

Utjecaj klorida na brzinu korozije aluminijskih legura

Klinac, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:755302>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Tomislav Klinac

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Student:

Tomislav Klinac

Zagreb, 2015.

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

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar, kao i svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala, koji su mi svojim stručnim znanjem i brojnim savjetima omogućili realizaciju ovog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji, djevojci i kolegama na strpljenju, povjerenju i iznimnoj podršci tijekom studiranja.

Tomislav Klinac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Tomislav Klinac**

Mat. Br.: 0023077648

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj klorida na brzinu korozije aluminijskih legura**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The effect of chloride on the corrosion rate of aluminum alloys**

Opis zadatka:

Aluminijske legure imaju dobra mehanička svojstva koja se mogu postići prirodnim starenjem ili toplinskom obradom, što ih čini široko upotrebljivim konstrukcijskim materijalom. Korozijska otpornost te relativno mala težina su karakteristike koje ih uz dobra mehanička svojstva čine prihvatljivim u brodogradnji, zrakoplovnoj i svemirskoj industriji te vojnoj industriji. Dobra električka svojstva i manja težina iskorištena su i u elektroindustriji.

U teorijskom dijelu rada dati fizikalno kemijska svojstva te primjenu aluminijskih legura.

U eksperimentalnom dijelu rada elektrokemijskim metodama odrediti korozijski potencijal, polarizacijski otpor i gustoću korozijske struje te piting potencijal aluminijskih legura u otopini destilirane vode s različitim udjelima kloridnih iona. Analizirati rezultate i izvesti zaključak.

Zadatak zadan:

24. rujna 2015.

Rok predaje rada:

26. studenog 2015.

Predviđeni datum obrane:

2., 3. i 4. prosinca 2015.

Zadatak zadao:

Izv.prof.dr.sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD	1
2. OPĆENITO O KOROZIJI	2
2.1. Definicija korozije	2
2.2. Različiti oblici korozije	3
2.3. Zaštita metala od korozije.....	4
2.4. Gospodarski značaj korozije.....	6
3. O ALUMINIJU	7
3.1. Povijesni pregled	7
3.2. Osnovne karakteristike aluminija	12
3.3. Primjena aluminija.....	17
3.4. Korozijska postojanost aluminija	18
3.5. Oksidne prevlake na aluminiju	21
4. LEGURE ALUMINIJA	24
4.1. Dijagrami stanja aluminijskih legura.....	26
4.1.1. Dijagram stanja Al-Mg.....	26
4.1.2. Dijagram stanja Al-Cu	27
4.1.3. Dijagram stanja Al-Si.....	28
4.2. Legirni sustavi sa tri komponente.....	28
4.3. Precipitacijsko očvrnuće aluminijskih legura	29
4.4. Lijeване Al legure	32
4.4.1. Al-Mg legure	32
4.4.2. Al-Cu legure	33
4.4.3. Al-Si legure	33
4.5. Gnječene Al legure	35
5. KLOR I NJEGOVI SPOJEVI	37
5.1. Općenito o kloru	37
5.2. Svojstva klora	38
5.3. Primjer korozije zbog utjecaja klorida.....	40
5.3.1. Korozija u morskoj vodi.....	40
6. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA	42

6.1.	Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom.....	42
6.1.1.	Određivanje korozijskog potencijala.....	43
6.1.2.	Tafelova ekstrapolacija	44
6.1.3.	Ciklička polarizacija.....	46
6.2.	Ispitivanja s izmjeničnom strujom.....	48
7.	ISPITIVANI MATERIJALI	50
7.1.	Legura aluminija AA5083	50
7.2.	Legura aluminija AA6070	51
8.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	52
8.1.	Priprema uzoraka za ispitivanje.....	52
8.2.	Provedena ispitivanja.....	53
8.2.1.	Ispitivanje kemijskog sastava.....	53
8.2.2.	Mikrostrukturalna ispitivanja	54
8.2.3.	SEM i EDX analiza	57
8.3.	Elektrokemijska DC ispitivanja.....	61
8.3.1.	Elektrokemijska ispitivanja korozijske postojanosti uzorka 1 i uzorka 2	61
8.3.2.	Ispitivanja sklonosti uzorka 1 i uzorka 2 prema rupičastoj koroziji.....	69
8.4.	Analiza rezultata	72
8.4.1.	Uzorak 1 (AA 5083).....	72
8.4.2.	Uzorak 2 (AA 6070).....	72
8.5.	Rasprava i osvrt na rezultate.....	73
9.	ZAKLJUČAK	75
10.	LITERATURA	76

POPIS SLIKA

Slika 1. Korozija metala	2
Slika 2. Rušenja mosta Silver Bridge 1967. godine zbog korozije i umora materijala.....	6
Slika 3. Glinene posude primitivnog čovjeka sa hidratiziranim aluminijskim silikatima	7
Slika 4. Glinica	8
Slika 5. Boksit	9
Slika 6. Hall-Heroultov proces.....	10
Slika 7. Kupola crkve San Gioacchino u Rimu.....	11
Slika 8. Statua „Anteros“, London	11
Slika 9. Aluminij u periodnom sustavu elemenata.....	12
Slika 10. Aluminij u elementarnom stanju	13
Slika 11. Mehanička svojstva nekih Al –legura	16
Slika 12. Primjena aluminijske cijevi i raznih profila.....	17
Slika 13. Pojavni oblici korozije na aluminiju i njegovim legurama	19
Slika 14. Anodizirani aluminijski profil.....	23
Slika 15. Obojeni anodizirani aluminijski profil	23
Slika 16. Dijagram stanja Al-Mg	26
Slika 17. Dijagram stanja Al-Cu	27
Slika 18. Dijagram stanja Al-Si.....	28
Slika 19. Al - Cu legura.....	29
Slika 20. Opći postupak precipitacijskog očvršćivanja	30
Slika 21. Zbivanja pri cijepanju eutektičke legure Al-Si s 12 % Si.....	34
Slika 22. Kloriranje bazena	37
Slika 23. Izgled klora - žutozelene boje	38
Slika 24. PVC prevlaka na Al profilu	39
Slika 25. Korozija u morskoj atmosferi	40
Slika 26. Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima	43
Slika 27. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{kor}	44
Slika 28. Prikaz Tafelove ekstrapolacije	45
Slika 29. Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu	47
Slika 30. Sinusoidalni val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuću struju (I)	49
Slika 31. Uzorak 1 i uzorak 2 pripremljeni za mikrostrukturna ispitivanja	54

Slika 32. Mikrostruktura uzorka 1 - polirano stanje.....	54
Slika 33. Mikrostruktura uzorka 1 - nagriženo stanje	55
Slika 34. Mikrostruktura uzorka 2 - polirano stanje.....	55
Slika 35. Mikrostruktura uzorka 2 - nagriženo stanje	56
Slika 36. Elektronski mikroskop Tescan i EDX analizator.....	57
Slika 37. SEM uzorka 1.....	58
Slika 38. SEM i EDX analiza nagriženog uzorka 1	59
Slika 39. SEM uzorka 2.....	59
Slika 40. SEM i EDX analiza nagriženog uzorka 2	60
Slika 41. Uređaj za elektrokemijska ispitivanja	62
Slika 42. Elektrokemijska ćelija.....	62
Slika 43. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu uzorka 1 pri svim temperaturama ispitivanja u vodovodnoj vodi.....	63
Slika 44. Dijagrami linearne polarizacije za uzorak 1 pri svim temperaturama ispitivanja u vodovodnoj vodi.....	63
Slika 45. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu uzorka 1 pri svim temperaturama ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl	64
Slika 46. Dijagrami linearne polarizacije za uzorak 1 pri svim temperaturama ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl.....	64
Slika 47. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu uzorka 2 pri svim temperaturama ispitivanja u vodovodnoj vodi	65
Slika 48. Dijagrami linearne polarizacije za uzorak 2 pri svim temperaturama ispitivanja u vodovodnoj vodi.....	65
Slika 49. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu uzorka 2 pri svim temperaturama ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl	66
Slika 50. Dijagrami linearne polarizacije za uzorak 2 pri svim temperaturama ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl.....	66
Slika 51. Dijagrami cikličke polarizacije uzorka 1 i 2 u vodovodnoj vodi pri (20 ± 2) °C	69
Slika 52. Dijagrami cikličke polarizacije uzoraka 1 i 2 u 3,5 % otopini NaCl pri (20 ± 2) °C..	69

POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva aluminija	14
Tablica 2. Osnovna svojstva lijevanih Al legura	32
Tablica 3. Podjela i osnovne značajke gnječenih Al legura	35
Tablica 4. Osnovna svojstva klora	37
Tablica 5. Rezultati ispitivanja kemijskog sastava.....	53
Tablica 6. Korozijski parametri opće korozije uzorka 1 legure 5083 i uzorka 2 legure 6070 pri (20±2) °C	67
Tablica 7. Korozijski parametri opće korozije uzorka 1 legure 5083 i uzorka 2 legure 6070 pri (30±2) °C	67
Tablica 8. Korozijski parametri opće korozije uzorka 1 legure 5083 i uzorka 2 legure 6070 pri (40±2) °C.....	68
Tablica 9. Rezultati cikličke polarizacije - ispitivanja sklonosti rupičastoj koroziji (pitting) 70	
Tablica 10. Izgled uzoraka 1 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom.....	71
Tablica 11. Izgled uzoraka 2 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom.....	71

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$R_{P0,2}$	N/mm ²	Konvencionalna granica razvlačenja
R_m	µm	Maksimalno odstupanje od profila
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije
j_{kor}	A/m ²	Gustoća korozijske struje
I_{kor}	A	Jakost korozijske struje
E_{kor}	V	Korozijski potencijal
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog kruga
R_p	Ω	Polarizacijski otpor

j_o	A/m ²	Gustoća struje izmjene
f	Hz	Frekvencija
φ	°	Fazni kut
I'	A	Realna komponenta strujnog vala
I''	A	Imaginarna komponenta strujnog vala
I_{uk}	A	Ukupna struja
Z'	Ωm^2	Realna komponenta impedancije
Z''	Ωm^2	Imaginarna komponenta impedancije
Z_{uk}	Ωm^2	Ukupna impedancija
b_a	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
b_c	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca
EIS	-	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
DC	-	Direct current (istosmjerna struja)
AC	-	Alternating current (izmjenična struja)
ZKE	-	Zasićena kalomel elektroda
ZUT	-	Zona utjecaja topline
BCC	-	Prostorno centrirana kubična rešetka
FCC	-	Plošno centrirana kubična rešetka

SAŽETAK

Aluminijske legure imaju dobra mehanička svojstva koja se mogu postići prirodnim starenjem ili toplinskom obradom, što ih čini široko upotrebljivim konstrukcijskim materijalom. Korozijska otpornost te relativno mala težina su karakteristike koje ih uz dobra mehanička svojstva čine prihvatljivim u brodogradnji, zrakoplovnoj i svemirskoj industriji te vojnoj industriji. Dobra električka svojstva i manja težina iskorištena su i u elektroindustriji.

U teorijskom dijelu rada obrađena su fizikalno - kemijska svojstva te primjena aluminijskih legura. Također, u teorijskom dijelu opisani su razni korozijski procesi, s tim da je posebna pažnja posvećena elektrokemijskoj koroziji.

U eksperimentalnom dijelu rada elektrokemijskim metodama određen je korozijski potencijal, polarizacijski otpor i gustoća korozijske struje u običnoj (vodovodnoj) vodi, te morskoj vodi pri sobnoj temperaturi, kao i pri povišenim temperaturama. Također, određena je sklonost aluminijskih legura ka rupičastoj koroziji. Nakon eksperimentalnog dijela analizirani su rezultati, te je na temelju rezultata izveden zaključak.

Ključne riječi: Aluminiij, legure, korozija, elektrokemija, rupičenje.

SUMMARY

Aluminium alloys have good mechanical properties which can be achieved by natural aging or by heat treatment, which makes them a widely usable construction material. Corrosion resistance and relatively low mass are the two characteristics that, along with good mechanical properties, make aluminium alloys acceptable for shipbuilding, aviation and space industry, as well as the military industry. Moreover, good electrical properties and the low mass are exploited in the electric power industry.

The theoretical part of the paper deals with physicochemical properties and the application of aluminium alloys. Furthermore, various corrosion processes are described, with special emphasis on electrochemical corrosion.

In the experimental part of the paper, electrochemical methods were used to determine corrosion potential, polarisation resistance and corrosion current density of both tap water and sea water at room temperature and at elevated temperatures. In addition, the tendency of certain aluminium alloys towards pitting corrosion was determined. Finally, based on all of the information gathered, the results are analysed and a conclusion is made.

Key words: Aluminium, alloys, corrosion, electrochemistry, pitting.

1. UVOD

Povijest ljudskog roda usko je povezana s razvojem materijala. Upravo su različiti materijali, koji su bili upotrebljavani u pojedinim epohama, obilježili čitave civilizacije. Po njima su i velika povijesna razdoblja dobila svoje ime: kameno doba, bakreno doba, brončano doba, željezno doba. S vremenom su se materijali za izradu oruđa i oružja, a potom i raznovrsnih naprava, te konačno i strojeva sve više usavršavali. Ljudi su naučili mijenjati njihova svojstva prilagođavajući ih sve složenijim zahtjevima, ali i obrnuto - poboljšanje, a ponekad i skokovita promjena svojstava materijala omogućavali su realizaciju sasvim novih tehničkih rješenja i proizvoda.

Među raznovrsnim svojstvima materijala naročito mjesto zauzimaju kemijska svojstva, ali i mehanička svojstva. Ona uvjetuju čvrstoću, krutost, integritet, a uvelike i trajnost izradaka koji su od njih izrađeni. Sve donedavna znanje o materijalima – njihovoj proizvodnji, obradi, svojstvima, ali i primjeni – sticalo se uglavnom empirijski. Često se radilo i o svojevrsnoj alchemiji, a slučaj je igrao važnu ulogu u otkrivanju novih materijala i njihovom unapređenju. Tek od devetnaestog stoljeća na ovamo sustavna istraživanja na području fizike i kemije dovela su do utemeljenja interdisciplinarnе znanosti ili nauke o materijalima, koja se tom problematikom bavi na znanstvenoj osnovi.

Zahvaljujući svojim osobinama, prvenstveno maloj specifičnoj težini, dobroj električnoj vodljivosti i otpornosti na koroziju, kao i mogućnosti eksploatacije pri relativno visokim temperaturama, aluminij i njegove legure imaju široku primjenu i potiskuju mnoge druge metale. Aluminij je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol Al, atomski (redni) broj mu je 13, a atomska masa mu iznosi 26,9815386.

Nije prošlo puno vremena od početka proizvodnje aluminija u komercijalne svrhe, a već danas ovaj metal zauzima najistaknutije mjesto u porodici obojenih metala i po stopi rasta potrošnje ispred njega se nalaze samo plastične mase i još neki sintetički materijali.

Karakteristike aluminija (fizikalne i kemijske) i pronalazak niza legura omogućili su ovom metalu da uspješno posluži ne samo kao zamjena nekim drugim materijalima, već da se pojavi kao sasvim novi materijal.

2. OPĆENITO O KOROZIJI

2.1. Definicija korozije

Korozija predstavlja razaranje materijala pod djelovanjem okoline kojoj su izloženi, pri čemu materijali mijenjaju svoje osobine, uključujući i gubitak onih korisnih i poželjnih [1].

Pošto su metali materijali koji se mnogo koriste, a velik broj njih je po prirodi nestabilan, korozija metala je jedna od najčešćih pojava korozije materijala. Činjenica da se od metala izgrađuju objekti, konstrukcije i predmeti od vitalne važnosti je razlog zašto korozija metala i, posebno, zaštita metala od korozije pobuđuje toliki interes i predstavlja predmet izučavanja znanstvenika i stručnjaka iz različitih područja.

Korozijske reakcije su najčešće elektrokemijske prirode: atomi metala oslobađaju svoje elektrone i prelaze u ionsko stanje. Pritom se metalni predmeti prevlače oksidima ili drugim kemijskim tvarima, ili se rastvaraju. Zato je za temeljito upoznavanje korozije i metoda za zaštitu potrebno dobro poznavanje osnova elektrokemije.

Druga važna karakteristika korozijskih procesa je to što su kompleksne prirode, jer na njihovo odvijanje utječe velik broj parametara. Istovremeno odvijanje više reakcija kontinuirana promjena uvjeta odvijanja i mogućnost pojave sinergije su čimbenici većine korozijskih reakcija u praksi.

Ipak, usprkos brojnosti raznih mogućnosti, sve korozijske reakcije imaju i zajedničke karakteristike, a to su:

- podložnost zakonima termodinamike, koji određuju koji je proces moguć u određenim uvjetima kao i kolika je mogućnost da se on zaista i odvije.
- podložnost zakonima kemijske kinetike, koji određuju brzinu kemijske reakcije.

Na slici 1. dan je prikaz galvanske korozije vijka i matice napravljenih od različitih materijala.



Slika 1. Korozija metala [1]

2.2. Različiti oblici korozije

Kada se priča o koroziji često se smatra da je opća korozija jedini uzrok propadanja materijala. Opća korozija je samo jedna od vrsta korozije. Ovisno o uvjetima, vrsta korozije se mijenja, pa su glavni čimbenici koji utječu na vrstu korozije [2]:

- dizajn proizvoda (oblik)
- kombinacija materijala i okoline
- stanje površine (čistoća, hrapavost itd.)
- ostala mehanička pogoršanja.

U većini slučajeva za određivanje vrste korozije dovoljan je samo vizualni pregled ili uporaba povećala. Saznanje o vrsti korozije uvelike pomaže u sprječavanju i zaštiti od korozije.

Tako su definirani različiti oblici korozije:

- opća korozija
- elektrokemijska korozija
- korozija u procijepu
- rupičasta korozija
- selektivna korozija
- erozijska korozija
- korozija uzrokovana trenjem
- korozija potpomognuta naprezanjem
- korozija potpomognuta zamorom materijala itd.

2.3. Zaštita metala od korozije

Zaštita metala u praksi je odgovorna aktivnost kojom se bave stručnjaci iz većeg broja područja, koji primjenjuju različite metode zaštite. Ove metode uobičajeno svrstavamo u pet kategorija i to [2]:

1. Zaštita promjenom korozijske sredine

Obradom korozijske sredine uklanja se uzročnik korozije:

- rastvoreni kisik iz vode u zatvorenim sistemima uklanja se istiskivanjem pomoću drugog (inertnog) plina, ili se veže kemijskim putem
- višak vodikovih iona uklanja se neutralizacijom rastvora
- vlažnost zraka smanjuje se sušenjem ili zagrijavanjem
- dodavanje inhibitora usporava se korozijska reakcija.

2. Zaštita promjenom prirode metala

Korozijska otpornost metala se u velikom broju slučajeva može poboljšati njihovim oplemenjivanjem. To se postiže promjenom, na primjer:

- sastava metala i legure
- strukture metala i legure
- stanja naprezanja metala i legure.

3. Zaštita promjenom elektrodnog potencijala

Promjenom elektrodnog potencijala metal se može prevesti iz stanja korodiranja u stanje imunosti ili u stanje pasivnosti, a to se može postići:

- katodnom zaštitom
- anodnom zaštitom.

4. Zaštita prevlakama

Nanošenjem odgovarajućih prevlaka sprječava se kontakt metala sa agresivnim agensima iz sredine u kojoj se oni koriste. Prevlake možemo klasificirati na više načina i to:

- prema sastavu prevlake su: metalne, organske, neorganske itd.
- prema prirodi u odnosu na štice metal, metalne prevlake se katodne i anodne.
- prema načinu nanošenja prevlake se nanose četkom/valjkom, prskanjem, potapanjem u boju, elektrostatskim prskanjem itd.
- suvremene metode nanošenja prevlaka su nanošenjem para metala/ujedinjenja fizičkim ili kemijskim postupkom, zaključno do temperatura/pritiska u kojima je materijal prevlake u stanju plazme.

5. Zaštita oblikovanjem

Racionalno konstruiranje metalnih predmeta/objekata je veoma važan element zaštite od korozije. Pravilnim konstruiranjem pokušava se omogućiti funkcionalnost, mehanička izdržljivost i zadovoljavajuća proizvodljivost metalnog predmeta/objekta.

Osnovni principi dizajna koji su važni za zaštitu od korozije su:

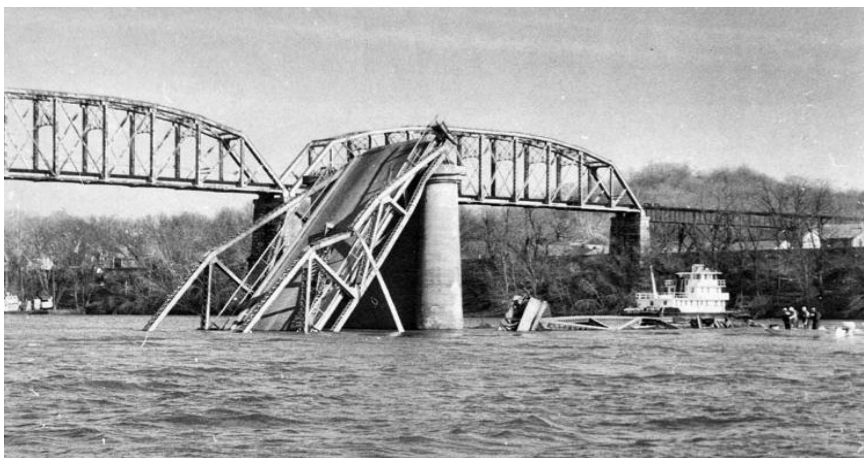
- jednostavnost oblika
- onemogućavanje zadržavanja vlage i elektrolita
- sprječavanje galvanske korozije.

2.4. Gospodarski značaj korozije

Korozija smanjuje masu metala i njegovu upotrebnu vrijednost u obliku sirovine, poluproizvoda ili proizvoda. Budući da su svi metali u određenim okolnostima podložni koroziji, u gospodarstvu nastaju znatni gubici. Korozija skraćuje vijek trajanja industrijske i druge opreme i proizvoda, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje zastoje u radu, nesreće i nezgode, te smanjuje proizvodne učinke korodirane i s njom povezane opreme.

Gospodarsko značenje korozije raste s industrijalizacijom i mehanizacijom gospodarstva jer se primjenjuje sve veća količina metala pod sve težim uvjetima (visoke temperature, tlakovi i naprezanja, agresivne kemikalije, zagađena atmosfera, voda i tlo). Uz to osiromašuje rezerve metala u rudama, a u novim granama tehnike (elektronika, nuklearna energetika i slično) naglo raste primjena skupih metala osjetljivih na koroziju. Istodobno se ipak razvija i antikorozivna tehnologija, ali njena primjena zaostaje za mogućnostima. Stoga se ukupni korozijski gubici povećavaju, premda se u njima smanjuje udio neizbježnih gubitaka [1].

Vrlo je teško izračunati korozijske gubitke u nekoj gospodarskoj grani ili državi. Procjenjuje se da se u industrijski razvijenim zemljama zbog korozije godišnje potroši preko 100 američkih dolara po stanovniku. Premda se veći dio tog materijala ponovno iskoristi u metalurškim postrojenjima, ipak se smatra da oko 8 % ugrađenog željeza zbog korozije nepovratno izgubi. Iz navedenih procjena očito proizlazi da je korozija jedan od važnih čimbenika svjetske krize materijala i energije. Na slici 2. prikazano je rušenje mosta Silver Bridge 1967. godine, koje se dogodilo prvenstveno zbog djelovanja korozije te umora materijala.



Slika 2. Rušenja mosta Silver Bridge 1967. godine zbog korozije i umora materijala [1]

3. O ALUMINIJU

3.1. Povijesni pregled

Neke aluminijske spojeve koristio je čovjek još od najranijih dana. Još 5000 godina pr. Kr. primitivni čovjek izrađivao je vrlo čvrste posude od gline koja je sadržavala hidratizirane aluminijske silikate, slika 3. Stari Grci i Rimljani koristili su aluminijske soli pri pripremi bojila, u kožarstvu, u medicini (za zaustavljanje krvarenja) te pri proizvodnji stakla. U Kini je u grobu iz 3. stoljeća pronađen metalni predmet koji je sadržavao 85 % aluminija, ali se ne zna kako je proizveden. 1746. godine Johann Pott je proizveo glinicu iz gline, slika 4. Ali, ustanovljeno je da se glinica, zbog prevelikog afiniteta prema kisiku, nije mogla reducirati niti s ugljikom, niti s nekim drugim tada poznatim redukcijskim sredstvima.

Početakom 19. stoljeća (1808. godine) britanski znanstvenik Humphrey Davy pretpostavio je postojanje elementa koji je pokušao izdvojiti iz zemlje „*alumine*“. Iako nije uspio dobiti novi element, slučajno ga je nazvao „*aluminum*“, koji je kasnije još dobio i naziv „*aluminium*“, današnji aluminij, i kao takvog su ga respektirali mnogi znanstvenici. Prvi koji je proizveo mali komad ovog metala u nečistom stanju bio je danski fizičar Hans Christian Oersted 1825. godine.



Slika 3. Glinene posude primitivnog čovjeka sa hidratiziranim aluminijevim silikatima [4]

Proizveo ga je reakcijom bezvodnog aluminijskog klorida s kalijevim amalgamom i dobio komad metala koji je izgledao slično kao kositar. Međutim, njemački znanstvenik Friedrich Wöhler je ponovljenim eksperimentima došao do zaključka da je dobiveni metal bio čisti kalij. On je proveo sličan pokus 1827. godine miješanjem bezvodnog aluminijskog klorida s kalijem i dobio aluminij. Do 1845. godine Wöhler je imao saznanja o osnovnim svojstvima aluminija, a najvažnije svojstvo koje je otvorilo put industrijskom razvoju tog metala je njegova mala specifična težina.



Slika 4. Glinica [5]

Nadalje, Pierre Berthier otkrio je aluminij u rudi boksita (slika 5.) i uspješno ga ekstrahirao. Francuz Henri Etienne Sainte - Claire Deville 1846. godine poboljšava Wöhlerov postupak te svoja poboljšanja opisuje u knjizi 1859. godine, a među njima navodi zamjenu kalija sa znatno jeftinijim natrijem. 1859. godine Deville je patentirao prvi industrijski proces koji se koristio za proizvodnju glinice iz boksita. Osnivao se na ekstrakciji glinice pomoću natrijevog karbonata („Devilleov proces“, poznat i pod nazivom „Deville - Pechiney proces“) koji je omogućavao proizvodnju ograničenih količina metala visoke cijene. Kilogrami su bili veliki napredak u odnosu na grame!

Deville je također izlio i prvi aluminijski ingot koji je prikazan javnosti pod nazivom „srebro iz gline“. Proces se koristio u Salindresu u Francuskoj do 1923. godine te u Njemačkoj i Velikoj Britaniji sve do početka Drugog svjetskog rata.

Deville je vjerojatno bio i začetnik ideje o elektrolizi aluminijevog oksida otopljenog u kriolitu, dok su njegovi sljedbenici, Charles Martin Hall i Paul Héroult to praktično i proveli.

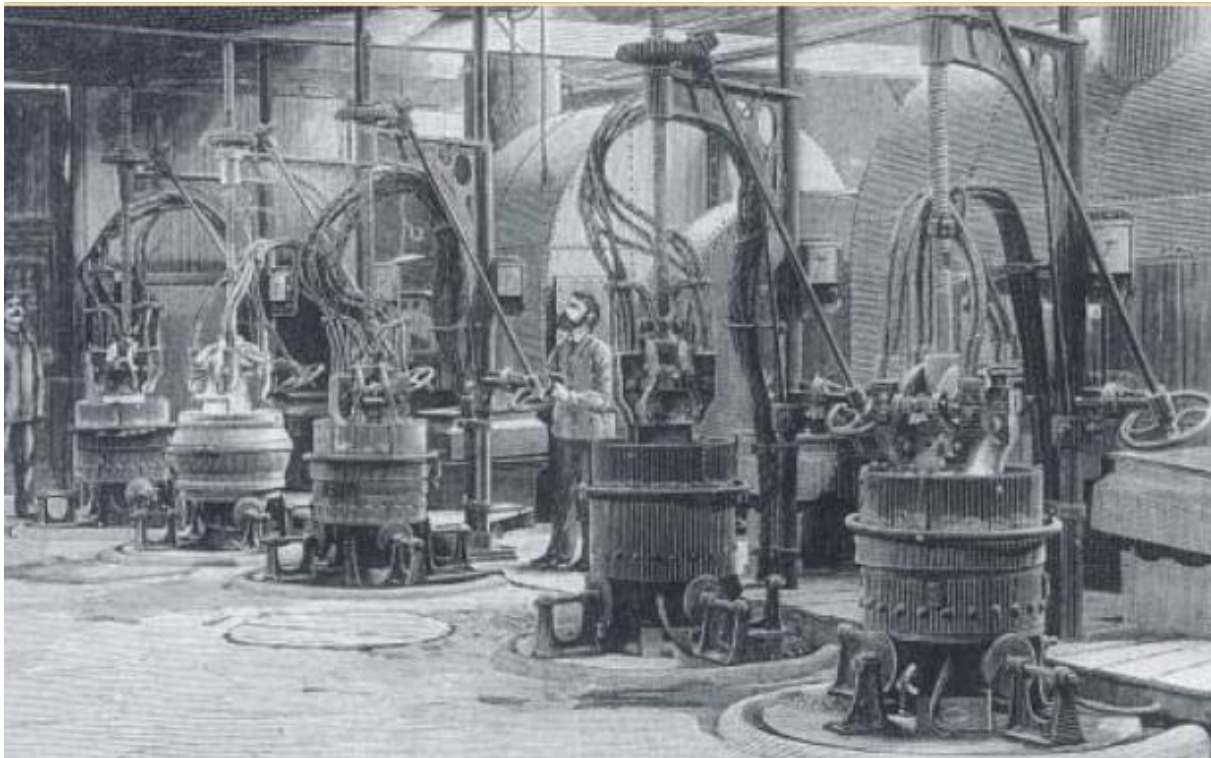


Slika 5. Boksit [6]

Ekstrakcija aluminijskog oksida postala je komercijalno isplativa tek razvojem elektrolitičkog procesa redukcije glinice, koji su 1886. godine otkrili dva mlada 23-godišnjaka Charles M. Hall iz SAD-a i Paul Héroult iz Francuske. Proces po njima i dobiva ime Hall- Héroultov proces, slika 6. Danas, 128 godina kasnije, proces se još uvijek koristi, ali je značajno poboljšan slijedeći gospodarske, energetske i ekološke izazove. I razvoj industrije lijevanja aluminijskog oksida datira još s kraja 19. stoljeća. Kako su za proces elektrolize potrebne velike količine električne energije, to je i bilo pravo vrijeme za otkrivanje ovog procesa, jer je još 1866. godine, Werner von Siemens izumio dinamo stroj, pa je na raspolaganju bilo dovoljno električne energije proizvoljnog napona i snage, što je sve utjecalo na razvoj elektrometalurških postupaka.

Prve elektrolitičke ćelije bile su snage 4.000 A, a trošile su 42.000 kWh/t Al. Primjenjivane su ugljične anode, a kao katoda služilo je dno ćelije, obloženo također ugljičnim materijalom. Već 1894. godine ćelije su imale 7.500 A, 1910. godine 12.000 A, a 1939. godine 50.000 A.

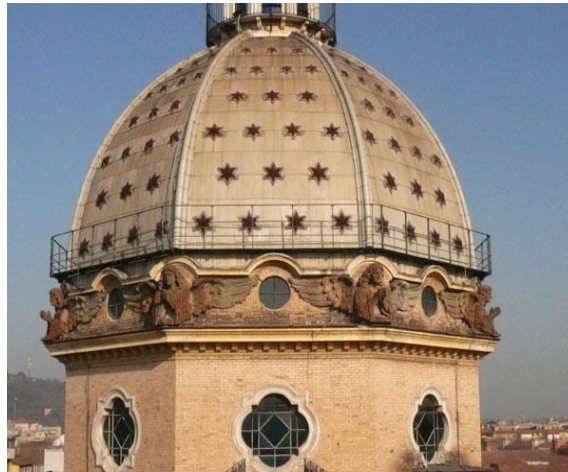
Od 1926. godine proizvodnja aluminija raste brže od početka primjene Söderbergovih anoda. Poslije Drugog svjetskog rata snaga ćelija iznosi 100.000 A, a danas je 150.000 - 240.000 A.



Slika 6. Hall-Heroultov proces [7]

Iako je otkriće Hall - Héroult procesa (slika 6.) omogućilo dobivanje aluminija sa značajnom uštedom na troškovima proizvodnje, aluminij se nije pokazao prikladnim za lijevanje sve do razvoja ljevačkih procesa i specifičnih ljevačkih legura s poboljšanim svojstvima. Uz sve navedeno, također je i politička situacija između dva svjetska rata značajno utjecala na ekspanziju proizvodnje i primjene aluminijskih proizvoda nakon 1915. godine.

Aluminij je „mladi“ materijal te je u nešto više od stoljeća od njegove prve komercijalne proizvodnje, postao drugi najviše upotrebljavani metal u svijetu, nakon čelika. Jedan od primjera dugoročne trajnosti aluminijski lim na fasadi kupole crkve San Gioacchino u Rimu, slika 7., koji je postavljen 1887. godine, a još uvijek je u odličnom stanju uz minimalno održavanje. Također, statua „Anteros“ u Piccadilly Circus-u u Londonu, slika 8., izlivena je 1893. godine i jedan je od prvih kipova izlivenih iz aluminijske legure.



Slika 7. Kupola crkve San Gioacchino u Rimu [8]



Slika 8. Statua „Anteros“, London [8]

3.2. Osnovne karakteristike aluminija

Aluminij je metal bijele boje koji zbog svoje specifične težine ($2,7 \text{ g/cm}^3$) pripada grupi lakih obojenih metala, slika 9. U prirodi se ne nalazi u elementarnom stanju i treći je element po rasprostranjenosti u zemljinoj kori (7,5 masenih %).

Osnovna sirovina za dobivanje aluminija je boksit koji je mješavina aluminij-hidroksida i oksida željeza, silicija i titana. Aluminij je prvi put izdvojen 1825. godine, a industrijski se proizvodi od 1854. godine.

Tehnički aluminij sadrži od 99 do 99,8 % Al. Glavne primjese tehničkog aluminija su željezo i silicij, a pored njih se u manjoj količini javljaju titan, bakar, cink itd. Jedna od vrlo važnih karakteristika aluminija je njegov veliki afinitet prema kisiku pri čemu se stvara oksid Al_2O_3 . Ovaj oksid na površini aluminija služi kao zaštitni oksidni sloj ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$).

Periodic table of the elements

Legend:

- alkali metals
- alkaline earth metals
- transition metals
- other metals
- other nonmetals
- halogens
- noble gases
- rare earth elements (21, 39, 57–71)
lanthanide elements (57–71 only)
- actinide elements

group	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
period	Ia**	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	IXb	Xb	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg		(Uub)	(Uut)	(Uuq)	(Uup)	(Uuh)	(Uuo)
lanthanide series			6	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
actinide series			7	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

* Numbering system adopted by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).
 ** Numbering system widely used, especially in the U.S., from the mid-20th century.
 *** Discoveries of elements 112–116 and 118 are claimed but not confirmed. Element names and symbols in parentheses are temporarily assigned by IUPAC.

© 2009 Encyclopædia Britannica, Inc.

Slika 9. Aluminij u periodnom sustavu elemenata [9]

Zbog svojih karakterističnih osobina (Tablica 1.) kao što su mala specifična težina, dobra električna provodljivost, kao i zbog mogućnosti izvlačenja u tanku foliju, aluminij ima široku primjenu u industriji aviona, brodova i automobila, kao i u elektrotehničkoj industriji.

Aluminij ima široku primjenu i kao legirajući element. Osim što se upotrebljava kao dezoksidant ili kao zaštitna prevlaka, primjenjuje se kod nekih čelika radi stabilizacije nitrida pri nitriranju. Kod visoko vatrootpornih legura na bazi željeza, kroma, nikla, kobalta, dodaje se radi povećanja otpora protiv oksidacije. Kod bakra, aluminij je glavni legirajući element za aluminijske bronce, a isto tako je važan legirajući element manganskim broncama zbog povećanja antikorozivnosti i čvrstoće. Magnezijeve legure sadrže aluminij zbog povećanja čvrstoće i toplinske provodljivosti. Slika 10. prikazuje aluminij u elementarnom stanju.



Slika 10. Aluminij u elementarnom stanju [10]

Tablica 1.Svojstva aluminija [1]

Gustoća	kg/m ³	2700
Talište	°C	660
Modul elastičnosti	N/mm ²	69000
Toplinska rastezljivost	10 ⁻⁶ /K	23,8
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	40...180
Istezljivost	%	40...50

Ostala svojstva, odnosno prednosti Al i Al-legura:

- oko 2,9 puta lakši od čelika
- prekidna čvrstoća, maksimalno do 700 MPa, uz dobru istezljivost
- dobra mehanička svojstva pri niskim temperaturama
- toplinska vodljivost 13 puta veća nego kod nehrđajućeg čelika, 4 puta veća od običnog čelika
- električna vodljivost bliska Cu, ali pri istoj težini dvostruko veća nego kod Cu
- dobro reflektira svjetlost i toplinu
- dobra otpornost na koroziju i dekorativnost površine
- nije magnetičan
- dobro se obrađuju raznim načinima
- posebno je pogodan za proizvodnju prešanjem (ekstruzijom) složenih šupljih i punih presjeka. Pogodan je i za duboko vučenje i zavarivanje.

Zavarljivost aluminija:

a) **Al₂O₃ prirodna oksidna kožica** na hladnom materijalu je debljine oko 0,01 mm. Daje dobru kemijsku otpornost. Aluminij oksid Al₂O₃ ima visoku temperaturu taljenja (2050 °C) i čini teškoće pri zavarivanju. Sam Al₂O₃ je bezbojan i vrlo tvrd. U prirodi se javlja obojen od prisustva drugih metala i u malim količinama kao rubin, safir, korund ili glinica. Al₂O₃ kao troska je teška 3,2 gcm⁻³ i ulazi u talinu. Pri visokim temperaturama toplinske obrade ili zavarivanja krutog ili rastaljenog Al stvara se na površini deblji sloj oksida kao i na kapima metala, pa se ne može dobiti homogen zavareni ili lemljeni spoj zbog uključaka oksida.

Kožica oksida se uključuje u zavareni spoj kao nemetalni uključak. Za uspješno zavarivanje potrebno je odstraniti ili razoriti oksidnu kožicu prije početka i za zavarivanja djelovanjem električnog luka u inertoj atmosferi (elektroda na "+" polu), prašcima za zavarivanje pri plinskom zavarivanju i lemljenju, kemijskim nagrizanjem površine osnovnog i dodatnog materijala ili mehaničkim odstranjivanjem. Kod elektrootpornog zavarivanja deblji sloj oksida predstavlja i izolator, pa je potrebno posebno čišćenje. Deblji sloj se javlja npr. pri toplinskoj obradi.

b) **Dobra toplinska vodljivost.** Za čisti Al iznosi 240 Wm⁻¹ °C⁻¹, a za Al - legure između 117 i 155 W m⁻¹ °C⁻¹ pa su za zavarivanje potrebni snažni koncentrirani tokovi energije i visoki toplinski input unatoč niskoj temperaturi tališta. Ako se zavaruje sa slabim i nedovoljno koncentriranim tokovima energije, nastaje široka ZUT sa omekšanom strukturom. Zbog visoke toplinske vodljivosti čistog Al, velika je vjerojatnost pojave poroznosti. Kod zavarivanja većih debljina potrebno je predgrijavanje da se izbjegne poroznost.

c) **Jaka električna vodljivost.** Zahtjeva veliku jakost struje i kratko vrijeme elektrootpornog zavarivanja.

d) **Veliki koeficijent toplinskog stezanja** uzrokuje veća stezanja i deformacije pri hlađenju, pa je moguća pojava pukotina zbog jakog stezanja.

e) **Rastvorljivost vodika u rastaljenom materijalu** je velika. Pri kristalizaciji, zbog naglog pada rastvorljivosti, oslobađaju se mjehurići vodika, koji mogu uzrokovati poroznost.

f) **Pri zagrijavanju se ne mijenja boja** kao kod čelika, pa se ne može procijeniti temperatura na temelju boje pri zagrijavanju do tališta, što čini poteškoće kod zavarivanja i lemljenja.

g) **Sklonost vrućim, a u manjoj mjeri i hladnim pukotinama** ovisi o kemijskom sastavu i uvjetima zavarivanja

h) **Omekšanje na mjestu zavarenog spoja:** Hladnom deformacijom Al – materijali postaju znatno čvršći. Na mjestu zavarenog spoja zbog ljevačke strukture čvstoća je najmanja, kao u

meko žarenom stanju. Ovo slabljenje je razlog da se u avio industriji još uvijek mnogo koriste zakovani spojevi i svornjaci slični zakovicama (engl. lockbolt fastener) napravljeni od titan legure 6Al-4V. Za takav slučaj bi se moglo računati s koeficijentom slabljenja zavarenog spoja oko 0,6 zbog mehaničkog slabljenja (omekšanja) zavara. Na slici 11. dan je prikaz mehaničkih svojstava nekih Al – legura.

Legura	Serija	Tip	Internacionale oznake	Raspon mehaničkih karakteristika (MPa)						
				0	100	200	300	400	500	600
Toplinski Neočvrstive legure	1000	Al	1050A 1070A 1100 1200 1080							
	3000	Al-Mn	3003 3004 3005 3105							
	5000	Al-Mg	5086 5083 5056A 5456 5052 5005 5454 5754 5254 5182							
Toplinski očvrstive legure	2000	Al-Cu Al-Cu-Mg	2011 2030 2017A 2618A 2024 (2124) 2014 (2214) 2219							
	6000	Al-Si-Mg	6005A 6060 6061 6082 6081 6106 6351							
		Al-Zn-Mg	7020 7021 7039							
	7000	Al-Zn-Mg-Cu	7049A 7175 7075 7475 7010 7150 7050							



Slika 11. Mehanička svojstva nekih Al –legura [1]

3.3. Primjena aluminija

Zbog male težine i gustoće (gustoća aluminija je tri puta manja od gustoće čelika), prirodne otpornosti na koroziju i pogodnih fizikalnih svojstava za kalupljenje, aluminij ima vrlo široku primjenu u [2]:

- avionskoj industriji
- brodogradnji
- pakiranju proizvoda (alumijske folije, limenke)
- svemirskoj industriji (preko 80 % udjela aluminija u svemirskim letjelicama)
- prijenosu električne struje (dalekovodi)
- automobilskoj industriji (motor i ostali dijelovi)
- informatičkoj industriji (mobiteli, prijenosnici)
- građevinarstvu (instalacije, građevinski elementi).

Slika 12. prikazuje primjenu aluminija za izradu cijevi i raznih profila.

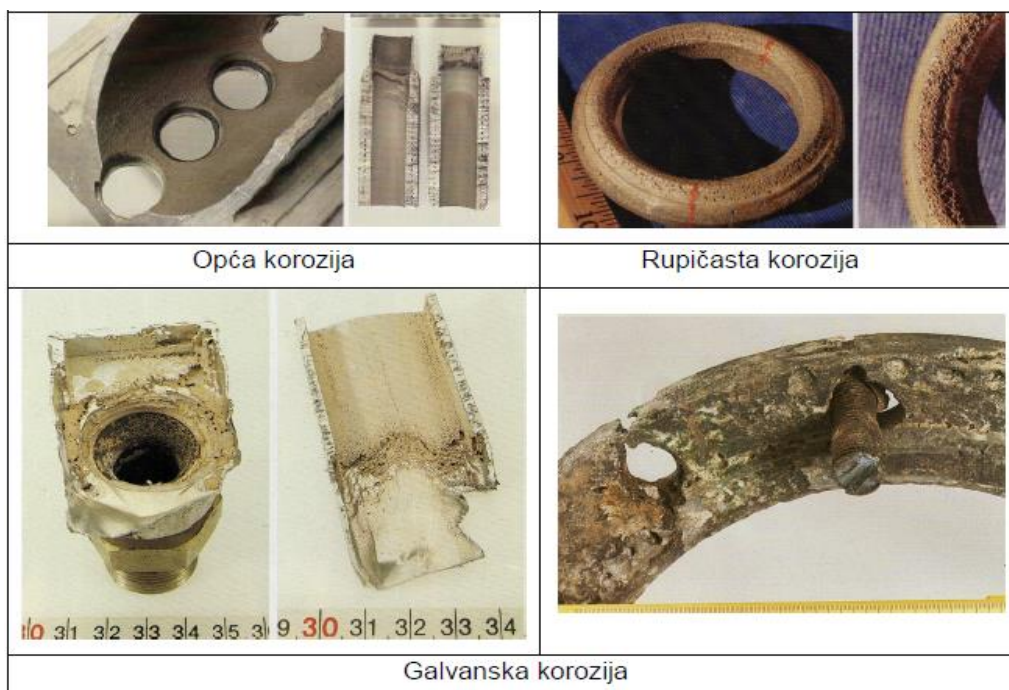


Slika 12. Primjena aluminija za izradu cijevi i raznih profila [10]

3.4. Korozijska postojanost aluminija

Aluminij je metal koji žestoko reagira s kisikom i vlažnim zrakom, te je ova jaka reaktivnost koja bi trebala voditi brzom otapanju ustvari temelj stabilnosti aluminija jer stvara tanki zaštitni sloj od oksida i hidratiranih oksida vrlo male elektronske vodljivosti. Ovaj sloj odvaja aluminij od agresivnog medija i koči elektrokemijske reakcije. Debljina sloja stvorena u prirodnoj atmosferi iznosi samo 0,01 do 0,05 μm . Općenito vrijedi da je korozijska otpornost aluminija viša što je metal čišći. Oksidni sloj otežava zavarivanje i lemljenje aluminija što ograničava njegovu upotrebu.

Osnovne su značajke korozijskog ponašanja aluminija u elektrolitima sklonost pravom pasiviranju nastajanjem površinskog filma Al_2O_3 i nepostojanost u lužnatim sredinama zbog amfoternog karaktera. Aluminij je redovito pasivan u vlažnoj atmosferi, u slatkoj vodi, u mnogim aeriranim elektrolitima kojima pH – vrijednost leži između 4 i 9. Samo se u prisutnosti aktivnih aniona, kao što su kloridi (npr. u morskoj vodi), odnosno kationa plemenitijih metala, kao što su Cu^{2+} i Fe^{3+} , na njemu pojavljuje rupičasta korozija čak i u približno neutralnim otopinama. Znatno smanjenje korozijske postojanosti aluminija izaziva dodir sa živom ili otopinama njezinih soli jer se na površini nastalog amalgama ne može formirati pasivni film. Slika 13. prikazuje pojavne korozijske oblike na aluminiju i njegovim legurama.





Slika 13. Pojavni oblici korozije na aluminiju i njegovim legurama [11]

Aluminij je korozijski dovoljno otporan na hladnu sulfatnu kiselinu, na oksidativne kiseline, kakve su npr. nitratna i kromatna kiselina, na mnoge organske kiseline, kakve su primjerice octena kiselina i druge kiseline u živežnim namirnicama. Aluminij korodira u kloridnoj i fluoridnoj kiselini, a donekle i u reduktivnim organskim kiselinama (npr. mravljoj i oksalnoj kiselini). Kontakt aluminijsa s drugim metalima u prisutnosti elektrolita često ubrzava njegovu koroziju. To se odnosi prije svega na bakar i bakrene legure premda je u otopinama velike provodnosti opasan i kontakt s nelegiranim crnim metalima. Svi važniji tehnički metali, osim magnezija, cinka i kadmija, redovito su plemenitiji od aluminijsa. Međutim, kontakt s pasivnim nehrđajućim čelicima i s plemenitijim metalima može u nekim elektrolitima pridonijeti pasiviranju aluminijsa, tj. anodno ga zaštititi.

Nasuprot tome, u mnogim kiselim, neutralnim pa čak i slabo lužnatim elektrolitima cink katodno zaštićuje aluminij. Slično djeluje i magnezij i njegove legure, ali pritom često dolazi do tzv. prezasićenosti, tj. do korozije aluminijsa u otopinama koje uz katodu postaju lužnate. U elektrolitima je najmanje opasan kontakt s kadmijem jer oba metala obično imaju podjednake stacionarne potencijale. Rafinacijom se poboljšava korozijska otpornost aluminijsa jer elementi pratioci nepovoljno djeluju na njegovu postojanost. Najnepovoljnije na aluminij utječu bakar i željezo. Granica tolerancije na te metale iznosi ~0.01%, a iznad toga postoji opasnost od interkristalnog izlučivanja plemenitijih faza (npr. FeAl_3 i CuAl_2) koje u elektrolitima čine vrlo djelotvorne katode [12].

3.5. Oksidne prevlake na aluminiju

Aluminij ima veliki afinitet prema kisiku, pa se već nekoliko sekundi nakon kemijske ili mehaničke obrade stvara oksidni sloj debljine 0,01 μm . Iako tanak, nastali sloj je vrlo kompaktan i čini aluminij postojanim u mnogim korozivnim sredinama, npr. u atmosferi, čistoj vodi i oksidacijskim sredinama. Otpornost aluminija i njegovih legura prema koroziji višestruko se povećava stvaranjem debljeg oksidnog sloja kemijskim ili elektrokemijskim putem. Kemijski postupci imaju relativno ograničeni primjenu jer dobiveni oksidni slojevi na aluminiju zaostaju po svojim zaštitnim svojstvima za slojevima dobivenim elektrokemijskim putem. Najviše se primjenjuju za složene konstrukcije, čija je oksidacija elektrokemijskim putem otežana [12].

Elektrokemijski postupak dobivanja oksidnog sloja na aluminiju naziva se anodizacija jer se površina uzorka obrađuje anodno u odgovarajućem elektrolitu. Često korišteni naziv je i eloksiranje prema njemačkom postupku Eloxal.

Postupkom anodizacije na aluminiju dolazi do oksidacije u Al_2O_3 . Debljina oksidnog sloja koji nastaje anodizacijom je od 10-20 μm te se sastoji od vrlo tankog kompaktnog podsloja uz metal i poroznog debljeg sloja. Budući da je Al_2O_3 električni izolator, kompaktna prevlaka ne bi mogla rasti pri anodnoj oksidaciji te radni uvjeti moraju istodobno omogućiti odvijanje oksidacije Al u Al_2O_3 i sporije otapanje Al_2O_3 , što osigurava poroznost i električnu vodljivost prevlake smanjujući anodno iskorištenje struje. Dio struje troši se i na izlučivanje kisika te na ionizaciju Al u Al^{3+} . Za ukupni proces vrijede izrazi prema Faraday-evu zakonu:

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

ako se kao veličina karakteristična za galvanski postupak uvede anodna gustoća struje $j_k = I/S_k$, prosječna debljina prevlake jednaka je:

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

gdje je:

m – masa izlučene metalne prevlake, g

V – volumen prevlake, cm^3

ρ – gustoća prevlake, g/cm^3

S_k – katodna površina na koju se nanosi prevlaka, cm^2

δ – prosječna debljina prevlake, cm

η_k – katodno iskorištenje struje, %

M – molarna masa atoma izlučenog metala, g/kmol

I – električna struja, A

t – vrijeme prevlačenja, s

z – broj elektrona

F – Faraday-eva konstanta, 96490 C/mol

$j_k=I/S_k$ – katodna gustoća struje, A/cm^2

Redovito se nakon nekog vremena η_k smanjuje zbog izolacijskog učinka sloja, pa sve više prevladava otapanje Al_2O_3 . zato prevlaka doseže maksimalnu debljinu, a kasnije se čak stanjuje. Za razliku od galvanske metalizacije gdje se prevlaka nadograđuje na podlogu, pri anodizaciji Al sloj sa približno 2/3 svoje debljine urasta u podlogu, tako da samo preostala 1/3 povećava dimenzije obratka.

Anodizacija se izvodi najčešće u kiselim otopinama na osnovi sulfatne, oksalne ili kromatne kiseline. Anodizacija sa sumpornom kiselinom je egzoterman proces pa se provodi u kadama obloženim olovom u koje se ugrađuju olovne cijevi za rashladnu vodu. Proces se provodi pri sobnoj temperaturi uz anodnu gustoću struje od 0,5 – 3,0 A/dm^2 u vremenu od 20 do 60 minuta, a kao elektrolit koristi se 15 - 25 % H_2SO_4 . Predmeti se spajaju s pozitivnim polom izvora istosmjerne struje, a katoda na kojoj se tijekom anodizacije razvija vodik, je od olova ili aluminija.

Budući da je elektrokemijski proces stvaranja aluminijeva oksida ireverzibilan proces, pa kod promjene smjera struje ne dolazi do otapanja aluminijeva oksida, za anodizaciju se može koristiti i izmjenična struja. U tom se slučaju predmeti od aluminija stave na obje elektrode, a anodizacija se zbiva samo na onoj polovici periode, kada je elektroda nabijena pozitivno, te je rast sloja mnogo sporiji nego kod rada s istosmjernom strujom. Radni uvjeti su isti kao i kod istosmjerne struje ali prevlake su tanje, mekše, savitljivije i manje otporne na koroziju. Debljina nastalog oksidnog sloja proporcionalna je količini protekle struje. Budući da se

aluminijev oksid ipak malo kemijski otapa u elektrolitu, debljina sloja je manja nego što odgovara protokloj struji.

Kod anodizacije u sumpornoj kiselini istosmjernom strujom iskorištenje je približno 65%. Velika poroznost anodnog sloja zahtijeva temeljito ispiranje nakon anodizacije. Pritom nije dovoljno ukloniti kiselinu samo s površine predmeta već i iz pora, što je moguće samo difuzijom. Ispiranje se provodi u protočnoj vodi toliko dugo, koliko je trajala anodizacija. Zbog poroznosti sloja provodi se siliranje. Siliranje začepљуje pore oksidne prevlake bitno povećavajući njezinu zaštitnu moć i sprečavajući ispiranje bojila. Najjednostavnije je vodeno siliranje u kipućoj vodi u trajanju od 30 i više minuta. Pri tom procesu oksidni sloj bubri, jer aluminijev oksid vezanjem molekula vode poprima bemitni sastav $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$. Nastale veće molekula zatvaraju pore, pa stoga tek siliranjem sloj postiže maksimalna antikorozivna svojstva. Anodizacija aluminija je skup postupak, ali omogućuje mnogo širu primjenu aluminija i aluminijevskih legura zbog zaštitnog i dekorativnog učinka. Slojevi oksida su tvrdi i otporni na trošenje trenjem, ali su krhki te stoga pucaju okomito na podlogu pri savijanju. Nakon pojave pukotine sloj se ne ljušti ali pukotine mogu napredovati i kroz metal. Slika 14. prikazuje anodizirani aluminijski profil, a slika 15. obojeni anodizirani aluminijski profil.



Slika 14. Anodizirani aluminijski profil [13]



Slika 15. Obojeni anodizirani aluminijski profil [13]

4. LEGURE ALUMINIJA

Aluminij se može legirati sa jako puno legirajućih elemenata, tako da je izostavljajući vrlo rijetke ili veoma otrovne elemente, moguć veliki broj korisnih kemijskih sastava, odnosno legura aluminija. Međutim, mogućnosti su vrlo ograničene ako zanemarimo neke varijacije legura. Legiranje aluminija se obično vrši kako bi mu se povećala čvrstoća, mada je poboljšanje i drugih osobina vrlo važno.

Analizom topljivosti poznatih elemenata u aluminiju u čvrstom stanju, utvrđeno je da najveću topljivosti pokazuje cink. Samo devet elemenata (Cu, Zn, Ag, Ga, Mg, Ge, Li, Mn, Si) ima maksimalnu topljivost u aluminiju, i ona je znatno niža na nižim temperaturama. Međutim, Ag, Ge i Ga su skupi, a Li se zbog poteškoća u radu danas koristi samo kod specijalnih legura. Pet preostalih elemenata Zn, Mg, Cu, Mn i Si formira bazu glavnih komercijalnih legura aluminija koje se koriste u različitim kombinacijama.

Sve legure koje ojačavaju starenjem sadrže legirajuće elemente koji se mogu otopiti pri povišenim temperaturama i taložiti na nižim temperaturama da bi se značajno povećala čvrstoća. Najveći broj legura za lijevanje sadrži silicij kao glavni legirajući element, jer Al-Si legure mogu potpuno ispuniti kalup i nisu osjetljive na toplinske pukotine. Silicij u odljevku utječe na umjereni porast čvrstoće zbog velikog zapreminskog udjela tvrdih Si-čestica ili vlakana formiranih u tijeku očvršćavanja. Dva osnovna tipa legura koje ojačavaju deformacijom su Al-Mn i Al-Mg legure. Kombinacija Al-Mg-Mn se široko primjenjuje za proizvodnju ambalaže za piće.

Prijelazni metali sa umjerenom topljivosti u čvrstom stanju kao što su Mn, Cr i Zr dodaju se legurama aluminija jer se mogu istaložiti u vidu sitnih čestica intermetalne faze, koja se neće rastopiti u tijeku tople deformacije ili žarenja. Ove sitne čestice se mogu koristiti za učvršćivanje granica zrna i za poboljšanje čvrstoće, žilavosti i otpornosti na pucanje uslijed naponske korozije.

Najveći broj elemenata se vrlo malo rastapa u čvrstom stanju u aluminiju i ako je koncentracija ovih elemenata dovoljno visoka formiraju čestice sekundarne faze, koje ostaju kao čestice u leguri u tijeku sljedećeg procesa obrade. Najveći broj ovih čestica su čestice intermetalnih faza bogati željezom, koje potječu od željeza koji je uvijek prisutan kao dodatak u aluminiju komercijalne čistoće. Ove relativno velike čestice samo malo povećavaju čvrstoću legure i mogu smanjiti žilavost i korozivsku otpornost. Elementi sa niskom topljivosti u čvrstom stanju mogu također biti upotrebljivi, npr. Pb i Bi se dodaju nekim legurama da bi se poboljšala obradivost [2].

Podjela legura aluminija

Legure koje ojačavaju termičkim taloženjem

- Al-Cu
- Al-Cu-Mg
- Al-Mg-Si
- Al-Zn-Mg
- Al-Zn-Mg-Cu

Legure za lijevanje

- Al-Si
- Al-Si-Cu

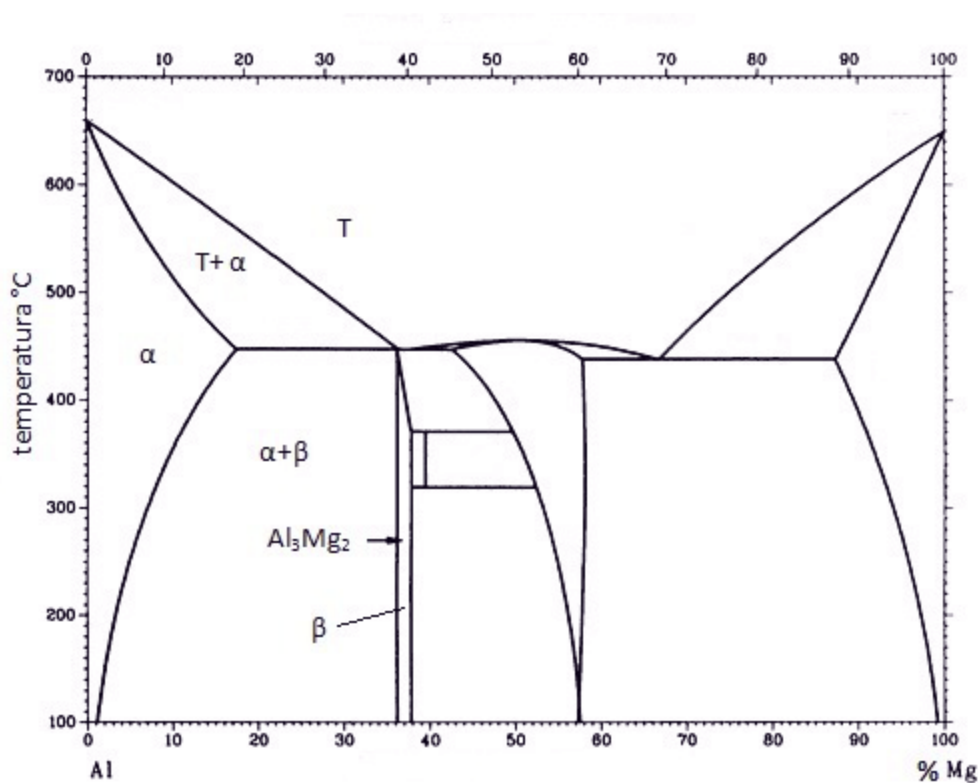
Legure koja ojačavaju deformacijom

- Al-Mg
- Al-Mn

4.1. Dijagrami stanja aluminijevskih legura

Najvažniji legirni elementi s aluminijem u dijagramu stanja imaju polje eutektičkog tipa. Prema aluminijevskom području ograničeno je polje kristala mješanaca, a u području prema višim udjelima legirnih elemenata nalazi se polje prijelaznih faza (intermetalnih spojeva).

4.1.1. Dijagram stanja Al-Mg



Slika 16. Dijagram stanja Al-Mg [14]

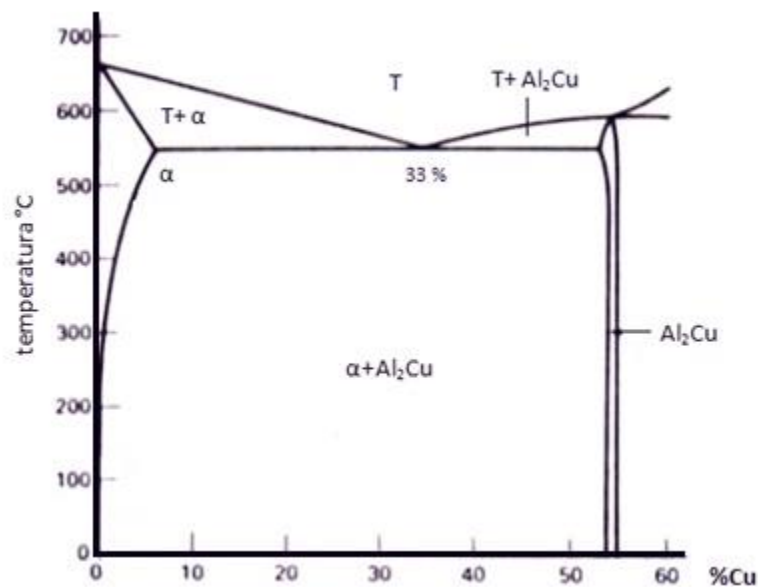
Iz slike 16. vidi se da aluminij i magnezij pri 37,5 % Mg tvore intermetalni spoj $\text{Al}_3\text{Mg}_2(\beta)$. Ta faza je u legurama aluminija i magnezija nepoželjna iz dva razloga:

- vrlo je tvrda pa nije pogodna za oblikovanje deformiranjem
- sadrži velik udio magnezija te prva prelazi u otopinu pri djelovanju korozivnog medija.

Čvrstoću legura moguće je povisiti povećanjem udjela otopljenog magnezija u kristalu mješancu. Zbog smanjene topivosti se ispod eutektičke temperature izlučuje β -faza, no njezin utjecaj na očvršnuće nije značajan. Intermetalni spoj Al_3Mg_2 izlučuje se po granicama zrna u obliku krupnih čestica.

Treba biti oprezan pri korištenju legura s više od 7 % Mg. Naime, kod takvih legura oko aluminijskih zrna može nastati mreža precipitata Al_3Mg_2 koji uzrokuju interkristalnu koroziju. Ipak, ta se mreža može odstraniti rastvornim žarenjem tako da se legura gasi s temperature žarenja te ponovno žari na nižoj temperaturi. Nakon takvog postupka toplinske obrade legura više nije osjetljiva na interkristalnu koroziju. Zato je uporaba Al-Mg legura ograničena na područje ispod 15 % Mg. Obzirom da eutektik sadrži gotovo 80 % tvrde i krhke faze Al_3Mg_2 , ove legure nisu pogodne za lijevanje.

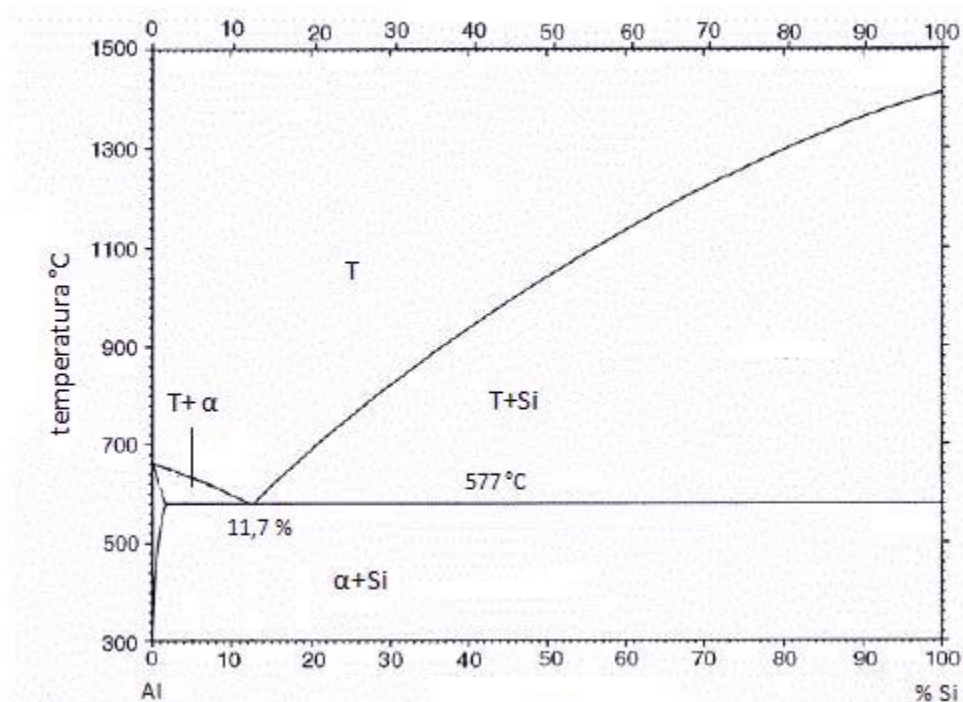
4.1.2. Dijagram stanja Al-Cu



Slika 17. Dijagram stanja Al-Cu [15]

Iz slike 17. vidljivo je nastajanje intermetalnog spoja Al_2Cu pri 54 % Cu (prisutan u legurama sa više od 5,7 % Cu). Takav spoj je krhak i nije poželjan u tehničkim legurama. Zbog slabe žitkosti, legure eutektičkog sastava (33 % Cu) nisu u uporabi. Tehničke legure sadrže oko 4,5 % Cu zbog širokog intervala skrućivanja. Baš na ovoj leguri prvi je put otkriveno toplinsko očvršnuće aluminijskih legura.

4.1.3. Dijagram stanja Al-Si



Slika 18. Dijagram stanja Al-Si [16]

Na slici 18. prikazan je dijagram stanja aluminij-silicij eutektičkog tipa s eutektikom pri 11,7 % Si i temperaturi od 577 °C. Pri toj temperaturi se u kristalima mješancima aluminija (α) otapa 1,65 % Si, a pri temperaturi 300 °C još samo 0,07 % Si. Time se može zaključiti da se eutektik sastoji od oko 90 % kristala mješanaca aluminija, dok je ostatak čisti silicij. Dakle, svojstva uglavnom ovise o žilavim mješancima aluminija, a manje o krhkom siliciju. To su dobri preduvjeti za dobivanje lijevanih legura, a k tome i eutektički sastav omogućuje dobro popunjavanje kalupa pri lijevanju i daje sitno zrnatu strukturu.

4.2. Legirni sustavi sa tri komponente

Jedan od važnih trokomponentnih legirnih sustava je sustav aluminij-magnezij-silicij (Al-Mg-Si) gdje se javlja prijelazna Mg_2Si faza. Ona se može promatrati i kao samostalna legirna komponenta. Najvišu čvrstoću moguće je postići sustavima koji imaju iste mogućnosti precipitacijskog očvrnuća:

- aluminij-bakar-magnezij (Al-Cu-Mg)
- aluminij-cink-magnezij (Al-Zn-Mg) – javlja se intermetalni spoj $MgZn_2$.

Na osnovi ovih sustava razvio se cijeli niz tehnički važnih precipitacijski očvrstljivih legura. Precipitacijsko očvrstuće se primjenjuje i na druge legure pogodnog sastava u kojima se mijenja topivost legiranih elemenata obzirom na temperaturu.

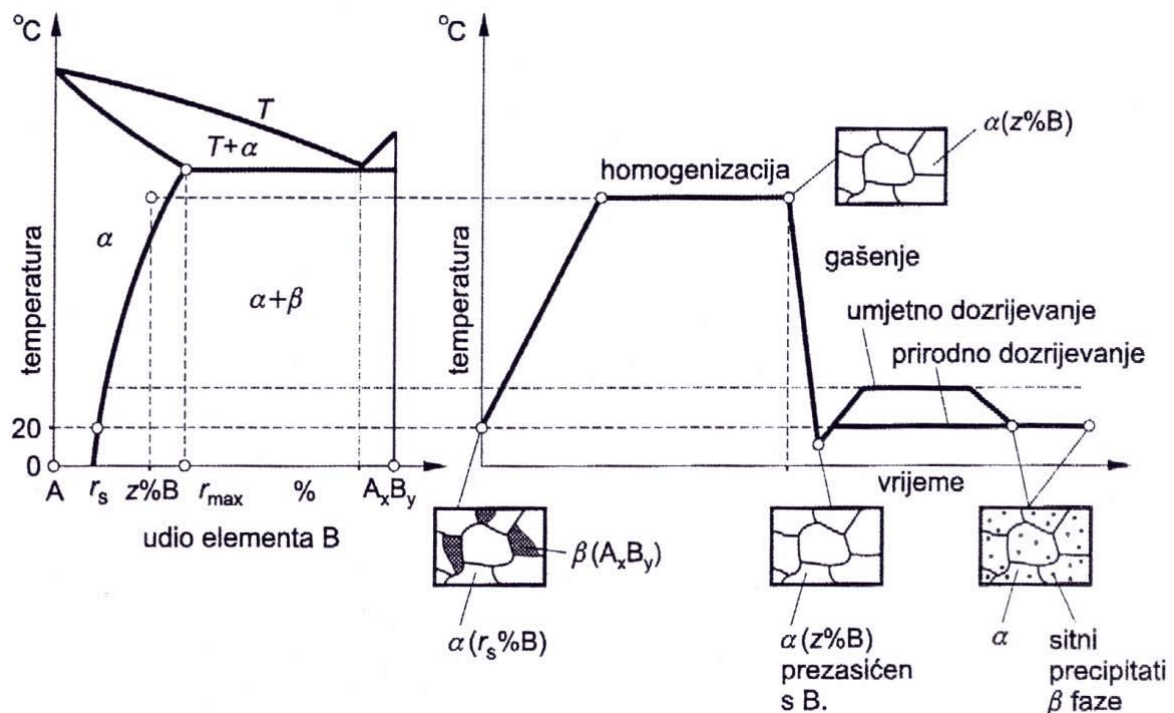
4.3. Precipitacijsko očvrstuće aluminijских legura

Precipitacijsko očvrstuće (dozrijevanje, starenje materijala) je vrsta toplinske obrade metala u kojoj se izdvajaju disperzirane faze u osnovnoj strukturi metala. Legiranje ili nastajanje kristala mješavice doprinosi povećanju čvrstoće samog materijala. Najveći doprinos očvrstuću proizlazi iz prezasićene krute faze osnovne strukture. Pojava je prvi put zabilježena 1906. godine, a otkrio ju je njemački istraživač A. Wilm. Uočio je da Al-Cu legura (patentirana pod imenom „duraluminij“) gašena u vodi s temperature od oko 500 °C očvrstne stajanjem na okolišnoj temperaturi. Za šest do sedam dana postignut je najviši iznos čvrstoće. Na slici 19. dan je prikaz legura aluminija i bakra.



Slika 19. Al - Cu legura [17]

Opći postupak precipitacijskog očvršćivanja prikazan je na slici 20.



Slika 20. Opći postupak precipitacijskog očvršćivanja [3]

Prirodno „dozrijevanje“ je postupak očvršćivanja nakon gašenja držanjem legure na temperaturi okoline. Postupak je moguće i ubrzati te postići veću čvrstoću ukoliko se gašena legura zagrije na temperaturu od oko 180 °C (umjetno „dozrijevanje“). Povećanje čvrstoće i tvrdoće povezano je sa stvaranjem koherentnih precipitata unutar rešetke osnovnog kristala mješanca.

Postupak se najviše koristi kod aluminijских legura s bakrom, legura s magnezijem i silicijem (očvršćujuće zbog precipitacije Mg_2Si), te onih s cinkom, magnezijem i bakrom ($MgZn_2$ i Al_2CuMg). Kod ostalih legura najviše se koristi kod legura sa osnovom magnezija, titana, bakra te određenih vrsta čelika.

Kod gnječivih aluminijskih legura s bakrom, zagrijavanje iznad 160 °C može prouzročiti porast čestica precipitiranog nekoherentnog Al_2Cu do dimenzija razlučivih svjetlosnim mikroskopom. Tako velike čestice dovode do sniženja tvrdoće i čvrstoće pa se takva toplinska obrada naziva „starenje“ ili „naddozrijevanje“.

Zagrijavanjem legure ubrzava se postupak precipitacijskog očvršnuća, a pothlađivanjem se usporava.

Za očvršnuće neke aluminijske legure potrebno je ispuniti određene uvjete:

- odabrati sastav tako da legura bude iz heterogenog područja dijagrama stanja
- maseni udio legiranih 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 intermetalni spoj kako bi došlo do ponovnog izlučivanja intermetalnog spoja u koherentnom obliku.

4.4. Ljevane Al legure

Ljevane legure aluminija moguće je razvrstati u tri osnovne skupine:

- aluminij-silicij (Al-Si) legure
- aluminij-magnezij (Al-Mg) legure
- aluminij-bakar (Al-Cu) legure.

Njihovom kombinacijom mogu se dobiti legure s poboljšanim nekim od osnovnih svojstava prikazanih u tablici 2.

Tablica 2. Osnovna svojstva ljevanih Al legura [3]

Mehanička otpornost	Livljivost	Rezljivost	Otpornost na koroziju	Tip legure	Predstavnik	
mala	srednja	dobra	vrlo dobra	Al-Mg	AlMg3, AlMg5	
				Al-Si-Mg	AlSi10Mg	Mg omogućuje toplinsko očvršnuće
mala	vrlo dobra	slaba	dobra	Al-Si	AlSi12	
				Al-Si-Cu	AlSi5Cu1 AlSi6Cu2	Si negativno utječe na rezljivost, Cu omogućuje smanjenje Si, ali pogoršava otpornost na koroziju
osrednja*	slaba	dobra	vrlo slaba	Al-Cu	AlCu4MgTi	Ti i Mg usitnjuju zno

*uz toplinsku obradu

4.4.1. Al-Mg legure

Glavne značajke:

- korozijski vrlo postojane – moguće postići vrlo visok sjaj (dekorativne svrhe)
- neke su vrlo otporne na udarce (za umjereno opterećene dijelove u pomorstvu)
- jako dobro se zavaruju (arhitektura i dekoracija)
- legura s 10 % Mg ima najbolju kombinaciju čvrstoće i žilavosti, no teško ju je dobiti zbog otežane livljivosti
- u uporabi najčešće legure s 3 % i 5 % Mg.

Postoje i eutektičke Al-Si-Mg legure koje su precipitacijski očvrstljive uz 0,2 % do 0,5 % Mg. Odlikuju se dobrom livljiivošću koja se pogoršava smanjenjem udjela silicija. Vrlo se malo linearno skupljaju (1 %). Potrebno ih je cijepiti pri lijevanju u pijesak. Zavarivati se mogu pješčani odljevci, samo neki kokilni, a tlačni odljevci ne mogu zbog većeg sadržaja plinova. Odljevci se mogu koristiti na temperaturama do 200 °C.

4.4.2. Al-Cu legure

Glavne značajke:

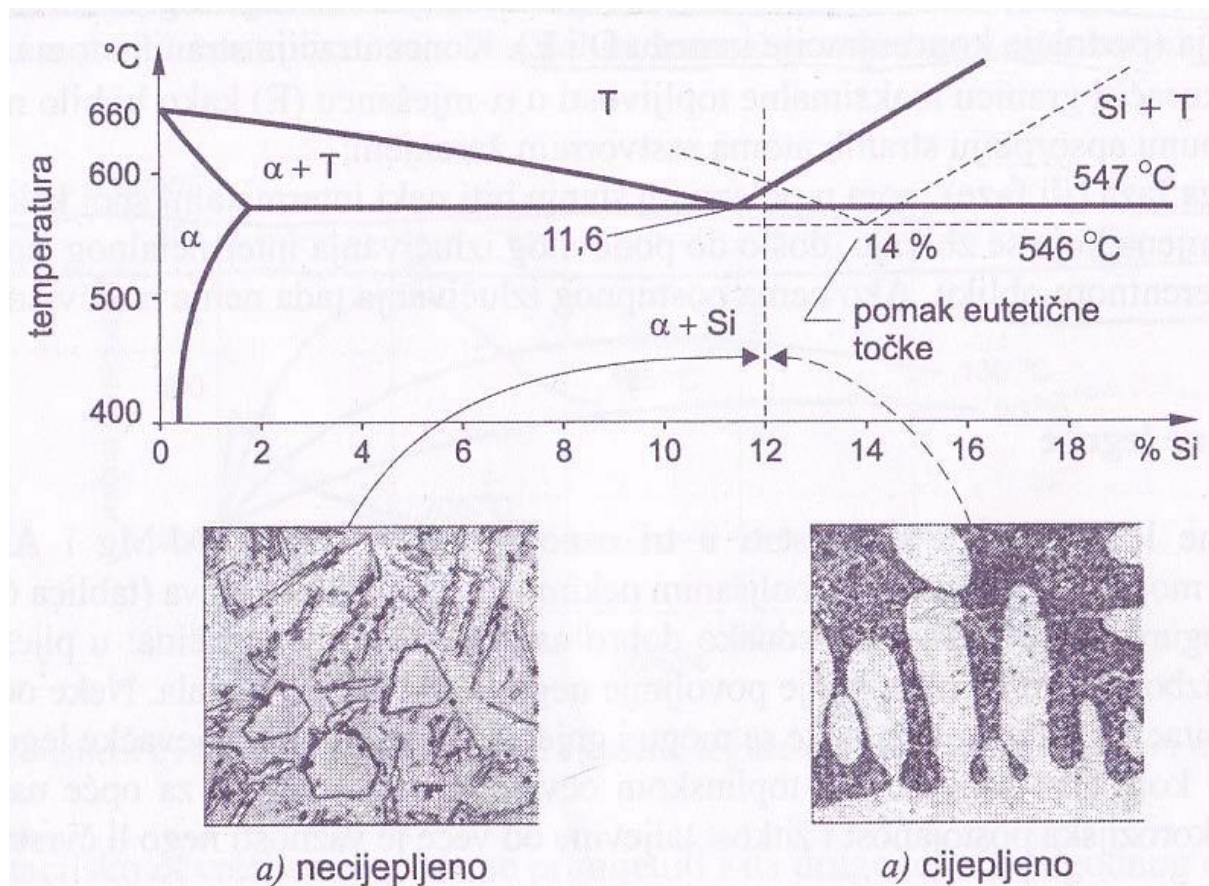
- toplinski očvrstljive legure s osrednje visokom čvrstoćom
- srednje ili slabo otporne na udarce
- dobra otpornost pri povišenim temperaturama i dobra rezljivost
- slaba livljivost
- najslabija korozijska postojanost među svim aluminijskim legurama
- dodaje im se magnezij kako bi si izbjeglo pogrubljenje zrna pri skrućivanju
- odljevci se mogu koristiti na temperaturama do 300 °C.

Koriste se i eutektičke Al-Si-Cu legure u kojima se povećanjem udjela bakra poboljšava čvrstoća i rezljivost, a smanjuje livljivost i otpornost na koroziju. Nadalje je čvrstoću i tvrdoću moguće poboljšati rastvornim žarenjem i precipitacijom. Dodavanjem titana postiže se sitno zrnata mikrostruktura pa ovakve legure imaju dobru žilavost, otpornost na udarce i obradivost odvajanjem čestica.

4.4.3. Al-Si legure

Al-Si legure su najrasprostranjenije legure u grupi lijevanih legura („silumin“), posebno one s 10-13 % Si. Osnovni element im je silicij koji doprinosi dobroj livljivosti. Prikladne su za tlačni lijev zbog približno eutektičkog sastava (uzak interval skrućivanja). Prilično grubu eutektičku mikrostrukturu moguće je usitniti postupkom cijepljenja ili modifikacije. Cijepljenje se izvodi dodatkom male količine natrija (manje od 0,1 % mase šarže) u obliku soli, i to neposredno prije ulijevanja taljevine u kalup. Na taj se način pokušava odgoditi nukleacija silicija pri normalnoj eutektičkoj temperaturi i pomaknuti eutektička točka u desno na dijagramu stanja Al-Si prikazanom na slici 21. U takvoj cijepljenoj leguri moguć je udio

silicija veći od 14 %, a da se ne pojave primarni kristali silicija u mikrostrukturi. Pretpostavka je da se natrij skuplja u taljevini na međupovršini s novonastalim klicama silicija te na taj način usporava njihov rast. Time dolazi do pothlađenja te nastaje velik broj klica silicija (sitnozrnata eutektička mikrostruktura). Cijepljene legure imaju višu vlačnu čvrstoću, veću istežljivost te visoku duktilnost.



Slika 21. Zbivanja pri cijepljenju eutektičke legure Al-Si s 12 % Si [3]

Postupkom pretaljivanja mikrostruktura se vraća u početno stanje zbog gubitka natrija (oksidacija).

Obzirom na udio silicija u Al-Si legurama, razlikuju se:

- podedutektičke legure (<12 % Si) - primarni aluminij (α -aluminij) i eutektik
- eutektičke legure (12-13 % Si) - gotovo samo eutektik (α -aluminij i β -silicij)
- nadeutektičke legure (>13 % Si) - eutektik i primarni silicij (β -silicij).

Eutektičke legure imaju veliku žitkost, malo skupljanje te uski interval skrućivanja. Kemijski su dobro postojane pa se koriste u pomorstvu. Obzirom da imaju nižu gustoću od Al-Cu legura, pogodni su i za primjenu u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji. Primjenjivi su pri temperaturama do 200 °C.

Al-Si legure moguće je upotrebljavati kao čiste binarne legure (izvršna livljivost i otpornost na koroziju). No, zbog slabijih mehaničkih svojstava (prije svega male čvrstoće i slabe strojne obradivosti), ovim se legurama često dodaju i drugi legirni elementi (najčešće Mg, Cu, Fe).

4.5. Gnječene Al legure

Gnječene aluminijske legure prikazane u tablici 3. dijele se obzirom na kemijski sastav i mogućnost precipitacijskog očvrnuća.

Tablica 3. Podjela i osnovne značajke gnječenih Al legura [3]

Vrsta legure	Način očvrnuća	R_m , N/mm ²
Al – Mn	Deformiranjem u hladnom stanju	200...350
Al – Mg		
Al – Mg – Mn		
Al – Mg – Si	Precipitacijom	330
Al – Cu – Mg		450
Al – Zn – Mg		400
Al – Zn – Mg – Cu		550
Al – Li – Cu – Mg		500

Za očvrnuće legura hladnim deformiranjem potrebna je dovoljna čvrstoća i krutost u hladnom stanju, također i korozijska postojanost. Legure s većim udjelom magnezija koriste se u pomorstvu zbog njihove odlične postojanosti u morskoj vodi. Mehanička svojstva se postižu u zadnjem stupnju hladnog oblikovanja deformiranjem, pa se uobičajeno isporučuju u mekom stanju.

Konačne dimenzije takvog proizvoda nije moguće mijenjati (eventualno mekšanjem postupkom žarenja).

Osnovne značajke precipitacijski očvrstljivih legura navedenih u tablici 3:

- Al-Mg-Si legure („antikorodal“) – otporne na koroziju, uvjetno pogodne za zavarivanje, anodizaciju i poliranje, koriste se za prijenos električne energije
- Al-Cu-Mg legure („dural“) – umjerena otpornost na koroziju, dodavanjem magnezija može se ubrzati očvrstnuće
- Al-Zn-Mg legure – kemijski otpornije od dural legura, zadovoljavajuća čvrstoća i korozijska postojanost te zavarljivost
- Al-Zn-Mg-Cu legure („konstruktal“) – legure s najvećom čvrstoćom među svim aluminijskim legurama, osjetljive na napetostnu koroziju
- aluminijske legure s litijem (Al-Cu-Mg-Li i Al-Li-Cu-Mg) – obzirom na konvencionalne legure imaju manju gustoću te veći modul elastičnosti, nije pogodna za lijevanje, poboljšana duktilnost, zavarljivost i žilavost, uporaba u zrakoplovnoj industriji.

Precipitacijski očvrstnute legure su bolje za uporabu ukoliko se zahtijeva povoljan omjer čvrstoće i gustoće.

Osnovu takvih legura čine bakar, magnezij, cink i silicij. Dodaju se i sljedeći elementi koji povećavaju određena svojstva:

- titan (Ti) – za postizanje sitnijeg zrna
- olovo (Pb) i bizmut (Bi) – bolja rezljivost
- krom (Cr) – pospešuje precipitacijsko očvrstnuće.

5. KLOR I NJEGOVI SPOJEVI

5.1. Općenito o kloru

Klor je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol **Cl**, atomski (redni) broj mu je 17, a atomska masa mu iznosi 35,453. Hrvatski naziv za klor je *solik*, a skovao ga je Bogoslav Šulek. Klor je izuzetno otrovan plin žutozelene boje. Prvi put je korišten kao bojni otrov još davne 1914. godine [18].

Klor na tržište dolazi u čeličnim bocama ili spremnicima pod tlakom. Klorirana voda za piće sadrži svega 0,1 mg klora po litri vode. U bazenima se osjeća miris klora iako voda u bazenu sadrži svega 0,3 mg klora po litri vode. U tablici 4. dana su svojstva klora, a slika 22. prikazuje postupak kloriranja bazena, važan proces koji se mora obaviti prije puštanja bazena u rad.

Tablica 4. Osnovna svojstva klora [18]

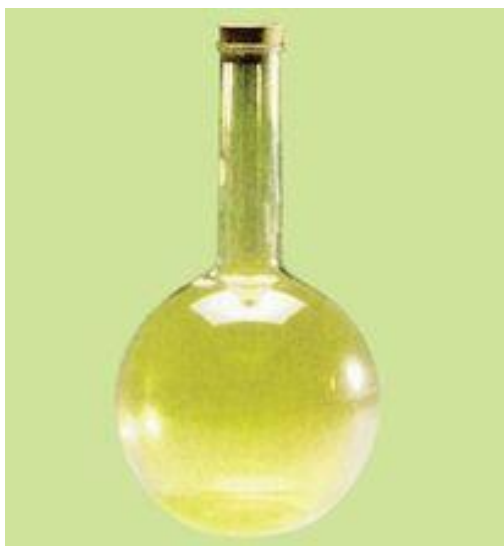
Simbol	Cl
Elektronska konfiguracija	[Ne] 3s ² 3p ⁵
Atomski broj	17
Talište	-101,5 °C
Elektronegativnost	3,16
Atomska masa	35,453 ± 0,02 u



Slika 22. Kloriranje bazena [19]

5.2. Svojstva klora

Stabilan je i ne spaja se sa zrakom, niti sa vodenom parom. Kod trovanja klorom nastaje izuzetno otežano disanje koje je skoro uvijek praćeno krvarenjem iz nosa. U vodi se otapa neznatno, ali i to je dovoljno za dezinfekciju vode. Vodena otopina klora ima specifičan miris i neznatnu zelenkastu nijansu (slika 23.). Tako se standardno klorira voda za piće. Klor u reakciji sa vodom proizvodi nascentni kisik koji vrlo brzo i sigurno ubija bakterije koje se nalaze u vodi. Industrijski se dobiva elektrolizom klorida (najčešće natrijeva klorida) ili djelovanjem sulfatne kiseline na natrijev klorid. Mada je sulfatna kiselina slabija kiselina od kloridne koja se ovom prilikom javlja klorovodik biva istisnut, pa je i sama reakcija pomaknuta u smjeru produkata. Klorovodik je pak plin bez boje, zagušljiva mirisa [19].

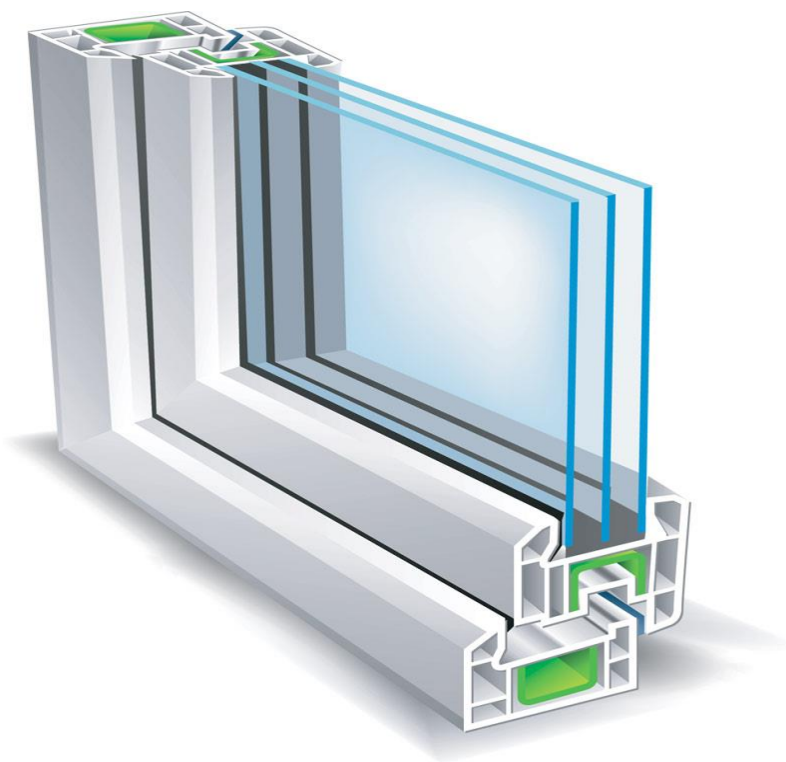


Slika 23. Izgled klora - žutozelene boje [19]

Vrlo lako se otapa u vodi, a vodena otopina djeluje kiselo. Ako se klorovodik ispusti u atmosferu on energično veže za sebe vodenu paru i gradi maglu klorovodične kiseline. Tim svojstvom klorovodik može biti i sredstvo za proizvodnju magle u zraku, s tim više što nastali aerosol kloridne kiseline vrlo negativno i nadražujuće djeluje na otvorene sluznice ljudskog tijela te uzrokuje kašalj i peckanje, a u većoj koncentraciji i krvarenje iz nosa. Klorovodična kiselina gradi kloride. Koncentrirana kiselina sadrži maksimalno 38 % klorovodika i nije ju moguće dobiti u čistom stanju. Spada u red jakih jednoprotonskih kiselina. Kiselinu upotrebljavamo u kućanstvu i to u razblaženom obliku. Kloridi se razlikuju po topljivost.

Alkalijski kloridi su topljivi, zemnoalkalijski još više, dok je recimo srebro klorid izuzetno slabo topljiv u vodi. Dapače, reakcija na dokazivanje kloridnih iona u otopini izvodi se sa vodenom otopinom srebro nitrata. Ukoliko postoje i tragovi kloridnih iona javlja se bijelo замуćenje, a u prvoj fazi nastanka srebro klorida javlja se i Tyndalov fenomen, vezan za koloidne otopine. Tek vremenom kristali srebro klorida narastu toliko da se slegnu na dno.

U organskoj kemiji klorovodik se sam ili u kombinaciji sa drugim spojevima koristi za kloriranje. Među najpoznatijim organskim spojevima možemo spomenuti PVC (polivinil klorid, koji nastaje od vinil-klorid-monomera), slika 24. To je izuzetno kancerogen plin koji se lako otapa u masnoćama, pa se u čovjekovom organizmu taloži. Normalni ljudski njuh može prepoznati udio monomera u zraku od 60 ppm, dok izvježbani njuh može detektirati do 6 puta manju količinu ovog plina u zraku. Među poznatije spojeve klora u organskoj kemiji svakako bi valjalo spomenuti kloroform koji se koristi za uspavlivanje (ali je zamijenjen sa manje toksičnim spojevima), triklor – etilen koji je dobro otapalo za masti, kao i tetra (tetraklometan). To je tekućina koja jako lomi svjetlo i dobro otapa masnoće pa se koristi u procesu kemijskog čišćenja. Totalno je nezapaljiv i ne vodi struju pa se koristi u specifičnim mjestima za gašenje požara.



Slika 24. PVC prevlaka na Al profilu [20]

5.3. Primjer korozije zbog utjecaja klorida

5.3.1. Korozija u morskoj vodi

Korozija metala u morskoj atmosferi je vrlo česta pojava (slika 25.). Najčešće se javlja zbog utjecaja natrijevog klorida, NaCl.

Korozija metala u morskoj vodi je posljedica djelovanja:

- saliniteta
- količine kisika
- bioloških organizama
- temperature
- brzine kretanja.

Bitno je napomenuti da je velika razlika u brzini korozije kod toplih i hladnih mora [21].



Slika 25. Korozija u morskoj atmosferi [21]

Morska atmosfera:

- vlažnost
- sastav zraka
- lokacija
- orijentacija
- temperatura
- sunčeva svjetlost
- vjetar
- vrijeme izlaganja
- utjecaj godišnjeg doba.

Morska voda:

- koncentracija soli (salinitet)
- temperatura
- koncentracija kisika
- vrijednost pH
- onečišćenja
- obraštanje biljnim i životinjskim kolonijama.

Korozija metala u morskoj vodi odvija se kao elektrokemijska korozija metala. U morskoj vodi metali se slabo pasiviraju, te je brzina korozije znatna. Uslijed bioloških procesa organizama voda se obogaćuje kisikom, ugljičnim dioksidom pa čak i sumporovodikom.

Sve navedeno utječe na povećanje brzine korozije.

Brzina kretanja morske vode najviše utječe na brzinu korozije metala. Pri turbulentnom kretanju vode pojavljuje se točkasta korozija. Intenzitet korozije metalnih konstrukcija ovisi od dubine uranjanja konstrukcije u vodu, odnosno od površine dodira metala s vodom.

Najviše korodiraju dijelovi nešto iznad nivoa vode u zoni kapilarnog kvašenja metala ili u zoni zapljuskivanja valova.

Brzina korozije metala u zoni povremenog zapljuskivanja valova je tri do pet puta veća od brzine korozije uronjenih dijelova (veći dotok kisika). Prirodnu korozivnost morske vode u lukama povećavaju industrijski otpaci kao što su kiseline, oksidi i organski spojevi koji sadrže sumpor [21].

6. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. direct current technics) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. alternating current technics) [22].

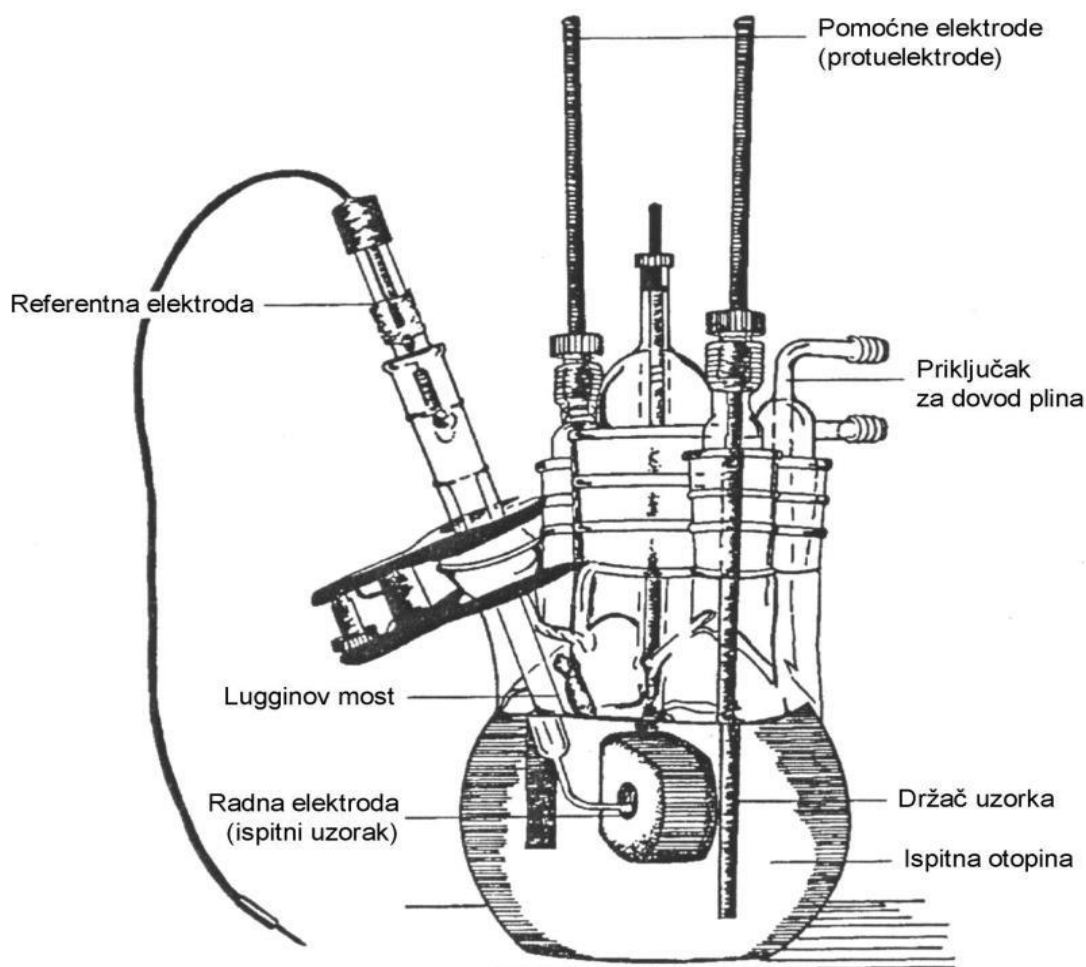
6.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Potenciostatička polarizacija se provodi uporabom posebnog uređaja – potenciostata, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatičke polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima. Karakteristika polarizacijskih mjerenja jest da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava.

Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat.

Radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera $\text{Ø}16$ mm, što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od 1 cm^2 . Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima se uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnog elektrodnog potencijala $+0,242 \text{ V}$ u odnosu na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću Lugginovog mosta približava radnoj elektrodi [22].

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda. Slika 26. prikazuje tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima.



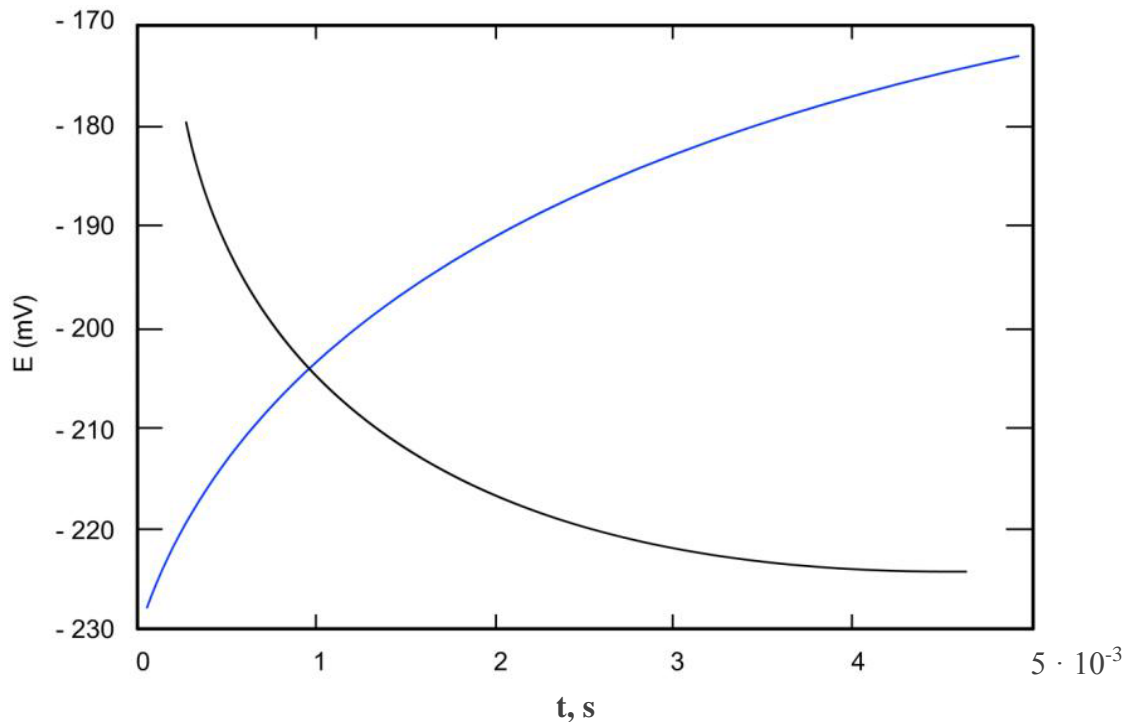
Slika 26. Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [23]

6.1.1. Određivanje korozivnog potencijala

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. Krivulje u dijagramu $E-t$ mogu izgledati kao na slici 27, a ovise o vrsti materijala koji se ispituje.

Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozivnom potencijalu E_{kor} . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} , moguće je dobiti podatak o korozivnom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju:

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



Slika 27. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{kor} [23]

6.1.2. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednačbi, temeljnoj jednačbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] \right\} \quad (3)$$

gdje je:

j – gustoća struje [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

j_0 - gustoća struje izmjene

η - prenapon,

$$\eta = E - E_0 \text{ [mV]}$$

z - broj elektrona

F – Faradayeva konstanta,

$$F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

R – opća plinska konstanta,

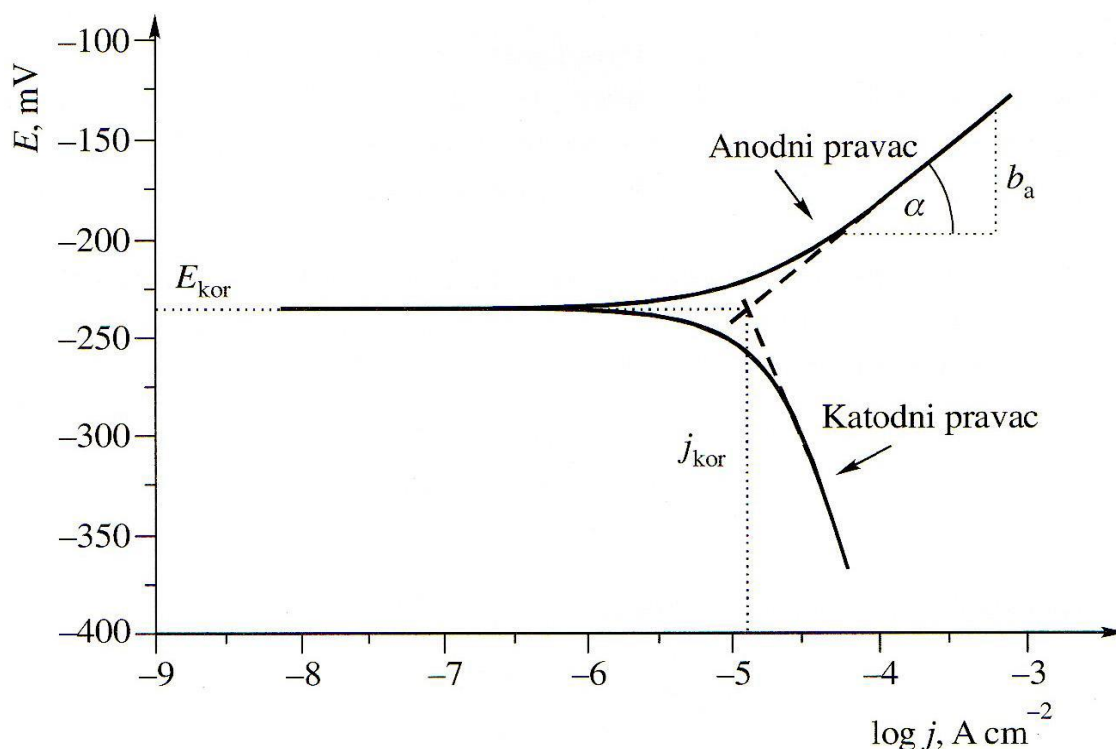
$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

T – Termodinamička temperatura [K]

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{\text{kor}} \pm 250 \text{ mV}$) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$).

Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala (slika 28.).



Slika 28. Prikaz Tafelove ekstrapolacije [23]

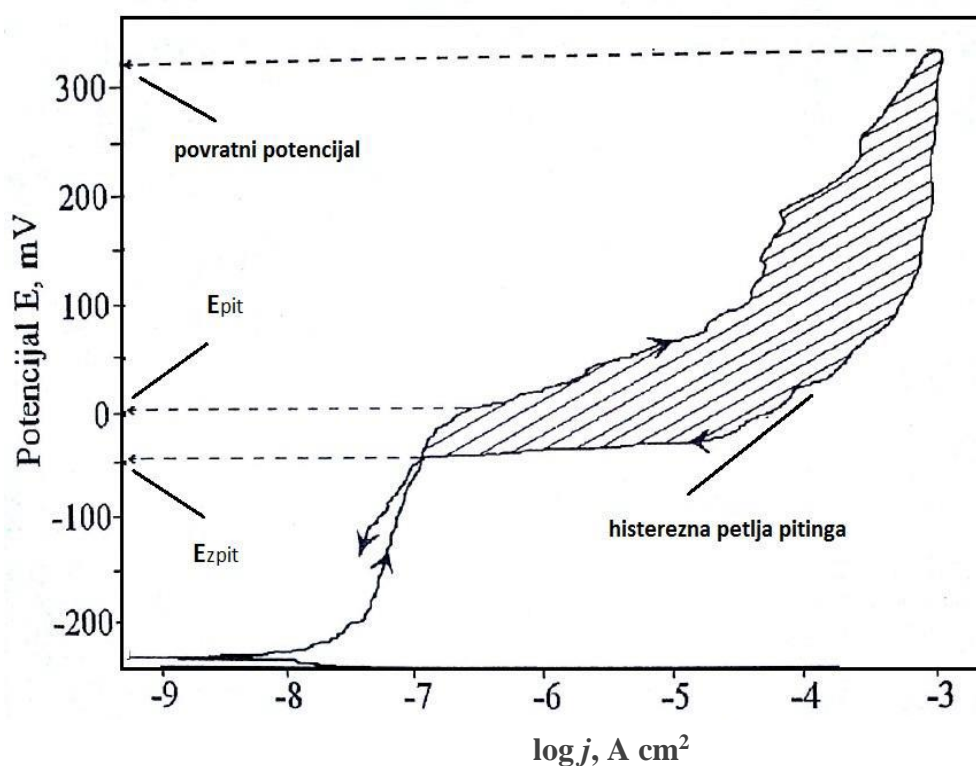
6.1.3. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga u primjenjenoj korozivnoj sredini. Ovom metodom se mogu i uspoređivati i efekti zaštite metala od korozije, na primjer, inhibitorima. Eksperimentalno, metoda se izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode (obično, 1 mA/cm^2), a zatim se prekidajući eksperiment, potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se dobija kao rezultat eksperimenta, prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protiče između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode. Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pitinga E_{pit} (ukoliko do pojave pitinga dolazi), raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu.

Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava pitinga evidentna, nastaje histerezo odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histerezo petlju. Potencijal pri kojem se histerezo petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije ili, kako se još zove, zaštitni potencijal za piting koroziju, E_{zpit} . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći piting koroziji u primjenjenoj sredini. Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pitinga i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primjenjenom elektrolitu ka nastajanju piting korozije je mala. Ako je zaštitni potencijal (E_{zpit}), pozitivniji od potencijala pitinga (E_{pit}), tendencija ka pitu ne postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala pitinga, u primjenjenom elektrolitu će doći do pojave pitinga na ispitivanom uzorku. U ovom slučaju, grubo se može procijeniti da veće histerezo odstupanje na dijagramu cikličke polarizacije ukazuje na veću sklonost ka piting koroziji uzorka u datom elektrolitu.

Dijagram cikličke polarizacije, pored procjene sklonosti ka piting koroziji, može biti korišten i za procjenu sklonosti uzorka prema drugim vrstama lokalne korozije. Na primjer, poznato je da najveći broj metalnih materijala koji su skloni piting koroziji, istu sklonost pokazuju i prema koroziji u procjepu. Pri potencijalima koji se nalaze između potencijala pitinga i potencijala repasivacije, piting korozija i korozija u procjepu će se razvijati (ukoliko

je počela), ali novi pitovi neće nastajati. Ovo je značajan zaključak koji ukazuje da metalni materijali skloni piting koroziji moraju prije upotrebe u agresivnoj korozivnoj sredini biti pažljivo mehanički obrađene površine, tj. na njihovoj površini ne smije biti oštećenja, ogrebotina i rupica, jer bi ta mjesta bila potencijalne lokacije za razvitak piting korozije, odnosno korozije u procjepu. Na slici 29. prikazan je izgled eksperimentalno određenog dijagrama cikličke polarizacije, za uzorak metala sklonog pitingu. Iz opisa i objašnjenja metode cikličke polarizacije jasno je da tumačenje dijagrama cikličke polarizacije ima kvalitativne domete. Postoje egzaktnije metode za određivanje veličine potencijala repasivacije, ali to su mahom aparativno složenije i sporije metode [23].



Slika 29. Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu [23]

6.2. Ispitivanja s izmjeničnom strujom

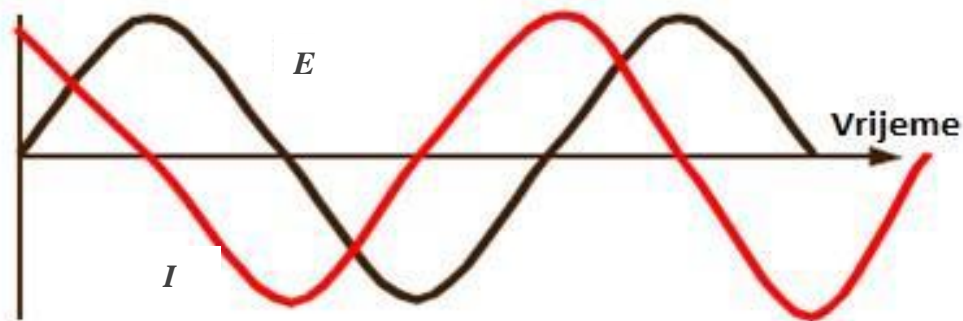
Sedamdesetih godina prošlog stoljeća I. Epelboin i suradnici uvode u elektrokemijska mjerenja određivanje polarizacijskog otpora pomoću AC – tehnike metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Danas se EIS koristi kao praktičan alat za istraživanje korozije, poluvodiča, baterija, elektrodepozicija i elektroorganskih sinteza. Pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC - tehnika), dolazi do narušavanja sustava, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njezine okoline. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije [22].

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (4)$$

gdje je E potencijal, I struja, R otpor.

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule, pa je analogna jednadžba: $E = I \cdot Z$, gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje. Kako su korozijski procesi inherentno nelinearni, a teorija izmjeničnih struja je razvijena za linearne sustave, amplituda sinusoidalnog signala ΔE mora biti vrlo mala ($|\Delta E| < 10$ mV), tako da je odziv ispitivanog sustava linearan. Tijekom mjerenja, elektroda može biti na korozijskom potencijalu ili polarizirana. Slika 30. prikazuje tipičnu sinusoidalnu krivulju potencijala E kroz dati krug i rezultirajuću struju I . Krivulje za E i I se razlikuju po amplitudi i po vremenu pomaknute su jedna od druge, tj. nisu u fazi.



Slika 30. Sinusoidalni val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuću struju (I) [22]

Osnovna teorijska prednost EIS-a jest da omogućava korištenje čistog električnog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, analogna je električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije je da se teorija AC kruga može iskoristiti za karakteriziranje elektrokemijskog sustava. Jednom kada se odabere određeni model mogu se povezati fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima električnoga kruga i izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga. Interpretacijom rezultata dolazi se do informacija o elektrokemijskim parametrima površine elektrode te do podataka o korozijskom procesu i njegovom mehanizmu. Brzina korozije može se izračunati iz polarizacijskog otpora ili iz otpora prijenosu naboja. Karakterizacija apsorpcije/desorpcije i formiranje filma na površini elektrode može se odrediti iz njihovih kapaciteta. Međutim, dobru interpretaciju podataka nije jednostavno provesti i potrebno je određeno iskustvo u mjerenjima

7. ISPITIVANI MATERIJALI

7.1. Legura aluminija AA5083

Aluminijska legura AA5083 je legura aluminija sa cca. 4,5 % magnezija i 0,4 do 1,00 % mangana. Gustoća ove legure je $2,65 \text{ g/cm}^3$, ekvivalentna težina iznosi 9,09, a temperatura taljenja je $570 \text{ }^\circ\text{C}$.

Legura AA5083 pripada skupini aluminijskih legura serije 5000. U ovoj skupini osnovni legirajući element je magnezij, obično do 5 %, a ponekad se dodaje mangan i krom. Ove legure posjeduju osrednja mehanička svojstva, dobro se zavaruju i imaju znatno poboljšana mehanička svojstva pri niskim temperaturama. S većim sadržajem magnezija odlično se ponašaju u morskoj atmosferi. Mogućnost oblikovanja je dobra ali opada s porastom sadržaja magnezija. Primjena im je vrlo raznovrsna: građevinarstvo, brodogradnja, uređaji za desalinizaciju morske vode, posude, različite cisterne za transport. Zavarljivost je dobra.

Za leguru AA5083 karakteristična je najviša čvrstoća od toplinski neobradljivih legura, jako dobra zavarljivost, visoka otpornost na koroziju (posebno u morskim uvjetima), te visoka otpornost prema propadanju zbog industrijskih kemikalija [24].

Najčešća primjena legure AA5083 je u:

- brodogradnji
- automobilske industriji
- tankovima za kemikalije
- posudama pod tlakom
- konstrukcijama
- vagonima
- mostovima
- limovima
- pločama itd.

7.2. Legura aluminija AA6070

Aluminijska legura AA6070 je legura aluminija sa 97,00 % aluminija, 1,40 % silicija, te 0,80 % magnezija. Gustoća ove legure je 2,6 – 2,8 g/cm³, dok ekvivalentna težina iznosi 8,98.

Legura AA6070 pripada skupini aluminijskih legura serije 6000. Legirajući elementi u ovoj skupini su silicij (Si) i magnezij (Mg) koji tvore očvršćavajući spoj Mg₂Si. Posjeduju osrednje mehaničke vrijednosti, te se jako dobro oblikuju. Dobro se zavaruju i posjeduju dobra antikorozivna svojstva.

Legure se mogu podijeliti na dva dijela:

- a) bogatije na sadržaju silicija i magnezija uz dodatak mangana, kroma i cirkona (imaju bolja mehanička svojstva, upotrebljavaju se u nosivim elementima).
- b) siromašnije u sadržaju silicija i magnezija (omogućuje im velike brzine prešanja i odličnu oblikovljivost uz nešto lošija mehanička svojstva).

Ova skupina ima široku primjenu, kao na primjer za dekoracije, prozore, vrata, fasade, zavarene dijelove, cijevi, transportnu opremu, karoserije, za vagone vlakova, za jarbole i sl.

Najčešća primjena legure AA6070 je u:

- automobilske industriji
- velikim cjevovodima
- rešetkama
- konstrukcijama
- ekstrudiranim proizvodima.

8. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana su elektrokemijska svojstva aluminijskih legura oznaka AA5083 i AA6070, čija su svojstva i udjeli pojedinih elemenata prikazani u prethodnom poglavlju. Ispitivanja su obavljena u zagrebačkoj vodovodnoj vodi, te u morskoj vodi, pri sobnoj temperaturi i pri temperaturama od $(30 \pm 2) ^\circ\text{C}$ i $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Metodom linearne polarizacije određena je brzina korozije v_{kor} , otpornost materijala R_p , gustoća korozijske struje j_{kor} . Metodom cikličke polarizacije određena je sklonost ka pitingu, dok je snimanjem $E-t$ dijagrama određen korozijski potencijal E_{kor} .

8.1. Priprema uzoraka za ispitivanje

Uzorci za ispitivanje pripremljeni su na dimenziju Φ 16 mm. Dio koji je izložen mjerenju pomoću držača ima dimenziju Φ 10 mm. Za ispitivanje su korišteni materijali različitih fizikalnih i kemijskih karakteristika prikazanih u prethodnim poglavljima.

Svi uzorci brušeni su brusnim papirima, postepeno, sa različitim granulacijama kako bi se dobila što svjetlija i čišća površina, što omogućuje brže, jednostavnije i kvalitetnije ispitivanje. Uzorci su brušeni iznova nakon svakog ispitivanja, kako ne bi došlo do određenih problema prilikom sljedećeg ispitivanja. Također, svi uzorci, kao i svi dijelovi opreme, prije i nakon svakog ispitivanja oprani su s destiliranom vodom i etanolom.

8.2. Provedena ispitivanja

1. Na pripremljenim uzorcima, izrezanim iz ploča legura AA5083 i AA6070, rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom (XRF) određen je kemijski sastav.
2. Mikrostrukturalna ispitivanja uzoraka u Laboratoriju za materijalografiju.
3. SEM i EDX analiza uzoraka u Laboratoriju za materijalografiju.
4. Elektrokemijska ispitivanja parametara **opće** korozije (E_{kor} , R_p , I_{kor} i v_{kor}) na uzorku 1 (5083) i uzorku 2 (6070) u:
 - zagrebačkoj vodovodnoj vodi pri (20 ± 2) °C, (30 ± 2) °C i (40 ± 2) °C i
 - umjetnoj morskoj vodi (3,5 % otopini NaCl) pri (20 ± 2) °C, (30 ± 2) °C i (40 ± 2) °C.
5. Elektrokemijska ispitivanja parametara rupičaste korozije na uzorku 1 (5083) i uzorku 2 (6070) u:
 - zagrebačkoj vodovodnoj vodi pri (20 ± 2) °C
 - umjetnoj morskoj vodi (3,5 % otopini NaCl) (20 ± 2) °C.

8.2.1. Ispitivanje kemijskog sastava

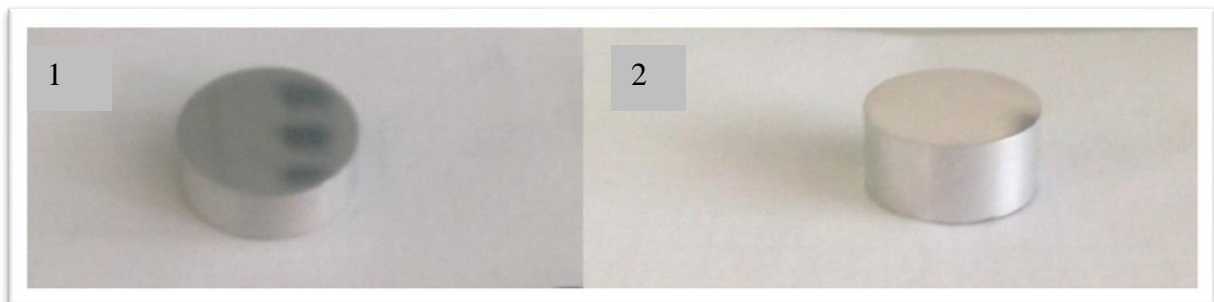
U Laboratoriju za zaštitu materijala FSB-a, provedena je kvantitativna kemijska analiza uzoraka 1 i 2. Maseni udio kemijskih elemenata određen je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF) na uređaju XRF- Olympus, proizvođač: Innov-X Systems, Inc., USA, model: DS 2000-C, serijski broj: 50149. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Rezultati ispitivanja kemijskog sastava

	Maseni udio, %						
	Al	Si	Mg	Mn	Cr	Cu	Fe
Uzorak 1 5083	ostatak	0,11	4,33	0,63	0,10	0,1	0,22
Uzorak 2 6070	ostatak	1,40	0,8	0,7	-	0,28	-

8.2.2. Mikrostrukturalna ispitivanja

U Laboratoriju za materijalografiju, Zavoda za materijale FSB-a, provedena je analiza mikrostrukture osnovnog materijala uzorka 1 i uzorka 2, na optičkom svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51. Uzorci su pripremljeni na način da su prebrušeni, ispolirani te nagrižen u Keller's otopini. Na slici 31. dan je prikaz pripremljenih uzoraka na kojima je provedeno mikrostrukturalno ispitivanje.

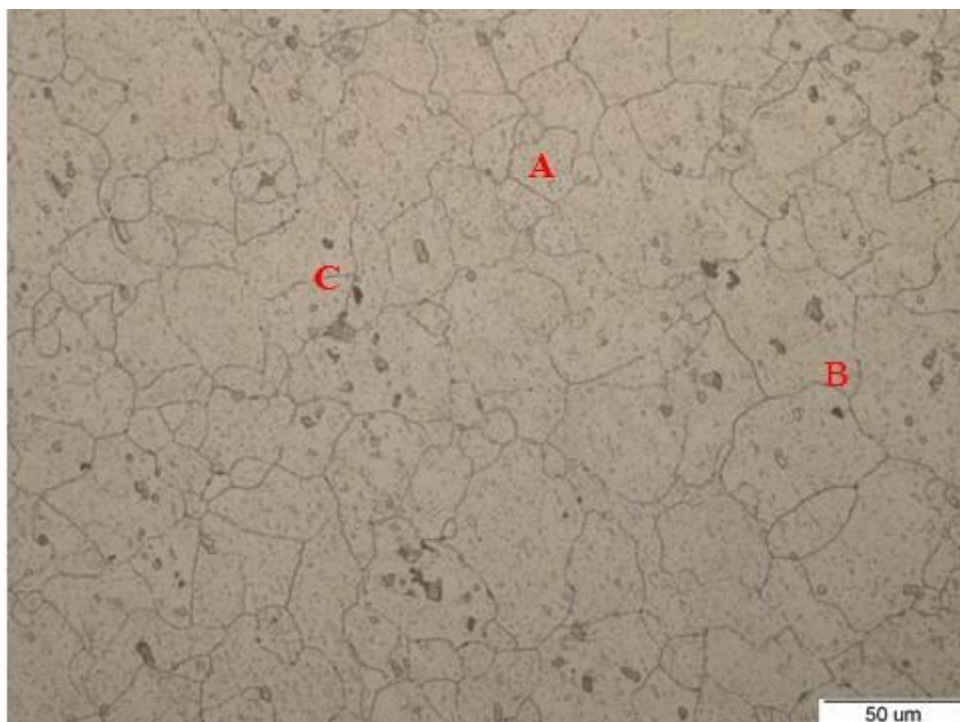


Slika 31. Uzorak 1 i uzorak 2 pripremljeni za mikrostrukturalna ispitivanja

Pri različitim povećanjima mikrostrukturalno su analizirana područja osnovnog materijala, (sredina uzorka) u **poliranom i nagriženom stanju**. Strukture aluminijske legure – uzorak 1 i uzorak 2 prikazani su slikama od 32 do 35.



Slika 32. Mikrostrukturalna uzorka 1 - polirano stanje

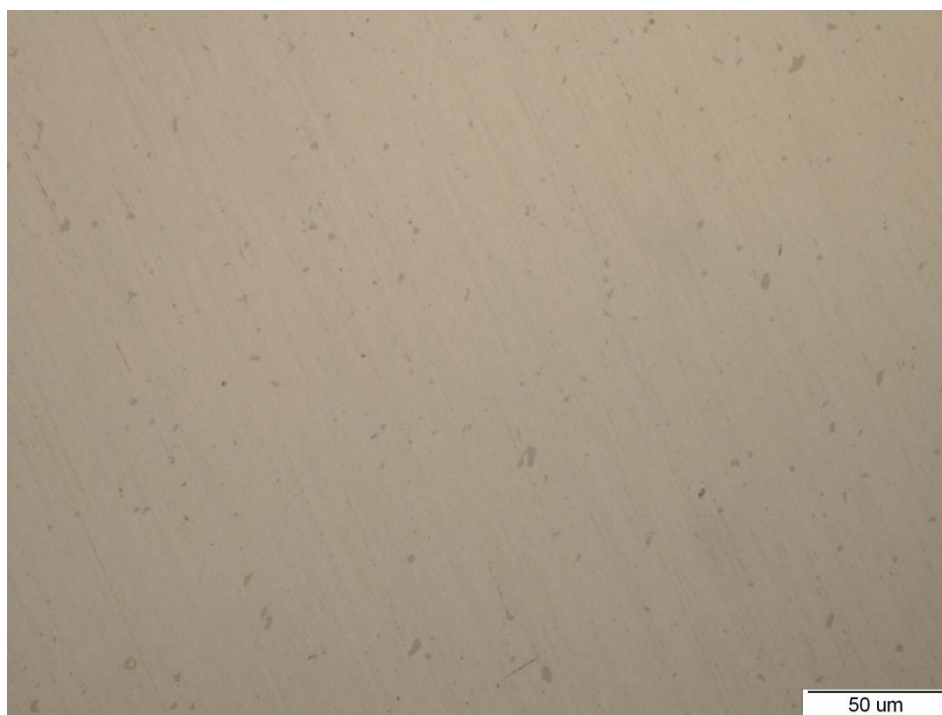


Slika 33. Mikrostruktura uzorka 1 - nagriženo stanje

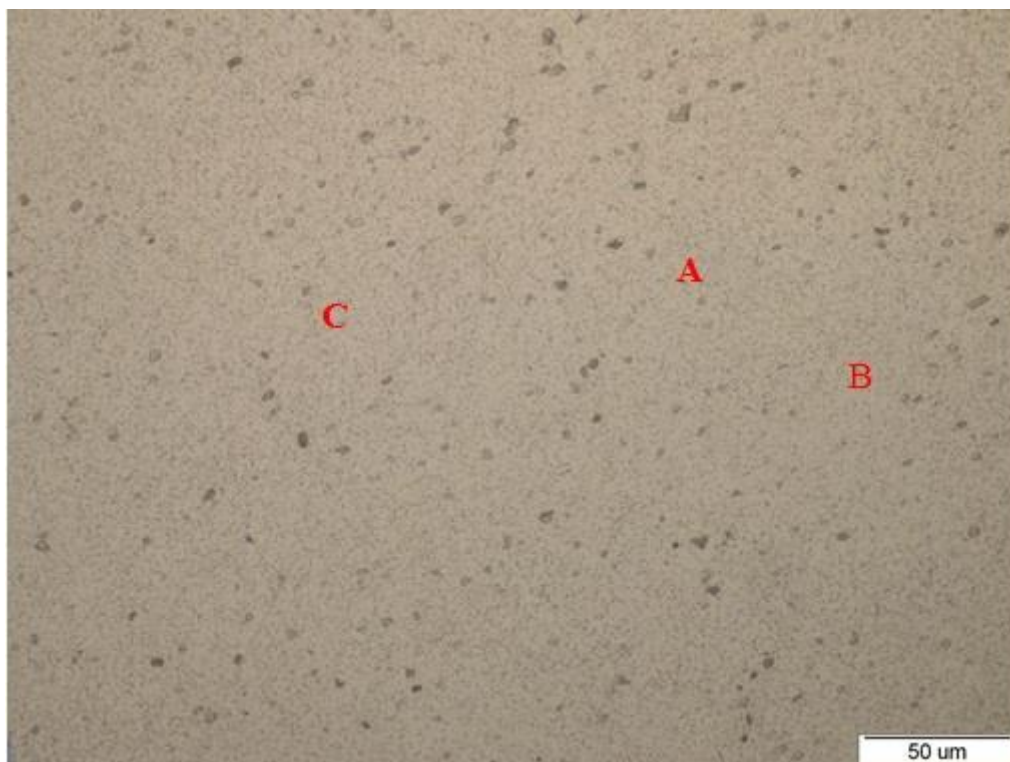
A - kristalno zrno, valjano stanje

B - izdvojeni β kristali $MnAl_6$ (siva zrna)

C - crne točkice su uključci faza s Mg



Slika 34. Mikrostruktura uzorka 2 - polirano stanje



Slika 35. Mikrostruktura uzorka 2 - nagriženo stanje

- A - kristalno zrno, valjano stanje
- B - izdvojeni β kristali $MnAl_6$ (siva zrna)
- C - crne točkice su uključci faza s Mg (Mg_2Si)

Mikrostruktura ispitivanog uzorka 1 karakteristična je za hladno valjanu leguru oznake 5083.

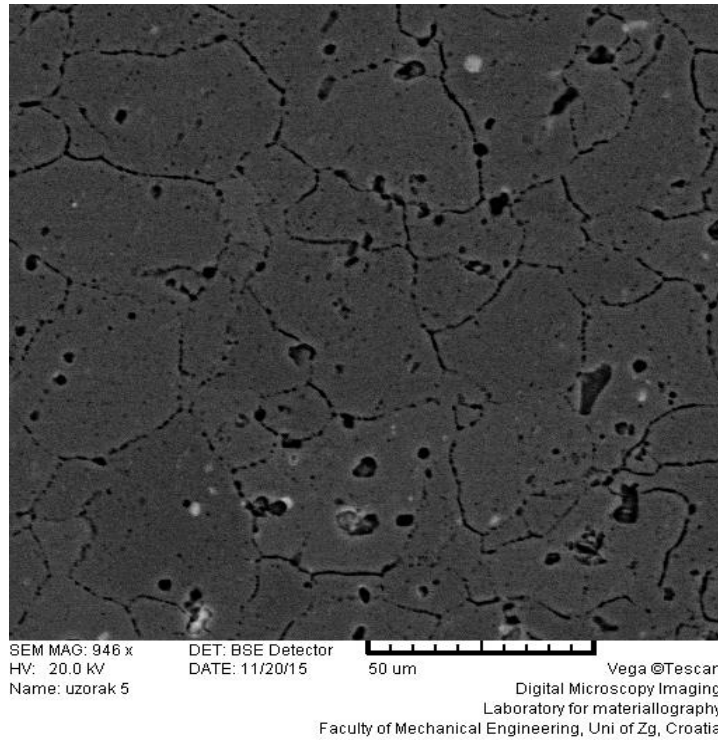
Mikrostruktura ispitivanog uzorka 2 karakteristična je za hladno valjanu leguru oznake 6070.

8.2.3. SEM i EDX analiza

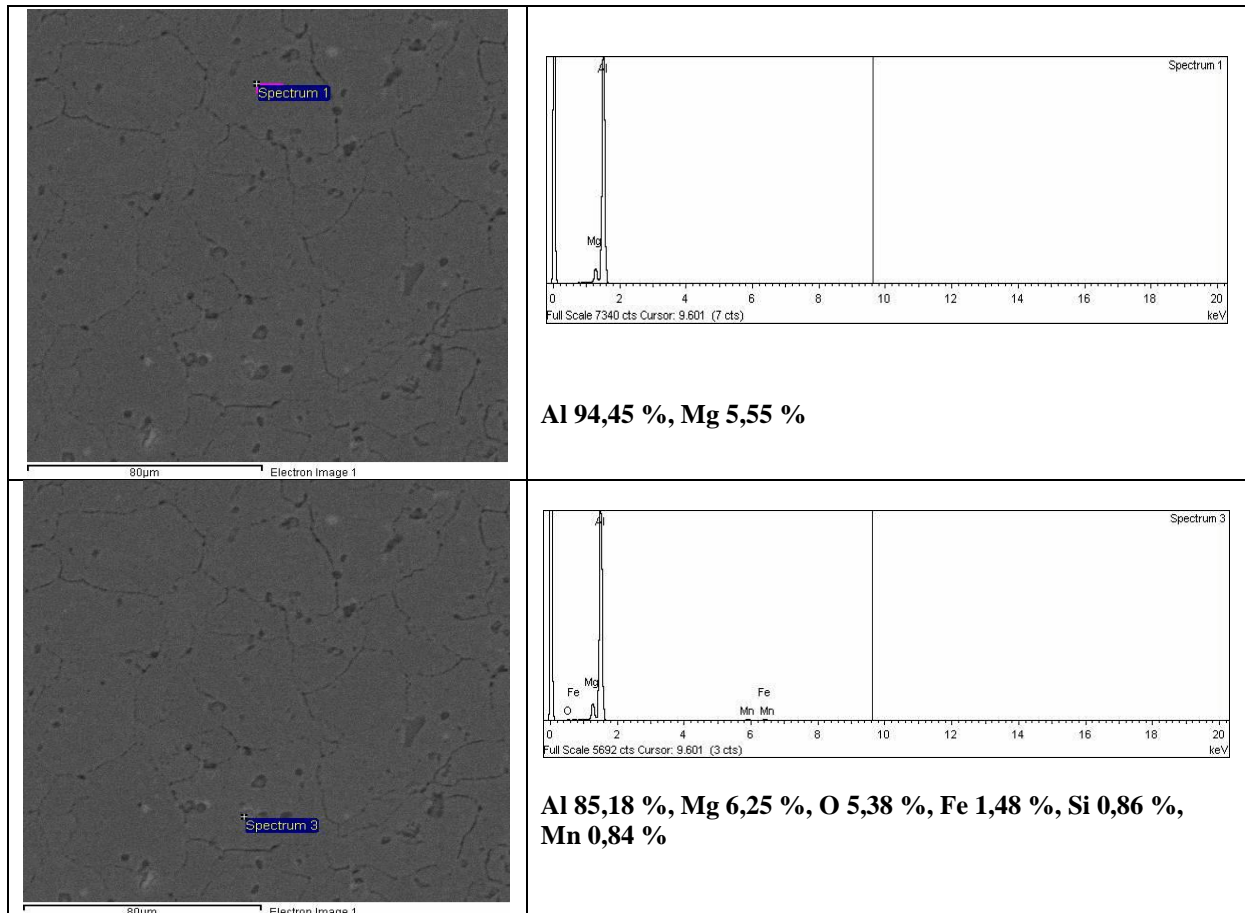
U Laboratoriju za materijalografiju FSB-a provedeno je ispitivanje skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM uz EDX analizu, Energy Dispersive X-Ray), proizvođača Tescan, slika 36. Kako bi se odredio kemijski sastav prisutnih faza utvrđenih mikrostrukturnim ispitivanjima provedena je SEM i EDX analiza. Za ovu analizu pripremljeni su uzorci izrežani iz ispitnih ploča legure. Uzorci su prije ispitivanja nagriženi i očišćeni alkoholnom otopinom. Na slici 37. dan je prikaz SEM-a uzorka 1 (5083). Rezultati analize elementarnog sastava dobiveni su EDX postupkom i prikazani su na slikama 38. i 40.

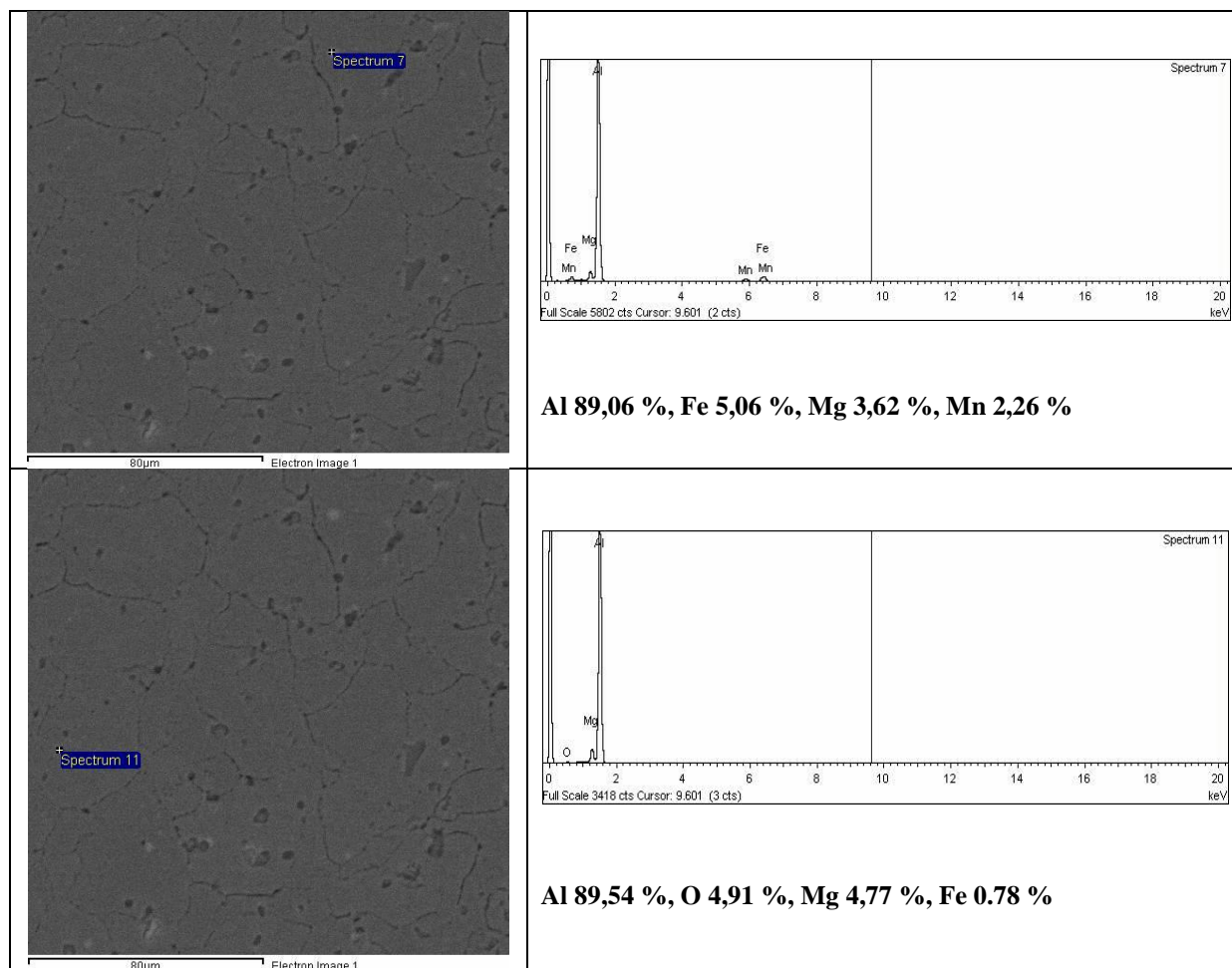


Slika 36. Elektronski mikroskop Tescan i EDX analizator



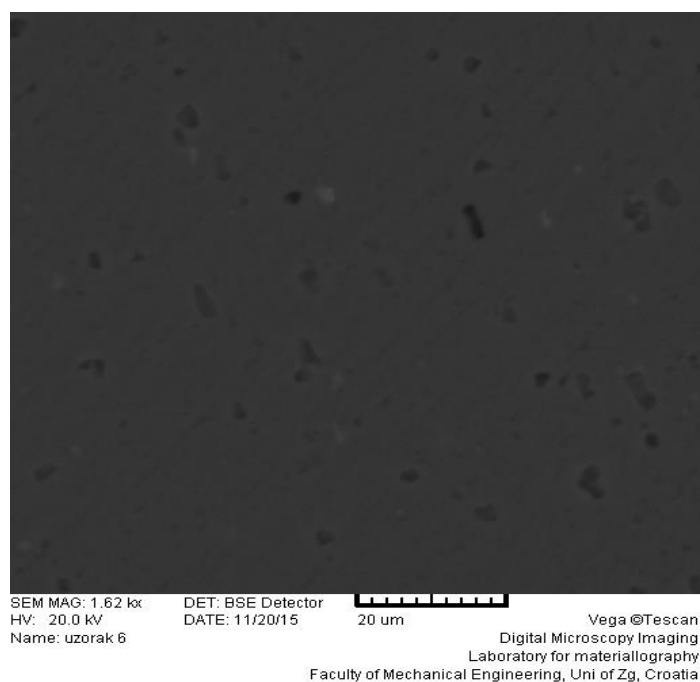
Slika 37. SEM uzorka 1



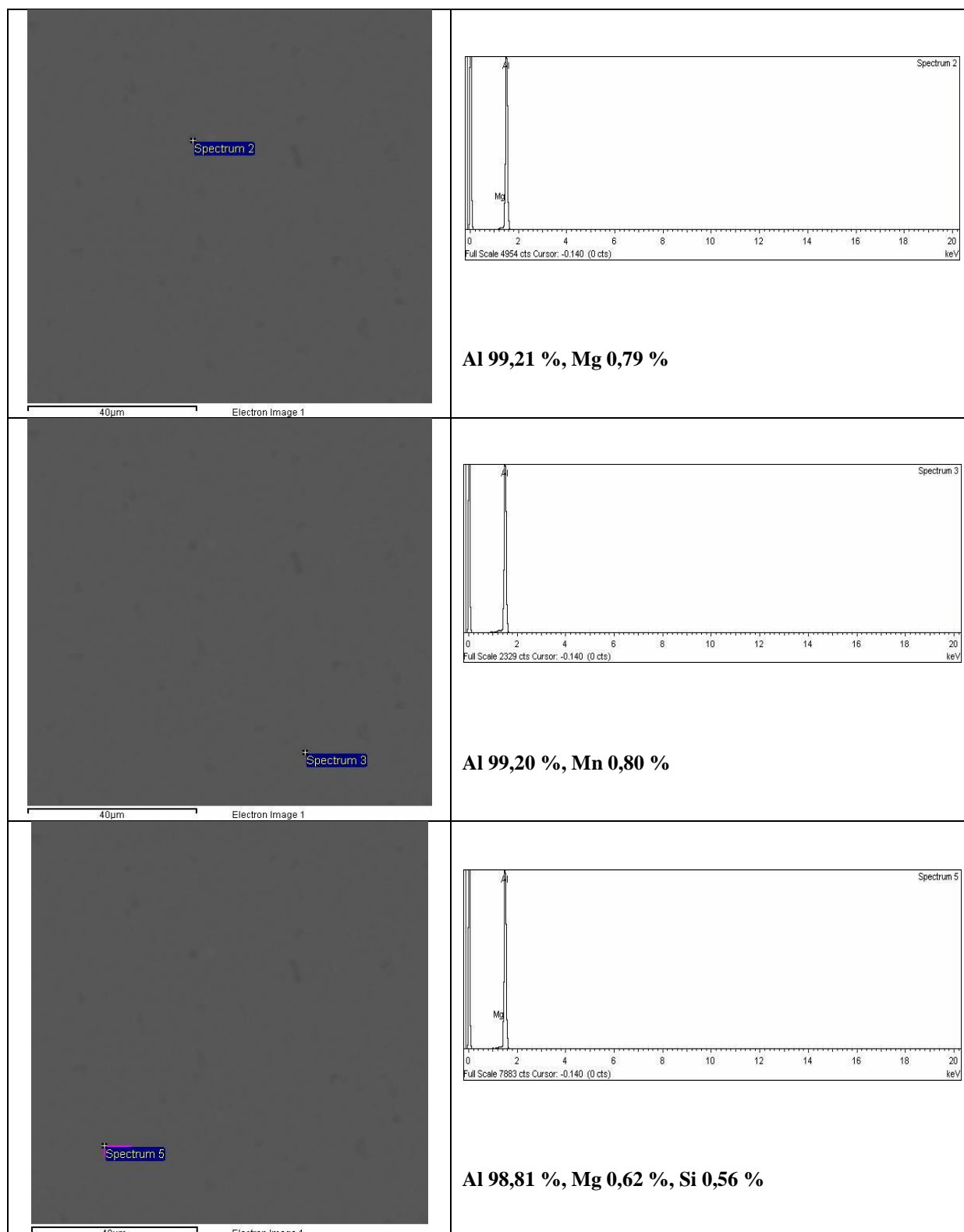


Slika 38. SEM i EDX analiza nagriženog uzorka 1

Na slici 39. dan je prikaz SEM-a uzorka 2 (6070).



Slika 39. SEM uzorka 2



Slika 40. SEM i EDX analiza nagriženog uzorka 2

8.3. Elektrokemijska DC ispitivanja

Elektrokemijska korozivna DC ispitivanja provedena su sukladno normi ASTM G5-94 na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E uz primjenu programa SoftCorr III, u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) poznatog potencijala + 0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Određeni su parametri opće korozije: korozivni potencijal (E_{kor}), gustoća korozivne struje (j_{kor}), brzina korozije (v_{kor}), te polarizacijski otpor (R_p).

Korozivni potencijal E_{kor} određen je mjerenjem promjene potencijala u vremenu od 1000 s (cca. 16 min.). Konačna izmjerena vrijednost je uzeta kao korozivni potencijal. Korozivni potencijal se naziva još i potencijalom otvorenog strujnog kruga E_{ok} , jer je za vrijeme mjerenja strujni krug otvoren, tj. na radnoj elektrodi se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije. Sklonost legura prema pittingu određena je cikličkom polarizacijom, dok su ostali parametri, polarizacijski otpor, gustoća korozivne struje te brzina korozivnog procesa, određeni linearnom polarizacijom uz primjenu programa SoftCorr III.

Ispitivanja uzoraka AA5083 i AA6070 provedena su u zagrebačkoj vodovodnoj vodi i umjetnoj morskoj vodi (sa 3,5 % NaCl), pri sobnoj temperaturi, te pri povišenim temperaturama od $(30 \pm 2) ^\circ\text{C}$ i $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

8.3.1. Elektrokemijska ispitivanja korozivne postojanosti uzorka 1 i uzorka 2

Elektrokemijska korozivna ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Provedena su:

- a) Elektrokemijska ispitivanja parametara **opće** korozije (E_{kor} , R_p , I_{kor} i v_{kor}) na uzorku 1 (5083) i uzorku 2 (6070) u:
 - vodovodnoj vodi pri $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $(30 \pm 2) ^\circ\text{C}$ i $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$
 - umjetnoj morskoj vodi (3,5 % otopini NaCl) pri $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $(30 \pm 2) ^\circ\text{C}$ i $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$.
- b) Elektrokemijska ispitivanja parametara **rupičaste** korozije na uzorku 1 i uzorku 2 u:
 - vodovodnoj vodi pri $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$
 - umjetnoj morskoj vodi (3,5 % otopini NaCl) $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Ispitivanje sklonosti uzoraka prema općoj koroziji pri različitim temperaturama:

Ispitivanja su provedena na uzorcima izrezanim iz ploče osnovnog materijala, oznake 5083 i oznake 6070, u zagrebačkoj vodovodnoj vodi i 3,5 % otopini NaCl pri (20 ± 2) °C, (30 ± 2) °C, (40 ± 2) °C i 101325 Pa, pomoću uređaja Potentiostat/Galvanostat 273 A EG&E i programa SoftCorr III, slike 41 i 42. Elektrokemijska ispitivanja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) čiji je potencijal +242 mV prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Elektrokemijska ispitivanja obuhvaćala su ispitivanje parametara opće korozije i to: korozijskog potencijala (E_{kor}), polarizacijski otpor (R_p), gustoću korozijske struje (j_{kor}) i brzinu korozije metala (v_{kor}).

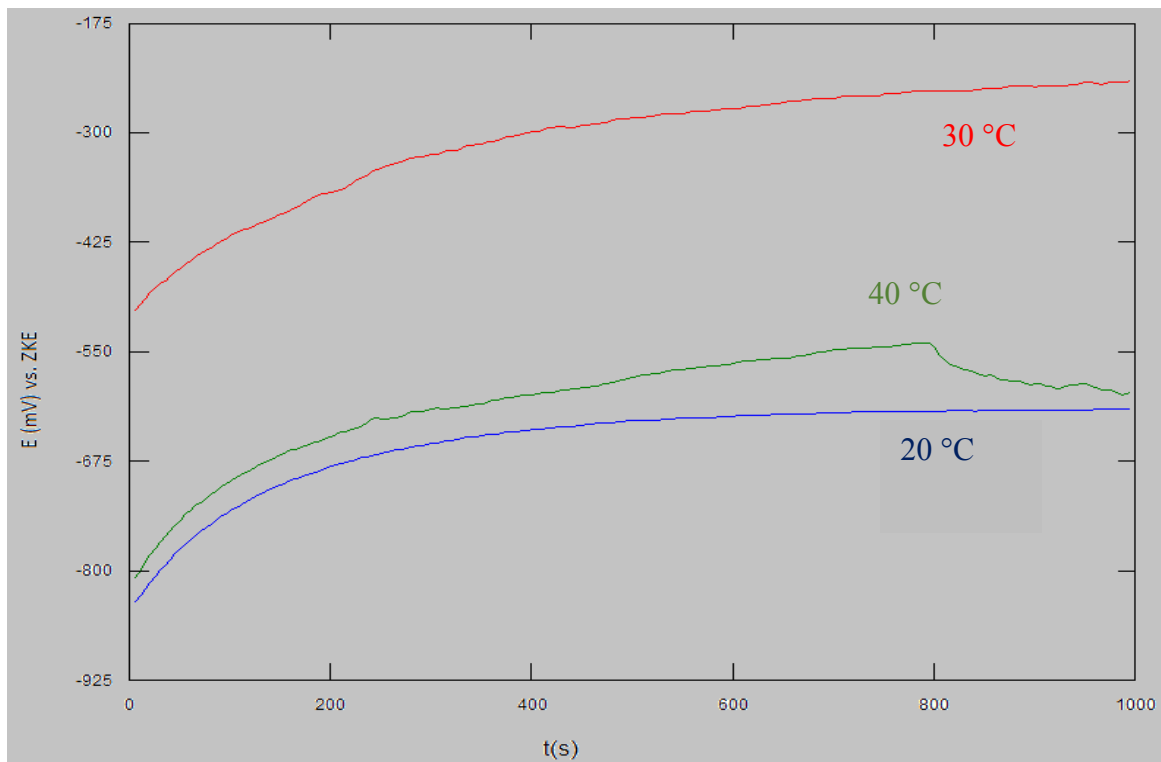


Slika 41. Uređaj za elektrokemijska ispitivanja

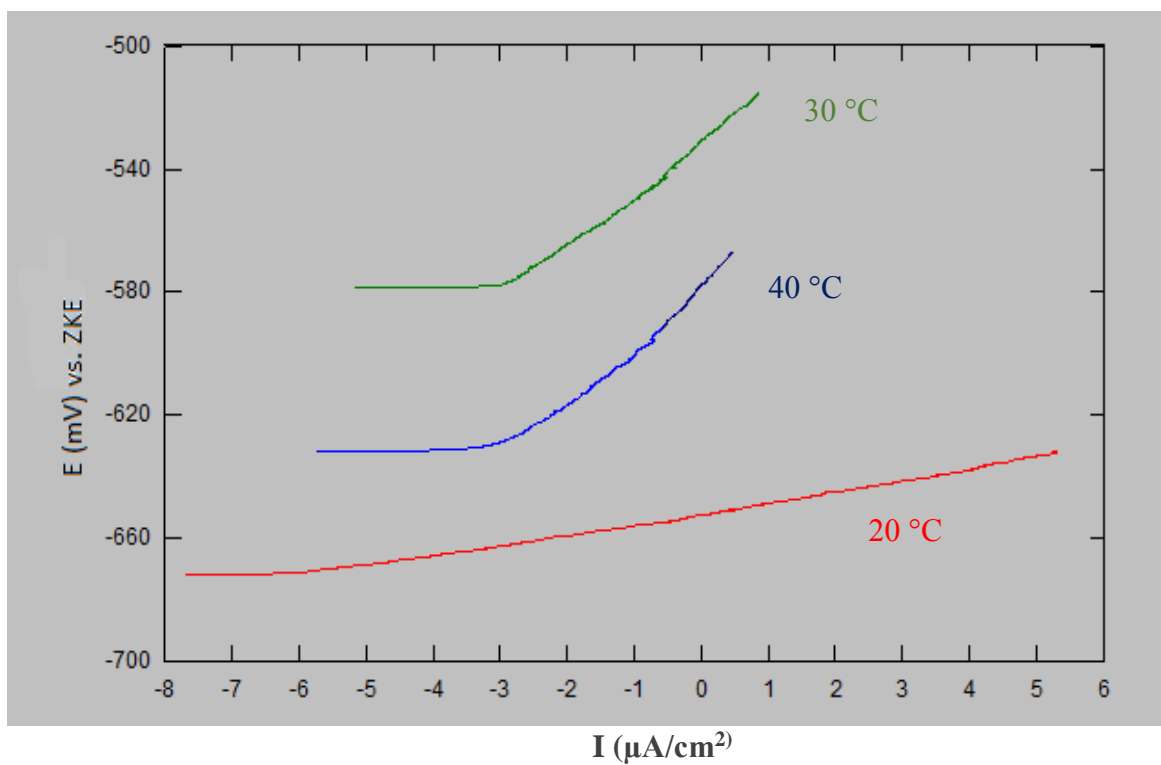


Slika 42. Elektrokemijska ćelija

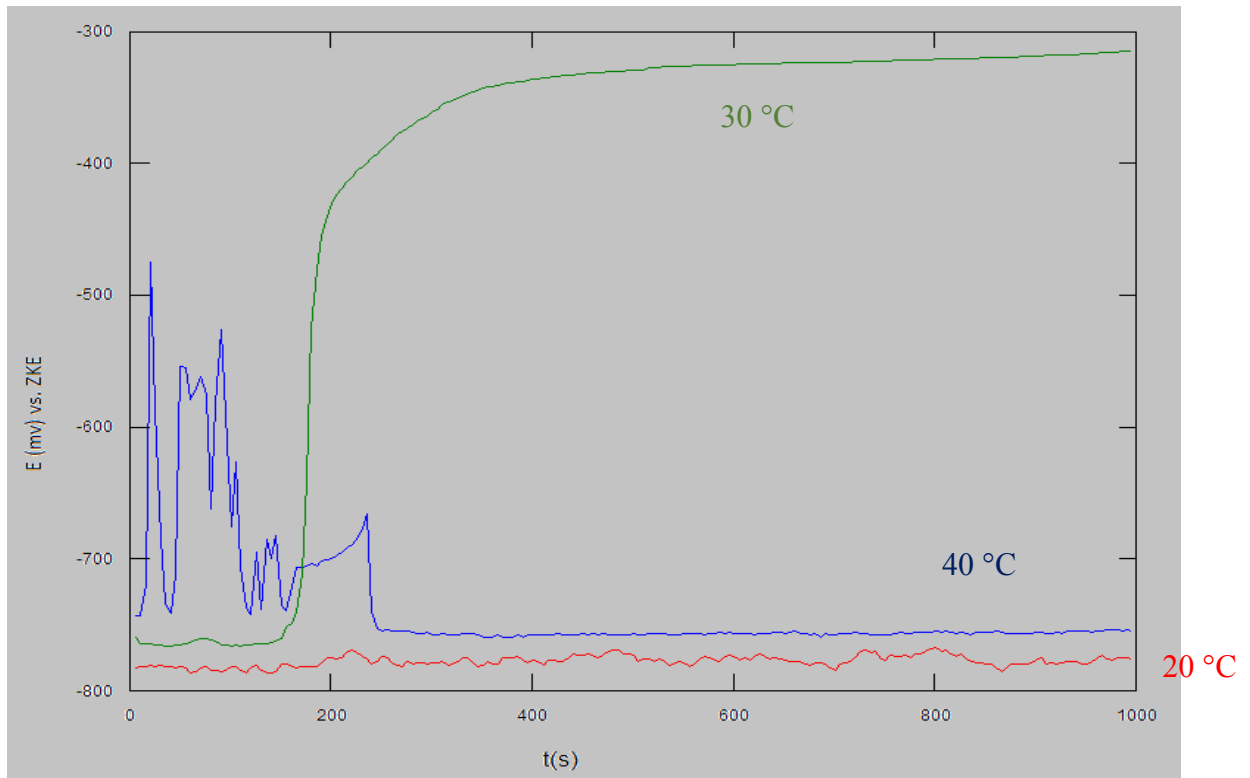
Rezultati provedenih elektrokemijskih ispitivanja parametara opće korozije prikazani su u tablicama 6., 7. i 8. te dijagramima prikazanim na slikama od 43. do 50.



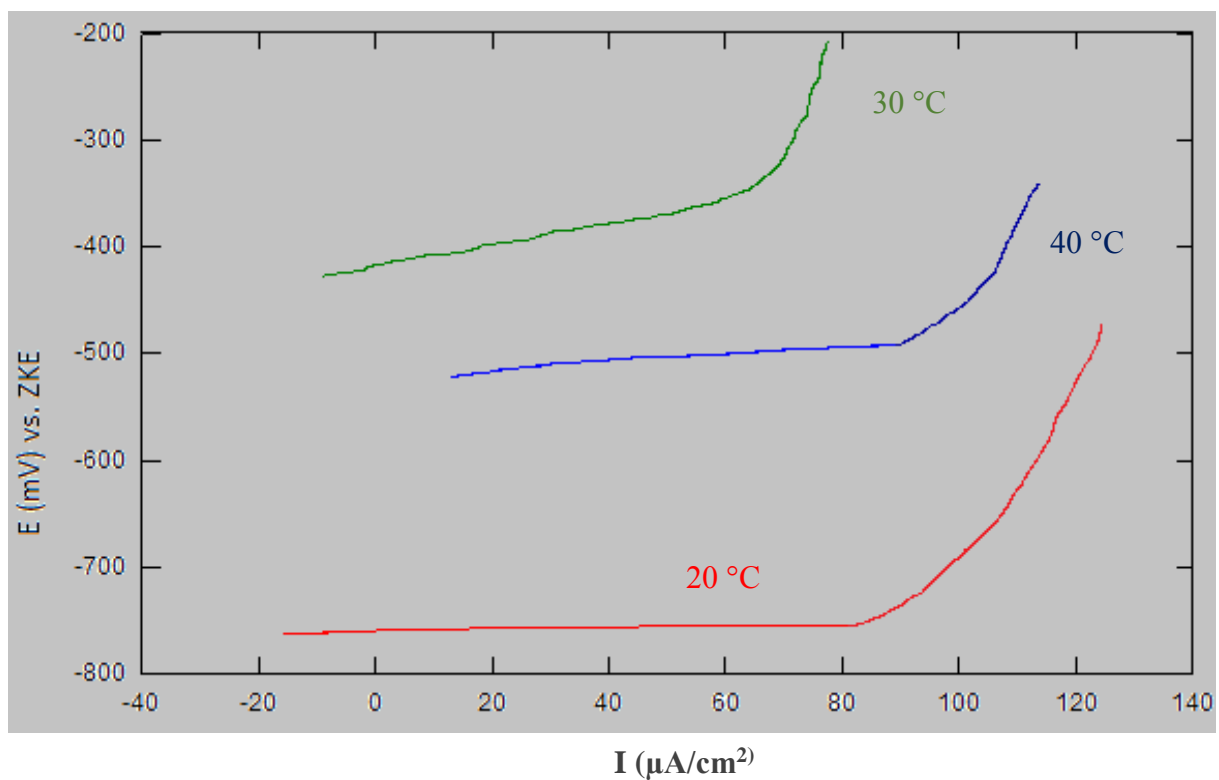
Slika 43. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu uzorka 1 pri svim temperaturama ispitivanja u vodovodnoj vodi



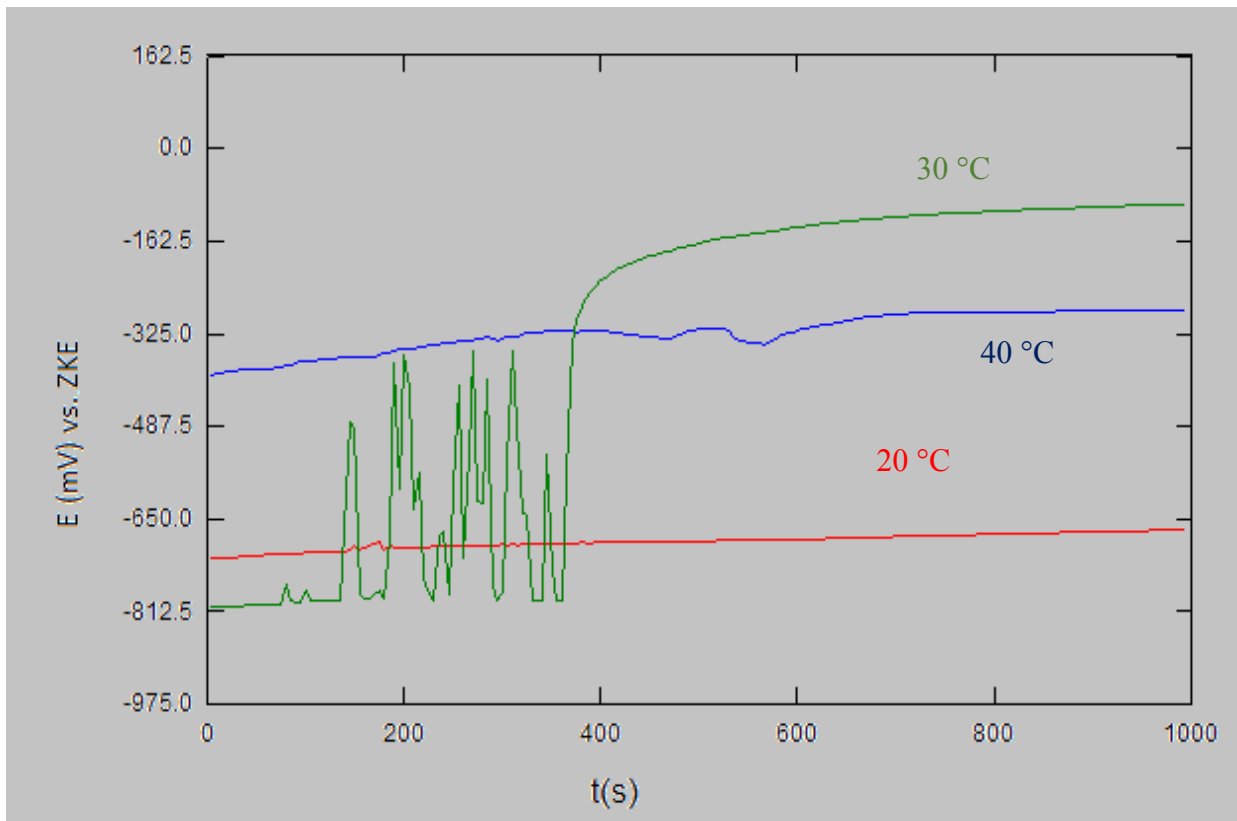
Slika 44. Dijagrami linearne polarizacije za uzorak 1 pri svim temperaturama ispitivanja u vodovodnoj vodi



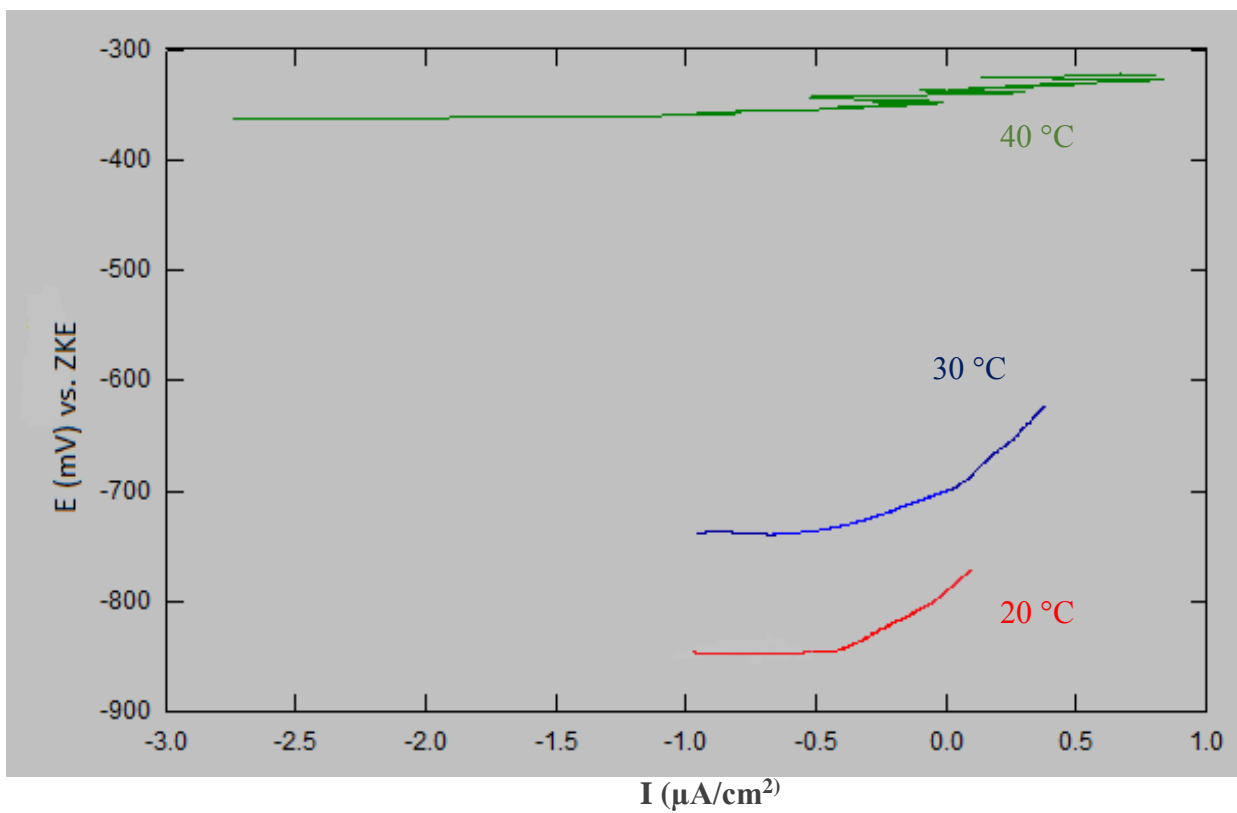
Slika 45. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu uzorka 1 pri svim temperaturama ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl



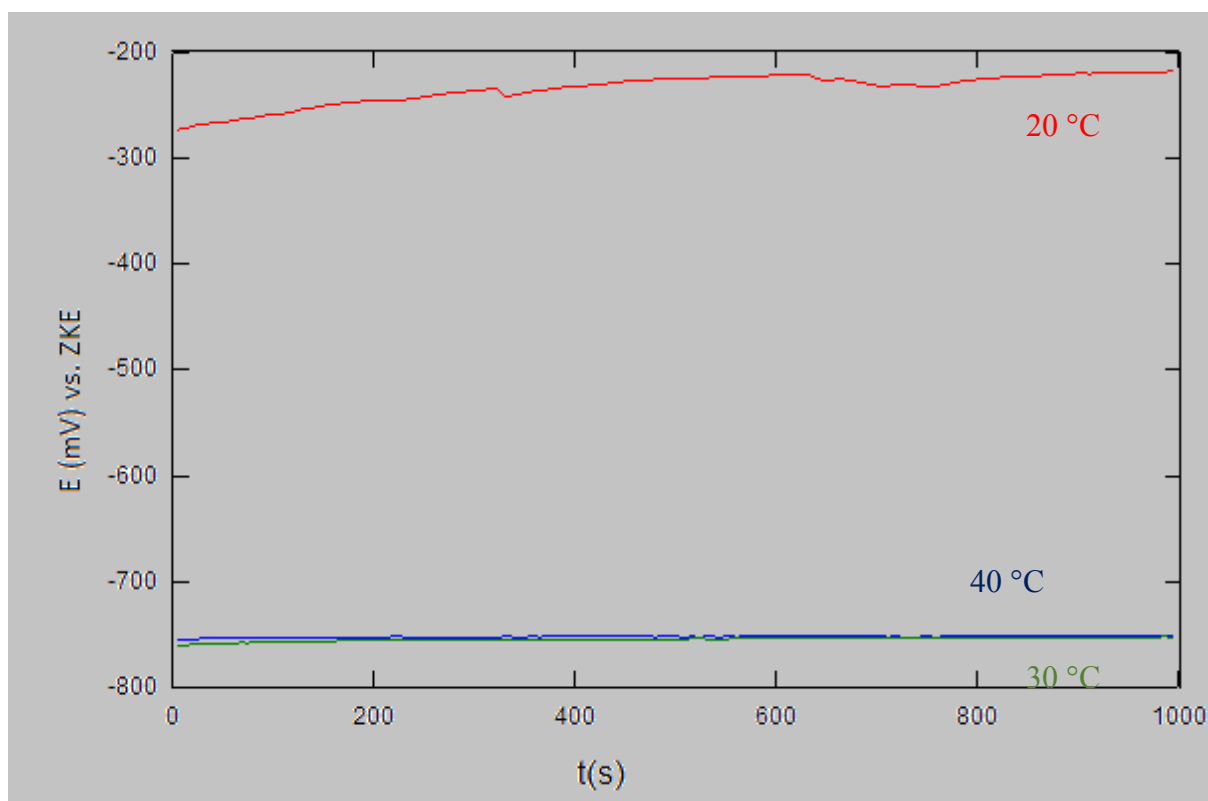
Slika 46. Dijagrami linearne polarizacije za uzorak 1 pri svim temperaturama ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl



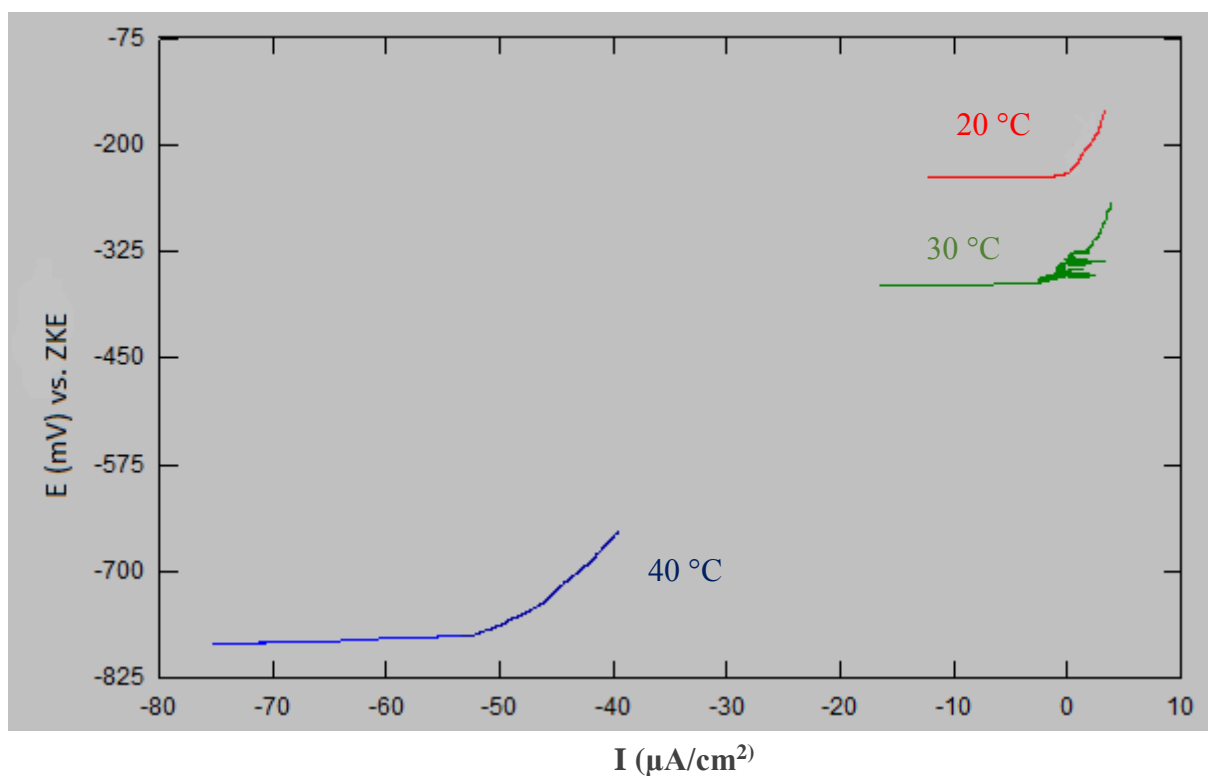
Slika 47. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu uzorka 2 pri svim temperaturama ispitivanja u vodovodnoj vodi



Slika 48. Dijagrami linearne polarizacije za uzorak 2 pri svim temperaturama ispitivanja u vodovodnoj vodi



Slika 49. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu uzorka 2 pri svim temperaturama ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl



Slika 50. Dijagrami linearne polarizacije za uzorak 2 pri svim temperaturama ispitivanja u 3,5 % otopini NaCl

Tablica 6. Korozijski parametri opće korozije uzorka 1 legure 5083 i uzorka 2 legure 6070 pri (20±2) °C

Uzorak	Medij	E_{kor} vs ZKE, mV	R_p , Ω/cm^2	j_{kor} , $\mu A/cm^2$	v_{kor} , mm/god
AA5083	Vodovodna voda	- 781	3558	6,104	0,0697
	3,5 % otopina NaCl	- 694	311,30	69,76	0,797
AA6070	Vodovodna voda	- 715	124100	0,1749	0,0183
	3,5 % otopina NaCl	- 468	59661	0,364	0,0038
Metoda ispitivanja prema normi		ASTM G 3-89	ASTM G59-97	ASTM G102-97	ASTM G102-97

Tablica 7. Korozijski parametri opće korozije uzorka 1 legure 5083 i uzorka 2 legure 6070 pri (30±2) °C

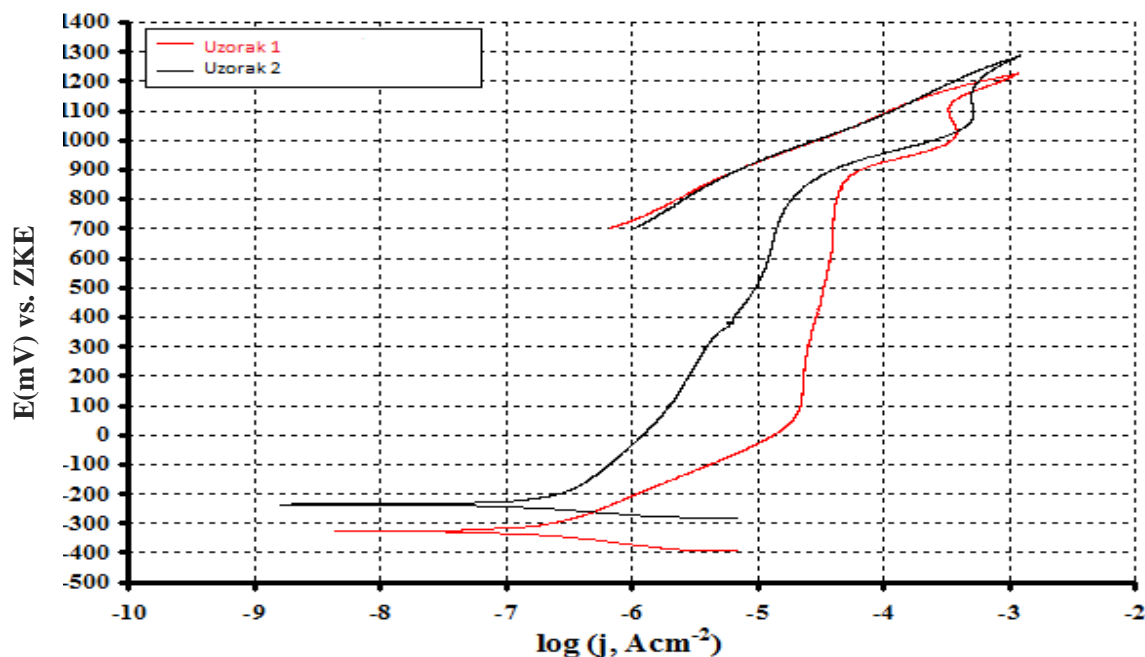
Uzorak	Medij	E_{kor} vs ZKE, mV	R_p , Ω/cm^2	j_{kor} , $\mu A/cm^2$	v_{kor} , mm/god
AA5083	Vodovodna voda	- 759	15160	1,408	0,0174
	3,5 % otopina NaCl	- 765	198	109,12	1,249
AA6070	Vodovodna voda	- 803	82110	0,2645	0,0277
	3,5 % otopina NaCl	- 754	4402	4,933	0,052
Metoda ispitivanja prema normi		ASTM G 3-89	ASTM G59-97	ASTM G102-97	ASTM G102-97

Tablica 8. Korozijski parametri opće korozije uzorka 1 legure 5083 i uzorka 2 legure 6070 pri (40±2) °C

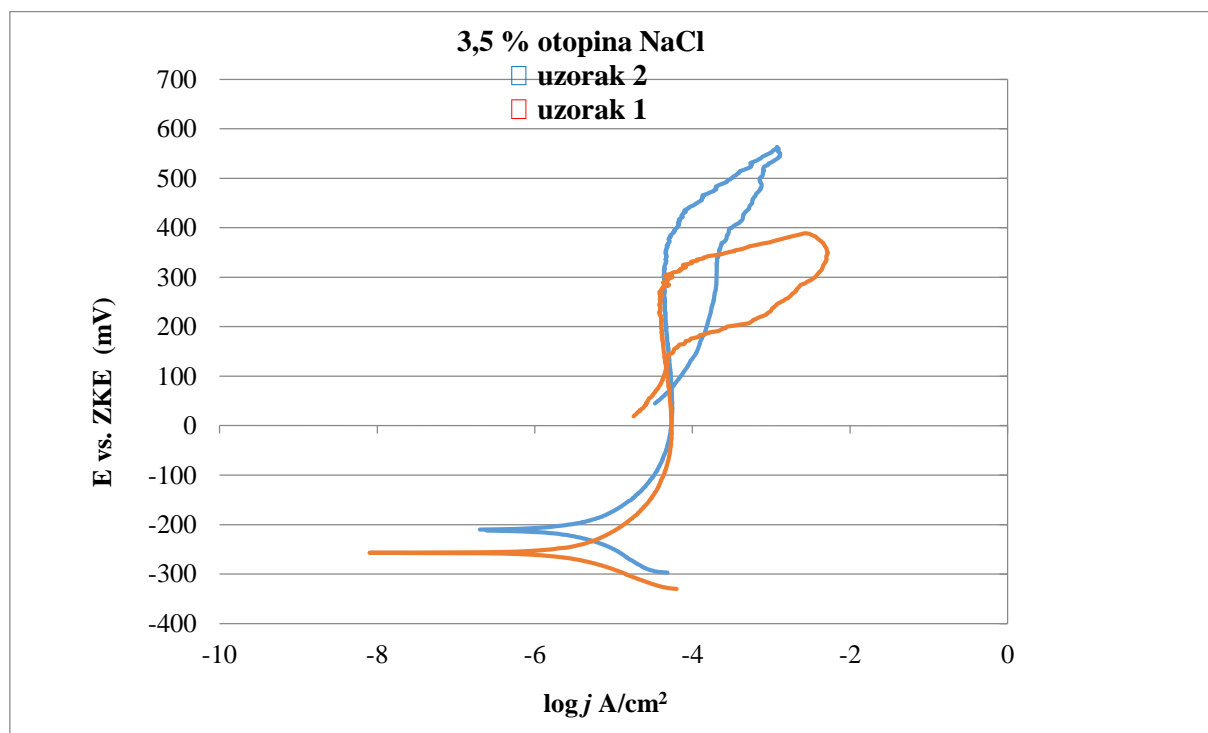
Uzorak	Medij	E_{kor} vs ZKE, mV	R_p , Ω/cm^2	j_{kor} , $\mu A/cm^2$	v_{kor} , mm/god
AA5083	Vodovodna voda	- 748	17391	1,251	0,0143
	3,5% otopina NaCl	- 783	79,41	273,50	2,987
AA6070	Vodovodna voda	- 890	1941	1,119	0,1173
	3,5% otopina NaCl	- 759	474	45,81	0,4802
Metoda ispitivanja prema normi		ASTM G 3-89	ASTM G59-97	ASTM G102-97	ASTM G102-97

8.3.2. Ispitivanja sklonosti uzorka 1 i uzorka 2 prema rupičastoj koroziji

Ispitivanja sklonosti prema **rupičastoj koroziji** (pitting) cikličkom polarizacijom na uzorku 1 i uzorku 2, provedeno je u zagrebačkoj vodovodnoj vodi i 3,5 % otopini NaCl (umjetnoj morskoj vodi) pri (20 ± 2) °C i 101325 Pa, sukladno normi ASTM G 61-98. Rezultati provedenih ispitivanja prikazani su na slikama 51. i 52. te u tablici 9.



Slika 51. Dijagrami cikličke polarizacije uzorka 1 i 2 u vodovodnoj vodi pri (20 ± 2) °C



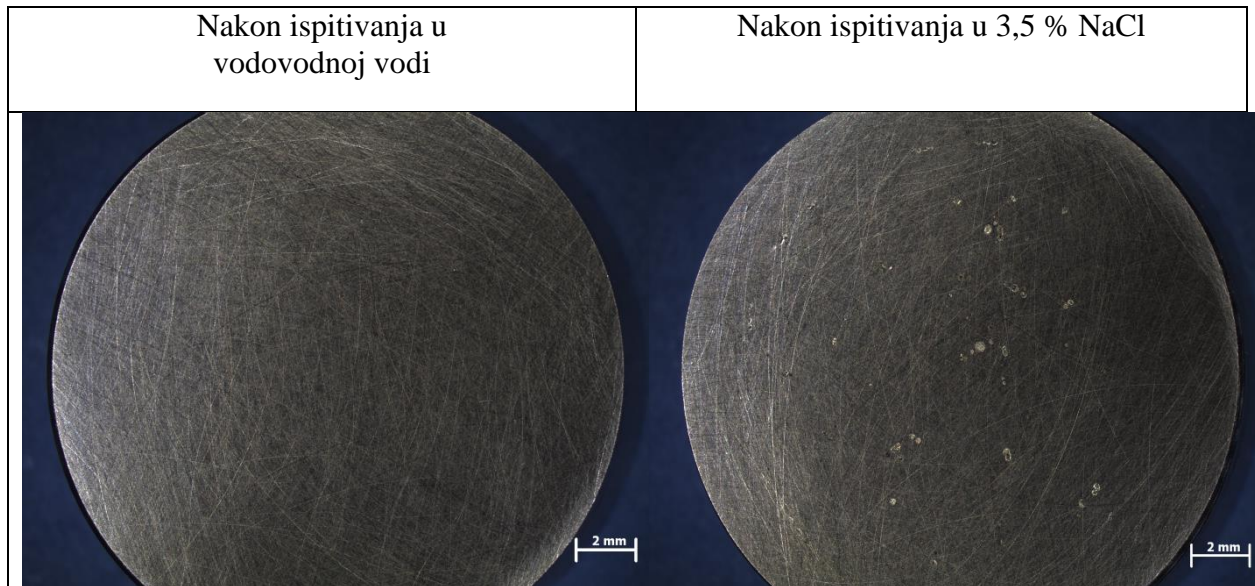
Slika 52. Dijagrami cikličke polarizacije uzorka 1 i 2 u 3,5 % otopini NaCl pri (20 ± 2) °C

Tablica 9. Rezultati cikličke polarizacije - ispitivanja sklonosti rupičastoj koroziji (pitting)

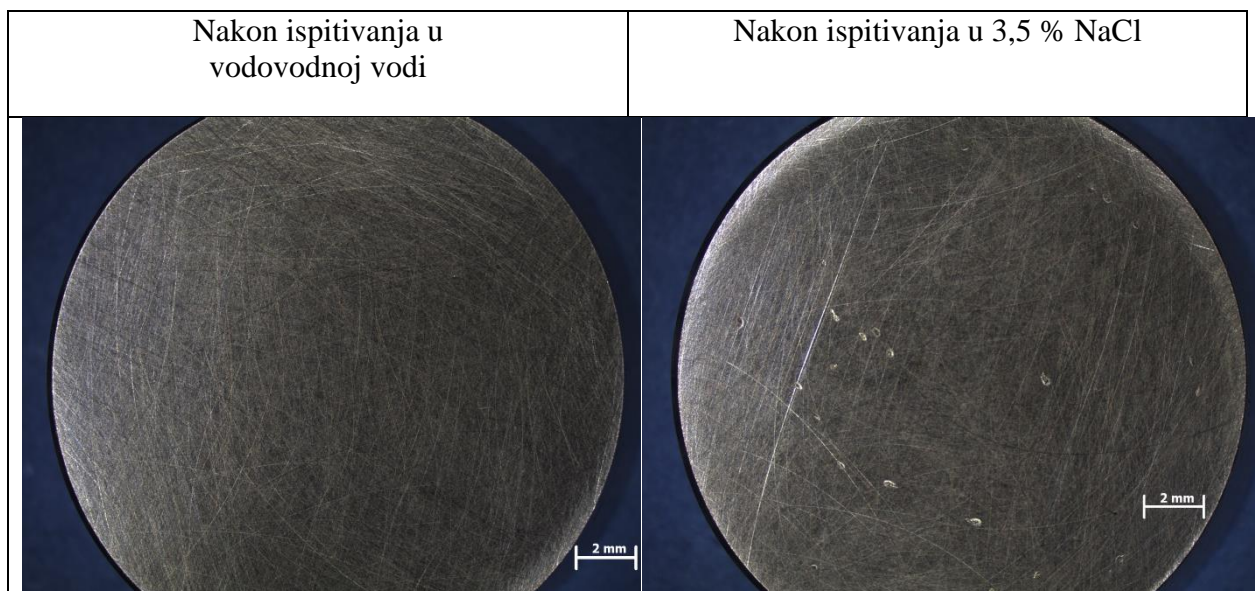
	Medij	T, °C	E_{kor} vs ZKE, mV	E_{pit} , mV	$E_{zaš}$, mV	(E_{kor} - $E_{zaš}$), mV	A, mC	Sklonost rupičastoj koroziji
Uzorak 1 AlMg4,5Mn	vodovodna voda	20	-315	900	-	-	-	nema korozije
	3,5 % otopina NaCl	20	-250	302	111	139	123,8	velika
Uzorak 2 AlMgSi	vodovodna voda	20	- 230	-900	-	-	-	nema korozije
	3,5 % otopina NaCl	20	202	437	79,2	122,8	49,91	srednja

U tablicama 10. i 11. dan je stereomikroskopski prikaz izgleda površine uzorka 1 i uzorka 2 nakon ispitivanja sklonosti rupičastoj koroziji cikličkom polarizacijom pri (20 ± 2) °C u vodovodnoj vodi i 3,5 % otopini NaCl.

Tablica 10. Izgled uzorka 1 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom



Tablica 11. Izgled uzorka 2 nakon ispitivanja cikličkom polarizacijom



Uzorak 1 pokazuje veću sklonost rupičastoj koroziji u 3,5 % otopini NaCl, dok su oba uzorka postojana u zagrebačkoj vodovodnoj vodi.

8.4. Analiza rezultata

8.4.1. Uzorak 1 (AA 5083)

Korozijski potencijal uzorka AA 5083, mjereno u zagrebačkoj vodovodnoj vodi, ovisno o vremenu, pri sobnoj i pri povišenim temperaturama od $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ i $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$, mijenja se od negativnijih vrijednosti prema pozitivnijim vrijednostima, što znači da taj materijal ima tendenciju stvaranju zaštitnog pasivnog filma. Polarizacijski otpori izrazito su veliki i ukazuju na poprilično malu brzinu korozije. Zanimljivo, vidljiv je pad gustoće korozijske struje pri povišenoj temperaturi što daje za pravo tvrditi da ovaj materijal gotovo da i ne gubi zaštitna svojstva pri povišenim temperaturama u vodovodnoj vodi. Porastom temperature pasivni film Al_2O_3 prelazi u benitni sloj Al_2O_3 , koji ima puno bolja zaštitna svojstva.

Ispitivanje uzorka AA 5083 u umjetnoj morskoj vodi (3,5 % NaCl) pokazuje kako se korozijski potencijal uzorka s povećanjem temperature mijenja od pozitivnijih vrijednosti prema negativnijim vrijednostima. S obzirom da je zabilježen poprilično nizak polarizacijski otpor, koji se smanjuje s povećanjem temperature, logično je da će brzina korozije rasti s povećanjem temperature, pogotovo kad se uzme u obzir činjenica da se gustoća korozijske struje povećava s porastom temperature.

Metoda cikličke polarizacije pokazala je kako uzorak AA 5083 pri sobnoj temperaturi u zagrebačkoj vodovodnoj vodi ne pokazuje sklonost ka rupičastoj koroziji, dok u umjetnoj morskoj vodi pri sobnoj temperaturi pokazuje sklonost ka rupičastoj koroziji, koja je u tom slučaju dosta visoka (tablice 9., 10. i 11.).

8.4.2. Uzorak 2 (AA 6070)

Ispitivanjem uzorka AA 6070 u zagrebačkoj vodovodnoj vodi, pri sobnoj temperaturi i pri temperaturama od $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ i $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$, zaključuje se kako se korozijski potencijal uzorka mijenja od pozitivnijih vrijednosti prema negativnijim vrijednostima. S povećanjem temperature bilježi se drastičan pad polarizacijskog otpora, kao i povećanje gustoće korozijske struje sa 0,1749 na $1,12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. S obzirom na sve navedeno, logično je za očekivati kako će se brzina korozije povećavati sa porastom temperature, što je vidljivo i u tablicama 7. i 8.

Gotovo ista tendencija rasta i opadanja rezultata, vidljiva je prilikom ispitivanja istog uzorka AA 6070 u umjetnoj morskoj vodi. Korozijski potencijal uzorka mijenja se od pozitivnijih vrijednosti prema negativnijim vrijednostima, a zabilježen je drastičan pad polarizacijskog otpora pri temperaturi od (40 ± 2) °C, u odnosu na sobnu temperaturu. Također, zabilježeno je poprilično veliko povećanje gustoće korozijske struje sa povećanjem temperature. Ona je na sobnoj temperaturi iznosila $0,364 \mu A/cm^2$, a na temperaturi od (40 ± 2) °C iznosi $45,81 \mu A/cm^2$. Brzina korozije također se povećava sa porastom temperature, pa tako na (40 ± 2) °C iznosi $0,4802$ mm/god, što je poprilično veliko povećanje u odnosu na $0,0038$ mm/god, koliko iznosi pri sobnoj temperaturi (tablice 7. i 8.).

Kao i kod uzorka 1, i kod uzorka 2 metoda cikličke polarizacije je pokazala kako uzorak AA 6070 pri sobnoj temperaturi u zagrebačkoj vodovodnoj vodi ne pokazuje sklonost ka rupičastoj koroziji, dok u umjetnoj morskoj vodi pri sobnoj temperaturi pokazuje sklonost ka rupičastoj koroziji, koja u tom slučaju ima srednje vrijednosti (tablice 9., 10. i 11.).

8.5. Rasprava i osvrt na rezultate

Ispitivanje uzorka 1 (AA 5083) u zagrebačkoj vodovodnoj vodi pokazalo je kako ova legura prilikom povećanja temperature stvara zaštitni pasivni sloj koji joj omogućuje dobru korozijsku postojanost. Ako se pogledaju tablice 6., 7. i 8. može se zaključiti kako u vodovodnoj vodi leguri AA 5083 s porastom temperature raste polarizacijski otpor, dok gustoća korozijske struje i brzina korozije padaju.

Ispitivanje uzorka 2 (AA 6070) u zagrebačkoj vodovodnoj vodi pokazalo je kako legura AA 6070 s povećanjem temperature gubi svoju korozijsku postojanost, pada joj polarizacijski otpor, a raste gustoća korozijske struje, kao i brzina korozije.

Ispitivanje obje legure u umjetnoj morskoj vodi sa 3,5 % NaCl pokazalo je kako se i leguri AA 5083 i leguri AA 6070 s povećanjem temperature smanjuje korozijska postojanost, tj. pada polarizacijski otpor, a povećava se gustoća korozijske struje, kao i brzina korozije. Ipak, može se zaključiti kako legura AA 6070 u umjetnoj morskoj vodi, s porastom temperature, pokazuje bolju korozijsku postojanost, tj. s porastom temperature u umjetnoj morskoj vodi legura AA 5083 ima veću vrijednost brzine korozije nego legura AA 6070.

A. Aballe i koautori M. Bethencourt, F. J. Botana i M. Marcos, u studiji **Lokalna korozija legure AA5083 u neutralnoj otopini sa 3,5 % NaCl**, pokazali su kako legura AA5083 u umjetnoj morskoj vodi pokazuje poprilično veliko sklonost ka rupičastoj koroziji.

Kako bi se postigao "kristalografski piting", neophodno je polarizirati leguru na vrijednost nukleacijskog potencijala pitinga, a gustoća struje mora biti iznad kritične vrijednosti [28].

Hosni Ezuber i koautori A. El-Houd i F. El-Shawesh proveli su 2007. godine studiju **Korozijsko ponašanje aluminijskih legura u morskoj vodi**. Ispitivane su legure aluminijske AA1100 i AA5083 u morskoj vodi pri 23 °C i 60 °C. Studija je pokazala kako navedene legure imaju sklonost prema rupičastoj koroziji u morskoj vodi, s tim da legura AA1100 ima bolju korozijsku postojanost od legure AA5083. Također, dokazali su kako su dubine pitova puno veće kod legure AA5083 nego kod legure AA1100 [29].

Ako se usporede rezultati navedenih studija sa rezultatima dobivenim u eksperimentalnom dijelu ovog rada, može se zaključiti kako legure aluminijske u morskoj vodi pokazuju određenu sklonost ka rupičastoj koroziji. Eksperimentalni dio rada je pokazao kako legura AA5083 ima veću sklonost ka rupičastoj koroziji od legure AA6070, dok je studija **"Korozijsko ponašanje aluminijskih legura u morskoj vodi"** pokazala kako legura AA5083 ima veću sklonost ka rupičastoj koroziji od legure AA1100, tako da se može izvesti zaključak kako legura AA5083 ima poprilično veliku sklonost ka rupičastoj koroziji, veću i od obje navedene legure (AA6070 i AA1100).

9. ZAKLJUČAK

U ovom radu određeni su korozijski parametri za dvije različite legure aluminija, leguru AA5083 i leguru AA6070, koje literatura preporučuje kao materijale pogodne za uporabu u, između ostalog, i morskom okruženju, te pri povišenim temperaturama.

Provedenim istraživanjima utvrđeno je da materijali, ovisno o njihovom sastavu, pokazuju i različitu korozijsku postojanost, te da je, gledano sa stajališta zaštite od korozije, za pravilan odabir materijala potrebno i izrazito važno poznavati njihovo ponašanje u danim eksploatacijskim uvjetima.

Međutim, ključan zaključak koji se može izvesti iz ovog rada je taj da će ispitivane aluminijske legure u najvećem broju ispitivanja pokazati opadanje korozijske postojanosti pri povećanju temperature, tj. korozijski procesi će biti ubrzani s povećanjem temperature.

Ipak, to ne mora uvijek biti slučaj, jer je uzorak AA 5083 pokazao kako je moguće stvoriti pasivni film koje će pri povećanim temperaturama održavati dobru korozijsku postojanost materijala i štiti materijal od propadanja. Također, ispitivanja provedena u eksperimentalnom dijelu rada pokazuju sklonost legura ka rupičastoj koroziji u morskoj vodi. S obzirom na to, potrebno je dobro pripaziti na to neželjeno svojstvo materijala, te djelovati preventivno kako bi se izbjegle neželjene posljedice propadanja materijala.

Općenito, dakle, najbolje rješenje za upotrebu na terenu u agresivnim uvjetima (morska voda, povišena temperatura) je materijal sa vrlo visokim postocima kroma, molibdena, nikla ili nekog drugog elementa u leguri koji će mu omogućiti da postigne neka svojstva koja samostalno ne bi mogao postići. Činjenica je kako takve legure i elementi koštaju, pa je potrebno dobro razmisliti prije nego što se netko odluči hoće li se bazirati na kvalitet ili na kvantitet.

10. LITERATURA

- [1] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija>, dostupno (17.11.2015.)
- [2] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2002.
- [3] Z. Gulišija, Č. Lačnjevac: Korozija i zaštita materijala, ITN MS Beograd, 2012.
- [4] https://en.wikipedia.org/wiki/Ancient_Roman_pottery, dostupno (17.11.2015.)
- [5] [https://bs.wikipedia.org/wiki/Glinica_\(hemija\)#/media/File:Aluminium_oxide2.jpg](https://bs.wikipedia.org/wiki/Glinica_(hemija)#/media/File:Aluminium_oxide2.jpg), dostupno (16.11.2015.)
- [6] <https://sh.wikipedia.org/wiki/Boksit>, dostupno (16.11.2015.)
- [7] <http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-a01-al-prod.htm>, dostupno (17.11.2015)
- [8] <http://www.tiredoflondontiredoflife.com/2010/12/meet-friends-at-eros-statue.html>, dostupno (15.11.2015.)
- [9] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Aluminij>, dostupno (17.11.2015.)
- [10] Z. Asghar, G. Requena, F. Kubel: The role of Ni and Fe aluminides on the elevated temperature strength of AlSi alloy, Materials Science and Engineering A 527, 2010.
- [11] During E.D.: Corrosion atlas: A collection of illustrated case histories, Elsevier Science, Amsterdam, 1997.
- [12] B.D. Craig, R.A. Lane, D.H. Rose: Corrosion prevention and control: A program management guide for selecting materials, AMMTIAC, 2006.
- [13] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Eloksiranje>, dostupno (17.11.2015.)
- [14] http://mmg.materials.drexel.edu/wiki/images/c/ce/Al-Mg_phase_diagram.png, dostupno (17.11.2015.)
- [15] http://v.castelhano.free.fr/probatoire/e_dur_structural_fichiers/image002.gif, dostupno (17.11.2015.)
- [16] <http://www.globalsino.com/micro/1/images/1micro9989.gif>, dostupno (17.11.2105.)

- [17] <http://metalchic.typepad.com/metalchic/2012/02/aluminum-bronze-facts-1.html>, dostupno (17.11.2015.)
- [18] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Klor>, dostupno (17.11.2015.)
- [19] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cl/spojevi.html>, dostupno (16.11.2015.)
- [20] <http://www.europrozori.hr/pvc.htm>, dostupno (16.11.2015.)
- [21] Bjegović, D.: Mehanizam korozije metala, skripta za predavanje, FG Zagreb, 2010.
- [22] Stupnišek-Lisac, E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [23] Stojanović, I.: Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.
- [24] <http://www.sapagroup.com/en/sapa-profil-y-as/aluminium/aluminium-alloys/>, dostupno (17.11.2015.)
- [25] <http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=srebro%2Fsrebrov+klorid+elektroda>, dostupno (16.11.2015.)
- [26] Požar, H.: Tehnička enciklopedija, Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, 1987.
- [27] Kraut, B.: Strojarski priručnik, Tehnička knjiga Zagreb, 1982.
- [28] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos: Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3,5 % NaCl solution, Corrosion science, 43 (2011), 1657 – 1674.
- [29] H. Ezuber, A. El-Houd, F. El-Shawesh: A study on the corrosion behavior of aluminium alloys in seawater, Materials and design, DOI: 10.1016/Ij. Matdes.2007.01.021.