

JELENA PJEŠČIĆ, DRAGAN RADONJIĆ,  
DARKO VUKSANOVIĆ, LJUBODRAG SAMARDŽIĆ

Originalni naučni rad  
UDC:620.197.4:669.715'5

## Ispitivanje ponašanja protektorskih legura na bazi sistema Al-Zn u rastvorima hlorida različitih koncentracija

*Predmet istraživanja u ovom radu je bilo ispitivanje korozionih karakteristika legura na bazi sistema Al-Zn u sintetičkim vodenim rastvorima hlorida (0,51M; 0,051M i 0,0051M) na sobnoj temperaturi. Kompletna koroziona istraživanja rađena su na savremenom sistemu za ubrzana istraživanja (potenciostat-galvanostat PAR model 273). Takođe, vršena su ispitivanja hemijskog sastava i mikrostrukture sintetisanih legura.*

*Ekperimentalnim istraživanjima, upotrebom navedenih metoda, određene su vrijednosti korozionog potencijala, polarizacionog otpora, gustine struje korozije i vrijednosti potencijala pri gustini struje koja je jednaka nuli, a snimljene su i potenciodinamičke krive protektorskih legura aluminijuma.*

### UVOD

Jedan od nedostataka najvažnijih tehničkih metala je, upravo, njihova sklonost prema procesima korozije. Gotovo svaki metal od konstrukcione vrijednosti podložan je koroziji bilo u vodi, vazduhu ili nekoj drugoj korozionoj sredini. Iz tog razloga, u većini slučajeva, potrebno je sprovesti neki od postupaka zaštite prilikom primjene konstrukcionog materijala u takvim sredinama. Metodama zaštite od korozije obično se istovremeno usporavaju ili sprečavaju pojave različitih vrsta i oblika korozionih razaranja.

Jedan od takvih postupaka je protektorska zaštita koja se primjenjuje u industriji, infrastrukturnim objektima, skladištima, brodogradilištima, izmjenjivačima toplote, mašinama koje rade u agresivnim sredinama, pogotovo ako sadrže hloride. Ovaj postupak zasniva se na primjeni legura elektronegativnih metala kao protektora (galvanskih anoda ili žrtvovanih anoda).

Istraživanja u ovom radu obuhvataju eksperimentalna istraživanja korozionih karakteristika legura na bazi sistema Al-Zn u hloridnim rastvorima. Na bazi rezultata biće dat zaključak o korozionim karakteristikama ispitivanih materijala.

### EKSPERIMENTALNI DIO

Tehnološki postupak izrade legura aluminijuma realizovan je u elektrootpornoj peći sa grafitnim loncem. Sve legure su dobijene livenjem i hlađenjem na vazduhu u laboratoriji za Livarstvo MTF-a Podgorica.

Za dobijanje legura aluminijuma kao legirni elementi korišćeni su visokočisti Zn, Ga, Sn, kao i In.

Adresa autora: Metalurško-tehnološki fakultet, Džordža Vašingtona bb, Podgorica, Crna Gora

Ispitivanje hemijskog sastava dobijenih legura vršeno je metodom bez razaranja na X-RAY kvantometru u Kombinat aluminijuma Podgorica.

Koroziona i elektrohemijaska ispitivanja vršena su na opremi za ubrzana ispitivanja – sistem PAR 352 II, koji čine: potenciostat-galvanostat model 273, diferencijalni elektrometar, standardna ćelija MK-047 za ubrzana ispitivanja, standardna zasićena kalomel elektroda, pomoćne elektrode-valjkasti elektrografit, računar i štampač.

Kako je prilikom ispitivanja ponašanja Al legura u realnim rastvorima NaCl, različitih koncentracija u radu su prikazani samo reprezentativni dijagrami koji su dobijeni:

- praćenjem promjene korozionog potencijala sa vremenom,  $e_{\text{corr}}=f(\tau)$ ;
- metodom polarizacionog otpora,  $R_p$ ;
- potenciodinamičkom metodom.

### REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja hemijskog sastava dobijenih legura dati su u tabeli 1.

Tabela 1 pokazuje da se radi o višekomponentnim legurama sa različitim sadržajem legirajućih elemenata koji je varirao u određenom zadatom intervalu, posebno u udjelu cinka, kalaja i galijuma. Sadržaj cinka kretao se od 3,62 – 8,50 %, kalaja od 0,65 % do 1,1 %, galijuma od 0,47 % do 1,04 %, dok se sadržaj željeza kretao u dosta uskom dijapazonu promjene. U leguru 4 dodat je indijum u iznosu od 0,5 %.

Na slici 1 prikazana je mikrostruktura legure 4 u livenom stanju prije i poslije korozionih ispitivanja.

Tabela 1 - Rezultati hemijskog sastava Al legura u masenim %

	Al	Zn	Sn	In	Ga	Fe
Legura 1	91,38%	6,92%	0,65%	-	0,47%	0,17%
Legura 2	94,69%	3,62%	0,85%	-	0,55%	0,12%
Legura 3	88,79%	8,50%	1,1 %	-	0,70%	0,15%
Legura 4	92,15%	4,62%	1,0 %	0,5%	1,04 %	0,18%

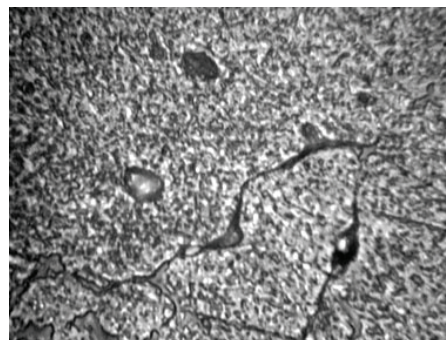
Tabela 1 pokazuje da se radi o višekomponentnim legurama sa različitim sadržajem legirajućih elemenata koji je varirao u određenom zadanom intervalu, posebno u udjelu cinka, kalaja i galijuma. Sadržaj cinka kretao se od 3,62 – 8,50 %, kalaja od 0,65 % do

1,1 %, galijuma od 0,47 % do 1,04 %, dok se sadržaj željeza kretao u dosta uskom dijapazonu promjene. U leguru 4 dodat je indijum u iznosu od 0,5 %.

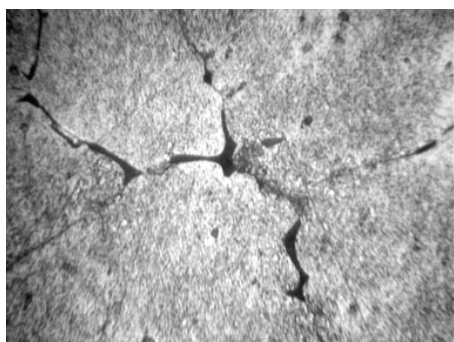
Na slici 1 prikazana je mikrostruktura legure 4 u livenom stanju prije i poslije korozivnih ispitivanja.



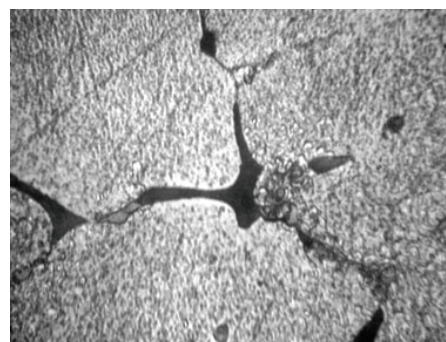
a) uvećanje 530x



b) uvećanje 1000x



c) uvećanje 530x



d) uvećanje 1000x

Slika 1 - Mikrostrukturni prikaz legure 4 prije (a), (b) i poslije korozije (c), (d)

Analiza strukture ispitivanih legura pokazuje da se radi o višefaznim legurama uz prisustvo  $\alpha$ -čvrstog rastvora aluminijuma i više intermetalnih faza (IMF) tipa: AlSn i Al<sub>3</sub>Fe. Ove faze se raspoređuju po granicama zrna, odnosno po čelijsko-dendritnim granicama.

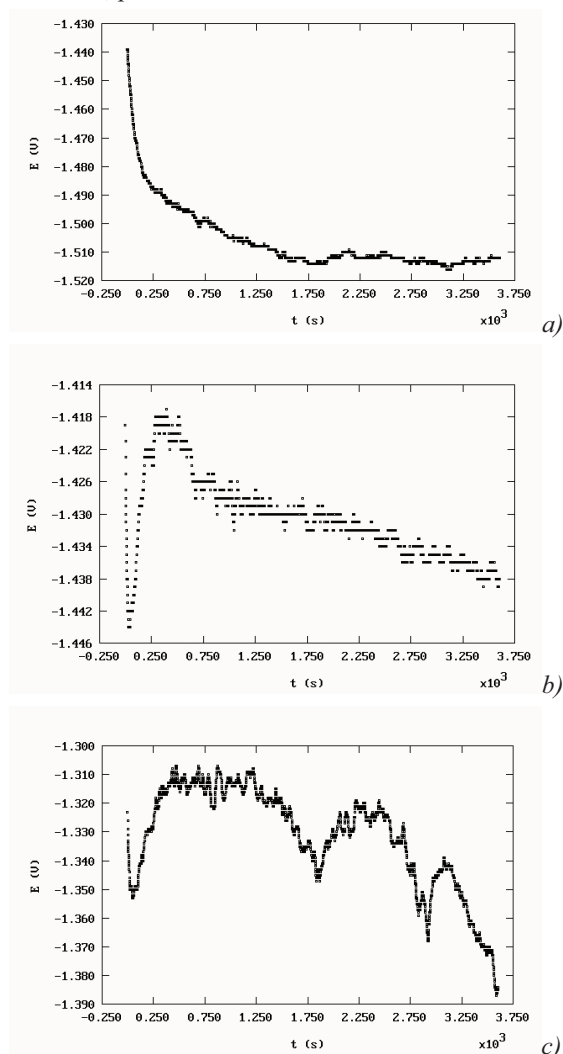
Analiza ispitivanja mikrostrukture poslije tretiranja u 0,51 M rastvoru NaCl pokazuje da je dejstvo rastvora najizrazitije po granicama zrna gdje su izlu-

čene intermetalne faze (energetski najpovoljnije oblasti), odnosno da dolazi do intenzivnog trošenja površine legura na granicama zrna od faza tipa Al<sub>3</sub>Fe i AlSn.

Na slici 2 su prikazani eksperimentalno dobijeni dijagrami  $E_{cor} = f(\tau)$  za leguru 4 u rastvorima NaCl različitih koncentracija.

Na dijagramu slika 2a) se uočava da se korozioni potencijal pomjera prema negativnijim vrijednostima

duž čitavog vremenskog intervala ispitivanja, a površina postaje aktivna. Početna vrijednost potencijala je -1439 mV, a konačni potencijal dostiže vrijednost -1512 mV, prema ZKE.



Slika 2 - Promjena korozionog potencijala sa vremenom za leguru 4, liveno stanje u rastvoru NaCl koncentracije: a) 0,51 M,  $t=20 \pm 1$  °C; b) 0,051 M,  $t=20 \pm 1$  °C; c) 0,0051 M,  $t=20 \pm 1$  °C

Sa slike 2b) se vidi da se korozioni potencijal u prvih 40 s pomjera ka negativnijim vrijednostima, od početne vrijednosti -1419 mV do -1444 mV. Nakon toga dolazi do pomjeranja potencijala ka pozitivnijim vrijednostima, gdje za 395 s dostiže vrijednost -1417 mV. Ove promjene se mogu objasniti rastvaranjem legure 4 i stvaranjem  $Al_2O_3$ . Stvoreni oksid i hidroksid nisu bili adekvatna zaštita za ispitivanu leguru, pri čemu je došlo do aktiviranja površine i pomjeranja potencijala prema negativnijim vrijednostima, pri čemu je konačna vrijednost -1438 mV.

Dijagram na slici 2c) pokazuje promjenu korozionog potencijala sa vremenom za leguru 4 u rastvoru NaCl, koncentracije 0,0051 M. Na dijagramu se uočava nekoliko oblasti stvaranja i rastvaranja oksidnih filmova. U prvoj oblasti, za vrijeme od 1869 s, odigrava se pomjeranje potencijala od početne vrijednosti  $E_{\text{corr}} = -1323$  mV, ka pozitivnijim vrijednostima gdje za 687 s dolazi do vrijednosti od -1307 mV, što se objašnjava stvaranjem oksidnih filmova, da bi nakon tog vremena došlo do aktiviranja površine i pomjeranja potencijala u negativnijem smjeru do vrijednosti od -1347 mV. Nakon 1870 s došlo je do pomjeranja potencijala prema pozitivnijim vrijednostima sve do 2300 s, gdje je uočena vrijednost potencijala od -1320 mV. Nakon ovog intervala ponovo dolazi do aktiviranja površine i potencijal se pomjera prema negativnijim vrijednostima do -1358 mV, prema ZKE, pri čemu se rastvaraju oksidni i hidroksidni slojevi. Ovaj interval traje do 2950 s, kada ponovo nastupa pomjeranje potencijala ka pozitivnijim vrijednostima i nastanak oksidnih i hidroksidnih slojeva i traje do vremena od 3075 s, kada potencijal dostiže vrijednost od -1339 mV. Nakon ovog intervala ponovo dolazi do aktiviranja površine i potencijal se pomjera ka negativnijim vrijednostima do konačne vrijednosti korozionog potencijala od -1385 mV nakon 3600 s. Konačna vrijednost potencijala je negativnija od početne vrijednosti.

U tabeli 2 prikazani su rezultati korozionih ispitivanja eksperimentalno dobijeni metodom promjene korozionog potencijala sa vremenom u livenom stanju za sve ispitivane legure.

Tabela 2 - Promjena korozionog potencijala ispitivanih legura u rastvorima NaCl različitih koncentracija

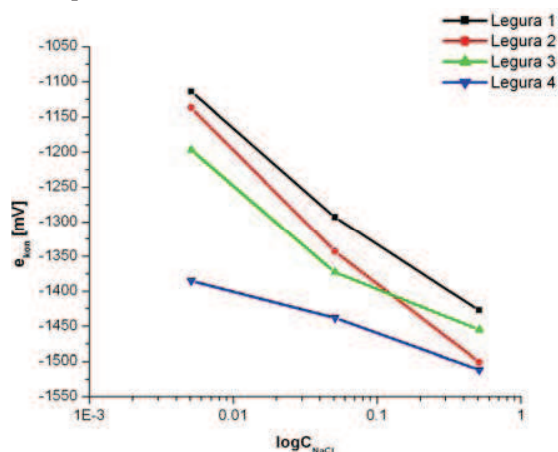
Legura	0,51M NaCl		0,051M NaCl		0,0051M NaCl	
	$e_{\text{poč}}$ (mV)	$e_{\text{kon}}$ (mV)	$e_{\text{poč}}$ (mV)	$e_{\text{kon}}$ (mV)	$e_{\text{poč}}$ (mV)	$e_{\text{kon}}$ (mV)
1	-1393	-1427	-1323	-1293	-1274	-1114
2	-1398	-1501	-1322	-1343	-1311	-1137
3	-1419	-1455	-1353	-1373	-1297	-1197
4	-1439	-1512	-1419	-1438	-1323	-1385

U tabeli 3 prikazani su rezultati korozionih ispitivanja eksperimentalno dobijeni metodom polarizacionog otpora u livenom stanju za sve ispitivane legure.

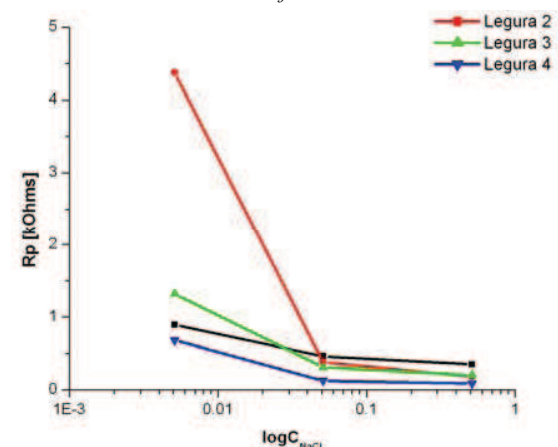
Tabela 3 - Vrijednosti dobijene metodom polarizacionog otpora u livenom stanju u rastvorima NaCl različitih koncentracija

Legura	0,51M NaCl			0,051M NaCl			0,0051M NaCl		
	e(j=0) (mV)	Rp (kΩ)	j <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	e(j=0) (mV)	Rp (kΩ)	j <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	e(j=0) (mV)	Rp (kΩ)	j <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
1	-1390	0,3514	61,79	-1306	0,4624	46,96	-1240	0,8929	24,32
2	-1434	0,182	119,3	-1341	0,3805	57,07	-1275	4,379	4,959
3	-1432	0,1987	109,3	-1345	0,3112	39,78	-1280	1,317	16,49
4	-1462	0,08622	251,6	-1429	0,1255	173,1	-1363	0,6797	31,95

Uporedni eksperimentalni rezultati istraživanja metodom promjene korozionog potencijala sa vremenom i metodom polarizacionog otpora za sve ispitivane legure u rastvorima 0,51M, 0,051 i 0,0051 M NaCl prikazani su na slikama 3-5.



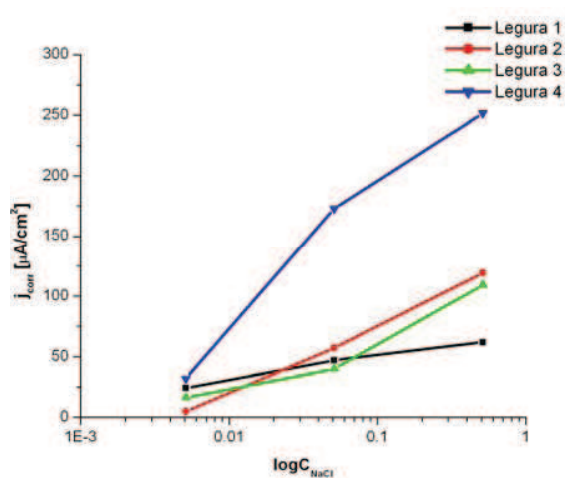
Slika 3 - Uporedni prikaz konačnog korozionog potencijala za ispitivane legure u funkciji logaritma koncentracije NaCl



Slika 4 - Uporedni prikaz polarizacionog otpora ispitivanih legura u funkciji logaritma koncentracije NaCl

Sa dijagrama prikazanog na slici 3 vidi se da se konačni korozioni potencijal pomjera prema negativnijim vrijednostima sa povećanjem koncentracije rastvora NaCl. Takođe se vidi da legura 4 ima najnegativnije vrijednosti konačnog korozionog potencijala u svim ispitivanim hloridnim rastvorima.

Slika 4 pokazuje zavisnost da je vrijednost polarizacionog otpora najniža kod legure 4 u svim ispitivanim rastvorima hlorida. Istovremeno, porast koncentracije NaCl utiče na smanjenje vrijednosti polarizacionog otpora, a samim tim i do povećanja brzine korozije.



Slika 5 - Uporedni prikaz gustine struje korozije ispitivanih legura u funkciji logaritma koncentracije NaCl

Promjena gustine struje korozije u funkciji koncentracije hloridnih jona svih ispitivanih legura prikazana je na slici 5. Sa datog dijagrama uočava se porast vrijednosti gustine struje korozije sa povećanjem koncentracije rastvora NaCl, pri čemu je ovaj porast najizraženiji kod legure 4, kod koje su eksperimentalno utvrđene najveće vrijednosti gustine struje korozije. Ovo se može tumačiti najvećom brzinom koro-

zije legure 4, što je posljedica hemijskog sastava, odnosno aktivnosti pojedinih faza prisutnih u sastavu legure.

#### ZAKLJUČAK

Pokazano je da hemijski sastav ispitivanih legura ima veliki uticaj na korozionu aktivnost dobijenih legura, i da se promjenom hemijskog sastava, odnosno variranjem koncentracija Zn, Sn i Ga uz dodatak In mijenjaju korozione karakteristike dobijenih legura.

Mikrostrukturna istraživanja pokazala su da se radi o višekomponentnim legurama u kojima su izlučene intermetalne faze tipa AlSn i Al<sub>3</sub>Fe. Analizom površine uzoraka prije i poslije korozionih ispitivanja primjetno je da se legure najintenzivnije troše na granicama zrna gdje su izlučene intermetalne faze.

Analizom rezultata ispitivanih legura može se konstatovati da se sve ispitivane legure ponašaju koroziono aktivno, ali da rastvaranje nije uniformno po čitavoj ispitivanoj površini, već da se javlja piting korozija. Treba naglasiti da je na osnovu rezultata ispitivanja *legura 4* pokazala najveću korozionu aktivnost u livenom stanju.

Sve tri metode ubrzanih korozionih i elektro-hemijskih ispitivanja su potvrdile pretpostavku, da

dobijene legure u potpunosti mogu biti iskorišćene kao žrtvovane anode.

Uspostavljeni potencijal korozije je negativniji od -1400 mV, u odnosu na ZKE kod svih ispitivanih legura u 0,51 M rastvoru NaCl.

#### LITERATURA

- [1] Mladenović S., Korozija materijala, TMF, (1990).
- [2] Davis J.R., Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM Intl., Materials Park, Ohio, (1999).
- [3] W.von Baeckman, Schwenk W., Prinz W., Handbook of cathodic protection, Third edition, Elsevier Science, (1997).
- [4] Bresslin C.B., Carrol W.M., The Effect of Indium Precipitation on the Electrochemical Divalution of Al-In alloys, Corrosion Science, 34 (7), p. 1099, (1993).
- [5] Lin J., Shih H., Improvement of the Current Efficiency of Al-Zn-In Heat Anode by Treatment, Electrochemical Science and Technology, 134, p. 817 (1987).
- [6] Flamini D.O., Saidman S.B., Polarisation behaviour of Al-Zn-Ga alloy in chloride medium, J. Appl. Electrochem. 38, p. 663-668, (2008).
- [7] Mondolfo L.F., Aluminum alloys: structure and properties, London, Butterworths, (1976).

#### ABSTRACT

##### EXAMINATION OF BEHAVIOUR OF THE PROTECTORS ALLOYS BASED ON Al-Zn SYSTEM IN CHLORIDE SOLUTIONS OF DIFFERENT CONCENTRATION

*The subject of this work was investigation of corrosion characteristics of aluminum alloys based on system Al-Zn in synthetic chloride solutions (0,51M; 0,051M and 0,0051M) at room temperature. Complete corrosion investigations were conducted on modern accelerated system for corrosion investigation (potentiostat-galvanostat PAR model 273). Also, we have examined chemical composition and microstructure of synthesized alloys.*

*Values of corrosion potential, polarization resistance, corrosion current density were determined using fore mentioned methods, and values of potential with current density equal to zero, and potentiodynamic curves of aluminum protector alloys were recorded.*