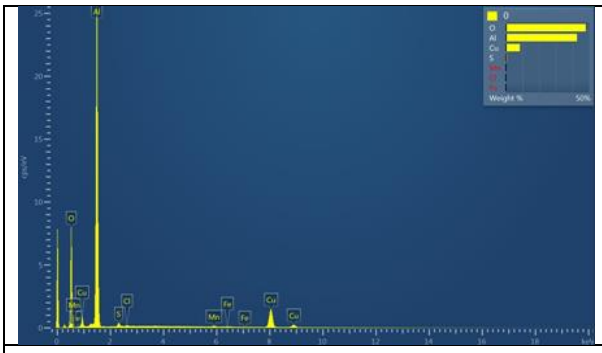


Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	46,89	*α*-faza
Cu	34,02	
Fe	8,62	
O	5,54	
Mn	4,93	

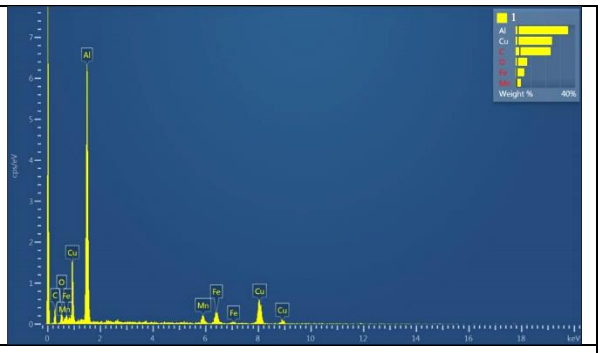


Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	67,96	*α*-faza
Cu	23,36	
Fe	5,96	
Mn	2,72	

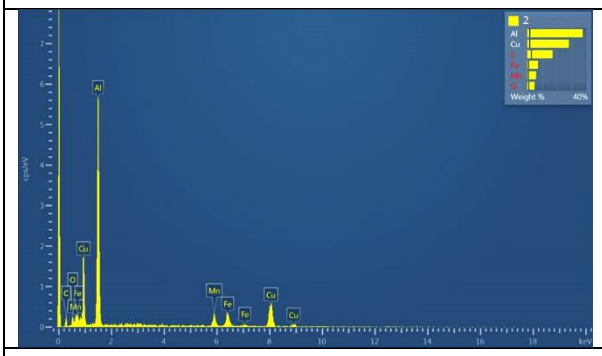
Tablica 13. EDS analiza kemijskog sastava različitih intermetalnih spojeva unutar klastera (lokaliteti 0 – 5 prema slici 69 b)



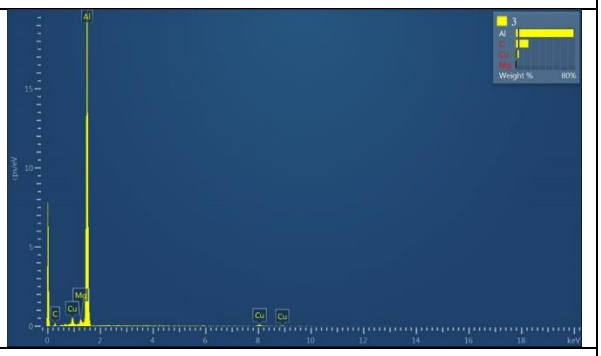
Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	42,12	*θ*-faza
Cu	8,38	
O	48,6	



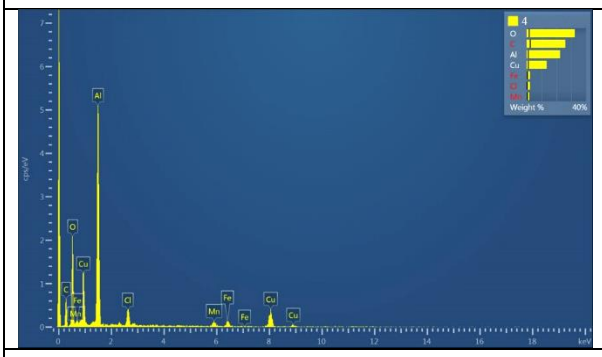
Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	35,34	*α*-faza
Cu	24,27	
C	23,48	
O	7,62	
Fe	5,65	
Mn	3,44	



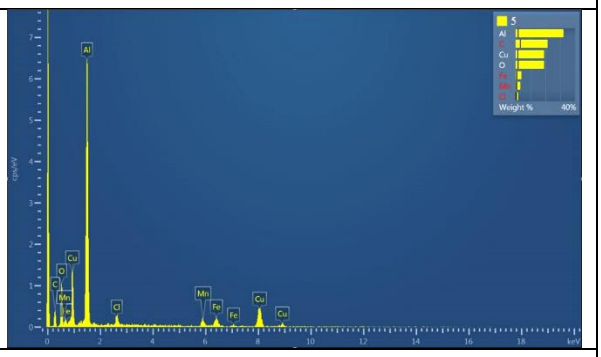
Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	37,31	*α*-faza
Cu	28,02	
C	17,02	
Fe	7,12	
Mn	5,73	
O	4,81	



Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	78,19	*S*-faza
C	16,87	
Cu	2,17	
Mg	1,48	

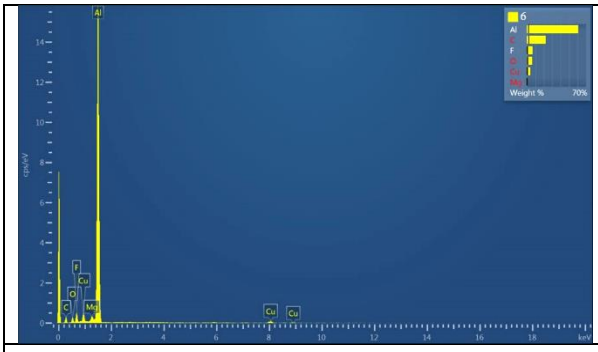


Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
O	32,39	*α*-faza
C	25,98	
Al	22,45	
Cu	13,38	
Fe	2,09	
Mn	1,64	

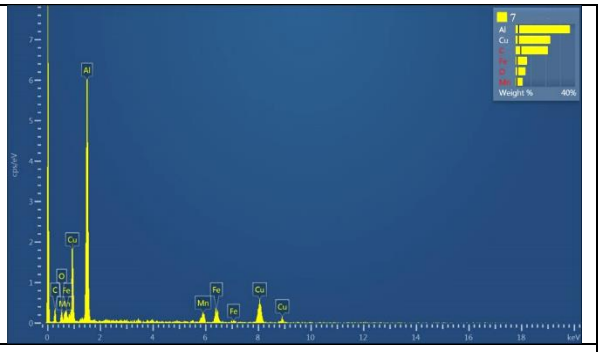


Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	32,19	*α*-faza
C	21,45	
Cu	19,07	
O	19,03	
Fe	3,77	
Mn	2,97	
Si	0,06	

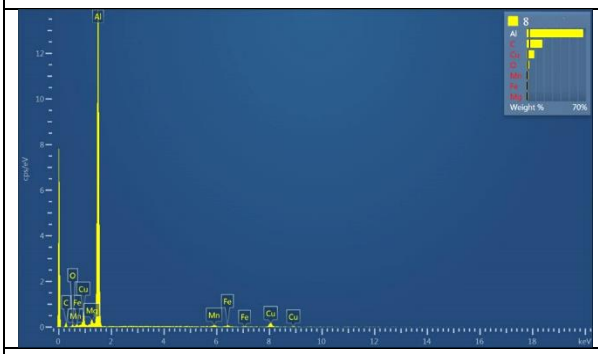
Tablica 14. EDS analiza kemijskog sastava različitih intermetalnih spojeva unutar klastera (lokaliteti 6 – 11 prema slici 69 b)



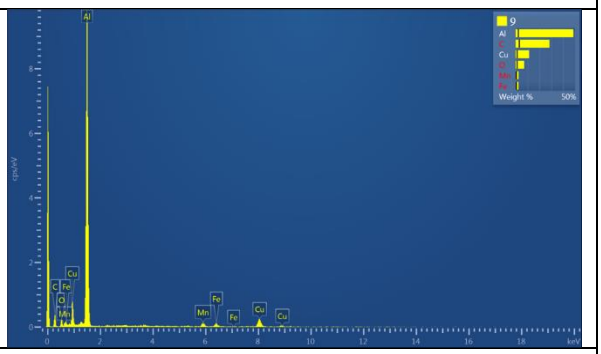
Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	60,65	θ-faza
C	22,12	
F	6,55	
O	6,08	
Cu	3,79	
Mg	0,82	



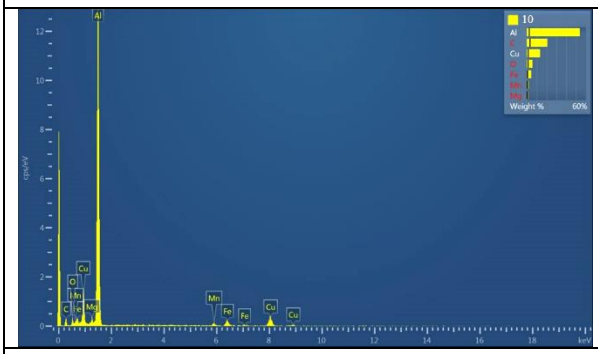
Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	36,53	α-faza
Cu	23,32	
C	21,64	
Fe	7,51	
O	6,45	
Mn	4,54	



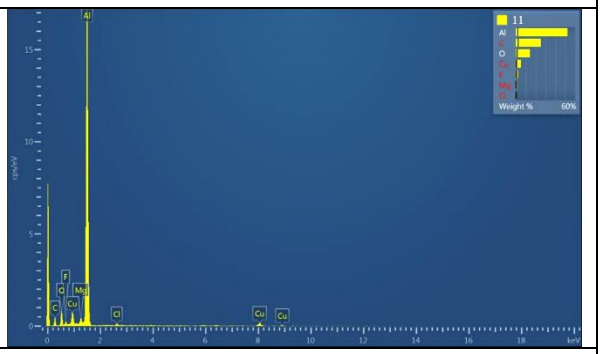
Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	66,53	θ-faza
C	18,19	
Cu	8,63	
Mg	1,15	



Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	48,67	α-faza
C	28,49	
Cu	11,27	
Mn	2,32	
Fe	2,24	

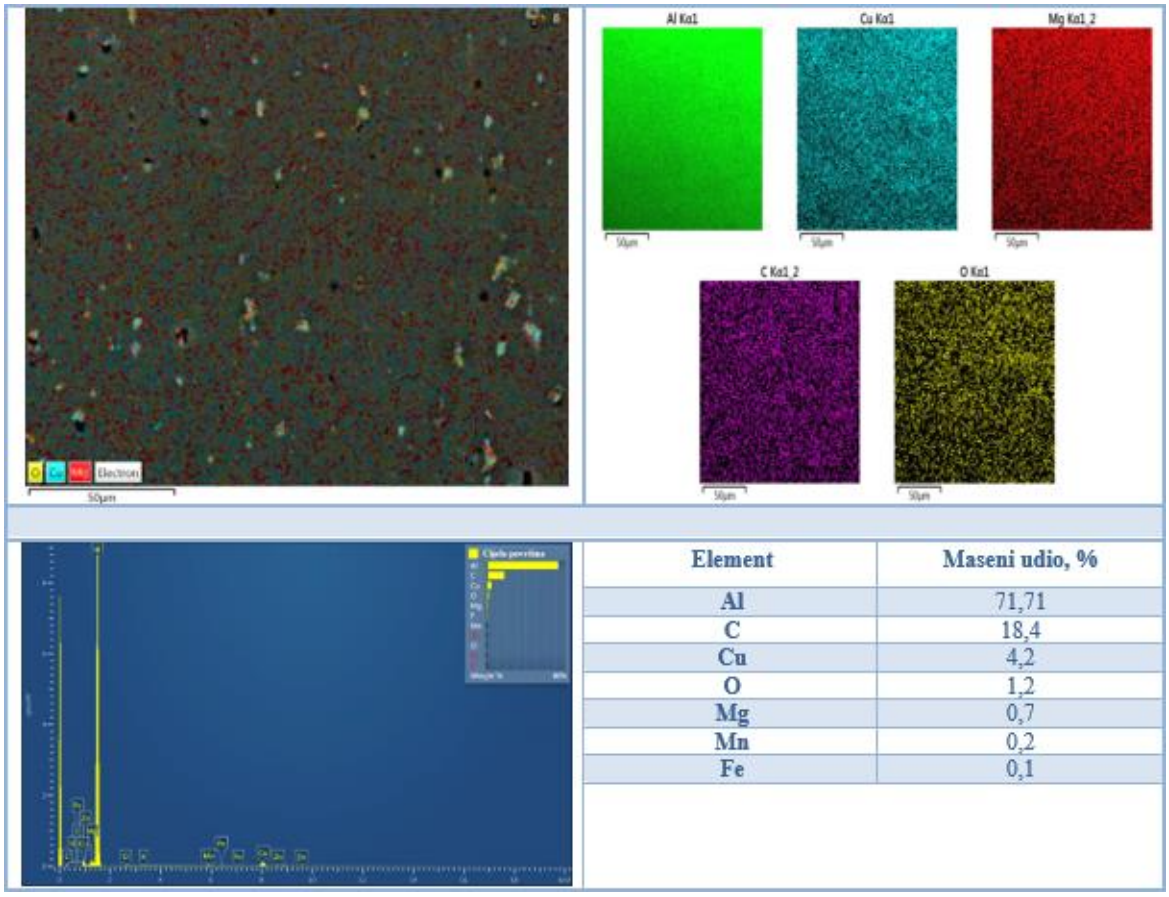


Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	53,66	α-faza
C	20,75	
Cu	13,31	
O	5,52	
Fe	4,20	
Mn	1,47	



Element	Maseni udio, %	Vrsta čestice
Al	52,25	θ-faza
C	25,06	
O	14,08	
Cu	5,01	
Mg	0,97	

Distribucija intermetalnih čestica i legirnih elemenata te njihova zastupljenost na selektiranom lokalitetu površine nagrizenog referentnog uzorka dobivena je EDS analizama te prikazana slikom 70.



Element	Maseni udio, %
Al	71,71
C	18,4
Cu	4,2
O	1,2
Mg	0,7
Mn	0,2
Fe	0,1

Slika 70. EDS analiza distribucije intermetalnih čestica i legirnih elemenata na proizvoljno selektiranom lokalitetu površine 200 × 200 µm

Uzimajući u obzir heterogenost sastava i činjenicu da su područja tih faza znatno veća od minimalne razlučivosti, EDS mapom je potvrđena dominacija višefaznih konfiguracija intermetalnih spojeva kao i velik raspon u veličini čestica. Ujedno je prema masenom udjelu kemijskih elemenata vidljivo da površinom prevladavaju jednoliko raspoređeni anodni lokaliteti (Al, Mg), koji u odnosu na katodne elemente Cu i Fe imaju dominantnu masenu zastupljenost, što je prikazano na slici 70.

8.5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Za evaluaciju korozijske rezistentnosti, odnosno prosudbu djelotvornosti površinske zaštite ekološki učinkovitim inhibitorom na bazi cerijevih iona, primijenjene su DC i AC elektrokemijske mjerne tehnike. Na temelju dobivenih elektrokemijskih rezultata i detaljne karakterizacije ispitne površine uzoraka precizno su definirani pojavni korozijski oblici i mehanizmi korozijskog djelovanja te je u potpunosti prikazan proces kvantifikacije rezistentnosti površinskih slojeva predmetne legure. Inicijalno vizualno valoriziranje korozijske otpornosti ispitnih uzoraka, provedeno je neposredno nakon njihova uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl te identičnu otopinu s trima različitima molarnima udjelima $CeCl_3 \times 7H_2O$ (3 mM, 4 mM i 5 mM) pri različitim vremenskim intervalima (24 h, 72 h, 144 h i 240 h). Osim vremenskog perioda i koncentracije kao eksperimentalnih parametara ispitan je i utjecaj varijacije temperature na korozijsku postojanost aluminijske površine tako da su elektrokemijska ispitivanja u vodenoj otopini 10 mM NaCl provedena pri temperaturama (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C.

8.5.1. Elektrokemijska ispitivanja DC mjernom tehnikom

Elektrokemijskim korozijskim ispitivanjima uzoraka od aluminijske legure 2024-T3 tehnikom istosmjerne struje, na temelju snimljenih polarizacijskih krivulja, a u skladu s normom EN ISO 17475:2005/Cor 1:2006; EN ISO 17475:2008 definirano je korozijsko ponašanje različito tretiranih ispitnih uzoraka u aeriranoj 10 mM vodenoj otopini NaCl pri temperaturama od (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C.

8.5.1.1. Određivanje korozijskih parametara potenciodinamičkom polarizacijom

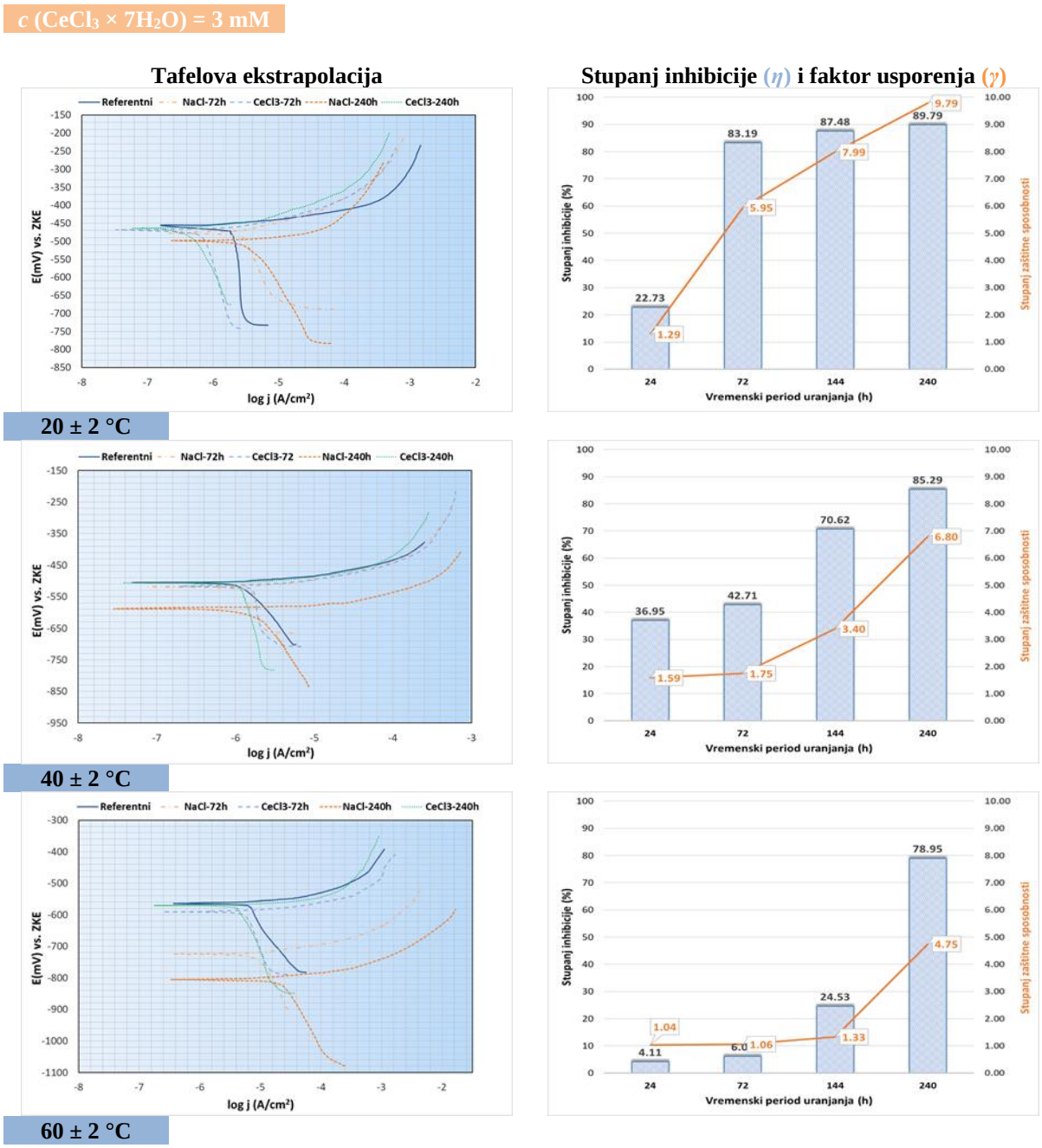
U početnoj fazi polarizacijskog mjerenja sustav je *a priori* stabiliziran na način da je električni krug između radne elektrode i protuelektrode ostavljen otvorenim dok se razlika potencijala između referentne i radne elektrode snimala u vremenskom intervalu od 1800 sekundi, nakon čega su numeričke vrijednosti očitane i pohranjene. Nakon završetka određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga, u nastavku je provedena polarizacija (anodna i katodna) ispitnih uzoraka u širokom području potencijala ($E = E_{kor} \pm 0{,}25$ V) te su na temelju ekstrapolacije Tafelovih krivulja dobivene vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} (mA/cm^2), odnosno brzine korozije v_{kor} (mm/god), koje su sveobuhvatnom sintezom tijekom daljnje obrade podataka iskorištene u svrhu utvrđivanja ostalih važnih parametara, kao što su stupanj inhibicije (η),

faktor usporenja ili retardacije (γ) inhibitora te stupanj prekrivenosti (θ_{inh}). Razlike u korozijskoj otpornosti predmetnih uzoraka precizno su definirane neposredno nakon obavljenih elektrokemijskih ispitivanja kojima je inicijalno prethodila priprema tako da je jednak broj uzoraka uronjen u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i istu otopinu koja je sadržavala $CeCl_3 \times 7H_2O$ u molarnim udjelima od 3 mM, 4 mM i 5 mM, unutar vremenskih intervala (24 → 240 h). Rezultati provedenih elektrokemijskih ispitivanja, u različitim ispitnim uvjetima prikazani su u nastavku tablično i grafički Tafelovim polarizacijskim krivuljama, a stupanj su inhibicije i faktor usporenja predočeni u obliku stupčastog grafikona, tablice 15, 16, 17 i slike 71, 73, 75.

Tablica 15. Rezultati ispitivanja potenciodinamičke polarizacije, stupanj inhibicije, prekrivenosti površine te faktor usporenja za koncentraciju inhibitora od 3mM

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 3 mM								
Otopina	**t (h)**	**T [°C]**	**E_{kor} [mV]**	**j_{kor} [µA/cm^2]**	**v_{kor} [mm/god]**	**η (%)**	**θ_{inh}**	**γ**
Referentni uzorak	**0**	**20 ± 2**	-458,47	1,108	0,0122	/	/	/
NaCl	**24**		-467,39	1,122	0,0153	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-465,43	0,867	0,0095	22,73	0,2273	1,29
NaCl	**72**		-469,45	4,547	0,0514	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-464,79	0,764	0,0084	83,19	0,8319	5,95
NaCl	**144**		-479,64	5,289	0,0523	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-463,59	0,662	0,0073	87,48	0,8748	7,99
NaCl	**240**		-490,02	5,936	0,0674	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-460,41	0,606	0,0067	89,79	0,8979	9,79
Referentni uzorak	**0**	**40 ± 2**	-509,19	2,821	0,0311	/	/	/
NaCl	**24**		-521,59	3,064	0,0381	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-519,31	1,932	0,0213	36,95	0,3695	1,59
NaCl	**72**		-528,88	3,163	0,0393	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-515,28	1,812	0,0199	42,71	0,4271	1,75
NaCl	**144**		-537,15	4,533	0,0500	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-512,16	1,332	0,0147	70,62	0,7062	3,40
NaCl	**240**		-582,44	7,17	0,0791	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-510,37	1,054	0,0116	85,29	0,8529	6,80
Referentni uzorak	**0**	**60 ± 2**	-565,84	6,226	0,0687	/	/	/
NaCl	**24**		-597,13	6,490	0,0716	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-595,34	6,223	0,0669	4,11	0,0411	1,04
NaCl	**72**		-727,51	6,091	0,0672	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-592,75	5,720	0,0553	6,09	0,0609	1,06
NaCl	**144**		-750,68	7,493	0,0827	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-584,64	5,655	0,0475	24,53	0,2453	1,33
NaCl	**240**		-818,29	11,669	0,1287	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-580,11	2,456	0,0264	78,95	0,7895	4,75

Krivulje potenciodinamičke polarizacije (Tafel) uzoraka 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu vodenu otopinu 10 mM NaCl i inhibiranu aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (3 mM) u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h i 240 h, prikazane su na slici 71.



Slika 71. Krivulje potenciodinamičke polarizacije uzoraka aluminija uronjenih u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 3 mM inhibitora i bez inhibitora

Izgled stanja površine uzoraka 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i inhibiranu aeriranu vodenu otopinu 10 mM NaCl sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (3 mM) u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h, i 240 h te nakon potenciodinamičke polarizacije (Tafel) pri (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C, prikazano je na slici 72.

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 3 mM

Temperatura (°C)	*t* (h)	Medij uranjanja	Izgled ispitne površine	
			Nakon uranjanja	Nakon Tafel-a
20 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
40 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
60 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		

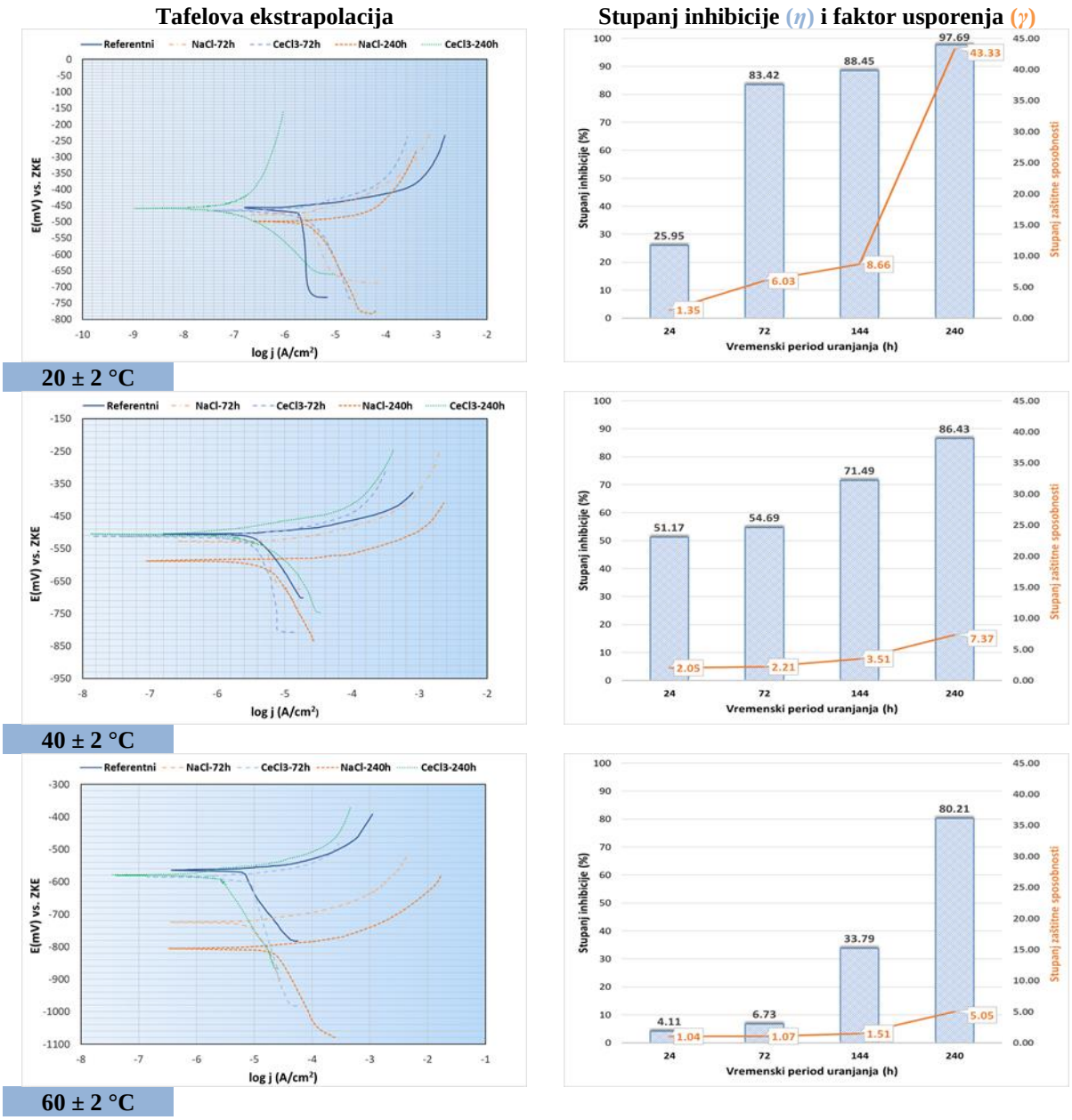
Slika 72. Izgled stanja površine uzoraka nakon izlaganja u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 3 mM inhibitora i bez inhibitora te nakon potenciodinamičke polarizacije

Tablica 16. Rezultati ispitivanja potenciodinamičke polarizacije, stupanj inhibicije, prekrivenosti površine te faktor usporenja za koncentraciju inhibitora od 4mM

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 4 mM								
Otopina	***t* (h)**	***T* [°C]**	**E_{kor} [mV]**	**j_{kor} [µA/cm^2]**	**v_{kor} [mm/god]**	**η (%)**	**θ_{inh}**	**γ**
Referentni uzorak	**0**	**20 ± 2**	-458,47	1,108	0,0122	/	/	/
NaCl	**24**		-467,39	1,122	0,0154	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-465,93	0,831	0,0092	25,95	0,2595	1,35
NaCl	**72**		-479,45	4,547	0,0515	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-464,90	0,754	0,0083	83,42	0,8342	6,03
NaCl	**144**		-479,64	5,289	0,0523	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-462,03	0,611	0,0067	88,45	0,8845	8,66
NaCl	**240**		-490,02	5,936	0,0675	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-459,50	0,137	0,0015	97,69	0,9769	43,33
Referentni uzorak	**0**	**40 ± 2**	-509,19	2,821	0,0311	/	/	/
NaCl	**24**		-521,59	3,064	0,0381	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-514,04	1,496	0,0165	51,17	0,5117	2,05
NaCl	**72**		-528,88	3,163	0,0393	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-513,20	1,433	0,0158	54,69	0,5469	2,21
NaCl	**144**		-537,15	4,533	0,0500	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-511,99	1,292	0,0143	71,49	0,7149	3,51
NaCl	**240**		-582,44	7,17	0,0791	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-510,86	0,973	0,0123	86,43	0,8643	7,37
Referentni uzorak	**0**	**60 ± 2**	-565,84	6,226	0,0687	/	/	/
NaCl	**24**		-597,13	6,490	0,0716	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-590,17	6,223	0,0686	4,11	0,0411	1,04
NaCl	**72**		-727,51	6,091	0,0672	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-580,97	5,681	0,0627	6,73	0,0673	1,07
NaCl	**144**		-750,68	7,493	0,0827	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-575,59	4,961	0,0768	33,79	0,3379	1,51
NaCl	**240**		-818,29	11,669	0,1287	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-591,98	2,309	0,0266	80,21	0,8021	5,05

Krivulje potenciodinamičke polarizacije (Tafel) uzoraka 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu 10 mM NaCl i inhibiranu aeriranu vodenu otopinu NaCl sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (4 mM) u vremenskim intervalima od 0 h, 72h i 240 h, prikazane su na slici 73.

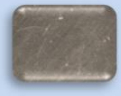
c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 4 mM



Slika 73. Krivulje potenciodinamičke polarizacije uzoraka aluminija uronjenih u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 4 mM inhibitora i bez inhibitora

Izgled stanja površine uzoraka 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i inhibiranu aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s $CeCl_3 \times 7H_2O$ (4 mM) u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h, i 240 h te nakon potenciodinamičke polarizacije (Tafel) pri (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C prikazan je na slici 74.

c ($CeCl_3$ x $7H_2O$) = 4 mM

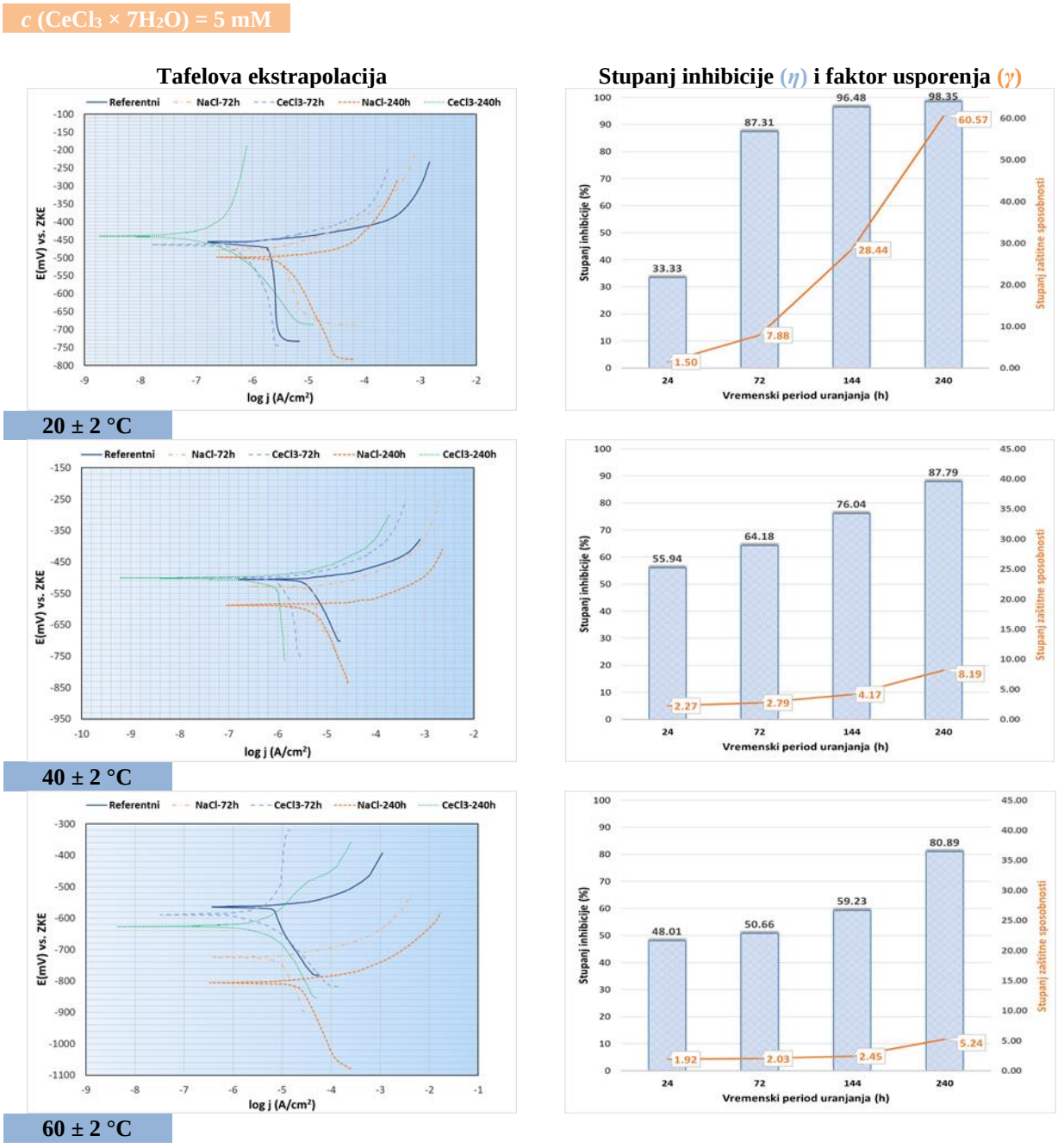
Temperatura (°C)	t (h)	Medij uranjanja	Izgled ispitne površine	
			Nakon uranjanja	Nakon Tafel-a
20 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		
40 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		
60 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		

Slika 74. Izgled stanja površine uzoraka nakon izlaganja u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 4 mM inhibitora i bez inhibitora te nakon potenciodinamičke polarizacije

Tablica 17. Rezultati ispitivanja potenciodinamičke polarizacije, stupanj inhibicije, prekrivenosti površine te faktor usporenja za koncentraciju inhibitora od 5 mM

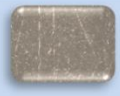
c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 5 mM								
Otopina	***t* (h)**	***T* [°C]**	**E_{kor} [mV]**	**j_{kor} [µA/cm^2]**	**v_{kor} [mm/god]**	**η (%)**	**θ_{inh}**	**γ**
Referentni uzorak	**0**	**20 ± 2**	-458,47	1,108	0,0122	/	/	/
NaCl	**24**		-467,39	1,122	0,0154	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-464,58	0,748	0,0083	33,33	0,3333	1,5
NaCl	**72**		-469,45	4,547	0,0515	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-463,24	0,577	0,0064	87,31	0,8731	7,88
NaCl	**144**		-479,64	5,289	0,0523	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-460,23	0,186	0,0021	96,48	0,9648	28,44
NaCl	**240**		-490,02	5,936	0,0675	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-440,57	0,098	0,0011	98,35	0,9835	60,57
Referentni uzorak	**0**	**40 ± 2**	-509,19	2,821	0,0311	/	/	/
NaCl	**24**		-521,59	3,064	0,0381	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-510,44	1,35	0,0149	55,94	0,5594	2,27
NaCl	**72**		-528,88	3,163	0,0393	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-497,29	1,133	0,0125	64,18	0,6418	2,79
NaCl	**144**		-537,15	4,533	0,0500	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-489,50	1,086	0,0119	76,04	0,7604	4,17
NaCl	**240**		-582,44	7,17	0,0791	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-501,16	0,875	0,0096	87,79	0,8779	8,19
Referentni uzorak	**0**	**60 ± 2**	-565,84	6,226	0,0687	/	/	/
NaCl	**24**		-597,13	6,490	0,0716	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-540,76	3,374	0,0372	48,01	0,4801	1,92
NaCl	**72**		-727,51	6,091	0,0672	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-530,19	3,005	0,0352	50,66	0,5066	2,03
NaCl	**144**		-750,68	7,493	0,0827	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-510,45	3,055	0,0337	59,23	0,5923	2,45
NaCl	**240**		-818,29	11,669	0,1287	/	/	/
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-506.16	2.229	0,0298	80,89	0,8089	5,24

Krivulje potenciodinamičke polarizacije (Tafel) uzoraka 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i inhibiranu aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h i 240 h, prikazane su na slici 75.



Slika 75. Krivulje potenciodinamičke polarizacije uzoraka aluminija uronjenih u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 5 mM inhibitora i bez inhibitora

Izgled stanja površine uzoraka 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i inhibiranu aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h, i 240 h te nakon potenciodinamičke polarizacije (Tafel) pri (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C, prikazan je na slici 76.

c ($CeCl_3$ x $7H_2O$) = 5 mM				
Temperatura (°C)	***t* (h)**	**Medij uranjanja**	**Izgled ispitne površine**	
			Nakon uranjanja	**Nakon Tafel-a**
20 ± 2	**0**	**Referentni**		
	72	**NaCl**		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		
	240	**NaCl**		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		
40 ± 2	**0**	**Referentni**		
	72	**NaCl**		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		
	240	**NaCl**		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		
60 ± 2	**0**	**Referentni**		
	72	**NaCl**		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		
	240	**NaCl**		
		$CeCl_3$ x $7H_2O$		

Slika 76. Izgled stanja površine uzoraka nakon izlaganja u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 5 mM inhibitora i bez inhibitora te nakon potenciodinamičke polarizacije

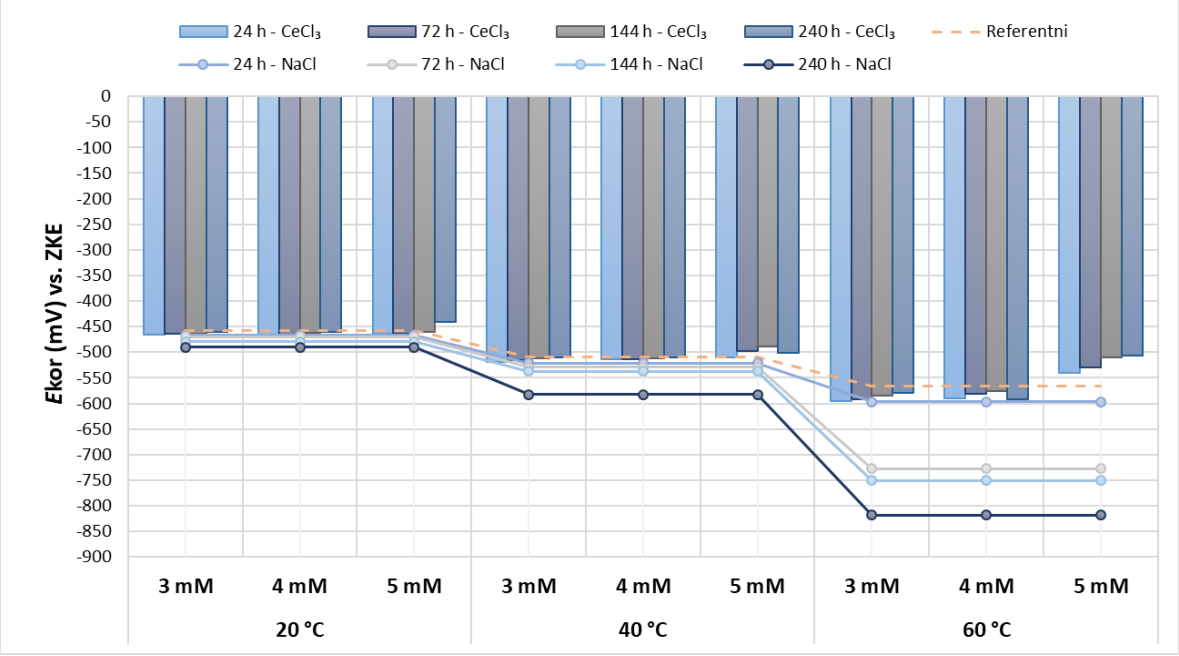
8.5.1.2. Analiza rezultata korozijskih potencijala

Izmjerene numeričke vrijednosti korozijskih potencijala prikazane su u tablicama 15 do 17 i grafički interpretirane na slici 77, a iz njih je moguće zaključiti da:

- na svim referentnim uzorcima s povišenjem temperature dolazi do negativnijih vrijednosti korozijskih potencijala. Takva oscilacija potencijala, u funkciji temperature, može se dovesti u korelaciju s povećanom korozijskom aktivnošću (nepostojanost) aluminijske legure 2024-T3 u aeriranoj 10 mM vodenoj otopini NaCl
- kod ispitnih uzoraka uronjenih u navedenu kloridnu otopinu povećanje vremenskog perioda uranjanja (24 → 240 h) u usporedbi s vrijednostima referentnih uzoraka pri određenoj temperaturi najčešće uzrokuje pomicanje korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima, što ukazuje na to da povećanje vremenskog intervala izloženosti kloridnim ionima uzrokuje smanjenje postojanosti ispitivane legure, odnosno destrukciju pasivnog filma
- kod aluminijskih uzoraka uronjenih u predmetnu kloridnu otopinu povećanje temperature ispitivanja (20 → 60 °C) također uzrokuje pomicanje korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima karakterističnim za fenomene aktivacije korozijskih procesa uzrokovanih vanjskim fizikalnim čimbenikom
- maksimalni zabilježeni negativni porast korozijskog potencijala u odnosu na početno stanje referentnog uzorka detektiran je kod uzorka koji je uronjen u 10 mM aeriranu vodenu otopinu NaCl unutar vremenskog intervala od 240 h pri temperaturi od (60 ± 2) °C, a iznosi - 252,45 mV
- minimalni zabilježeni negativni porast korozijskog potencijala u odnosu na početno stanje referentnog uzorka detektiran je kod uzorka uronjenog u 10 mM aeriranu vodenu otopinu NaCl unutar vremenskog intervala od 24 h, pri temperaturi od (20 ± 2) °C, a iznosi - 9,92 mV
- kod ispitnih uzoraka uronjenih u inhibiranu kloridnu otopinu povećanje vremenskog perioda uranjanja (24 → 240 h) u odnosu na uzorke tretirane u kloridnom mediju pri određenoj zadanoj temperaturi uzrokuje pomicanje korozijskog potencijala prema pozitivnim tj. plemenitijim vrijednostima, što ukazuju na stabilnost, odnosno na povećanu imunost uzorka u ispitnoj otopini
- kod aluminijskih uzoraka uronjenih u inhibiranu kloridnu otopinu rast temperature ispitivanja (20 → 60 °C) uzrokuje pomicanje korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima, što ukazuje na smanjenje stabilnosti i činjenicu da porast

temperature nepovoljno utječe na adsorbirane cerijeve spojeve koji zbog termalnog opterećenja postaju izloženi desorpciji, pa je ispitna aluminijska površina izloženija procesu korozije

- kod uzoraka uronjenih u inhibiranu kloridnu otopinu s različitom koncentracijom inhibitora od 3 mM do 5 mM povećanje koncentracije pri određenoj temperaturi uzrokuje pomicanje korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, što ukazuje na činjenicu da veći molarni udio cerijevih iona u ispitnoj otopini povoljno utječe na prekrivanje katodnih lokaliteta unutar aluminijske matrice te tako smanjuje broj aktivnih mjesta intermetalnih čestica koje sudjeluju u mikrogalvanskoj koroziji
- maksimalni zabilježeni pozitivni porast korozijskog potencijala u odnosu na početno stanje referentnog uzorka detektiran je kod uzorka uronjenog u inhibiranu aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s 5 mM inhibitora, unutar vremenskog intervala od 240 h i pri temperaturi od (60 ± 2) °C, a iznosi 59,68 mV.



Slika 77. Grafički prikaz utjecaja ključnih varijabla na korozijski potencijal aluminijske legure 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez i sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (3 → 5 mM)

Na temelju provedenih ispitivanja kod kojih je u skladu s tabličnim rezultatima i grafičkim prikazom (slika 77) evidentna oscilacija izmjerenih potencijala otvorenog strujnog kruga, u usporedbi s referentnim uzorkom utvrđeno je da u slučajevima porasta temperature i vremena uronjenosti predmetnih uzoraka u 10 mM vodenoj otopini NaCl, znakovit negativan pomak potencijala predstavlja stanovitu potvrdu povećanog aktiviteta lokalnih korozijskih procesa

koji se u konačnici manifestiraju u obliku lokalnih jamičastih oštećenja. Isto tako, kada je u kloridnoj otopini prisutan lantanidni inhibitor u obliku cerijevih iona, povećanje vremenskog intervala uranjanja i koncentracije (3 → 5 mM) pri zadanoj temperaturi uglavnom uzrokuje pomicanje potencijala u plemenitijem smjeru, pa su u konačnici svi izmjereni korozijski potencijali, uz iznimku nekih, pri (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C (5 mM) i dalje katodno pozicionirani u odnosu na pripadnee referentne uzorke (slika 77).

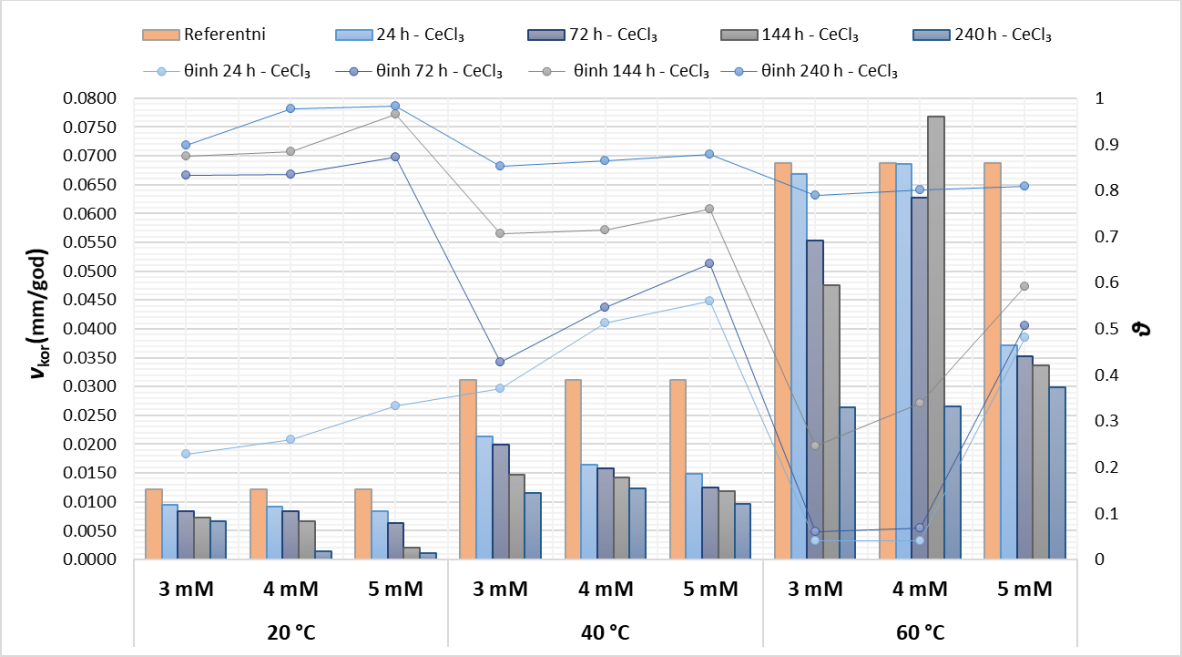
8.5.1.3. Analiza rezultata potenciodinamičke polarizacije

Na temelju rezultata i grafičkih prikaza Tafelove ekstrapolacije (tablice od 15 do 17 te slike 71, 73 i 75), provedena je cjelovita analiza utjecaja koncentracije (c) cerijevih iona, temperature (T) i duljine vremena uranjanja (t) na korozijski potencijal ($E_{kor)}$ i gustoću korozijske struje (j_{kor}), odnosno brzinu korozije (v_{kor}), te je na osnovi dobivenih rezultata iskazana korelacija utjecaja navedenih varijabla na stupanj inhibicije (η), stupanj prekrivenosti površine (θ) i faktor usporenja (γ) inhibitora.

U inicijalnoj fazi analize potenciodinamičkih krivulja (slike 71, 73 i 75) sugestivan smjer pozicioniranja polarizacijskih krivulja, tj. ulijevo i u katodnom smjeru u odnosu na polarizacijsku krivulju referentnog uzorka, implicitno ukazuje na katodni način djelovanja inhibitora te potvrđuje dosadašnje znanstvene spoznaje utemeljene na činjenici da je znatno usporenje oksidacijsko-redukcijskih procesa uzrokovano barijernim djelovanjem cerijevih spojeva (oksida/hidroksida) na katodnim mjestima intermetalnih čestica, čime je u velikoj mjeri onemogućena redukcija oksidansa, odnosno, znatno umanjena pokretačka sila koroziji [158], [184], [186], [187], [188], [217]. U tom kontekstu povećanje korozijske otpornosti kao refleksije redukcije gustoće korozijske struje u pravilu je za određenu temperaturu proporcionalno s povećanjem koncentracije inhibitora i vremenskog perioda izlaganja metalne površine cerijevim ionima, a obrnuto proporcionalno povećanju temperature ispitivanja. Stoga se odgovarajuća svojstva barijerne prevlake, nastale kao produkt integriranja cerijevih iona u hibridni oksidno/hidroksidni film, izravno očituju kroz visoku konstantno rastuću zaštitnu djelotvornost te stupanj inhibicije, odnosno kvantitativno kroz niske vrijednosti brzine korozije, koje su tim manje što su brzine elektrokemijskih reakcija sporije (tablice od 15 do 17, slika 78). Na temelju grafičkog prikaza očigledno je da povećanje vremenskog perioda uranjanja dovodi do daljnjeg smanjenja katodne struje, što ukazuje na to da je interakcija kationa cerija s katodnim lokalitetima relativno spor mehanizam, koji može potrajati nekoliko sati, kako bi se u konačnici postigla maksimalna inhibicija katodne reakcije. Nastavno na prethodna zapažanja,

potpuno se inhibicijsko djelovanje ($\eta \geq 80$ %), predmetnog cerijeva inhibitora ostvaruje pri temperaturi od (20 ± 2) °C i vremenskim intervalima uranjanja od 72, 144 i 240 h te ima veću vrijednost s porastom koncentracije inhibitora u ispitnom elektrolitu. Iz tog aspekta može se primijetiti da uzorci uronjeni u inhibiranu aeriranu vodenu otopinu NaCl s različitim koncentracijama inhibitora (3 → 5 mM) tijekom vremenskog intervala od 240 h i pri ispitnoj temperaturi od (20 ± 2) °C pokazuju najbolju korozijsku postojanost koja se očituju u stupnju inhibicije $\eta \approx 90$ %. Nadalje, maksimalna vrijednost stupnja inhibicije ($\eta = 98{,}35$ %) ostvarena je za uzorke koji su tretirani u kloridnoj otopini s 5 mM cerijevih iona i ispitivani pri 20 °C, dok predmetna maksimalna vrijednost, uzrokovana dominantnim smanjenjem katodnih, a tako i anodnih struja, potječe od stvaranja precipitata cerijeva hibridnog filma (oksida/hidroksida) na mjestima intermetalnih slojeva druge faze. Naspram tome, zahtjevano inhibicijsko djelovanje cerijevih iona, pri višim temperaturama ($T \geq (40 \pm 2)$ °C) i zadanoj koncentraciji, može se jedino ostvariti produljenjem vremenskog intervala izloženosti predmetne površine cerijevim ionima, pa se izrazito visoke vrijednosti stupnja prekrivenosti površine, kao indikatora kontinuiteta zaštitnih svojstava katodnog inhibitora, ostvaruju tek pri periodu od 240 h (slika 78). Iz navedenog, a što je utemeljeno na dobivenim rezultatima, može se zaključiti da u kraćim vremenskim intervalima ($t \leq 240$ h) na katodnim česticama ne dolazi do instantne adsorpcije netopljivog filma cerijevih spojeva, što se manifestira kroz malo smanjenje anodne struje povezane s otapanjem Al i Mg unutar intermetalnih čestica druge faze. Relativno dug vremenski period potreban da inhibitor zaštitno djeluje, u nekim slučajevima se povezuje s procesom pretvorbe trovalentnog cerija u četverovalentno oksidacijsko stanje, boljih zaštitnih svojstava, te se zaključuje da je u konačnici nužan veći vremenski interval uranjanja kako bi se ostvarila maksimalna inhibicija katodne reakcije, čije su vrijednosti u usporedbi s onima u otopini klorida katkad gotovo manje za dva reda veličine. Pri analizi brzine korozije referentnog aluminijskog uzorka i onog uronjenog u vodenu otopinu s cerijevim ionima tijekom vremenskog intervala od 24 h zaključuje se da inhibitor gotovo i nema znatnog utjecaja na inhibiciju korozijskog procesa. Razlog tomu je vrlo kratak period izloženosti cerijevim ionima koji nepovoljno utječe, kako na pretvorbu cerija u više oksidacijsko stanje tako i na nepotpuno prekrivanje većine katodnih čestica, pri čemu iste ostaju aktivne tijekom redoks procesa. Nadalje, uzimajući u obzir utjecaj različitih varijabla na korozijsku postojanost inhibitorom zaštićene površine aluminijske legure 2024-T3, može se zaključiti da temperaturno opterećenje pri (60 ± 2) °C dominantno narušava otpornost i postojanost adsorbiranog inhibicijskog sloja cerijevih spojeva (slike 71, 73 i 75). Takva konstatacija je u skladu s grafičkim anomalijama protekcijskih parametara inhibitora koje se u predmetnim slikama

manifestiraju, kako u promjeni nagiba krivulja stupnja prekrivenosti, tako i u oscilaciji visine stupaca grafa, s time da se najveća odstupanja događaju pri koncentracijama od 3 mM i 4 mM i vremenskom periodu uranjanja od 72 h, 144 h i 240 h (slika 78). Ovakva zapažanja u podudarnosti su sa činjenicom da povećanje temperature pri niskim koncentracijama inhibitora generira desorpciju pojedinih adsorbiranih molekula, što se neposredno reflektira na povećanje izložene površine metalnog supstrata korozivnom okruženju te posljedično uzrokuje povećanje brzine korozije, karakteristične za referentne uzorke. Kad se govori o zaštitnim parametrima cerijevih spojeva, nameće se konkluzija da se najkvalitetnija korozijska zaštita, primjenom cerij (III) klorid heptahidrata, ostvaruje pri temperaturama $T \leq (20 \pm 2)$ °C i koncentracijama $c \geq 3$ mM. Ostvareni rezultati predstavljaju iznimno važan intelektualni kapital kad je u pitanju ekološki prihvatljiva zaštita aluminijske legure 2024-T3 od korozije u kloridnom okruženju.



Slika 78. Grafički prikaz utjecaja ključnih varijabla na korozijsku postojanost aluminijske legure 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez i sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (3 → 5 mM)

8.5.1.4. Određivanje parametara jamičaste korozije metodom cikličke polarizacije

Analizom i sveobuhvatnom sintezom dobivenih korozijskih parametara anodne cikličke potenciodinamičke polarizacije, definirana je korozijska otpornost površinskih svojstava aluminijske legure 2024-T3 prema lokalnim korozijskim fenomenima, odnosno jamičastoj koroziji. S obzirom na to da se stohastička propagacija predmetnih lokalnih korozijskih oblika, ispitanih prema normi ASTM G46, manifestira kroz raznoliku distribuciju, gustoću i geometriju jamičastih fenomena, od iznimne je važnosti poznavati mehanizam i vrijednosti potencijala koji definiraju kako trenutak narušavanja oksidnog sloja, tako i moment kod kojeg se površina potencijalno repasivira. U tom kontekstu izmjerene vrijednosti piting potencijala (E_{pit}), zaštitnog piting potencijala (E_{zpit}), otpora nukleaciji jamice (ΔE) te stupnja zaštite od nukleacije jamice (P_{pit}), predstavljaju indikativne pokazatelje trenutačnog stanja površinskog oksidno/hidroksidnog filma, na temelju kojih je moguće ostvariti evaluaciju barijernih svojstava hibridnog cerijeva sloja. Matematičke formulacije za otpor i stupanj zaštite od nukleacije jamice prikazane su jednadžbama (137) i (138).

$$\Delta E = \left| E_{pit} - E_{kor} \right| \tag{137}$$

$$P_{pit} = \left[\frac{(\Delta E - \Delta E_{ref})}{\Delta E_{ref}} \right] \times 100 \tag{138}$$

U inicijalnoj fazi polarizacijskog mjerenja, sustav je prvotno stabiliziran u vremenskom periodu od 1800 sekundi, nakon čega su očitane vrijednosti E_{kor}. Ishodišna točka anodne polarizacije materijala određena je pri potencijalu od - 0,1 V vs. E_{kor}, dok je kretanje potencijala u katodnom smjeru ograničeno na dva međusobno isključiva načina. Prvi način ograničenja definiran je povratnom petljom, čije kretanje u katodnom smjeru započinje u trenutku postizanja vrijednosti povratne gustoće korozijske struje j_{rev} = 2,5 mA/cm^2, dok je drugi definiran povratnim potencijalom E_{rev} = 1,2 V vs. ZKE.

Postojanost heterogenog cerijeva oksidnog/hidroksidnog filma, odnosno korozijska otpornost prema inicijaciji i propagaciji lokalnih jamičastih oštećenja na površini aluminijske legure 2024-T3, definirana je po završetku uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s molarnim udjelima $CeCl_3 \times 7H_2O$ od

3mM, 4 mM i 5 mM, unutar vremenskih intervala od 24 h, 72 h, 144 h i 240 h. Neposredno nakon izlaganja predmetne površine sinergijskom djelovanju brojnih varijabla, poput različite koncentracije klorida i inhibitora te vremenskog perioda uranjanja, ispitni uzorci su pri temperaturama od (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C anodno polarizirani u 10 mM kloridnoj otopini. Rezultati provedenih ispitivanja prikazani su u tablicama 18, 19 i 20 te slikama 79, 81 i 83.

Tablica 18. Rezultati cikličke polarizacije ispitnih uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom i bez inhibitora

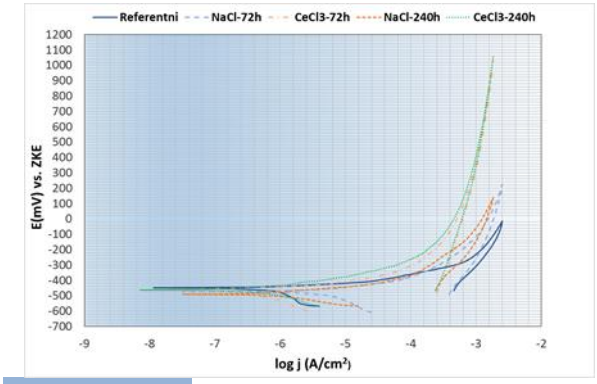
c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 3 mM						
Otopina	***t* (h)**	***T* [°C]**	***E*$_{kor}$ [mV]**	***E*$_{pit}$ [mV]**	**Δ*E* [mV]**	***P*$_{pit}$ [%]**
Referentni uzorak	**0**	**20 ± 2**	-458,44	-421,84	36,62	
NaCl	**24**		-467,39	-432,15	35,24	
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-465,43	-423,76	41,67	13,78
NaCl	**72**		-469,45	-434,31	35,14	
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-464,79	-410,79	54	47,44
NaCl	**144**		-479,64	-451,16	28,48	
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-463,59	-353,45	68,33	86,57
NaCl	**240**		-490,02	-471,73	18,29	
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-460,41	-224,92	79,47	116,99
Referentni uzorak	**0**	**40 ± 2**	-509,19	-475,79	33,40	
NaCl	**24**		-521,59	-492,77	28,82	
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-519,31	-462,81	54,33	62,66
NaCl	**72**		-528,88	-501,02	27,86	
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-515,28	-443,78	71,50	114,07
NaCl	**144**		-537,15	-521,76	15,39	
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-512,16	-350,95	161,21	382,66
NaCl	**240**		-582,44	-576,73	5,71	
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-510,37	-208,78	301,59	802,98
Referentni uzorak	**0**	**60 ± 2**	-565,84	-552,89	12,95	
NaCl	**24**		-597,13	-585,14	11,99	
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-595,34	-577,25	18,09	39,72
NaCl	**72**		-727,51	-717,34	10,17	
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-592,75	-551,04	41,71	222,16
NaCl	**144**		-750,68	-743,89	6,79	
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-584,64	-533,73	50,91	293,22
NaCl	**240**		-818,29	-815,44	2,85	
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-580,11	-420,43	159,68	1133,34

Krivulje cikličke polarizacije i vrijednosti parametara jamičaste korozije nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez s inhibitorom (3 mM) u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h i 240 h prikazani su na slici 79.

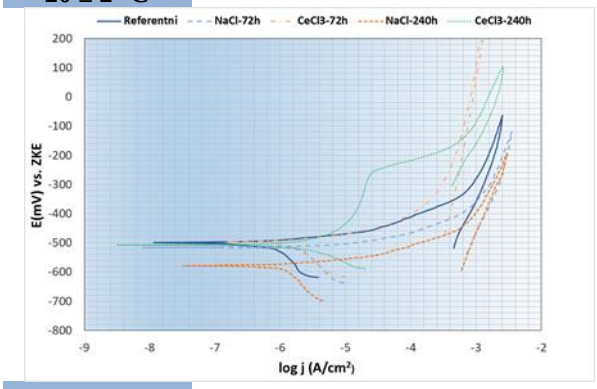
c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 3 mM

Ciklička polarizacija

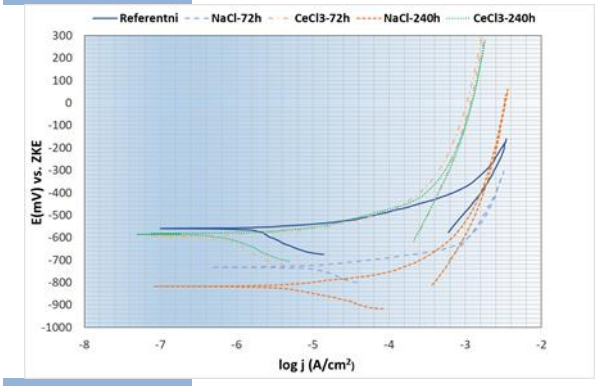
Stupanj zaštite od nukleacije jamice P_{pit} i otpor nukleaciji jamice ΔE



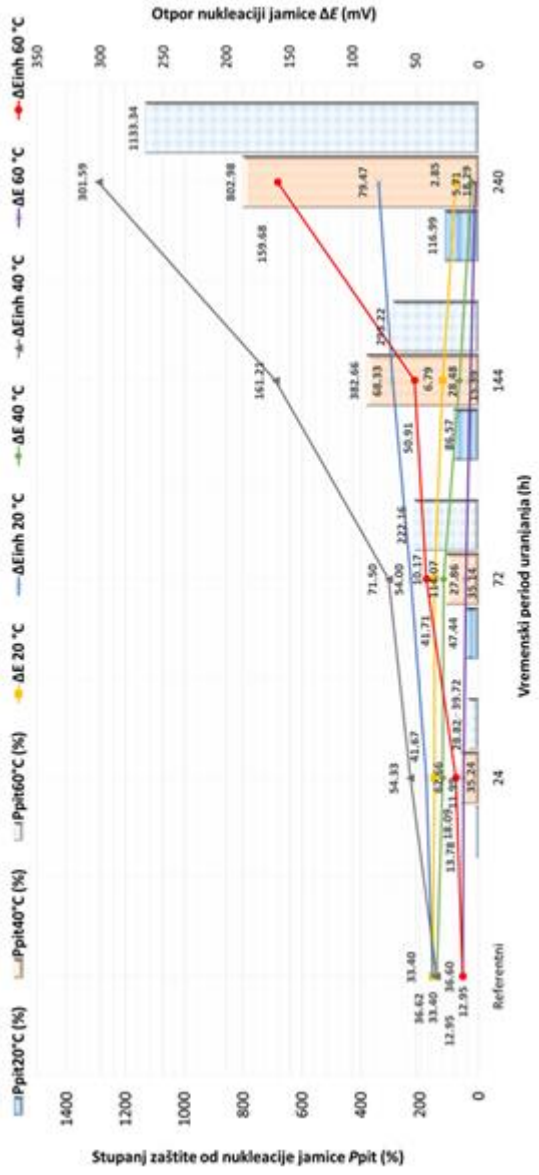
20 ± 2 °C



40 ± 2 °C



60 ± 2 °C



Slika 79. Grafički prikaz krivulja cikličke polarizacije aluminijskih uzoraka (lijevo) i vrijednosti ključnih parametara jamičaste korozije (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom u vremenskim intervalima od 0h, 72h i 240 h

Izgled stanja površine uzoraka 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i inhibiranu aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s $CeCl_3 \times 7H_2O$ (3 mM), u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h, i 240 h te nakon cikličke polarizacije pri (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C prikazan je na slici 80.

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 3 mM

Temperatura (°C)	t (h)	Medij uranjanja	Izgled ispitne površine	
			Nakon uranjanja	Nakon CP
20 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
40 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
60 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		

Slika 80. Izgled stanja površine aluminijskih uzoraka nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom te nakon cikličke polarizacije

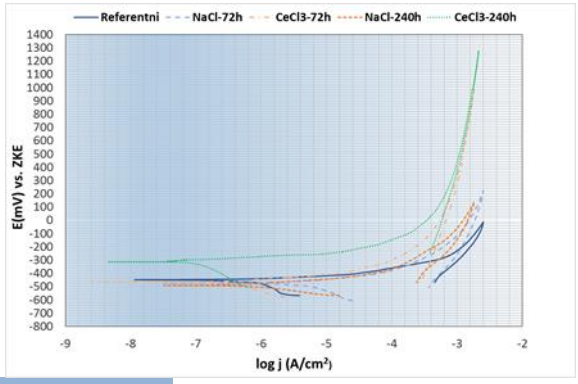
Tablica 19. Rezultati cikličke polarizacije ispitnih uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom i bez inhibitora

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 4 mM						
Otopina	***t* (h)**	***T* [°C]**	**E_{kor} [mV]**	**E_{pit} [mV]**	**ΔE [mV]**	**P_{pit} [%]**
Referentni uzorak	**0**	**20 ± 2**	-458,44	-421,84	36,62	
NaCl	**24**		-467,39	-432,15	35,23	
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-465,93	-414,59	51,34	40,18
NaCl	**72**		-469,45	-434,31	35,14	
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-464,90	-406,61	58,29	59,16
NaCl	**144**		-479,64	-451,16	28,48	
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-411,03	-328,3	82,73	125,89
NaCl	**240**		-490,02	-210,23	18,27	
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-302,5	-150,58	92,27	151,94
Referentni uzorak	**0**	**40 ± 2**	-509,19	-475,79	33,40	
NaCl	**24**		-521,59	-492,77	28,82	
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-514,04	-366,47	147,57	341,82
NaCl	**72**		-528,88	-501,02	27,86	
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-512,2	-348,68	163,52	389,59
NaCl	**144**		-537,15	-521,76	15,39	
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-502,99	-245,12	256,88	669,10
NaCl	**240**		-582,44	-576,73	5,71	
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-496,86	-146,74	350,12	948,26
Referentni uzorak	**0**	**60 ± 2**	-565,84	-552,89	12,95	
NaCl	**24**		-597,13	-585,14	11,99	
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-540,76	-451,74	89,02	587,55
NaCl	**72**		-727,51	-717,34	10,17	
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-516,19	-391,76	124,43	861,07
NaCl	**144**		-750,68	-743,89	6,79	
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-482,45	-334,14	148,31	1045,52
NaCl	**240**		-818,29	-815,44	2,85	
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-405,16	-161,29	243,87	1783,60

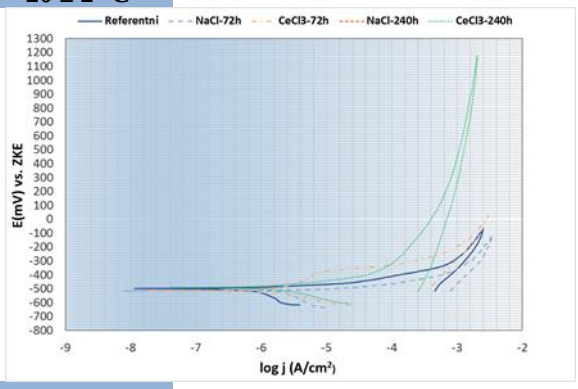
Krivulje cikličke polarizacije i vrijednosti parametara jamičaste korozije nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (4 mM) u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h i 240 h prikazane su na slici 81.

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 4 mM

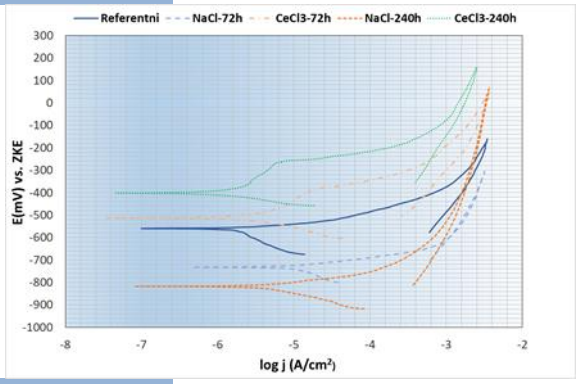
Ciklička polarizacija



20 ± 2 °C

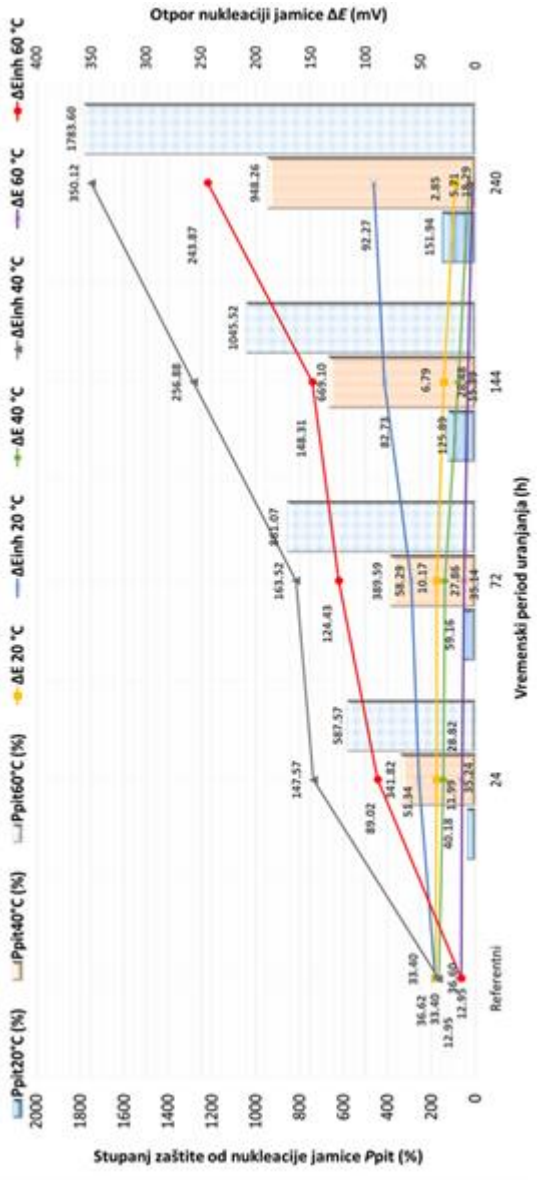


40 ± 2 °C



60 ± 2 °C

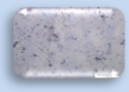
Stupanj zaštite od nukleacije jamice P_{pit} i otpor nukleaciji jamice ΔE



Slika 81. Grafički prikaz krivulja cikličke polarizacije aluminijskih uzoraka (lijevo) i vrijednosti ključnih parametara jamičaste korozije (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h i 240 h

Izgled stanja površine uzoraka 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i inhibiranu aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s $CeCl_3 \times 7H_2O$ (4 mM) u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h, i 240 h te nakon cikličke polarizacije pri (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C prikazan je na slici 82.

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 4 mM

Temperatura (°C)	t (h)	Medij uranjanja	Izgled ispitne površine	
			Nakon uranjanja	Nakon CP
20 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
40 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
60 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		

Slika 82. Izgled stanja površine aluminijskih uzoraka nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom te nakon cikličke polarizacije

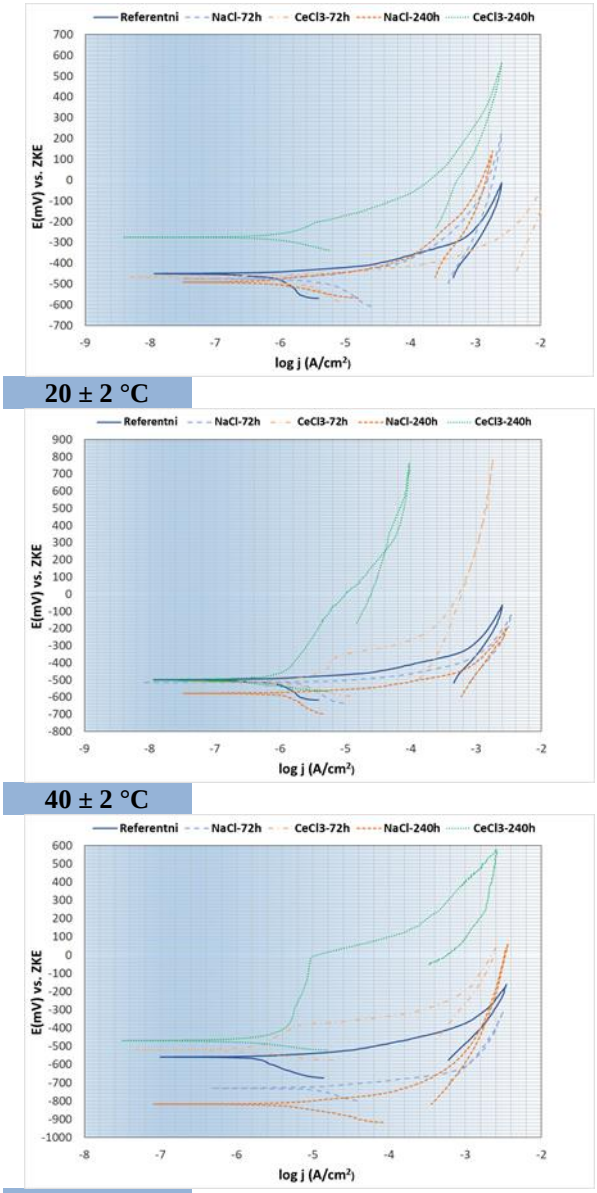
Tablica 20. Rezultati cikličke polarizacije ispitnih uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom i bez inhibitora

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 5 mM						
Otopina	***t* (h)**	***T* [°C]**	**E_{kor} [mV]**	**E_{pit} [mV]**	**ΔE [mV]**	**P_{pit} [%]**
Referentni uzorak	**0**	**20 ± 2**	-458,44	-421,84	36,62	
NaCl	**24**		-467,39	-432,15	35,23	
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-464,58	-411,62	52,96	44,60
NaCl	**72**		-469,45	-434,31	35,14	
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-463,24	-404,00	59,24	61,75
NaCl	**144**		-479,64	-451,16	28,48	
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-324,23	-239,67	84,33	130,26
NaCl	**240**		-490,02	-471,73	18,27	
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-285,57	-190,01	95,47	160,68
Referentni uzorak	**0**	**40 ± 2**	-509,19	-475,79	33,40	
NaCl	**24**		-521,59	-492,77	28,82	
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-514,04	-358,7	155,34	365,09
NaCl	**72**		-528,88	-501,02	27,86	
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-512,2	-348,19	164,01	391,05
NaCl	**144**		-537,15	-521,76	15,39	
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-502,99	-231,04	271,95	714,22
NaCl	**240**		-582,44	-576,73	5,71	
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-496,86	-129,61	367,25	999,55
Referentni uzorak	**0**	**60 ± 2**	-565,84	-552,89	12,95	
NaCl	**24**		-597,13	-585,14	11,99	
NaCl+$CeCl_3$	**24**		-540,76	-448,51	95,25	612,52
NaCl	**72**		-727,51	-717,34	10,17	
NaCl+$CeCl_3$	**72**		-516,19	-385,47	130,72	909,65
NaCl	**144**		-750,68	-743,89	6,79	
NaCl+$CeCl_3$	**144**		-482,45	-231,38	251,07	1839,21
NaCl	**240**		-818,29	-815,44	2,85	
NaCl+$CeCl_3$	**240**		-405,16	-4,61	400,55	2993,77

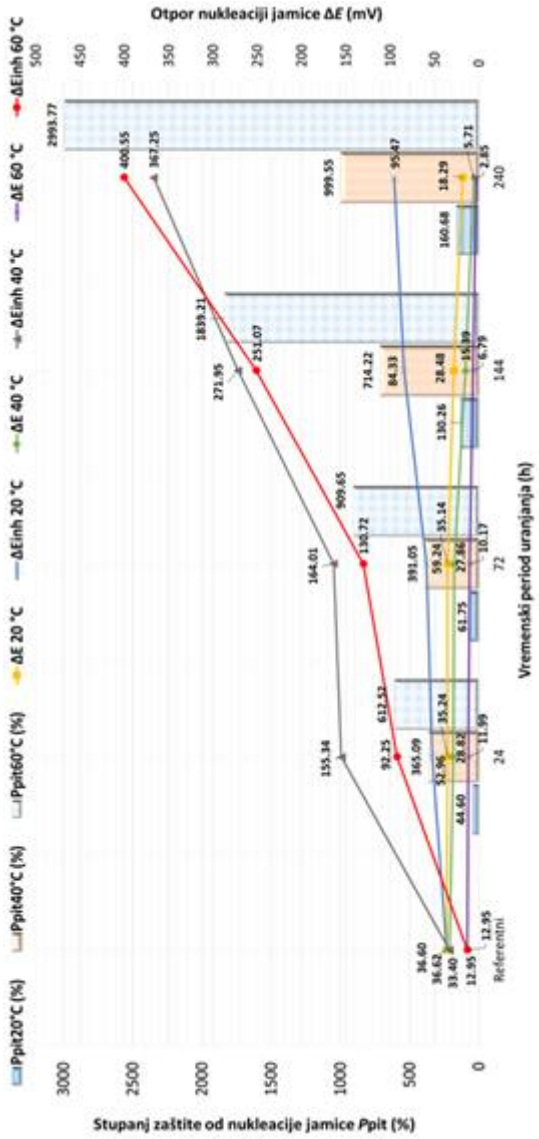
Krivulje cikličke polarizacije i vrijednosti parametara jamičaste korozije nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (5 mM) u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h i 240 h prikazane su na slici 83.

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 5 mM

Ciklička polarizacija



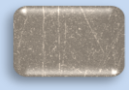
Stupanj zaštite od nukleacije jamice P_{pit} i otpor nukleaciji jamice ΔE



Slika 83. Grafički prikaz krivulja cikličke polarizacije aluminijskih uzoraka (lijevo) i vrijednosti ključnih parametara jamičaste korozije (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h i 240 h

Izgled stanja površine uzoraka 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i inhibiranu aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM), u vremenskim intervalima od 0 h, 72 h, i 240 h te nakon cikličke polarizacije pri (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C prikazan je na slici 84.

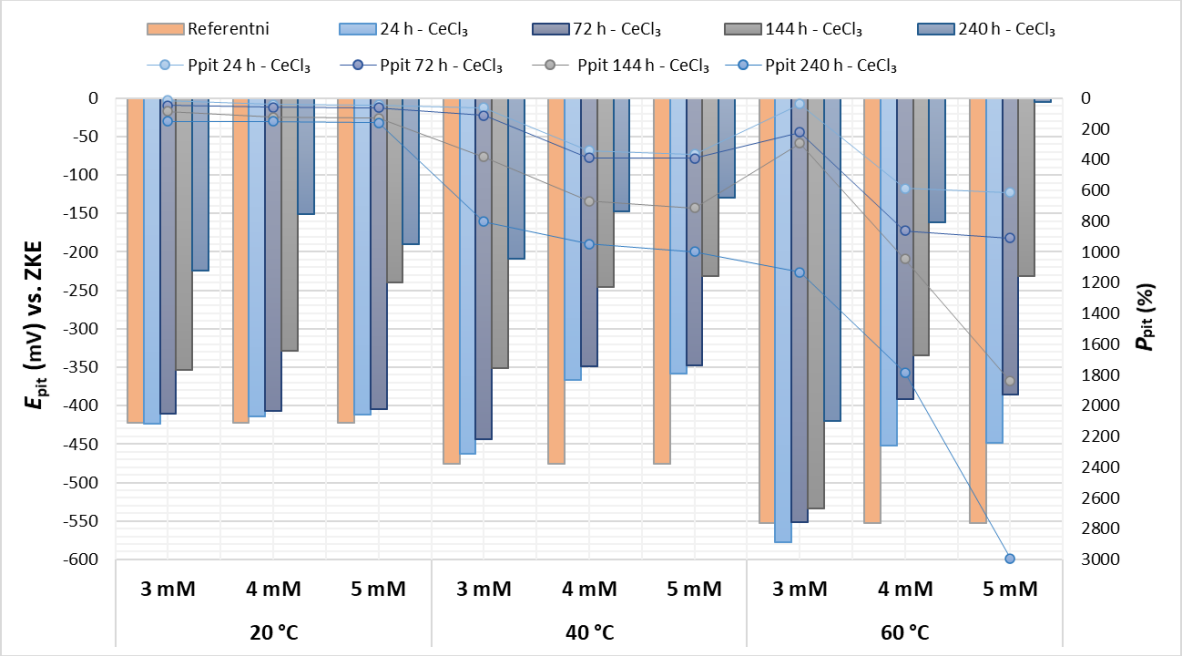
c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 5 mM

Temperatura (°C)	t (h)	Medij uranjanja	Izgled ispitne površine	
			Nakon uranjanja	Nakon CP
20 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
40 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
60 ± 2	0	Referentni		
	72	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		
	240	NaCl		
		$CeCl_3 \times 7H_2O$		

Slika 84. Izgled stanja površine aluminijskih uzoraka nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom, te nakon cikličke polarizacije

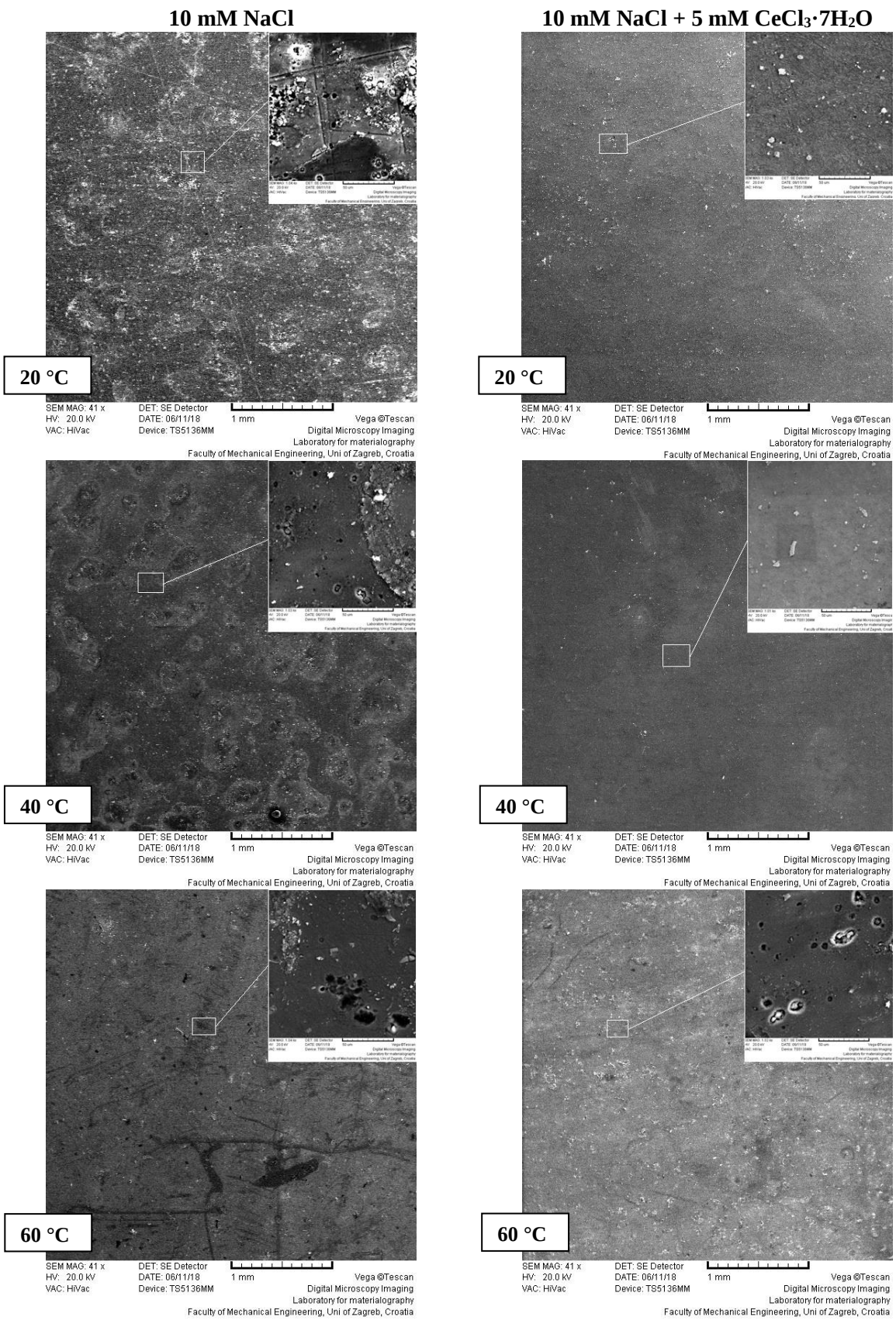
8.5.1.5. Analiza rezultata cikličke polarizacije i FE-SEM

Kad je u pitanju provedba ispitivanja metodom cikličke polarizacije i analiza pojavnosti lokalnih korozijskih fenomena, primarni cilj istraživanja bio je identificirati potencijal pri kojem dolazi do inicijacije jamice te ga dovesti u vezu s ostalim parametrima anodne polarizacije. U tom smislu, cjelokupna analiza suspektnosti aluminijske legure 2024-T3 prema jamičastim korozijskim fenomenima, primarno je utemeljena na utvrđivanju vrijednosti piting potencijala (E_{pit}) i njegove međusobne korelacije s potencijalom otvorenog strujnog kruga (E_{kor}), pa je na temelju izmjerenih numeričkih vrijednosti precizno utvrđena vrijednost dvaju parametra definiranih kao stupanj zaštite od nukleacije jamice P_{pit} i otpor nukleaciji jamice ΔE (tablice od 18 do 20), čime je u potpunosti definirana osjetljivost barijernog površinskog sloja prema lokalnim korozijskim oštećenjima. Na temelju vizualnog pregleda površine, može se zaključiti da je većina mjesta na kojima dolazi do inicijacije jamica nasumično orijentirana, odnosno lokalizirana, dok je mehanizam njihovih širenja i propagacije nepredvidljiv, pa se sa sigurnošću može potvrditi stohastička priroda pojavnosti jamičastih korozijskih fenomena na aluminijskoj leguri 2024-T3 (slike 80, 82 i 84). Sveobuhvatnim vrednovanjem rezultata, dobivenih snimanjem krivulja anodne cikličke polarizacije i prikazanih prethodno spomenutim slikama, na temelju sumarnog grafa prikazanog na slici 85 i tablicama od 18 do 20, može se zaključiti da povećanje temperature ispitivanja (20 → 60 °C) kod svih referentnih uzoraka rezultira s negativnijom vrijednosti E_{pit}, pri čemu potencijali postaju još neplemenitiji ako su predmetni uzorci, u rastućem vremenskom intervalu (24 → 240 h) prethodno bili izloženi agresivnom i destruktivnom djelovanju Cl^- iona.



Slika 85. Grafički prikaz utjecaja ključnih varijabla na korozijsku postojanost aluminijske legure 2024-T3 prema nastanku jamica

U protivnom kod slučajeva kad su predmetni uzorci prvotno bili izloženi inhibicijskom djelovanju cerijevih iona, povećanje vremenskog intervala uranjanja (24 → 240 h) i koncentracije inhibitora (3 → 5 mM) omogućuje jasnije vizualno uočavanje razlike između metastabilnog i stabilnog rasta jamice te uzrokuje pomicanje E_{pit} u pozitivnom smjeru, što se izravno odražava na sve veću razliku između E_{pit} i E_{kor}, odnosno povećanje vrijednosti otpora nukleaciji jamice (ΔE) i stupnja zaštite od nukleacije (P_{pit}) prikazanih na slikama 79, 81 i 83. Isto se tako prisutnost i porast koncentracije cerijeva inhibitora u kloridnoj otopini direktno manifestira kroz malo smanjenje anodne i prevladavajuće smanjenje katodne gustoće korozijske struje, što u konačnici potvrđuje katodni mehanizam inhibicije korozije, tj. dominantno usporavanje elektrokemijskih procesa na katodnim mjestima aluminijske površine. Kvantitativna analiza dobivenih vrijednosti, osim što u potpunosti slijedi dosadašnja saznanja o utjecaju porasta temperature i prisustva halogenih elemenata na pucanje pasivnog filma, također ukazuje na izrazitu senzibilnost legure 2024-T3 u kloridnom mediju, a koja je tim veća što je veći sadržaj intermetalnih čestica (*S*-faze, θ-faze i α-faze) i defekata u prirodnom oksidnom filmu, što je moguće vidjeti na slici 86.



Slika 86. FE-SEM snimke površina ispitnih uzoraka uronjenih u 10 mM otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom u vremenskom periodu od 240 h i temperaturi (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C

Kao što se može primjetiti na slici 86, povećana gustoća i smanjena dubina izoliranih sfernih jamica karakteristična za niža temperaturna opterećenja i kratkotrajne vremenske intervale uronjenosti neinhibirane površine u kloridnu otopinu, s povećanjem vrijednosti predmetnih varijabla uzrokuje međusobno povezivanje i znatnu propagaciju već formiranih pitova te prijašnju pretvorbu metastabilnih jamica u lokalne rupičaste fenomene, čime su znatno narušeni integritet i topografske karakteristike površinskih slojeva. Za razliku od kloridne otopine koja na metalnoj površini uzrokuje jasno uočljiva jamičasta oštećenja, prisustvo cerijevih iona (5 mM) znatno reducira broj, gustoću i dimenzije istih, što potvrđuje adsorpciju cerijevih spojeva i prekrivenost na katodnim lokalitetima, a tako i smanjenje korozijske aktivnosti zbog koje je u konačnici topografija površine ujednačenija. Nadalje, brojčane vrijednosti prikazane u tablicama od 18 do 20 i na slici 85 ukazuju na to da sinergijsko djelovanje temperature i klorida na nezaštićenoj površini, s jedne strane, te istovremena zaštita predmetne aluminijske površine adsorbiranim cerijevim spojevima, s druge strane, sugeriraju najvidljivija odstupanja pri temperaturama od (60 ± 2) °C i vremenskom intervalu uranjanja u trajanju od 240 h, pri čemu je najveća zabilježena protekcijska vrijednost ostvarena s koncentracijom inhibitora od 5 mM, a koja se manifestira kroz stupanj zaštite od nukleacije jamice u vrijednosti od P_{pit} = 2993,77 %. Provedenim ispitivanjem referentnih uzoraka i onih prethodno tretiranih u 10 mM vodenoj otopini NaCl, može se zaključiti da su razlike u numeričkim vrijednostima potencijala između E_{kor} i E_{pit} (ΔE) jako male, odnosno minimalne pri većim temperaturama, što sugerira da je predmetna površina aluminijske legure u ispitnom elektrolitu iznimno sklona jamičastoj koroziji.

Budući da se metoda eksperimentalno izvodi tako da se ispitna površina anodno polarizira dok se ne ostvari definirana granična gustoća korozijske struje ili povratni potencijal između radne i pomoćne elektrode, osim prikupljenih kvantitativnih vrijednosti definiranih kroz prethodno naveden tablični i grafički prikaz, pri interpretaciji anodnih polarizacijskih krivulja iznimno značenje ima izgled, smjer i krajnja točka histrerezne petlje. Općenito prema ASTM F2129 normi postoje tri potencijalno različita izgleda polarizacijskih krivulja. Prvi oblik krivulje karakterizira pozitivna histerezna petlja, kod koje u odnosu na inicijalni smjer skeniranja tijekom povratnog dijela dolazi do rasta gustoće korozijske struje u početnom dijelu i smanjenja potencijala prema negativnijim vrijednostima. Završna točka provedenog povratnog skeniranja nalazi se na sjecištu anodno usmjerenog i povratnog dijela krivulje te predstvlja zaštitni piting potencijal E_{zpit} koji karakterizira najniža vrijednost gustoće anodne struje. Ispod predmetne vrijednosti potencijala, lokalni jamičasti fenomeni ne mogu nastati, a ni propagirati pa se može zaključiti da u rasponu potencijala između E_{zpit} i E_{kor} stabilnost pasivnog filma sprječava svaku

moguću opasnost od perforacije stijenke i predstavlja poželjno područje potencijala kada je u pitanju otpornost površinskih slojeva na jamičastu koroziju. Takav grafički prikaz pozitivne histerezne petlje karakterističan je za glavninu uzoraka koji su uronjeni u kloridnu otopinu koja sadržava cerijeve ione, pri čemu je pomak vrijednosti E_{zpit} prema pozitivnijim vrijednostima izražajniji što su vremenski intervali uranjanja dulji (24 → 240 h), a koncentracija inhibitora veća. Navedena je konstatacija osim dobivenih numeričkih vrijednosti ostvarenih krivuljama polarizacije, također potvrđena slikovitim prikazima stanja površine (slike 80, 82 i 84). Iz slika je vidljivo da porastom temperature i vremenskog perioda uronjenosti u kloridnom mediju, dolazi do povećanja promjera jamica i/ili grupiranja, što rezultira progresivnim oštećenjem površinskih slojeva koji se manifestiraju kroz znatnu promjenu hrapavosti površine. Isto tako, korelacija tabličnih podataka i predmetnih slika ukazuje na činjenicu da prirastom jediničnih vrijednosti navedenih krucijalnih varijabla u kloridnom mediju dolazi do smanjenja ΔE vrijednosti, a time i vrlo brze pojavnosti jamičaste korozije. U slučaju kada je u kloridnoj otopini prisutna odgovarajuća koncentracija cerijevih iona, tada povećanje numeričkih vrijednosti ispitnih varijabla rezultira obrnuto proporcionalnim ΔE vrijednostima, pa je za određenu temperaturu i koncentraciju inhibitora pojavnost lokalnih jamičastih fenomena znatno reducirana.

Sljedeći oblik krivulje cikličke polarizacije definiran je negativnom histereznom petljom koju u tranzicijskom (aktivno-pasivnom) potencijalu karakterizira redukcija kisika i početak znatnog smanjenja gustoće korozijske struje. Negativna histereza nastaje kad je gustoća struje povratnog skeniranja manja od one koja je nastala tijekom polariziranja u anodnom smjeru, a karakterizira je samoobnavljanje oštećenog pasivnog filma i nemogućnost inicijacije novih pitova. Takav slučaj korozijske postojanosti prema jamičastim korozijskim oblicima, vidljiv je na slici 83, a odnosi se na ispitne uzorke koji su bili uronjeni u inhibiranu aeriranu vodenu otopinu NaCl (5 mM inhibitora) u vremenskom intervalu od 240 h te naknadno testirani cikličkom polarizacijom. Kod povratne histerezne petlje, prije postizanja predmetnog potencijala u odnosu na E_{pit}, moguće je uočiti povećanje vrijednosti gustoće korozijske struje, što dokazuje nesavršenost zaštitnog oksidnog filma i korozijski aktivitet površine koji se manifestira kontinuiranim pitingom i propagacijom postojećih jamica. Izgled negativne histerezne petlje svojstven je metalnoj površini legura koje nisu suspektne na piting koroziju i/ili imaju tendenciju da se repasiviraju i obnove već oštećeni pasivni film. Kad je u pitanju korozijska aktivnost aluminijske legure 2024-T3 u kloridnom mediju, predmetna nesavršenost oksida (korozijski aktivitet) uzrokovana je ili prisustvom intermetalnih čestica ili adsorpcijom agresivnih kloridnih iona, čije nepovoljno i štetno djelovanje uzrokuje destrukciju pasivnog

filma, a time inicijaciju i potpunu aktivnost pitova. Tijekom provedbe cikličke polarizacije kod aluminijskih uzoraka uronjenih u kloridnu otopinu sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) i ispitanih pri (40 ± 2) °C došlo je do znatnog smanjenja gustoće korozijske struje i repasivacije pasivnog filma, što potvrđuje snimka negativne histerezne krivulje (slika 83), pa se može zaključiti da visoke koncentrarcije cerijevih iona, osim što povoljno utječu na zaštitna svojstva površine, također kontinuirano uzrokuju pomicanje E_{pit} prema pozitivnijim vrijednostima.
Kod posljednjeg oblika pozitivna histerezna petlja prekida se u trenutku postizanja E_{kor} ili u nešto pozitivnijem potencijalu u odnosu na spomenuti, pa se definiranje E_{zpit} provodi zatvaranjem povratne petlje postupkom ekstrapolacije. Ako E_{zpit} ima pozitivnije numeričke vrijednosti od E_{kor}, kao što je to slučaj kod svih metalnih površina s adsorbiranim cerijevim spojevima, u rasponu potencijala $E_{zpit} - E_{kor}$, daljnja inicijacija i propagacija, odnosno aktivitet jamica, bit će znatno usporen ili u potpunosti zaustavljen, što s aspekta protekcije metalne površine od pitinga predstavlja izuzetno povoljnu situaciju. U situaciji kad je E_{zpit} negativniji od E_{pit}, kao što je to slučaj kod svih referentnih uzoraka i onih uronjenih u kloridni medij, jedina lokalna korozijska aktivnost odnosi se na propagaciju i rast postojećih jamica.

Osim razlike vrijednosti potencijala između E_{pit} i E_{zpit}, na otpornost površine prema jamičastoj koroziji također upućuju oblik i površina područja histerezne petlje. Ako je površina histerezne petlje izražajnija od neke druge, tj. ako tijekom povratnog skeniranja gustoća korozijske struje pri istim potencijalima ima mnogo veću vrijednost, to ukazuje na kinetiku poremećaja stacionarne površinske strukture materijala i nemogućnost repasivacije, odnosno intenzivniju pojavnost jamičastih korozijskih fenomena. Iz tog aspekta, promatrajući krivulje cikličke polarizacije referentnih uzoraka i onih koji su izloženi vodenoj otopini NaCl, može se uočiti da povratne petlje, koje se odnose na aluminijske uzorke bez adsorbiranog inhibitora, na površini imaju veće područje povratne histereze, a time i progresivniju kinetiku lokalnih korozijskih procesa, za razliku od uzoraka koji su prekriveni cerijevim spojevima (slike 79, 81 i 83). Nadalje, kad se na temelju površine i ograničenja kretanja potencijala u katodnom smjeru govori o interpretaciji područja snimljenih histrereznih krivulja, može se zaključiti da ispitni uzorci na kojima je zbog duljeg vremenskog perioda uranjanja došlo do znatne adsorpcije cerijevih iona, osim pozitivnijih vrijednosti E_{pit}, imaju znatno manju površinu povratne petlje, dok je ograničenje reverzibilnog kretanja definirano povratnim potencijalom E_{rev} = 1,2 V vs. ZKE. Takvo zapažanje smanjenja predmetne površine izravno sugerira svojevrsno protekcijsko djelovanje katodnog inhibitora i redukciju pojavnosti lokalnih jamičastih oštećenja. U suprotnom, znakovit pokazatelj izraženijih lokalnih korozijskih oštećenja vidljiv je kroz veću

površinu povratne petlje i kroz strujna ograničenja reverzibilnosti, čija je vrijednost definirana povratnom gustoćom korozijske struje u iznosu od j_{rev} = 2,5 mA/cm^2. Takav ishod ispitivanja svojstven je za nezaštićene uzorke koji su izloženi agresivnom kloridnom mediju, pri čemu su oštećenja tim veća što je temperatura ispitivanja viša, a vremenski period uranjanja dulji. Povećanjem osjetljivosti na piting s povećanjem primjenjenog potencijala $E > E_{pit}$ može se objasniti na temelju električnog polja pasivnog filma koje u tom intervalu na površini pospješuje adsorpciju agresivnih klorida.

8.5.1.6. Kvantitativna i dimenzijska analiza jamičastih korozijskih fenomena

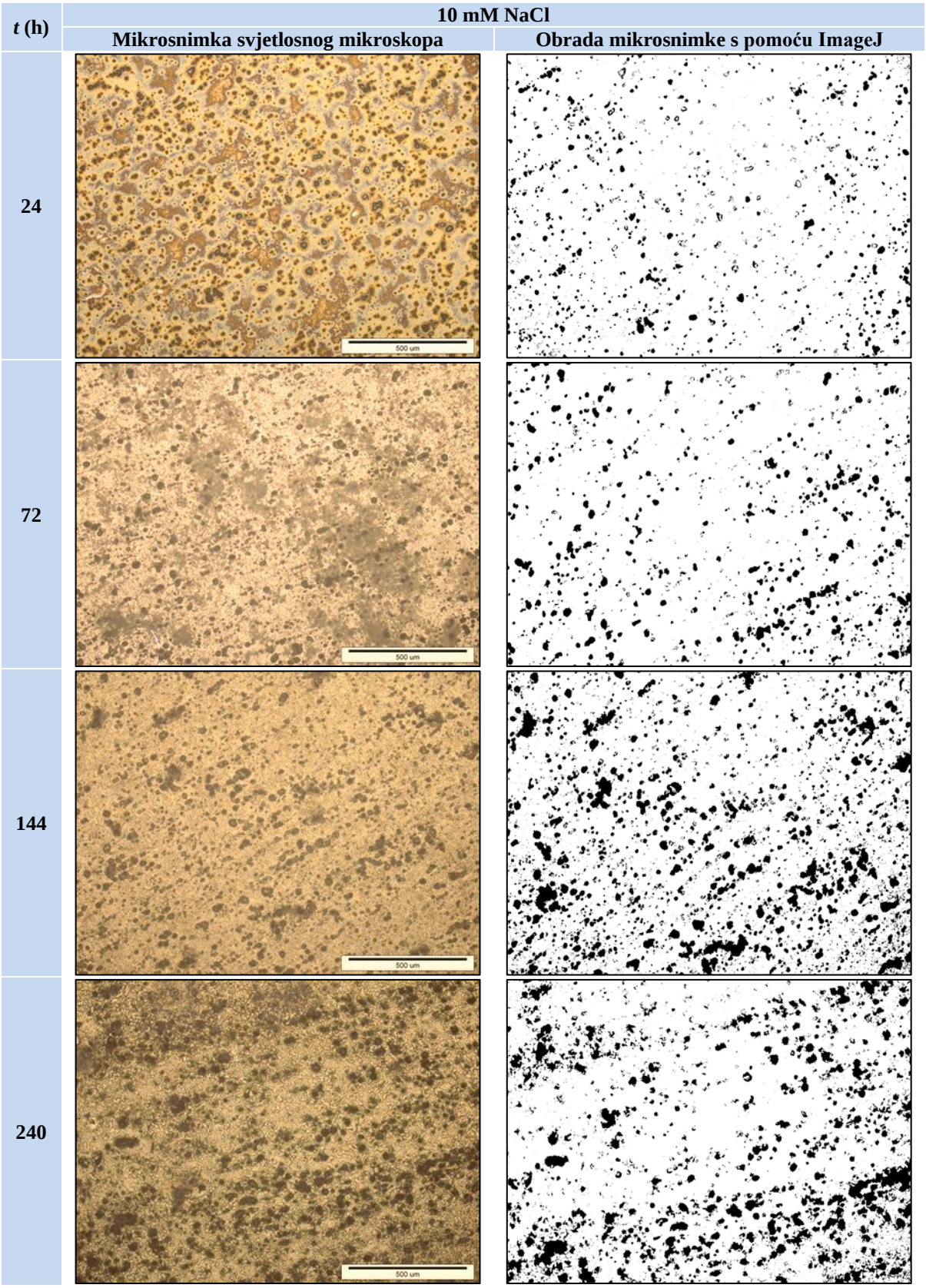
S obzirom na to da prirodno nastali pasivni film na aluminijskoj leguri može perforirati zbog prisustva i djelovanja agresivnih halogenih iona, kao što su to kloridni anioni prisutni u predmetnoj ispitnoj otopini, kako bi se utvrdili razmjeri oštećenja osnovnog supstrata uzrokovanog lokaliziranom korozijom u obliku jamica, provedena je analiza vanjske i unutrašnje strukture jamica. Obavljena je kvantitativna procjena količine, veličine i dubine propagacije jamičastih oštećenja te je njihova intenzivnost oštećenja površine aluminijske legure 2024-T3 prikazana numerički i ilustrativno za oba slučaja ispitnih otopina. U načelu je provedena evaluacija rezultata uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri sobnoj temperaturi (20 ± 2 °C) i vrednovanje onih koji su unutar vremenskih intervala od 24 h, 72 h, 144 h i 240 h neposredno prije bili izloženi kloridnoj otopini s najdjelotvornijom koncentracijom inhibitora $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM). Rezultati kvantitativne analize pojavnosti lokalnih jamičastih fenomena na zahvaćenoj površini ispitanih uzoraka prikazani su u tablici 21, dok je obrada mikrosnimaka dobivenih svjetlosnim mikroskopom, pri povećanju od 100× (slike 87 i 88), provedena korištenjem tehnika i alata unutar programskog paketa ImageJ na temelju kojih je u konačnici simuliran 3D prikaz unutrašnje i vanjske strukture jamica (slike od 89 do 92).

Tablica 21. Kvantitativna dimenzijska analiza jamičastih korozijskih fenomena nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom i bez inhibitora

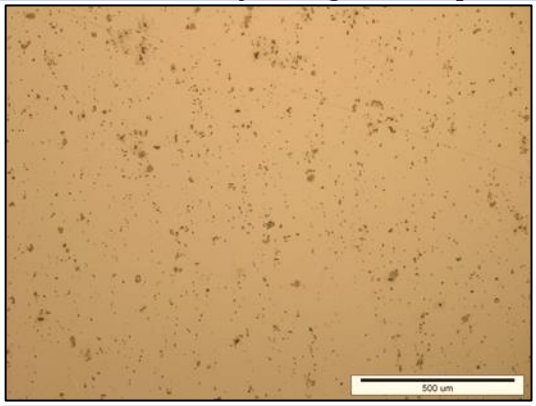
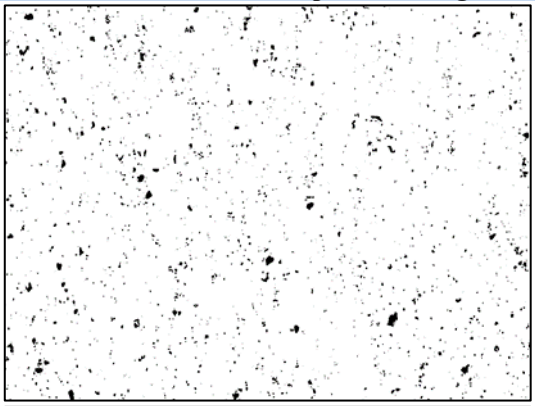
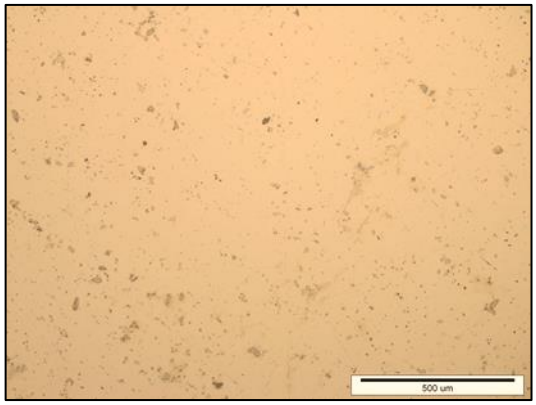
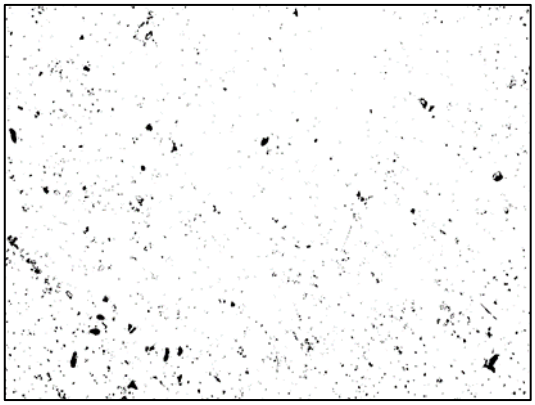
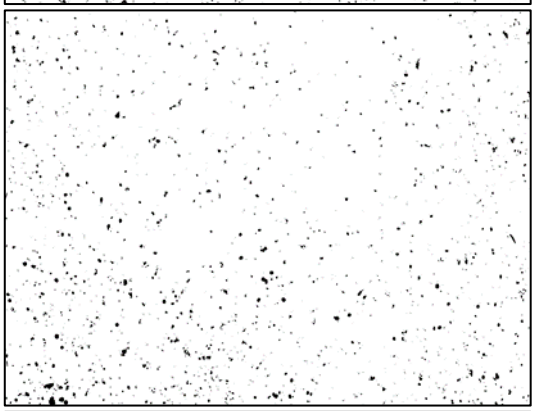
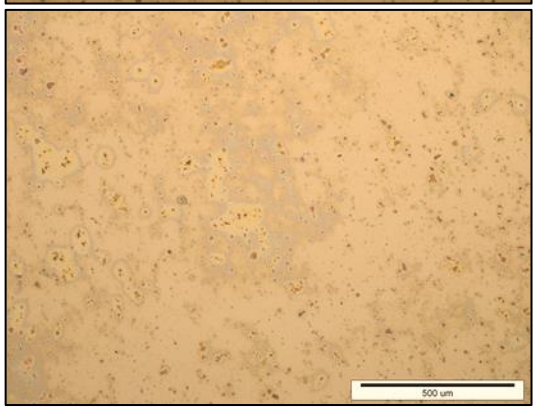
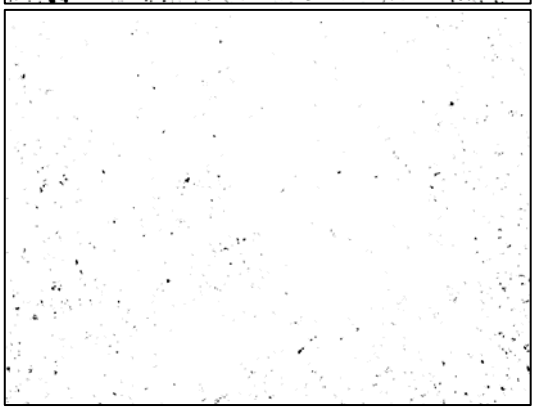
c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 5 mM

Otopina	*t* (h)	*T* [°C]	Ispitna površina [mm^2]	Broj jamica	Ukupna površina jamica [%]	Prosječna površina jamice [mm^2]	Minimalna površina jamice [mm^2]	Maksimalna površina jamice [mm^2]
NaCl	24	20 ± 2	1,6	2267	3,556	$3,05*10^{-5}$	$4,48*10^{-7}$	$2,00*10^{-3}$
	72		1,6	2692	7,008	$3,95*10^{-5}$	$4,51*10^{-7}$	$2,00*10^{-3}$
	144		1,6	7854	16,336	$4,63*10^{-5}$	$4,73*10^{-7}$	$8,00*10^{-3}$
	240		1,6	6019	17,936	$5,25*10^{-5}$	$4,9*10^{-7}$	$2,00*10^{-2}$
$NaCl+CeCl_3$	24		1,6	2212	2,363	$2,01*10^{-5}$	$4,21*10^{-7}$	$7,92*10^{-4}$
	72		1,6	2477	1,746	$1,75*10^{-5}$	$4,11*10^{-7}$	$1,00*10^{-3}$
	144		1,6	1865	1,672	$1,30*10^{-5}$	$4,1*10^{-7}$	$3,80*10^{-4}$
	240		1,6	979	0,342	$6,79*10^{-6}$	$3,9*10^{-7}$	$1,30*10^{-4}$

U morfološkom pogledu, a u skladu s numeričkim vrijednostima predočenim u tablici 21 te slikama 87 i 88, evidentno je da površina nezaštićenog metalnog supstrata u agresivnom kloridnom mediju ima izrazito lošu korozijsku postojanost, koja se manifestira povećanjem vrijednosti broja jamica (za $t \leq 144$ h) i njihove ukupne površine, proporcionalno s povećanjem vremenskog intervala uranjanja (24 → 240 h). Ujedno se može utvrditi da pri ispitnim uvjetima u trajanju od 240 h, zbog međusobnog površinskog udruživanja već formiranih jamica, dolazi do smanjenja njihova ukupnog broja te povećanja novonastale sumarne površine, što rezultira relativno grubim i izrazito narušenim izgledom površinskih slojeva. Isto tako, dulje izlaganje štetnom utjecaju klorida uzrokuje povećanje minimalne i maksimalne površine jamice. U slučaju kad je inhibitor ($CeCl_3 \times 7H_2O$) apliciran u kloridnu otopinu, a predmetni uzorci ispitani pri jednakim eksperimentalnim varijablama (20 ± 2) °C, (24 → 240 h), utvrđena je znatna redukcija broja jamica i ukupne površine uz poseban naglasak na višestruko smanjenje maksimalne vrijednosti površine jamice. U tom smislu, kad se promatraju rezultati ispitivanja uzoraka u vremenskom periodu izlaganja od 240 h (tablica 21), može se zaključiti da prisustvo cerijevih iona u kloridnom mediju znatno utječe na redukciju kako broja jamica (> 6×), tako i njihove ukupne površine (> 52×), što se odražava na smanjenje prosječne i maksimalne površine jamice, koja je u predmetnom slučaju manja za jedan, odnosno dva reda veličine od onih koje su nastale u aeriranoj 10 mM vodenoj otopini NaCl bez prisustva inhibitora.

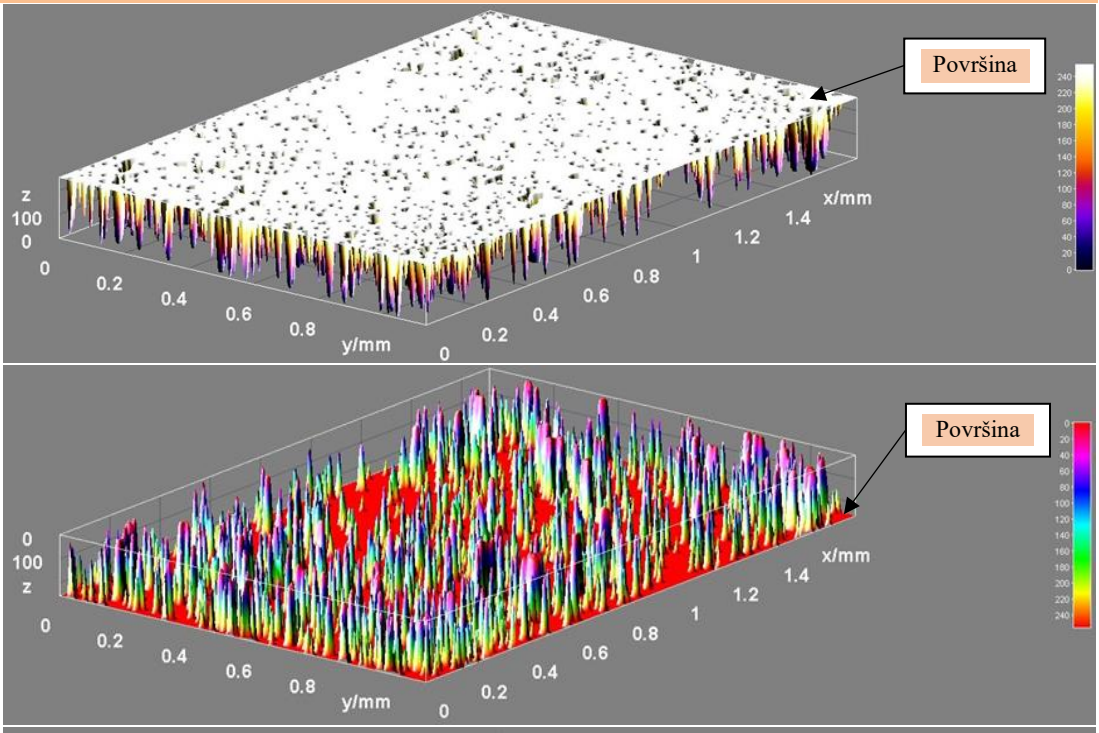
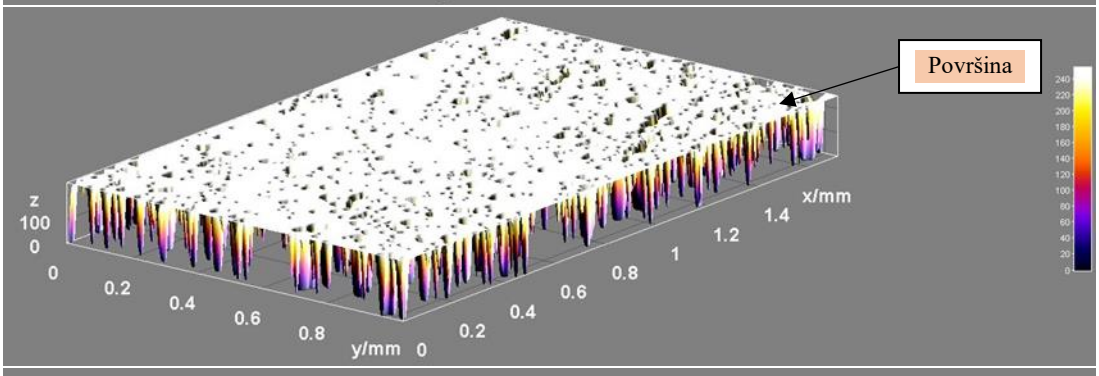
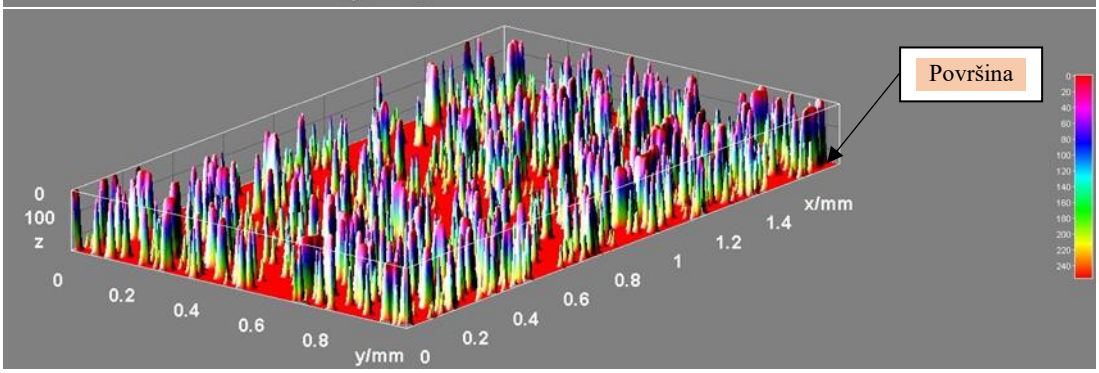


Slika 87. Mikroskopski snimci jamičastih oštećenja nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i obrađenih s pomoću programskog paketa ImageJ (povećanje 100×)

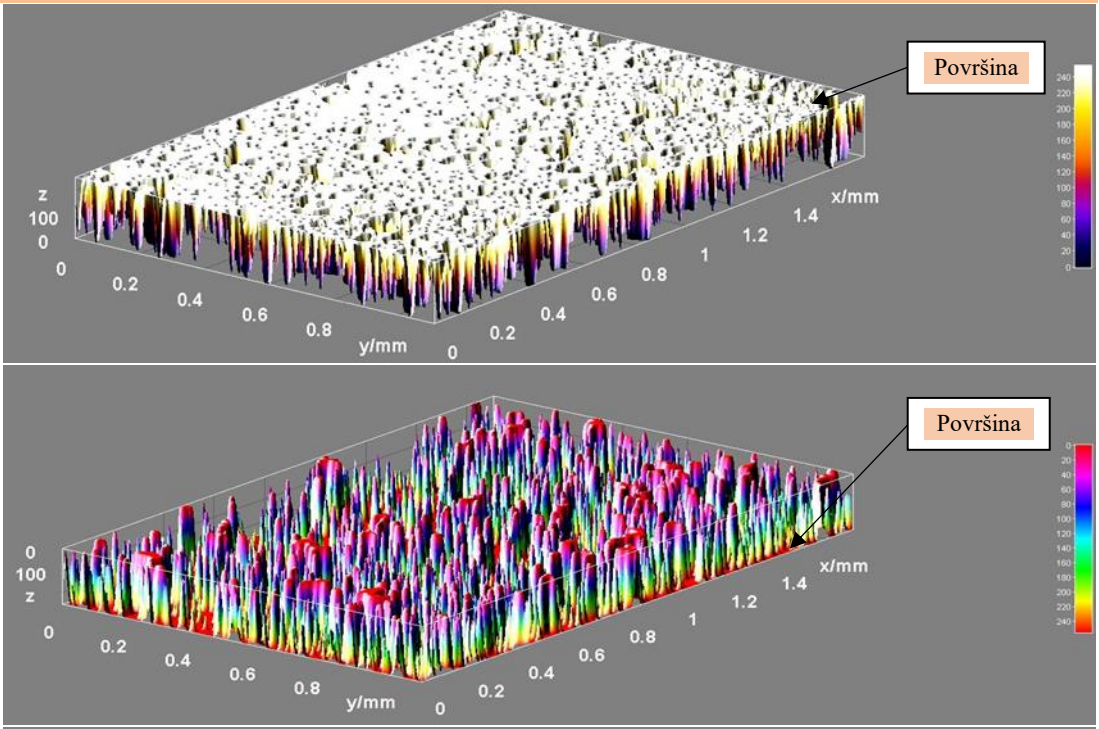
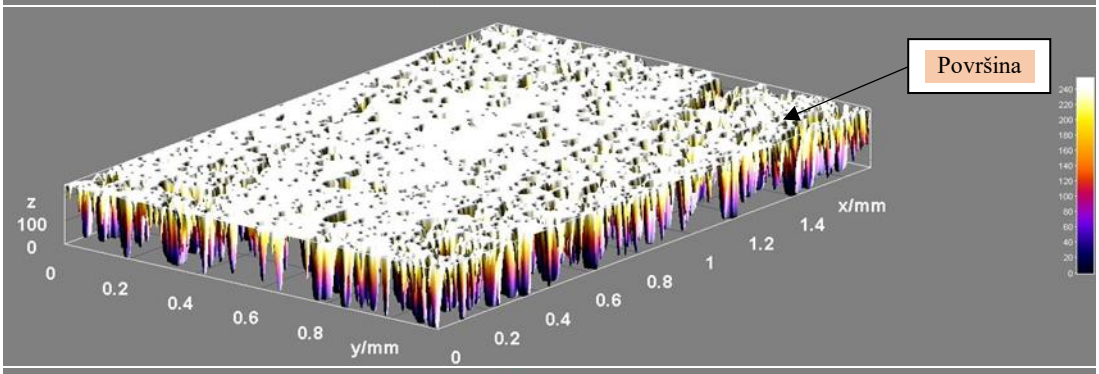
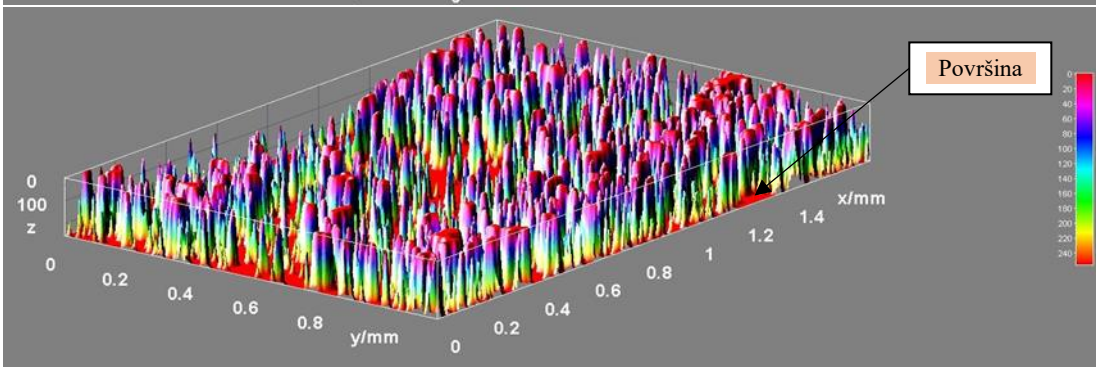
t (h)	10 mM NaCl + 5 mM $CeCl_3 \times 7H_2O$	
	Mikrosnimka svjetlosnog mikroskopa	Obrada mikrosnimke s pomoću ImageJ
24		
72		
144		
240		

Slika 88. Mikroskopski snimci jamičastih oštećenja nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) i obrađenih s pomoću programskog paketa ImageJ (povećanje 100×)

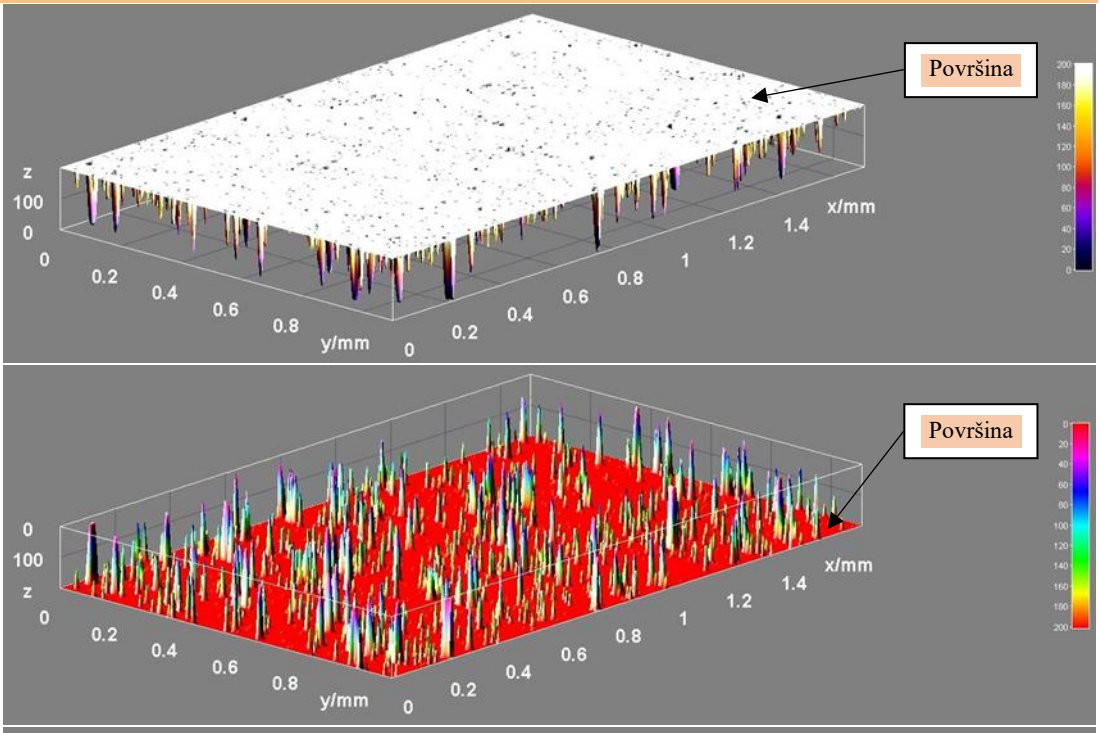
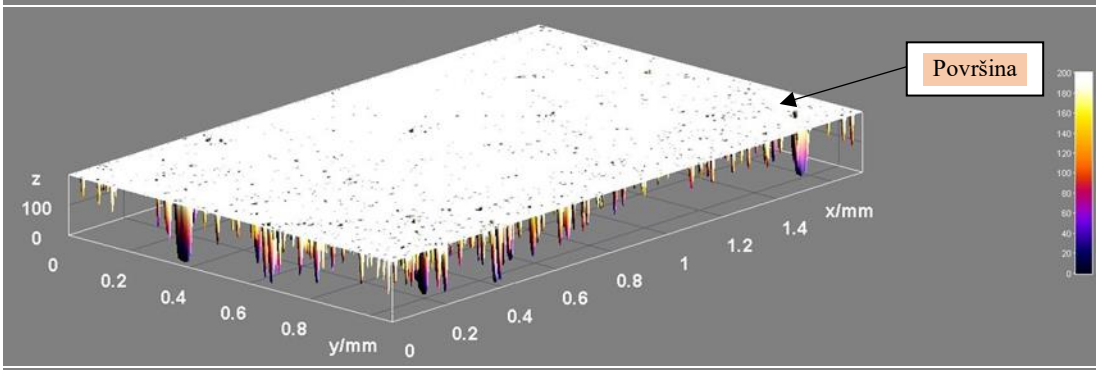
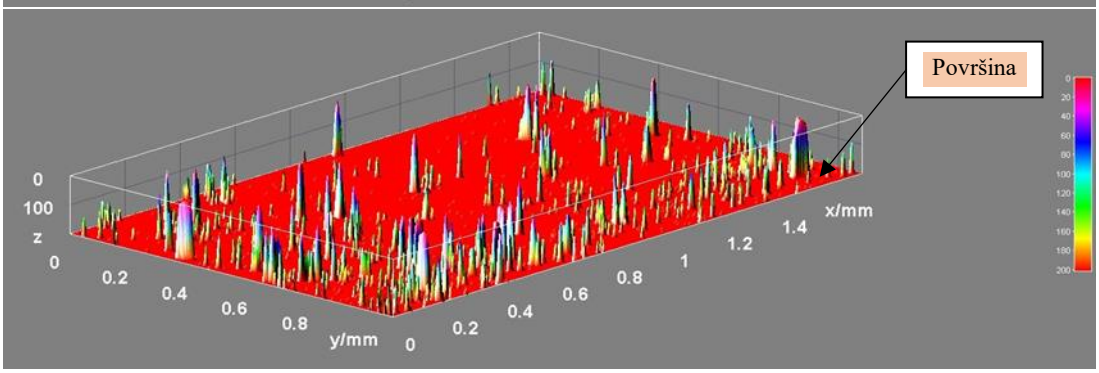
Kako bi se što preciznije predočilo stanje površine te istaknulo izrazito inhibicijsko djelovanje ekološki prihvatljivog inhibitora na bazi cerijevih soli, načinjen je 3D prikaz unutarnje i vanjske strukture jamica, na temelju kojeg je, osim dimenzijskih parametara, modeliran i izgled dubine propagacije lokalnih jamičastih fenomena. Karakterističan model spomenutih struktura prikazan je iz obiju perspektiva Z osi na slikama od 89 do 92. Iz predočenih je slika vizualnim opažanjem uzoraka uronjenih u vodenu otopinu NaCl utvrđeno da povećanje vremenskog intervala uranjanja (24 → 240 h), pri temperaturi od (20 ± 2) °C proporcionalno utječe na međusobno povezivanje prethodno formiranih stabilnih jamica, što se izravno odražava na povećanje njihova poprečnog presjeka na površini i unutar supstrata. U skladu s tim, tijekom evaluacije rezultata dubine propagacije lokalnih jamičastih fenomena u ovisnosti o vremenskom intervalu izlaganja agresivnom kloridnom mediju iz predmetnih slika također je utvrđeno da dubina prodiranja karakterističnih rupičastih oštećenja raste s porastom vremenskog intervala te da nakon 240 h numeričke vrijednosti dubine svih analiziranih jamica iznose više od 240 µm. Takva je tvrdnja u skladu s autokatalitičkim mehanizmom rasta jamičastih fenomena te potvrđuje dosadašnje spoznaje o progresiji propagacije već formiranih rupičastih korozijskih fenomena, čije dubine za $t \geq 24$ h variraju između 40 µm i 190 µm, nakon $t \geq 72$ h između 70 µm i 210 µm , a nakon isteka 144 h poprimaju vrijednosti između 160 µm i 240 µm. S druge strane, vizualnim opažanjem i evaluacijom distribucije i dubine propagacije jamica, na površini uzoraka uronjenih u navedenu kloridnu otopinu s inhibitorom $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) pri temperaturi od (20 ± 2) °C ustanovljeno je da je raspodjela istih drastično reducirana u odnosu na one koji su pri istim ispitnim varijablama bili uronjeni u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl. Iz dimenzijskog aspekta može se sa sigurnošću utvrditi da prisustvo adsorbiranih cerijevih spojeva na površini metala znatno utječe na redukciju propagacije sferičnih oblika te tako pridonosi očuvanju cjelokupnog integriteta strukture aluminijske legure. U tom kontekstu, analizom je numeričkih vrijednosti prikazanih 3D modelom utvrđeno da za vremenski interval uranjanja $t \geq 24$ h, vrijednosti dubine propagacije jamica variraju između 10 µm i 190 µm, dok je za vremenski period $72 \leq t \geq 240$ h predmetna vrijednost između 20 µm i 200 µm. Daljnjim uvidom u morfologiju površine uzoraka izloženih u trajanju od 144 h utvrđeno je da samo 4 % jamica ima najveću vrijednost dubine oko 200 µm, dok je prosječna vrijednost preostalih oko 90 µm. Vrednovanjem unutarnje i vanjske strukture jamica, čiji su uzorci u trajanju od 240 h bili uronjeni u inhibiranu otopinu pri temperaturi (20 ± 2) °C, utvrđuje se da samo 1 % jamica ima vrijednost dubine oko 200 µm, dok je prosječna numerička vrijednost preostalih oko 40 µm.

t (h)	10 mM NaCl
24	
72	
	

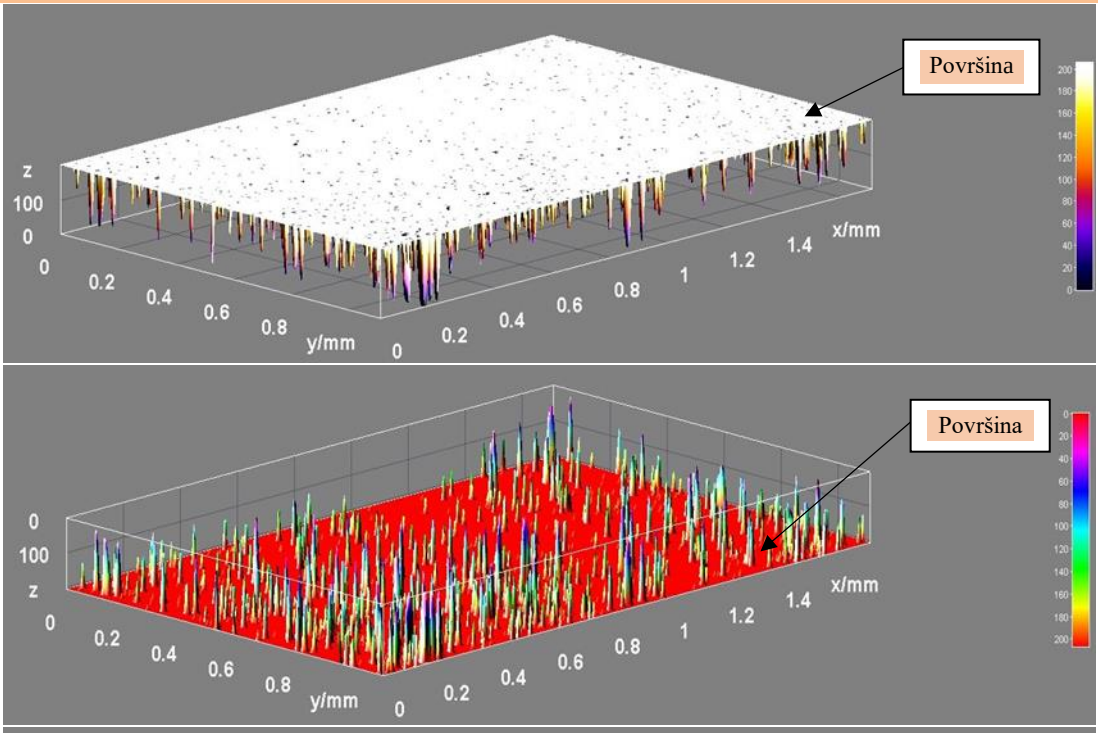
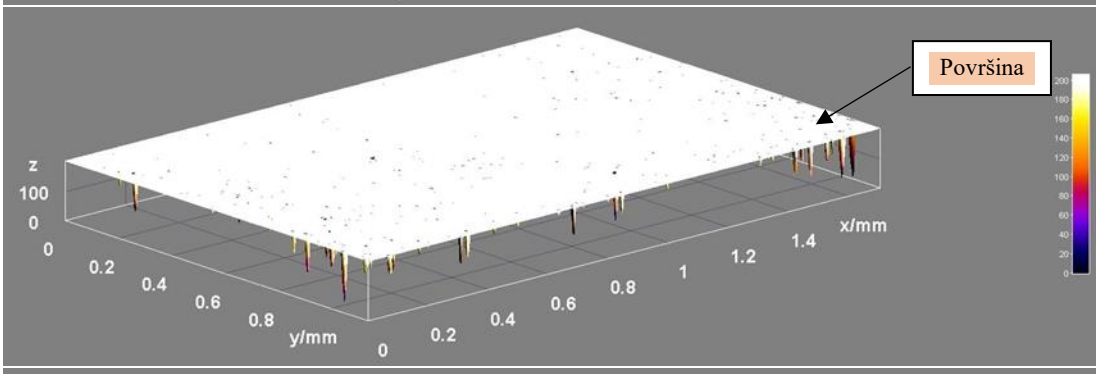
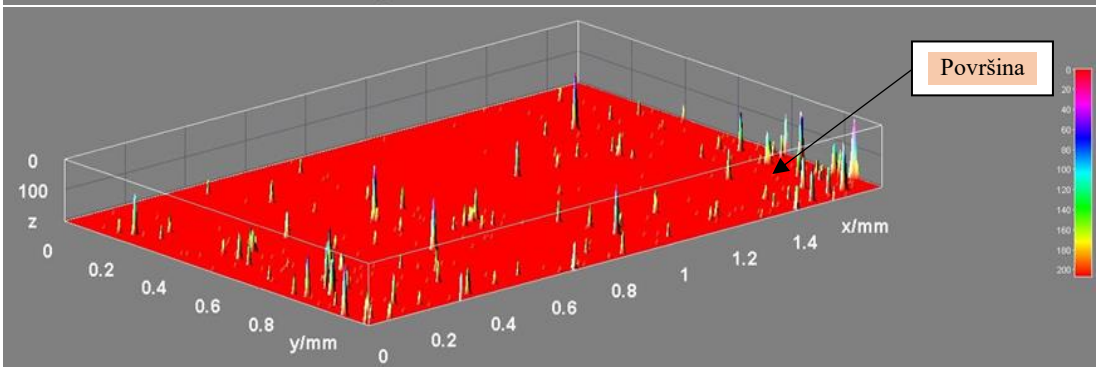
Slika 89. 3D modeli mikroskopskih jamičastih oštećenja nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri temperaturi (20 ± 2) °C i vremenskim intervalima od 24 h i 72 h

t (h)	10 mM NaCl
144	
240	
	

Slika 90. 3D modeli mikroskopskih jamičastih oštećenja nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri temperaturi (20 ± 2) °C i vremenskim intervalima od 144 h i 240 h

t (h)	10 mM NaCl + 5mM $CeCl_3 \times 7H_2O$
24	
72	
	

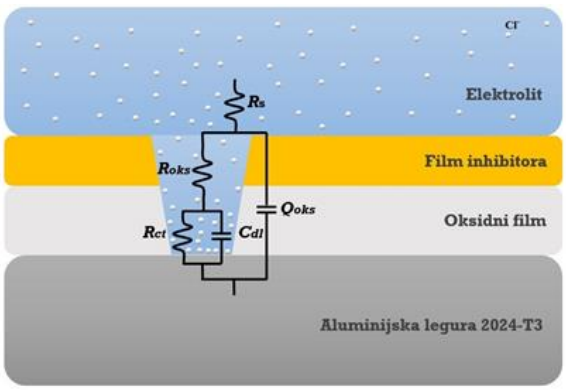
Slika 91. 3D modeli mikroskopskih jamičastih struktura nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) pri temperaturi (20 ± 2) °C i vremenskim intervalima od 24 h i 72 h

t (h)	10 mM NaCl + 5mM $CeCl_3 \times 7H_2O$
144	
240	
	

Slika 92. 3D modeli mikroskopskih jamičastih struktura nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) pri temperaturi (20 ± 2) °C i vremenskim intervalima od 144 h i 240 h

8.5.2. Elektrokemijska ispitivanja AC mjernom tehnikom

Za evaluaciju otpornosti i zaštite predmetnog aluminijskog supstrata korištena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). Primjena AC mjerne tehnike pri provedbi EIS-a, omogućila je kvantificiranje rezistentnosti površinskih slojeva i definiranje mehanizma korozijske progresije, a da pritom nije došlo do degradacije ispitne površine. Tijekom mjerenja impedancijski se spektar ciklički snimao na različito tretiranim uzorcima od aluminijske legure 2024-T3, koji su tijekom ispitivanja bili uronjeni u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri različitim temperaturama ((20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C). Osim referentnog uzorka priprema je provedena na način da je jedan dio uzoraka prethodno bio uronjen u aeriranu aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl, u vremenskim intervalima od 24 h, 72 h, 144 h i 240 h, dok je drugi dio tretiran u aeriranoj vodenoj otopinu koja je sadržavala 3 mM, 4 mM i 5 mM inhibitora. Budući da se dominantni podatci, nužni za utvrđivanje rezistentnosti kako osnovnog supstrata tako i barijernih slojeva, manifestiraju kroz varijaciju vrijednosti otpora i kapaciteta, informacije o degradaciji zaštitnih slojeva ispitanog aluminijskog supstrata ostvarene su kroz indikaciju u oscilaciji vrijednosti otpora i kapaciteta, što je u krajnjem slučaju rezultiralo promjenom impedancijske vrijednosti. U tom smislu, kako bi se što preciznije opisale elektrokemijske reakcije između radne elektrode i okolnog elektrolita na granici faza, preciznim odabirom ekvivalentnog strujnog kruga, uglavnom sastavljenog od otpornika i kondenzatora, egzaktno je opisan mehanizam korozijskog procesa. Shematski prikaz takva ekvivalentnog strujnog kruga prikazan je na slici 93, a sastoji se od sljedećih elemenata: omskog ili nekompenziranog otpora elektrolita (R_s), otpora oksidnog sloja/filma s integriranim inhibitorom (R_{oks}), kapaciteta oksidnog sloja/filma s integriranim inhibitorom (CPE) – konstantno fazni element s veličinom Q_{oks}, otpora prijenosu naboja (polarizacijski otpor) na međufaznoj granici aluminijske legure i otpora elektrolita (R_{ct}) te kapaciteta električnog dvosloja na granici faza elektrolita i aluminijske legure (C_{dl}).



Slika 93. Shematski prikaz sastavnih komponenata ispitnih uzoraka i elemenata ekvivalentnog strujnog kruga

CPE kao element ekvivalentnog strujnog kruga primjenjuje se u slučaju kad treba kompenzirati nehomogenost sustava na koji utječu hrapavost površine, adsorpcija inhibitora i poroznost novonastalog filma, a njegova se impedancija definira sljedećim jednadžbama:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0}(j\omega)^{-n} \tag{139}$$

$$C = Y_0(\omega_{\max})^{n-1} \tag{140}$$

u kojim Y_0 označava konstantu proporcionalnosti (veličina CPE), n empirijski eksponent odnosno fazni pomak ($-1 \leq n \leq 1$), ω kutnu frekvenciju, $j^2 = -1$ (imaginarna jedinica), C kapacitet, a $\omega_{\max}$ kutnu frekvenciju u kojoj imaginarna komponenta impedancije Z" dostiže maksimum vremenske konstante. Na taj način se objašnjava impedancijski spektar distribuiranog sustava koji se ne može interpretirati konačnim brojem idealnih električnih elemenata. U slučaju kad je $0{,}8 < n \leq 1$, CPE predstavlja kondenzator kapaciteta Q, za $n = 1$, konstantno fazni element predstavlja idealnu zavojnicu L, dok za vrijednosti $n = 0$, CPE predstavlja idealan otpornik R.

Analizom dobivenih EIS rezultata ostvarena je sustavna evaluacija učinkovitosti inhibitora tako da su međusobnom komparacijom uzoraka, ovisno o različitim ispitnim varijablama (koncentracija inhibitora, ispitna temperatura i vremenski period izloženosti inhibitoru), potpuno definirana svojstva pasivnih barijernih slojeva, a koja su nastala zbog interakcije cerijevih iona i aluminijske podloge, čime je preciziran mehanizam djelovanja predmetnog inhibitora. Za svaki su ispitni uzorak određene numeričke vrijednosti otpora oksidnog sloja/filma inhibitora (R_{oks}), kapacitet oksidnog sloja/filma inhibitora (Q_{oks}), otpor prijenosu naboja na međufaznoj granici aluminijske legure i elektrolita (R_{ct}) i kapaciteta električnog dvosloja na granici faza elektrolita i aluminijske legure (C_{dl}) te prikazane tablično (tablice od 22 do 24) i grafički (slike od 94 do 96).

Tablica 22. Rezultati EIS ispitivanja uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (3 mM)

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 3 mM								
Otopina	***t* (h)**	***T* [°C]**	R_s [Ω cm²]	Q_{oks} [F cm^{-2}]	n_1	R_{oks} [Ω cm²]	C_{dl} [F cm^{-2}]	R_{ct} [Ω cm²]
Referentni uzorak	**0**	**20 ± 2**	2,850*10^2	1,111*10^{-5}	0,846	1,150*10^3	1,416*10^{-4}	1,733*10^4
NaCl	**24**		2,888*10^2	1,143*10^{-5}	0,661	6,407*10^2	1,234*10^{-5}	6,481*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**24**		2,728*10^2	1,193*10^{-5}	0,621	1,110*10^3	2,228*10^{-6}	5,322*10^4
NaCl	**72**		2,985*10^2	1,475*10^{-5}	0,763	4,915*10^2	2,365*10^{-4}	5,525*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**72**		3,588*10^2	9,532*10^{-5}	0,641	1,273*10^3	2,598*10^{-6}	1,271*10^5
NaCl	**144**		3,033*10^2	5,173*10^{-5}	0,771	4,772*10^2	3,127*10^{-4}	4,112*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**144**		3,809*10^2	6,513*10^{-6}	0,741	2,495*10^3	4,133*10^{-7}	1,635*10^5
NaCl	**240**		2,965*10^2	5,202*10^{-5}	0,673	4,106*10^3	7,773*10^{-4}	2,092*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**240**		3,662*10^2	6,150*10^{-6}	0,782	4,045*10^3	3,687*10^{-7}	1,734*10^5
Referentni uzorak	**0**	**40 ± 2**	2,589*10^2	1,200*10^{-5}	0,837	1,100*10^3	9,101*10^{-5}	6,112*10^3
NaCl	**24**		2,333*10^2	1,443*10^{-4}	0,776	1,269*10^3	7,933*10^{-4}	1,197*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**24**		1,770*10^2	2,350*10^{-5}	0,754	1,689*10^3	9,047*10^{-5}	7,086*10^3
NaCl	**72**		1,374*10^2	5,420*10^{-5}	0,673	2,324*10^2	4,988*10^{-4}	2,635*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**72**		1,499*10^2	4,790*10^{-5}	0,781	2,448*10^3	5,831*10^{-6}	7,108*10^3
NaCl	**144**		1,813*10^2	1,304*10^{-4}	0,783	1,781*10^3	8,989*10^{-4}	2,147*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**144**		1,699*10^2	6,408*10^{-5}	0,559	2,684*10^3	6,905*10^{-6}	3,444*10^4
NaCl	**240**		1,970*10^2	1,832*10^{-4}	0,731	1,531*10^3	1,828*10^{-4}	2,000*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**240**		1,966*10^2	7,075*10^{-5}	0,588	2,893*10^3	6,932*10^{-6}	3,696*10^4
Referentni uzorak	**0**	**60 ± 2**	1,615*10^2	8,972*10^{-5}	0,865	2,688*10^3	1,159*10^{-4}	4,463*10^3
NaCl	**24**		1,753*10^2	1,644*10^{-4}	0,724	4,992*10^2	1,353*10^{-5}	1,423*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**24**		1,078*10^2	3,473*10^{-5}	0,583	7,102*10^2	2,163*10^{-6}	2,285*10^3
NaCl	**72**		1,027*10^2	7,341*10^{-5}	0,626	2,523*10^3	2,753*10^{-6}	6,136*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**72**		1.028*10^2	4,272*10^{-5}	0,627	2,463*10^3	2,378*10^{-6}	6,006*10^3
NaCl	**144**		1.663*10^2	2,096*10^{-5}	0,853	5,642*10^2	1,083*10^{-6}	3,452*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**144**		1.239*10^2	7,649*10^{-5}	0,691	2,882*10^3	2,484*10^{-6}	1,374*10^4
NaCl	**240**		1.333*10^2	2,657*10^{-4}	0,827	6,133*10^2	2,681*10^{-3}	3,229*10^2
NaCl+$CeCl_3$	**240**		1.315*10^2	9,327*10^{-5}	0,800	3,118*10^3	2,501*10^{-6}	1,731*10^4

Nyquistov prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti i ostalih parametara AC elektrokemijskih ispitivanja uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (3 mM) prikazan je na slici 94.

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 3 mM

EIS vrijednosti | **Otpor i kapacitet oksidnog sloja/filma inhibitora**

Slika 94. Nyquistov prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti inhibiranih i neinhibiranih uzoraka (lijevo); numeričke vrijednosti oksidnog sloja/filma inhibitora, otpora oksidnog sloja/filma inhibitora i kapaciteta električnog dvosloja (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu bez inhibitora i s inhibitorom (3 mM)

Tablica 23. Rezultati EIS ispitivanja uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (4 mM)

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 4 mM								
Otopina	***t* (h)**	***T* [°C]**	R_s [Ω cm²]	Q_{oks} [F cm^{-2}]	n_1	R_{oks} [Ω cm²]	C_{dl} [F cm^{-2}]	R_{ct} [Ω cm²]
Referentni uzorak	**0**	**20 ± 2**	2,850*10^2	1,111*10^{-5}	0,846	1,150*10^3	1,416*10^{-4}	1,733*10^4
NaCl	**24**		2,888*10^2	1,143*10^{-5}	0,661	6,407*10^2	1,234*10^{-5}	6,481*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**24**		9,172*10^2	5,576*10^{-6}	0,814	7,848*10^2	8,717*10^{-7}	6,701*10^4
NaCl	**72**		2,985*10^2	1,475*10^{-5}	0,763	4,915*10^2	2,365*10^{-4}	5,525*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**72**		9,305*10^2	7,031*10^{-6}	0,841	2,030*10^3	5,478*10^{-7}	3,046*10^4
NaCl	**144**		3,033*10^2	5,173*10^{-5}	0,771	4,772*10^2	3,127*10^{-4}	4,112*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**144**		8,309*10^2	6,231*10^{-6}	0,779	1,919*10^3	1,424*10^{-6}	1,272*10^5
NaCl	**240**		2,965*10^2	5,202*10^{-5}	0,673	4,106*10^3	7,773*10^{-4}	2,092*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**240**		8,757*10^2	7,630*10^{-6}	0,888	1,340*10^5	4,558*10^{-7}	3,824*10^4
Referentni uzorak	**0**	**40 ± 2**	2,589*10^2	1,200*10^{-5}	0,837	1,100*10^3	9,101*10^{-5}	6,112*10^3
NaCl	**24**		2,333*10^2	1,443*10^{-4}	0,776	1,769*10^3	7,933*10^{-4}	1,197*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**24**		6,747*10^2	1,695*10^{-5}	0,849	1,307*10^3	3,536*10^{-5}	1,160*10^3
NaCl	**72**		1,374*10^2	5,420*10^{-5}	0,673	2,324*10^2	4,988*10^{-4}	2,635*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**72**		5,788*10^2	1,832*10^{-5}	0,814	4,709*10^2	1,457*10^{-6}	5,286*10^3
NaCl	**144**		1,813*10^2	1,304*10^{-4}	0,783	1,781*10^3	8,989*10^{-4}	2,147*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**144**		6,081*10^2	6,951*10^{-5}	0,875	2,781*10^3	3,338*10^{-7}	1,346*10^4
NaCl	**240**		1,970*10^2	1,832*10^{-4}	0,731	1,531*10^3	1,828*10^{-4}	2,000*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**240**		6,741*10^2	1,384*10^{-6}	0,846	2,153*10^4	2,626*10^{-5}	2,938*10^4
Referentni uzorak	**0**	**60 ± 2**	1,615*10^2	8,972*10^{-5}	0,865	2,688*10^3	1,159*10^{-4}	4,463*10^3
NaCl	**24**		1,753*10^2	1,644*10^{-4}	0,724	4,992*10^2	1,353*10^{-5}	1,423*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**24**		5,230*10^2	8,403*10^{-5}	0,898	1,282*10^3	4,541*10^{-4}	6,789*10^3
NaCl	**72**		1,027*10^2	7,341*10^{-5}	0,626	2,523*10^3	2,753*10^{-6}	6,136*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**72**		4,656*10^2	4,939*10^{-5}	0,704	2,251*10^2	4,742*10^{-6}	3,131*10^3
NaCl	**144**		1,663*10^2	2,096*10^{-5}	0,853	5,642*10^2	1,083*10^{-6}	3,452*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**144**		5,351*10^2	2,701*10^{-5}	0,822	4,648*10^3	9,844*10^{-5}	4,632*10^3
NaCl	**240**		1,333*10^2	2,657*10^{-4}	0,827	6,133*10^2	2,681*10^{-3}	3,229*10^2
NaCl+$CeCl_3$	**240**		5,338*10^2	2,188*10^{-5}	0,795	1,719*10^4	5,825*10^{-5}	1,097*10^4

Nyquist-ov prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti i ostalih parametara AC elektrokemijskih ispitivanja uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (4 mM) prikazan je na slici 95.

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 4 mM

EIS vrijednosti | **Otpor i kapacitet oksidnog sloja/filma inhibitora**

Slika 95. Nyquistov prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti inhibiranih i neinhibiranih uzoraka (lijevo); numeričke vrijednosti oksidnog sloja/filma inhibitora, otpora oksidnog sloja/filma inhibitora i kapaciteta električnog dvosloja (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu bez inhibitora i s inhibitorom (4 mM)

Tablica 24. Rezultati EIS ispitivanja uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (5 mM)

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 5 mM								
Otopina	***t* (h)**	***T* [°C]**	R_s [Ω cm²]	Q_{oks} [F cm^{-2}]	n_1	R_{oks} [Ω cm²]	C_{dl} [F cm^{-2}]	R_{ct} [Ω cm²]
Referentni uzorak	**0**	**20 ± 2**	2,850*10^2	5,324*10^{-5}	0,846	7,386*10^3	1,416*10^{-4}	1,733*10^4
NaCl	**24**		2,888*10^2	1,143*10^{-5}	0,661	6,407*10^2	1,234*10^{-5}	6,481*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**24**		8,769*10^2	7,504*10^{-6}	0,915	1,277*10^4	7,154*10^{-5}	2,994*10^4
NaCl	**72**		2,985*10^2	1,475*10^{-5}	0,763	4,915*10^2	2,365*10^{-4}	5,525*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**72**		8,887*10^2	7,460*10^{-6}	0,861	1,301*10^4	4,611*10^{-7}	3,703*10^4
NaCl	**144**		3,033*10^2	5,173*10^{-5}	0,771	4,772*10^2	3,127*10^{-4}	4,112*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**144**		8,963*10^2	1,006*10^{-5}	0,858	1,222*10^4	2,845*10^{-7}	5,368*10^4
NaCl	**240**		2,965*10^2	5,202*10^{-5}	0,673	4,106*10^3	7,773*10^{-4}	2,092*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**240**		8,580*10^2	8,625*10^{-6}	0,802	1,505*10^4	2,324*10^{-7}	3,663*10^5
Referentni uzorak	**0**	**40 ± 2**	2,589*10^2	4,617*10^{-5}	0,837	3,720*10^3	9,101*10-^{5}	6,112*10^3
NaCl	**24**		2,333*10^2	1,443*10^{-4}	0,776	1,769*10^3	7,933*10^{-4}	1,197*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**24**		6,612*10^2	7,841*10^{-6}	0,457	6,803*10^3	3,943*10^{-4}	6,222*10^3
NaCl	**72**		1,374*10^2	5,420*10^{-5}	0,673	2,324*10^2	4,988*10^{-4}	2,635*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**72**		6,057*10^2	5,097*10^{-6}	0,795	6,898*10^3	1,796*10^{-4}	6,938*10^3
NaCl	**144**		1,813*10^2	1,304*10^{-4}	0,783	1,781*10^3	8,989*10^{-4}	2,147*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**144**		8,603*10^2	9,453*10^{-6}	0,842	7,412*10^3	1,123*10^{-6}	1,413*10^4
NaCl	**240**		1,970*10^2	1,832*10^{-4}	0,731	1,531*10^3	1,828*10^{-4}	2,300*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**240**		7,140*10^2	9,616*10^{-6}	0,818	7,790*10^3	1,746*10^{-6}	4,096*10^4
Referentni uzorak	**0**	**60 ± 2**	1,615*10^2	8,972*10^{-5}	0,865	2,688*10^3	1,159*10^{-4}	4,463*10^3
NaCl	**24**		1,753*10^2	1,644*10^{-4}	0,724	4,992*10^2	1,353*10^{-5}	1,423*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**24**		5,590*10^2	1,727*10^{-5}	0,842	1,930*10^3	1,656*10^{-4}	3,808*10^3
NaCl	**72**		1,027*10^2	7,341*10^{-5}	0,626	2,523*10^3	2,753*10^{-6}	6,136*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**72**		5,620*10^2	1,172*10^{-5}	0.860	1,172*10^4	4,406*10^{-5}	7,005*10^3
NaCl	**144**		1,663*10^2	2,096*10^{-5}	0,853	5,642*10^2	1,083*10^{-6}	3,452*10^3
NaCl+$CeCl_3$	**144**		5,809*10^2	1,060*10^{-5}	0,875	1,197*10^4	2,472*10^{-5}	1,363*10^4
NaCl	**240**		1,333*10^2	2,657*10^{-4}	0,827	6,133*10^2	2,681*10^{-3}	3,229*10^2
NaCl+$CeCl_3$	**240**		5,900*10^2	3,759*10^{-6}	0,599	4,648*10^4	8,962*10^{-5}	3,563*10^5

Nyquistov prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti i ostalih parametara AC elektrokemijskih ispitivanja uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (5 mM) prikazan je na slici 96.

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 5 mM

EIS vrijednosti | **Otpor i kapacitet oksidnog sloja/filma inhibitora**

Slika 96. Nyquistov prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti inhibiranih i neinhibiranih uzoraka (lijevo); numeričke vrijednosti oksidnog sloja/filma inhibitora, otpora oksidnog sloja/filma inhibitora i kapaciteta električnog dvosloja (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu bez inhibitora i s inhibitorom (5 mM)

Kako bi se modelirali realni elektrokemijski sustavi, rezultati eksperimentalne elektrokemijske impedancije stavljeni su u korelaciju s djelovanjem električnih elemenata poput otpornika i kondenzatora. Nakon provedbe matematičkog prilagođavanja funkcije prema snimljenim podatcima, odnosno "*fitanja*", minimizirana je suma kvadratnih odstupanja između modelne funkcije (s vrijednostima odgovarajućih parametara) i eksperimentalnih točaka te je uz kvantifikaciju specifičnih procesa obavljena ekstrakcija i detaljna analiza dobivenih numeričkih vrijednosti. Tijekom provedbe elektrokemijskih ispitivanja AC tehnikom, u snimljenim spektrima impedancije identificirane su tri vremenske konstante, od kojih iznimnu važnost, zbog reakcija koje se odvijaju u područjima s katodnim intermetalnim česticama, ima vremenska konstanta na najvišim frekvencijama. Druga vremenska konstanta, koja se nalazi u srednjem rasponu frekvencija, odnosi se na stvaranje oksidnog filma iznad površine metalne matrice, dok se vremenska konstanta promatrana na najnižim frekvencijama povezuje s pojavama prijenosa naboja prisutnim u sustavu.

Interpretacija Nyquistovih grafičkih prikaza referentnih uzoraka i uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl u različitim vremenskim intervalima (24 → 240 h), egzaktno ukazuje na to da porastom temperature (20 → 60 °C) i vremenskog perioda izloženosti u kloridnom mediju uzrokuje redukciju impedancijskih vrijednosti, koje se manifestiraju smanjenjem radijusa karakterističnih polukrugova (slike od 94 do 96). Takva je pojavnost izravna posljedica difuzije kloridnog elektrolita kroz oštećeni pasivni film, prilikom koje kloridni ioni dolaze u izravni doticaj s osnovnim nezaštićenim dijelom aluminijske legure, što naposljetku rezultira lokalnim korozijskim oštećenjima i otapanjem metala u obliku jamica. Ako se za predmetne uzorke i ispitne varijable (20 → 60 °C, 24 → 240 h) analiziraju vrijednosti otpora prijenosu naboja na međufaznoj granici legura/elektrolita (R_{ct}) i kapaciteta električnog dvosloja, na granici faza elektrolita i aluminijske legure (C_{dl}), mogže se uočiti da vrijednosti R_{ct} kontinuirano opadaju s porastom temperature i vremenskog ciklusa uranjanja, a da vrijednosti C_{dl}, kao indikatori granične apsorpcije i kinetike prijelaza nosioca naboja kroz međusloj okolnog kloridnog medija (poroznost), rastu i sugeriraju degradaciju integriteta električnog dvosloja. Oscilacije predmetnih parametara u funkciji navedenih ispitnih varijabla može se interpretirati na temelju predočenih tabličnih prikaza (tablice od 22 do 24). Nakon sumarne analize zaključuje se da najmanji otpor prijenosu naboja ima uzorak koji je prethodno uronjen u kloridnu otopinu (240 h) i ispitan pri (60 ± 2) °C (R_{ct} = 3,229* 10^2 Ω cm^2). Isto tako, obrnuto proporcionalno ponašanje numeričke vrijednosti kapaciteta električnog dvosloja, u odnosu na R_{ct}, kod istog uzorka rezultira najpozitivnijom vrijednosti (C_{dl} = 2,681* 10^{-3} F cm^{-2}). U tom kontekstu, kao posljedica korozijskog aktiviteta na granici faza (metal/elektrolit)

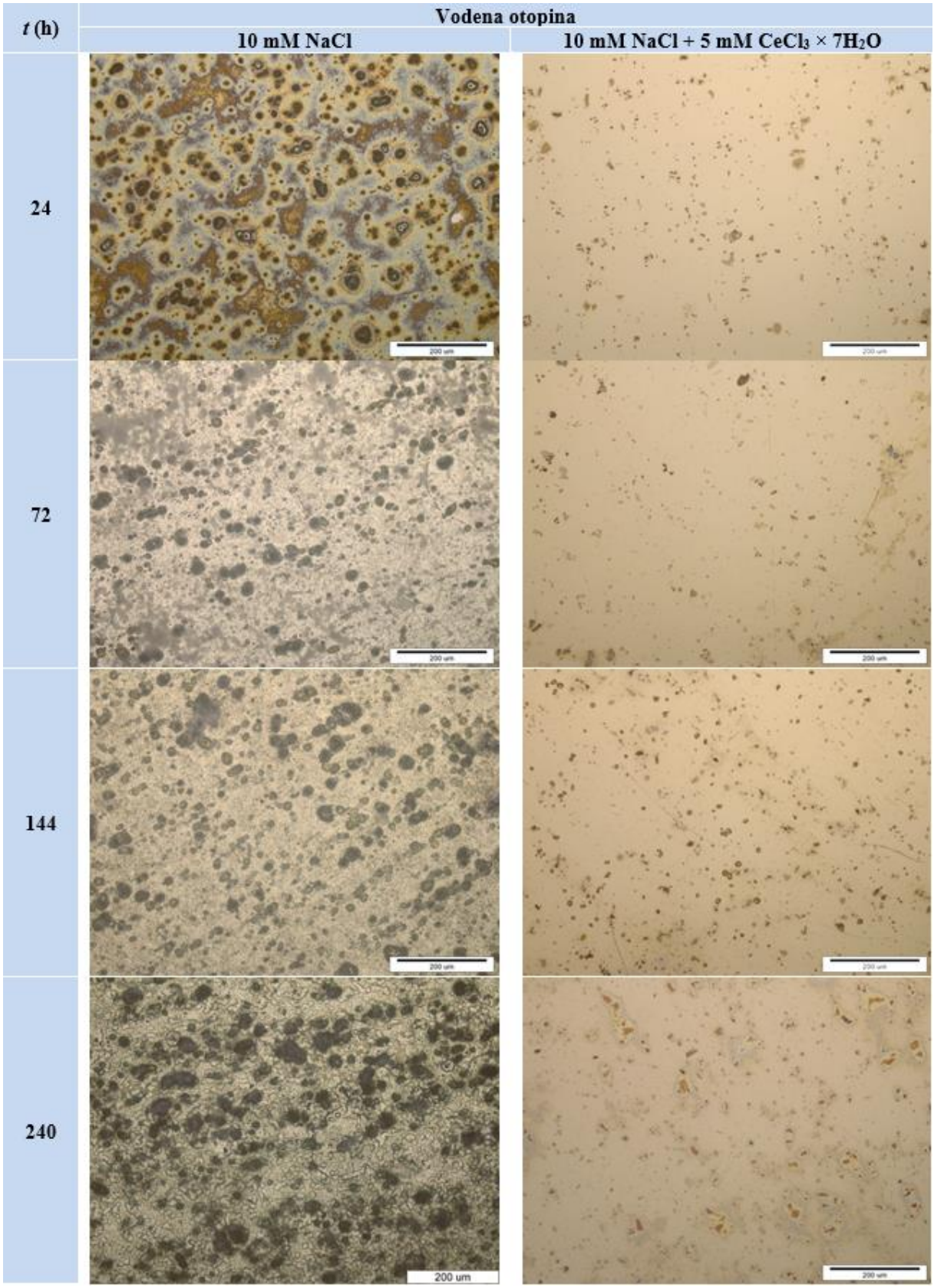
i narušene postojanosti prirodnog pasivnog filma (pucanje) uslijed štetnog djelovanja klorida i prirasta temperature, promjene su vrijednosti otpora (R_{oks}) i kapaciteta oksidnog sloja (Q_{oks}) u korelaciji s R_{ct} i C_{dl}. To znači da vrijednost kapaciteta i otpora kod svih navedenih uzoraka ukazuju na intenzivan transport i aktivitet korozivnih tvari i iona, odnosno intenzivnu destrukciju aluminijske površine. Grafički prikazi numeričkih vrijednosti vidljivi su na slikama (od 94 do 96). Daljnjom evaluacijom rezultata ispitnih uzoraka koji su uronjeni u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom $CeCl_3 \times 7H_2O$ (3 → 5 mM), u skladu s očekivanjima, može se zaključiti da cerijevi ioni imaju izrazitu djelotvornost i protekcijska svojstva koja se očituju nizom poželjnih barijernih karakteristika površinskih slojeva metala. U numeričkom se pogledu navedena pojava manifestira u kontinuiranom prirastu vrijednosti otpora s povećanjem vremena uranjanja (24 → 240 h) i koncentracije cerijevih iona (3 → 5 mM) te sniženjem temperature ispitnog medija (60 → 20 °C), dok s druge strane istovremeno dolazi do stupnjevitog prirasta vrijednosti kapaciteta *C*, što u konačnici ukazuje na to da integrirani cerijevi spojevi u površinske slojeve aluminijske legure 2024-T3 usporavaju reakcijsku brzinu prijenosa naboja, odnosno reduciraju korozijski proces. U tom smislu, dodavanje cerijevih soli u kloridnu otopinu posljedično uzrokuje povećanja impedancije sustava koje se posebno manifestiraju u području niskih frekvencija. Sukladno tome najviša R_{ct} vrijednost (R_{ct} = 3,663* 10^5 Ω cm^2), kao indikator izolacijskih svojstava aluminijeva oksida, zabilježena je kod uzoraka koji su u vremenskom periodu uranjanja od 240 h i temperaturi ispitivanja od (20 ± 2) °C bili izloženi utjecaju cerijevih iona u koncentraciji od 5 mM. Budući da pasivni film nakon određenog vremena izlaganja nezaštićenih ispitnih uzoraka u kloridnu otopinu bez inhibitora, u potpunosti ne pokriva površinu legure, odnosno karakterizira ga nehomogenost i slaba zaštitna svojstva, porast je predmetne vrijednosti otpora kod uzoraka izloženih inhibitoru posljedica formiranja kompaktnog zaštitnog sloja nastalog zbog taloženja cerijevih spojeva na katodnim područjima, čija je vrijednost 170 puta veća od numeričke vrijednosti uzoraka uronjenih u aeriranu vodenu otopinu NaCl i ispitanih pri istim varijablama ispitivanja. Dakle, zone u kojima je prijenos naboja bio veći nestaju, a razlika se između vrijednosti otpora, izračunatih s inhibitorom bez inhibitora, u kloridnoj otopini povećavaju s produljenjem vremena. Naime, određena razina prisutnog aktivnog djelovanja ukazuje na to da sve tri ispitne varijable imaju izrazit utjecaj na korozijski otpor i anodni aktivitet metalne površine, koja je u ovom slučaju višestruko korozijski pasivnija. U skladu s tim, najniža numerička vrijednost kapaciteta električnog dvosloja, kao indikatora dobrih izolacijskih svojstava filma iznosi C_{dl} = 2,324* 10^{-7} F cm^{-2} i ukazuje na povoljna zaštitna svojstva. S obzirom na to da je relacija između elemenata otpora i kapaciteta na granici faza te hibridnog lantanidnog filma s

integriranim cerijevim spojevima u pravilu proporcionalna, vrijednosti R_{oks} i Q_{oks} jasno potvrđuju homogenost i poboljšana izolacijska svojstva cerijeva oksid/hidroksid filma. Grafički prikazi navedenih parametara, osim što dokazuju učinkovitost djelovanja inhibitora korozije na bazi cerijevih soli, jasno ukazuju na to da u uvjetima koje simulira mirujuća vodena otopina NaCl (10 mM, $T \leq 40$ °C), predmetni inhibitori trebaju zauzeti važno mjesto u zaštiti metalne površine aluminijske legure 2024-T3. Na temelju dobivenih rezultata može se pretpostaviti da bi povećanje koncentracije i vremenskog intervala izloženosti predmetne metalne površine cerijevim ionima, u zadanim temperaturnim rasponima, uzrokovalo pozitivnu promjenu protekcijskih svojstava površinskih slojeva i tako osiguralo bolju postojanost aluminijske legure u zadanom eksploatacijskom okruženju.

8.6. Analiza površinskih slojeva uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s i bez $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5mM)

Nakon uranjanja ispitnih uzoraka unutar vremenskog intervala 24 → 240 h u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom i bez inhibitora na bazi cerijevih soli (5 mM) provedena je kvalitativna analiza stanja površine aluminijske legure 2024-T3 svjetlosnim mikroskopom, pretražnom elektronskom mikroskopijom i mikroskopijom atomskih sila. Nakon provedenih ispitivanja potvrđeni su oblik, vrsta i dimenzijski raspon određenih intermetalnih čestica, jamičastih fenomena, te utjecaj klorida i cerijevih spojeva na topografske i morfološke karakteristike uzoraka.

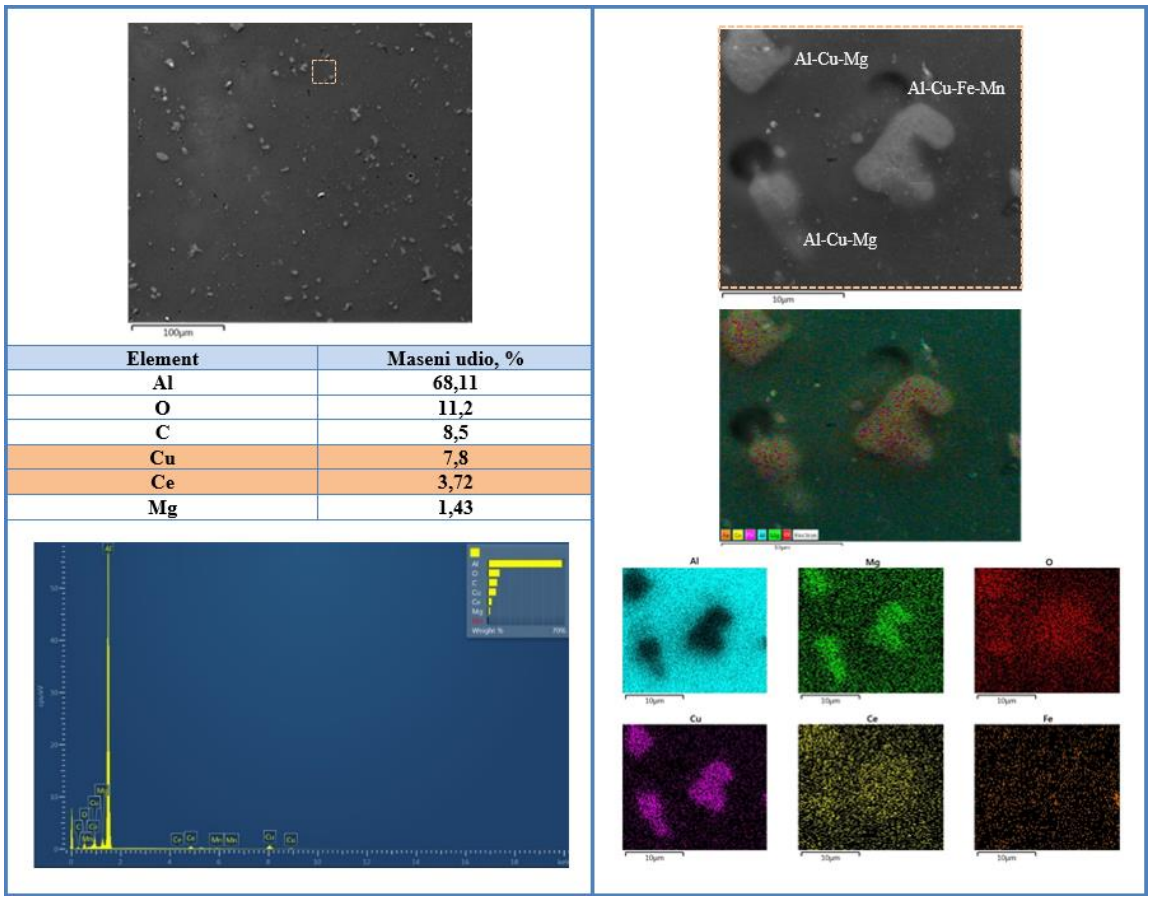
Primjenom svjetlosne mikroskopije, osim optičke analize stanja površine uzoraka koji su prethodno bili izloženi elektrokemijskim ispitivanjima, provedena je i evaluacija površinskih slojeva uzoraka nakon uranjanja u ispitnu otopinu s cerijevim ionima. Kao što je vidljivo na slici 97, mikrosnimke nedvosmisleno ukazuju na činjenicu da djelovanje inhibicijskog mehanizma cerijevih iona usporava destrukciju površinskih slojeva, na način da isti na katodnim mjestima, zbog interakcije Ce^{3+} s hidroksidnim ionima (OH^-), generiraju netopljive cerijeve hidrokside koji u sinergiji s prirodnim pasivnim filmom blokiraju agresivno djelovanje okoline. U tom smislu, nakon indukcijskog perioda precipitacije i rasta hidratiziranog cerijeva oksida na katodnim segmentima intermetalnih čestica, povećanje vremenskog intervala izlaganja (24 → 240 h), zbog barijerne funkcije, reducira katodne reakcije, te tako usporedno uzrokuje odgovarajuću inhibiciju anodne reakcije redoks procesa, što je i vidljivo na predmetnoj slici.



Slika 97. Mikrosnimci površine aluminijske legure (povećanje 200×) nakon uranjanja uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez cerijevih iona i sa cerijevim ionima (5 mM)

U suprotnom, kad vodena otopina NaCl ne sadržava cerijeve ione, prisustvo kloridnih iona instantno i intenzivno narušava postojanost, kako homogenog prirodnog oksida lokaliziranog iznad aluminijske matrice, tako i onog deformiranog i stanjenog koji se nalazi poviše intermetalnih čestica. Inicijalno razaranje pasivnog filma, karakteristično za vrlo kratke periode uranjanja ($24 \leq t \leq 72$ h), manifestira se kroz generiranje određenog broja površinskih oštećenja metala (jamica), koja postaju tim izražajnija što je veća vremenska izloženost ispitnoj otopini i veći broj čestica druge faze, te tako narušavaju cjelovitost i kontinuitet površine. Konkretno, s jedne strane, povećanje promjera jamica i smanjenje njihove gustoće ($t \geq 240$ h) posljedica je međusobnih preklapanja i šupljina nastalih zbog odvajanja ostataka katodnih čestica od aluminijske matrice, dok je, s druge strane, vrijednost dubine propagacije uzrokovana potpovršinskim autokatalitičkim procesom. Interakcija spomenutih procesa uzrokuje značajne promjene, kako na površini tako i u unutrašnjosti ispitnih uzoraka, što uzrokuje znatne topografske i morfološke modifikacije na površini. Provedenom evaluacijom dobivenih rezultata i mikrosnimaka ostvarenih elektronskom mikroskopijom potvrđeno je da pri $T = (20 \pm 2)$ °C cerijev oksid/hidroksid jednom formiran na površini legure, zbog jednolike raspodjele, dobre postojanosti i velikog stupnja prekrivenosti, znatno pridonosi očuvanju integriteta aluminijske površine i pri temperaturama koje su $T \leq (40 \pm 2)$ °C. Isto tako, evidentno je da morfologija prevlake pri optimalnim ispitnim uvjetima ($T = (20 \pm 2)$ °C, $c = 5$ mM, $t = 240$ h) ima izrazito veliku podudarnost s potenciodinamičkim polarizacijskim ponašanjem kod kojeg je rezultat redukcije katodne struje i pozicioniranja potencijala E_{kor} znatno ispod vrijednosti E_{pit}, posljedica formiranja kontinuirane, jednolične i fino teksturirane prevlake. U suprotnom, u slučajevima kod kojih je vremenski period izloženosti predmetnom inhibitoru bio izuzetno kratak, a ostale vrijednosti ispitnih varijabla nepromjenjene, uslijed nedovoljne prekrivenosti, nedostatne kvalitete i postojanosti barijernog sloja između katodnih čestica i okolnog medija, došlo je do odvijanja neželjenih korozijskih procesa. Takva su loša izolacijska svojstva posljedica neravnomjerne distribucije cerijevih spojeva po katodnim centrima, odnosno česticama Cu koje se nalaze u jamicama i iznad intermetalnih čestica, a koje su uzrokovane selektivnim otapanjem istih. Isto tako, dominantna zastupljenost bakra i kisika, kao posljedica uranjanja aluminijske legure 2024-T3 u aeriranu kloridnu otopinu na bazi cerijevih iona, u skladu je s rezultatima Hughesa, Nelsona i Millera [218], koji sugeriraju da se bakrene čestice koje ostanu na površini sastoje od metalne jezgre i oksidne prevlake. FE-SEM i EDS analiza nasumično odabranog lokaliteta očekivano potvrđuje korelaciju između vizualnog zapažanja dimenzija katodnih čestica i kemijskog sastava metalnih, nemetalnih i cerijevih elemenata, pozicioniranih povrh i radijalno oko predmetnih čestica (slika 98).

Mikroanalizom je također utvrđen i relativno mali maseni udio ugljika, čija se prisutnost pripisuje vodljivoj grafitnoj podlozi na koju su pozicionirani uzorci.



Element	Maseni udio, %
Al	68,11
O	11,2
C	8,5
Cu	7,8
Ce	3,72
Mg	1,43

Slika 98. FE-SEM/EDS spektri i numeričke vrijednosti kemijske mikroanalize lokaliteta intermetalnih čestica na površini ispitnog uzorka neposredno nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl sa cerijevim ionima (*c* = 5 mM)

Isto tako, usporedbom dimenzija i evaluacijom numeričkih vrijednosti, ostvarenih s pomoću FE-SEM i EDS mjerenja te prikazanih na slici 98, potvrđeno je prisustvo triju korozijski izuzetno aktivnih uključaka ili konstitutivnih čestica, od kojih su dvije sferičnog oblika i dimenzija oko 5 µm (Al-Cu-Mg), dok preostalu karakterizira nepravilan oblik i dvostruko veća dimenzija, pa je identificirana kao Al-Cu-Fe-Mn čestica. Iz navedene se slike također može uočiti da prisustvo katodnog inhibitora u obliku cerijevih spojeva adsorbiranih na Cu česticama, sprječava početne anodne procese otapanja okolne aluminijske matrice, nastale kao posljedica lokalnih mikrogalvanskih i globalnih selektivnih korozijskih procesa na periferiji predmetnih uključaka te tako blokira nastanak "rovne" korozije odgovorne za nastanak pita. Nadalje, EDS snimke ukazuju na to da se taloženje bakrenih čestica preferencijalno događa iznad intermetalnih čestica, što u ovom slučaju dokazuje da je na tim lokalitetima njihovo prisustvo primarni razlog gusto raspoređenih spojeva cerijeva oksida/hidroksida, a ne njihova katodna

priroda. Stoga očigledna nejednolika distribucija Cu čestica na površini matrice aluminijske legure 2024-T3 (manja gustoća) i ravnomjerna gusta raspodjela istih iznad intermetalnih čestica implicira da utjecaj različitog vremenskog perioda uranjanja ispitnih uzoraka u otopinu (10 mM NaCl + 5 mM $CeCl_3 \times 7H_2O$) ima različit utjecaj na zaštitna svojstva adsorbiranog zaštitnog sloja cerijevih spojeva te da taloženje ovisi o zastupljenosti i raspoređenosti Cu čestica (slika 98). Predloženi se mehanizam temelji na činjenici da je tijekom uranjanja u ispitnu otopinu prisutnost bakra i/ili bakrenih čestica na površini aluminija nužan uvjet kako bi došlo do taloženja cerijevih spojeva te formiranja zaštitnog filma. Iako predmetni film, parcijalno generiran na kompaktnim disperziranim Cu česticama, u određenom vremenskom intervalu, ima relativno poželjnu tankoslojnu i kompaktnu strukturu, svako naknadno vremensko produljenje izloženosti navedenom mediju, pri istim ispitnim uvjetima, uzrokuje povećanje njegove debljine. U slučaju gubitka vlažnosti struktura takva filma poprima izgled dehidrirane površine blata, te se kao posljedica lošeg prianjanja za podlogu lako odvaja od supstrata.

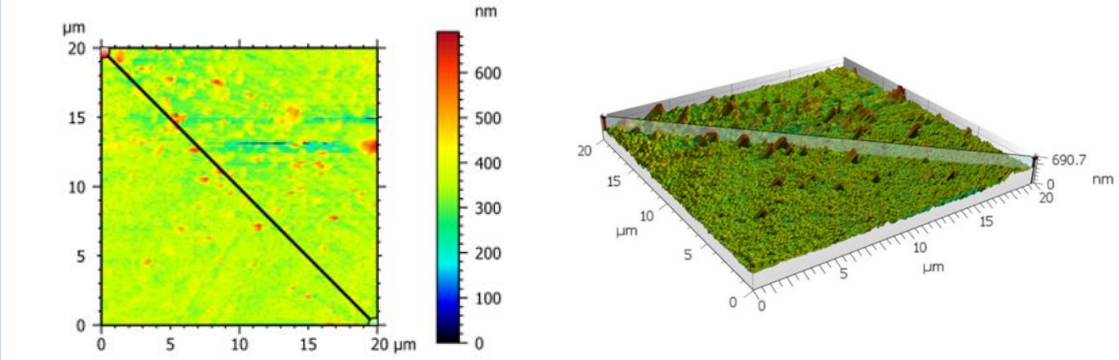
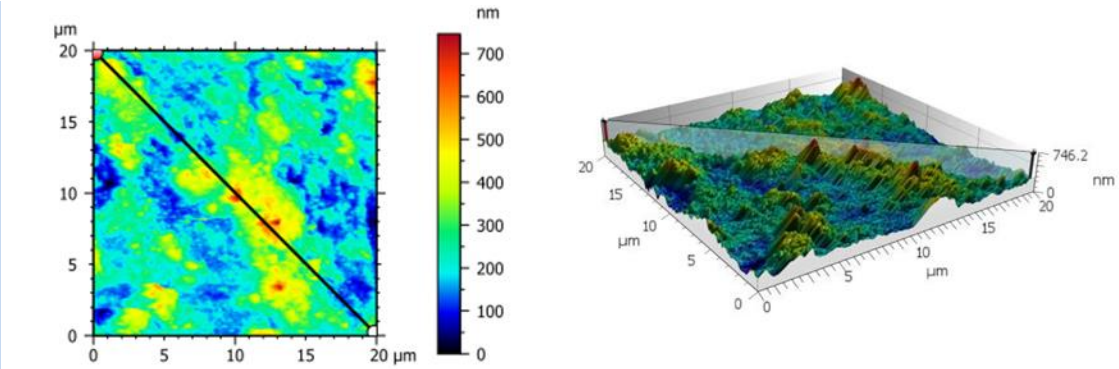
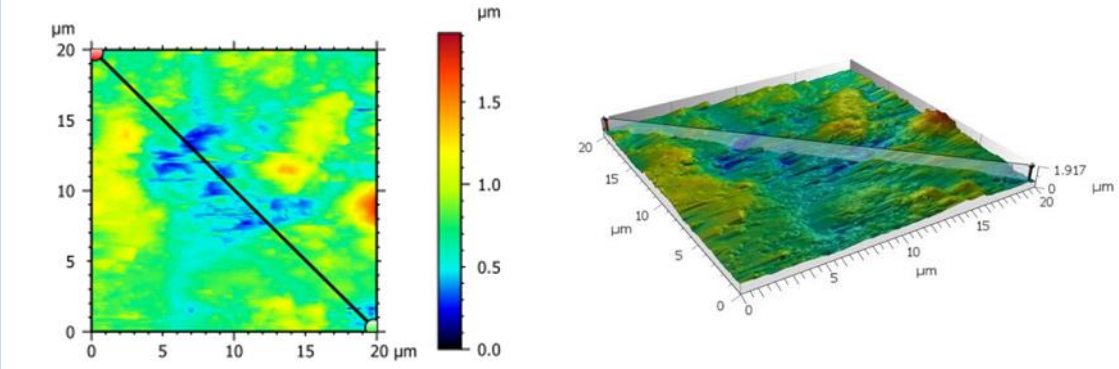
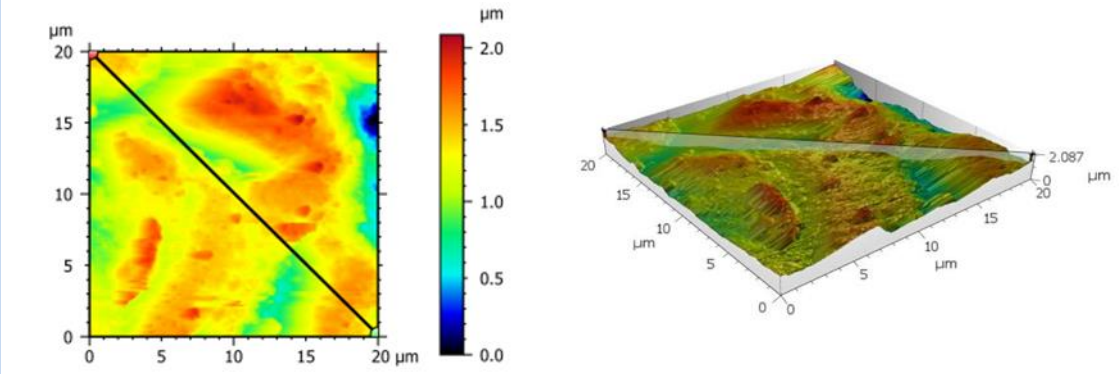
8.6.1. Analiza topografije površine mikroskopijom atomskih sila (AFM)

Za razliku od prethodno provedenih beskontaktnih ispitivanja kod kojih su na temelju obrađenih snimaka svjetlosnog mikroskopa generirani skupovi podataka te prikazani ravninski i prostorni modeli stanja unutarnje i vanjske strukture jamičastih fenomena, primjenom mikroskopa atomskih sila (AFM), provedeno je detaljno skeniranje površinskih slojeva te je na osnovi kontaktnog načina rada definirana topografija i tekstura površine. Dobiveni i analizirani rezultati obrađeni su programskim paketom Mountains SPIP, te prikazani numeričkim vrijednostima površinskih parametara u tablici 25. Predmetne analizirane površine dimenzije (20 × 20) µm skenirane su brzinom od 1 Hz u rezoluciji 512.

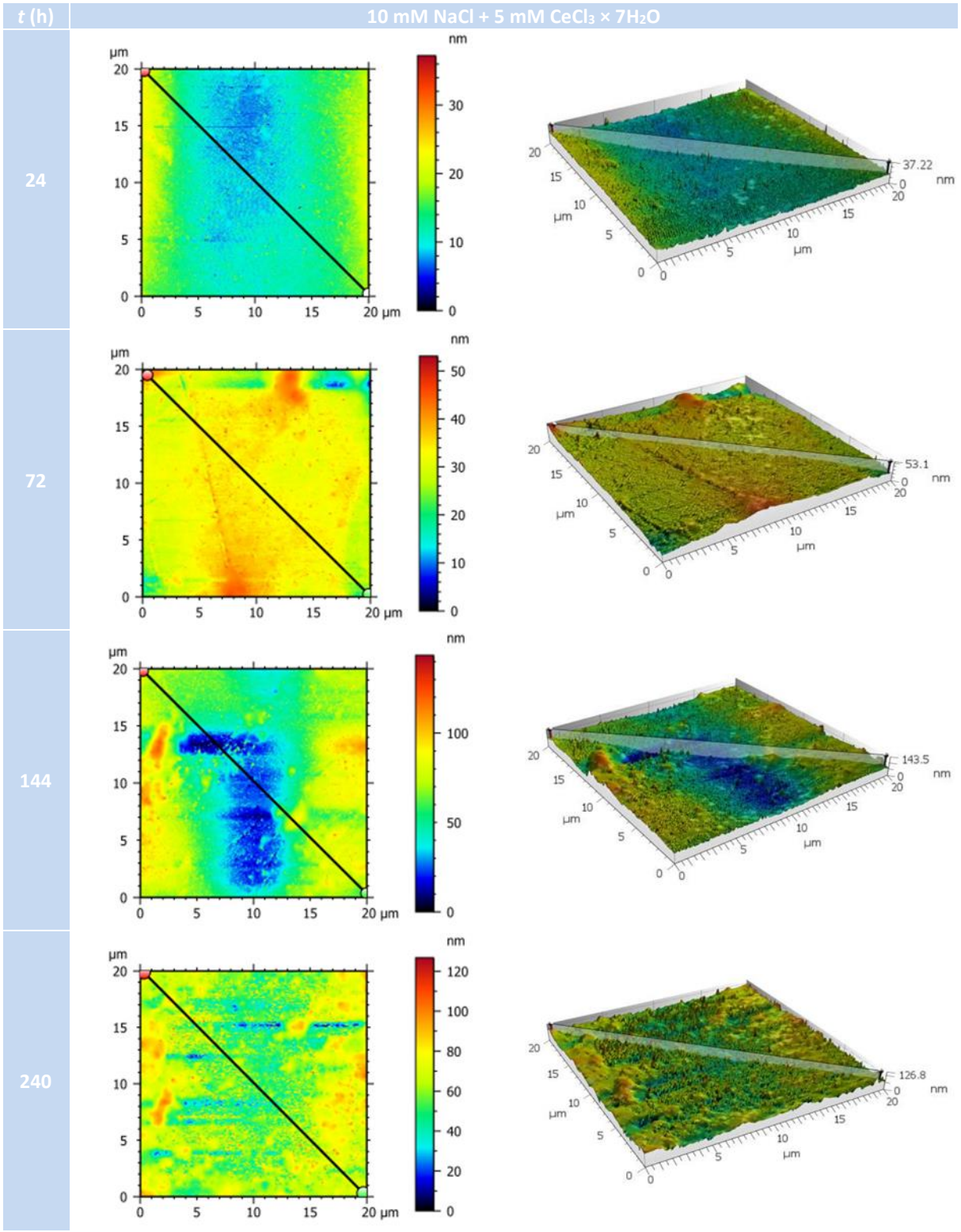
Tablica 25. Numeričke vrijednosti površinskih parametara hrapavosti uzoraka nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom

c ($CeCl_3 \times 7H_2O$) = 5 mM									
Otopina	***t* (h)**	***T* [°C]**	**S_q (nm)**	**S_{sk}**	**S_{ku}**	**S_p (nm)**	**S_v (nm)**	**S_z (nm)**	**S_a (nm)**
NaCl	**24**	**20 ± 2**	44,16	0,27	2,85	335,4	225,30	690,70	29,87
	72		98,42	0,42	3,62	496,3	249,80	746,20	78,29
	144		291,1	0,52	4,26	788	935	1820	233
	240		297,6	0,66	9,94	882	1299	2087	251
NaCl+$CeCl_3$	**24**		4,04	0,57	7,03	24	13,22	37,22	3,32
	72		4,36	1,07	3,29	20,56	32,54	53,10	3,45
	144		13,46	0,17	2,67	63,53	59,73	126,80	10,68
	240		21,95	0,16	2,36	83,80	63,26	143,50	18,11

Budući da priprema površine, a tako i nano-geometrijske nepravilnosti imaju ključnu ulogu u postizanju kvalitetne i postojane zaštite površinskih slojeva, ispitivanjem površinskih stanja uzoraka uronjenih u kloridnu otopinu s i bez $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) definirani su najvažniji parametri hrapavosti s pomoću kojih su utvrđeni površinski (3D ili topografija) i linijski (2D) profili. U tom je kontekstu, na temelju prethodno provedenih sustavnih elektrokemijskih ispitivanja aluminijske legure 2024-T3 u vodenoj otopini NaCl, potvrđeno da je inhibicijsko djelovanje cerijevih iona, u vidu zaštitne učinkovitosti metalne površine, najbolje pri temperaturi (20 ± 2) °C i koncentraciji od 5mM, što se izravno manifestiralo u obliku visokoga stupnja inhibicije korozijskog procesa koji za vremenske intervale izlaganja predmetnom inhibitoru, u trajanju 72 → 240 h, iznosi $87{,}31 \leq \eta \leq 98{,}35$ % (tablica 17). Unatoč činjenici da takve vrijednosti pokazuju izniman potencijal u vidu zaštite i sigurnosti površinskih slojeva metalnih konstrukcija izrađenih od aluminijske legure 2024-T3, provedenim preciznim skeniranjem topografije površine mikroskopom atomskih sila u cijelosti su definirani predmetni parametri hrapavosti te su prikazani trodimenzionalni modeli na mikrorazini i nanorazini na slikama 99 i 100. S obzirom na to da vizualna interpretacija topografskog stanja površine uzoraka snimljenih AFM uređajem ne osigurava dovoljno informacija o skeniranim ispitnim uzorcima, provedena je kvantitativna analiza predmetnih slika na osnovi koje su predočene važne površinske vrijednosti, sadržane u obliku zapisa specifičnih za svaki pojedini model. Uspoređujući i interpretirajući numeričke vrijednosti rezultata hrapavosti, dobivenih na temelju dijagonalnog presjeka skenirane površine te predočenih u tablici 25, može se zaključiti da kod aluminijskih uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri temperaturi od (20 ± 2) °C, s porastom vremenskog perioda uranjanja (24 → 240 h) dolazi do povećanja vrijednosti aritmetičke sredine apsolutnih odstupanja neravnina profila od srednje linije (S_a), najveće visine vrha izmjerenog profila (S_p), najveće dubine dola izmjerenog profila (S_v) i najveće izmjerene visine profila između neravnina (S_z) na referentnoj dužini te srednjeg kvadratnog odstupanja unutar profila (S_q) (slika 99). Takvom saznanju ide u prilog činjenica prema kojoj razarajuće djelovanje kloridnih iona u kontaktu s prirodnim spontano formiranim pasivnim filmom na površini aluminijske legure 2024-T3 izrazito narušava homogenost površinskih slojeva, a tako i topografiju površine, koja je tim neravnomjernija što je vremenski interval izlaganja kloridnom mediju dulji. Predmetna zapažanja totpografije površinskih slojeva navedene legure u korelaciji su s prethodno utvrđenim rezultatima, dobivenim DC i AC elektrokemijskim tehnikama.

t (h)	10 mM NaCl
24	
72	
144	
240	

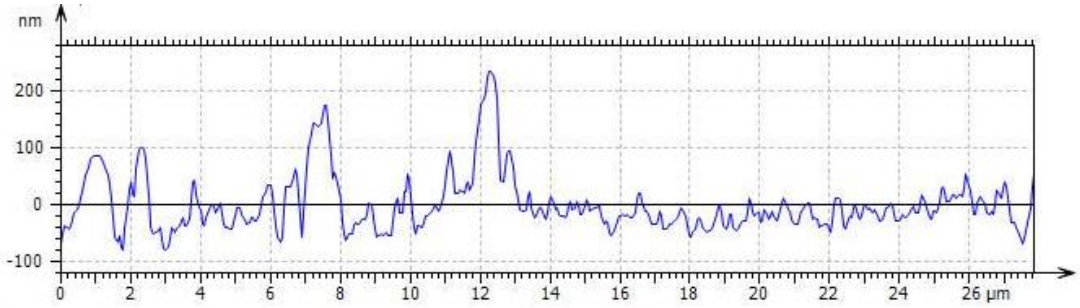
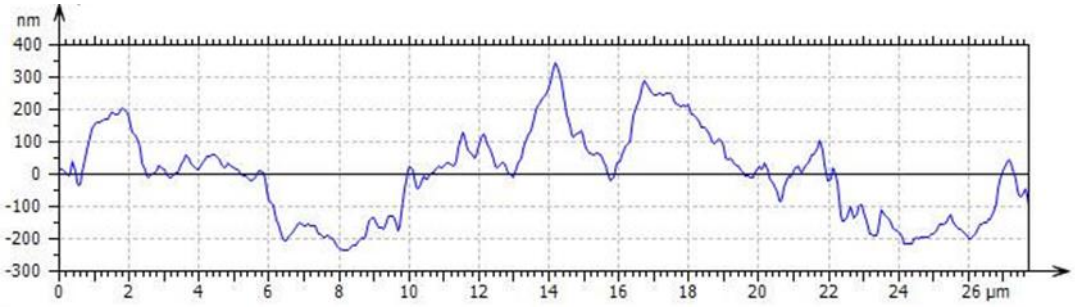
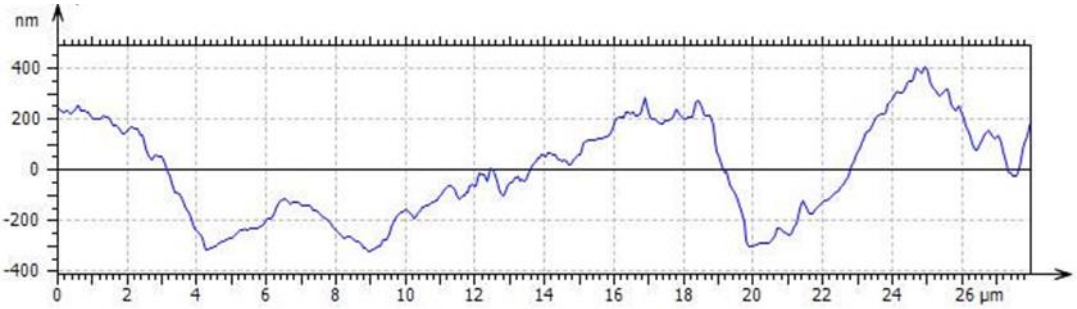
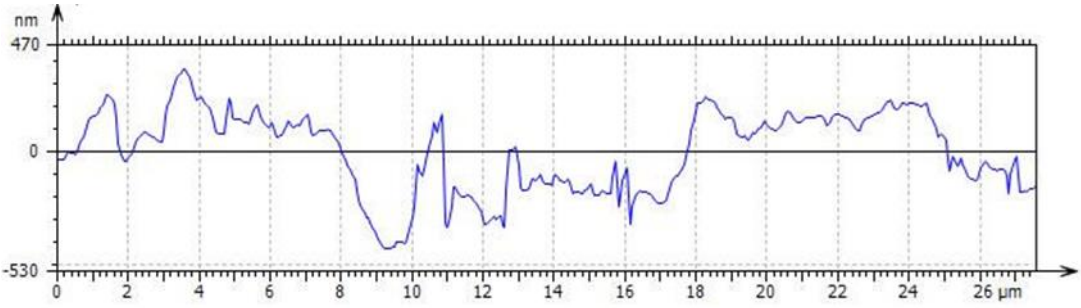
Slika 99. AFM topografija površine uzoraka od aluminijske legure nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri temperaturi od (20 ± 2) °C



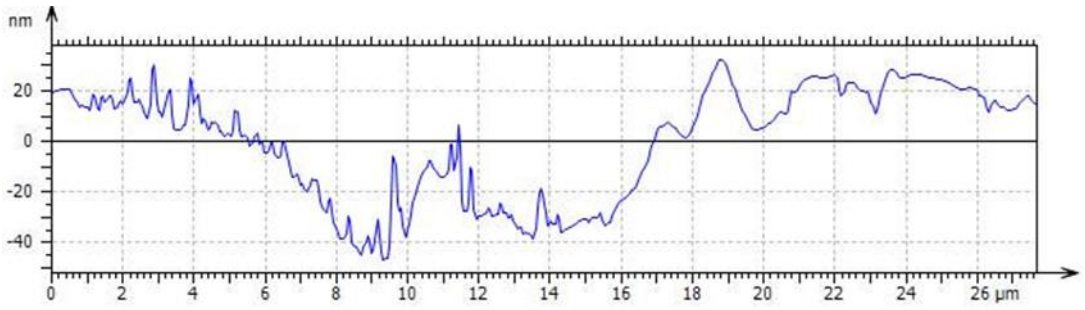
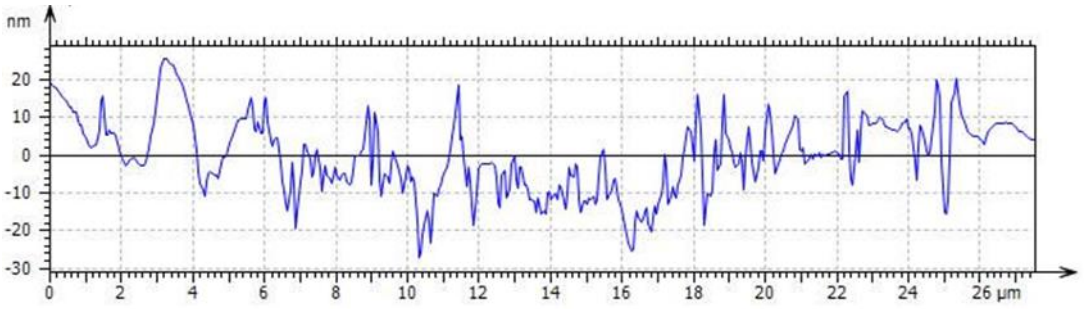
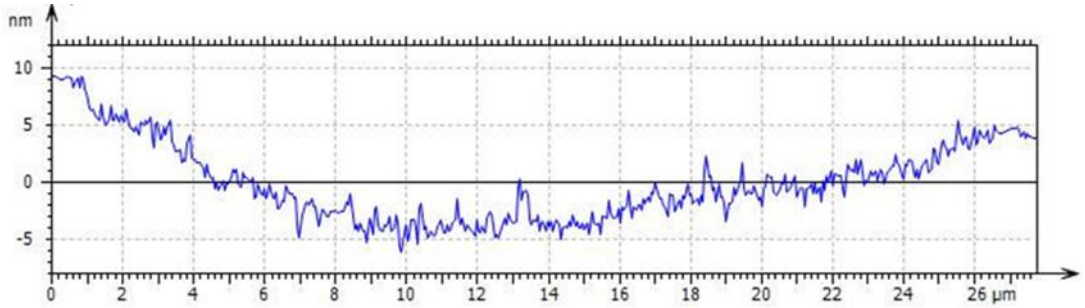
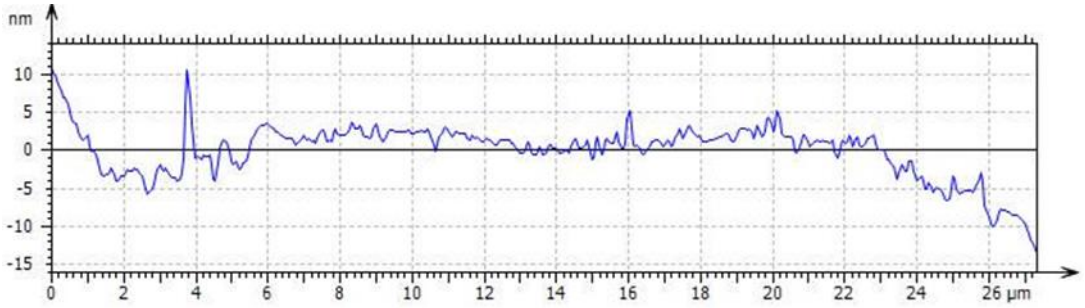
Slika 100. AFM topografija površine uzoraka od aluminijske legure nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s (5 mM) $CeCl_3 \times 7H_2O$ pri temperaturi od (20 ± 2) °C

Nadalje, kvantitativnom analizom površine uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) i pri temperaturi od (20 ± 2) °C utvrđeno je da porast vremenskog perioda uranjanja (24 → 240 h) povoljno djeluje na izgled površinskih slojeva aluminijske legure. Takva konstatacija je ponajprije utemeljena na numeričkim vrijednostima topografije prikazanim u tablici 25 i 3D modelima na slici 100. Vizualnim opažanjem i komparacijom topografije površina modela prikazanih na slici 99 s onim na slici 100, uočava se razlika koja sugerira da ispitni uzorci izloženi cerijevim ionima imaju znatno manje neravnina profila u usporedbi s onima koji su bili uronjeni u vodenu otopinu NaCl bez inhibitora. Takva je tvrdnja ponajprije ustanovljena međusobnom usporedbom S_a vrijednosti kao i svih ostalih znatno reduciranih parametara topografije površine, što potvrđuje da je hrapavost površine u prisustvu cerijevih iona, odnosno adsorbiranog cerijeva filma kao djelotvorne zaštite od korozijskih procesa, znatno manja. Vrijednosti parametara površinske hrapavosti predmetne aluminijske legure, uronjene u kloridnu otopinu NaCl s 5 mM inhibitorom na bazi cerijevih soli i temperaturi od (20 ± 2) °C, impliciraju da porast trajanja vremena uranjanja (24 → 240 h) uzrokuje malo povećanje vrijednosti površinskih parametara. Takvo zapažanje ima izravnu poveznicu s novonastalim cerijevim protekcijskim filmom, odnosno količinom adsorbiranih cerijevih spojeva, čije su vrijednosti aritmetičke sredine apsolutnih odstupanja neravnina profila od srednje linije kao i najveće izmjerene visine profila, ponegdje snižene za više od 15 puta. Izuzimanjem i prikazom linijskih profila kao jedne od široko rasprostranjenih i primjenjivih tehnika analize parametara hrapavosti, na temelju proizvoljno odabranih dijagonalnih linija dodatno su prikazane određene linijske značajke na odabranom lokalitetu površine (slike 99 i 100). U tom su smislu na slikama 101 i 102 predočene linije profila prethodno skeniranih uzoraka, koje na odabranoj dijagonali trodimenzionalne površine vizualno prikazuju zapis o visini i rasporedu vrhova te valovitosti i zaobljenosti profila. Vizualnom analizom linijskih profila valovitosti kao indikatora nepravilnosti koje se pojavljuju na većim razmacima, potvrđene su numeričke vrijednosti površinskih parametara S_{ku} (parametar koji opisuje geometriju vrhova i dolova) prema kojim za uzorke uronjene u kloridni medij, s povećanjem vremenskog intervala izlaganja (24 → 240 h) dolazi do povećanja faktora zaobljenosti, čija se maksimalna vrijednost ostvaruje u trenutku t = 240 h. S obzirom na to da faktori zaobljenosti uglavnom imaju vrijednosti $S_{ku} \geq 3$ (R_{ku}), zaključuje se da predmetnom površinom prevladavaju izraženi vrhovi i doline, što je u korelaciji sa znatnim oštećenjem površine uzrokovanim štetnim djelovanjem klorida. U suprotnom su kod uzoraka uronjenih u kloridnu otopinu sa $CeCl_3 \times 7H_2O$, u odnosu na porast vremenskog intervala uranjanja, potvrđene obrnuto proporcionalne vrijednosti faktora zaobljenosti, čime je potvrđeno zaštitno

djelovanje cerijevih spojeva, a koje se manifestira kroz relativno gladak i sporo varirajući izgled površine ($S_{ku} \leq 3$ za $144 \leq t \leq 240$).

t (h)	10 mM NaCl
24	
72	
144	
240	

Slika 101. Prikaz linijskih profila na dijagonalama skeniranih uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri temperaturi od (20 ± 2) °C

t (h)	10 mM NaCl + 5 mM $CeCl_3$ x $7H_2O$
24	
72	
144	
240	

Slika 102. Prikaz linijskih profila na dijagonalama skeniranih uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s (5 mM) $CeCl_3 \times 7H_2O$ pri temperaturi od (20 ± 2) °C

8.7. Definiranje termodinamičkih parametara i adsorpcijskog mehanizma inhibitora

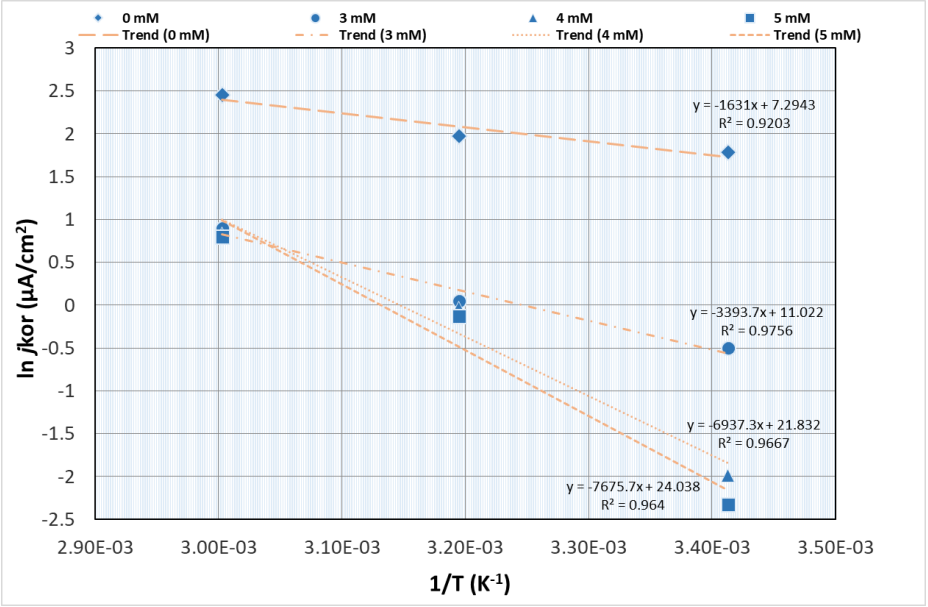
Analizom i sintezom korozijskih parametara, ostvarenih kao rezultat elektrokemijskih ispitivanja DC i AC tehnikama, prikupljeni su važni podaci i ostvareni svi preduvjeti za definiranje termodinamičkih parametara procesa inhibicije kao i mehanizma adsorpcije inhibitora $CeCl_3 \times 7H_2O$. Kao ishodišne vrijednosti iskorišteni su eksperimentalno dobiveni podaci koji definiraju učinak različitih vrijednosti temperature i koncentracije inhibitora na gustoću struje, odnosno brzinu korozije, stupanj inhibicije i prekrivenost površine aluminijske legure 2024-T3 u vodenoj otopini NaCl uz prisutnost ili odsutnost inhibitora unutar vremenskog intervala uranjanja od 240 h (tablica 26). Priloženi podaci ukazuju na činjenicu da vrijednosti gustoće korozijske struje rastu s povećanjem temperature u odsutnosti i u prisutnosti inhibitora, uz indiciju da su korozijske struje izraženije u odsutnosti i pri manjoj koncentraciji inhibitora, što se direktno odražava na redukciju stupnja inhibicije i stupnja prekrivenosti površine, čije vrijednosti i dalje ukazuju na jako inhibicijsko djelovanje (η > 80 %). Takvo karakteristično ponašanje inhibitora proizlazi iz adsorpcijskih i desorpcijskih aktivnosti molekula inhibitora koje se kontinuirano odvijaju na površini metala pa povećanjem temperature, između tih dvaju suprotstavljenih procesa, uzrokuje pomicanje ravnoteže u smjeru desorpcije molekula inhibitora s površine legure.

Tablica 26. Korozijski parametri ispitivane aluminijske legure u aeriranoj 10 mM vodenoj otopini NaCl pri različitim temperaturama uz prisutnost i odsutnost inhibitora za vremenski interval uranjanja od 240 h

Temperatura (° C)	Koncentracija (mM/dm^3)	j_{kor} [$\mu A/cm^2$]	η (%)	θ
20 ± 2 (293 K)	0	5,936	/	/
	3	0,606	89,79	0,8979
	4	0,137	97,69	0,9769
	5	0,098	98,35	0,9835
40 ± 2 (313 K)	0	7,17	/	/
	3	1,054	85,29	0,8529
	4	0,973	86,43	0,8643
	5	0,875	87,79	0,8779
60 ± 2 (333 K)	0	11,669	/	/
	3	2,456	78,95	0,7895
	4	2,309	80,21	0,8021
	5	2,229	80,89	0,8089

8.7.1. Aktivacijski kinetički parametri

Pri definiranju energije aktivacije (E_a) kao ključnog parametra kinetike kemijske reakcije, primjenjena je Arrhenius-ova jednadžba u kojoj je prikazan kvantitativan, odnosno eksponencijalan odnos između temperature i brzine kemijske reakcije (gustoće korozijske struje) uzrokovane kolizijom molekula koje međusobnom reagiraju. U tom kontekstu, kako bi se kao fundament za grafičko prikazivanje ovisnosti ln j_{kor} vs. $1/T$ (empirijski regresijski model) prikazao dijagram rasipanja (slika 103), Arrheniusova jednadžba je prirodno logaritmirana. Nakon dobivenih jednadžbi regresijskih pravaca definirani su regresijski koeficijenti (koeficijent smjera) i odsječci na ordinati, odnosno vrijednosti energije aktivacije (E_a), Arrheniusova predeksponencijalnog faktora (A) i koeficijenata korelacije (određivanja) (R^2) te su isti prikazani u tablici 27.



Slika 103. Grafički prikaz ovisnosti korozijskih parametara (ln j_{kor}) vs. $1/T$ ((20 ± 2), (40 ± 2) i (60 ± 2) °C) uzoraka uranjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s različitim koncentracijama inhibitora (3 mM, 4 mM i 5 mM)

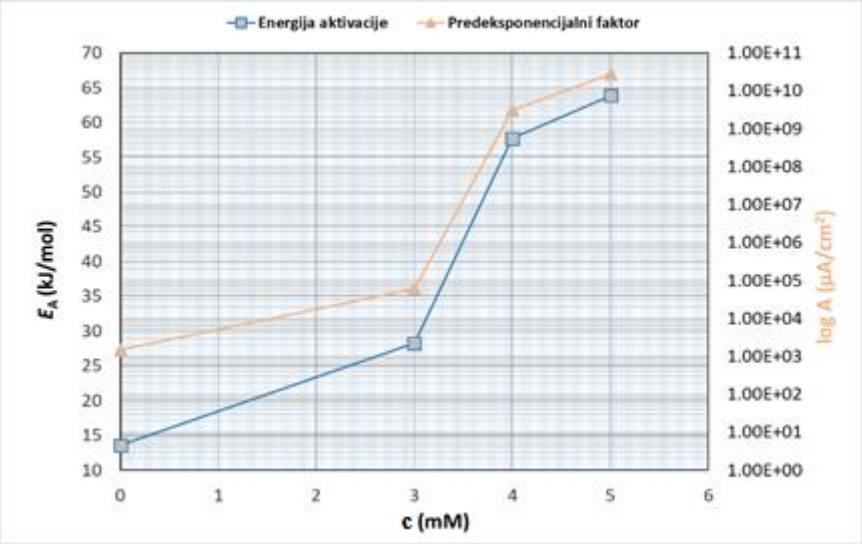
Na temelju dijagrama rasipanja, zaključuje se da je korelacija između promatranih varijabli linearna (jer su točke raspoređene blizu nekog zamišljenog pravca) i negativna (opadajuća linearna zavisnost), dok vrijednosti koeficijenata korelacije, kao predstavnici omjera modelom opisanih varijacija i ukupne varijacije podataka, ukazuju na čvrstu funkcijsku vezu između definiranih varijabla te dobru podudarnost s načinom opisivanja s pomoću Arrheniusove jednadžbe.

Tablica 27. Parametri Arrhenius-ove linearne ovisnosti lnj_{kor} vs. 1/T u aeriranoj 10 mM vodenoj otopini NaCl bez inhibitora i s različitim koncentracijama inhibitora

Koncentracija (mM)	R^2	Ea (kJ/mol)	A (μA/cm^2)
0	0,92	13,561	$1{,}471*10^3$
3	0,90	28,217	$61{,}205*10^3$
4	0,97	57,679	$3.031*10^9$
5	0,96	63,819	$2.752*10^{10}$

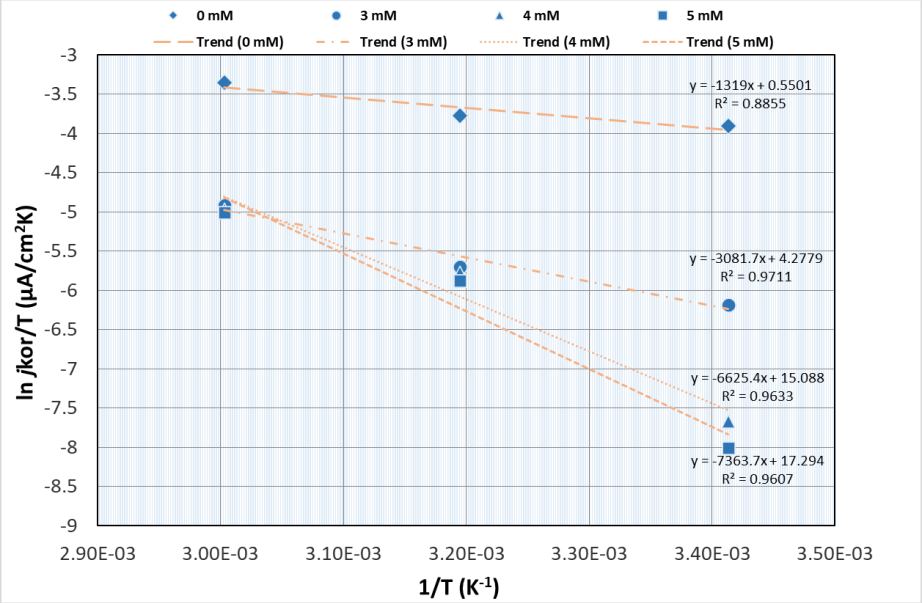
S obzirom na to da adsorpcija molekula predmetnog inhibitora u nekim slučajevima ovisi o dovedenoj količini energije, tj. energiji aktivacije, čije vrijednosti utječu na samu brzinu adsorpcijskog procesa, veličina iste djelomično može implicirati vrstu adsorpcije. Za razliku od fizikalne adsorpcije koja je reverzibilna i kod koje se ravnotežno stanje zbog minimalnih potreba za energijom i slabih međumolekularnih i međuionskih sila obično brzo postiže, kemijska je adsorpcija specifična i uključuje znatno jače sile, pri čemu su E_a vrijednosti, tj. razlika između energije aktiviranog kompleksa i energije reaktanata, odnosno minimalne količine kinetičke energije potrebne za nastajanje aktivacijskog kompleksa, jednake veličine kao i vrijednosti topline kemijskih reakcija, pa u skladu s konačnom energijom aktivacije u Arrhenius-ovoj jednadžbi brzina varira s temperaturom. U skladu s tim, ovisnost učinkovitosti inhibitora o temperaturi i usporedba vrijednosti djelotvorne energije aktivacije procesa korozije, kako u odsutnosti tako i u prisutnosti inhibitora dovodi do nekih bitnih zaključaka koji se odnose na mehanizam inhibicijskog djelovanja. Iz tablice 27 jasno se vidi da su vrijednosti energije aktivacije u prisutnosti inhibitora veće od one u neinhibiranoj otopini klorida (13,561 kJ/mol), što sugerira da se energijska barijera (barijera koja onemogućava česticama koje imaju malu kinetičku energiju da međusobno reagiraju) korozijske reakcije povećava s koncentracijom inhibitora $CeCl_3 \times 7H_2O$. Takav zaključak je u korelaciji s činjenicom da su inhibitori, za razliku od katalizatora, tvari koje povećavaju energiju aktivacije kao vrijednost energijske barijere i time smanjuju brzinu kemijske reakcije. Ispitivanjem je utvrđeno da povećanje temperature uzrokuje desorpciju nekih adsorbiranih molekula inhibitora, što se direktno odražava na povećanje površine metalnog supstrata koji je izložen korozivnom okolišu. Na taj je način smanjen stupanj prekrivenosti površine, a tako i učinkovitost inhibitora, što posljedično uzrokuje povećanja brzine korozije i rezultira promjenom vrijednosti djelotvorne energije aktivacije (općenito je veća od one u odsutnosti inhibitora) [219], [220], [221]. Smanjenje učinkovitosti inhibicije s porastom temperature i povećanje E_a s povećanjem prisutnosti inhibitora (reakcijska se brzina smanjuje), ukazuje na mehanizam fizikalne

adsorpcije. Utjecaj je koncentracije inhibitora $CeCl_3 \times 7H_2O$ na povećanje vrijednosti energije aktivacije i Arrheniusov predeksponencijalni faktor prikazan na slici 104.



Slika 104. Grafički prikaz varijacije E_a i A u ovisnosti o koncentraciji inhibitora za vremenski period uranjanja od 240 h

Na temelju rezultata provedenih polarizacijskih mjerenja pri različitim temperaturama i različitim koncentracijama inhibitora s pomoću alternativne formulacije Arrheniusove jednadžbe, odnosno jednadžbe prijelaznog stanja (jednadžba 128) izračunata su dva važna kinetička parametra korozije: promjena entalpije aktivacije (ΔH_a^0) i promjena entropije aktivacije (ΔS_a^0). Rezultati su mjerenja prikazani u tablici 28 i na slici 105.



Slika 105. Grafički prikaz ovisnosti korozijskih parametara (ln j_{kor}/T) i temperature ispitivanja ((20 ± 2), (40 ± 2) i (60 ± 2) °C) uzoraka uranjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s različitim koncentracijama inhibitora (3 mM, 4 mM i 5 mM)

Sukladno prikazanom dijagramu rasipanja (slika 105) i izračunatim vrijednostima primjenom metode najmanjih kvadrata, zaključuje se da korelaciju između primjenjenih varijabla karakterizira opadajuća linearna zavisnost, odnosno da pripadni koeficijenti ukazuju na čvrstu funkcijsku vezu između definiranih varijabla. Takva funkcijska veza dodatno potvrđuje da postoji jako dobra podudarnost s načinom opisivanja procesa na temelju alternativne formulacije Arrheniusove jednadžbe, tj. jednadžbe prijelaznog stanja. U skladu se s tim, a slijedom dobivenih jednadžba trend linija, sa sigurnošću mogu definirati vrijednosti ΔH_a^0 i ΔS_a^0. Iz dobivenih rezultata, prikazanih u tablici 28 vidljivo je da izračunate vrijednosti ΔH_a^0 u oba korozijska sustava (inhibirana i neinhibirana kloridna otopina), imaju pozitivan predznak, tj. u slučajevima prisutnosti $CeCl_3 \times 7H_2O$, kako se povećava koncentracija inhibitora tako se povećava i pozitivna vrijednost, što izravno upućuje na povećanje učinkovitosti zaštite i teže otapanje aluminijske legure u ispitnom mediju. Isto tako, pozitivne vrijednosti entalpije aktivacije u ispitnoj otopini sugeriraju otežano otapanje aluminijske legure 2024-T3 i endotermnu (pri pretvorbi reaktanata u produkte koristi se energija obično kao toplina pa se grijanjem ravnoteža pomiče prema produktima) prirodu procesa adsorpcije inhibitora na površinu aluminijskog supstrata [219], [222]. Povećanje vrijednosti ΔH_a^0 uz povećanje koncentracije $CeCl_3 \times 7H_2O$ pripisuje se prisutnosti energetske barijere u određenoj reakciji pa proces adsorpcije inhibitora dovodi do porasta entalpije. Smanjenje negativnih vrijednosti promjene entropije aktivacije, koja pokazuje je li aktivirano stanje sređenije ili nesređenije od reaktanata, upućuje na redukciju nereda sustava tijekom prelaza reaktanata u više oksidacijsko

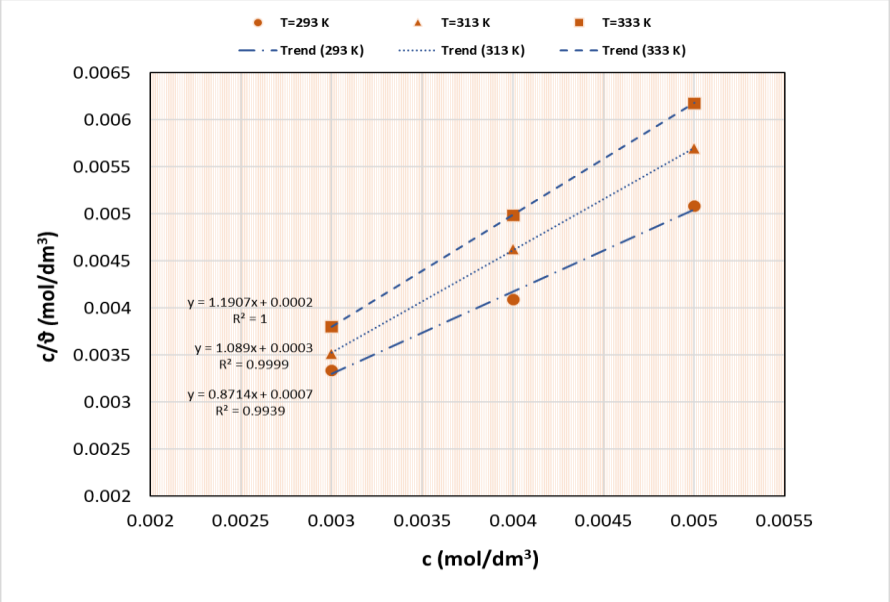
stanje. Također je primijećeno da dodavanje male količine inhibitora u ispitnu otopinu mijenja veličinu ΔS_a^0 (u odsustvu inhibitora) na manje negativnu vrijednost, tj. dolazi do smanjenja brzine korozije [194]. Sumarno, vrijednosti promjene entalpije aktivacije i promjene entropije aktivacije odražavaju odgovor reakcijskog sustava u cjelini na stvaranje aktiviranih kompleksa, odnosno intermedijarne strukture (nestabilni međuprodukt), tijekom čega uz odgovarajuće vrijednosti energije aktivacije, kao minimalne količine energije potrebne za početak kemijske reakcije, dolazi do pretvorbe reaktanata u produkte.

Tablica 28. Kinetički parametri korozije u funkciji različitih koncentracija inhibitora

Koncentracija (mM)	R^2	ΔH_a^0 (kJ/mol)	ΔS_a^0 (J/mol K)
0	0,89	10,967	-192,978
3	0,97	25,623	-161,983
4	0,96	55,087	-72,103
5	0,96	61,225	-53,761

8.7.2. Langmuir-ova adsorpcijska izoterma

Implementacijom Langmuirova matematičkog modela kao polazne osnove za sustavan način izračunavanja i modeliranja adsorpcijskih procesa, ostvarena je kvantitativna procjena i interpretacija širokog spektra eksperimentalnih podataka te je predstavljeno fizikalno i matematičko objašnjenje mehanizma adsorpcije inhibitora $CeCl_3 \times 7H_2O$ na metalnu površinu aluminijske legure 2024-T3. U cilju utvrđivanja ostalih aktivacijskih parametara, linearne zavisnosti krucijalnih varijabla, definirane jednadžbom (122) i prikazane slikom 106, podvrgnute su linearnoj regresiji te su uporabom metode najmanjih kvadrata utvrđene vrijednosti koeficijenata regresije (K_{ads}) i korelacije (tablica 29).



Slika 106. Grafički prikaz Langmuir-ovih izotermi pri adsorpciji cerijevih iona na površinu aluminijske legure

Na temelju se dvodimenzionalnog dijagrama rasipanja, zaključuje da je korelacija između promatranih varijabla (koncentracija inhibitora, stupanj prekrivenosti površine/temperatura) linearna i pozitivna te da vrijednosti koeficijenata korelacije (R^2 > 0,9) ukazuju na iznimno čvrstu funkcijsku vezu između definiranih varijabla te znatnu podudarnost eksperimentalnih rezultata procesa adsorpcije s Langmuirovim modelom adsorpcijske izoterme. Slijedom grafičkog prikaza jednadžbi pravaca linije regresije i zanemarivog rezidualnog rasipanja dobivenih rezultata, odabrani Langmuirov model predstavlja pouzdano ishodište za precizno definiranje predmetne kinetike adsorpcije cerijevih iona, odnosno termodinamičkih konstanti kemijske ravnoteže adsorpcijskog procesa (K_{ads}).

Tablica 29. Adsorpcijski parametri linearne regresije između varijabla c/θ i c za inhibitor $CeCl_3 \times 7H_2O$

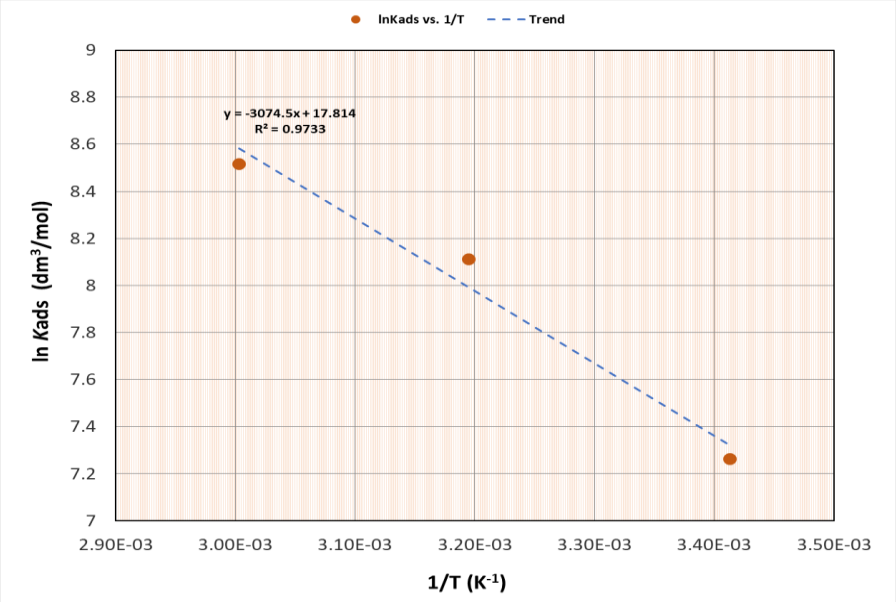
Temperatura (° C)	R^2	K_{ads} (kJ/mol)	ΔH_{ads}^0 (kJ/mol)	ΔS_{ads}^0 (J/mol K)	ΔG_{ads}^0 (kJ/mol)
20 ± 2 (293 K)	0,99	1428,57	25,563	181.054	-27,486
40 ± 2 (313 K)	0,99	3333,33	25,563	182,527	-31,568
60 ± 2 (333 K)	0,99	5000	25,563	180,993	-34,708

Iz vrijednosti termodinamičkih konstanta ravnoteže adsorpcijskog procesa, definiranih u tablici 29 i izračunatih iz međusobne zavisnosti varijabla formuliranih jednadžbom (122), implicira se zaključak da numeričke vrijednosti predmetnih konstanta ravnoteže rastu s povećanjem temperature. Budući da navedena konstanta označava adsorpcijsku moć inhibitora, porast

njenih vrijednosti s povećenjem temperature sugerira da se navedeni inhibitor slabo adsorbira na površinu aluminijske legure 2024-T3. Navedena tvrdnja je u skladu s prethodno provedenim elektrokemijskim ispitivanjima, u kojima je dokazano da porast temperature ispitivanja zbog pojačane desorpcije cerijevih iona s metalne površine uzrokuje smanjenje stupnja inhibicije i zaštitne djelotvornosti.

Kako bi se pobliže obrazložio mehanizam inhibicije i djelovanje navedenog inhibitora, fokus je rada usmjeren prema utvrđivanju promjene Gibbsove (standardne) slobodne energije (ΔG_{ads}^0), promjene standardne entalpije (ΔH_{ads}^0) i promjene standardne entropije (ΔS_{ads}^0). Numeričke vrijednosti ΔG_{ads}^0, izračunate prema jednadžbi (121), karakterizira negativan predznak, što ukazuje na to da je adsorpcija molekula inhibitora na metalnoj površini spontan proces. Općenito, ako se vrijednosti ΔG_{ads}^0 nalaze unutar raspona od - 20 kJ/mol do - 40 kJ/mol (tablica 10), predmetnu povezanost adsorbiranih spojeva i podloge karakterizira elektrostatička interakcija između nabijenih molekula i površine nabijenog metala, dok vrijednosti od oko - 40 kJ/mol i negativnije uključuju podjelu ili prijenos naboja od molekula inhibitora do metalne površine. Sukladno činjenici da se vrijednosti ΔG_{ads}^0 (tablica 29) pri različitim ispitnim temperaturama nalaze u intervalu karakterističnom za fizikalnu adsorpciju inhibitora, može se zaključiti da su sile između adsorpcijske tvari i metalne površine slabijeg intenziteta te da nema prijenosa ili izmjene elektrona, što je karakteristika fizikalne adsorpcije [194], [223]. Također, povećanje apsolutne vrijednosti ΔG_{ads}^0 s porastom temperature dodatno potvrđuje da inhibitor pri višim temperaturama pokazuje nižu tendenciju adsorpcije na površinu aluminijske legure i povećani stupanj poremećaja na granici faza metal/elektrolit, što je u korelaciji s činjenicom da porast temperature, pri istoj koncentraciji inhibitora, uzrokuje smanjenje stupnja prekrivenost površine supstrata (tablice od 15 do 17).

S obzirom na to da vrijednosti termodinamičkih parametara adsorpcije inhibitora daju važne informacije o mehanizmu inhibicije korozije, na temelju temperaturne ovisnosti između termodinamičke konstante kemijske ravnoteže adsorpcijskog procesa (K_{ads}) i promjene standardne entalpije ΔH_{ads}^0, definirane u Van't Hoffovovoj jednadžbi (jednadžba 122), prikazana je ovisnost $\ln K_{ads}$ vs. 1/T na (slika 107). Dobivene su vrijednosti podvrgnute linearnoj regresiji te je primjenom metode najmanjih kvadrata, na temelju koeficijenta smjera jednadžbe regresijskog pravaca, definirana ΔH_{ads}^0 prikazana u tablici 29.



Slika 107. Grafički prikaz međusobne ovisnost lnK_{ads} vs. 1/T

Općenito je promjena ΔH_{ads}^0 u rasponu od - 20 do 40 kJ/mol karakteristična za mehanizam fizikalne adsorpcije (tablica 10), pa uzimajući u obzir izračunatu pozitivnu i malu vrijednost ΔH_{ads}^0 u iznosu od 25,563 kJ/mol (tablica 49), slaba interakcija između aluminijske površine 2024-T3 i cerijevih iona sugerira da je riječ o fizisorpciji. Na temelju utvrđenih vrijednosti ΔH_{ads}^0 i ΔG_{ads}^0, a primjenom jednadžbe (109), za sve su tri ispitne temperature definirane vrijednost ΔS_{ads}^0 i prikazane u tablici 29. S obzirom na to da termodinamička vrijednost ΔS_{ads}^0 predstavlja algebarski zbroj vrijednosti adsorpcije molekula inhibitora i desorpcije molekula vode, pozitivne vrijednosti ΔS_{ads}^0 mogu se objasniti činjenicom da adsorpciju molekula inhibitora prati istovremena desorpcija molekula vode s površine legure, pa se pozitivne vrijednosti entropije pripisuju povećanju entropije otapala, odnosno povećanju vjerojatnosti interakcije adsorbensa i adsorbata [223], [224].

Daljnji utjecaj temperature na termodinamičke parametre detaljiziran je definiranjem adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa q_t (mg/g) odnosno količine sorpcije u vremenu t, pri čemu je primijenjena jednadžba (139) [225], [226]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W} \tag{139}$$

u kojoj C_0 (mg/L) označava početnu koncentraciju inhibitora u vodenoj otopini, C_t (mg/L) koncentraciju inhibitora u vodenoj otopini u određenom trenutku t, V (50 mL) volumen vodene

otopine, W masu adsorbensa (0,86 g), m_{ads} masu adsorbata na ispitnom uzorku, m_t masu inhibitora u vodenoj otopini u određenom trenutku t, m_0 početnu masu inhibitora za određenu koncentraciju istoga u zadanom volumenu V (50 mL), a θ stupanj prekrivenosti površine. Parametri m_t i θ definirani su jednadžbama (140) i (141).

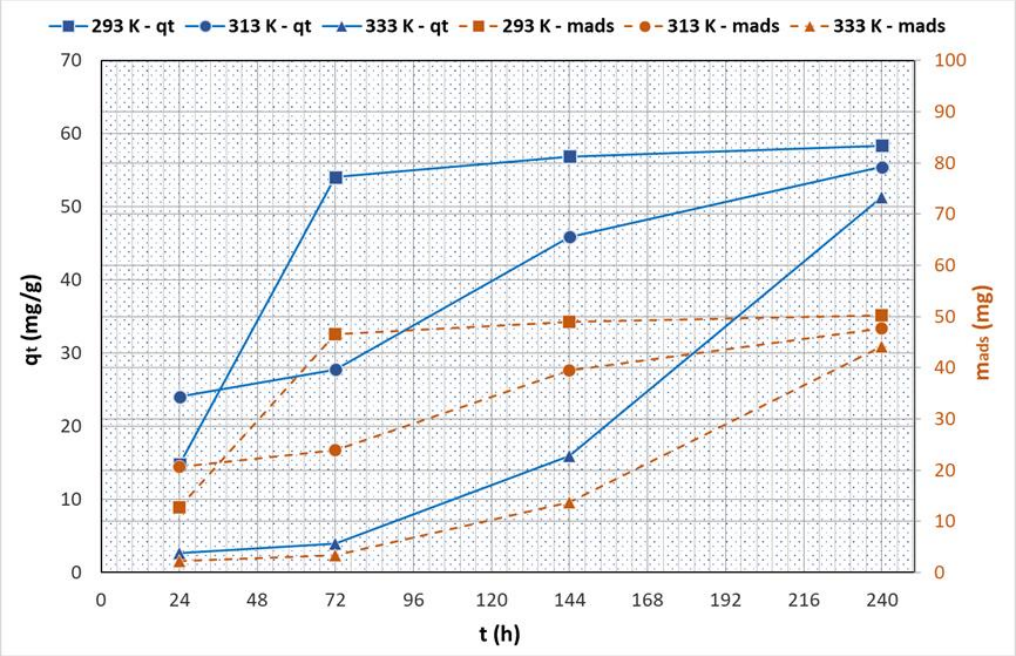
$$m_t = C_t \cdot V \tag{140}$$

$$\theta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \tag{141}$$

Rezultati predmetnih adsorpcijskih parametara ispitane aluminijske legure u aeriranoj 10 mM vodenoj otopini NaCl s 3 mM inhibitora pri različitim temperaturama i vremenskim intervalima uranjanja, prikazani su u tablicama od 30 do 32 i slikama 108 do 110.

Tablica 30. Adsorpcijski parametri ispitivane aluminijske legure u vodenoj otopini 10 mM NaCl s 3 mM inhibitora (C_0 = 1,118 mg/ml, m_0 = 55,887 mg)

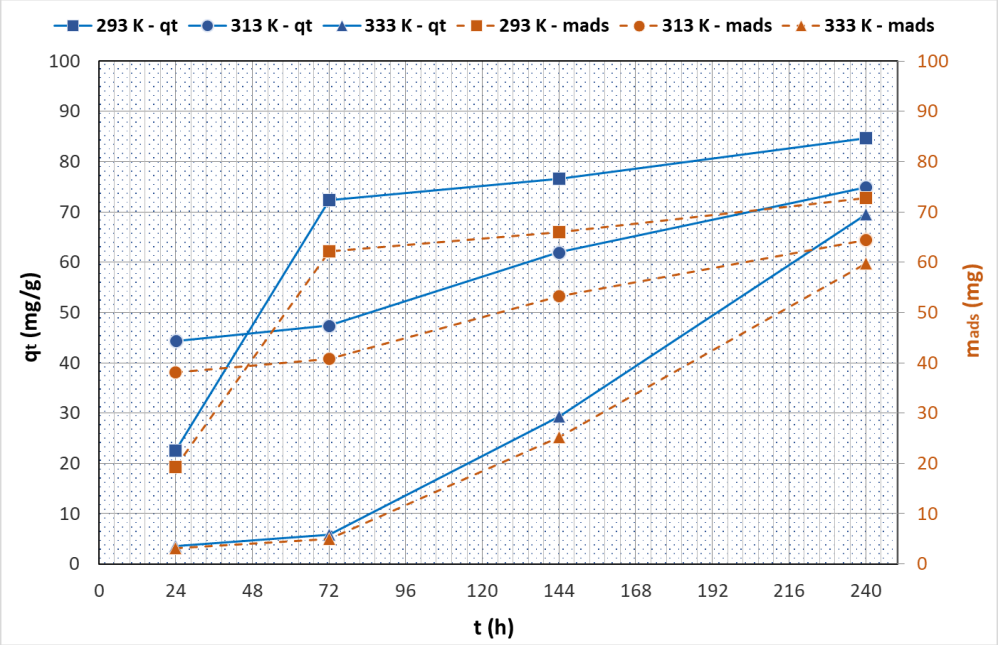
Temperatura (°C)	t (h)	C_t (mg/ml)	q_t (mg/g)	m_t (mg)	m_{ads} (mg)
20 ± 2 (293 K)	24	0,864	14,771	43,184	12,703
	72	0,188	54,061	9,395	46,492
	144	0,140	56,849	6,997	48,890
	240	0,114	58,350	5,706	50,181
40 ± 2 (313 K)	24	0,705	24,012	35,237	20,650
	72	0,640	27,755	32,018	23,869
	144	0,328	45,892	16,420	39,467
	240	0,164	55,426	8,221	47,666
60 ± 2 (333 K)	24	1,072	2,671	53,590	2,297
	72	1,050	3,958	52,483	3,404
	144	0,844	15,941	42,178	13,709
	240	0,235	51,306	11,764	44,123



Slika 108. Grafički prikaz variranja adsorpcijskog kapaciteta i mase adsorbata na ispitnom uzorku s vremenskim intervalom uronjenosti u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 3 mM inhibitora

Tablica 31. Adsorpcijski parametri ispitivane aluminijske legure u vodenoj otopini 10 mM NaCl s 4 mM inhibitora (C_0 = 1,490 mg/ml, m_0 = 74,516 mg)

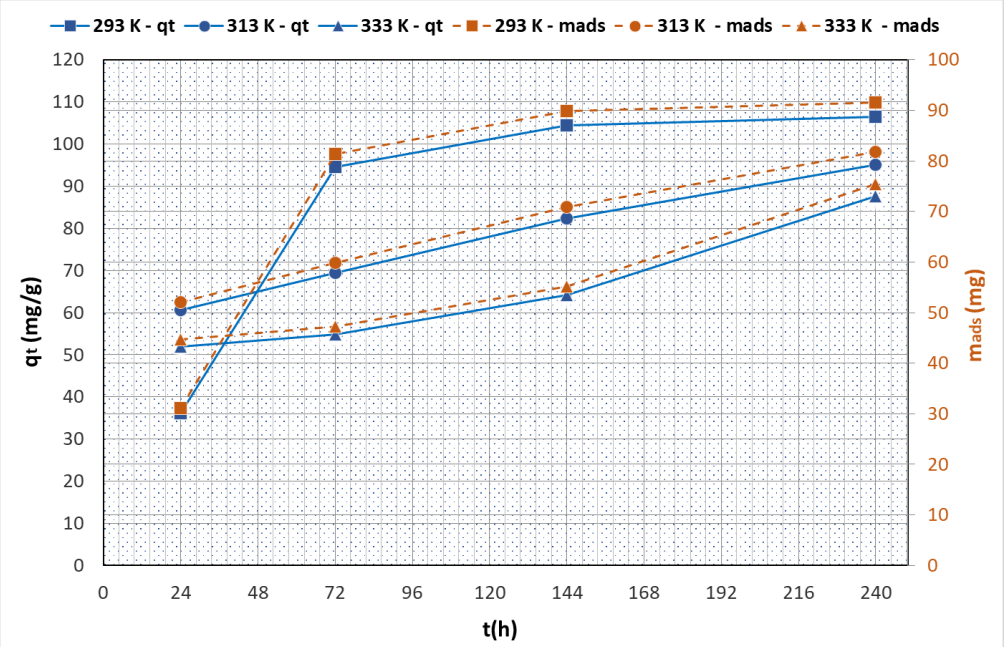
Temperatura (° C)	t (h)	C_t (mg/ml)	q_t (mg/g)	m_t (mg)	m_{ads} (mg)
20 ± 2 (293 K)	24	1,104	22,485	55,179	19,337
	72	0,247	72,281	12,355	62,161
	144	0,172	76,639	8,607	65,909
	240	0,034	84,645	1,721	72,795
40 ± 2 (313 K)	24	0,728	44,337	36,386	38,130
	72	0,675	47,387	33,763	40,753
	144	0,425	61,944	21,245	53,271
	240	0,202	74,889	10,112	64,404
60 ± 2 (333 K)	24	1,429	3,561	71,453	3,063
	72	1,390	5,831	69,501	5,015
	144	0,987	29,278	19,337	25,179
	240	0,295	69,499	14,747	59,769



Slika 109. Grafički prikaz variranja adsorpcijskog kapaciteta i mase adsorbata na ispitnom uzorku s vremenskim intervalom uronjenosti u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 4 mM inhibitora

Tablica 32. Adsorpcijski parametri ispitivane aluminijske legure u vodenoj otopini 10 mM NaCl s 5 mM inhibitora (C_0 = 1,863 mg/ml, m_0 = 93,145 mg)

Temperatura (° C)	t (h)	C_t (mg/ml)	q_t (mg/g)	m_t (mg)	m_{ads} (mg)
20 ± 2 (293 K)	24	1,242	36,099	62,100	31,045
	72	0,236	94,564	11,820	81,325
	144	0,066	104,496	3,279	89,866
	240	0,031	106,521	1,537	91,608
40 ± 2 (313 K)	24	0,821	60,588	41,040	52,105
	72	0,667	69,512	33,365	59,780
	144	0,446	82,358	22,318	70,827
	240	0,227	95,084	11,373	81,772
60 ± 2 (333 K)	24	0,969	51,999	48,426	44,719
	72	0,919	54,869	45,958	47,187
	144	0,760	64,151	37,975	55,170
	240	0,356	87,610	17,800	75,345



Slika 110. Grafički prikaz variranja adsorpcijskog kapaciteta i mase adsorbata na ispitnom uzorku s vremenskim intervalom uronjenosti u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 5 mM inhibitora

Na temeljem prethodno definiranih adsorpcijskih parametara, prikazanih u tablicama od 30 do 32 i grafički prikazanih na slikama od 108 do 110, eksplicitno su definirani termodinamički parametri koji daju informaciju o masi adsorbata na ispitnom uzorku, masi inhibitora u vodenoj otopini i količini adsorbiranog inhibitora u određenom vremenu *t*. Moguće je primjetiti da povećanje vremenskog intervala uranjanja (24 → 240 h) ispitnih uzoraka u vodenoj otopini NaCl s $CeCl_3 \times 7H_2O$, pri određenoj temperaturi uzrokuje povećanje numeričkih vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa (q_t) i mase adsorbata (m_{ads}) na metalnoj površini, što za određeni trenutak *t* direktno utječe na smanjenje koncentracije (C_t), odnosno mase inhibitora (m_t) u vodenoj otopini. Isto tako, sukladno dobivenim podacima moguće je uočiti da porast temperature ($20 \leq T \leq 60$ °C) djeluje obrnuto proporcionalno na masu istaloženog adsorbata, tj. potvrđuje da utjecaj temperature u potpunosti slijedi Le Chatelierovo načelo koje sugerira utjecaj povećanja temperature na desorpciju adsorbensa. Nadalje, u slučajevima kad se promatra utjecaj koncentracije inhibitora na vrijednosti pojedinih adsorpcijskih parametara, može se zaključiti da porast koncentracije (3 → 5 mM) razmjerno utječe na povećanje mase istaloženog adsorbata, odnosno količinu sorpcije inhibitora u određenom vremenskom trenutku *t*, pri čemu su maksimalne vrijednosti ostvarene pri koncentraciji c = 5 mM, t = 240 h i T = (60 ± 2) °C i iznose m_{ads} = 91,608 mg, odnosno q_t = 106,521 mg/g, čime se potvrđuju prethodno definirane spoznaje o maksimalnoj inhibicijskoj djelotvornosti i stupnju prekrivenosti utvrđene upravo pri tim ispitnim uvjetima.

9. Zaključna razmatranja

S obzirom na to da u sustavima koji trenutačno pružaju učinkovitu zaštitu od korozije postoje određena ekološka ograničenja, osim tehničkih zahtjeva i ekonomskih potreba, aspekti koji proizlaze iz zakonodavstva zdravlja i sigurnosti također utječu na procese i odabir tvari potencijalno primjenjivih kao inhibitora korozijskih procesa. U skladu s tim alternativne inhibicijske tvari i procesi koji ne narušavaju okoliš, a ujedno omogućuju provedbu suvremenih protekcijskih rješenja predstavljaju temelj za poboljšanje postojećeg procesa projektiranja, odnosno ako se uspoređuju s konvencionalnim sustavima zaštite od korozije, takva su rješenja tehnološki optimizirana. U tom je kontekstu provedenim istraživanjem u okviru ove disertacije potvrđeno da inhibitor na bazi cerijevih iona u interakciji s površinom aluminijske legure 2024-T3 ostvaruje iznimna zaštitna svojstva u kloridnom mediju te tako predstavlja jednu od najperspektivnijih opcija u zamjeni kromatnih prevlaka na aluminijskom supstratu.

Provedba eksperimentalnog dijela rada kao krucijalnog segmenta znanstveno-istraživačkih aktivnosti rezultat je sustavne teorijske analize dosadašnjih stečenih saznanja generiranih kao rezultat istraživanja eminentnih znanstvenih ličnosti na međunarodnoj sceni. U tom je smislu konciznom definicijom hipoteze istraživačke strategije ispitivanja provedena precizna sistematizacija istraživačkih postupaka s primarnim ciljem potpune eleminacije sustavnih pogrešaka, odnosno postizanja što boljih rezultata ispitivanja. Provedba eksperimentalnog rada definirana je kritičnim varijabilnim parametrima, kao što su koncentracija cerij (III) klorid heptahidrata, temperatura i vremenski period izlaganja uzoraka u 10 mM aeriranu vodenu otopinu NaCl bez i s inhibitorom. S obzirom na to da hipoteza istraživanja uvjetuje definiranje stupnja prekrivenosti kao i mehanizma adsorpcije cerijevih spojeva na katodnim dijelovima površine aluminijske legure, a tako i kategoriziranje učinkovitosti korozijske zaštite sukladno ispitnim varijablama, provedeni se eksperimentalni rad temeljio na pretpostavci da će cerijevi spojevi, adsorbirani na katodnim lokalitetima, barijernim djelovanjem spriječiti mikrogalvanske i selektivne korozijske procese te tako povećati sveobuhvatnu otpornost i učinkovitost sustava zaštite u kloridnom mediju.

Budući da ostvarivanje hipoteze istraživanja ovisi o prisustvu katodnih elemenata na površini aluminijske legure 2024-T3, ishodišnu točku provedbe eksperimentalnog dijela rada obilježila je provedba različitih postupaka analize, na temelju koje je bilo nužno utvrditi prisustvo katodnih elemenata (Cu) te identificirati njihove lokalitete unutar raznovrsnih intermetalnih čestica, kao i elemente cerija adsorbiranih upravo na tim mjestima. U konačnici bi projektanti odnosno tehnolozi površinske zaštite predmetne aluminijske legure trebali, pri korozijskim

opterećenjima ekvivalentnim ispitnim varijablama definiranim u ovom radu, sa sigurnošću moći odrediti dinamiku adsorpcije i stupanj inhibicije korozije cerijevim ionima.

Na temelju analize i sinteze cjelovitih dosadašnjih saznanja, smisleno su u funkciji masenog udjela klorida odabrane niže vrijednosti koncentracije predmetnog inhibitora, čime se u inicijalnoj fazi eksperimentalnog rada nastojalo, osim unaprijeđenja protekcijskih površinskih svojstava supstrata, obuhvatiti i poprilično važnu ekonomsku komponentu te tako optimizirati cijelokupni sustav površinske zaštite.

Analizom utjecaja kloridnih iona i prethodno definiranih okolišnih varijabla, kao ishodišnih čimbenika u narušavanju svojstava površine aluminijske legure simulirani su potencijalni eksploatacijski uvjeti, slijedom kojih je kroz niz eksperimentalnih analitičkih metoda omogućeno potpuno razumijevanje, kako mehanizma adsorpcije tako i učinkovitost predmetnih spojeva u kloridnom mediju.

Rezultati provedenog rada egzaktno i u određenim međusobnim korelacijama, osim numeričkih vrijednosti, omogućuju i niz vizualnih izvora informacija utemeljenih na dvodimenzionalnim i trodimenzionalnim modelima na osnovi kojih je precizno prikazana distribucija i geometrija lokalnih jamičastih fenomena te stanje površinskih i linijskih profila. Kao ključan i nužan segment u potpunom definiranju mehanizma adsorpcije, odnosno prirodi veze kao posljedice elektrokemijskih reakcija na granici faza između adsorbiranih molekula adsorbata i površine adsorbensa, nedvosmisleno je utvrđen niz termodinamičkih parametara, koji u kombinaciji s elektrokemijskim rezultatima omogućuje interpretaciju sustava zaštite na energetskoj razini. Kao glavni izvor informacija o adsorpcijskom procesu, primijenjena je Langmuirova adsorpcijska izoterma, tj. matematički izrazi koji opisuju međusobni odnos između količine adsorbata vezanog na površini adsorbensa i koncentracije adsorbata u vodenoj otopini u trenutku kad je postignuta ravnoteža. Implementacijom analitičkih metoda, na osnovi numeričkih vrijednosti stupnja prekrivenosti, utvrđena su iznimna zaštitna svojstva inhibitora na bazi cerijevih soli, potvrđena je učinkovita pasivna zaštita fizikalno adsorbiranih cerijevih spojeva na katodnim lokalitetima te je u određenim temperaturnim rasponima i komparacijom s dosadašnjim podatcima o ekološki neprihvatljivim i zdravstveno ugrožavajućim kromatnim spojevima postignuta izmimna učinkovitost površinske zaštite aluminijske legure 2024-T3 u kloridnom mediju. U tom smislu navedenim saznanjem moguće je egzaktno zaključiti da su početne disertacijske hipoteze uspješno dokazane.

Iz provedenih znanstveno eksperimentalnih istraživanja proizišao je čitav niz zaključaka, od kojih najveći značaj imaju sljedeći:

- ❖ Vizualnim je opažanjem morfološke strukture površine ispitnih uzoraka, izrađenih od aluminijske legure 2024-T3, svjetlosnim mikroskopom utvrđena heterogenost oblika i građe višefaznih konfiguracija intermetalnih spojeva, što s aspekta korozijske postojanosti metala jednoznačno ukazuje na smanjenu otpornost površinskih slojeva, uzrokovanu neujednačenim stanjem površine.
- ❖ Egzaktnim detektiranjem prisustva i kemijskog sastava međusobno grupiranih čestica druge faze (*S*-faze, θ-faze i α-faze), na ispitnoj površini su potvrđeni lokaliteti na kojima dolazi do inicijalnih i prevladavajućih korozijskih aktivnosti, nastalih uslijed razlike elektrodnih potencijala između legirnih elemenata i/ili aluminijske matrice u kloridnom mediju, odnosno utvrđen je ključan uzrok korozijske nepostojanosti aluminijske legure 2024-T3 u zadanom mediju.
- ❖ Analizom i sintezom rezultata distribucije pojedinačnih kemijskih elemenata unutar čestica druge faze, na površini ispitnih uzoraka potvrđena je dominantna raspodjela α-faze, što u konačnici znači da glavnina katodnih mjesta (ponajprije Cu) potječe iz galvanskih mikročlanaka unutar spomenute faze te da taloženje cerijevih spojeva (katodni inhibitor) upravo na tim mjestima dominantno utječe na inhibiciju cjelokupnog korozijskog procesa.
- ❖ Evaluacijom rezultata provedenih elektrokemijskih ispitivanja definiran je utjecaj različitih varijabla ispitivanja poput koncentracije cerijevih iona, temperature i duljine vremenskog perioda uranjanja na numeričke vrijednosti korozijskih potencijala. U je tom smislu smjer kretanja izmjerenih korozijskog potencijala pružio informaciju o stabilnosti, odnosno nestabilnosti metalne površine u zadanim uvjetima ispitivanja, pa se može zaključiti da:

- kod referentnih uzoraka povišenje temperature ispitivanja (20 → 60 °C) uzrokuje pomicanje korozijskih potencijala prema negativnijim vrijednostima, što sugerira da pozitivni temperaturni porast izaziva smanjenje korozijske postojanosti aluminijske legure 2024-T3 u kloridnom mediju,
- kod ispitnih uzoraka prethodno tretiranih u kloridnoj otopini, povećanje temperature ispitivanja (20 → 60 °C) također uzrokuje pomicanje korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima, karakterističnim za fenomene aktivacije korozijskih procesa uzrokovanih vanjskim fizikalnim čimbenikom,

- kod ispitnih uzoraka tretiranih u kloridnoj otopini, povećanje vremenskog perioda uranjanja (24 → 240 h) uzrokuje pomicanje korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima, što potvrđuje da povećanje vremenskog intervala izloženosti kloridnim ionima uzrokuje destrukciju zaštitnog pasivnog filma,
- kod ispitnih uzoraka tretiranih u kloridnoj otopini s inhibitorom ($CeCl_3 \times 7H_2O$) određene koncentracije, povećanje vremenskog perioda uranjanja (24 → 240 h), u usporedbi s uzorcima tretiranim u kloridnom mediju, uzrokuje pomicanje korozijskog potencijala prema pozitivnim tj. plemenitijim vrijednostima, što potvrđuje da prisustvo cerijevih iona povoljno djeluje na stabilnost aluminijske legure, odnosno povećava korozijsku otpornost u ispitnoj otopini,
- kod ispitnih uzoraka tretiranih u kloridnoj otopini s inhibitorom ($CeCl_3 \times 7H_2O$) određene koncentracije, povećanje temperature ispitivanja (20 → 60 °C) uzrokuje pomicanje korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima te tako potvrđuje da porast temperature nepovoljno utječe na proces adsorpcije cerijevih spojeva, koji zbog termalnog opterećenja postaju više izloženi desorpciji, čime je ispitna aluminijska površina više izložena korozijskom procesu,
- kod ispitnih uzoraka prethodno tretiranih u kloridnoj otopini s inhibitorom ($CeCl_3 \times 7H_2O$) različite koncentracije (3 → 5 mM) utvrđeno je da povećanje iste pri određenoj temperaturi uzrokuje pomicanje korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima katodno pozicioniranim u odnosu na pripadne referentne uzorke, što ukazuje na činjenicu da veći molarni udio cerijevih iona u ispitnoj vodenoj otopini povoljno utječe na prekrivanje katodnih lokaliteta unutar aluminijske matrice te tako smanjuje broj aktivnih mjesta intermetalnih čestica koje participiraju u mikrogalvanskoj koroziji.

❖ Analizom rezultata potenciodinamičkih ispitivanja potvrđen je katodni način djelovanja cerijevih iona te je utvrđeno da je povećanje korozijske otpornosti (manja brzina korozije) kao refleksije redukcije gustoće korozijske struje, u pravilu za određenu temperaturu proporcionalno povećanju koncentracije cerijevih iona i vremenskog intervala izlaganja metalne površine inhibitoru, a obrnuto proporcionalno povećanju temperature ispitivanja.

❖ Utjecaj povećanja vremenskog perioda uranjanja (24 → 240 h) na smanjenje vrijednosti katodne struje potvrđuje da je interakcija između cerijevih kationa i katodnih lokaliteta relativno spor proces te da se maksimalna inhibicija katodne reakcije ostvaruje tek nakon određenog vremenskog intervala. Prema provedenim ispitivanjima, potpuno

inhibicijsko djelovanje ($\eta \geq 80$ %) adsorbiranih cerijevih spojeva ostvaruje se pri temperaturi od $T = (20 \pm 2)$ °C i vremenskim intervalima uranjanja ($72 \leq t \leq 240$ h) te ima pozitivniju vrijednost što je veća koncentracija inhibitora (3 → 5 mM) u ispitnom elektrolitu. Sukladno tome, maksimalna vrijednost stupnja inhibicije potvrđena je kod uzoraka tretiranih u kloridnoj otopini sa cerijevim ionaima (c = 5 mM, unutar vremenskog perioda od t = 240 h i temepraturi T = 20 °C) te iznosi η = 98,35 %.

- Porast je temperaturnog opterećenja (20 → 60 °C) generirao desorpciju pojedinih cerijevih molekula, a time i povećanje izložene površine metalnog supstrata korozivnom okruženju, što je u konačnici rezultiralo proporcionalnom degradacijom otpornosti i postojanosti adsorbiranog sloja cerijevih spojeva, najviše izraženih pri $T = (60 \pm 2)$ °C.
- Evaluacijom rezultata anodne cikličke potenciodinamičke polarizacije, definirana je korozijska otpornost površinskih slojeva prema jamičastoj koroziji te je utvrđeno da kod referentnih uzoraka povećanje temperature ispitivanja (20 → 60 °C) rezultira negativnijom vrijednosti E_{pit}, pri čemu su karakteristični potencijali tim manje plemeniti ako su ispitni uzorci, u rastućem vremenskom intervalu (24 → 240 h), prethodno bili izloženi destruktivnom djelovanju Cl^- iona. Takva negativna tendencija vrijednosti E_{pit} s porastom temperature potvrđuje izrazitu sklonost aluminijske legure prema nastanku lokalnih jamičastih fenomena.
- Kod uzoraka koji su izloženi djelovanju inhibitora, povećanje vremenskog perioda uranjanja (24 → 240 h) i koncentracije cerijevih iona (3 → 5 mM) uzrokuje pomicanje E_{pit} u pozitivnom smjeru, što rezultira povećanjem numeričkih vrijednosti ΔE i P_{pit}, čiji je maksimum ostvaren pri koncentraciji inhibitora c = 5 mM i vremenskom periodu uranjanja t = 240 h. U suprotnom je smanjivanje koncentarcije i vremenskog perioda uranjanja pri povišenim temperaturama rezultiralo minimalnim vrijednostima ΔE i P_{pit}, što potvrđuje da je površina aluminijske legure u ispitnom elektrolitu iznimno sklona jamičastoj koroziji.
- Grafički prikaz pozitivne histerezne petlje karakterističan je za glavninu uzoraka uronjenih u kloridnu otopinu s inhibitorom, pri čemu je pomak E_{zpit} prema pozitivnijim vrijednostima izražajniji što je koncentracija cerijevih iona veća (3 → 5 mM), a vremenski intervali uranjanja dulji (24 → 240 h).
- Negativna histerezna petlja cikličke polarizacije, specifična za uzorke na kojima je došlo do samoobnavljanja oštećenog pasivnog filma i nemogućnosti inicijacije novih jamica, jedino je potvrđena kod uzoraka koji su unutar vremenskog intervala uranjanja

t = 240 h bili uronjeni u vodenu otopinu NaCl s c = 5 mM inhibitora, što potvrđuje da visoke koncentracije cerijevih iona povoljno utječu na zaštitna svojstva površine.

- Na temelju vizualnog pregleda površine, zaključuje se da je većina lokaliteta na kojima dolazi do inicijacije jamica nasumično orijentirana, odnosno proizvoljno lokalizirana te da je mehanizam njihova širenja i propagacije nepredvidljiv, što posljedično dovodi do raznolike distribucije, gustoće i geometrije jamica.
- Rezultati kvantitativne analize pojavnosti lokalnih jamičastih fenomena, potvrđuju da porast temperature i vremenskog perioda uranjanja u kloridnom mediju uzrokuje povećanje promjera jamica, što rezultira progresivnim oštećenjem površinskih slojeva koji se manifestiraju kroz znatnu promjenu hrapavosti površine.
- Evaluacijom je rezultata kvantitativne i dimenzijske analize jamica, na uzorcima uronjenim u 10 mM vodenu otopinu NaCl, pri temperaturi T = (20 ± 2) °C i vremenskim intervalima (24 → 240 h), utvrđeno da površina nezaštićenog metalnog supstrata ima izrazito lošu korozijsku postojanost, koja se za vremenske intervale $t \leq 144$ h manifestira u proporcionalnom povećanju broja jamica i njihove ukupne površine. Ujedno je pri istim ispitnim uvjetima u trajanju od t = 240 h, zbog međusobnog površinskog udruživanja već formiranih jamica, utvrđeno smanjenje njihova broja te povećanje novonastale sumarne površine. Isto tako povećanje vremenskog perioda izlaganja štetnom utjecaju klorida uzrokuje povećanje, kako minimalne površine tako i maksimalne površine jamice.
- Kod je uzoraka uronjenih u 10 mM vodenu otopinu NaCl s cerijevim ionima (c = 5 mM), unutar vremenskih intervala (24 → 240 h) i pri temperaturi T = (20 ± 2) °C, utvrđena znatna redukcija broja jamica i njihove ukupne površine te višestruko smanjenje maksimalne vrijednosti površine jamice.
- Na temelju usporedbe rezultata uzoraka uronjenih u kloridnu otopinu s inhibitorom (c = 5mM) u vremenskom periodu od t = 240 h i temeperaturi T = (20 ± 2) °C s onima bez zaštitnog djelovanja inhibitora, zaključuje se da prisustvo cerijevih iona, za razliku od ispitnih uvjeta bez inhibitora, reducira broj jamica više od 6 puta, a njihovu ukupnu površinu za više od 52 puta.
- Modeliranjem trodimenzionalnih oblika uzoraka uronjenih u vodenu otopinu NaCl, utvrđeno je da povećanje vremenskog perioda uranjanja (24 → 240 h) pri temeperaturi T = (20 ± 2) °C nepovoljno utječe na visinu poprečnog presjeka, kako na površini tako i unutar supstrata prethodno formiranih stabilnih jamica. Također je utvrđeno da dubina propagacije rupičastih oštećenja raste s porastom vremenskog intervala (24 → 240 h).

U tom smislu, za $24 \leq t \leq 72$ h utvrđeno je da dubina svih analiziranih jamica varira između 40 µm i 190 µm, za $72 \leq t \leq 144$ h između 70 µm i 210 µm, a za $144 \leq t \leq 240$ h između 160 µm i 240 µm, dok su vrijednosti dubine propagacije za $t \geq 240$ h više od 240 µm.

- Vizualnim opažanjem distribucije i dubine propagacije jamica kod uzoraka uronjenih u kloridnu otopinu s cerijevim ionima (c = 5mM), pri temperaturi T = (20 ± 2) °C, utvrđena je znatna redukcija, kako u raspodjeli tako i dubini prodiranja jamica. U tom je kontekstu za vremenski interval uranjanja $24 \leq t \leq 72$ h utvrđeno da dubina propagacije jamica varira između 10 µm i 190 µm, dok su za vremenski period $72 \leq t \leq 240$ h vrijednosti dubina između 20 µm i 200 µm, pri čemu najveću vrijednost iste, od oko 200 µm ima 4 % jamica i to pri t = 144 h, dok je prosječna vrijednost ostalih 90 µm. Za vremenski period uranjanja t = 240 h, utvrđeno je da samo 1 % jamica ima vrijednost dubine propagacije oko 200 µm, dok je prosječna vrijednost preostalih oko 40 µm.
- Na osnovi rezultata elektrokemijskih ispitivanja provedenih impedancijskom spektroskopijom, egzaktno su definirane elektrokemijske reakcije između aluminijskog supstrata i okolnog elektrolita te je na granici faza ostvarena sustavna evaluacija svojstava barijernih slojeva. Nyquist-ovi grafički prikazi potvrđuju da kod referentnih uzoraka i onih uronjenih u 10 mM aeriranu vodenu otopinu NaCl, porast temperature (20 → 60 °C) i vremenskog intervala uranjanja uzrokuje smanjenje impedancijskih vrijednosti, što izravno potvrđuje difuziju kloridnog elektrolita kroz oštećeni pasivni film te nastanak lokalnih korozijskih oštećenja u obliku jamica. Nakon sumarne analize, utvrđeno je da najmanji otpor prijenosu naboja ima uzorak koji je bio uronjen u kloridnu otopinu unutar vremenskog perioda od t = 240 h i pri temperaturi T = (60 ± 2) ° C, a njegova numerička vrijednost iznosi R_{ct} = 3,229* 10^2 Ω cm^2. Kod uzoraka koji su bili izloženi zaštitnom djelovanju inhibitora, utvrđeno je da cerijevi ioni posjeduju izrazitu djelotvornost i protekcijska svojstva koja se očituju kroz niz poželjnih barijernih karakteristika površinskih slojeva metala. U tom se smislu navedena pojava s povećanjem vremena uranjanja (24 → 240 h) i koncentracije inhibitora (3 → 5 mM) te sniženjem temperature (60 → 20 °C) manifestira u kontinuiranom prirastu vrijednosti otpora, čime je utvrđeno da cerijevi ioni usporavaju reakcijsku brzinu prijenosa naboja, odnosno reduciraju brzinu korozijskih procesa. Nakon skupne analize utvrđeno je da najveći otpor prijenosu naboja ima uzorak koji je u vremenskom periodu od t = 240 h

bio uronjen u kloridnu otopinu s cerijevim ionima (c = 5 mM), pri temperaturi T = (20 ± 2) ° C, a njegova numerička vrijednost iznosi R_{ct} = 3,663* 10^5 Ω cm^2.

- Analiza stanja površinskih slojeva svjetlosnim mikroskopom, potvrđuje da djelovanje inhibicijskog mehanizma cerijevih iona usporava destrukciju površinskih slojeva, na način da isti na katodnim mjestima, uslijed interakcije Ce^{3+} iona s hidroksidnim ionima, generiraju netopljive cerijeve hidrokside koji u sinergiji s prirodnim pasivnim filmom blokiraju agresivno djelovanje okoline. Također je utvrđeno da se inicijalno razaranje spomenutog pasivnog filma, karakteristično za vrlo kratke periode uranjanja ($24 \leq t \leq 72$ h), manifestira kroz generiranje određenog broja površinskih oštećenja metala (jamica), koja postaju tim izražajnija, što je veći broj čestica druge faze i vremenska izloženost ispitnoj otopini. Na temelju mikrosnimaka ostvarenih svjetlosnim mikroskopom, potvrđeno je da je povećanje promjera jamica i smanjenje njihove gustoće s porastom vremena izlaganja ($t \geq 240$ h) posljedica međusobnih preklapanja i udubina nastalih uslijed odvajanja ostataka katodnih čestica od aluminijske matrice, dok je s druge strane vrijednost dubine propagacije uzrokovana potpovršinskim autokatalitičkim procesom. Na temelju dobivenih rezultata i mikrosnimaka ostvarenih elektronskom mikroskopijom, potvrđeno je da pri T = (20 ± 2) °C cerijev oksid/hidroksid jednom formiran na površini legure, uslijed jednolike raspodjele, dobre postojanosti i velikog stupnja prekrivenosti, znatno pridonosi očuvanju integriteta aluminijske površine i pri temperaturama koje su $T \leq$ (40 ± 2) °C.
- FE-SEM i EDS spektar ispitne aluminjske površine potvrđuje uspješnost postupka inhibicije korozijskih procesa, na način da eksplicitno pokazuje da relativno pogodna temperatura T = (20 ± 2) °C i koncentracija cerijevih iona (c = 5 mM) pospješuje formiranje široko rasprostranjenog zaštitnog sloja cerijeva oksida/hidroksida, koji gotovo u potpunosti blokira nastanak površinskih i potpovršinskih korozijskih oštećenja u kloridnom mediju.
- Provedenom dimenzijskom analizom i evaluacijom numeričkih vrijednosti ostvarenih s pomoću FE-SEM i EDS mjerenja, potvrđeno je prisustvo korozijski aktivnih uključaka, odnosno konstitutivnih čestica. Isto je tako utvrđeno da prisustvo katodnog inhibitora, u obliku cerijevih iona adsorbiranih na Cu česticama, sprječava početne anodne procese otapanja okolne aluminijske matrice, nastale kao posljedica lokalnih mikrogalvanskih i globalnih selektivnih korozijskih procesa na periferiji predmetnih uključaka, te tako blokira nastanak "rovne" korozije odgovorne za nastanak jamica.

- EDS snimke ukazuju na to da se taloženje bakrenih čestica preferencijalno događa iznad intermetalnih čestica, što u predmetnom slučaju dokazuje da je na tim lokalitetima njihovo prisustvo primarni razlog gusto raspoređenih spojeva cerijeva oksida/hidroksida, a ne katodna priroda istih. Stoga očigledna nejednolika distribucija Cu čestica na površini matrice aluminijske legure 2024-T3 (manja gustoća) i njihova ravnomjerna gusta raspodjela iznad intermetalnih čestica, implicira da utjecaj različitog vremenskog perioda uranjanja ispitnih uzoraka u 10 mM otopinu NaCl s $CeCl_3 \times 7H_2O$ u koncentraciji c = 5 mM ima različit utjecaj na zaštitna svojstva adsorbiranog zaštitnog sloja cerijevih spojeva te da njegovo taloženje (katodni inhibitor), između ostalog, ovisi o zastupljenosti i raspoređenosti Cu čestica.
- Osnovni uvjet adsorpcije inhibitora temelji se na činjenici da tijekom uranjanja u ispitnu otopinu, prisutnost bakra i/ili bakrenih čestica na površini aluminija predstavlja nužan uvjet kako bi došlo do taloženja cerijevih spojeva te formiranja zaštitnog filma.
- Analizom topografije površine mikroskopijom atomskih sila (AFM), na temelju usporedbe i interpretacije numeričkih vrijednosti rezultata hrapavosti, potvrđeno je inhibicijsko djelovanje cerijevih iona. Sukladno tome, može se zaključiti da kod aluminijskih uzoraka uronjenih u vodenu otopinu 10 mM NaCl pri temperaturi od T = (20 ± 2) °C, porastom vremenskog perioda uranjanja (24 → 240 h) dolazi do povećanja vrijednosti aritmetičke sredine apsolutnih odstupanja neravnina profila od srednje linije (S_a), najveće visine vrha izmjerenog profila (S_p), najveće dubine dola izmjerenog profila (S_v) te najveće izmjerene visine profila između neravnina (S_z) na referentnoj dužini kao i srednjeg kvadratnog odstupanje unutar profila (S_q). U slučaju prisustva adsorbiranog cerijeva filma kao djelotvorne zaštite od korozijskih procesa, utvrđeno je da je hrapavost površine puno manja. Vrijednosti parametara površinske hrapavosti predmetne aluminijske legure, uronjene u kloridnu otopinu s inhibitorom na bazi cerijevih soli (c = 5 mM) i temperaturi od T = (20 ± 2) °C, impliciraju da porast trajanja vremena uranjanja (24 → 240 h) uzrokuje malo povećanje vrijednosti površinskih parametara, što sugerira direktnu povezanosti s novonastalim cerijevim protekcijskim filmom, odnosno količinom adsorbiranih cerijevih spojeva čije su vrijednosti aritmetičke sredine apsolutnih odstupanja neravnina profila od srednje linije kao i najveće izmjerene visine profila ponegdje reducirane za više od 15 puta.
- Vizualnom analizom linijskih profila valovitosti kao indikatora nepravilnosti koje se pojavljuju na većim razmacima, utvrđene su numeričke vrijednosti površinskih parametara, prema kojim za uzorke uronjene u kloridni medij, s povećanjem

vremenskog intervala izlaganja (24 → 240 h) dolazi do povećanja faktora zaobljenosti, čija se maksimalna vrijednost ostvaruje u trenutku t = 240 h.

- Kod uzoraka uronjenih u kloridnu otopinu koja sadržava $CeCl_3 \times 7H_2O$ u koncentraciji c = 5 mM, utvrđeno je da porast vremenskog intervala uranjanja obrnuto proporcionalno djeluje na vrijednosti faktora zaobljenosti, čime je sustavno potvrđeno zaštitno djelovanje cerijevih spojeva, a koje se manifestira kroz relativno gladak i sporo varirajući izgled površine ($S_{ku} \leq 3$ za $144 \leq t \leq 240$).
- U pogledu definiranja termodinamičkih parametara procesa inhibicije kao i mehanizma adsorpcije inhibitora, utvrđeno je da su numeričke vrijednosti energije aktivacije u prisutnosti cerijevih iona veće od one vrijednosti koja je karakteristična za neinhibiranu vodenu otopinu klorida (E_a = 13,561 kJ/mol), što sugerira da se energijska barijera korozijske reakcije povećava s koncentracijom inhibitora. Shodno tome najviša vrijednost energije aktivacije izračunata je kod uzoraka koji su bili izloženi utjecaju cerijevih iona u koncentraciji c = 5 mM i iznosi E_a = 63,819 kJ/mol. Takav je zaključak u korelaciji s činjenicom da su inhibitori, za razliku od katalizatora, tvari koje povećavaju energiju aktivacije kao vrijednost energijske barijere i time smanjuju brzinu kemijske reakcije. Smanjenje učinkovitosti inhibicije s porastom temperature i povećanje vrijednosti E_a s povećanjem prisutnosti inhibitora ukazuju na mehanizam fizikalne adsorpcije.
- Na temelju jednadžbi trend-linija, odnosno dinamičke srednje vrijednosti kojom se izražava prosječno stanje pojave u promatranom razdoblju, definirane su vrijednosti promjene entalpije (ΔH_a^0) i entropije (ΔS_a^0) aktivacije. Izračunate vrijednosti ΔH_a^0 u oba korozijska sustava (inhibirana i neinhibirana kloridna otopina) imaju pozitivan predznak. U slučajevima prisutnosti cerijevih iona, utvrđeno je da povećanje koncentracije inhibitora izravno uzrokuje povećanje pozitivne vrijednosti ΔH_a^0, što direktno ukazuje na povećanje učinkovitosti zaštite i teže otapanje površine aluminijske legure u ispitnom mediju. Isto tako, pozitivne vrijednosti promjene entalpije aktivacije u ispitnoj otopini sugeriraju otežano otapanje aluminijske legure 2024-T3 i endotermnu prirodu procesa adsorpcije inhibitora na površinu aluminijskog supstrata. Povećanje vrijednosti ΔH_a^0 uz povećanje koncentracije cerijevih iona, u određenoj reakciji potvrđuje prisutnost energetske barijere, pa proces adsorpcije inhibitora dovodi do porasta entalpije korozije. Za razliku od ΔH_a^0, smanjenje negativnih vrijednosti ΔS_a^0 s povećanjem koncentracije inhibitora upućuje na smanjenje brzine korozije, odnosno na redukciju nereda sustava tijekom prelaza reaktanata u više oksidacijsko stanje.

- Iz vrijednosti je termodinamičkih konstanti ravnoteže adsorpcijskog procesa utvrđeno da numeričke vrijednosti predmetnih konstanti rastu s povećanjem temperature. Budući da navedena konstanta označava adsorpcijsku moć inhibitora, takvo ponašanje inhibitora pri povećanju temperaturnog opterećenja potvrđuje slabu adsorpciju cerijevih spojeva na površinu aluminijske legure 2024-T3.
- Numeričke vrijednosti promjene Gibbs-ove (standardne) slobodne energije ΔG_{ads}^{0} karakterizira negativan predznak, čime je utvrđeno da je adsorpcija molekula inhibitora na metalnu površinu spontan proces. S obzirom na to da se vrijednosti ΔG_{ads}^{0} pri različitim ispitnim temperaturama, nalaze u intervalu od - 20 kJ/mol do - 40 kJ/mol, predmetnu povezanost adsorbiranih spojeva i podloge karakterizira elektrostatička interakcija između nabijenih molekula i površine nabijenog metala, odnosno fizikalna adsorpcija.

  Ujedno povećanje apsolutne vrijednosti ΔG_{ads}^{0} s porastom temperature, dodatno potvrđuje da inhibitor na višim temperaturama pokazuje nižu tendenciju adsorpcije na metalnu površinu i povećani stupanj poremećaja na granici faza metal/elektrolit, što je u korelaciji sa činjenicom da porast temperature pri istoj koncentraciji inhibitora uzrokuje smanjenje stupnja prekrivenosti površine supstrata.
- Na temelju numeričkih vrijednosti promjene standardne entalpije ΔH_{ads}^{0}, čije se vrijednosti nalaze u intervalu od - 20 kJ/mol do 40 kJ/mol, utvrđeno je da je riječ o slaboj interakciji između aluminijske površine i cerijevih iona, što potvrđuje fizikalnu adsorpciju kao mehanizam adsorpcije inhibitora.
- Pozitivne vrijednosti promjene standardne entropije ΔS_{ads}^{0} potvrđuju da adsorpciju molekula inhibitora prati istovremena desorpcija molekula vode s površine legure, pa se pozitivne vrijednosti entropije pripisuju povećanju entropije otapala odnosno povećanju vjerojatnosti interakcije adsorbensa i adsorbata.
- Slijedom analize adsorpcijskih parametara u funkciji ispitnih varijabla utvrđeno je da povećanje vremenskog intervala uranjanja (24 → 240 h) ispitnih uzoraka u kloridnu otopinu koja sadržava cerijeve ione pri određenoj temperaturi uzrokuje povećanje vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa (q_t) i mase adsorbata (m_{ads}) na metalnoj površini, što za određeni trenutak t direktno utječe na smanjenje koncentracije (C_t), odnosno mase inhibitora (m_t) u vodenoj otopini. Nadalje, utvrđeno je da porast temperature ($20 \leq T \leq 60$ °C) obrnuto proporcionalno djeluje na masu istaloženog adsorbata na metalnoj površini, što implicira da temperaturni prirast potpomaže desorpciju adsorbensa. U slučaju kad se promatra utjecaj koncentracije inhibitora na

vrijednosti pojedinih adsorpcijskih parametara, utvrđeno je da porast iste (3 → 5 mM) razmjerno utječe na povećanje mase istaloženog adsorbata, odnosno količinu sorpcije inhibitora u određenom vremenskom trenutku *t*, pri čemu su maksimalne vrijednosti ostvarene pri c = 5 mM, t = 240 h, T = (60 ± 2) °C i iznose m_{ads} = 91,608 mg, odnosno q_t = 106,521 mg/g. Na temelju dobivenih adsorpcijskih parametara, u potpunosti su potvrđeni prethodno dobiveni rezultati koji sugeriraju da su maksimalna inhibicijska djelotvornost i stupanj prekrivenosti utvrđeni upravo pri tim ispitnim uvjetima.

9.1. Obrazloženje znanstvenih doprinosa istraživanja

Dobro koordinirana agenda strateških istraživanja, inovacija i ulaganja iz aspekta ekološki prihvatljivih inhibitora korozije, od iznimne je tehničke, ekonomske, ekološke i estetske važnosti. Da bi se ostvarila klimatska neutralnost i strateška dugoročna vizija za prosperitetno, moderno i konkuretno gospodarstvo, potrebna je nužna provedba tehnološke optimizacije postojećih tehnologija kao i usmjeravanje fokusa na transformacijska i inovativna rješenja koja bi u konačnici rezultirala poboljšanjem funkcionalnih karakteristika, smanjenjem ukupnih troškova te suvremenim samoodrživim ekološkim dizajnom s nultom stopom štetnog okolišnog djelovanja. Kako bi se ispunili višestruki zahtjevi za zamjenom trenutačnih sustava površinske zaštite, utemeljenim na protekcijskom djelovanju toksičnih i štetnih kromata, suvremena rješenja osim zadovoljavajućih zaštitnih karakteristika, moraju biti orijentirana prema nižim troškovnim te boljim sigurnosnim i održivim ciljevima. U tom je kontekstu ostvarenje potencijalno konstantne implementacije inhibitora na bazi cerijevih iona od velikog interesa, kako akademske tako i industrijske zajednice te nužan znanstveni izazov u kojem bi krajnje rješenje označivalo potpunu eliminaciju kromatnih prevlaka i široku primjenu tzv. zelenih inhibitora korozije kao što je cerij (III) klorid heptahidrat.

Provedeno znanstveno istraživanje u domeni ovog doktorskog rada, rezultiralo je nizom korisnih saznanja u području inhibicije korozijskih procesa alternativnim i ekološki prihvatljivim inhibitorima na bazi cerijevih iona. S obzirom da su sve razine ispitivanja usmjerene prema potvrđivanju predmetnog inhibitora kao primjerene zamjene postojećih sustava zaštite površinskih slojeva aluminijske legure, od iznimnog je značaja činjenica da djelotvorno inhibicijsko djelovanje ispitanog inhibitora predstavlja obećavajuće unaprjeđenje zaštitnih svojstava kao i zanemarivo štetno djelovanje na okoliš, čime je u bližoj budućnosti moguće očekivati njihovu širu komercijalizaciju.

Na temelju provedenih ispitivanja, a u cilju potvrđivanja hipoteze istraživanja, dokazano je da cerijevi ioni kao katodni inhibitor imaju izvrsnu inhibicijsku djelotvornost, koja unatoč velikom broju ispitnih varijabla za određene ispitne parametre ostvaruje teoretski maksimum. U tom pogledu, kako bi se u budućnosti prilikom projektiranja tehnologije zaštite alternativnim inhibitorima ostvario maksimalan potencijal, vrlo je važno poznavati eksploatacijske uvjete predmetne aluminijske legure. Slijedom toga, različita korozijska opterećenja uzrokovana primjenjenim varijablama, kao što su koncentracija inhibitora, vrijeme uranjanja i temperatura, ovisno o njihovim vrijednostima dokazano pospješuju ili degradiraju barijerna svojstva. Analizom rezultata dobivenih u okviru ove disertacije, dokazano je da su izolacijska (pasivna) svojstva inhibiranog filma postojanija, a stupanj inhibicije i zaštitne sposobnosti tim bolji što je temperatura niža, a koncentracija i vremenski period izloženosti inhibitoru veći. Također je utvrđeno da spomenuta varijacija ispitnih varijabli na metalnoj površini uzrokuje značajnu redukciju, kako brzine korozije tako i učestalosti, dubine propagacije te ukupne i maksimalne površine jamica, što rezultira značajnim poboljšanjima topografskih i morfoloških karakteristika zaštitnog filma. Takva saznanja sugeriraju da je u daljnjim istraživanjima potrebno provesti optimizaciju ispitnih varijabla, koja bi u konačnici za specifične ispitne ili potencijalne eksploatacijske uvjete omogućila postizanje što boljih svojstava barijernog sloja. Nadalje, implementacijom Langmuirovog matematičkog modela kao polazne osnove za sustavan način izračunavanja i modeliranja adsorpcijskih procesa, ostvarena je kvantitativna procjena i interpretacija širokog spektra eksperimentalnih podataka te je predstavljeno fizikalno i matematičko objašnjenje mehanizma adsorpcije cerijevih spojeva na metalnu površinu aluminijske legure 2024-T3. Na temelju numeričke i grafičke analize provedene u sklopu disertacije, zaključuje se da su sile između adsorpcijske tvari i metalne površine slabijeg inteziteta te da nema prijenosa ili izmjene elektrona, što je karakteristika fizikalne adsorpcije. Također je primjenom odgovarajućih matematičkih relacija definiran niz termodinamičkih parametara kao i vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa te mase adsorbata u funkciji ispitnih varijabli. U tom je pogledu utvrđeno da porast temperature ima obrnuto proporcionalan učinak na masu istaloženog adsorbata na metalnoj površini, što implicira da temperaturni prirast potpomaže desorpciju adsorbensa, dok porast koncentracije za razliku od temperaturnog opterećenja, razmjerno utječe na povećanje mase, odnosno količine sorpcije inhibitora u određenom vremenskom trenutku.

9.2. Smjernice budućih istraživanja

Na temelju saznanja postignutih ovom disertacijom, buduća istraživanja provest će se u nekoliko navedenih smjerova:

- *Razvoj novih inhibitorskih smjesa čije bi sinergijsko djelovanje u kombinaciji s predmetnim inhibitorom uzrokovalo veću postojanost i stupanj inhibicije pri povišenim temperaturama i kraćim vremenskim intervalima uranjanja.*

  Proširenje učinkovitosti inhibicijskog djelovanja na temelju precizno definiranih masenih udjela, odnosno sinergijskog djelovanja inhibitora $CeCl_3 \times 7H_2O$ i 8-hidroksikinolina, predstavlja jedan od glavnih željenih smjerova nastavka istraživanja. Naime, inhibicijsko djelovanje 8-hidroksikinolina kao novog i nedovoljno istraženog, ali izuzetno djelotvornog zelenog inhibitora korozijskih procesa na aluminijskoj leguri 2024-T3, u kombinaciji s cerijevim ionima predstavlja poseban motiv u razvoju novih sustava površinske zaštite.

- *Primjena postojećeg inhibitora kod aluminijskih legura dobivenih postupkom aditivne proizvodnje žicom i električnim lukom (WAAM).*

  U nastojanju da se sukladno zahtjevima i očekivanju tržišta proizvede inovativan, kvalitetan i revolucionaran proizvod, primjenom suvremene tehnologije izrade novih predmeta taloženjem materijala sloj na sloj, omogućena je relativno brza izrada uz značajnije uštede materijala, čime su u odnosu na konvencionalne postupke obrade u konačnici ostvareni ključni benefiti koji se direktno reflektiraju na ukupnu cijenu. Da bi se ostvario potpuni industrijski potencijal, nužno je otkloniti dosadašnje visoke troškove zaštite od korozije te ispitati primjenjivost i djelotvornost ekološki prihvatljivih inhibitora na bazi cerijevih iona.

  Učahurivanje predmetnog inhibitora i njegovo integriranje u porozni anodizirani pasivni film prije postupka siliranja.

  S obzirom na to da je inhibitor na bazi cerijevih spojeva pokazao izvrsnu djelotvornost u velikom rasponu temperatura i da sile kojima se njegove molekule vežu na površinu adsorbensa nisu jake, od iznimne je važnosti istražiti način na koji bi se spriječila desorpcija inhibitora te omogućila dugotrajnija zaštita metalne površine.

Na temelju provedenog znanstveno istraživačkog rada, mladim se znanstvenicima otvaraju nova poglavlja u istraživanju lantanidnih elemenata, tijekom čega se s entuzijazmom mogu očekivati mnogobrojna sinergijska rješenja koja bi u potpunosti eleminirala štetne i kancerogene kromate iz postojećih sustava površinske zaštite. Ipak, kako bi se realizirali priželjkivani ciljevi i dokazale buduće hipoteze u narednim istraživanjima, potrebno je provesti niz istraživačkih i eksperimentalnih radnji, na temelju kojih bi se precizno selektirao određeni broj elemenata te utvrdio njihov stupanj inhibicije u zadanim ispitnim varijablama, a kao konačan proizvod dobila korozijski djelotvornija smjesa inhibitora.

10. Literatura

[1] Sherif ESM. Corrosion and Corrosion Inhibition of Aluminum in Arabian Gulf Seawater and Sodium Chloride Solutions by 3-Amino-5-Mercapto-1,2,4-Triazole. *Int J Electrochem Sci* 2011; 6: 1479–1492.
[2] Sherif ESM. Electrochemical Envestigations on the Corrosion Inhibition of Aluminum by 3-Amino-1,2,4-Triazole-5-Thiol in Naturally Aerated Stagnant Seawater. *J Ind Eng Chem* 2013; 19: 1884–1889.
[3] Acosta G, Veleva L, Lopez JL. Power Spectral Density Analysis of the Corrosion Potential Fluctuation of Aluminium in Early Stages of Exposure to Caribbean Sea Water. *Int J Electrochem Sci* 2014; 9: 6464–6474.
[4] Gupta RK, Sukiman NL, Cavanaugh MK, et al. Metastable pitting characteristics of aluminium alloys measured using curren transients during potentiostatic polarisation. *Electrochim Acta* 2012; 66: 245–254.
[5] Li J, Hurley B, Buchheit R. Effect of Temperature on the Localized Corrosion of AA2024-T3 and the Electrochemistry of Intermetallic Compounds during Exposure to a Dilute NaCl Solution. *Corrosion* 2016; 72: 1281–1291.
[6] Rajan V, Neelakantan L. Communication—Local Electrochemical Study Using Droplet Cell Microscopy on a Rough Surface. *J Electrochem Soc* 2016; 163: C704–C706.
[7] Li J, Dang J. A Summary of Corrosion Properties of Al-Rich Solid Solution and Secondary Phase Particles in Al Alloys. *Metals (Basel)* 2017; 7: 1–19.
[8] Jin Y, Liu M, Zhang C, et al. First-Principle Calculation of Volta Potential of Intermetallic Particles in Aluminum Alloys and Practical Implications. *J Electrochem Soc* 2017; 164: C465–C473.
[9] Wang S-S, Yang F, Frankel GS. Effect of Altered Surface Layer on Localized Corrosion of Aluminum Alloy 2024. *J Electrochem Soc* 2017; 164: C317–C323.
[10] Hashimoto T, Zhang X, Zhou X, et al. Investigation of Dealloying of S phase (Al_2CuMg) in AA 2024-T3 Aluminium Alloy Using High Resolution 2D and 3D Electron Imaging. *Corros Sci* 2016; 103: 157–164.
[11] Boag A, Hughes AE, Glenn AM, et al. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. *Corros Sci* 2011; 53: 17–26.
[12] Hughes AE, Boag A, Glenn AM, et al. Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion. *Corros Sci* 2011; 53: 27–39.
[13] Boag A, Taylor RJ, Muster TH, et al. Stable Pit Formation on AA2024-T3 in a NaCl Environment. *Corros Sci* 2010; 52: 90–103.
[14] Glenn AM, Muster TH, Luo C, et al. Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation. *Corros Sci* 2011; 53: 40–50.
[15] Machkova M, Matter EA, Kozhukharov S, et al. Effect of the Anionic Part of Various Ce(III) Salts on the Corrosion Inhibition Efficiency of AA2024 Aluminium Alloy. *Corros Sci* 2013; 69: 396–405.
[16] Rodič P, Milošev I. Corrosion Inhibition of Pure Aluminium and Alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by Cerium(III) and Cerium(IV) Salts. *J Electrochem Soc* 2016; 163: C85–C93.
[17] Paussa L, Andreatta F, De Felicis D, et al. Investigation of AA2024-T3 Surfaces Modified by Cerium Compounds: A Localized Approach. *Corros Sci* 2014; 78: 215–222.
[18] Li J, Hurley B, Buchheit R. The Effect of $CeCl_3$ as an Inhibitor on the Localized Corrosion of AA2024-T3 as a Function of Temperature. *J Electrochem Soc* 2016; 163: C845–C852.

[19] de Frutos A, Arenas MA, Liu Y, et al. Influence of Pre-treatments in Cerium Conversion Treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 Alloys. *Surf Coatings Technol* 2008; 202: 3797–3807.
[20] Scholes FH, Soste C, Hughes AE, et al. The Role of Hydrogen Peroxide in the Deposition of Cerium-Based Conversion Coatings. *Appl Surf Sci* 2006; 253: 1770–1780.
[21] Campestrini P, Terryn H, Hovestad A, et al. Formation of a Cerium-based Conversion Coating on AA2024: Relationship With the Microstructure. *Surf Coatings Technol* 2004; 176: 365–381.
[22] Kiyota S, Valdez B, Stoytcheva M, et al. Electrochemical Study of Corrosion Behavior of Rare Earth Based Chemical Conversion Coating on Aerospace Aluminum Alloy. *ECS Trans* 2009; 19: 115–123.
[23] Gudic S, Vrsalovic L, Kliškic M, et al. Corrosion Inhibition of AA5052 Aluminium Alloy in NaCl Solution by Different Types of Honey. *Int J Electrochem Sci* 2016; 11: 998–1011.
[24] Esih I. *Osnove površinske zaštite*. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2007.
[25] Stupnišek-Lisac E. *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2007.
[26] Esih I, Dugi Z. *Tehnologija zaštite od korozije I*. Školska knjiga Zagreb, 1990.
[27] Sebenji F, Lajoš H. *Korozija metala u teoriji i praksi*. Beograd: Tehnička knjiga, 1980.
[28] Pavlović M, Stanojević D, Mladenović S. *Korozija i zaštita materijala*. 1th ed. Tehnološki fakultet Zvornik, 2012.
[29] Juraga I, Alar V, Stojanović I. *Korozija i zaštita premazima*. I. izdanje. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2014.
[30] Skarpa I. *Osnove zaštite metala i metalnih izrađevina od korozije*. Školska knjiga Zagreb, 1966.
[31] Despot N, Rajhenbah D. *Korozija i zaštita procesnih postrojenja*. Zagreb: Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, 2016.
[32] Pedeferri P. *Corrosion Science and Engineering*. Springer Nature Switzerland AG, 2018. Epub ahead of print 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-97625-9_1.
[33] Roberge PR. *Handbook of Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill, https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026057600834455 (1999).
[34] Callister WD, Rethwisch DG. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. 4th ed. John Wiley & Sons, Inc., 2019.
[35] Totten GE, Mackenzie DS. *Handbook of Aluminum*. Marcel Dekker AG, 2003.
[36] Totten G, Tiryakioğlu M, Kessler O. *Aluminum and Its Alloys*. Taylor & Francis Group, LLC, 2019.
[37] Vasudevan AK, Doherty RD. *Aluminum Alloys: Contemporary Research and Applications*. ACADEMIC PRESS, INC., 1989.
[38] Vargel C. *Corrosion of Aluminium*. Second edi. Elsevier, 2019.
[39] Koch G, Varney J, Thompson N, et al. *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. 2016.
[40] Filetin T, Kovačiček F, Indof J. *Svojstva i primjena materijala*. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2011.
[41] Vargel C. *Corrosion of Aluminium*. Elsevier Ltd., 2004. Epub ahead of print 2004. DOI: 10.1016/B978-0-08-044495-6.X5000-9.
[42] Samardžić I. Aluminij i legure aluminija, https://www.sfsb.hr/kth/zavar/tii/al_lg.pdf (2021).

[43] Ćorić D, Filetin T. *Materijali u zrakoplovstvu*. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2012.
[44] Aluminium applications, https://aluminiumleader.com/application/packaging/ (2021).
[45] Dolić N. *Metalurgija aluminija*. Sisak: Metalurški fakultet, 2015.
[46] Rana R, Purohit R, Das H. Reviews on the Influences of Alloying Elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites. *Int J Sci Res Publ* 2012; 2: 1703–1710.
[47] Fayomi OSI, Popoola API, Udoye NE. Effect of Alloying Element on the Integrity and Functionality of Aluminium-Based Alloy. In: *Aluminium Alloys - Recent Trends in Processing, Characterization, Mechanical Behavior and Applications*. IntechOpen, 2017. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.5772/68032.
[48] Prasad Rambabu, N. Eswara Prasad VVK, Wanhill RJH. Aluminium Alloys for Aerospace Applications. In: *Aerospace Materials and Material Technologies Volume 1: Aerospace Materials Technologies*, p. 586.
[49] How the World Aluminium Market Works. *All About Aluminium*, https://www.aluminiumleader.com/ (2021).
[50] Global Aluminum Consumption from 2016 to 2023, https://www.statista.com/statistics/863681/global-aluminum-consumption/ (2021).
[51] Jawalkar CS, Kant S. A Review on use of Aluminium Alloys in Aircraft Components. *i-manager's J Mater Sci* 2015; 3: 33–38.
[52] Mouritz AP. *Introduction to Aerospace Materials*. Sawston: Woodhead Publishing Limited, 2012. Epub ahead of print 2012. DOI: 10.1533/9780857095152.
[53] Lumley RN. *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*. Duxford: Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, 2018.
[54] Kah P, Rajan R, Mvola B, et al. Trends in Al alloy Development and Their Joining Methods. *Rev Adv Mater Sci* 2016; 44: 383–397.
[55] Askeland DR, Fulay P, Wright W. *The Science and Engineering of Materials*. 6th ed. Global Engineering, 2011.
[56] Hughes AE, MacRae C, Wilson N, et al. Sheet AA2024-T3: A new investigation of microstructure and composition. *Surf Interface Anal* 2010; 42: 334–338.
[57] Buchheit RG, Grant RP, Hiava PF, et al. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (AI_2CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-13. 1997; 144: 2621–2628.
[58] Ahmad Z. *Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys*. InTech, 2012. Epub ahead of print 2012. DOI: 10.5772/741.
[59] Boag A, Hughes AE, Wilson NC, et al. How Complex is the Microstructure of AA2024-T3? *Corros Sci* 2009; 51: 1565–1568.
[60] Polmear I. Physical Metallurgy of Aluminium Alloys. In: *Light Alloys*. Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2005, pp. 425–439.
[61] Lopez-Garrity OA. *Corrosion Inhibition Mechanisms of Aluminum Alloy2024-T3 by Selected Non-Chromate Inhibitors*. The Ohio State University, 2013.
[62] Gao M, Feng CR, Wei RP. An analytical Electron Microscopy Study of Constituent Particles in Commercial 7075-T6 and 2024-T3 Alloys. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 1998; 29: 1145–1151.
[63] Luo C. *Role of Microstructure on Corrosion Control of AA2024-T3 Aluminium Alloy*. University of Manchester, 2011.
[64] Polmear IJ. *Light Alloys*. 4th ed. Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2005. Epub ahead of print 2005. DOI: 10.1016/B978-0-7506-6371-7.X5000-2.
[65] Campestrini P, Van Westing EPM, Van Rooijen HW, et al. Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using

AFM scanning potential technique. *Corros Sci* 2000; 42: 1853–1861.
[66] Campestrini P, Van Rooijen HW, Van Westing EPM, et al. Influence of Quench Delay Time on the Corrosion Behavior of Aluminium Alloy 2024. *Mater Corros - Werkstoffe und Korrosion* 2000; 51: 616–627.
[67] Yasakau KA, Zheludkevich ML, Ferreira MGS. Role of Intermetallics in Corrosion of Aluminum Alloys. Smart Corrosion Protection. In: *Intermetallic Matrix Composites*. Elsevier Ltd., p. 471.
[68] Wang SC, Starink MJ. Precipitates and Intermetallic Phases in Precipitation Hardening Al-Cu-Mg-(Li) Based Alloys. *Int Mater Rev* 2005; 50: 193–215.
[69] Guillaumin V, Mankowski G. Localized Corrosion of 2024 T351 Aluminium Alloy in Chloride Media. *Corros Sci* 1998; 41: 421–438.
[70] Hughes AE, Birbilis N, Mol J, et al. High Strength Al-Alloys: Microstructure, Corrosion and Principles of Protection. In: *Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys*. InTech, 2011, p. 516.
[71] Ahmad Z. *Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys*. Rijeka, Croatia: InTech, 2012.
[72] Totten GE, Tiryakioğlu M, Kessler O. *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*. Taylor & Francis Group, LLC, 2019.
[73] Esih I. Korozija i zaštita aliminija, magnezija i njihovih legura. *Zavarivanje* 2005; 48: 13–20.
[74] McCafferty E. *Introduction to Corrosion Science*. London: Springer, 2010. Epub ahead of print 2010. DOI: 10.1007/978-1-4419-0455-3.
[75] Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in - Aqueous Solutions*. National Association of Corrosion Engineers, 1974.
[76] Zorović D. *Korozija i zaštita materijala*. Tehnički školski centar KoV, 1972.
[77] Esih I, Dugi Z. *Tehnologija zaštite od korozije II*. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 1992.
[78] Lide DR. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 87th ed. Taylor and Francis Group LLC, 2007. Epub ahead of print 2007. DOI: 10.1016/0022-2860(92)85083-s.
[79] Reboul MC, Baroux B. Metallurgical Aspects of Corrosion Resistance of Aluminium Alloys. *Mater Corros* 2011; 62: 215–233.
[80] Aluminijev oksid, https://www.wikiwand.com/sh/Aluminijum_oksid#/google_vignette (2021).
[81] Uhlig HH, Revie RW. *Corrosion and Corrosion Control. An introduction to corrosion science and engineering. Third Edition.* 4th ed. John Wiley & Sons, Inc., 2008.
[82] Cicek V, Al-Numan B. *Corrosion Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 2011. Epub ahead of print 2011. DOI: 10.1002/9781118232163.
[83] House JE, House KA. *Descriptive Inroganic Chemistry*. 2nd ed. Elsevier Inc., 2010.
[84] Landolt D. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. CRC Press, 2007. Epub ahead of print 2007. DOI: 10.5860/choice.45-0897.
[85] Cramer SD, Covino BS. *ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM International, 2003.
[86] Popov BN. *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*. Elsevier B.V., 2015. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1016/C2012-0-03070-0.
[87] Fontana MG. *Corrosion Engineering*. 3th ed. McGraw-Hill, 1987.
[88] Hatch JE. Properties of Pure Aluminum. In: *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*. Aluminum Association Inc. and ASM International, 1984, p. 424.
[89] Babu S. *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*. Elsevier Ltd., 2016.
[90] Xhanari K, Finšgar M. Organic Corrosion Inhibitors for Aluminum and its Alloys in Chloride and Alkaline Solutions: A review. *Arab J Chem* 2019; 12: 4646–4663.

[91] Yari M. An Intro to Pipeline Corrosion in Seawater. *2014*, https://www.corrosionpedia.com/2/1432/corrosion-101/an-intro-to-pipeline-corrosion-in-seawater (2021).
[92] Gulišija Z, Lačnjevac Č. *Monografija 'Korozija i zaštita materijala'*. 1st ed. ITNMS IDK, Beograd, 2012.
[93] Yasakau KA, Zheludkevich ML, Lamaka S V., et al. Mechanism of Corrosion Inhibition of AA2024 by Rare-Earth Compounds. *J Phys Chem B* 2006; 110: 5515–5528.
[94] Buchheit RG. A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *J Electrochem Soc* 1995; 142: 3994–3996.
[95] Liao CM, Olive JM, Gao M, et al. In-Situ Monitoring of Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024 I. Localized Corrosion of Particles. *Corrosion* 1998; 54: 451–458.
[96] Wei RP, Liao CM, Gao M. A Transmission Electron Microscopy Study of Constituent-Particle-Induced Corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 Aluminum Alloys. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 1998; 29: 1153–1160.
[97] Park JO, Paik CH, Huang YH, et al. Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl. *J Electrochem Soc* 1999; 146: 517–523.
[98] Schneider O, Ilevbare GO, Scully JR, et al. In Situ Confocal Laser Scanning Microscopy of AA 2024-T3 Corrosion Metrology. *J Electrochem Soc* 2004; 151: B465.
[99] Ilevbare GO, Schneider O, Kelly RG, et al. In Situ Confocal Laser Scanning Microscopy of AA 2024-T3 Corrosion Metrology. *J Electrochem Soc* 2004; 151: B453–B464.
[100] Lacroix L, Ressier L, Blanc C, et al. Combination of AFM, SKPFM, and SIMS to Study the Corrosion Behavior of S-phase particles in AA2024-T351. *J Electrochem Soc* 2008; 155: C131–C137.
[101] Lacroix L, Ressier L, Blanc C, et al. Statistical Study of the Corrosion Behavior of Al2CuMg Intermetallics in AA2024-T351 by SKPFM. *J Electrochem Soc* 2008; 155: C8.
[102] Liu Y, Zhou X, Thompson GE, et al. Precipitation in an AA6111 aluminium Alloy and Cosmetic Corrosion. *Acta Mater* 2007; 55: 353–360.
[103] Chen GS, Gao M, Wei RP. Microconstituent-Induced Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024-T3. *Corros* 1996; 52: 8–15.
[104] Alar V, Šimunović V. *Korozijska svojstva metala u morskom okolišu*. HDZaMa, 2016.
[105] Galvanic series diagram. *Cathwell*, https://cathwell.com/galvanic-series/ (2021).
[106] Natishan PM, O'Grady WE. Chloride Ion Interactions with Oxide-Covered Aluminum Leading to Pitting Corrosion: A Review. *J Electrochem Soc* 2014; 161: C421–C432.
[107] Kurtela M, Šimunović V, Stojanović I, et al. Effect of the Cerium (III) Chloride Heptahydrate on the Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy. *Mater Corros* 2020; 71: 125–147.
[108] Pernas JE. *Influence of the Oxidation State of Ce-Ions on the Inhibition of AA2024 Alloy Corrosion in a Model Corrosive Medium*. Universidade de Vigo, University of Chemical Technology and Metallurgy, 2011.
[109] Iannuzzi M, Frankel GS. Mechanisms of Corrosion Inhibition of AA2024-T3 by Vanadates. *Corros Sci* 2007; 49: 2371–2391.
[110] Buchheit R, Grant RP, Hlava PF, et al. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (AI_2CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-13. *J Electrochem Soc* 1997; 144: 90–103.

[111] Dimitrov N, Mann JA, Vukmirovic M, et al. Dealloying of Al_2CuMg in Alkaline Media. *J Electrochem Soc* 2000; 147: 3283–3285.
[112] Galedari SA, Mahdavi A, Azarmi F, et al. *A Comprehensive Review of Corrosion Resistance of Thermally-Sprayed and Thermally-Diffused Protective Coatings on Steel Structures*. 2019. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1007/s11666-019-00855-3.
[113] Wang Y, Yin L, Jin Y, et al. Numerical Simulation of Micro-Galvanic Corrosion in Al Alloys: Steric Hindrance Effect of Corrosion Product. *J Electrochem Soc* 2017; 164: C1035–C1043.
[114] Szklarska-Smialowska Z. Pitting Corrosion of Aluminum. *Corros Sci* 1999; 41: 1743–1767.
[115] Trueman AR. Determining the Probability of Stable Pit Initiation on Aluminium Alloys Using Potentiostatic Electrochemical Measurements. *Corros Sci* 2005; 47: 2240–2256.
[116] Galvele JR. Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals. *J Electrochem Soc* 1976; 123: 464–474.
[117] Frankel GS. Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors. *J Electrochem Soc* 1998; 145: 2186–2198.
[118] McCafferty E. The Electrode Kinetics of Pit Initiation on Aluminum. *Corros Sci* 1995; 37: 481–492.
[119] Cohen SM. Review: Replacements for Chromium Pretreatments on Aluminum. *Corrosion* 1995; 51: 71–78.
[120] Lohner H, Rives B, Fangmeier A, et al. Deutscher Luft und Raumfahrt Kongress. In: *Aircraft Surface Protection – Principales , Application , Future Trends*. Bremen, 2011, pp. 1–4.
[121] Museux F, Theilmann R. Fast 45. *FAST - Airbus Technical Magazine*, 2009, pp. 1–35.
[122] Viswanathan SS, Ronald C. *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*. Woodhead Publishing Limited, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845699499500101 (2012).
[123] Renner M. Green Surface Technologies. In: *17th international conference on surface treatments in the aeronautic and aerospace industries SurfAirl*. Biarritz, 2008, pp. 251–258.
[124] Renner M. Implementation of a New Galvanic Process. In: *International networking forum on aircraft and aerospace coating*. München, p. 2009.
[125] Allahar KN, Battocchi D, Bierwagen G, et al. Thermal Degradation of a Mg-Rich Primer on AA 2024-T3. *ECS Trans* 2019; 19: 75–89.
[126] Qi JT, Hashimoto T, Walton JR, et al. Trivalent Chromium Conversion Coating Formation on Aluminium. *Surf Coatings Technol* 2015; 280: 317–329.
[127] Harvey TG. Cerium-Based Conversion Coatings on Aluminium Alloys: A Process Review. *Corros Eng Sci Technol* 2013; 48: 248–269.
[128] Zhao J, Xia L, Sehgal A, et al. Effects of Chromate and Chromate Conversion Coatings on Corrosion of Aluminum Alloy 2024-T3. *Surf Coatings Technol* 2001; 140: 51–57.
[129] Ramsey JD, McCreery RL. In Situ Raman Microscopy of Chromate Effects on Corrosion Pits in Aluminum Alloy. *J Electrochem Soc* 1999; 146: 4076–4081.
[130] Kendig M, Addison R, Jeanjaquet S. Adsorption of Ce(III) on Anodized Aluminum. *Electrochem Solid-State Lett* 2000; 3: 266–267.
[131] Cotton, F. A.; Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry.pdf*. John Wiley & Sons, Inc., https://chemistlibrary.files.wordpress.com/2015/05/cotton-wilkinson-advanced-inorganic-chemistry.pdf (1980).

[132] Jones DA. *Principles and Prevention of Corrosion*. 2nd ed. New York: Prentice-Hall International, NJ, USA, 1996.
[133] Reidenbach F. *ASM Handbook*. ASM International, 1998. Epub ahead of print 1998. DOI: 10.31399/asm.hb.v13a.a0003688.
[134] Ilevbare GO, Scully JR, Yuan J, et al. Inhibition of Pitting Corrosion on Aluminum Alloy 2024-T3: Effect of Soluble Chromate Additions vs. Chromate Conversion Coating. *Corrosion* 2000; 56: 227–242.
[135] Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 2n ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
[136] Sastri VS. *Green Corrosion Inhibitors*. John Wiley & Sons, Inc., 2011.
[137] Bethencourt M, Botana FJ, Calvino JJ, et al. Lanthanide Compounds as Environmentally-Friendly Corrosion Inhibitors of Aluminium Alloys: A Review. *Corros Sci* 1998; 40: 1803–1819.
[138] Lohner H, Martinet A, Beneke M, et al. Eco-Efficient Materials for Aircraft Application. In: *SAE 2011 AeroTech*. Toulouse: SAE International, 2011. Epub ahead of print 2011. DOI: 2011-01-2742.
[139] Sharma SK. *Green Corrosion Chemistry and Engineering*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.
[140] Martinez S, Štern I. *Korozija metala i legura - Osnovni nazivi i definicije (ISO 8044:1999; EN ISO 8044:1999)*. 1998.
[141] Abdulsada SA. *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*. 2016. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.5772/57255.
[142] Euditorij - e škole. Kemija 2 - Pojmovnik, https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m05/pojmovnik/index.html (2021).
[143] Aliofkhazraei M. *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*. IntechOpen, 2018. Epub ahead of print 2018. DOI: 10.5772/intechopen.70101.
[144] Sanyal B. Organic Compounds as Corrosion Inhibitors in different Environments: A Review. *Prog Org Coatings* 1981; 9: 165–236.
[145] Otmačić Ćurković H. *Interna skripta za vježbe - Konstrukcijski materijali i zaštita*. Zagreb, 2008.
[146] Shukla SK, Singh AK, Quraishi MA. Corrosion Inhibition and Adsorption Properties of N-Phenylhydrazine-1,2-Dicarbothioamide on Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Int J Electrochem Sci* 2011; 6: 5779–5791.
[147] Buchheit RG, Mamidipally SB, Schmutz P, et al. Active Corrosion Protection in Ce-modified Hydrotalcite Conversion Coatings. *Corrosion* 2002; 58: 3–14.
[148] Arenas LF, Ponce De León C, Walsh FC. Electrochemical Redox Processes Involving Soluble Cerium Species. *Electrochim Acta* 2016; 205: 226–247.
[149] Baalousha M, Ju-Nam Y, Cole PA, et al. Characterization of Cerium Oxide Nanoparticles-Part 2: Nonsize Measurements. *Environ Toxicol Chem* 2012; 31: 994–1003.
[150] Suphantharida P, Osseo-Asare K. Cerium Oxide Slurries in CMP. Electrophoretic Mobility and Adsorption Investigations of Ceria/Silicate Interaction. *J Electrochem Soc* 2004; 151: G658–G662.
[151] Recillas S, Colón J, Casals E, et al. Chromium VI Adsorption on Cerium Oxide Nanoparticles and Morphology Changes During the Process. *J Hazard Mater* 2010; 184: 425–431.
[152] Deng S, Li Z, Huang J, et al. Preparation, Characterization and Application of a Ce-Ti Oxide Adsorbent for Enhanced Removal of Arsenate from Water. *J Hazard Mater* 2010; 179: 1014–1021.

[153] Li R, Li Q, Gao S, et al. Exceptional Arsenic Adsorption Performance of Hydrous Cerium Oxide Nanoparticles: Part A. Adsorption Capacity and Mechanism. *Chem Eng J* 2012; 185–186: 127–135.
[154] Sun W, Li Q, Gao S, et al. Exceptional Arsenic Adsorption Performance of Hydrous Cerium Oxide Nanoparticles: Part B. Integration With Silica Monoliths and Dynamic Treatment. *Chem Eng J* 2012; 185–186: 136–143.
[155] Kragten J. Hydroxide Complexes of Cerium (III). *Talanta* 1978; 25: 147–150.
[156] Claux B, Serp J, Fouletier J. Electrochemical Reduction of Cerium Oxide Into Metal. *Electrochim Acta* 2011; 56: 2771–2780.
[157] Abellan P, Moser TH, Lucas IT, et al. The Formation of Cerium (III) Hydroxide Nanoparticles by a Radiation Mediated Increase in Local pH†. *R Soc Chem* 2017; 7: 3831–3837.
[158] Forsyth M, Hinton B. *Rare Earth - Based Corrosion Inhibitors*. Elsevier Ltd, 2014.
[159] Jakab MA, Presuel-Moreno F, Scully JR. Critical Concentrations Associated with Cobalt, Cerium, and Molybdenum Inhibition of AA2024-T3 Corrosion: Delivery from Al-Co-Ce(-Mo) Alloys. *Corrosion* 2005; 61: 246–263.
[160] Campestrini P, Goeminne G, Terryn H, et al. Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloys. *J Electrochem Soc* 2004; 151: B59–B70.
[161] Benavides S. *Corrosion Control in the Aerospace Industry*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2009.
[162] Aldykewicz AJ, Isaacs HS, Davenport AJ. The Investigation of Cerium as a Cathodic Inhibitor for Aluminum-Copper Alloys. *J Electrochem Soc* 1995; 142: 3342–3350.
[163] Aldykiewicz AJ, Davenport AJ, Isaacs HS. Studies of the Formation of Cerium-Rich Protective Films Using X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Rotating Disk Electrode Methods. *J Electrochem Soc* 1996; 143: 147–154.
[164] Hughes AE, Gorman JD, Paterson PJK. The Characterisation of Ce-Mo-based Conversion Coatings on Al-alloys: Part I. *Corros Sci* 1996; 38: 1957–1976.
[165] Mansfeld F. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigating Methods of Corrosion Protection. *Electrochim Acta* 1990; 35: 1533–1544.
[166] Zhao D, Sun J, Zhang L, et al. Corrosion Behavior of Rare Earth Cerium Based Conversion Coating on Aluminum Alloy. *J Rare Earths* 2010; 28: 371–374.
[167] K.A. Gschneidner, Pecharsky VK, Bünzli J-CG (eds). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland, 2006. Epub ahead of print 2006. DOI: 10.1016/S0168-1273(06)36007-2.
[168] Afzal M, Hasany SM, Ahmad H, et al. Adsorption Studies of Cerium on Lead Dioxide from Aqueous Solutions. *J Radioanal Nucl Chem Artic* 1993; 170: 309–319.
[169] Hughes AE, Gorman JD, Miller PR, et al. Development of Cerium-Based Conversion Coatings on 2024-T3 Al- Alloy After Rare-Earth Desmutting. *Surf Interface Anal* 2004; 36: 290–303.
[170] Muster TH, Sullivan H, Lau D, et al. A Combinatorial Matrix of Rare-Earth Chloride Mixtures as Corrosion Inhibitors of AA2024-T3: Optimisation Using Potentiodynamic Polarisation and EIS. *Electrochim Acta* 2012; 67: 95–103.
[171] Fedrizzi L, Fürbeth W, Montemor F (eds). *Self-Healing Properties of New Surface Treatments*. Maney Publishing, EFC, 2011.
[172] Davenport AJ, Isaacs HS, Kendig MW. Xanes Investigation of the Role of Cerium Compounds as Corrosion Inhibitors for Aluminum. *Corros Sci* 1991; 32: 653–663.
[173] Stoyanova E, Andreeva R, Guergova D, et al. Formation of Cerium-Containing Conversion Coatings on Aluminium and its Alloys as Alternative to Chromate (Cr^{6+}). *Int Virtual J Sci Tech Innov Ind Mach Technol Mater* 2011; 2: 66–68.

[174] Böhm S, Greef R, McMurray HN, et al. Kinetic and Mechanistic Studies of Rare Earth-Rich Protective Film Formation Using In Situ Ellipsometry. *J Electrochem Soc* 2000; 147: 3286–3293.
[175] Arurault L, Monsang P, Salley J, et al. Electrochemical Preparation of Adherent Ceria Coatings on Ferritic Stainless Steel. *Thin Solid Films* 2004; 466: 75–80.
[176] Hamdi S, Guerfi S, Siab R. Elaboration and Characterization of Thin Solid Films Containing Cerium. *Phys Procedia* 2009; 2: 737–743.
[177] Eslami M, Fedel M, Speranza G, et al. Study of Selective Deposition Mechanism of Cerium-Based Conversion Coating on Rheo-HPDC Aluminium-Silicon Alloys. *Electrochim Acta* 2017; 255: 449–462.
[178] Hinton BRW. Corrosion Inhibition With Rare-Earth Metal Salts. *J Alloys Compd* 1992; 180: 15–25.
[179] Gulicovski J, Bajat J, Miskovic-Stankovic V, et al. Cerium Oxide as Conversion Coating for the Corrosion Protection of Aluminum. *J Electrochem Sci Eng* 2013; 3: 151–156.
[180] Hinton BRW, Arnott DR, Ryan NE. Inhibition of Aluminum Alloy Corrosion By Cerous Cations. *Met forum* 1984; 7: 211–217.
[181] Arnott DR, Ryan NE, Hinton BRW, et al. Auger and XPS Studies of Cerium Corrosion Inhibition on 7075 Aluminum Alloy. *Appl Surf Sci* 1985; 22–23: 236–251.
[182] Hughes AE, Scholes FH, Glenn AM, et al. Factors Influencing the Deposition of Ce-Based Conversion Coatings, part I: The Role of Al^{3+} Ions. *Surf Coatings Technol* 2009; 203: 2927–2936.
[183] Kesavan D, Gopiraman M, Sulochana N. Green Inhibitors for Corrosion of Metals : A Review Correspondence : *Chem Sci Rev Lett* 2012; 1: 1–8.
[184] Gobara M, Baraka A, Akid R, et al. Corrosion Protection Mechanism of Ce^{4+} Organic Inhibitor for AA2024 in 3.5% NaCl. *RSC Adv* 2020; 10: 2227–2240.
[185] Arenas MA, Conde A, De Damborenea JJ. Cerium: A Suitable Green Corrosion Inhibitor for Tinplate. *Corros Sci* 2002; 44: 511–520.
[186] Mahidashti Z, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. The Role of Post-Treatment of an Ecofriendly Cerium Nanostructure Conversion Coating by Green Corrosion Inhibitor on the Adhesion and Corrosion Protection Properties of the Epoxy Coating. *Prog Org Coatings* 2018; 114: 19–32.
[187] Dabalà M, Armelao L, Buchberger A, et al. Cerium-Based Conversion Layers on Aluminum Alloys. *Appl Surf Sci* 2001; 172: 312–322.
[188] Matter EA, Kozhukharov S, Machkova M, et al. Comparison Between the Inhibition Efficiencies of Ce(III) and Ce(IV) Ammonium Nitrates Against Corrosion of AA2024 Aluminum Alloy in Solutions of Low Chloride Concentration. *Corros Sci* 2012; 62: 22–33.
[189] Li X, Deng S, Fu H, et al. Synergism Between Rare-Earth Cerium(IV) Ion and Vanillin on the Corrosion of Cold Rolled Steel in 1.0 M HCl Solution. *Corros Sci* 2008; 50: 3599–3609.
[190] Sánchez-Amaya JM, Blanco G, Garcia-Garcia FJ, et al. XPS and AES Analyses of Cerium Conversion Coatings Generated on AA5083 by Thermal Activation. *Surf Coatings Technol* 2012; 213: 105–116.
[191] Tien C. *Adsorption Calculations and Modeling*. Newton: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 1994. Epub ahead of print 1994. DOI: 10.1016/0956-9618(93)80004-B.
[192] Worch E. *Adsorption Technology in Water Treatment*. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2012. Epub ahead of print 2012. DOI: 10.1515/9783110240238.

[193] Flllpovlć I. *Opća i anorganska kemija I. dio*. Zagreb: Školska knjiga Zagreb, 1995.
[194] Hassan RM, Zaafarany IA. Kinetics of Corrosion Inhibition of Aluminum in Acidic Media by Water-Soluble Natural Polymeric Pectates as Anionic Polyelectrolyte Inhibitors. *Materials (Basel)* 2013; 6: 2436–2451.
[195] Karge HG, Weitkamp J. *Adsorption and Diffusion*. Leipzig: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Epub ahead of print 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-73966-1.
[196] Orlović-Leki P. *Kemija za rudare*. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu, 2013.
[197] Saha P, Chowdhury S. Insight Into Adsorption Thermodynamics. In: *Thermodynamics*. InTech Europe, 2011, pp. 349–365.
[198] Tóth J. *Adsorption Theory, Modeling, and Analysis*. Marcel Dekker, Inc., 2002.
[199] Sherwin JA (ed). *Langmuir Monolayers in Thin Film Technology*. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011.
[200] Snyder LR. *Principles of Adsorption Chromatography: The Separation of Nonionic Organic Compounds*. 1st ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1968.
[201] Košutić K. *Fizikalna kemija II*. Zagreb, 2021.
[202] Lanček sandra. *Primjena adsorpcijskih materijala u obradi industrijske vode*. Varaždin, https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:401728 (2012).
[203] Ergović Ravančić M. *Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2014.
[204] Velcl M. *Određivanje mehanizma adsorpcije na adsorbensu pripremljenom od ljuske lješnjaka*. Požega, 2018.
[205] Lyubchik S, Lyubchik A, Lygina O, et al. Comparison of the Thermodynamic Parameters Estimation for the Adsorption Process of the Metals from Liquid Phase on Activated Carbons. In: *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*. IntechOpen, 2011, p. 918.
[206] Umoren SA, Obot IB, Obi-Egbedi NO. Raphia Hookeri Gum as a Potential Eco-Friendly Inhibitor for Mild Steel in Sulfuric Acid. *J Mater Sci* 2009; 44: 274–279.
[207] Ruthven DM. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, Inc., 1985. Epub ahead of print 1985. DOI: 10.1016/0167-6989(85)90037-6.
[208] Metikoš-Huković M. *Elektrokemija*. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2020.
[209] Shinde NR, Bankar A V., Kumar AR, et al. Removal of Ni (II) Ions From Aqueous Solutions by Biosorption Onto Two Strains of Yarrowia Lipolytica. *J Environ Manage* 2012; 102: 115–124.
[210] Roberge PR. *Corrosion Engineering Principles and Practice*. 1st ed. McGraw-Hill, 2008.
[211] Gramy Instruments Inc. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy Impedance Values. *Appl Note Rev 20* 2014; 1–28.
[212] Jukić A. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). *Gorivni članci - elektrokemijski Mot* 2009; 125.
[213] Kraljić-Roković M. *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija*. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2015.
[214] Aluminium – Copper Alloys, https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=73 (2021).
[215] Voort Vander GF. *ASM Handbook - Metallography and Microstructures*. oHIO: ASM International. Epub ahead of print 2004. DOI: https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.9781627081771.

[216] Hughes A, Muster TH, Boag A, et al. Co-operative corrosion phenomena. *Corros Sci* 2010; 52: 665–668.
[217] Hajar HM, Zulkifli F, Mohd Sabri MG, et al. Protection Against Corrosion of Aluminum Alloy in Marine Environment by Lawsonia Inermis. *Int J Corros*; 2016. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.1155/2016/4891803.
[218] Hughes AE, Nelson KJH, Miller PR. Desmutting of Aluminium alloy 2024-T3 Using Rare - Earth Electrolyte. *Mater Sci Technol* 1999; 15: 1124–1132.
[219] Abd El-Rehim SS, Hassan HH, Deyab MAM, et al. Experimental and Theoretical Investigations of Adsorption and Inhibitive Properties of Tween 80 on Corrosion of Aluminum Alloy (A5754) in Alkaline Media. *Zeitschrift fur Phys Chemie* 2016; 230: 67–78.
[220] Popova A, Sokolova E, Raicheva S, et al. AC and DC Study of the Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives. *Corros Sci* 2003; 45: 33–58.
[221] Larouj M, Ourrak K, El M'Rabet M, et al. Thermodynamic Study of Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acidic Solution by New Pyrimidothiazine Derivative. *J Mater Environ Sci* 2017; 8: 3921–3931.
[222] Mutugadahalli VR, Thimmappa VV. Thermodynamic, Adsorption and Corrosion Inhibitive Behaviour of Benzyl Nicotinate on Cold Rolled Steel in Sulphuric Acid Solution. *J Electrochem Sci Eng* 2015; 5: 209–220.
[223] Haque J, Verma C, Srivastava V, et al. Experimental and Quantum Chemical Studies of Functionalized Tetrahydropyridines as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M Hydrochloric Acid. *Results Phys* 2018; 9: 1481–1493.
[224] Döner A, Solmaz R, Özcan M, et al. Experimental and Theoretical Studies of Thiazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Sulphuric Acid Solution. *Corros Sci* 2011; 53: 2902–2913.
[225] M. Dharmendirakumar, G.Vijayakumar RT, Vijayakumar G, Tamilarasan R, et al. Adsorption , Kinetic , Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from ... *J Mater Environ Sci* 2015; 3: 157–170.
[226] Meroufel B, Benali O, Benyahia M, et al. Adsorptive Removal of Anionic Dye From Aqueous Solutions by Algerian Kaolin: Characteristics, Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *J Mater Environ Sci* 2013; 4: 482–491.

11. Popis slika

Slika 1. Prikaz energetske promjene metalurškog i korozijskog procesa 9

Slika 2. Prikaz potenciodinamičke krivulje te korozijskog i piting potencijala 16

Slika 3. Shematski prikaz troškova zaštite od korozije. 1 - ukupni trošak (suma direktnih i indirektnih troškova uslijed korozije zajedno s troškovima zaštite od korozije , 2 - trošak antikorozijske zaštite 21

Slika 4. Krivulje preventivnih i korektivnih troškova korozije 22

Slika 5. Prikaz FCC kristalne rešetke nelegiranog aluminija 24

Slika 6. Potrošnja aluminija po sektorima u 2014. godini (u tisućama tona) 33

Slika 7. Globalna potrošnja aluminija od 2016. do 2023. (u milijunima tona) 33

Slika 8. Kronološki prikaz razvoja svojstava aluminijskih legura iz serije 2xxx i njihove primjene u strukturi trupa različitih zrakoplova 36

Slika 9. Ograničenja masenog udjela legirnih elemenata (Mg i Cu) kod nekih Al - legura iz serije 2xxx 37

Slika 10. Ravnotežni dijagram stanja aluminijske legure Al-Cu (4 %) - prikaz mikrostruktura koje se mogu razviti tijekom hlađenja 40

Slika 11. Prikaz precipitacijskog očvršćivanja Al-Cu legure s 4 % Cu u ravnotežnom dijagramu stanja 41

Slika 12. Prikaz a) nekoherentnih i b) koherentnih precipitata (fazne granice) 42

Slika 13. Prikaz krupnih čestica Al_2Cu po granicama zrna Al-Cu legure s 4 %Cu 42

Slika 14. Ovisnost čvrstoće o temperaturi i vremenu dozrijevanja 44

Slika 15. Prikaz stabla osnovnog mikrostrukturnog sastava aluminijske legure 2024-T3 s rasporedom i kemijskim sastavom nekih intermetalnih faza i čestica druge faze 45

Slika 16. Prikaz ispoliranog, nagriženog i valjanog uzorka aluminijske legure 2024-T3 s poprečnim presjecima u tri smjera te određenim česticama druge faze. L i T smjerovi definiraju ravninu valjanja 45

Slika 17. Pourbaix-ov dijagram za aluminij - ispod linije "a" moguća je redukcija H_2, iznad linije "b" moguća je redukcija O_2, a između spomenutih linija nalazi se područje termodinamičke stabilnosti H_2O 51

Slika 18. Parcijalni Pourbaix-ov dijagram za aluminij pri 25 °C 52

Slika 19. 3D prikaz kristalne rešetke trovalentnog aluminijeva oksida Al_2O_3 57

Slika 20. Ellinghamov dijagram - standardna slobodna energija nastanka oksida kao funkcija temperature 58

Slika 21. Parcijalne reakcije prilikom rasta oksidnog filma 60

Slika 22. Rast oksidnog filma u funkciji vremena 60

Slika 23. Otapanje Al s disociranim oblicima (Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ $Al(OH)_3$ i $Al(OH)^{2-}$) u funkciji pH-vrijednosti 62

Slika 24. Brzina otapanja aluminijeva hidroksida u vodenom mediju kao funkcija pH-vrijednosti..... 63

Slika 25. Utjecaj vrijednosti pH na topljivost oksidnog filma izražena kao suma aktivnosti Al^{3+} i AlO_2^- u predmetnim otopinama 64

Slika 26. Izgled korodirane aluminijske površine u slanoj vodi pri sobnoj temperaturi (AlOHCl, $AlOHCl_2$) 65

Slika 27. Izgled površine aluminija nakon uranjanja u vodu pri temperaturi od 62 °C 66

Slika 28. Utjecaj temperature na jamičastu koroziju aluminija 67

Slika 29. Utjecaj temperature na dubinu i gustoću jamica na površini aluminija 67

Slika 30. Utjecaj nekih legirnih elemenata na korozijski potencijal termički tretirane i gašene otopine aluminijske legure 70

Slika 31. Lokalizirana korozijska oštećenja oksidnog filma na aluminijskoj leguri 74

Slika 32. Elektrokemijski niz s vrijednostima ravnotežnih potencijala konstrukcijskih materijala u morskoj vodi u odnosu na referentne elektrode Zn, Ag/AgCl i $Cu/CuSO_4$ 77

Slika 33. Inicijalna faza korozije otapanja *S*-faze aluminijske legure 2024-T3 79

Slika 34. Sekundarna faza elektrokemijske korozije *S*-faze aluminijske legure 2024-T3 80

Slika 35. 3D prikaz (STEM) selektivno korodirane *S*-faze aluminijske legure 2024-T3. Na slici su vidljive morfološke, kompozicijske i kristalografske promjene: a) ortopan, b) i c) nanočestice bakra (žuto) te d) spužvasta struktura preostale S-faze (modro) 81

Slika 36. Pretposljednja faza korozije *S*-faze aluminijske legure 2024-T3 81

Slika 37. Shematski prikaz selektivne korozije intermetalne čestice Al_2CuMg i piting korozije aluminijske matrice 82

Slika 38. Slijed lokaliziranog korozijskog napada aluminijske legure 2024-T3 u kloridnom mediju .. 83

Slika 39. Inicijalna faza pitinga *S*-faze aluminijske legure 2024-T3 83

Slika 40. Shematski prikaz mehanizma propagacije jamice u kloridnom mediju 84

Slika 41. Shematski prikaz mehanizma nastanka jamičastih fenomena na aluminijskoj leguri 2024-T3 u kloridnom mediju: (A) pucanje oksidnog filma, (B-D) selektivna korozija *S*-faze, (E, F) ponovno taloženje bakra 86

Slika 42. Struktura unutarnjeg sustava zaštite organskim prevlakama aluminijske legure na zrakoplovnoj konstrukciji 89

Slika 43. Prikaz vanjskog sustava površinske zaštite organskim prevlakama aluminijske konstrukcije zrakoplova 89

Slika 44. Udio pojedinih komponenti sustava površinske zaštite u civilnom zrakoplovstvu (Airbus) koje su zamijenjene ili su u procesu istraživanja i razvoja zbog velikog udjela kromata 91

Slika 45. Raspodjela proizvoda po tehnološkom području koje sadržavaju tvari s REACH liste (ožujak 2011) 96

Slika 46. Ciljevi Airbusova projekta za smanjenje uporabe kromata 97

Slika 47. Topljivost cerija kao funkcija pH vrijednosti 103

Slika 48. Prikaz Pourbaixova dijagrama cerija u vodi pri 25 °C, $Ce^{n+}=10^{-2}$ M 104

Slika 49. Raspon stabilnosti cerijeva peroksohidroksida te hidrokside aluminijeva, lantanova i cerijeva hidroksida u funkciji pH-vrijednosti 105

Slika 50. Brzina korozije Al7075 u NaCl otopini kao funkcija koncentracije $CeCl_3$ 105

Slika 51. Postotak zastupljenosti hidroliziranih specija kao što su Ce^{3+}, $Ce(OH)^{2+}$, $Ce(OH)_2^{+}$, $Ce(OH)_3$ i $Ce(OH)^{4+}$ u ovisnosti o pH-vrijednosti vode 108

Slika 52. Prikaz parcijalnog mehanizma nastanka konverzijske prevlake na bazi cerija, uzrokovana elektrokemijskim reakcijama intermetalnih čestica 2024-T3 111

Slika 53. Kritična koncentracija inhibitora Ce (III), Co (II), Mo(IV) i CrO_4^{2-} kao funkcija koncentracije klorida te njezin utjecaj na inhibiciju korozije aluminijske legure 2024-T3. 113

Slika 54. Krivulje topljivosti za spojeve Ce^{3+} i Ce^{4+} koje ilustriraju razliku u topljivosti koja je povezana s promjenom oksidacijskog stanja Ce 115

Slika 55. Prikaz mehanizma zaštite od korozije aluminijske legure 2024-T3 djelovanjem Ce iona u aeriranoj kloridnoj otopini 115

Slika 56. Mehanizam djelovanja cerijevih spojeva (Pourbaix dijagram). I→II otapanje cerijevih oksida; II→III redukcija topljivog Ce (IV); III→IV precipitacija Ce (III) na alkalnim lokalnim katodama; IV-II ponovna oksidacija Ce otopljenim kisikom u otopini koja nije u direktnom kontaktu s Al 116

Slika 57. Osnovni adsorpcijski pojmovi 117

Slika 58. Prikaz najčešćih adsorpcijskih izotermi i ovisnosti qe/Ce 125

Slika 59. Toplina adsorpcije vs. prekrivenost površine - Langmuir i Temkin 126

Slika 60. Monomolekulsko prekrivanje adsorbensa 127

Slika 61. Prikaz metodologije istraživanja 134

Slika 62. Plan pripreme uzoraka za ispitivanje 137

Slika 63. Prikaz ispitnih uzoraka uronjenih u odgovarajuće ispitne otopine 138

Slika 64. Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima 139

Slika 65. Vektor Z opisan realnim (Z') i imaginarnim (Z") koordinatama 143

Slika 66. Kemijski sastav površine aluminijske legure 2024-T3 dobivene metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije 147

Slika 67. Ključni parametar hrapavosti i profila ispitne površine referentnog netretiranog uzorka ... 147

Slika 68. Mikrostruktura poliranih i nagriženih površina na uzorku od aluminijske legure 2024-T3 148

Slika 69. FE-SEM mikrosnimci različitih klastera intermetalnih čestica (a i b) sačinjenih od *S* i *θ* faze te *α*-faze, prikazanih u L - T ravnini 149

Slika 70. EDS analiza distribucije intermetalnih čestica i legirnih elemenata na proizvoljno selektiranom lokalitetu površine 200 × 200 μm 154

Slika 71. Krivulje potenciodinamičke polarizacije uzoraka aluminija uronjenih u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 3 mM inhibitora i bez inhibitora 157

Slika 72. Izgled stanja površine uzoraka nakon izlaganja u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 3 mM inhibitora i bez inhibitora te nakon potenciodinamičke polarizacije 158

Slika 73. Krivulje potenciodinamičke polarizacije uzoraka aluminija uronjenih u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 4 mM inhibitora i bez inhibitora 160

Slika 74. Izgled stanja površine uzoraka nakon izlaganja u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 4 mM inhibitora i bez inhibitora te nakon potenciodinamičke polarizacije 161

Slika 75. Krivulje potenciodinamičke polarizacije uzoraka aluminija uronjenih u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 5 mM inhibitora i bez inhibitora 163

Slika 76. Izgled stanja površine uzoraka nakon izlaganja u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 5 mM inhibitora i bez inhibitora te nakon potenciodinamičke polarizacije 164

Slika 77. Grafički prikaz utjecaja ključnih varijabla na korozijski potencijal aluminijske legure 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez i sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (3, 4 i 5 mM) 166

Slika 78. Grafički prikaz utjecaja ključnih varijabla na korozijsku postojanost aluminijske legure 2024-T3 nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez i sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (3, 4 i 5 mM) 169

Slika 79. Grafički prikaz krivulja cikličke polarizacije aluminijskih uzoraka (lijevo) i vrijednosti ključnih parametara jamičaste korozije (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom u vremenskim intervalima od 0, 72 i 240 h 172

Slika 80. Izgled stanja površine aluminijskih uzoraka nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom te nakon cikličke polarizacije 173

Slika 81. Grafički prikaz krivulja cikličke polarizacije aluminijskih uzoraka (lijevo) i vrijednosti ključnih parametara jamičaste korozije (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom u vremenskim intervalima od 0, 72 i 240 h 175

Slika 82. Izgled stanja površine aluminijskih uzoraka nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom te nakon cikličke polarizacije 176

Slika 83. Grafički prikaz krivulja cikličke polarizacije aluminijskih uzoraka (lijevo) i vrijednosti ključnih parametara jamičaste korozije (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu

otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom u vremenskim intervalima od 0, 72 i 240 h 178

Slika 84. Izgled stanja površine aluminijskih uzoraka nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom te nakon cikličke polarizacije 179

Slika 85. Grafički prikaz utjecaja ključnih varijabla na korozijsku postojanost aluminijske legure 2024-T3 prema nastanku jamica 181

Slika 86. FE-SEM snimke površina ispitnih uzoraka uronjenih u 10 mM otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom u vremenskom periodu od 240 h i temperaturi (20 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i (60 ± 2) °C 182

Slika 87. Mikroskopski snimci jamičastih oštećenja nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl i obrađenih s pomoću programskog paketa ImageJ (povećanje 100×) 188

Slika 88. Mikroskopski snimci jamičastih oštećenja nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) i obrađenih s pomoću programskog paketa ImageJ (povećanje 100×) 189

Slika 89. 3D modeli mikroskopskih jamičastih oštećenja nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri temperaturi (20 ± 2) °C i vremenskim intervalima od 24 h i 72 h 191

Slika 90. 3D modeli mikroskopskih jamičastih oštećenja nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri temperaturi (20 ± 2) °C i vremenskim intervalima od 144 h i 240 h 192

Slika 91. 3D modeli mikroskopskih jamičastih struktura nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) pri temperaturi (20 ± 2) °C i vremenskim intervalima od 24 h i 72 h 193

Slika 92. 3D modeli mikroskopskih jamičastih struktura nastalih kao posljedica uranjanja ispitnih uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl sa $CeCl_3 \times 7H_2O$ (5 mM) pri temperaturi (20 ± 2) °C i vremenskim intervalima od 144 h i 240 h 194

Slika 93. Shematski prikaz sastavnih komponenata ispitnih uzoraka i elemenata ekvivalentnog strujnog kruga 195

Slika 94. Nyquistov prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti inhibiranih i neinhibiranih uzoraka (lijevo); numeričke vrijednosti oksidnog sloja/filma inhibitora, otpora oksidnog sloja/filma inhibitora i kapaciteta električnog dvosloja (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu bez inhibitora i s inhibitorom (3 mM) 198

Slika 95. Nyquistov prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti inhibiranih i neinhibiranih uzoraka (lijevo); numeričke vrijednosti oksidnog sloja/filma inhibitora, otpora oksidnog sloja/filma inhibitora i kapaciteta električnog dvosloja (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu bez inhibitora i s inhibitorom (4 mM) 200

Slika 96. Nyquistov prikaz EIS eksperimentalnih vrijednosti inhibiranih i neinhibiranih uzoraka (lijevo); numeričke vrijednosti oksidnog sloja/filma inhibitora, otpora oksidnog sloja/filma inhibitora i kapaciteta električnog dvosloja (desno) nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu bez inhibitora i s inhibitorom (5 mM) 202

Slika 97. Mikrosnimci površine aluminijske legure (povećanje 200×) nakon uranjanja uzoraka u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez cerijevih iona i sa cerijevim ionima (5 mM) ... 206

Slika 98. FE-SEM/EDS spektri i numeričke vrijednosti kemijske mikroanalize lokaliteta intermetalnih čestica na površini ispitnog uzorka neposredno nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s cerijevim ionima (c = 5 mM) ... 208

Slika 99. AFM topografija površine uzoraka od aluminijske legure nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri temperaturi od (20 ± 2) °C ... 211

Slika 100. AFM topografija površine uzoraka od aluminijske legure nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s (5 mM) $CeCl_3 \times 7H_2O$ pri temperaturi od (20 ± 2) °C ... 212

Slika 101. Prikaz linijskih profila na dijagonalama skeniranih uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl pri temperaturi od (20 ± 2) °C ... 214

Slika 102. Prikaz linijskih profila na dijagonalama skeniranih uzoraka uronjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s (5 mM) $CeCl_3 \times 7H_2O$ pri temperaturi od (20 ± 2) °C ... 215

Slika 103. Grafički prikaz ovisnosti korozijskih parametara (ln j_{kor}) vs. 1/T ((20 ± 2), (40 ± 2) i (60 ± 2) °C) uzoraka uranjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s različitim koncentracijama inhibitora (3 mM, 4 mM i 5 mM) ... 217

Slika 104. Grafički prikaz varijacije E_a i A u ovisnosti o koncentraciji inhibitora za vremenski period uranjanja od 240 h ... 219

Slika 105. Grafički prikaz ovisnosti korozijskih parametara (ln j_{kor}/T) i temperature ispitivanja ((20 ± 2), (40 ± 2) i (60 ± 2) °C) uzoraka uranjenih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s različitim koncentracijama inhibitora (3, 4 i 5 mM) ... 220

Slika 106. Grafički prikaz Langmuir-ovih izotermi pri adsorpciji cerijevih iona na površinu aluminijske legure ... 222

Slika 107. Grafički prikaz međusobne ovisnost lnK_{ads} vs. 1/T ... 224

Slika 108. Grafički prikaz variranja adsorpcijskog kapaciteta i mase adsorbata na ispitnom uzorku s vremenskim intervalom uronjenosti u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 3 mM inhibitora . 226

Slika 109. Grafički prikaz variranja adsorpcijskog kapaciteta i mase adsorbata na ispitnom uzorku s vremenskim intervalom uronjenosti u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 4 mM inhibitora . 227

Slika 110. Grafički prikaz variranja adsorpcijskog kapaciteta i mase adsorbata na ispitnom uzorku s vremenskim intervalom uronjenosti u 10 mM vodenu otopinu NaCl s 5 mM inhibitora . 228

12. Popis tablica

Tablica 1. Upotrebljivost materijala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije 16

Tablica 2. Podjela troškova nastalih uslijed korozije 20

Tablica 3. Osnovna svojstva nelegiranog aluminija pri određenom tlaku i temperaturi 26

Tablica 4. Topljivost elemenata u aluminiju 28

Tablica 5. Kemijski sastav nekih aluminijskih legura iz serije 2xxx 37

Tablica 6. Prikaz najvažnijih mehaničkih svojstava odabranih durala 38

Tablica 7. Mehanička i fizikalna svojstva aluminijske legure 2024-T3 39

Tablica 8. Postojanost aluminija u različitom okolišnom mediju 49

Tablica 9. Veličina intermetalnih čestica na valjanoj površini i unutrašnjoj strukturi aluminijske legure 2024 75

Tablica 10. Usporedba svojstava fizisorpcije s procesom kemisorpcije 121

Tablica 11. Karakteristike Langmuir-ove adsorpcijske izoterme 127

Tablica 12. EDS analiza kemijskog sastava različitih intermetalnih spojeva unutar klastera (lokaliteti 1 – 6 prema slici 69 a) 151

Tablica 13. EDS analiza kemijskog sastava različitih intermetalnih spojeva unutar klastera (lokaliteti 0 – 5 prema slici 69 b) 152

Tablica 14. EDS analiza kemijskog sastava različitih intermetalnih spojeva unutar klastera (lokaliteti 6 – 11 prema slici 69 b) 153

Tablica 15. Rezultati ispitivanja potenciodinamičke polarizacije, stupanj inhibicije, prekrivenosti površine te faktor usporenja za koncentraciju inhibitora od 3mM 156

Tablica 16. Rezultati ispitivanja potenciodinamičke polarizacije, stupanj inhibicije, prekrivenosti površine te faktor usporenja za koncentraciju inhibitora od 4mM 159

Tablica 17. Rezultati ispitivanja potenciodinamičke polarizacije, stupanj inhibicije, prekrivenosti površine te faktor usporenja za koncentraciju inhibitora od 5 mM 162

Tablica 18. Rezultati cikličke polarizacije ispitnih uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom i bez inhibitora 171

Tablica 19. Rezultati cikličke polarizacije ispitnih uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom i bez inhibitora 174

Tablica 20. Rezultati cikličke polarizacije ispitnih uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom i bez inhibitora 177

Tablica 21. Kvantitativna dimenzijska analiza jamičastih korozijskih fenomena nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl s inhibitorom i bez inhibitora 187

Tablica 22. Rezultati EIS ispitivanja uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (3 mM) 197

Tablica 23. Rezultati EIS ispitivanja uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (4 mM) 199

Tablica 24. Rezultati EIS ispitivanja uzoraka nakon uranjanja istih u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom (5 mM) 201

Tablica 25. Numeričke vrijednosti površinskih parametara hrapavosti uzoraka nakon uranjanja u aeriranu 10 mM vodenu otopinu NaCl bez inhibitora i s inhibitorom 209

Tablica 26. Korozijski parametri ispitivane aluminijske legure u aeriranoj 10 mM vodenoj otopini NaCl pri različitim temperaturama uz prisutnost i odsutnost inhibitora za vremenski interval uranjanja od 240 h 216

Tablica 27. Parametri Arrhenius-ove linearne ovisnosti $\ln j_{kor}$ vs. $1/T$ u aeriranoj 10 mM vodenoj otopini NaCl bez inhibitora i s različitim koncentracijama inhibitora 218

Tablica 28. Kinetički parametri korozije u funkciji različitih koncentracija inhibitora 221

Tablica 29. Adsorpcijski parametri linearne regresije između varijabla c/θ i c za inhibitor $CeCl_3 \times 7H_2O$ 222

Tablica 30. Adsorpcijski parametri ispitivane aluminijske legure u vodenoj otopini 10 mM NaCl s 3 mM inhibitora (C_0 = 1,118 mg/ml, m_0 = 55,887 mg) 225

Tablica 31. Adsorpcijski parametri ispitivane aluminijske legure u vodenoj otopini 10 mM NaCl s 4 mM inhibitora (C_0 = 1,490 mg/ml, m_0 = 74,516 mg) 226

Tablica 32. Adsorpcijski parametri ispitivane aluminijske legure u vodenoj otopini 10 mM NaCl s 5 mM inhibitora (C_0 = 1,863 mg/ml, m_0 = 93,145 mg) 227

13. Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Značenje/opis
a	-	koeficijent smjera ili regresije
A	μA cm^{-2}	Arrheniusov predeksponencijalni faktor
b	-	odsječak na ordinati
c	mM	koncentracija inhibitora u vodenoj otopini
C_0	mg/L	početna koncentracija inhibitora u vodenoj otopini
C_{dl}	F cm^{-2}	kapacitet električnog dvosloja
CPE	F cm^{-2}	element konstantne faze
C_t	mg/L	koncentracija inhibitora u vodenoj otopini u određenom trenutku
E^0	V	standardni elektrodni potencijal
E_0	V	standardna vodikova elektroda
E_a	J mol^{-1}	energija aktivacije
E_{kor}	V	korozijski potencijal
E_{pit}	V	piting potencijal
E_r	V	elektromotorna sila redoks procesa korozije
E_{rd}	V	ravnotežni potencijal depolarizacije
E_{ri}	V	ravnotežni potencijal ionizacije metala
E_{zpit}	V	zaštitni piting potencijal
F	C mol^{-1}	Faradayeva konstanta
f	Hz	frekvencija
G	J	Gibbsova slobodna energija
G_{ads}^0	J	standardna Gibbsova slobodna energija
H	J mol^{-1}	reakcijska entalpija
h	m^2 kg s^{-1}	Plankova konstanta
H_a^0	J mol^{-1}	entalpija aktivacije
H_{ads}^0	J mol^{-1}	standardna entalpija adsorpcije
I_0	mV RMS	amplituda strujnog signala
I_{kor}	A	jakost korozijske struje
j_{kor}	A cm^{-2}	gustoća korozijske struje
K_{ads}	J mol^{-1}	konstanta kemijske ravnoteže adsorpcijskog procesa
m	mg	masa
m_0	mg	početna masa inhibitora za određenu koncentraciju u zadanom volumenu V
m_{ads}	mg	masa adsorbata na ispitnom uzorku
M_e	-	atom metala
m_t	mg	masa inhibitora u vodenoj otopini u određenom trenutku
N	mol^{-1}	Avogadrov broj
p	N m^{-2}	parcijalni tlak kisika
P_{pit}	%	stupanj zaštite od nukleacije jamice
p_r	N m^{-2}	ravnotežni parcijalni tlak
Q_{oks}	F cm^{-2}	kapacitet oksidnog sloja/filma inhibitora
q_t	mg/g	adsorpcijski kapacitet adsorbensa
R	J mol^{-1} K^{-1}	opća plinska konstanta
R^2	-	koeficijent određivanja (determinacije)
R_a	μm	srednje aritmetičko odstupanje mjerenog profila
R_{ct}	Ω cm^2	otpor prijenosu naboja
R_{ku}	-	koeficijent oštrine profila
R_{oks}	Ω	otpor elektrolita
R_p	Ω cm^2	polarizacijski otpor
R_{pmax}	μm	najveća (maksimalna) visina vrha profila
R_q	μm	srednje kvadratno odstupanje
R_s	Ω	otpor oksidnog sloja/filma s integriranim inhibitorom

Oznaka	Jedinica	Značenje/opis
R_{sk}	-	koeficijent asimetrije profila
R_t	µm	ukupna visina profila
R_v	µm	najveća dubina dola profila
R_z	µm	najveća visina profila između neravnina profila
S	J mol^{-1} K^{-1}	standardna entropija adsorpcije
S_a	nm	srednje aritmetičko odstupanje mjerenog profila površine
S_a^0	J mol^{-1} K	entropija aktivacije
S_{ads}^0	J mol^{-1} K^{-1}	standardna entropija adsorpcije
S_e	cm^2	površina radne elektrode
S_{ku}	-	zaobljenost površine
S_p	nm	najveća (maksimalna) visina vrha profila površine
S_{pl}	cm^2	ploština
S_q	nm	srednje kvadratno odstupanje površine
S_{sk}	-	koeficijent asimetrije profila površine
S_v	nm	najveća dubina dola profila površine
S_z	nm	najveća visina profila između neravnina površine
T	K	termodinamička (apsolutna) temperatura
t	h	vremenski period uranjanja
V	mL	volumen vodene otopine
v_{kor}	mm god^{-1}	brzina korozije
W	g	masa adsorbensa
W_r	J	reakcijski rad
Z	Ω cm^2	modul impedancije (Faraday)
z	-	valencija
γ	-	faktor usporenja
ΔE	V	razlika potencijala kao indikator otpora nukleaciji jamice
η	-	stupanj inhibicije
η_e	V	prenapon
ϑ_{inh}	-	stupanj prekrivenosti površine
ρ	g cm^{-3}	gustoća
ϕ	°	fazni kut

14. Popis kratica

Kratica	**Značenje/opis**
AC	engl. Alternating current technics, izmjenična struja
ACARE	engl. Advisory Council for Aeronautics Research in Europe, Savjetodavno vijeće za istraživanje aeronautike u Europi
ACF	engl. Airbus Chromate-Free, Airbus bez kroma
AFM	engl. Atomic force microscopy, mikroskopija atomskih sila
ASTM	engl. American Society for Testing and Materials, Američko društvo za ispitivanje i materijale
°C	Celzijev stupanj
BDP	bruto domaći proizvod
CAA	engl. Chromic Acid Anodizing, anodizacija u kromnoj kiselini
$CeCl_3 \times 7H_2O$	Cerij (III) klorid heptahidrat
CFRP	engl. Carbon Fibre Reinforced Plastics, plastika ojačana ugljičnim vlaknima
DC	engl. Direct current technics, istosmjerna struja
EADS	engl. European Aeronautic Defence and Space Company, Europska zrakoplovna obrambena i svemirska tvrtka
ECHA	engl. The European Chemicals Agency, Europska agencija za kemijske proizvode
EDS	engl. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, energijski disperzivna rendgenska spektroskopija
EEZ	Europska ekonomska zajednica
EIS	engl. Electrochemical Impedance Spectroscopy, elektrokemijska impedancijska spektroskopija
FCC	engl. Face Centered Cubic, plošno centrirana kubična struktura
FE-SEM	engl. Field Emmission Scanning Electron Microscopy, pretražna mikroskopija emisijom elektrona poljem
IACS	engl. International Annealed Copper Standards, Međunarodni standard za žareni bakar
ISO	engl. International Organization for Standardization, Međunarodna organizacija za standardizaciju
IUPAC	engl. The International Union of Pure and Applied Chemistry, Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju
K	Kelvin
NSDL	engl. Near-Surface Deformed Layer, deformirani sloj blizu površine
OSHA	engl. Occupational Safety and Health Administration, Europska agencija za zaštitu na radu
PEL	engl. Permissible Exposure Limit, dopuštena granica izloženosti
pH	mjera kiselosti (aciditeta)
ppm	engl: Parts per million, koncentracija - dijelova na milijun
Rare Earth Elements	Elementi rijetkih zemalja
REACH	engl. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, Uredba o registraciji, evaluaciji, autorizaciji i ograničavanju kemikalija
RoHS	engl. Restriction of Hazardous Substances, Direktiva o ograničenju određenih opasnih tvari
TEM	engl. Transmission Electron Microscopy, transmisijska elektronska mikroskopija
USD	engl. United States dollar, američki dolar
wt.	engl. weight, težina
ZKE	zasićena kalomel elektroda
SHE	standardna vodikova elektroda

15. Životopis autora

Marin Kurtela rođen je u Zagrebu 1981. Završio je osnovnu školu i opću gimnaziju u Dubrovniku, a nakon srednjoškolskog obrazovanja upisao je Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Akademski naziv diplomiranog inženjera zrakoplovstva stekao je 2010.

Od 2011. zaposlen je u Odjelu za upravljanje procesima na Brodarskom institutu d.o.o, gdje u svojstvu znanstvenog novaka, a poslije i kao voditelja tima, sudjeluje u organizaciji i uspješnom provođenju više od 30 različitih projekata koji se odnose na projektiranje i izvedbu sustava turbinske regulacije (hidroelektrane), elektrohidrauličkih sustava (brane, preljevna polja, turbinski sustavi), održavanje, revitalizaciju, konstruiranje i izvođenje strojarskih konstrukcija, upravljanje i nadzor nad izvođenjem radova u vodoopskrbnim sustavima te upravljanje i nadzor u industrijskim procesima.

Od 2014. zaposlen je u tvrtki TE-MARINE d.o.o., gdje kao samostalni projektant brodske opreme i hidrauličkih sustava sudjeluje u organizaciji i realizaciji nekoliko desetaka projekata koji se odnose na projektiranje, nadzor i izgradnju palubne opreme, kako za domaću brodogradnju tako i za inozemno tržište luksuznih jahti.

Od 2016. radi u svojstvu asistenta na Katedri za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, gdje sudjeluje u provedbi nastavnih i znanstveno-istraživačkih aktivnosti te u organizaciji i provedbi različitih specijalističkih stručnih izobrazba i međunarodnih konferencija iz područja korozije i zaštite materijala, koje organiziraju Katedra za zaštitu materijala i Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, čiji je član od 2010.

Godine 2018. postaje članom Povjerenstva za e-učenje, a od prosinca 2020. i članom tehničkog odbora TO 504, Korozija i zaštita metala i legura Hrvatskog zavoda za norme, gdje aktivno sudjeluje u ostvarivanju ciljeva normizacije.

Suautor je mnogobrojnih studija i ekspertiza koje obrađuju problematiku određivanja uzroka nastanka korozijskih oštećenja, ocjene stanja konstrukcija oštećenih korozijom, utvrđivanja mogućnosti izbjegavanja oštećenja te projekata sanacije i zaštite konstrukcija i postrojenja oštećenih korozijom.

Njegovi znanstveno-istraživački interesi uključuju unaprijeđenje učinkovitosti ekološki prihvatljivih tehnologija sustava zaštite aluminija i aluminijevih legura te onih dobivenih postupkom aditivne proizvodnje žicom i električnim lukom (WAAM). Kao suradnik sudjeluje u provedbi nekoliko projekata financiranih iz Europskih fondova za regionalni razvoj.

Popis odabranih znanstvenih radova s međunarodnom recenzijom objavljenih u časopisima ili zbornicima skupova:

... Kurtela M, Šimunović V, Alar V, Stojanović I. Thermodynamic Parameters of Cerium(III) Chloride Heptahydrate Precipitation on the Surface of Aluminium Alloy 2024-T3 in Chloride Solution. KORMAT 2020, Zagreb, Croatia, 26.11.2020., Zagreb: Croatian Society for Materials Protection; 2020.

... Aleksandrov Fabijanić T, Kurtela M; Škrinjarić I, Pötschke J, Mayer M. Electrochemical Corrosion Resistance of Ni and Co Bonded Near-Nano and Nanostructured Cemented Carbides. Metals. 2020;10(2):224. doi.10.3390/met10020224.

... Radiković N, Stojanović I, Kurtela M. Corrosion Properties of Aluminium Alloy Produced by Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM), KORMAT 2020, Zagreb, Croatia, 26.11.2020., Zagreb: Croatian Society for Materials Protection; 2020.

... Kurtela M, Šimunović V, Stojanović I, Alar V. Effect of the Cerium(III) Chloride Heptahydrate on the Corrosion Inhibition of Aluminium Alloy. Materials and Corrosion. 2020;71(8):125-147.

... Kurtela M, Alar V, Šimunović V, Jakovljević S. Deposition of Cerium(III) Chloride Heptahydrate on Aluminium Alloy 2024-T3 in Chloride Solution, Eurocorr 2019, Seville, Spain, 09.09-12.09.2019. Seville: Sociedad Española des Materiales (SOCIEMAT); 2019.

... Alar V, Horvatić Novak A, Runje B, Kurtela M. The Effect of $CeCl_3$ Inhibitor on the Localized Corrosion of Stainless Steel in Chloride Solutions. Materials and Corrosion. 2019;70(8):1273-1287.

... Šimunović V, Kurtela M, Klasnić A. Corrosion Inhibition of Aluminium Alloy by Cerium Ions Adsorption, MTECH 2019, Poreč, Croatia, 09.10-12.10.2019. Zagreb: Croatian society for materials and tribology; 2019.

... Stojanović I, Alar V, Kurtela M, Ivanek T. The Influence of Anodization Parameters on the Properties of Aluminium Oxide Layer, MTECH 2017, Zadar, Croatia, 04.10-7.10.2019. Zagreb: Croatian Society for Heat Treatment and Surface Engineering; 2017.

16. Curriculum vitae of the author

Marin Kurtela was born in Zagreb in 1981. He finished elementary and high school in Dubrovnik, and after his secondary education he enrolled in the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture of the University of Zagreb. He received the academic title of Master of Aeronautical Engineering in 2010.

From 2011 to 2014, he was employed at the Department of Process Management at Brodarski Institut ltd., where as a research assistant and later as a team leader, he participated in the organization and successful implementation of more than 30 different projects, related to the design and performance of turbine control system (hydro power plants), electrohydraulic systems (dams, spillway fields, turbine systems), maintenance, revitalization, design and performance of mechanical structures, management and supervision of works in water supply systems, and management and supervision in industrial processes.

From 2014 to 2016, he was employed in the private company TE-MARINE ltd., where as an independent designer of ship equipment and hydraulic systems, he participated in the organization and implementation of several dozen projects related to the design, supervision and construction of deck equipment, both for the domestic shipbuilding industry and for the international market of luxury yachts.

Since 2016, he has been working as a science novice at the Chair of Materials Protection at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture of the University of Zagreb, where he participates in the implementation of different specialist professional seminars and international conferences in the field of corrosion and corrosion protection, organized by the Chair of Materials Protection and the Croatian Society for Materials Protection, of which he has been a member since 2010.

In 2018 he became a member of the E-learning Committee, and since December 2020 a member of the technical committee TO 504, Corrosion and Protection of Metals and Alloys of the Croatian Standards Institute, which is actively involved in achieving the goals of standardization.

He is the co-author of a range of studies and expertise reports dealing with determination of causes leading to corrosion damage and evaluation of structures damaged by corrosion, establishing the possibilities of damage avoidance, and design for recovery and protection of structures and plants damaged by corrosion. His scientific research interests include improving the efficiency of environmentally friendly technology systems to protect aluminium and aluminium alloys as well as those obtained by the method of wire arc additive manufacturing (WAAM). As an associate, he participates in the implementation of several projects financed by the European Regional Development Funds.