

UTJECAJ ALTERNATIVNIH OTAPALA NA KOROZIJU ALUMINIJEVIH LEGURA U MORSKOJ VODI

Pavić, Kristian

Master's thesis / Specijalistički diplomski stručni

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:750658>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-16**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

Specijalistički diplomski studij strojarstva

Proizvodno strojarstvo



KRISTIAN PAVIĆ

**UTJECAJ ALTERNATIVNIH OTAPALA NA KOROZIJU
ALUMINIJEVE LEGURE U MORSKOJ VODI**

DIPLOMSKI RAD

Karlovac, 2020.

Veleučilište u Karlovcu
Specijalistički diplomski studij strojarstva
Proizvodno strojarstvo

Kristian Pavić

**Utjecaj alternativnih otapala na koroziju aluminijske legure u
morskoj vodi**

Diplomski rad

Mentor: Dr.sc. Jasna Halambek, v. pred.

Broj indeksa studenta: 0248049593

Karlovac, rujan 2020.

IZJAVA

Ja, **Kristian Pavić** ovime izjavljujem da je moj diplomski rad pod naslovom **Utjecaj alternativnih otapala na koroziju aluminijske legure u morskoj vodi** rezultat vlastitog rada i istraživanja te se oslanja se na izvore i radove navedene u popisu literature. Nijedan dio ovoga rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši autorska prava.

Sadržaj ovoga rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Karlovac, rujan 2020.

Kristian Pavić

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici dr.sc. Jasni Halambek na pomoći i savjetima tijekom izrade rada.

Od srca zahvaljujem svojoj obitelji na razumijevanju i pruženoj potpori tijekom studiranja.

Sažetak

Korozija je u današnje vrijeme prisutna na gotovo svim metalnim površinama, a velik problem predstavlja u brodogradnji, zrakoplovstvu i drugim granama industrije. Iako aluminij i njegove legure ne podliježu izrazitoj koroziji u pH području od 4 do 8, morska voda u kojoj je prisutan veći sadržaj kloridnih iona dovodi do pojave rupičaste (pitting) korozije, stoga je zaštita ovih materijala od velike važnosti. Alternativna otapala u koja ubrajamo i prirodna eutektička otapala, pokazala su se kao obećavajuća zamjena za štetna, konvencionalna organska otapala jer su jeftinija, netoksična i biorazgradiva. Iz tog razloga u ovom radu dan je pregled najčešćih aluminijskih legura, oblici korozije te metode zaštite ovih metala od korozije. Cilj rada bio je ispitati utjecaj prirodnih eutektičkih otapala na koroziju EN-AW 6060 legure u 3% otopini NaCl, a koristile su se gravimetrijska metoda određivanja brzine korozije, elektrokemijska mjerenja gustoće struje korozije, dok su površine uzoraka legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom.

Ključne riječi: *aluminijeva legura, korozija, prirodna eutektička otapala.*

Abstract

Today, corrosion is present on almost all metal surfaces and it is a major problem in shipbuilding, aviation and other industries. Although, aluminium and its alloys are not subject to severe corrosion in the pH range of 4 to 8, sea water with a higher chloride ion content leads to pitting corrosion, so the protection of these materials is very important. Alternative solvents, including natural eutectic solvents, are promising replacement for harmful, conventional organic solvents because they are cheaper, non-toxic and biodegradable. Because of this reason, this paper provides an overview of the most common aluminium alloys, forms of corrosion and methods of protecting these metals from corrosion. The aim of this study was to examine the influence of natural deep eutectic solvents on the corrosion of EN-AW 6060 alloy in 3% NaCl solution, using gravimetric corrosion rate determination method, electrochemical measurements of corrosion current density, while alloy sample surfaces were scanned with optical metallographic microscope.

Key words: *aluminum alloy, corrosion, natural eutectic solvents.*

Popis slika

Slika 1. Potrošnja aluminija po sektorima u 2011. godini (%) (Dolić, 2015.).....	3
Slika 2. Precipitacijsko očvrnuće (Stupnišek, Cajner, 2001.).....	5
Slika 3. Korozija aluminija (Bizgajmer, 2018.).....	9
Slika 4. Korozija čelika (Anonymus, 2017.).....	10
Slika 5. Korozija na betonu (De Carufel, 2018.).....	11
Slika 6. Ravnomjerna korozija na čeliku (Anonymus, 2017.).....	12
Slika 7. Korozija cjevovoda u vodenom okolišu (Alhaboubi, 2014.).....	13
Slika 8. Stezni zatvarač (Alar, 2015.).....	14
Slika 9. Lom steznog zatvarača (Alar, 2015.).....	14
Slika 10. Korozija na trupu broda (Alar, 2015.).....	15
Slika 11. Jamičasta korozija (FeO, 2019.).....	17
Slika 12. Korozija uzrokovana staništem mikroorganizama (Alar, 2015.).....	17
Slika 13. Korozija u procijepu uzrokovana morskom vodom (Alar, 2015.).....	18
Slika 14. Oštećenje na cjevovodu uzrokovano erozijskom korozijom (Alar, 2015.).....	19
Slika 15. Selektivna korozija (INSA, 2017.).....	20
Slika 16. Primjena inhibitora za zaštitu elektronske komponente (Juraga, 2006.).....	23
Slika 17. Primjena inhibitora u građevini (Juraga, 2006.).....	24
Slika 18. Primjena inhibitora za zaštitu oružja (Juraga, 2006.).....	25
Slika 19. Zaštita lista kormila (Juraga, 2006.).....	26
Slika 20. Tafelova ekstrapolacija – princip određivanja gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala.....	33
Slika 21. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje aluminijeve legure u 3% otopini NaCl bez (a) i sa dodatkom različitih koncentracija ChMa (b,c,d i e), pri 25°C.	37
Slika 22. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje aluminijeve legure u 3% otopini NaCl bez (a) i sa dodatkom različitih koncentracija BMa (b,c,d i e), pri 25°C.	38
Slika 23. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje aluminijeve legure u 3% otopini NaCl bez (a) i sa dodatkom različitih koncentracija GMa (b,c,d i e), pri 25°C.	39

Slika 24. Površine aluminijeve legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) prije izlaganja (a) i nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini NaCl pri 25°C. 40

Slika 25. Površine aluminijeve legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u otopini 3% NaCl s dodatkom 1 g/L ChMa (a) i 10 g/L ChMa pri 25°C..... 40

Slika 26. Površine aluminijeve legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u otopini 3% NaCl s dodatkom 1 g/L BMa (a) i 10 g/L BMa pri 25°C..... 41

Slika 27. Površine aluminijeve legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u otopini 3% NaCl s dodatkom 1 g/L GMa (a) i 10 g/L GMa pri 25°C..... 41

Popis tablica

Tablica 1. Osnovna svojstva aluminijske legure	2
Tablica 2. Galvanski niz nekih materijala u morskoj vodi	15
Tablica 3. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka aluminijske legure	29
Tablica 4. Popis prirodnih eutektičkih otapala korištenih u eksperimentalnom dijelu rada.....	29
Tablica 5. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva zaštite aluminijske legure (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija kolin-klorid: jabučna kiselina (ChMA) pri 25 °C	35
Tablica 6. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva zaštite aluminijske legure (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija betain: jabučna kiselina (BMA) pri 25 °C	35
Tablica 7. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva zaštite aluminijske legure (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija glukoza: jabučna kiselina (GMA) pri 25 °C.....	36
Tablica 8. Vrijednosti korozivnih parametara aluminijske legure u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija ChMa, pri 25°C.....	37
Tablica 9. Vrijednosti korozivnih parametara aluminijske legure u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija BMA, pri 25°C.	38
Tablica 10. Vrijednosti korozivnih parametara aluminijske legure u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija GMA, pri 25°C.	39

Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Opis
ρ	g/cm^3	gustoća
v	m/min	brzina rezanja
R_m	N/mm^2	vlačna čvrstoća
T	$^{\circ}\text{C}$	temperatura
v_p	mm/god	brzina prodiranja korozije
S	mm^2	površina materijala
d	μm	debljina prevlake
η	%	iskorištenje struje
I	A	jakost struje
t	s	vrijeme obrade
A	kg	atomska težina metala prevlake
n	-	valencija metala u elektrolitu

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	2
2.1. Aluminij.....	2
2.2. Aluminijeve legure	3
2.2.1. <i>Aluminij-silicij legure</i>	5
2.2.2. <i>Aluminij-bakar legure</i>	5
2.2.3. <i>Aluminij-magnezij legure</i>	6
2.2.4. <i>Aluminij-magnezij-silicij legure</i>	7
2.2.5. <i>Aluminij-silicij-magnezij legure</i>	7
2.2.6. <i>Aluminij-bakar-magnezij legure</i>	8
2.2.7. <i>Aluminij-cink-magnezij legure</i>	8
2.3. Korozija	9
2.3.1. <i>Općenito o koroziji</i>	9
2.3.2. <i>Vrste korozije uzrokovane morskom vodom</i>	11
2.4. Metode zaštite materijala od korozije	21
2.5. Inhibitori korozije.....	21
2.5.1. <i>Podjela inhibitora</i>	22
2.5.2. <i>Primjena inhibitora korozije</i>	23
2.6. Alternativna otapala.....	27
3. Eksperimentalni dio	29
3.1. Materijali.....	29
3.1.1. <i>Uzorci aluminijeve legure</i>	29
3.1.3. <i>Kemikalije</i>	29
3.2. Metode rada	30
3.2.1. <i>Gravimetrijsko određivanje brzine korozije</i>	30
3.2.2. <i>Elektrokemijske metode</i>	32
3.2.3. <i>Snimanje površine uzoraka aluminijeve legure metalografskim mikroskopom</i> ..	34
4. Rezultati	35
5. Rasprava	42

5.1. Određivanje brzine korozije gravimetrijskom metodom.....	43
5.2. Određivanje brzine korozije DC-tehnikama – Tafelova ekstrapolacija	44
5.3. Snimanje površina uzoraka metalografskim mikroskopom	46
6. Zaključci.....	48
7. Literatura	49

1. Uvod

U današnje vrijeme svaka industrija teži ekonomičnosti i ispunjavanju uvjeta kvalitete proizvoda, stoga je potražnja za lakim metalima, posebno za aluminijem i aluminijskim legurama uvelike porasla. Aluminij odlikuje iznimno mala gustoća, svega $2,7 \text{ g/cm}^3$ koja u omjeru sa čvrstoćom doprinosi razvoju aluminijevih legura. Aluminijske legure, tj. slitine nastaju legiranjem, odnosno dodavanjem određenih elemenata koji poboljšavaju svojstva osnovnog elementa, u ovom slučaju aluminija, na način da modificiraju mehanička svojstva, zavarljivost i deformabilnost. Jedna od bitnih karakteristika aluminija je otpornost prema atmosferskoj koroziji koja ovisi o zaštitnom oksidnom filmu koji najčešće nastaje u vlažnim atmosferama te u slatkoj vodi. Usprkos tome, aluminij i njegove legure podložni su procesu korozije posebice ako se nalaze u otopinama koje imaju veći sadržaj klorida, stoga je vrlo bitna zaštita od korozije u morskom okolišu.

Alternativna odnosno zelena otapala dijele se na dvije skupine - ionske tekućine i eutektička otapala. Velika razlika između te dvije skupine leži u tome što su ionske tekućine građene od iona, dok su eutektička otapala građena od molekula. Najvažnija karakteristika ionskih tekućina je nisko talište te iz toga razloga najveću primjenu nalaze u proizvodnji automobilskih guma i plastike. S druge strane, eutektička otapala imaju manju toksičnost te automatski i manje zagađuju okoliš. Osim toga, odlikuje ih i svojstvo ekonomičnosti pa su iz tog razloga lako dostupna. Primjenjuju se u području kemije, inženjerstva, fizike, itd.

U ovom radu ispitan je utjecaj alternativnih otapala na koroziju aluminijske legure EN-AW 6060 u morskoj vodi odnosno u 3% otopini natrijevog klorida.

U tu svrhu ispitana su tri prirodna eutektička otapala (NADES) koja su se sastojala od dvije komponente i to kolin-klorid:jabučna kiselina (ChMa), betain:jabučna kiselina (BMa) i glukoza:jabučna kiselina (GMa). Utjecaj navedenih NADESa na korozijsko ponašanje legure ispitano je određivanjem brzine korozije gravimetrijskom metodom, dok su gustoće struje korozije i ostali elektrokemijski parametri određeni potenciodinamičkom polarizacijom (Tafelova metoda). Da bi se dokazalo djelovanje ovih NADESa na korozijsko ponašanje aluminijske legure, površine legure snimljene su optičkim metalografskim mikroskopom.

2. Teorijski dio

2.1. Aluminij

Aluminij kakvog danas poznajemo se prvi put pojavio na izložbi u Parizu 1855.godine. Ovaj laki metal je bio toliko rijedak u to vrijeme da je čak bio skuplji od zlata zbog njegove rijetkosti.

Aluminij je izuzetno mekan i lagan metal, čak 2,9 puta lakši od čelika. Zbog tog njegovog izuzetno povoljnog svojstva, puno se više aluminija može transportirati u odnosu na ostale vrste metala i iz tog je razloga najrasprostranjeniji metal na svijetu. Uz dobra mehanička svojstva na niskim temperaturama, odlikuje ga i velika toplinska vodljivost za razliku od nehrđajućeg čelika od kojeg je čak 13 puta veća, a od običnog čelika veća je za 4 puta. Aluminij ima sličnu elektrovodljivost kao bakar, a posjeduje i dobru kvalitetu za obrađivanje raznim postupcima, a neki od najznačajnijih su duboko vučenje, prešanje složenijih presjeka i zavarivanje.

Tablica 1. Osnovna svojstva aluminija (Juraga i sur., 2012.)

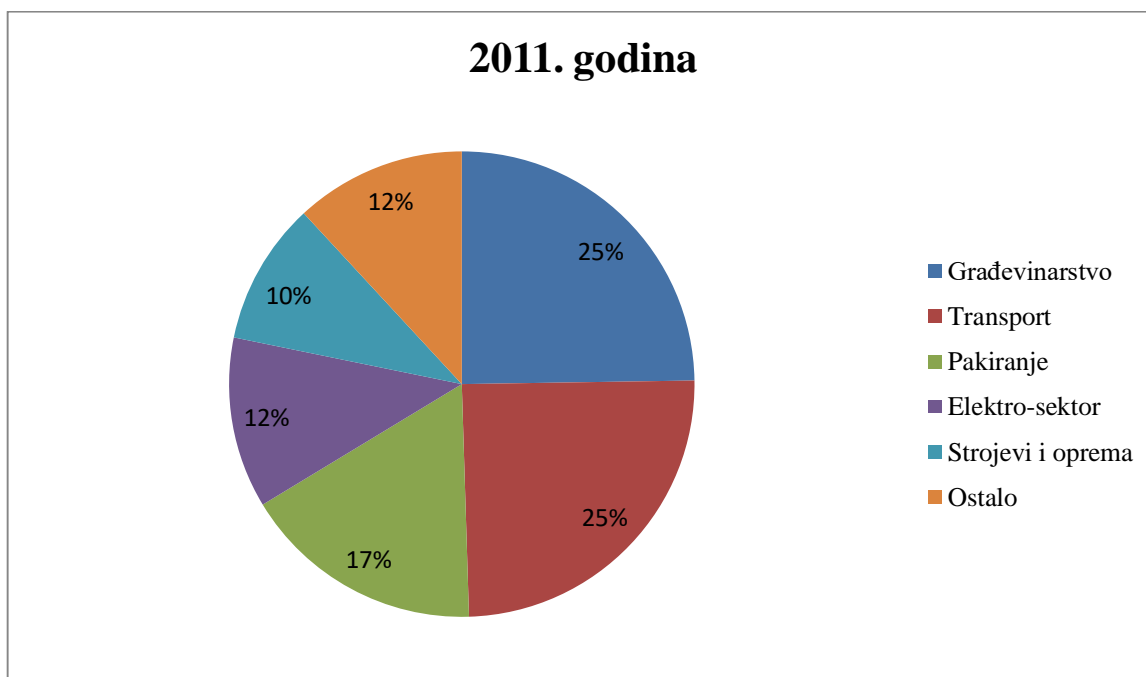
Svojstva	
specifična masa	2,7 kg/dm ³
atomska težina	26,98
redni broj	13
električna provodnost	34,8 – 38 Sm/mm ²
temperaturni koeficijent istezanja	24·10 ⁻⁶ /K
talište	657 °C
vrelište	2270 °C
toplinska vodljivost	209,3 W/Km
toplina taljenja	396 kWs/kg
temperaturni koeficijent otpora	4,2·10 ⁻³ /K

Nedostatak aluminija je što kod zagrijavanja ne mijenja boju pa stvara poteškoće kod, npr. zavarivanja jer se ne može odrediti temperatura tališta pri zagrijavanju. Čvrstoća čistog aluminija varira između 90-190 Mpa, a može se povećati na razne načine, poput hladne deformacije, legiranja i toplinske obrade. Slaba mehanička svojstva aluminij nadoknađuje legiranjem s drugim elementima te tako tvori legure aluminija.

Postoje dvije skupine aluminijskih legura koje ovise o strukturnom očvršćivanju. Ukoliko nije potrebno strukturno očvršćivanje, aluminij se legira s elementima poput magnezija (Mg), silicija (Si), mangana (Mn), željeza (Fe) i drugih, a ako se želi postići strukturno očvršćivanje, onda se aluminij legira sa bakrom (Cu), litijem (Li), cinkom (Zn) i drugim elementima (Dolić, 2015.)

2.2. Aluminijske legure

Aluminijske legure karakterizirane su odličnim mehaničkim svojstvima poput visoke čvrstoće i male mase. Osim toga, odlikuje ih i dobra zavarljivost, strojna obradivost, otpornost prema trošenju i otpornost na koroziju. Nove tehnologije koje su se razvijale iz drugih grana industrije omogućile su raznovrsniju proizvodnju aluminija i njegovih legura. Na taj su način predmeti od aluminija, putem komercijalizacije, u većem broju postali prisutni u čovjekovom svakodnevnom životu. Aluminijske legure su tako najzastupljenije u građevinarstvu, transportu, pakiranju (ambalaži), elektro-sektoru te među strojevima i njihovom opremom.



Slika 1. Potrošnja aluminija po sektorima u 2011. godini (%) (Dolić, 2015.).

Velika većina aluminijskih legura pored osnovnog legirajućeg elementa sadrži i neki sekundarni legirajući element u cilju dodatnog poboljšavanja nekih svojstava koja prvotna legura na bazi aluminija ne sadrži. Kao što se možemo uočiti u praksi, aluminij se najčešće legira sa bakrom, cinkom, magnezijem, manganom i silicijem. Isto tako se, pored osnovnih legirajućih elemenata, dodaje i sekundarni element sukladno zahtjevima tržišta.

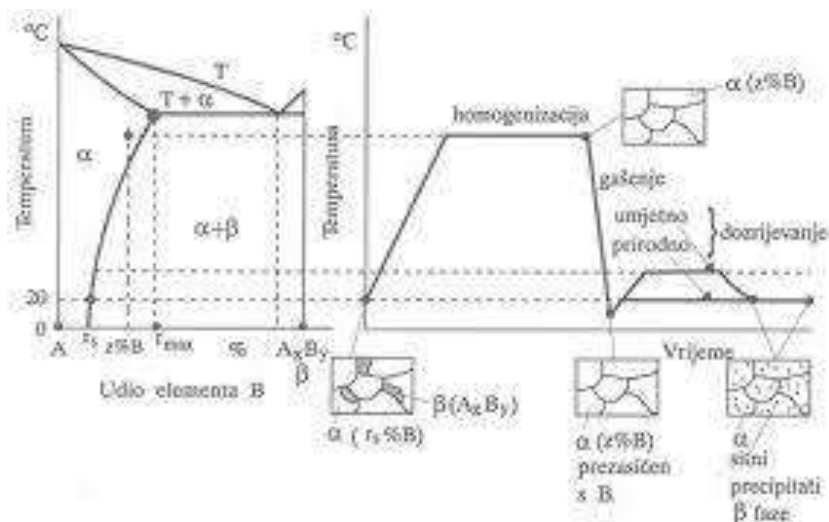
Prema kemijskom sastavu legura postoje dvije osnovne skupine legura aluminija, a to su:

- nekaljive legure
- kaljive legure.

U nekaljive legure se ubrajaju Al-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mn, Al-Si i čisti aluminij. Očvršćivanje ovih nekaljivih legura moguće je postići kombinacijom hladne plastične deformacije i dodavanjem legirajućih elemenata. S druge strane, ako se ove legure podlegnu procesu žarenja, dobiva se kontraefekt.

Pod kaljive skupine spadaju Al-Zn-Mg, Al-Li-Cu-Zr, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg i Al-Li-Cu-Mg-Zr. Očvršćivanje se postiže odgovarajućim postupkom toplinske obrade i dodavanjem legirajućih elemenata poput bakra, magnezija, silicija, cinka i drugih. Početak toplinske obrade započinje se žarenjem koje za cilj ima da pri visokim temperaturama (450-550°C) otopi legirajući element u čvrstoj otopini aluminija. Nakon toga slijedi gašenje koje se najčešće provodi u hladnoj vodi te se na taj način zadržava struktura metala u stanju zagrijanosti te tako legirni elementi ostaju zarobljeni ispod čvrste aluminijske otopine. Zatim metal teži stabilnijem stanju pri sobnoj temperaturi i na snagu stupa povećanje čvrstoće nazvano strukturno očvršćivanje. Završna, odnosno treća faza toplinskog procesa predstavlja prirodno starenje koje se odvija pri sobnim temperaturama ili umjetno starenje koje se odvija pri povišenim temperaturama.

Vrlo je bitno spomenuti i termin prirodnog dozrijevanja. Prirodno dozrijevanje je proces očvršćuća legure do kojeg dolazi nakon provedenih postupaka žarenja i gašenja, držanjem na temperaturi okoline najviše tjedan dana, kada postiže svoj maksimum. Također, ovaj se proces može i ubrzati ako se poslije gašenja legura zagrije na 180 °C. Na taj način moguće je povećati i čvrstoću legure. Precipitacijsko očvršćuje može se koristiti i na drugim legurama, ali jedino pod uvjetom da se topivost legirnih elemenata mijenja promjenom temperature.



Slika 2. Precipitacijsko očvršnuće (Stupnišek, Cajner, 2001.).

2.2.1. Aluminij-silicij legure

Aluminij – silicij legure se najčešće koriste kod postupaka lijevanja upravo zbog toga što imaju izvrsnu livljivost i fluidnost. Postoje 3 podjele s obzirom na količinu silicija u ovim legurama, a to su podeutektičke koje sadrže između 4 - 7 mas. % silicija, zatim eutektičke sa 10 - 13 mas. % silicija i naposljetku nadeutektičke koje imaju 18 - 24 mas. % silicija. Koncentracija silicija ovisi o postupku lijevanja koje će se koristiti, tj. postoji li zahtjev za trajnim kalupima, jednokratnim kalupima ili je možda poželjna mala brzina hlađenja. Prednosti ove legure svakako leže u tome što imaju dobru sposobnost zavarivanja te što su otporne prema koroziji. Nadalje, izvrsna fluidnost omogućuje izradu odljevaka složenog geometrijskog oblika tankih presjeka koji su otporni prema udarnim opterećenjima. Osim ovih već navedenih karakteristika, jedan od bitnih faktora je i ekonomski čimbenik zbog kratkog ciklusa lijevanja.

2.2.2. Aluminij-bakar legure

Prve legure aluminija s bakrom kao glavnim legirajućim elementom sadržavale su između 4-10 mas. % bakra. U odnosu na leguru sa silicijem, ove legure očvršćavaju starenjem i nose titulu najčvršćih aluminijskih legura koje postoje. Aluminij - bakar legure s dodatkom magnezija od oko 1,5 % nazivaju se još durali. Sa dodanim magnezijem očvršnutim u grafitnim kalupima pospješuju se mehanička svojstva.

Legure sustava Al-Cu mogu očvrtnuti putem toplinske obrade zbog smanjenja rastvorivosti bakra u aluminiju u fazi hlađenja, od približno 6% na eutektičkoj temperaturi na gotovo potpunu nerastvorivost pri sobnoj temperaturi. Kada se legura sa homogenom fazom naglo ohladi do sobne temperature, tada bakar ostaje rastvoren u aluminijskoj rešetki, što zapravo predstavlja nestabilnu strukturu (Gabrić i Šitić, 2012.).

U ovim legurama bakar donosi veliko povećanje čvrstoće i tvrdoće, kako u lijevanom stanju, tako i u toplinski obrađenom stanju. Isto tako, budući da bakar povećava tvrdoću, automatski se povećava strojna obradivost legure. Međutim, pored ovih prednosti koje bakar nosi, prisutni su i neki nedostaci.

Naime, bakar je sam po sebi poznat kao metal koji nema dobru korozivnu postojanost, pa tako i u ovim legurama smanjuje otpornost na koroziju. Od svih aluminijskih legura koje će biti navedene u ovom radu, upravo će ovaj tip legura imati najmanju korozivnu otpornost. Kako bi se pokušao prikriti nedostatak otpornosti na koroziju, ova legura se nerijetko oblaže sa čistim aluminijem koji donekle uspješno rješava taj problem. Aluminij-bakar legure imaju lošu zavarljivost, pa se taj postupak provodi jedino u posebnim uvjetima. Zbog njihove iznimne čvrstoće najčešće se koriste u avionskoj i svemirskoj industriji te u naoružanju.

2.2.3. Aluminij-magnezij legure

Legure ovog tipa spadaju u skupinu legura za gnječenje. Postupkom deformiranja u hladnom stanju dolazi do otvrdnuća sa iznosom vlačne čvrstoće od 200-350 N/mm² (R_m=200-350 N/mm²). Velika prednost koju magnezij donosi ovoj leguri je odlična postojanost u morskoj vodi, zato što se legiranjem s magnezijem dobivaju jednofazne legure te znatno poboljšana mehanička svojstva pri niskim temperaturama. Zavarljivost i mogućnost oblikovanja im je dobra, ali se mogućnost oblikovanja gubi ukoliko se povećava sadržaj magnezija u leguri. Ovakve legure posjeduju visok stupanj otpornosti prema djelovanju korozije i vrlo se dobro poliraju što pospješuje njihov dekorativan izgled.

Najvažnija legura ovog tipa je AlMg3 koja se u obliku limova, cijevi i profila koristi u brodogradnji, građevinarstvu i automobilske industriji. Obrada se najčešće obavlja hladnom deformacijom. Za razliku od navedene legure, legura AlMg7 pogodna je za obradu rezanjem i za

izradu dijelova za optičku industriju. Također, može se koristiti i kao legura za lijevanje sa sličnim karakteristikama.

S obzirom na odličnu postojanost u vodi, ove legure nailaze na veliku primjenu u brodogradnji i među uređajima za desalinizaciju morske vode. Još jedna primjena Al-Mg legura jest proizvodnja različitih cisterni za transport.

2.2.4. Aluminij-magnezij-silicij legure

Legure ovog tipa, poznate i pod nazivom "antikorodali", mogu se termički otvrdnuti do neke izvjesne vrijednosti čvrstoće, kao i Al-Mg legure, spadaju u skupinu legura za gnječenje. Odlikuje ih dobra otpornost prema koroziji, a vlačna im je čvrstoća manja od 330 N/mm².

Primjer takve legure je AlMgSi. Sastav ovih legura sadrži od 0,6 – 1,6% magnezija i isto toliko silicija, a u malim se količinama dodaju mangan (0,2 – 1,0%) i krom (0 - 0,3%).

Takve se legure mogu dobro polirati i upotrebljavati za konstrukcijske dijelove koji moraju biti kemijski postojani. Ako se ovom tipu legura u malim količinama (od 0,5 do 2,5%) doda olovo (Pb), cink (Zn), bizmut (Bi) i kadmij (Cd), tada će ta legura biti vrlo pogodna za obradu rezanjem. Al-Mg-Si legure primjenjuju se i u prijenosu električne energije jer u precipitacijski očvrstnutom stanju sadrže vrlo visok omjer električne vodljivosti i čvrstoće (Anonymus, 2020).

2.2.5. Aluminij-silicij-magnezij legure

Za razliku od Al-Mg-Si legure, postoji i aluminij-silicij-magnezij (Al-Si-Mg) legura koja pripada skupini legura za lijevanje. Ovaj tip legura sadrži silicij u većim količinama nego prethodni oblik legura. Al-Si-Mg legura sadrži između 9 i 11% osnovnog legirajućeg elementa silicija, zatim od 0,2 – 0,4% magnezija i u nekim slučajevima zna biti oko 0,5% mangana. Iako ne pokazuju stupanj čvrstoće kao u aluminijским legurama kojima je bakar glavni legirni element, pokazuju dosta veliku čvrstoću u odnosu na legure koje ne sadrže bakar kao legirni element. Prednosti ovih legura su jako dobra zavarljivost i kemijski su postojane. Također su pogodne za jako opterećene odljevke složenog oblika.

2.2.6. Aluminij-bakar-magnezij legure

Legure tipa Al-Cu-Mg (durali) spadaju u skupinu legura za gnječenje, a uglavnom se sastoje od 3,5 – 4,9% bakra, 0,2 – 1,8% magnezija i vrlo malo mangana koji dodatno povećava čvrstoću. Primjer ovakvog tipa legure je $AlCu_5Mg_2$ koja se može termički otvrdnuti i najčešće se koristi za izradu dijelova koji su izloženi velikim mehaničkim opterećenjima. U odnosu na ostale legure, može postići vrlo velike vrijednosti granice razvlačenja i vlačne čvrstoće koje ovise o načinu dozrijevanja poslije, najprije žarenja, a zatim i gašenja.

Sustav aluminij-bakar-magnezij ima jako slične mogućnosti precipitacijskog očvršnuća pa se iz tog razloga postiže velika čvrstoća. Isto pravilo vrijedi i za legure drugačijih elemenata - što su mogućnosti precipitacijskog očvršnuća veće, to je veća i čvrstoća.

Jedan od nedostataka ovih legura leži u vrlo niskoj postojanosti prema koroziji. Iz tog se razloga platiraju legurama koje ne sadrže bakar ili jednostavno sa čistim aluminijem, čime dobivaju vrlo dobru površinsku zaštitu. Ovim legurama se u nekim slučajevima može dodati i olovo od 2 – 5%. Takve legure s dodatkom olova vrlo su pogodne za obradu na automatima jer imaju kratku kidanu strugotinu (Šakan, 2018).

2.2.7. Aluminij-cink-magnezij legure

Aluminij-cink-magnezij legure su legure koje su pogodne za gnječenje i za lijevanje. Najčešće sadrže do 8% cinka i 4% magnezija. Cink sam po sebi ima visoku otpornost prema djelovanju korozije na zraku te stoga to svojstvo donosi i raznim legurama u kojima se koristi kao legirajući element. Također, legure ovakvog tipa imaju najveći koeficijent toplinskog širenja. Dodatkom bakra, ovaj tip legura posjeduje najveću čvrstoću od svih aluminijevih legura. Ovaj tip legura poznat je i pod nazivom "konstruktali". Toplinske obrade se u većini slučajeva ne koriste u ovom tipu legura, ali u iznimnim slučajevima, kada se željena svojstva ne događaju prirodnim putem, koriste se određene toplinske obrade kako bi se pospješilo dobivanje željenih svojstava.

Aluminij-cink-magnezij legure se dijele se dvije skupine s obzirom na dodatak bakra. Prva skupina legura, koja sadrži bakar kao legirajući element, posjeduje, uz spomenutu najveću čvrstoću, dobra mehanička svojstva. S druge strane, imaju dosta lošu korozijsku postojanost. Primjenjuju se najčešće u zrakoplovnoj industriji te u naoružanju. Druga skupina legura, koja ne

sadrži bakar, ima nešto lošija mehanička svojstva, za razliku od legura koje sadrže bakar, ali su upravo zbog toga dosta otporniji na koroziju.

Za razliku od Al-Cu-Mg legura, Al-Zn-Mg legure posjeduju povoljan balans između otpornosti na koroziju i čvrstoće te solidnu zavarljivost. Jedan od nedostataka je taj što imaju loše svojstvo lijevanja te su zbog toga potrebne jako dobre ljevaonice kako ne bi došlo do nekih nepravilnosti (Šakan, 2018).

2.3. Korozija

2.3.1. Općenito o koroziji

Korozija (lat. *corrodere*) je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala do kojeg dolazi zbog fizikalnih, fizikalno-kemijskih i bioloških agenasa. Ova nepoželjna reakcija uzrokuje promjenu svojstava metala koja su bitna za njegovu funkciju te tako najčešće dolazi do oštećenja metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine. Do korozije dolazi kada je metal u nekom određenom vremenu izložen djelovanju vanjskih čimbenika, a kao takva može nanijeti velike materijalne štete. Vremenom se, na površinama gotovo svih metala, može uočiti barem jedan sloj korozije. Međutim, djelovanje korozije nije uvijek štetno. Tako je, primjerice, kod aluminijskog i bakra korozivni sloj gust i čvrst čime je omogućeno sprječavanje daljnjeg razlaganja metala te na taj način djeluje kao zaštita od daljnje korozije. Za razliku od aluminijskog i bakra, kod čelika i željeza je drugačije jer je taj korozivni sloj porozan i tako omogućuje koroziji njeno daljnje nesmetano prodiranje (Esih i Dugi, 1990.).



Slika 3. Korozija aluminijskog (Bizgajmer, 2018.)



Slika 4. Korozija čelika (Anonymus, 2017.)

Kada govorimo o podrijetlu korozije, ona može biti:

- a) kemijskog podrijetla
- b) elektrokemijskog podrijetla.

Pod kemijskim podrijetlom korozije misli se na činjenicu da se mnogi metali vežu s kisikom iz okoline pri čemu nastaju razni spojevi, najčešće oksidi ili sulfidi. Uzrok tog međudjelovanja je postojanje afiniteta između materijala i okoline što je kvantitativno izražena težnja nekih tvari da spontano reagiraju. U pravilu, kemijski mogu korodirati i metali i nemetalni materijali. Također, metali mogu korodirati sa suhim plinovima, a to se obično događa pri obradi metala na visokim temperaturama, kao npr. za vrijeme kovanja, valjanja, kaljenja, zavarivanja, kao i u industrijskim pećima i eksplozivnim motorima. Pored suhih plinova, metali mogu korodirati i u tekućinama koje ne provode električnu struju, tj. u neelektrolitima (npr. tekuće gorivo i mazivo ulje).

Za razliku od metala, nemetalni materijali kemijski korodiraju samo u specifičnim slučajevima. Tako na primjer beton korodira u morskoj vodi, drvo u lužini, itd.. Neke nemetalne materijale (drvo, koža, tekstil) razaraju i biokemijski procesi poput truljenja. Isto tako, bitno je spomenuti da povećanje temperature naglo ubrzava kemijsku koroziju.



Slika 5. Korozija armature u betonu (De Carufel, 2018.)

Elektrokemijska ili elektrolitička korozija nastaje samo kod onih metala u tekućinama koje provode električnu struju. Razlog zbog kojeg se zbiva ovaj tip korozije je njen afinitet, ali za razliku od kemijske korozije, on se očituje kao električni napon, tj. kao razlika potencijala između dva metala, između dva mjesta na površini metala ili između metala i elektrolita. Ovaj se tip korozije događa u slatkoj i otpadnoj vodi, morskoj vodi, kiselinama, lužinama, u tlu te u vlažnim atmosferama. Elektrolitička korozija je iznimno raširena jer se ovi navedeni mediji, uz metal, nalaze u skoro svim granama industrije, u gospodarstvu te kućanstvu.

2.3.2. Vrste korozije uzrokovane morskom vodom

Morske vode ima oko 97% od ukupne vode koja postoji na planetu Zemlja, dok su ostatak led i kopnena voda koji zajedno dijele preostalih 3%. U prosjeku, morska voda u svim morima i svjetskim oceanima ima salinitet oko 35‰ (promila). To nam govori da je otprilike 35 grama različitih soli sadržano u jednoj litri morske vode.

Kod mnogih metalnih materijala koji se upotrebljavaju u blizini morske vode javlja se problem djelovanja korozije. Najčešće se javljaju pukotinska i galvanska korozija te korozija koja svojim djelovanjem skida materijal sa površine. Također, do oštećenja materijala može doći i djelovanjem erozije, kavitacije, loma te cikličkog zamora. Ipak, unatoč brojnim problemima koje korozija stvara svojim djelovanjem, razvile su se neke nove tehnologije koje su pomogle u

poboljšavanju svojstava metalnih materijala te se i iz toga razloga produžio vijek radnih strojeva koji djeluju u blizini mora. Zato je važno pri odabiru materijala pogodnog za konstruiranje strojeva obratiti pozornost na njegovu težinu, produktivnost, životni vijek, ali i na moguće kvarove.

Morska voda je elektrolit i vrlo jak agresivni medij koji napada metalni materijal te na taj način uzrokuje koroziju. Upravo zbog njene velike kemijske aktivnosti i vodljivosti, u usporedbi sa slatkom vodom, predstavlja veliki problem. Naime, kod pojave elektrolita pojavljuju se i još neki uzroci koji dovode do elektrokemijske korozije, kao što su različiti uvjeti okoline te unutarjna struktura kristalne rešetke. Kada se metal izlaže agresivnom mediju, poput morske vode tada će doseg djelovanja korozije ovisiti o leguri i kemijskom sastavu i o načinu toplinske obrade. Također, jako je važan i utjecaj okoliša, poput količine zraka, vremenskom razdoblju izloženosti morskoj vodi, naslagama nečistoće, kombinacije različitih metala, kavitacije, temperature i nastanka pukotina (Knafelj, 2018.).

2.3.2.1. Opća korozija

Opća korozija može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Kada je opća korozija ravnomjerna, može se lako pratiti njen tijek i na vrijeme reagirati sa novim zamjenskim metalnim materijalom. Prilično je teže sa neravnomjernom općom korozijom jer se ne vidi do koje dubine korozija prodire pa je teže reagirati i sankcionirati ju na vrijeme.



Slika 6. Ravnomjerna korozija na čeliku (Anonymus, 2017.)



Slika 7. Korozija cjevovoda u vodenom okolišu (Alhaboubi, 2014.)

Do opće korozije obično dolazi kada su barem dva različita metalna materijala izložena nekom agresivnom mediju pod istim uvjetima. Ovaj tip korozije najčešći je na velikim ploham. Kao zaštita od opće korozije koriste se različite prevlake i dodatne zaštite, poput električne metode (katodna zaštita) te promjene okolnosti (inhibitori).

2.3.2.2. Galvanska korozija

Galvanska korozija, odnosno bimetalna korozija javlja se između 2 različita metala različitih elektrodnih potencijala, koji se nađu u prisutnosti elektrolita, poput morske vode. Kao što je općenito poznato, postoje manje i više plemeniti materijali te tako pri spajanju raznorodnih materijala, metal nižeg električnog potencijala postaje anoda. Koliko će brzo napredovati galvanska korozija ovisi o razlici između metala, okolini u kojoj se nalazi spoj te o polarizaciji metala. Zanimljivo je da neće doći do korozije ako se raznorodni materijali spoje nalazeći se u elektrolitu, a međusobno su dobro izolirani, bez obzira na činjenicu da sadrže različite električne potencijale. Za razliku od ostalih vrsta korozije, ovaj tip je malo složeniji, no može se pojednostavljeno objasniti – istodobno se događaju oksidacija i redukcija. Kada se metal uroni u otopinu, tada se intenzivnije odvija anodna reakcija, tj. oksidira manje plemeniti metal. Oksidacija i redukcija odvijaju se sve dok se ne izjednači brzina anodne i katodne reakcije, odnosno dok ne dođu u stanje dinamičke ravnoteže.

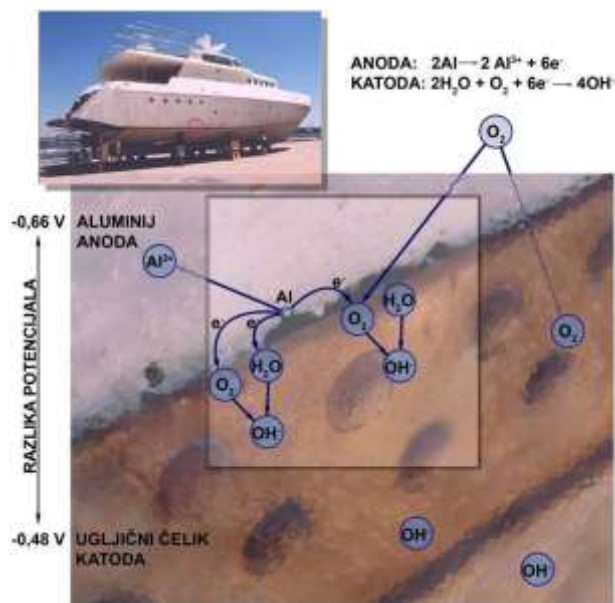


Slika 8. Stezni zatvarač (Alar, 2015.).



Slika 9. Lom steznog zatvarača (Alar, 2015.)

Primjer galvanske korozije se može vidjeti na Slici 8., gdje je od aluminijske legure napravljeno kućište steznog zatvarača i ona je u kontaktu sa ugljičnim čelikom od kojeg je napravljen stezni element na konstrukciji broda. Aluminijska legura je neplemenitiji metal u ovom slučaju što rezultira nastankom galvanskog članka i agresivnog prodiranja korozije a nastali korozijski produkti, koji su razlog nastajanja naprezanja što dovodi do loma, imaju značajno veći volumen negoli uništeni metal (Slika 9.).



Slika 10. Korozija na trupu broda (Alar, 2015.)

Na slici 10. može se vidjeti trup broda izrađen od aluminija i ojačan čelikom u podvodnom dijelu te spojen zakovicama. U ovom slučaju može doći do veoma opasne korozije aluminija jer je aluminij neplemenitiji od čelika i zato u tom galvanskom članku može doći do prave katastrofe. Da bi se izbjegle takve pojave mora se voditi briga o položaju svih konstrukcijskih elemenata u galvanskom nizu te birati bliske materijale. U Tablici 2. mogu se vidjeti metali koji su složeni prema svom korozijskom potencijalu u morskoj vodi. Na vrhu tablice prikazani su aktivni metali koji imaju visoki negativni potencijal (manje plemeniti, anode), a na dnu tablice nalaze se manje aktivni ili pasivni metali (plemenitiji, katode) (Alar, 2015.)

Tablica 2. Galvanski niz nekih materijala u morskoj vodi (Alar, 2015).

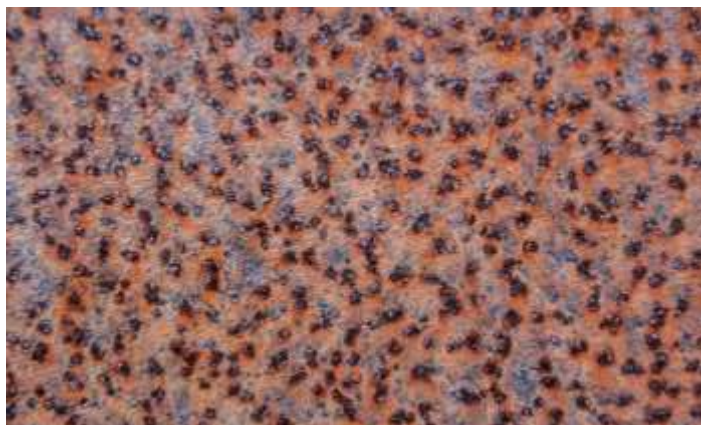
Materijal	Korozijski potencijal (E°/V)
Aluminij s 99% Al	-0,66 do -0,53
Duraluminij	~ -0,55
Kadmij	-0,53 do -0,51
Ugljični čelik	-0,48 do -0,21
Bakar	0,10 do 0,28
Magnezij	-1,45 do -1,36
Magnezijeve legure	~ -1,35

2.3.2.3. Jamičasta korozija

Jamičasta korozija, poznata i pod nazivima točkasta i rupičasta (eng. pitting), lokalizirani je oblik korozije koji najčešće nastaje zbog razlike između svojstava korozijskog okoliša ili samog materijala na mikroskopskoj razini, tj. zbog pucanja pasivnog filma, defekta u zaštitnim prevlakama te nehomogenosti metalne površine.

Poznata je još i kao korozija koje je nastala odnošenjem metala sa vanjske površine. Za takav tip korozije je karakteristično da dolazi na nepredvidivim mjestima, a prepoznaje se po malim jamicama koje s vremenom prerastu u rupice.

Jamičasta korozija je vrlo opasna upravo zato što je teško predvidjeti napredovanje korozije. U morskoj vodi nastaju lokalne ćelije elektrolita između matrice aluminija, odnosno anode, i legure od nekih drugih elemenata, primjerice željeza, nikla ili bakra, koja je u ovom slučaju katoda te tako dolazi do odnošenja metala s površine aluminijevih legura. Iz toga su razloga aluminijeve legure koje sadrže mali udio teških metala najotpornije na ovakvu vrstu korozije. Ako se u morskoj vodi nalaze neki otopljeni ioni teških metala, kao npr. otopljeni bakar koji se koristio kao zaštitna boja, tada i aluminijeve legure mogu brzo korodirati. Najčešći materijal koji je podložan ovom tipu korozije je nehrđajući čelik. Ugljični čelik je manje plemenit od nehrđajućeg čelika te zato nije toliko podložan jamičastoj koroziji. Otpornost nehrđajućeg čelika na koroziju povezana je sa rastvaranjem zaštitnog filma koje tako stvara anodno područje. Ako zaštitni film nije u mogućnosti da se obnovi, razlika između aktivnog i pasivnog područja će ubrzati djelovanje korozije na mjestu gdje je nastala pukotina. Morska voda sadrži ione klora koji posebno agresivno razaraju takve materijale.



Slika 11. Jamičasta (pitting) korozija (Harkin, 2018.)

2.3.2.4. Korozija u procijepu

Korozija u procijepu, poznata i pod nazivom "pukotinska korozija", je oblik korozije koji se javlja u pukotinama i procijepima ili u njihovoj neposrednoj blizini. Također, može se pojavljivati na nekim dijelovima metala koji se nalaze u ograničenom okolišu, za razliku od onih dijelova metala koji se ne nalaze u istom. Isto tako, u tim se procijepima mogu naći različiti mikroorganizmi kojima to mjesto predstavlja zaklon od nepovoljnih vanjskih uvjeta, poput kiše ili nekih drugih prirodnih pojava. To može dovesti do vrlo brze i razorne korozije koja će u vrlo kratkom periodu uništiti određeni materijal.



Slika 12. Korozija uzrokovana staništem mikroorganizama (Alar, 2015.)

Ovaj tip korozije pojavljuje se još i kod nekih konstrukcija koje su jako loše oblikovane i tehnološki loše izrađene. Na mjestima konstrukcije koja su loše konstruirana stvore se naslage i nečistoće jer se dugo na tim mjestima taloži agresivni medij. Iz tog je razloga, da bi se spriječio nastanak ovakvog tipa korozije, važno izbjegavati loše napravljene konstrukcije.

Kao i u prethodno spomenutim korozijama, i u ovom se tipu odvija klasičan katodno-anodni proces, što znači da je korozija prisutna na cijeloj površini, izvan i unutar procijepa. Budući da je kisik dostupan i izvan procijepa, tako se katodni proces na tom mjestu može odvijati bez poteškoća. U tom slučaju, anoda će biti smještena u procijepu, a katoda van procijepa, što će omogućiti nastavak korozivnog razaranja u procijepu. Uzrok tome je višak pozitivnih iona koji su nastali u procijepu, a koji šalju negativne ione iz elektrolita u procijep kako bi potencijalna energija ostala minimalna (Alar, 2015).



Slika 13. Korozija u procijepu uzrokovana morskom vodom (Alar, 2015.)

2.3.2.5. Erozijska korozija

Erozijska se korozija događa kao posljedica djelovanja erozije i korozije uzrokovane protokom fluida. Kako fluid teče niz određeni materijal, tako taj agresivni medij nagriza površinu materijala, a kao posljedica najčešće dolazi kavitacija i lom. Ako je lom već negdje nastao posljedicom gibanja fluida na površini nekog metala, tada dolazi do loma metala. Za razliku od loma, kavitacija nastaje u slučajevima kada se na površini metala stvaraju parni mjehurići. Ovakav tip korozije može se sresti u sustavima koji imaju zadaću prenositi tekućinu. U tom se

slučaju, čak i kada medij ima vrlo malu korozivnost, oštećenja mogu pojaviti u vrlo kratkom roku. Erozijska korozija je najopasnija kod cjevovoda u kojima se nalazi nafta jer ona vrlo brzo struji kroz cjevovod, a u kombinaciji sa korozijom može doći do katastrofe u svim razmjerima.



Slika 14. Oštećenje na cjevovodu uzrokovano erozijskom korozijom (Alar, 2015.)

Usljed djelovanja erozije na materijal dolazi do skidanja zaštitnog sloja sa površine materijala i time nanesena zaštita gubi svoju ulogu. Na taj se način omogućuje mediju da svojim korozivnim djelovanjem uništi materijal. Osim toga, korozija povećava hrapavost površine metala te se tvrdi kompaktni metal obično pretvori u mekši korozijski produkt, što dodatno ubrzava eroziju. Ovom tipu korozije su puno više podložniji metali koji imaju deblji zaštitni sloj zbog toga što taj sloj puno teže prianja na površinu. Također, kada su prisutne neke krute čestice, primjerice pijesak, tada je rizik od pojavljivanja ove korozije veći. Brzina prodiranja erozijske korozije ovisi o nekim faktorima poput vrste metala, agresivnog medija, brzine strujanja medija i svojstava prisutnih krutih čestica. U pravilu se erozijska korozija može na vrijeme spriječiti ukoliko se uoči da na površini metala ne postoje naslage. To pravilo ne vrijedi u svim slučajevima jer je u nekim situacijama teško procijeniti na temelju izgleda površine radi li se o koroziji ili zapravo o eroziji, što ovisi o sastavu medija.

2.3.2.6. Selektivna korozija

Selektivna korozija je poznata još i pod nazivom "međustrukturalna korozija", a označava proces koji uzrokuje otapanje ili razaranje jednog dijela neke legure. Postoji nekoliko vrsta ovog tipa korozije, ovisno o metalima i njihovim legurama. Jedan primjer je uklanjanje čestica metala koji je karakterističan za mjedene materijale u kojima ima više od 15% cinka. Kod ove se vrste bakar taloži za vrijeme otapanja čestica mjedi, a ioni cinka ostaju u otopini.

Kao produkt tog procesa dobije se metal koji sadrži porozne naslage bakra bez prisustva unutarnje čistoće, a koji zadržava svoj oblik. Aluminijske mjedi su podložnije uklanjanju čestica metala u morskoj vodi u slučaju da se ne definiraju skupine inhibicije, gdje se metal inhibitor dodaje mjedi.

Drugi oblik selektivne korozije je karakterističan za aluminijske bronce, posebno za one koje su lijevane i sadrže više od 8% aluminijske, a naziva se još i gubitkom čestica aluminijske.

Nadalje, postoji vrsta selektivne korozije koja se događa na granicama zrna, što ima za posljedicu da rezultati nastali korozijom odnose čestice dalje od površine i stvaraju izgled slojeva. U slučaju da su korozivni rezultati većeg obujma, unutarnji tlak će prouzročiti pojavu mjehurića koji pucaju na površini materijala.



Slika 15. Selektivna korozija (INSA, 2017.)

2.4. Metode zaštite materijala od korozije

Materijal se od korozije također može zaštititi smanjenjem agresivnosti medija. Tako se primjerice pri pakiranju ambalaža može smanjiti agresivnost zraka nepropusnim zaštitnim folijama jer agresivne tvari ne mogu prodrijeti kroz omot. Za ovakav tip zaštite najčešće se primjenjuju bitumenizirani papiri te folije od polietilena, polivinil-klorida ili aluminijske. Radi dodatne zaštite često se u omote stavlja parni inhibitor koji lako sublimira. Njegove pare apsorbira film vlage koji eventualno postoji na metalu te na taj način dolazi do inhibicije, tj. kočenja korozije.

Katodna zaštita je najefikasnija antikorozivna zaštita u pomorskoj primjeni, primjerice za brodove i podzemne konstrukcije. Pri ovom tipu zaštite predmet se učini katodom, koja ne korodira. Taj proces se odvija spajanjem sa neplemenitijim metalom te tako nastane galvanski članak. Kao anoda u ovom slučaju služi cink, magnezij ili aluminijske legure. Također još se mogu predmeti spojiti sa minus polom izvora struje, pa je tako u tom slučaju anoda staro željezo ili grafit. U oba slučaja anode se u sistemu s vanjskim izvorom struje troše pa ih treba mijenjati.

U praksi su jako važne razne konstruktivne i tehnološke mjere, primjerice čišćenje strojeva, preventivno održavanje, uklanjanje agresivnih para ventilacijom, itd. Iznimno je bitno da se remontni ciklus iskoristi za zaštitu opreme. Antikorozivne metode zaštite se često kombiniraju (podvodni dio broda se oboji i katodno zaštiti) te se prema tome može zaključiti kako ispravna zaštita materijala obuhvaća čitav sistem mjera koje se međusobno nadopunjavaju (Juraga i sur., 2006.).

2.5. Inhibitori korozije

Korozivni inhibitori su tvari koje mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla, a kada su prisutni u vrlo malim količinama mogu značajno usporiti prodiranje korozije. Ovaj tip zaštite od korozije primjenjuje se na konstrukcijama kojima je teško ili čak nemoguće pristupiti, kako bi konstrukcije imale adekvatnu zaštitu od korozije. Također, česta im je primjena i u zaštiti petrokemijskih te termoenergetskih postrojenja. Inhibitori se, prema načinu djelovanja, dijele na katodne, anodne i mješovite.

2.5.1. Podjela inhibitora

Katodni inhibitori su vrsta inhibitora koja usporava katodnu korozijsku reakciju. Također, mogu biti namijenjeni i kao taložni inhibitori te na taj način tvore netopljive produkte na lokalnim katodama. Ovaj tip inhibitora iznimno povećava prenapon redukcije vodikovih iona i zato se prilikom čišćenja metala ili čeličnih limova od korozije u raznim postrojenjima koriste upravo katodni inhibitori. Katodni taložni inhibitori koriste se i u otopinama kojima pH vrijednost naginje prema lužnatom svojstvu, a u kojima katodnu reakciju predstavlja redukcija kisika. Katodni inhibitori koji se dodaju u bilo kojoj količini nisu opasni te kao takvi usporavaju prodiranje korozije.

S druge strane, anodni inhibitori su korozijski inhibitori koji usporavaju anodnu korozijsku reakciju, tj. sprječavaju ionizaciju metala. Za pasivatore se smatra da su najbitniji anodni inhibitori. U takvom slučaju kromati (nitriti, molibdati, volframati), u otopinama kojima pH vrijednost iznosi 5-9, prevode željezo, kobalt, nikal i njihove legure u pasivno stanje, tj. stanje u kojemu se proces naglo zaustavi te nastupa spora korozija. Za razliku od katodnih inhibitora, anodni su veoma opasni ako se nanese koncentracija koja je nedovoljna za pasiviranje cijele metalne površine što može izazvati napredovanje jamičaste korozije.

Mješoviti inhibitori su inhibitori koji usporavaju i anodnu i katodnu korozijsku reakciju. Ovu vrstu inhibitora najčešće čine organski spojevi koji se adsorbiraju na površinu metala te se tako tvore spojevi koji imaju oblik zaštitnih monomolekulskih filmova pa su iz tog razloga poznati još pod nazivom adsorpcijski inhibitori.

Najpoznatiji inhibitori koji spadaju u ovu skupinu su želatina, tanin i škrob. Također u ovu skupinu ubrajaju se još i soli organskih kiselina, spojevi sa sumporom i dušikom, sulfidi, itd.

Hlapivi inhibitori korozije su posebna vrsta inhibitora kojima je glavna zadaća zaštita metala od atmosfere korozije. Ovaj tip inhibitora odlikuje visok tlak pare te izravnim isparavanjem čvrste faze, okolni zrak ili bilo koji drugi plin čini nekoroziivnim. Hlapivi inhibitori tako isparavanjem kreću prema svim dijelovima površine metala te ih pokrivaju. Molekule hlapivih inhibitora su dipolne što znači da se pozitivno nabijeni dio molekule veže za površinu, a negativni štiti metal od vode i kisika te tako izolira metal od vanjskih utjecaja. Također, zaštitni sloj sprječava ione da prelaze sa metalne površine u otopinu. Hlapivi inhibitori posjeduju odličnu

otpornost na temperaturu te su iznimno stabilni na temperaturama do 300°C. Pojedini spojevi nemaju dobra svojstva pri tolikim temperaturama, ali ih je nužno dovesti do tih temperatura kako bi inhibitor dospio do mjesta hlađenja i kondenziranja za vrijeme procesa i tako djelovao zaštitno (Esih, 2003).

2.5.2. Primjena inhibitora korozije

Inhibitori korozije su našli svoje mjesto primjene u brojnim tehničkim područjima – od sustava za grijanje i hlađenje, parnih kotlova, kemijske industrije, podmazivanja tijekom obrade rezanja pa sve do zaštite čelične armature u betonu. Inhibitori se još koriste i kao sredstvo za sprječavanje nastanka pukotina uslijed djelovanja napetostne korozije i drugih pojava poput korozijskog umora i vodikove bolesti metala.

Hlapivi inhibitori korozije primjenjuju se u električkim sklopovima i upravljačkim kutijama te je njihova zadaća da štite električne komponente za vrijeme proizvodnje. Ovaj tip metode zaštite ima prednost u odnosu na druge metode iz razloga što ih je vrlo lako montirati te zbog konstantnih električnih i mehaničkih svojstava.



Slika 16. Primjena inhibitora za zaštitu elektronske komponente (Juraga i sur., 2006.)

U građevini se inhibitori korozije koriste za zaštitu konstrukcija napravljenih od armiranog betona koji se proizvodi od čelika koji je sklon atmosferskoj koroziji. Za vrijeme gradnje novih konstrukcija i tijekom sanacije starih, u armirani se beton dodaju, tzv. migrirajući inhibitori

korozije koji stvaraju tanak sloj zaštite i time sprječavaju reakciju između okoline i čelika u strukturi betona. Koriste se još i kao zaštita za mosne konstrukcije i spomenike kulture.



Slika 17. Primjena inhibitora u građevini (Juraga i sur., 2006.)

Osim toga, inhibitori se još primjenjuju i za zaštitu oružja i vojne opreme. Prije nekoliko godina zaštita se odvijala konzervacijom, što je uključivalo pripremu površine, nanošenje zaštite i obradu sredine u kojoj se oružje nalazilo, ali su se, zbog uštede vremena, počeli koristiti hlapivi inhibitori. Kada su se počeli primjenjivati hlapivi inhibitori, nestao je dugotrajan postupak skladištenja opreme i oružja te naknadna dekonzervacija prije uporabe. Postupak zaštite inhibitorima kreće čišćenjem i pakiranjem oružja u vrećice u kojima se nalazi impregnirani hlapivi inhibitori koji svojim isparavanjem popunjavaju prostor u vrećici. Ako se slučajno vrećica ošteti, postavljaju se emiteri u sanduke u kojima se zapakirano oružje skladišti. Ovakav tip zaštite je sve učestaliji i u zaštiti topničkog oružja, borbenih letjelica, pričuvnih motora, itd.



Slika 18. Primjena inhibitora za zaštitu oružja (Juraga i sur., 2006.)

Prisutna je još jedna primjena inhibitora korozije, a to je u brodogradnji. Brodovi su iznimno složene konstrukcije i konstantno su izloženi agresivnom mediju, tj. morskoj vodi. Tako složenije konstrukcije je teško zaštititi običnim premazima pa se zato u zadnje vrijeme češće koriste inhibitori korozije. Inhibitori su se pokazali odličnima u brodogradnji jer jednoliko ispunjavaju prostor i stvaraju zaštitni sloj na metalnoj površini te se na taj način sprječava dodir sa medijem i okolinom. U zatvorenim prostorima na brodu su prisutne velike količine klorida zbog blizine mora te visoka vlažnost, a zbog čestih promjena temperature dolazi do pojačanog djelovanja korozije. Zbog takvih uvjeta i loše pristupačnosti, inhibitori su se pokazali kao odgovarajuće rješenje.

Otkad su se počeli primjenjivati inhibitori korozije postigla se jednostavnost primjene i odlična jednolika zaštita svih dijelova na konstrukciji. Inhibitori se, na brodogradilištima u Republici Hrvatskoj, primjenjuju kako bi se zaštitila unutrašnjost lista i roga kormila te kao takvi pružaju zaštitu u periodu od 3 godine.



Slika 19. Zaštita lista kormila (Juraga i sur., 2006.)

Također, na brodu postoje i razni prostori koji bi se mogli zaštititi primjenom inhibitora. Tako se zaštita stavlja na razne suhe prostore, stupove rampe za ukrcaj automobila, postolja i kranove palubnih dizalica i mnoge druge dijelove. Nadalje, iznimno je bitna i zaštita opreme koja je potrebna za gradnju broda. Budući da je potrebno puno vremena da bi se izgradio brod, oprema najčešće stoji na otvorenom. Iz tog se razloga opremu može umotati u omote u kojima su prisutni inhibitori korozije te se tako oprema štiti od utjecaja korozije. U današnje se vrijeme u brodogradilištima oprema omata u najlonske folije te se tako sprječava kontakt opreme sa vodom. To je dobar način sprječavanja prodiranja korozije na opremu, ali nakupljena vlaga u omotima također može prouzročiti koroziju. Zbog toga se u omote postavljaju inhibitori korozije koja u kombinaciji sa nastalom vlagom postaje nekorozivna za opremu.

Pored inhibitora korozije, u brodogradnji se zasad najviše upotrebljava zaštita nanošenjem premaza. Premazi posjeduju funkciju otpornosti na vatru i trošenje, funkciju estetskog izgleda, itd. Zajednička primjena inhibitora i premaza se pokazala odličnom jer sprječavaju iniciranje korozijskih procesa. Nadalje, kada se hlapivi inhibitori korozije dodaju premazima dolazi do uklanjanja praznina koje se pojavljuju kod premaza te se postiže cjeloviti zaštitni film koji štiti od korozije. Ovakav tip zaštite se posebno primjenjuje kod površina koje je teško na odgovarajući način pripremiti pa se ovom kombinacijom jednoliko prekriva svaka površinska hrapavost.

2.5.3. Alternativna otapala

Alternativna ili zelena otapala pojavila su se u devedesetim godinama prošlog stoljeća i od tada su postala vrlo popularna jer je njihova primjena fokusirana na korištenje što manje opasnih supstanci koje nisu štetne za okoliš i ljudsko zdravlje. Općenito se ideja o zelenoj kemiji temelji na smanjivanju i uklanjanju nekih opasnih i štetnih tvari koji su rezultat procesa sinteze, ali da se ne smanji učinkovitost i profitabilnost u proizvodnji i primjeni kemijskih produkata. U kontekstu okolišno prihvatljivih otapala sve više važnosti se pridodaje eutektičnim otapalima i ionskim tekućinama, dok organska otapala polako odlaze u povijest.

U odnosu na ostale vrste otapala, ionske su tekućine specifične po tome što su građene od iona, a ne od molekula kao klasična otapala. Fizikalno-kemijska svojstva ionskih otapala ovise o strukturi kationa. Najistaknutije svojstvo ovih spojeva zasigurno je nisko talište i ono je posljedica niske energije kristalne strukture zbog asimetričnih kationa i aniona koji imaju pravilnu strukturu. Fizikalna svojstva ionskih kapljevina, primjerice viskoznost i gustoća, ovise o veličini i simetriji iona, sposobnosti iona za stvaranje vodikovih veza, itd. Ionska otapala se koriste zato što imaju povoljna svojstva, poput niskog tlaka pare, mogućnosti ponovne upotrebe i nezapaljivosti. Ionske tekućine su se razvijale kroz 3 generacije i tek su se prije nekoliko godina u trećoj generaciji sa biorazgradivim strukturama sakrili problemi iz prošlih generacija. Ionske kapljevine se u današnje vrijeme najčešće koriste za dobivanje dimera butena koji je iznimno važan u proizvodnji automobilskih guma i plastike.

Druga vrsta alternativnih ili zelenih otapala su eutektična otapala. To su otapala koja se dobivaju miješanjem dviju ili više komponenti u krutom ili tekućem agregatnom stanju. Eutektična otapala su se pokazala kao kvalitetniji izbor alternativne metode zbog toga što su netoksična, sintetički dostupnija i biorazgradiva. Glavne prednosti eutektičnih otapala su dostupnost i netoksičnost.

Eutektička otapala su smjese dobivene jednostavnim miješanjem dviju ili više komponenti u krutom ili tekućem agregatnom stanju. Pri točno određenoj temperaturi komponente prelaze u tekuću fazu u kojoj je eutektička smjesa karakterizirana nižim talištem u odnosu na njene pojedinačne sastojke. Kako bi se zadovoljili uvjeti zelene kemije mnogi se napore ulažu u fizikalno-kemijsku karakterizaciju eutektičkih otapala pa se u tu svrhu najčešće istražuju talište, gustoća, električna vodljivost i viskoznost ovih otapala. Nova vrsta eutektičkih otapala pripada tzv. prirodnim eutektičkim otapalima (eng. Natural deep eutectic solvents,

NADES) koja se sastoje od dvije ili tri komponente. NADES se uglavnom bazira na mješavinama jeftine i lako dostupne komponente: netoksične kvarterne amonijeve soli npr. kolin klorida, i donor vodikove veze na bazi prirodnih spojeva (kao što su amini, šećeri, alkoholi i organske kiseline).

Također, odlikuje ih iznimna termička i kemijska stabilnost te izvrsna sposobnost otapanja. Eutektička otapala najučinkovitiju primjenu nalaze u znanstvenim područjima kemije, inženjerstva, znanstvene tehnologije i u fizici. Također, pokazali su svoju djelotvornost u reakcijama polimerizacije, procesima prerade biomase i u postupcima proizvodnje biodizela (Mitar i sur., 2019).

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

3.1.1. Uzorci aluminijeve legure

Za ispitivanja u ovome radu korištena je aluminijeva legura EN-AW 6060 (AlMgSi0,5) kemijskog sastava prikazanog u Tablici 3. Kemijski sastav legure određen je na spektroskopu.

Tablica 3. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka aluminijeve legure dobiven analizom u laboratoriju.

Element	Mn	Fe	Mg	Si	Al
wt %	0,10	0,22	0,45	0,50	98,73

Za gravimetrijska ispitivanja korišteni su uzorci oblika kvadra prosječne površine 10 cm², dok su se za elektrokemijska ispitivanja koristile elektrode kružnog oblika, površine cca. 1 cm².

3.1.3. Kemikalije

U ovom radu korištena su prirodna eutektička otapala, koja su pripravljena u Laboratoriju za tehnologiju i primjenu stanica i biotransformacije, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu. Prirodna eutektička otapala (NADES) sastoje se od dvije komponente čiji sastav je prikazan u Tablici 4.

Tablica 4. Popis prirodnih eutektičkih otapala korištenih u eksperimentalnom dijelu rada

Eutektičko otapalo (NADES)	Kratica
Kolin-klorid: jabučna kiselina	ChMa
Betain: jabučna kiselina	BMa
Glukoza : jabučna kiselina	GMa

U radu su se koristile otopine koje su pripravljene od 3% otopine NaCl s dodatkom ispitivanih eutektičkih otapala da bi se dobile otopine sljedećih koncentracija: 1 g/l, 2,5 g/L, 5 g/L i 10 g/L.

Aceton (C_3H_6O , min. 99,5%-tna, Sigma)

3% otopina NaCl

3.2. Metode rada

3.2.1. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije

Određivanje brzine korozije gravimetrijskom metodom zasniva se na mjerenju mase uzoraka prije i nakon izlaganja djelovanju korozivnog medija, da bi se odredio gubitak ili prirast mase uzoraka nakon djelovanja korozivnog medija (Esih i Dugi, 1990).

Uzorci aluminijske legure su mehanički obrađeni brusnim papirom, isprani destiliranom vodom i odmašćeni acetonom prije provođenja mjerenja, odnosno prije uranjanja u 3% otopinu NaCl s dodatkom ispitivanih NADESa različitih koncentracija.

Uzorci su potom vagani na analitičkoj vagi točnosti $\pm 0,0001$ g, te su zatim uronjeni u laboratorijske čaše sa 50 mL otopine (3% NaCl sa i bez dodatka određene koncentracije ispitivanog eutektičkog otapala), pri čemu su se uvijek provodila paralelna mjerenja na tri uzorka, pri čemu se pazilo da uzorci cijelom svojom površinom budu uronjeni u otopinu.

Uzorci su bili izloženi djelovanju ispitivanih otopina tijekom 30 dana na sobnoj temperaturi. Nakon navedenog određenog vremenskog perioda, uzorci aluminijske legure su izvađeni iz otopina, osušeni filter papirom, te vagani na analitičkoj vagi da se utvrdi razlika s obzirom na početnu masu.

3.2.1.1. Određivanje brzine korozije

Gravimetrijska metoda je izravna metoda određivanja brzine korozije, koja se može izračunati prema sljedećem izrazu:

$$v = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad (1)$$

gdje je: Δm – razlika u masi uzorka prije i nakon pokusa (mg)

v – brzina korozije ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

S – površina uzorka (cm^2)

Δt – vrijeme trajanja pokusa (dani)

3.2.2.1. Određivanje stupnja zaštite metala $z(\%)$

Učinkovitost inhibicije, tj. stupanj zaštite uzorka aluminijske legure ($z\%$) od korozije računa se prema izrazu (2):

$$z (\%) = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100 \quad (2)$$

Gdje su:

$z (\%)$ – stupanj zaštite uzorka metala od korozije

v_0 – brzina korozije uzorka u otopinama bez prisutnosti inhibitora ($\text{mg cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$)

v – brzina korozije uzorka u otopinama uz prisutnost inhibitora ($\text{mg cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$).

3.2.2. Elektrokemijske metode

3.2.2.1. Određivanje brzine korozije DC-tehnikama – Tafelova ekstrapolacija

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC- tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj mjerenja je snimiti krivulje polarizacije struja-napon, te na temelju dobivenih anodnih i katodnih krivulja dobiti sliku o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.

Najviše korištena metoda za određivanje parametara korozije je Tafelova ekstrapolacija koja se temelji na Butler-Volmerovoj jednažbi, temeljnoj jednažbi elektrokemijske kinetike:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\}$$

gdje je: j – gustoća struje, Am^{-2}

j_0 – gustoća struje izmjene, Am^{-2}

η – prenapon, V $\eta = E - E_0$

z – broj elektrona

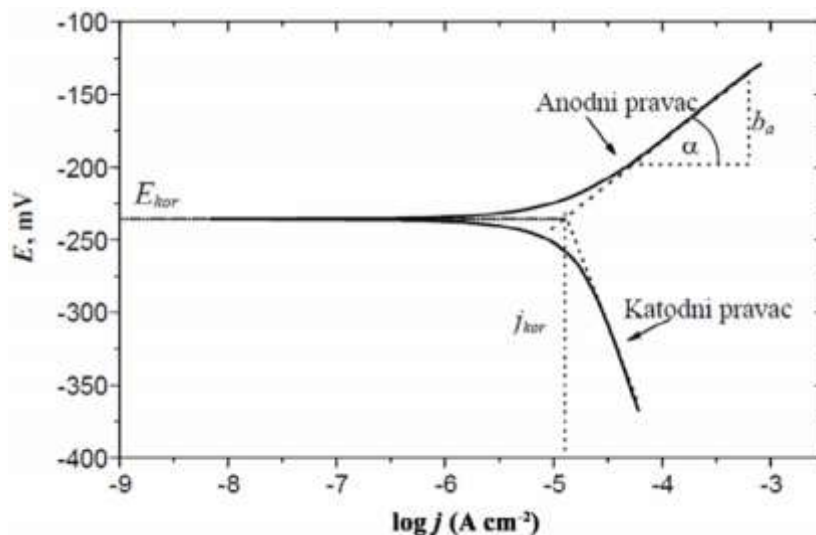
F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

R – opća plinska konstanta $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T – termodinamička struja, K

α – koeficijent prijenosa (vrijednost između 0 i 1)

Tafelova ekstrapolacija predstavlja grafičku metodu određivanja korozijskih parametara. Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala ($E = E_{kor} \pm 250 \text{ mV}$) prikazuju se grafički u logaritamskom obliku ($E - \log j$). Anodni i katodni pravci se ekstrapoliraju te se u njihovom sjecištu odrede vrijednosti gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala.



Slika 20. Tafelova ekstrapolacija – princip određivanja gustoće korozivne struje i korozivnog potencijala (Stupnišek-Lisac, 2007.)

3.2.2.2. Provedba elektrokemijskih mjerenja

Elektrokemijska mjerenja provedena su na potenciostatu/galvanostatu VersaSTAT 3 tvrtke Matek – EG&G (Princeton Applied Research) koji je kontroliran programom za korozivna mjerenja V3 - Studio v1.22.3153.

Sva elektrokemijska mjerenja u ovom radu provedena su u elektrokemijskoj ćeliji volumena 250 cm³. Ćelija se sastojala od radne (zasićena kalomel elektroda) i referentne elektrode i dvije protuelektrode od grafita. Svi potencijali dani su u odnosu prema zasićenoj kalomel elektrodi.

Radne elektrode aluminijske legure pripremljene su u geometrijski kružnom obliku i stavljane u za to predviđeni teflonski nosač, pri čemu je površina elektrode izložena djelovanju ispitivanog medija iznosila 1 cm². Prije provođenja svakog mjerenja površina radne elektrode je očišćena brusnim papirom i polirana s Al₂O₃ na veluru. Nakon poliranja elektroda je isprana destiliranom vodom te odmašćena acetonom.

Mjerenja se provode sljedećim redoslijedom, prvo se uspostavi konstantna vrijednost potencijala, tako da se mjerenje provodi u otvorenom strujnom krugu, što znači da kroz sustav ne teče struja sve dok se ne uspostavi mirujući potencijal E_{oc} (eng. open circuit potential). Određivanje korozivnih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije potenciodinamičkom

polarizacijom provedeno je mjerenjem u širokom rasponu potencijala ± 150 mV od mirujućeg potencijala E_{oc} . Brzina polarizacije iznosila je $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

3.2.2.3. Stupnjevi djelotvornosti inhibitora određeni na osnovu elektrokemijskih ispitivanja

Stupanj djelotvornosti inhibitora određen je iz podataka dobivenih metodom Tafelove ekstrapolacije, pomoću izraza:

$$z(\%) = \frac{100(j_0 - j_i)}{j_0}$$

gdje je: j_0 - gustoća korozivne struje aluminijske legure u otopini bez inhibitora ($\mu\text{A cm}^{-2}$)

j_i - gustoća korozivne struje aluminijske legure u otopini s inhibitorom ($\mu\text{A cm}^{-2}$)

3.2.3. Snimanje površine uzoraka aluminijske legure metalografskim mikroskopom

Površine uzoraka AlMgSi0,5 legure snimljene su metalografskim optičkim mikroskopom Olympus Tokio, Epityp II, Type MO21 pri uvećanju 250 X u laboratoriju Veleučilišta u Karlovcu. Površine uzoraka snimljene su nakon što su uzorci bili izloženi djelovanju 3% otopine NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija ispitivanih eutektičkih otapala tijekom 30 dana na 25°C .

3.2.4. Određivanje kemijskog sastava ispitivane aluminijske legure

Kemijski sastav aluminijske legure (prikazan u Tablici 3.) određen je na spektroskopskom uređaju ARUN technology, modela PolySpek u laboratoriju Veleučilišta u Karlovcu..

4. Rezultati

Tablica 5. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva zaštite aluminijeve legure (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija kolin-klorid: jabučna kiselina (ChMA) pri 25 °C

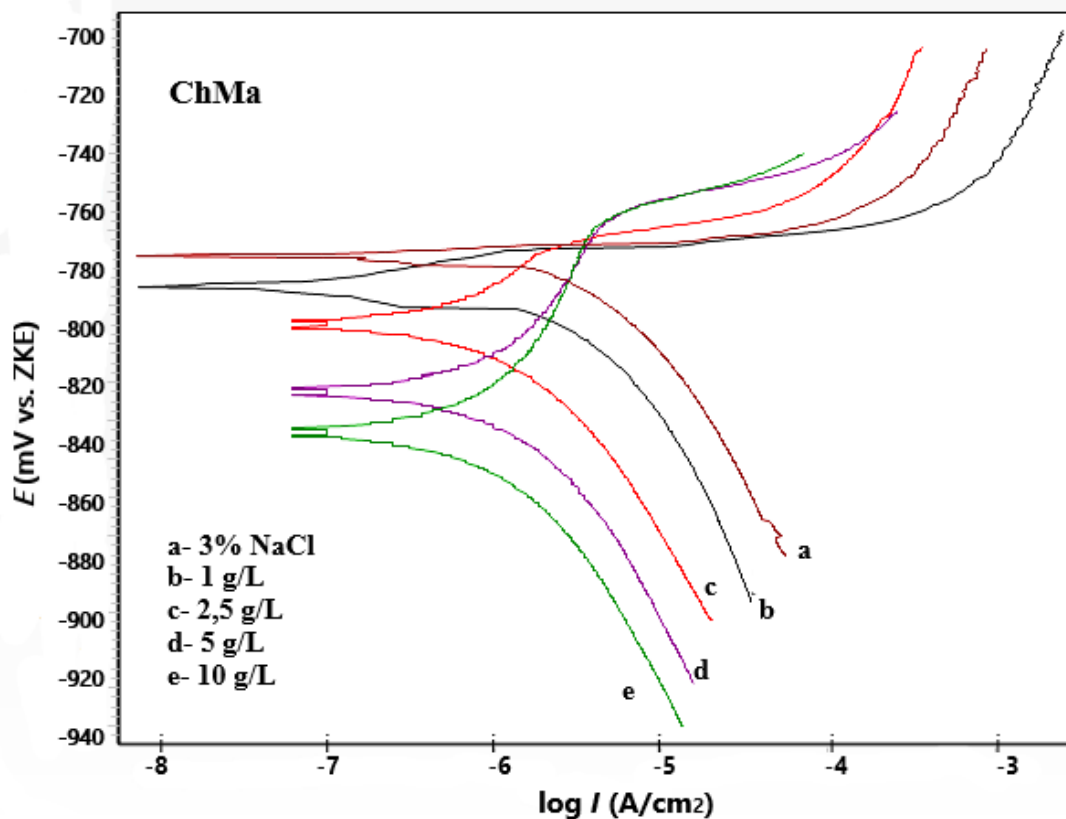
Medij	Koncentracija ChMa g L^{-1}	Brzina korozije, v , ($\text{mg cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$)	Stupanj zaštite, z %
	0	0,00384	-
	1,0	0,00321	16,4
3 % NaCl	2,5	0,00284	26,0
	5,0	0,00250	34,9
	10,0	0,00221	42,4

Tablica 6. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva zaštite aluminijeve legure (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija betain: jabučna kiselina (BMA) pri 25 °C.

Medij	Koncentracija BMA g L^{-1}	Brzina korozije, v , ($\text{mg cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$)	Stupanj zaštite, z %
	0	0,00384	-
	1,0	0,00256	33,3
3 % NaCl	2,5	0,00182	52,6
	5,0	0,00159	58,6
	10,0	0,00135	64,8

Tablica 7. Brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva zaštite aluminijeve legure (z %) dobivene gravimetrijskom metodom u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija glukoza: jabučna kiselina (GMa) pri 25 °C.

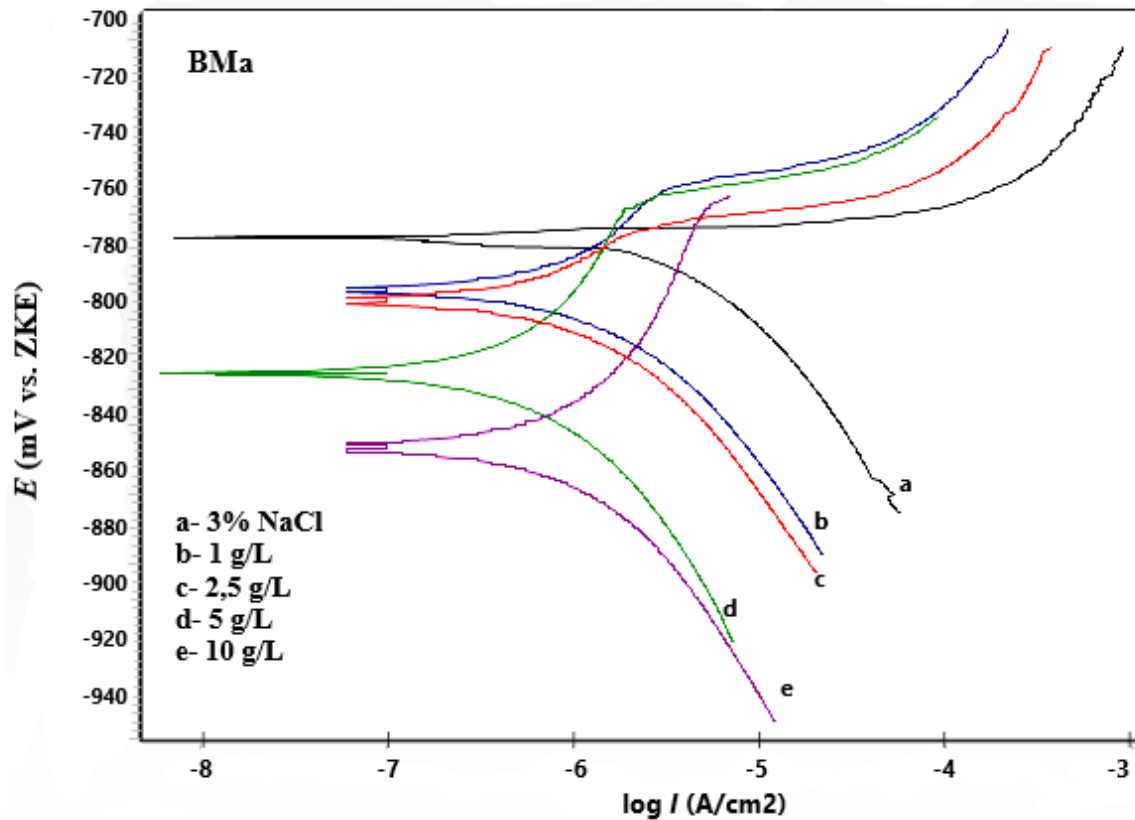
Medij	Koncentracija GMa g L⁻¹	Brzina korozije, v, (mg cm⁻² dan⁻¹)	Stupanj zaštite, z %
	0	0,00384	-
	1,0	0,00125	67,5
3 % NaCl	2,5	0,00108	71,9
	5,0	0,00082	78,6
	10,0	0,00080	79,2



Slika 21. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje aluminijeve legure u 3% otopini NaCl bez (a) i sa dodatkom različitih koncentracija ChMa (b,c,d i e), pri 25°C.

Tablica 8. Vrijednosti korozivskih parametara aluminijeve legure u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija ChMa, pri 25°C.

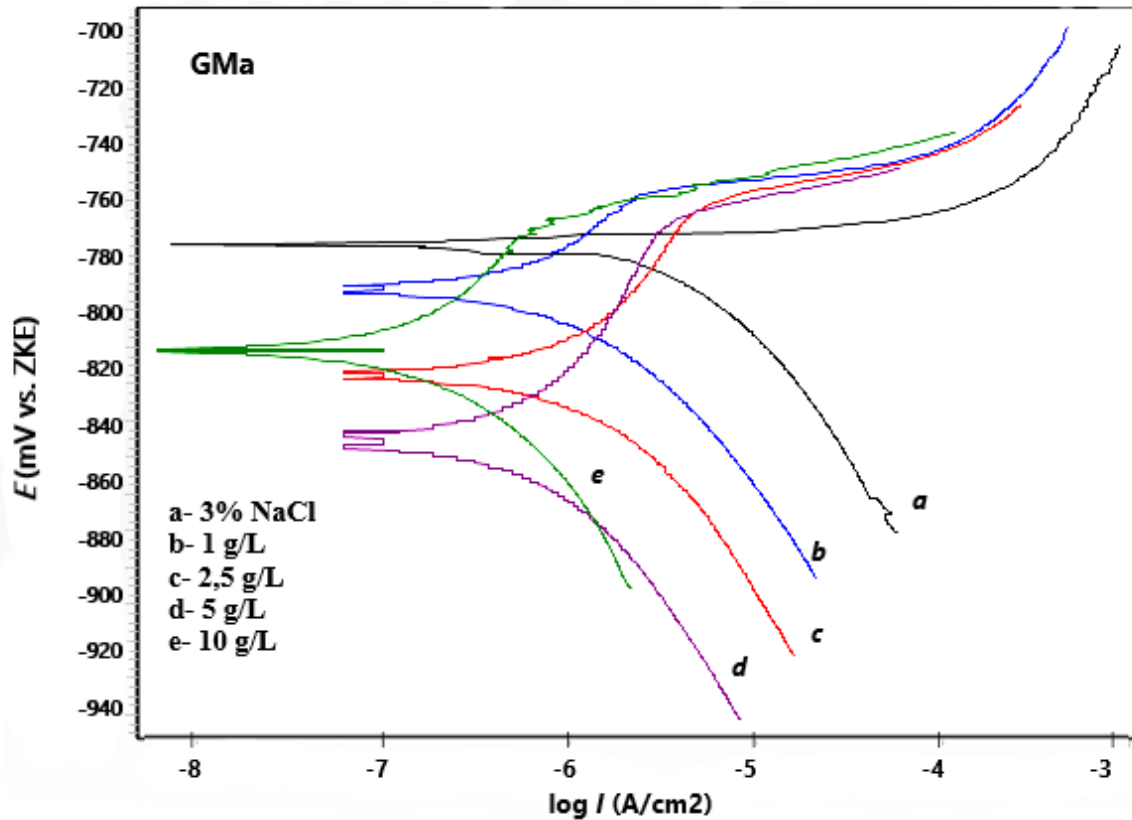
γ (g/L)	E_{kor} (mV)	E_{pit} (mV)	$E_{kor} - E_{pit}$ (mV)	$-b_k$ (mV dek ⁻¹)	i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	η (%)
0	-772	-764	8	48	15,58	-
1,0	-781	-765	16	52	12,32	20,9
2,5	-794	-764	30	54	10,25	34,2
5,0	-820	-758	62	58	8,12	47,9
10,0	-833	-785	48	67	7,68	50,7



Slika 22. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje aluminijeve legure u 3% otopini NaCl bez (a) i sa dodatkom različitih koncentracija BMa (b,c,d i e), pri 25°C.

Tablica 9. Vrijednosti korozivskih parametara aluminijeve legure u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija BMa, pri 25°C.

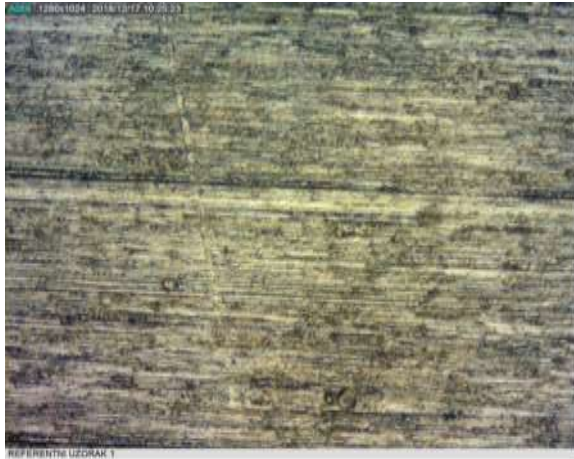
γ (g/L)	E_{kor} (mV)	E_{pit} (mV)	$E_{kor} - E_{pit}$ (mV)	$-b_k$ (mV dek ⁻¹)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	η (%)
0	-772	-764	8	48	15,58	-
1,0	-790	-757	33	56	10,83	30,5
2,5	-795	-760	35	55	8,06	48,3
5,0	-852	-762	90	63	6,26	59,8
10,0	-825	-759	66	65	5,13	67,1



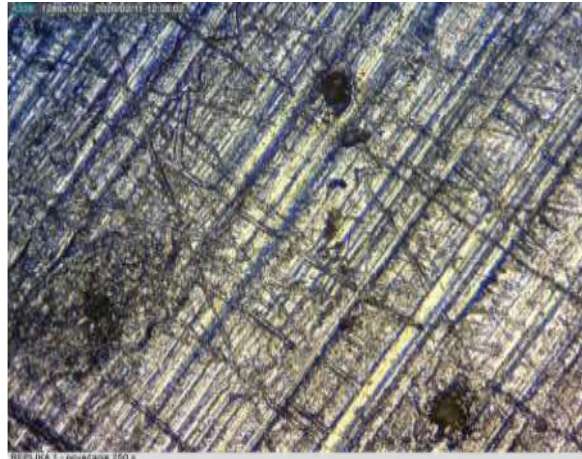
Slika 23. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje aluminijeve legure u 3% otopini NaCl bez (a) i sa dodatkom različitih koncentracija GMa (b,c,d i e), pri 25°C.

Tablica 10. Vrijednosti korozivskih parametara aluminijeve legure u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija GMa, pri 25°C.

γ (g/L)	E_{kor} (mV)	E_{pit} (mV)	$E_{kor} - E_{pit}$ (mV)	$-b_k$ (mV dek ⁻¹)	i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	η (%)
0	-772	-764	8	48	15,58	-
1,0	-788	-758	30	55	8,21	47,3
2,5	-820	-763	57	58	7,02	54,9
5,0	-844	-765	79	56	4,33	72,2
10,0	-810	-763	47	46	0,94	94,0

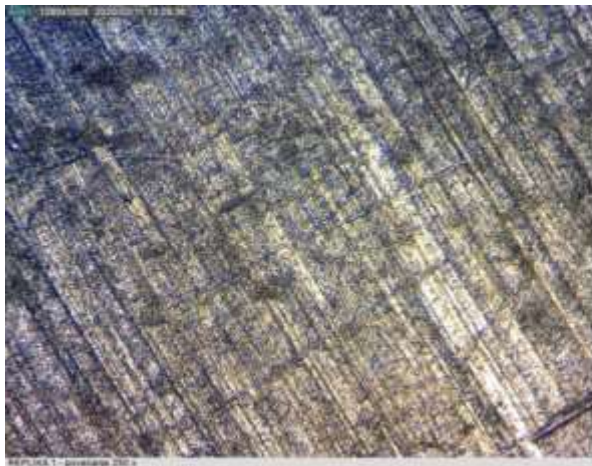


(a)

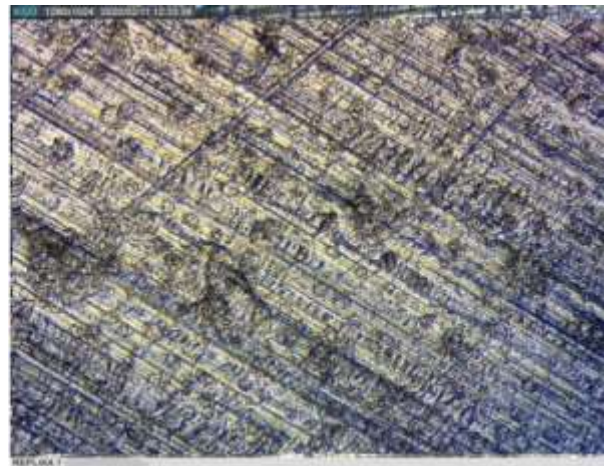


(b)

Slika 24. Površine aluminijeve legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) prije izlaganja (a) i nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini NaCl pri 25°C.

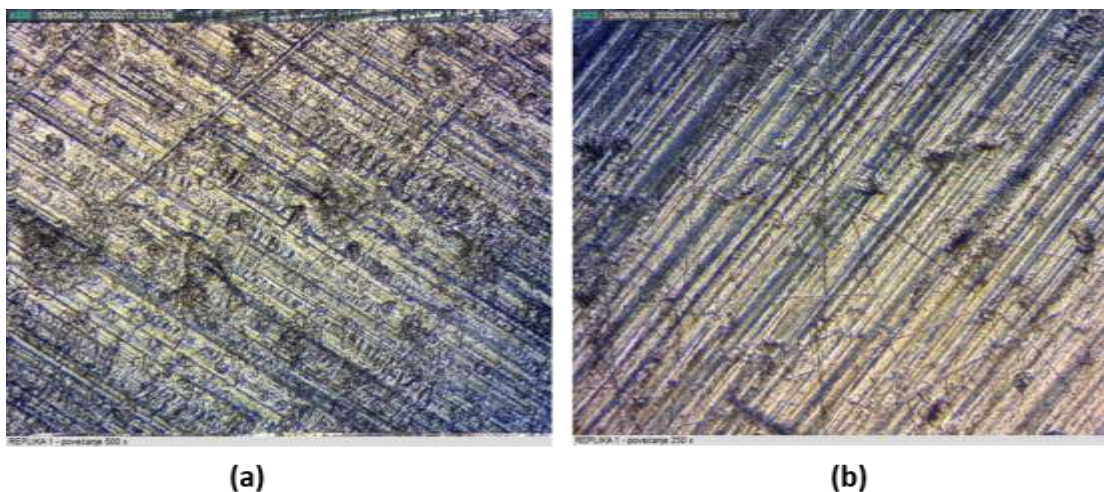


(a)

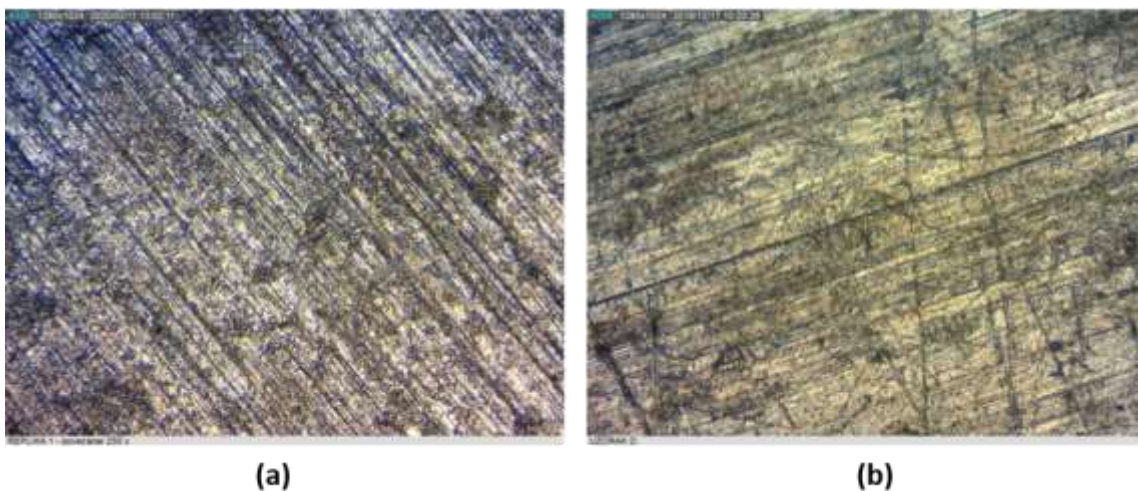


(b)

Slika 25. Površine aluminijeve legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u otopini 3% NaCl s dodatkom 1 g/L ChMa (a) i 10 g/L ChMa pri 25°C.



Slika 26. Površine aluminijeve legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u otopini 3% NaCl s dodatkom 1 g/L BMa (a) i 10 g/L BMa pri 25°C.



Slika 27. Površine aluminijeve legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u otopini 3% NaCl s dodatkom 1 g/L GMa (a) i 10 g/L GMa pri 25°C.

5. Rasprava

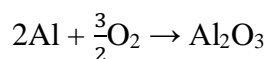
U ovom radu ispitan je utjecaj alternativnih otapala na koroziju aluminijske legure EN-AW 6060 u morskoj vodi odnosno u 3% otopini natrijevog klorida. Pod alternativnim otapalima danas se podrazumijevaju otapala koja se mogu koristiti kao obećavajuća zamjena za štetna, konvencionalna organska otapala. U skupinu alternativnih otapala ubrajaju se tzv. ionske tekućine i nova vrsta otapala tzv. eutektička otapala, a posebice ona koja se sastoje od dvije ili tri prirodne komponente (eng. Natural deep eutectic solvents, NADES).

Eutektička otapala su najčešće smjese nabijenog akceptora vodika i nenabijenog donora vodika poput šećera, amina, amida, alkohola i vitamina, gdje su navedene komponente povezane jakim vodikovim vezama (Paiva i sur, 2014).

U tu svrhu ispitana su tri prirodna eutektička otapala (NADES) koja su se sastojala od dvije komponente od kojih je jedna komponenta jabučna kiselina, a druga kolin-klorid, betain i glukoza, a čiji sastav je prikazan u Tablici 4.

Aluminijska legura legura 6060 odnosno AlMgSi0,5 izabrana je iz razloga jer je poznato da legure iz serije 6000 imaju dobru mogućnost oblikovanja, zavarljivosti, strojne obrade, visoki korozijski otpor i atraktivan izgled površine, pri čemu toplinsku obradu ovih legura omogućuje nastali magnezij silicid (Mg_2Si).

Otpornost aluminijske i njegovih legura na koroziju prvenstveno ovisi o nastalom zaštitnom sloju oksida koji nastaje na njegovoj površini i koji uvjetuje njegovo elektrokemijsko ponašanje. Također, aluminij je zbog svojeg elektronegativnog potencijala jedan od najlakše oksidirajućih metala i upravo je stvaranje oksidnog filma osnovni temelj njegove stabilnosti u mnogim korozivnim medijima. Zaštitni oksidni sloj koji nastaje na površini aluminijske može se općenito prikazati sljedećom reakcijom (Vargel, 2004.):



Nastali sloj oksida nije topljiv u vodi, a važno je naglasiti da je otporan prema svim otopinama čija je pH vrijednost između 4 i 8, odnosno aluminij je stabilan prema svim onim medijima prema kojima je postojan njegov zaštitni film. Iz navedenog razloga aluminij je otporan prema atmosferskoj koroziji i stabilan je u neutralnim elektrolitima koji sadrže kisik. S druge strane, anioni elemenata 17. skupine periodnog sustava djeluju kao jaki aktivatori korozije,

od kojih najveću moć razaranja i prodiranja u oksidni sloj aluminijevog oksida imaju kloridni ioni Cl⁻.

5.1. Određivanje brzine korozije gravimetrijskom metodom

Određivanje brzine korozije ispitivane aluminijeve legure provedeno je u stacionarnim uvjetima gravimetrijskom metodom pri 25°C, a rezultati su prikazani u Tablicama 5., 6. i 7.

U Tablici 5. dane su izračunate brzine korozije (v) i vrijednosti stupnjeva zaštite aluminijeve legure ($z\%$) dobivene gravimetrijskom metodom u 3%-tnoj otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija kolin-klorid: jabučna kiselina (ChMA) pri 25 °C. Iz tablice je vidljivo da dodatak ChMa u 3%-tnu otopinu natrijevog-klorida dovodi do smanjenja vrijednosti brzina korozije (izražene u $\text{mg cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$) te kako se povećava koncentracija ispitivanog eutektičkog otapala, tako se te vrijednosti sve više smanjuju (od $0,00384 \text{ mg cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$ do $0,00221 \text{ mg cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$). Iz ovih rezultata da se naslutiti da NADES sastavljen od kolin-klorida i jabučne kiseline utječe na inhibiciju korozije ove legure u 3% otopini NaCl, što je posebno vidljivo na vrijednostima stupnjeva zaštite. Iako stupnjevi zaštite legure od korozije u ovom slučaju ne pokazuju visoke vrijednosti i kreću se od 16,4% do 42,4% može se zaključiti da ovo alternativno otapalo ne dovodi do daljnje korozije AlMgSi0,5 u ovoj otopini.

Sličan trend dobiven je i sa dodatkom različitih koncentracija betain: jabučna kiselina (BMA) prikazan u Tablici 6., no ovdje su vrijednosti stupnjeva zaštite ove legure od korozije nešto više i kreću se u rasponu od 33,3% sve do 64,8%.

Posljednje ispitano eutektičko otapalo koje se sastoji od glukoze i jabučne kiseline (GMA) pokazalo je najveća inhibicijska svojstva u ovom sustavu elektrolit-metal, odnosno vrijednosti stupnjeva zaštite su vrlo visoke i kod najmanje upotrijebljene koncentracije GMA od 1 g/L i iznose 67,5%, sve do vrijednosti od 79,2% koja se postiže dodatkom 10 g/L ovog otapala.

5.2. Određivanje brzine korozije DC-tehnikama – Tafelova ekstrapolacija

Da bi se točnije odredilo korozijsko ponašanje ove legure u ispitivanim otopinama provedena su elektrokemijska mjerenja, jer se elektrokemijskim postupcima ispitivanja korozije daje prednost zbog kratkog vremena mjerenja, visoke točnosti te mogućnosti kontinuiranog mjerenja. Proces korozije odvija se određenom brzinom, koja se najčešće izražava gustoćom struje korozije. Određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije potenciodinamičkom polarizacijom provedeno je mjerenjem u širokom rasponu potencijala ± 150 mV od mirujućeg potencijala E_{oc} , a brzina polarizacije iznosila je $0,5 \text{ mV/s}^{-1}$.

Polarizacijske krivulje dobivene za aluminijevu leguru u 3%-tnoj otopini NaCl, kao i otopinama uz dodatak različitih koncentracija ispitivanih NADES-a, pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, prikazane su na slikama 21., 22. i 23. Na svim polarizacijskim krivuljama jasno je vidljiv specifičan oblik anodnog dijela krivulje tzv. "plato" koji se u slučaju čiste otopine NaCl može pripisati postojećem zaštitnom sloju oksida na površini aluminijeve legure, dok se u otopinama koje su sadržavale različite koncentracije ispitivanih NADESa taj oblik može okarakterizirati nastajanjem zaštitnog filma inhibitora odnosno adsorpcijom molekula NADESa na površinu legure.

Na svim polarizacijskim krivuljama je također vidljivo, da dodatak ispitivanih NADESa u 3% otopinu NaCl značajno smanjuje vrijednosti gustoća struja korozije u odnosu na struju korozije dobivenu u otopini NaCl bez eutektičkog otapala, što svakako ukazuje na njihovo zaštitno inhibicijsko djelovanje.

U tablicama 8. do 10. prikazane su vrijednosti elektrokemijskih parametara određenih iz krivulja potenciodinamičke polarizacije aluminijeve legure i to korozijskih potencijala E_{kor} , pitting potencijala E_{pit} , njihove razlike $E_{kor} - E_{pit}$, gustoće struja korozije i_{kor} , nagiba katodnih Tafelovih pravaca b_k , i stupnjeva djelotvornosti z (%). S obzirom da je poznato, a u ovom radu i dokazano da aluminij i njegove legure imaju dosta veliku asimetričnost anodne i katodne polarizacijske krivulje u otopinama klorida (Halambek i sur., 2010.), vrijednosti gustoća struja korozije određene su ekstrapolacijom linearnog dijela katodnih krivulja (Tafelov pravac) do korozijskog potencijala.

Najčešći oblik korozije aluminija i aluminijevih legura je lokalizirana korozija i to specifično rupičasta tzv. „pitting“ korozija koja se odvija u poroznim porama oksidnog filma aluminija, posebice u mediju čiji je pH blizu neutralne vrijednosti (u ovom slučaju oko 6,5).

Da bi došlo do pitting korozije, termodinamički gledano metal mora biti u pasivnom stanju. Zahvaćenost površine ovim oblikom korozije ovisi o defektima na površini aluminija, homogenosti površine te količini prisutnih agresivnih kloridnih iona. Pitting proces uništava zaštitni sloj na lokalnim mjestima, te nastaju uske rupe različitih oblika, ali karakteristično oštih rubova (Vargel, 2004). Faktori koji utječu na pojavu pitting korozije su slijedeći:

- a) pH vrijednost i koncentracija agresivnih iona u mediju.
- b) Brzina protoka otopine. Sa bržim protokom, veća je mogućnost ispiranja agresivnih iona sa površine metala.
- c) Udio nečistoća i elemenata pratioca u metalu ili leguri.
- d) Prisutnost elektropozitivnijeg metala, odnosno pojava kontaktne korozije.
- e) Temperatura - s povišenjem temperature povećava se brzina pitting korozije.
- f) Homogenost površine - što je površina metala glađa, manja je mogućnost pitting korozije i obrnuto (Bardal, 2003).

Ako se pogledaju dobiveni elektrokemijski parametri za ispitivanu leguru u 3%NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija ChMa prikazanih u Tablici 8., prvo što se može uočiti je dodatak ChMa u natrijev klorid uzorkuje pomicanje vrijednosti korozijskog potencijala prema negativnim vrijednostima, tj. u katodno područje, iz čega se može zaključiti da ovo eutektičko otapalo djeluje na katodnu reakciju (od -772 mV do -833 mV). Pitting potencijali važni su da bi se odredilo zaštitno djelovanje nastalog sloja na površini elektrode odnosno razlika korozijskih potencijala i pitting potencijala daje uvid u debljinu nastalog sloja inhibitora. Što je veća ta razlika, bolji je, tj. kompaktniji nastali zaštitni sloj na površini aluminijeve legure.

U ovom slučaju je vidljivo da razlika $E_{kor} - E_{pit}$ se značajno povećava s povećanjem koncentracije ispitivane ChMa, a najveća vrijednost je postignuta kod 5 g/L. Vrijednosti gustoća struje korozije i kor izražene su u $\mu A cm^{-2}$ i iako je struja korozije ove legure u 3% NaCl dosta niska i iznosi $15,58 \mu A cm^{-2}$, dodatkom ChM ate vrijednosti se smanjuju, što dovodi do povećanja stupnjeva zaštite ovog metala i najveća vrijednost za ovo eutektičko otapalo je postignuto s dodatkom najveće koncentracije od 10 g/L i iznosi 50,7 %.

Iz Tablice 9. u kojoj su prikazani elektrokemijski parametri aluminijeve legure u 3% otopini NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija BMa, pri 25°C, može se uočiti identičan

trend kao i kod ChMa, znači, povećanjem koncentracije dolazi do negativiranja korozivnih potencijala, razlika $E_{kor} - E_{pit}$ je sve veća, gustoće struje korozije se smanjuju, a maksimalni stupanj zaštite kod ovog otapala iznosi 67,1% u koncentraciji od 10 g/L.

I kod trećeg ispitivanog eutektičkog otapala koje se sastojalo od glukoze i jabučne kiseline (GMa) dolazi do negativiranja potencijala i smanjenja vrijednosti gustoća struje korozije s povećanjem koncentracije i najveća vrijednost stupnja zaštite aluminijske legure iznosi čak 94,0%.

Ako se usporede stupnjevi zaštite koji su postignuti sa ispitivanim otapalima tada najbolje inhibicijsko djelovanje na koroziju AlMgSi0,5 legure ima glukoza:jabučna kiselina (GMa), slijedi betain:jabučna kiselina (BMa), a najmanja zaštita je postignuta uz dodatak (ChMa) odnosno 94,0%, 67,1% i 50,7%.

Također je potrebno naglasiti da su rezultati dobiveni elektrokemijskim mjerenjima u skladu s rezultatima dobivenim gravimetrijskom metodom.

5.3. Snimanje površina uzoraka metalografskim mikroskopom

Za pitting proces je karakteristično da je to opasan oblik korozije jer se rupice ne pojavljuju na cijeloj površini metala i nemoguće je predvidjeti broj, dubinu i promjer rupica, te su često prekrivene slojem korozivnih produkata, a dodatno je problematično što ne uzrokuju velik gubitak mase metalala, što je ovim istraživanjem i dokazano. Iz navedenog razloga površine aluminijske legure snimljene su optičkim metalografskim mikroskopom prije izlaganja i nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini NaCl kao i uz dodatak najmanje i najveće koncentracije ispitivanih eutektičkih otapala.

Površine aluminijske legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) prije izlaganja (a) i nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini NaCl pri 25°C prikazane su na slici 24. Vidljivo je da površina legure prije izlaganja 3% NaCl nije glatka što je posljedica mehaničke obrade i poliranja ove legure prije samih ispitivanja. Izlaganje ove legure kroz 30 dana u 3% NaCl dovodi do pojave dosta velikih rupičastih oštećenja (pittinga) što potvrđuje rezultate elektrokemijskih ispitivanja. Na slici 25. prikazane su snimljene površine aluminijske legure u otopini 3% NaCl s dodatkom 1 g/L ChMa (a) i 10 g/L ChMa pri 25°C. Iz dobivene morfologije

jasno je vidljivo da dodatak ChMa smanjuje pojavu rupičastih oštećenja, iako su još uvijek prisutna, ali u znatno manjem promjeru.

Slično je uočeno i kod BMa (slika 26.) gdje su još uvijek vidljive manje nepravilnosti na površini legure. Najbolje djelovanje na zaštitu od pitting korozije dokazano je s dodatkom 10 g/L eutektičkog otapala koje se sastojalo od glukoze i jabučne kiseline jer se na slici 27. ne primjećuju oštećenja onog intenziteta kao u ostalim NADES-ima, odnosno može se reći da je pitting korozija u velikoj mjeri usporena.

6. Zaključci

Na temelju provedenih istraživanja utjecaja alternativnih otapala u ovom slučaju prirodnih eutektičkih otapala (NADES) na koroziju aluminijske legure EN-AW 6060 u morskoj vodi, odnosno u 3% otopini natrijevog klorida i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Gravimetrijska metoda određivanja brzina korozije aluminijske legure u 3% otopini NaCl bez i s dodatkom NADESa u koncentraciji od 1 g/L do 10 g/L, pokazala je da sva tri otapala (ChMa, BMa i GMa) pokazuju inhibicijsko djelovanje na koroziju legure, smanjujući vrijednosti brzina korozije.
2. Uspoređujući stupnjeve zaštite koji su postignuti sa ispitivanim otapalima tada najbolje inhibicijsko djelovanje na koroziju aluminijske legure ima NADES sastavljen od glukoza:jabučna kiselina (GMa), zatim slijedi betain:jabučna kiselina (BMa), a najmanja je zaštita postignuta uz dodatak (ChMa) odnosno 94,0%, 67,1% i 50,7%.
3. Na svim polarizacijskim krivuljama je vidljivo da dodatak ispitivanih NADESa u 3%-tnoj otopini NaCl značajno smanjuje vrijednosti gustoća struja korozije u odnosu na struju korozije dobivenu u otopini NaCl bez eutektičkog otapala, što potvrđuje njihovo zaštitno inhibicijsko djelovanje.
4. Pitting potencijali važni su da bi se odredilo zaštitno djelovanje nastalog sloja inhibitora na površini elektrode odnosno razlika korozijskih potencijala i pitting potencijala daje uvid u debljinu nastalog sloja inhibitora. Što je veća ta razlika, bolji je, tj. kompaktniji nastali zaštitni sloj na površini aluminijske legure.
5. Razlika $E_{kor} - E_{pit}$ se značajno povećava s povećanjem koncentracije ispitivanih NADESa, a najveća vrijednost je postignuta kod 5 g/L.
6. Izlaganjem ove legure 3% otopini NaCl dovodi do pojave rupičastih oštećenja (pittinga) što potvrđuje rezultate elektrokemijskih ispitivanja, dok dodatak ispitivanih NADESa smanjuje pojavu rupičastih oštećenja.
7. Najbolje djelovanje na zaštitu od pitting korozije dokazano je s dodatkom 10 g/L eutektičkog otapala koje se sastojalo od glukoze i jabučne kiseline (GMa).

7. Literatura

1. Alar, V. (2015): Kemijska postojanost materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
2. Alhaboubi, N. (2014): Performance of cathodic protection for pipe lines, Thesis, College of Engineering of Alnahrain University.
3. Anonymus (2017): What You Need To Know About Steel Corrosion: The Basics, <https://steelfabservices.com.au/what-you-need-to-know-about-steel-corrosion-the-basics/>, pristupljeno (30.05.2020.)
4. Anonymus (2020.): Aluminiij i legure aluminiija, https://www.sfsb.hr/kth/zavar/tii/al_lg.pdf, pristupljeno (12.06.2020).
5. Bardal, E. (2004): Corrosion and Protection, Springer-Verlag, London.
6. Bizgajmer, Y. (2018) https://www.123rf.com/photo_25969281_abstract-spots-of-corrosion-on-an-aluminum-surface.html, pristupljeno (30.05.2020).
7. De Carufel, S. (2018): What Is the Half-Cell Potential Test? <https://www.giatecscientific.com/education/what-is-the-half-cell-potential-test/>, pristupljeno (30.05.2020.)
8. Dolić, N. (2015): Metalurgija aluminiija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, <https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-diplomskog-studija/metalurgija-aluminiija>, pristupljeno (12.05.2020).
9. Esih, I. (2003): Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb.
10. Esih, I., Dugi, Z. (1990): *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska knjiga, Zagreb.
11. Gabrić, I., Šitić, S. (2012): *Materijali 1*, Sveučilište u Splitu.
12. Halambek, J., Berković, K., Vorkapić-Furač, J. (2010). The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corrosion Science* 52, 3978-3983.
13. Harkin, M. (2018): Understanding the Danger of Pitting Corrosion, <https://www.facilitiesnet.com/maintenanceoperations/contributed/Understanding-the-Danger-of-Pitting-Corrosion--40460>, pristupljeno (12.06.2020).

14. Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I. (2006). *Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
15. Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I., Alar, V. (2012): *Mehanizmi zaštite od korozije*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
16. Knafelj, K. (2018): 6 vrsta korozije na metalnim materijalima, <https://strojarskaradionica.wordpress.com>, pristupljeno (10.06.2020).
17. Mitar, M., Panić, M., Prlić Kardum, J., Halambek, J., Sander, A., Zagajski Kučan, I., Radojčić Redovniković, I., Radošević, K. (2019): Physicochemical Properties, Cytotoxicity, and Antioxidative Activity of Natural Deep Eutectic Solvents Containing Organic Acid, *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 33, 1; 1-18.
18. Paiva, A., Craveiro, R., I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, A. R. C. Duarte (2014): *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2, 1063–1071.
19. Stupnišek – Lisac, E. (2007): *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
20. Stupnišek, M., Cajner, F. (2001): *Osnove toplinske obradbe metala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
21. Šakan, D. (2018): *Korozijska svojstva pojedinih tehničkih materijala*, Nastavni materijali, Rijeka
https://www.pfri.uniri.hr/web/dokumenti/uploads_nastava/20180308_093522_sakan_2.Korozijska.svojstva.pojedinih.tehnickih.materijala.pdf, pristupljeno (12.06.2020).
22. Vargel, C. (2004) *Corrosion of aluminium*, Elsevier Ltd., Oxford.