

Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу
Војна академија Универзитета одбране у Београду

Назив студијског програма: Војноиндустријско инжењерство

Ниво студија: Основне академске студије

Предмет: Средства за погон и заштиту

Број индекса: 506/2015



Јанко М. Петровић

**Испитивање корозије легура алуминијума 2024 и 6065 у релину,
применом електрохемијских метода**

Дипломски рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. мј ванр. проф. др Михаел Бучко – ментор
2. _____
3. _____

Датум одбране: _____

Оцена: _____



Универзитет у Крагујевцу
Факултет инжењерских наука
Војна академија Универзитета
одбране у Београду



Основне студије: Војноиндустријско инжењерство

Студијско подручје (усмерење): Општи смер

Име и презиме: Јанко Петровић

Број индекса: 506/2015

ПРИЈАВА ЗАВРШНОГ РАДА

Тема рада: Испитивање корозије легура алуминијума 2024 и 6065 у релину, применом електрохемијских метода

Задатак: Први задатак је направити кратак преглед литературе о корозији легура алуминијума 2024 и 6065 у воденим и органским растворима. Други задатак је описати индустријску примену смеше холин хлорида и урее (релина). Трећи задатак је испитати корозију легуре алуминијума 2024 и 6065 у релину, примењујући електрохемијске методе: методе линеарне поларизације (мерење линеарне отпорности и Тафелова метода), методу праћења потенцијала отвореног кола и спектроскопију електрохемијске импедансе. Добијене резултате дискутовати и упоредити са литературним подацима о корозији алуминијума у органским смешама.

Ментор:

Београд, 03.05.2019.

мј ванр. проф. др Михаел Бучко, дипл. инж

Резиме

У уводу овог рада је описан појам корозије, алуминијум и његове легуре, релин и циљ испитивања. Теоријски део обухвата детаљније податке о корозији алуминијума, легурама и њиховом означавању, онда о релину и о сваком начину електрохемијског мерења брзине корозије. Сам експеримент је описан у експерименталном делу. У дискусији резултата су приказани добијени резултати у виду графика за сваку методу и дати коментари за те резултате.

Abstract

The introduction of this paper describes the concept of corrosion, aluminum and its alloys, DES, and the purpose of this work. The theoretical part includes more detailed information on the corrosion of aluminum, alloys and their labeling, then DES and all methods of electrochemical measurement of corrosion rate used. The experiment itself is described in the experimental section. The results are presented in the discussion of the results in the form of graphs for each method and comments are given for those results.

Садржај:

1.	Увод	5
2.	Теоријски део.....	6
2.1.	Корозија алуминијума.....	6
2.2.	Означавање легура алуминијума	8
2.3.	Легуре алуминијума 2024 и 6065.....	10
2.3.1.	Легура алуминијума 2024	10
2.3.2.	Легура алуминијума 6065	12
2.4.	Примена релина.....	13
2.5.	Електрохемијске методе мерења брзине корозије	14
2.5.1.	Мерење потенцијала отвореног кола.....	14
2.5.2.	Поларизационо мерење	14
2.5.3.	Поларизациона отпорност	15
2.5.4.	Спектроскопија електрохемијске импеданце (СЕИ)	15
3.	Експериментални део	18
3.1.	Припрема релина.....	18
3.2.	Анализа садржаја влаге.....	18
3.3.	Припрема металних узорака	19
3.4.	Излагање металних узорака корозионом електролиту	20
3.5.	Електрохемијска испитивања	20
4.	Дискусија резултата	21
4.1.	Садржај воде у релину	21
4.2.	Потенцијал отвореног кола.....	21
4.3.	Праћење брзине корозије спектроскопијом електрохемијске импеданце	23
4.4.	Испитивање брзине корозије методом линеарне поларизације	26
5.	Закључак	28
6.	Литература.....	29

1. Увод

Корозија је нежељено разарање металних производа услед хемијског и електрохемијског дејства корозионе средине. Под корозијом се обично подразумева корозија метала, односно процес оксидације метала са кисеоником или неком другом оксидационом материјом [1]. Електрохемијска корозија је сложен процес у коме учествује метал, као донатор електрона, и нека материја као акцептор електрона. Процес се састоји од истовремених реакција оксидације и редукције [1].

Алуминијум (Al) је хемијски елемент са атомским бројем 13. и у периодном систему спада у метале III главне групе. Он је трећи најзаступљенији елемент и најзаступљенији метал у Земљиној кори. Иако не спада у племените метале, Al са водом из ваздуха реагује само површински, изграђујући заштитни пасивирајући слој на површини метала. Због мале густине, Al се често употребљава у околностима где је неопходно смањити масу, нпр. код свемирских летелица, авиона и аутомобила. У легурама са магнезијумом, силицијумом и другим металима, алуминијуму се може повећати чврстоћа, која се може поредити са чврстоћом челика. Нарочито је раширена употреба легуре дуралуминијум код летелица [2].

У истопљеном течном стању, алуминијум се може легирати бакром, магнезијумом, манганом, силицијумом, гвожђем, титанијумом, берилијумом, литијумом, хромом, цинком, цирконијумом и молибденом [2].

Релин је комерцијални назив за еутектичку смешу холин хлорида и урее. Од 2001. године, ова смеша налази примену у различитим областима, као што су галванизација, рециклирање оксида метала, апсорпција угљен диоксида, пречишћавање биодизела итд. Међутим, корозиона постојаност различитих метала и легура у наведеној смеси је недовољно испитана [3].

Циљ овог рада је испитивање корозије легура алуминијума на корозиону постојаност и понашање материјала у релину. У теоријском делу рада, описано је корозионо понашање легура алуминијума и примена релина. У експерименталном делу је испитана корозиона постојаност две легуре алуминијума у релину, применом електрохемијских метода.

2. Теоријски део

2.1. Корозија алуминијума

Алуминијум је метал који има велики значај у техници. Карактеристике које га истичу су мала густина, добра топлотна и електрична проводљивост, лака обрадивост и постојаност у различитим хемијским срединама. Највећу примену је нашао у аутомобилској и авионској индустрији. Није токсичан па се користи и за израду прибора за припремање, чување и паковање хране [1].

Стандардни електродни потенцијал алуминијума је -1.66 V и указује на ниска термодинамичка својства, али пошто је алуминијум постојан у многим корозионим срединама и склон пасивирању и образовању заштитног слоја, његов потенцијал постаје позитивнији за најмање 1 V услед пасивације. Заштитни слој се образује у интервалу рН од 3.00 до 9.00. Алуминијум је такође постојан према великом броју гасова у течном или гасовитом стању уколико није присутна вода или водена пара [1].

Слој оксида који се ствара у присуству кисеоника или других оксиданаса даје алуминијуму велику стабилност у атмосферским условима. Слој оксида се формира чим површина алуминијума дође у контакт са ваздухом и оксидација траје неколико дана док се потпуно не заустави. Слој је врло танак али компактан и хемијски постојан, веома сличне боје боји основног метала. Поред корозионе постојаности у атмосфери, алуминијум је стабилан и у води, неким неутралним растворима и у многим slabим киселинама [1].

Услед негативне вредности електродног потенцијала, корозија алуминијума у неутралним растворима може се одигравати уз редукцију водоничног јона и кисеоника [1].

У неутралним растворима алуминијум је стабилан само ако у њима има раствореног кисеоника и ако не садржи анјоне халогенида или катјоне племенитих метала. Од анјона најагресивнији су халогениди који разарају оксидни слој и тиме проузрокују питинг корозију. Питинг корозију такође узрокује и присуство катјона племенитијих метала који се излучују на алуминијуму и зато је алуминијум нестабилан у растворима који садрже соли живе, бакра, сребра и никла [1].

Алуминијум је метал амфотерног карактера. Раствара се у јаким базама и јаким неоксидирајућим киселинама. Корозија у киселим срединама се одиграва уз издвајање водоника. Брзина корозије зависи од јачине и концентрације киселине и од присутног анјона у киселини. Уопштено се може рећи да киселине узрокују корозију алуминијума,

али је нпр. алуминијум постојан у хромној, борној и азотној киселини (концентрације веће од 10%) и многим органским киселинама. Постојаност према сирћетној, лимунској, винској и другим киселинама у животним намирницама омогућује широку примену алуминијума у прехранбеној индустрији. Киселине у којима је алуминијум непостојан су: хлороводонична, бромоводонична, сумпорна, флуороводонична, фосфорна, перхлорна, мравља и оксална [1].

Алуминијум је постојан у растворима амонијум-хидроксида јер је то слаба база. У осталим базним растворима алуминијум се раствара уз издвајање водоника. У подручју рН од 4.00 до 9.00 алуминијум се покрива слојем оксида који је комплексне природе и који условљава његову пасивност, а то се најбоље види на Пурбеовом дијаграму [1].

У електролитима корозију алуминијума убрзава контакт са племенитим металима и то најпре контакт са бакром. Најмање опасан контакт је са кадмијумом због приближно једнаких потенцијала. Контактна корозија се може спречити избором метала и употребом заштитних премаза али ако је могуће, најбоље је избегавати контакт са племенитим металом [1].

Чистоћа алуминијума такође утиче на брзину корозије: чист алуминијум се споро раствара у киселинама, али додатак од 0,1% Fe или 0,1% Cu повећава брзину корозије 160 односно 1600 пута. Елементарни пратиоци негативно утичу на постојаност алуминијума, а најизраженији су гвожђе и бакар. Корозионо понашање алуминијума се побољшава рафинацијом. Због лоших механичких особина алуминијум се подвргава легирању са мањим количинама других метала нпр. Fe, Cu, Si, Mn, Mg, Zn итд. На рачун тога, легуре алуминијума имају знатно мању корозиону постојаност од чистог алуминијума. Најнеповољнији легирајући елементи, гвожђе и бакар, су мало растворни или сасвим нерастворни, па стварају интерметална једињења на граници кристала, чиме се повећава склоност према интеркристалној и напонској корозији. На корозиону постојаност штетно утиче и силицијум ако је излучен у елементарном стању или ако улази у састав племенитих фаза [1].

Најповољнија легура у механичком погледу је дуралуминијум који садржи 3.5 – 5.5% Cu, 0.5 – 0.8% Mn, 0.5 – 0.8% Mg, 0.2 – 0.6% Si и 0.2 – 0.6 Fe. Али као што је већ речено, ова легура је склона корозији коју могу изазивати велики и неравномерно распоређени кристали CuAl_2 који се у електролитима понашају као катоде. Испод 100 °C ови кристали се споро излучују и равномерно распоређују у зрнима легуре, повећавајући чврстоћу и тврдоћу дуралуминијума. Добијање једнофазне легуре се постиже загревањем на 490 °C и наглим хлађењем. Најбољу корозиону постојаност има легура алуминијума у чији састав

улазе магнезијум и манган. Легуре са мање од 2.5% Mg или мање од 1.5% Mn су постојаније од алуминијума у електролитима [1].

2.2. Означавање легура алуминијума

Алуминијумске легуре су смеша алуминијума и разних других елемената. Различити материјали, када се додају у алуминијумску основу, значајно побољшавају својства алуминијума, као што су отпорност на корозију, могућност ковања и ваљања, чврстоћу и друга позитивна својства у разним комбинацијама.

Главни легирајући елементи су силицијум, манган, магнезијум, бакар, цинк, никл, хром и титанијум. У неким случајевима примењују се и олово, бизмут, ванадијум, цирконијум, гвожђе или бор. Сваки од њих мења не само својства легуре, већ такође и њену густину [4].

Легуре серије 1000:

Легуре серије 1000 се уопштено називају меким легурама. Најчешће се користе у електро и хемијској индустрији, али се могу наћи и у облику цеви, цевчица, шипки, жице, фолије и другим применама.

Садрже најмање 99% алуминијума и обично само трагове других метала, са неколико изузетака као што је легура 1100, која садржи 0,12% бакра. Са друге стране, главне нечистоће су гвожђе и силицијум. Због високог удела алуминијума, имају ниска механичка својства, али се добро обликују. Имају веома добру отпорност према корозији и добру термалну и електричну проводност [4].

Легуре серије 2000:

Серија 2000 чини скуп такозваних „тврдих легура“. Оне се најчешће користе у авио индустрији и војним применама. Друге примене укључују: плоче, оклопе, жице, шипке, профиле, цеви и отковке. Бакар је главни легирајући елемент легура ове групе, али многе од њих садрже значајне количине силицијума, мангана, магнезијума, никла или титанијума.

Одликују се високом чврстоћом, али захтевају третман растворног жарења или дуготрајног старења да би се постигле максималне карактеристике. Након термичког

третмана, могу по карактеристикама да се приближе ваљаном челику. Добра обрадивост је позитивна карактеристика ове серије, али не нуди добру отпорност на корозију. Легура 2024 је вероватно најшире примењена и најпознатија легура у авио индустрији [4].

Легура серије 3000:

Серија 3000 је још један скуп „меких легура“. Главни легирајући елемент је манган. Бакар и магнезијум се такође често садрже. Легура 3003 нуди приличну чврстоћу и добра је за прераду. Цела серија је прилично отпорна на корозију, али није омиљена за машинску обраду. Примена укључује: лимове, плоче, цеви и цевчице [4].

Легура серије 4000:

Серија 4000 легура садржи повишен ниво силицијума и типично се не користи за екструзију. Легура ове серије су погодне за жицу за заваривање и лемљење. Њихова примена укључује и лимове и откове [4].

Легура серије 5000:

Серија 5000 је следећи скуп „тврдых легура“. Оне садрже релативно висок проценат магнезијума и имају мангана, хрома и титанијума као других примарних легирајућих елемената.

Поседују веома добру отпорност на корозију изазвану морском водом, што их чини веома популарним за примену у бродоградњи. Користе се у виду плоча, лимова, жице, цеви, проводника, отковака, алата, жице и електрода за заваривање и фолије.

Серија 5000 поседује ниску до средњу чврстоћу, али, слично као серија 4000, има добре карактеристике при заваривању. Није погодна за хладну прераду, а подизање температуре може довести до корозије [4].

Легура серије 6000:

Код серије 6000 користе се магнезијум и силицијум као главни легирајући елементи, док се други познати легирајући елементи користе у појединим легурама ове групе.

Оне заузимају и највећи део тржишта алуминијумских производа. Многе од ових легура су релативно јефтине, широко доступне и чврсте. Погодне су и за завршну обраду.

Поседују добру отпорност на корозију, обрадивост, могућност заваривања, обликовања и осредњу чврстоћу. Такође су подложне термичким третманима. Могу се раствороно жарити и старити, све до стања T-6 [4].

Легуре серије 7000:

Легуре серије 7000 садрже највећи проценат цинка, као њиховог главног легирајућег елемента. Силицијум, никл и манган код ових легура нису уобичајени.

Оне нуде високе механичке карактеристике, добру обрадивост и применљивост термичких поступака, али поседују лошу отпорност према корозији. Чине следећу групу „тврдих легура“. Такође се често користе у авио индустрији и војним применама. Примењују се у облику лимова, плоча, жице, шипки, екструдираних производа, конструкционих облика, цеви, отковака итд.

Легура 7075 је међу легурама са најбољим механичким особинама и нарочито често се користи у конструкционим применама авио индустрије [4].

Легуре серије 8000:

Легуре ове серије имају веома високу формабилност уз изражену способност за дубоко извлачење [5].

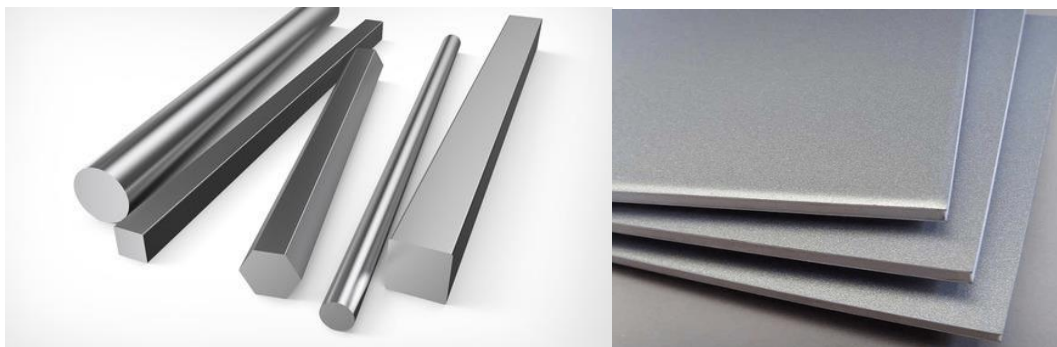
2.3. Легуре алуминијума 2024 и 6065

2.3.1. Легура алуминијума 2024

Легура алуминијума 2024 је легура чији је примарни елемент за легирање бакар. Примењује се на местима где је потребан велики однос снаге према маси, као и висока толеранција на замор. Заваривање је могуће једино фрикционим путем и поседује просечну обрадивост. Због своје слабе отпорности на корозију, често се легура облаже алуминијумом или алуминијум-цинком да би се заштитила, иако овај поступак смањује толеранцију замора. У другим терминологијама, серија легура 2XXX је позната под називом дуралуминијум, и ова конкретна легура 2024 је названа 24ST.Al [6].

По европским стандардима назив јој је EN AW-2024, а хемијска ознака је AlCu4Mg1. Легура је у употреби од 1931. године али је своју стандардну номенклатуру добила тек 1954. године [7].

Легура 2024 је обично екструдирана, и такође је доступна у форми лима и плоча (слика 1). Није уобичајено да се кове (иако је то нормално за сродну легуру алуминијум 2014) [6].



Слика 1. Екструдирана легура (лево) и легура у облику плоча (десно) [8,9]

Неке основне карактеристике легуре алуминијум 2024 су: густина 2.78 g/cm^3 , електрична проводљивост 30% IACS, модул еластичности 73 GPa на свим температурама и температура топљења $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [6].

Ова легура садржи 4.3 до 4.5% бакра, 0.5 до 0.6% мангана, 1.3 до 1.5% магнезијума и мање од 0.5% силицијума, цинка, никла, хрома, олова и бизмута [6].

Механичке карактеристике легуре 2024 увелико зависе од процеса отпуштања материјала [6].

2024-О алуминијум нема топлотну обраду. Има затезну чврстоћу 140 – 210 МПа и тачку еластичности која не прелази 97 Мпа. Материјал има истезање 10 – 25% пре пуцања што је дозвољено према важећим AMS спецификацијама [6].

2024-T3 има затезну чврстоћу 400 – 430 МПа, тачку еластичности на 270 – 280 МПа и издужење 10 – 15%.

2024-T4 је легура третирана у раствору без отпуштања.

2024-T5 је охлађена од каљења и вештачки отпуштана на повишеној температури.

2024-T351 је отпуштена плоча легуре 2024 и поседује затезну чврстоћу од 470 МПа и тачку еластичности на 280 МПа са издужењем од 20%.

Због своје велике чврстоће и отпорности на замор, легура алуминијума 2024 је нашла широку примену у авио индустрији, посебно за израду крила и конструкција трупа који су под напоном. Поред тога, пошто је материјал подложен топлотном удару, 2024 се користи у тестовима за продирање течности изван нормалних температурних опсега [6].

2.3.2. Легура алуминијума 6065

Легура 6065 је легура алуминијума из серије 6XXX где постоји значајно легирање са магнезијумом и силицијумом и сама легура је формулисана примарно за претварање у коване производе. Садржи 0.5 – 1.5% бизмута, 0.8 – 1.2% магнезијума, 0.4 – 0.8 силицијума, гвожђа до 0.7% и бакра, цинка, мангана, хрома, цирконијума, титанијума и олова испод 0.5%. Ознака 6065 је дата од стране Алуминијум Асоцијације (AA). По европским стандардима ознака је EN AW-6065, а хемијска ознака гласи AlMg1Bi1Si. Стандардну номенклатуру легура је добила 2005. године што је чини прилично младим материјалом [10].

Својства легуре алуминијума 6065 укључују три уобичајене варијације.

Легура 6065-T6 је легура 6065 која је каљена и затим отпуштана док не достигне жељене механичке особине (слика 2). Поседује најмању чврстоћу и највећу дуктилност у односу на друге варијанте легуре 6065. Модул еластичности износи 68 GPa, а максимална затезна чврстоћа 310MPa.



Слика 2. Легура алуминијума 6065 T6 [11]

Легура 6065-T8 се постиже каљењем, напрезањем и отпуштањем. Модул еластичности износи 68 GPa, а максимална затезна чврстоћа 310MPa. Максимална затезна чврстоћа износи 390 MPa.

Легура 6065-T9 се израђује каљењем, отпуштањем и након тога, напрезањем. Поседује највећу чврстоћу и најмању дуктилност у поређењу са осталим легурама 6065 са максималном затезном чврстоћом од 400 MPa.

2.4. Примена релина

Релин је комерцијални назив за смешу урее и холин хлорида. Пошто је за све варијанте смеше релина тачка очвршћавања испод 150 °C, релини са том тачком нижом од 50 °C су привлачнији за рад јер се користе као јефтини и сигурни растварачи у многим областима. Релини се примењују, због своје поларности, и за одвајање заосталог глицерола из сировог биодизела, његово пречишћавање и значајно смањење његовог удела у гориву.

Основна природа еутектичке смеше холин хлорида и урее се може применити у катализи различитих хемијских реакција. Релин се користи у електрохемији као електролит за електродепозицију метала, као и растварач у електрохемијским реакцијама и у полирању метала електрохемијским путем, на пример нерђајућег челика. Још једна примена у електрохемији му је као електролит у соларним ћелијама осетљивим на боје. Највеће предности су ниска цена, мала токсичност и биоразградивост [3].

Уреа или карбамид је органско једињење са хемијском формулом $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Молекул садржи две амидне $(-\text{NH}_2)$ групе спојене карбонилном $(\text{C}=\text{O})$ функционалном групом. Уреа је чврста, безбојна супстанца без мириса (мада амонијак који отпушта у присуству воде, као и водене паре из ваздуха, има јак мирис). Она је веома растворна у води и није токсична. У воденом раствору она нема ни кисели, ни алкални карактер. Уреа је у широкој употреби у ђубриву као извор азота. Она је такође важна сировина за хемијску индустрију.

Синтезу овог органског једињења из неорганских прекурсора је објавио Фридрих Велер 1828. То је била важна прекретница у развоју органске хемије, јер је по први пут било показано да молекул нађен у живим организмима може да буде синтетисан у лабораторији без биолошких почетних материјала.

Холин хлорид је органско једињење које садржи пет атома угљеника и хемијска формула му гласи: $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$. Користи се као додатак у производњи компоненти за сточну храну. Холин хлорид је најшире употребљавана и најекономичнија форма холина за допуну исхране. Генерално се класификује као витамин В комплекса, тачније као витамин В4. Холин је заправо есенцијална компонента за обезбеђење исправног функционисања нервног система. Холин хлорид у природи се налази у широком спектру хранљивих материја.

Холин хлорид је веома хигроскопан и због тога би требао бити складиштен у добро запакованим врећама, у сувим и хладним условима. При употреби холин хлорида потребно је обезбедити адекватну вентилацију, због стварања велике прашине.

2.5. Електрохемијске методе мерења брзине корозије

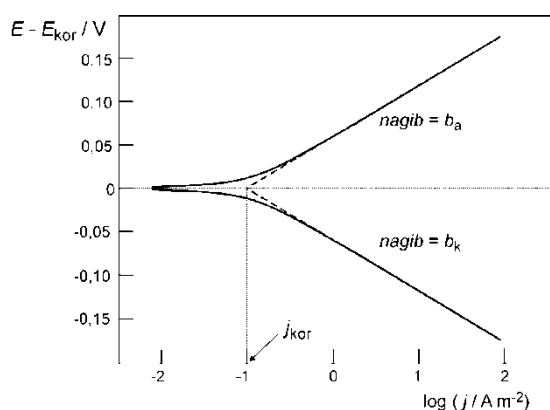
2.5.1. Мерење потенцијала отвореног кола

Метода подразумева праћење промене потенцијала отвореног кола (корозионог спрега) са временом дејства корозионог агенса. Када се испитује корозиона постојаност превлака, корозиони потенцијал се мери све док се не достигне вредност корозионог потенцијала супстрата, што означава да је превлака изгубила своја заштитна својства и да почиње корозија супстрата [12].

2.5.2. Поларизационо мерење

Поларизационо мерење се користи за одређивање густине струје корозије, j_{kor} . Мерење представља методу линеарне волтаметрије, пошто се потенцијал електроде, то јест узорка чија корозиона постојаност се испитује, помера од катодног потенцијала E_1 према анодном потенцијалу E_2 , малом брзином, обично 0.2 mV s^{-1} [14].

Густина струје корозије се одређује из пресека екстраполираних линеарних делова анодне и катодне Тафелове криве. На слици 3 је приказана зависност катодне и анодне поларизације електроде ($E - E_{kor}$) од логаритма густине струје (пуне линије), каква се често добија при корозионим испитивањима. При већим вредностима поларизације та зависност прелази у праволинијску (тзв. Тафелове праве), тако да је њиховом екстраполацијом до корозионог потенцијала (испрекидане линије), могуће одредити вредност j_{kor} [13].



Слика 3. Екстраполација Тафелових права и одређивање густине струје корозије [13]

2.5.3. Поларизациона отпорност

Поларизациона отпорност, R_p , се рачуна из нагиба поларизационе криве ($\Delta E/\Delta j$) у близини корозионог потенцијала ($\pm 10 \text{ mV}$). Веза између густине струје корозије и R_p је дата Штерн-Геријевом једначином, где су b_a и b_k анодни и катодни Тафелови нагиби [15]:

$$j_{\text{кор}} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p}$$

2.5.4. Спектроскопија електрохемијске импеданце (СЕИ)

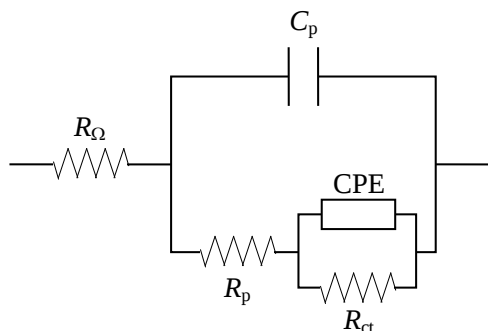
Код СЕИ методе, електроди се намеће периодично променљиви потенцијал синусног облика. Његова амплитуда мора бити мала (око $\pm 5 \text{ mV}$), а он може осциловати око равнотежног потенцијала (односно потенцијала отвореног кола) или бити суперпониран на неку другу константну вредност потенцијала. Одговор електроде на овакав улазни сигнал ће бити периодично променљива струја, такође синусног облика, али фазно померена у односу на наметнути талас потенцијала. Однос потенцијала и струје представља нову физичку величину која се назива имеданца. Њена вредност зависи од односа амплитуда потенцијала и струје и разлике у фази између ове две синусне функције.

Једно електрично коло је потпуно дефинисано ако је позната зависност његове импеданце од фреквенције. Тако је циљ СЕИ да се експериментално одреди зависност импеданце испитиване електроде од фреквенције наметнутог синусног потенцијала мале амплитуде. Ови подаци се уз помоћ теорије електричних кола могу превести у еквивалентно коло електроде, а математичко моделовање границе фаза електрода/електролит даје физичко значење појединим елементима кола. Тако на пример, електрохемијски двојни слој се може представити кондензатором, а отпор који граница фаза пружа одигравању електрохемијске реакције, отпорником. СЕИ даје много шире могућности, па се из пажљиво вођеног експеримента, поред капацитивности двојног слоја и отпора преносу наелектрисања, може доћи и до података о дифузији учесника у реакцији, присуству адсорбованих интермедијера и степену покривености електроде, порозности електроде, карактеристикама полимерног филма на електроди итд. [14].

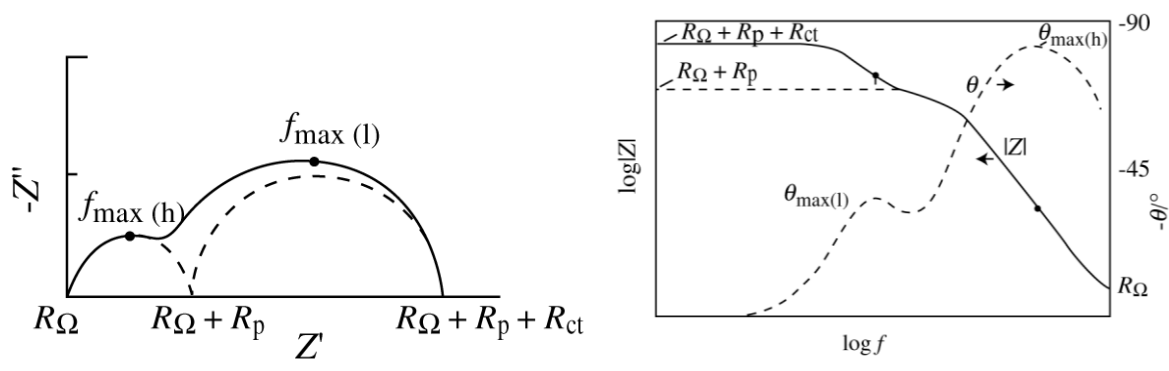
СЕИ метода се користи за карактерисање електрохемијског таложења металних превлака као и за мерење корозионе постојаности заштитних неорганских и органских превлака на металном супстрату [16, 17].

При испитивању заштитних својстава пасивног слоја на алуминијуму, фитовањем параметара електричног кола приказаног на слици 4, могу да се добију вредности отпорности електролита у порама пасивног слоја као и вредности отпорности преносу наелектрисања кроз граничну површину метал-електролит. Основна улога СЕИ у карактерисању пасивног слоја на алуминијуму је да обезбеди информације о особинама пасивног слоја, као што су присуство дефеката, адхезија, као и могућност одређивања почетка и праћења процеса корозије. Да би се добили ови резултати потребно је из СЕИ мерења издвојити оне податке који се односе на пасивни слој, од оних који се односе на супстрат. Ово се постиже одабиром одговарајућег еквивалентног електричног кола, које би као модел одговарало експерименталним резултатима.

Пасивни слој, на коме нема процеса корозије, понаша се као кондензатор у читавом опсегу испитиваних фреквенција [18]. Реални пасивни слој, који подлеже процесима корозије, одступа од идеалног случаја услед постојања проводних области у пасивном слоју и може да се опише еквивалентним електричним колом на слици 4, где су R_Ω – отпорност електролита, R_p – отпорност електролита у порама пасивног слоја, C_p – капацитивност пасивног слоја, R_{ct} – отпорност преносу наелектрисања кроз граничну површину метал-електролит, CPE – елемент са константним фазним углом, који представља остале електрохемијске феномене на граничној површини метал-електролит тј. капацитивност електричног двојног слоја, C_{dl} и дифузионе процесе. Идеализовани дијаграми у комплексној равни и Бодеови дијаграми који би одговарали реалном систему метал-пасивни слој приказани су на слици 5 а) и б).



Слика 4. Еквивалентно електрично коло за систем метал-пасивни слој у електролиту [18]



Слика 5. а) Дијаграм у комплексној равни и б) Бодев дијаграм за еквивалентно електрично коло система метал-пасивни слој приказаног на слици 4 [18]

3. Експериментални део

3.1. Припрема релина

Релин је припремљен као еутектичка смеша која се састоји од 1 mol холин хлорида (> 98% чистоће, Sigma Aldrich) и 2 mol урее (р. а. чистоћа, Lach-Ner). Еутектичка смеша је прављена тако што је помешано 140 g холин хлорида и 120 g урее у стакленој чаши и то је загревано на 60 °C уз мешање помоћу магнетне мешалице обложене PTFE, све док смеша није добила безбојни течни облик, за шта је требало око сат времена. Да би се смањио садржај воде у релину, полазне хемикалије су сушене под вакуумом 2 h. Припремљене течности су затим сушене у вакумској комори на 80 °C током 3 h на $p < 10 \text{ mbar}$ и садржај влаге на почетку мерења је био 0.9 mas. %.

3.2. Анализа садржаја влаге

Садржај воде у релину је мерен у складу са стандардом ASTM D6304 [19] коришћењем Карл Фишер кулометра модел Titroline 917, приказаног на слици 6. Метода се састоји у томе да се узорак релина (око 1 g) додаје у метанол који служи као растварач и који садржи Карл Фишер реагенс. У зависности од тога колико реагенса је потребно да би реаговао са целокупном количином воде у узорку, може се узрачунати процентуални садржај влаге у узорку.



Слика 6. Карл Фишер титратор модел Titroline 917 [19]

3.3. Припрема металних узорака

За испитивање корозије, коришћени су узорци легура алуминијума ознака 2024 и 6065, са хемијским саставом приказаним у табелама 1 и 2.

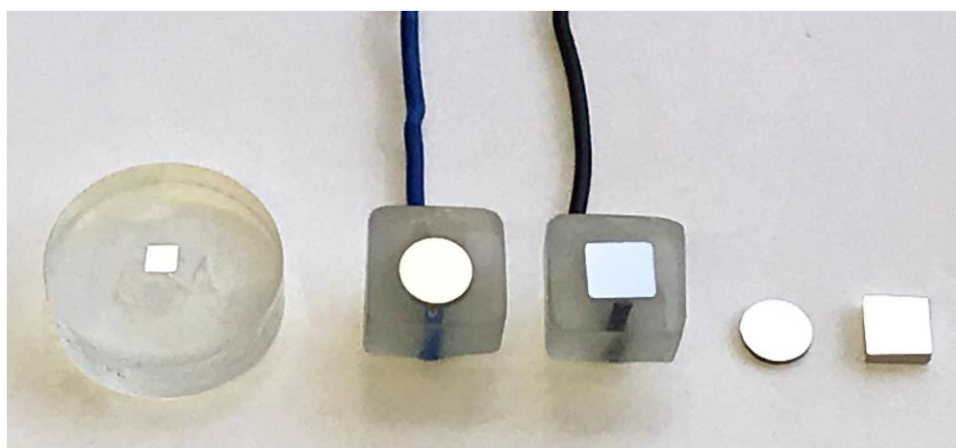
Табела 1. *Легура алуминијума 2024*

Компонента	mas. %	Компонента	mas. %	Компонента	mas. %
Al	90.7 – 94.7	Mg	1.2 – 1.8	Si	max. 0.5
Cr	max. 0.1	Mn	0.3 – 0.9	Ti	max. 0.15
Cu	3.8 – 4.9	остало	max. 0.15	Zn	max. 0.25
Fe	max. 0.5				

Табела 2. *Легура алуминијума 6065*

Компонента	mas. %	Компонента	mas. %	Компонента	mas. %
Al	94.4 – 98.2	Fe	max. 0.7	Mn	max. 0.15
Bi	0.5 – 1.5	Cu	0.15 – 0.4	Cr	max. 0.15
Mg	0.8 – 1.2	Zn	max. 0.25	Zr	max. 0.15
Si	0.4 – 0.8				

Метални узорци коришћени за тестове корозије, су са једне стране били повезани металним проводником и затим уроњени у епоксидну смолу, како би само једна њихова страна била у контакту са електролитом, као што приказује слика 7. Пре електрохемијских испитивања, узорци су глачани брусним папиром финоће 2000 и одмашћени ацетоном, потапањем у трајању од 1 min.



Слика 7. *Изглед металних узорака коришћених у електрохемијским испитивањима*

3.4. Излагање металних узорак корозионом електролиту

У циљу испитивања утицаја релина на брзину корозије легура алуминијума 2024 и 6065, метални узорци су потопљени у претходно осушени релин и држани тако одређено време у сушници на 60 °C. Ова температура је изабрана за праћење корозије зато што је релин на собној температури у чврстом стању, а на температурама нижим од 60 °C је веома вискозан. Према томе, свака практична примена релина подразумева његову употребу на 60 °C или већој температури.

3.5. Електрохемијска испитивања

Након одређеног временског периода у релину, метални узорци су вађени из сушнице и подвргавани електрохемијским испитивањима. У овим тестовима, грејач је одржавао температуру електролита у електрохемијској ћелији на 60 °C.

Као електрохемијска ћелија у корозионим тестовима, коришћена је стаклена чаша напуњена релином. Радна електрода је био узорак метала утопљен у епоксидну смолу. Плочица од платине, површине 1 cm², учвршћена у стакленој цевчици, је коришћена као помоћна електрода. Референтна електрода у свим експериментима је била засићена каломелова електрода (ZKE). Утицај отпорности електролита је био умањен коришћењем Лугинове капиларе. Све експерименталне вредности потенцијала у овом раду су изражене у односу на ЗКЕ (ознака на енглеском језику SCE, *saturated calomel electrode*).

Потенцијал отвореног кола мерен је у одређеним временским интервалима, уређајем Gamry Reference 600.

Поларизационе криве су снимане применом линеарне волтаметрије, брзином промене потенцијала од 0.2 mV s⁻¹, после успостављања константног потенцијала отвореног кола. Снимања су вршена коришћењем потенциостата / галваностата Gamry Reference 600.

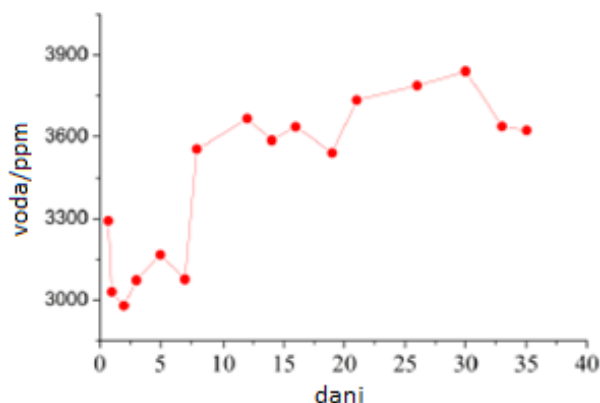
Електрохемијска импеданца узорак легура алуминијума је мерена након деловања релина у одређеном временском интервалу. Првог дана, импеданца је мерена на сваких сат времена, а након тога, једном дневно у интервалу од 30 дана. ЕИС тестови су вршени применом потенциостата Gamry Reference 600. Импедансни спектри су снимани у опсегу фреквенција између 100 и 0.01 Hz, са 10 фреквентних тачака по декади, и амплитудом улазног потенцијала од 10 mV. Софтвер EIS 300 Echem Analyst се користио за фитовање резултата.

4. Дискусија резултата

4.1. Садржај воде у релину

Познато је да је релин веома хигроскопна смеша и да садржај воде у органској смеши може убрзати корозију метала. Зато су прва мерења представљала праћење садржаја воде у релину током времена, применом методе Карл Фишер титрације.

Слика 8 показује да је почетни садржај воде у смеши износио 3300 ppm. Након сушења на 100 °C, садржај воде је опао на 3000 ppm. Стајањем на ваздуху, може се видети да релин упија воду. Садржај воде достиже у неким данима 4000 ppm. У одређеним интервалима, садржај воде опада, што се може приписати томе да опада влажност ваздуха у просторији где се чува релин, што узрокује сушење смеше.



Слика 8. Промена садржаја воде у релину током времена, мерено Карл Фишер титрацијом

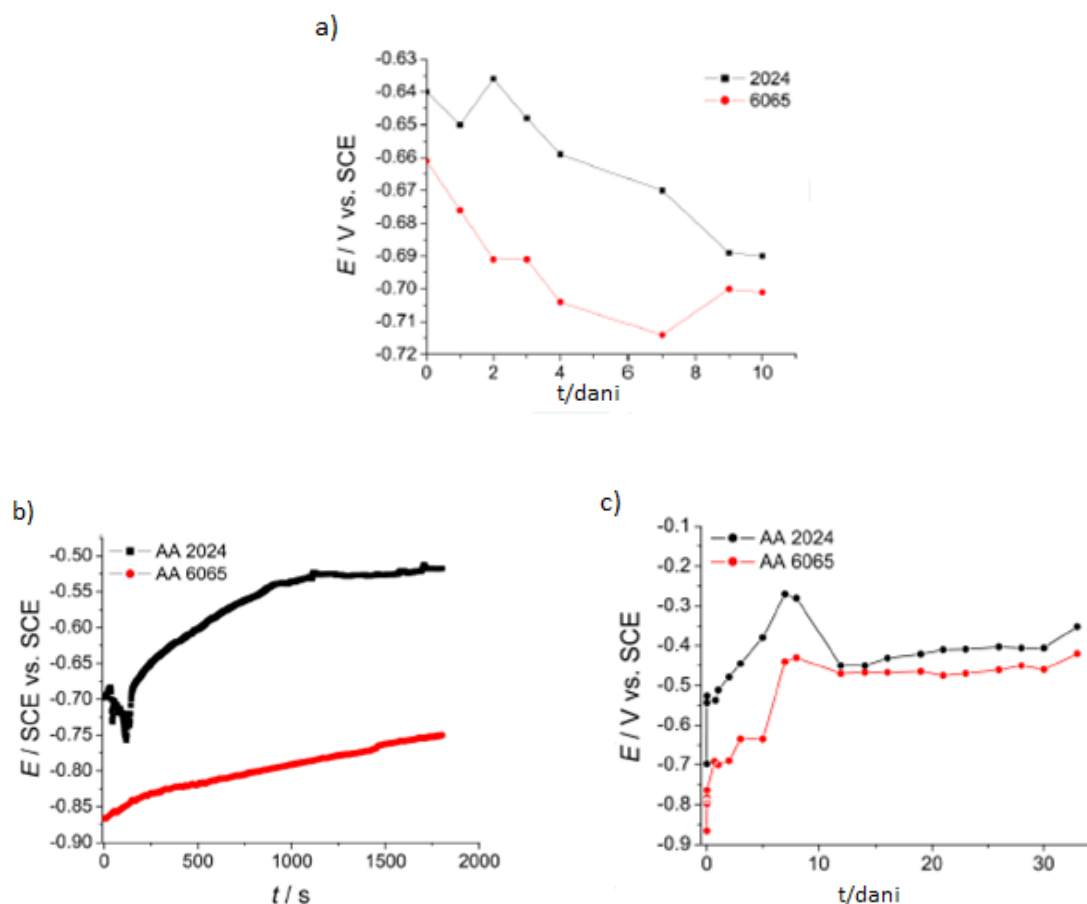
4.2. Потенцијал отвореног кола

Корозиона постојаност легура алуминијума је испитивана применом три електрохемијске методе. Прва примењена метода је била праћење потенцијала отвореног кола, односно корозионог потенцијала металних узорка уроњених у електролит.

Плочице легура алуминијума 2024 и 6065 су уроњене у релин и у водени раствор који је садржао 0.22 mas.% NaCl. Наведени водени раствор је изабран у циљу упоређивања са релином, зато што има једнаку електричну проводљивост као и релин.

Дијаграми на слици 9 показују разлику у понашању легура алуминијума у воденом раствору натријум хлорида и у релину. У раствору натријум хлорида (слика 9 (а))

потенцијал отвореног кола се помера негативније током времена. То је показатељ да се заштитни оксидни слој на алуминијуму уништава и наступа корозија метала. Са друге стране, у релину потенцијал отвореног кола код обе легуре се помера позитивно, што је знак да слој на алуминијуму добија све боља заштитна својства, односно постаје дебљи и компактнији. Померање потенцијала отвореног кола у позитивном смеру показује да метал постаје племенитији и спорије кородира [14]. Након 13 дана, потенцијал отвореног кола добија константну вредност, што је знак да пасивни слој даље не мења своја својства.

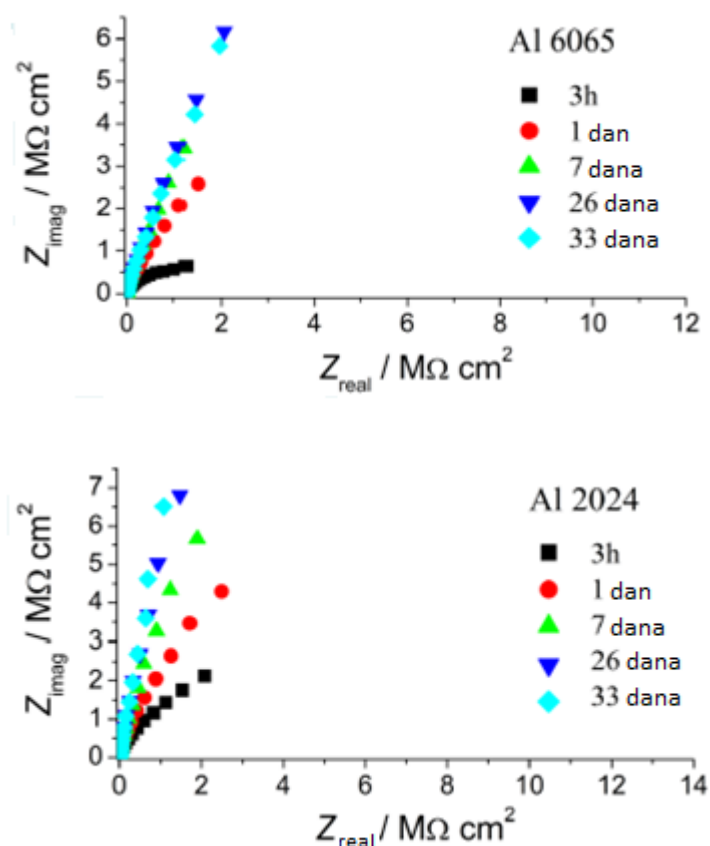


Слика 9. Промена потенцијала отвореног кола легура алуминијума током стајања у (a) раствору NaCl, (b, c) релину

4.3. Праћење брзине корозије спектроскопијом електрохемијске импеданце

Друга коришћена метода за праћење корозије легура алуминијума у релину је била спектроскопија електрохемијске импеданце. Слика 10 приказује Најквистове дијаграме снимљене за легуре алуминијума током одређених временских интервала у релину.

На Најквистовом дијаграму се по правилу налази један или више полукругова који означавају да метал кородира одређеном брзином, а пречник полукруга означава отпор према корозији. Што је полупречник већи, корозија је спорија. Међутим, дијаграми на слици 10 не показују полукругове, већ само почетак полукругова који имају велики полупречник, реда величине мега ома. Штавише, током времена, линије се приближавају у-оси, пречник полукругова се повећава, односно полукруг прелази у праву линију са пречником бесконачне вредности. Овакви дијаграми су типични за појаву пасивног слоја на металу који кородира веома малом брзином, односно са великим отпором [20].

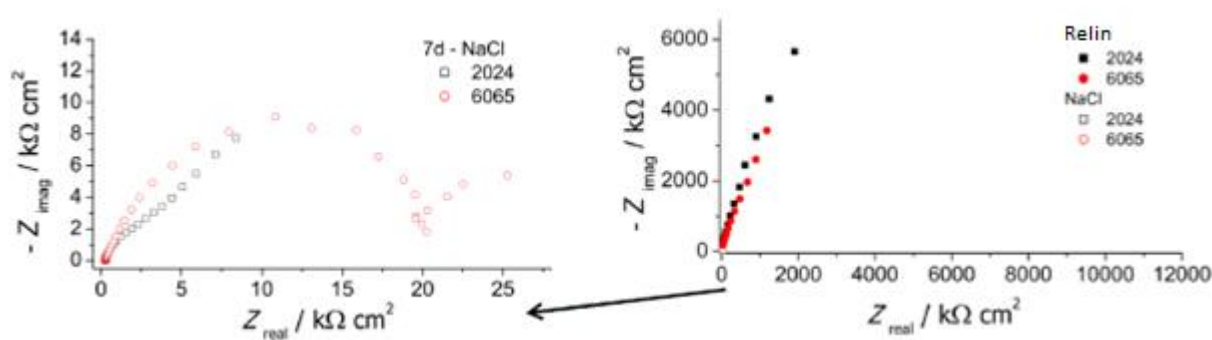


Слика 10. Спектроскопија електрохемијске импеданце – Најквистови дијаграми за легуре алуминијума урођене у релин

Електрохемијска импеданца је снимана и за узорке легура алуминијума уроњене у водени раствор натријум хлорида. Слика 11 показује разлике између Најквистових дијаграма снимљених у релину и у раствору натријум хлорида.

Леви део слике показује Најквистове дијаграме снимљене у раствору натријум хлорида након 7 дана стајања. Може се видети да је отпор према корозији мали, реда величине кило ома. Такође, примећују се два неправилна полукруга малих пречника. Први полукруг се може приписати пасивном слоју, а други полукруг корозији метала у порама пасивног слоја и испод слоја. Разбацане тачке на дијаграму су знак да се пасивни слој непрекидно раствара и појављују се нове поре.

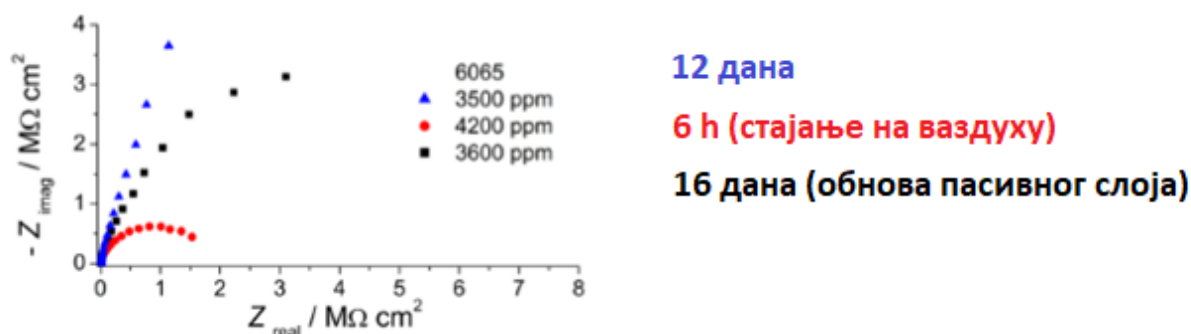
Десни део слике показује Најквистове криве у релину и у раствору натријум хлорида, стављене на исти дијаграм. Криве снимљене у натријум хлориду се уопште не могу видети, зато што је отпор према корозији легура алуминијума у овом електролиту 1000 пута мањи.



Слика 11. Спектроскопија електрохемијске импеданце – Најквистови дијаграми за легуре алуминијума уроњене у раствор натријум хлорида (лево) и заједнички дијаграми за релин и раствор натријум хлорида (десно)

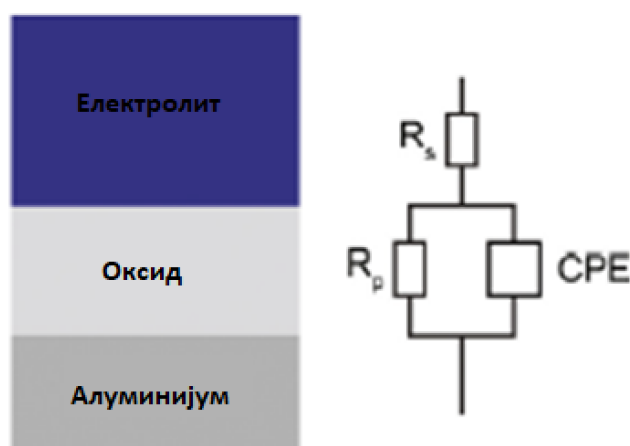
Већ је у раду напоменуто да је релин веома хигроскопан и да вода може имати утицаја на корозију метала у органским смешама. Зато је праћење корозије извршено и за случај додатка воде у релин. Вода није намерно додавана, али су узорци метала и релина извађени из сушнице и остављени на ваздуху да стоје 6 сати како би упили одређену количину влаге, након чега је снимана електрохемијска импеданца, што показује слика 12. Дијаграм плаве боје је дијаграм снимљен након 12 дана стајања у сушници. Црвени дијаграм је снимљен када су узорци извађени из сушнице и остављени 6 сати на ваздуху, а црни дијаграм је снимљен након нова 4 дана стајања у сушници. Највећи отпор према корозији је забележен за узорке који су стајали у сушници. Упијањем влаге, отпор према

корозији нагло пада (црвени дијаграм). Међутим, кад се узорци врате у сушницу, релин се суши и то омогућава да се полако ствара нови заштитни слој на узорцима (црни дијаграм).



Слика 12. Спектроскопија електрохемијске импеданце – Најквистови дијаграми за легуре алуминијума уроњене у релин при различитим условима излагања ваздуху

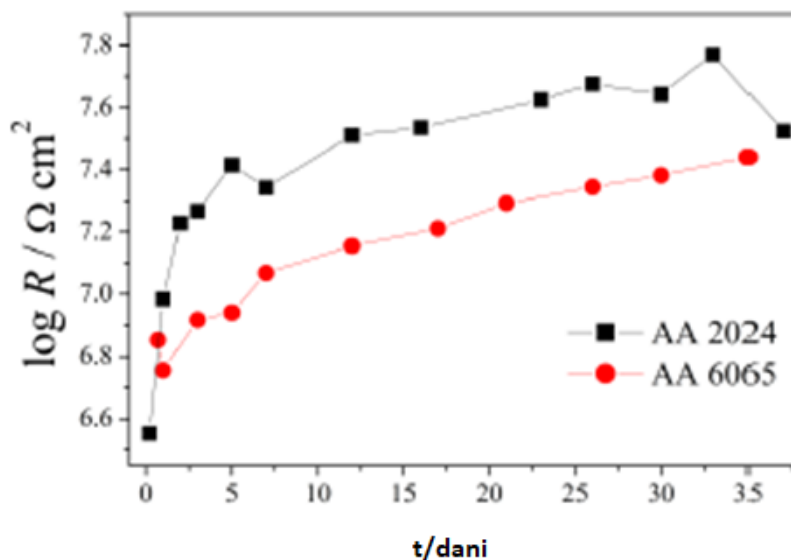
Како би се квантификовала брзина корозије, снимљени Најквистови дијаграми су фитовани помоћу софтвера Echem Analyst. У циљу фитовања, коришћено је еквивалентно коло као ово приказано на слици 13. Коло се састоји од отпора електролита (R_s) и паралелне везе $R_p + CPE$ која представља отпорност и капацитивност пасивног слоја. Пошто се на дијаграмима види само један полукруг (тачније почетак једног полукруга), резултати су фитовани са само једном паралелном везом отпорника и кондензатора. Другим речима, отпор који се добија фитовањем наведених резултата је отпор према корозији која се одиграва у порама пасивног слоја [20].



Слика 13. Спектроскопија електрохемијске импеданце – Еквивалентно коло коришћено за израчунавање вредности отпора према корозији

Израчунате вредности отпора према корозији су приказане на слици 14, као логаритамске вредности. Дијаграм показује да већ на самом почетку мерења првог дана, отпор према корозији има мега омску вредност. Како време излагања узорка релину одмиче, тако се отпор континуално повећава. Ово је доказ да пасивни оксидни слој који се на алуминијуму формира још на ваздуху, има одлична заштитна својства у релину. Штавише, заштитна моћ слоја се временом повећава, што може бити резултат тога да се органски молекули уграђују у оксидни слој и тако повећавају његову дебљину, као што је случај у другим органским електролитима [21].

Из дијаграма се такође види да легура 2024 има већу корозиону постојаност од легуре 6065, што је обрнуто у односу на понашање ових легура у воденом раствору. То указује на могућност да је механизам корозије и пасивације у релину, другачији од оног у воденом електролиту.

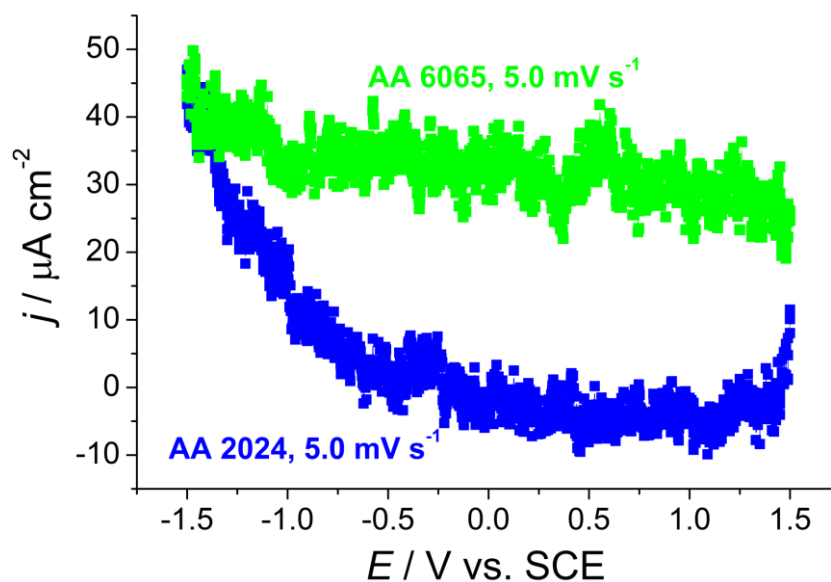


Слика 14. Спектроскопија електрохемијске импеданце –Израчунате вредности отпора према корозији за две легуре алуминијума током стајања у релину

4.4. Испитивање брзине корозије методом линеарне поларизације

Трећа коришћена метода за мерење брзине корозије легура алуминијума у релину је била метода линеарне поларизације. Слика 15 показује да кад се потенцијал узорка легуре помера од негативних према позитивним вредностима, густина струје се веома мало мења. За легуру 2024, густина струје на почетку мерења износи $40 \mu\text{A cm}^{-2}$, али током поларизације вредност густине струје пада и задржава константну вредност од $5 \mu\text{A}$

cm⁻². За легуру 6065, вредност густине струје благо опада у целом интервалу потенцијала и износи приближно 30 μA cm⁻². Ове вредности показују да је брзина корозије оба узорка веома мала, што одговара резултатима великог отпора добијеним у методи спектроскопије електрохемијске импеданце.



Слика 15. Метода линеарне поларизације – зависност густине струје од потенцијала за узорке легуре алуминијума након стајања 14 дана у релину

5. Закључак

Алуминијум се показао као један од водећих метала у индустрији. Због своје мале густине, а довољно велике чврстоће у односу на њу, примењује се у изради носећих конструкција, делова возила итд.

Отпорност алуминијума на корозију је веома добра због своје склоности пасивацији. Због тога што је лако деформабилан, легира се са другим металима да би надоместио тај недостатак. Међутим, управо ти легирајући метали му смањују отпорност на корозију, у неким случајевима и драстично.

Легуре које су описане у овом раду су познате и широко коришћене у индустрији и због тога су одабране за праћење корозије у једном интересантном раствору – релину. Поред релина, поређења ради, употребљен је и раствор натријум хлорида.

Релин је веома хигроскопан па је морао бити подвргнут сушењу. Узорци уроњени у релин, су држани у сушници на 60 °C.

Методе испитивања брзине корозије које су употребљене у овом раду су метода потенцијала отвореног кола, спектроскопија електрохемијске импеданце и метода линеарне поларизације.

Већ применом прве методе се видело да легуре у натријум хлориду кородирају и не успевају да уђу у стање пасивације, што није случај у релину где врло брзо стварају пасиван слој и временом га одржавају.

Метода спектроскопије електрохемијске импеданце је показала веома малу отпорност легура у раствору натријум хлорида где се пасивни слој непрекидно ствара и разграђује, док је у релину отпорност око 1000 пута већа и има тенденцију да све више расте. Мерење које је вршено на ваздуху је приказало нагло опадање отпорности према корозији због влаге из ваздуха коју упија релин. Чим су се раствор и уроњене легуре вратиле у сушницу, отпорност је скочила и почело је формирање новог пасивног слоја.

Последња метода, метода линеарне поларизације приказала је веома мале промене густине струје приликом померања потенцијала од негативних ка позитивним вредностима, што је у складу са резултатима из СЕИ у смислу веома велике отпорности.

Влага као најприсутнија у ваздуху је главни узрочник корозије метала и она ремети и саму пасивацију и смањује отпорност према корозији. Пасивни слој алуминијума представља заштиту од влаге али, и поред његовог брзог формирања, постоје поре које допуштају продирање влаге испод заштитног слоја и изазивају корозију на металу.

6. Литература

1. Вујичић, В.: *Корозија и технологија заштите метала*, ВИЗ Београд, 2002.
2. <https://sr.wikipedia.org/sr-ec/%D0%90%D0%BB%D1%83%D0%BC%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%98%D1%83%D0%BC>, приступљено 13.9.2019.
3. https://www.researchgate.net/publication/229160695_Deep_eutectic_solvents_Syntheses_properties_and_applications, приступљено 13.9.2019.
4. <http://www.eling.rs/legureAl.html>, приступљено 25.9.2019.
5. <http://www.impol.rs/aluminijum/legure-aluminijuma>, приступљено 25.9.2019.
6. https://en.wikipedia.org/wiki/2024_aluminium_alloy, приступљено 28.8.2019.
7. <https://www.makeitfrom.com/material-properties/2024-AlCu4Mg1-3.1355-2L97-A92024-Aluminum>, приступљено 28.8.2019.
8. <https://www.indiamart.com/proddetail/aluminum-alloy-2024-t3511-7268288412.html>, приступљено 8.9.2019.
9. <https://www.indiamart.com/proddetail/aluminum-2024-sheet-11697319355.html>, приступљено 8.9.2019.
10. <https://www.makeitfrom.com/material-properties/6065-ALMg1Bi1Si-A96065-Aluminum>, приступљено 28.8.2019.
11. https://www.alibaba.com/product-detail/6065-T6-aluminium-alloy-plate-sheet_1032906665.html, приступљено 8.9.2019.
12. Бајат Б. Јелена: *Корозиона стабилност епоксидних катафоретских превлака на хемијски и електрохемијски модификованим површинама челика*, Докторска дисертација, Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, 2002.
13. Гојковић, С.: *Предавања из електрохемијске кинетике, II део*, Интерна скрипта, Технолошко-металуршки факултет, Београд, 2002.
14. Бајат Б. Јелена: *Превлаке легура цинка – Електрохемијско добијање и корозиона стабилност*, Савез инжењера и техничара за ЗМ Србије, Београд, 2009.
15. В.С. Baker, A.C. West, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 164.
16. М. Kendig, J. Scully. *Corr. Sci.* 39 (1997) 25.
17. R.M. Armstrong, D. Wright, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1799.
18. В. Б. Мишковић-Станковић: *Органске заштитне превлаке*, Савез инжењера и техничара за ЗМ Србије, Београд, 2001.

19. ASTM D6304, Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives, by coulometric Karl Fischer titration.
20. F.J. Martin, G.T. Cheek, W.E. O Grady, P.M. Natishan, Impedance studies of the passive film on aluminium, *Corrosion Science* 47 (2005) 3187–3201.
21. Y. Yamada, C. Chiang, K. Sodeyama, J. Wang, Y. Tateyama, A. Yamada, Corrosion Prevention Mechanism of Aluminum Metal in Superconcentrated Electrolytes, *ChemElectroChem* 2015, 2, 1687 – 1694