

DARKO VUKSANOVIĆ¹, JELENA PJEŠČIĆ¹, DRAGAN RADONJIĆ¹, REFIK ZEJNILOVIĆ², VESELINKA GRUDIĆ¹

Originalni naučni rad
UDC:620.197.3:669.715'721'3

Ispitivanje korozionog ponašanja legura sistema AlMgCu u vodenim rastvorima u prisustvu neorganskih inhibitora NaNO₂, Na₂CO₃ i Na₂HPO₄

Inhibitori korozije su materije koje u malim količinama i pod određenim uslovima smanjuju ili potpuno zaustavljaju koroziju metala.

Inhibitori se uglavnom koriste za zaštitu metala od korozije u rastvorima i prostorima ograničene zapremine. To mogu biti: hemijski aparati, parni kotlovi, oprema pri skladištenju, nagrizanju i slično. Inhibitori korišćeni u ovom radu pripadaju anodnim inhibitorima korozije, čija uloga je da uspori anodni proces rastvaranja metala, jer sa primarnim produktima korozije stvaraju nerastvorni zaštitni sloj koji čvrsto prijanja na površinu metala i time smanjuje anodnu površinu.

Sastav korozione sredine utiče na efikasnost djelovanja anodnog inhibitora. Prisustvo halogenih jona (hlorida), kao i povećanje aktivnosti vodoničnih jona, otežavaju prevođenje metala u pasivno stanje. Povećanjem agresivnosti sredine povećava se gustina struje pasiviranja. U takvim uslovima potrebna je znatno veća koncentracija inhibitora da bi se izvršilo pasiviranje metala.

Ključne riječi: inhibitori korozije, korozija metala, gustina struje, vodeni rastvori

UVOD

Široka primjena aluminijuma i njegovih legura, kao i njihova ekonomska važnost usloveli su da se sve veća pažnja posvećuje njihovoj zaštiti od korozije. Na osnovu dosadašnjih istraživanja u oblasti korozionog ponašanja Al-legura u rastvorima NaCl projektovan je sistem legura aluminijuma sa različitim sadržajem magnezijuma i bakra, uz prisustvo drugih legirajućih elemenata [1-8]. Ovaj rad predstavlja nastavak istraživanja koja su data u radu [9].

Pored pojedinačnog uticaja legirajućih elemenata veoma je važno za izučavanje i poznavanje njihovog međusobnog uticaja u kompoziciji legure, što se direktno odražava na njene osobine.

Obzirom da u svijetu intenzivno raste potreba za legurama aluminijuma koje se u agresivnoj sredini ponašaju koroziorno stabilno, to je cilj ovog rada da se utvrde brzine korozije Al-legura sistema AlMgCu i efikasnost zaštite u prisustvu neorganskih inhibitora NaNO₂, Na₂CO₃ i Na₂HPO₄. Na osnovu dobijenih rezultata dobiće se jasnija slika o povećanom vijeku trajanja ispitivanih materijala u eksploatacionim uslovima inhibiranjem korozione sredine, kao i sam efekat korišćenih inhibitora.

Adrese autora: ¹Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica, ²Farmaceutski fakultet, Podgorica, Crna Gora

Rad primljen: 21.10.2012.

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio obuhvata istraživanja: hemijskog sastava dobijenih legura, mehaničkih osobina i ispitivanje korozijskih karakteristika livenog stanja legura u vodenom rastvoru bez i uz prisustvo neorganskih inhibitora NaNO₂, Na₂CO₃ i Na₂HPO₄.

Višekomponentne legure aluminijuma dobijene su topljenjem u elektrootpornoj peći, livenjem u metalnu kokilu i hlađenjem na vazduhu. Sve legure su urađene u laboratoriji za Livarstvo Metalurško-tehnološkog fakulteta u Podgorici.

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

Korozijska i elektrohemijska istraživanja vršena su na opremi za ubrzana ispitivanja – sistem PAR koji čine: potencijostat-galvanostat model 273, diferencijalni elektrometar, korozijska ćelija K0047, standardna zasićena kalomel elektroda, pomoćne elektrode-valjkasti elektrografit, računar sa korozijskim softverom SOFTCORR 352 II i štampač.

Eksperimentalni dijagrami dobijeni su korišćenjem metoda:

- metoda polarizacionog otpora, Rp;
- potenciodinamička metoda.

REZULTATI I DISKUSIJA

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

Tabela 1 - Hemijski sastav ispitivanih legura

Legura	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn	V	Ti
1	0,08	0,24	0,047	4,47	0,091	0,163	0,347	0,014	0,027
2	0,64	0,67	0,040	1,71	0,372	0,227	0,313	0,012	0,034
3	0,65	0,72	0,287	1,65	0,033	0,005	0,270	0,009	0,027
4	0,12	0,30	2,40	1,57	0,150	0,040	0,270	0,012	0,023
5	0,12	0,28	3,65	1,64	0,220	0,046	0,480	0,013	0,026

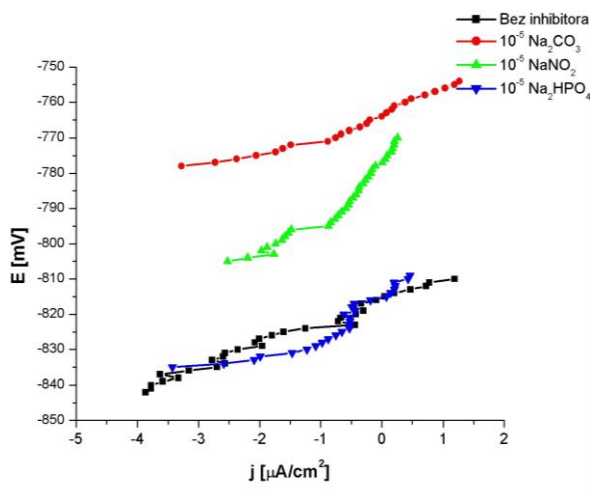
Tabela 1 pokazuje da se radi o višekomponentnim legurama sa različitim sadržajem legirajućih elemenata. Iz tabele se vidi da je sadržaj magnezijuma u legurama 2-5 bio približno isti, a da je samo kod legure 1 bio 4,47 %, dok je sadržaj bakra kod legura 1-3 bio nizak, a kod legura 4 i 5 se kretao od 2,40 % za leguru 4 do 3,65 % za leguru 5.

Rezultati ispitivanja mehaničkih osobina ispitivanih legura u livenom stanju dati su u tabeli 2.

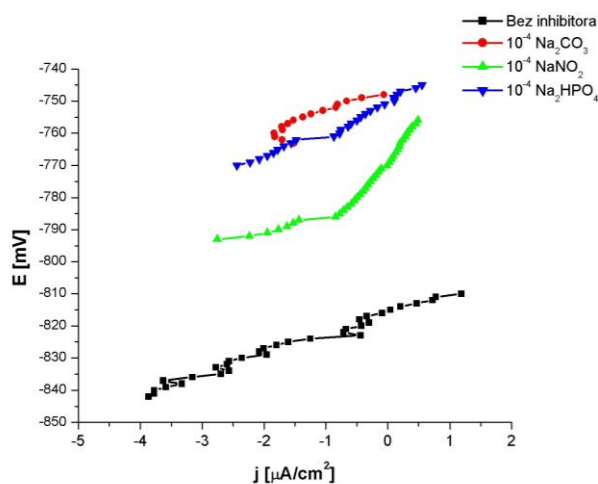
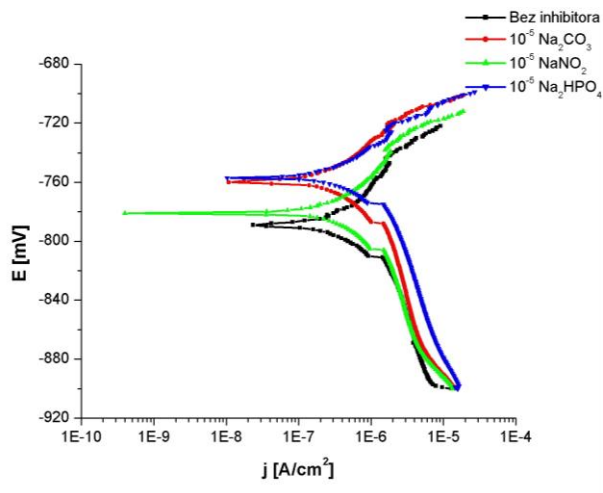
Tabela 2 - Rezultati ispitivanja mehaničkih osobina u livenom stanju

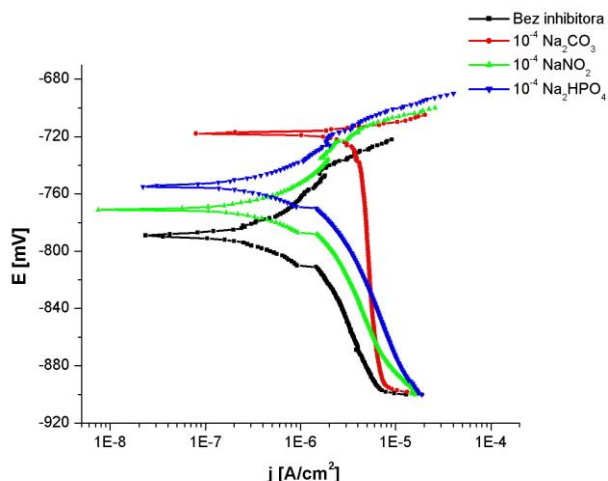
Legura	R_m (N/mm ²)	A (%)	HB (N/mm ²)
1	154	4,00	60,5
2	120	2,00	67,5
3	114	2,50	47,7
4	182	3,25	52,6
5	215	2,50	67,5

Dobijene vrijednosti mehaničkih osobina za liveno stanje ispitivanih Al-legura kreću se u širokom dijapazonu, posebno kada je zatezna čvrstoća u pitanju. Ovi rezultati su posljedica različitog hemijskog sastava, odnosno različitog sadržaja pojedinih legirajućih elemenata koji imaju dominantan uticaj na vrijednosti ovih osobina.

Slika 1 - Linearne polarizacije legure 2 u 0,51M NaCl (koncentracije inhibitora 10⁻⁵ M)

Na slikama 1-4 dati su eksperimentalno dobijeni dijagrami linearne polarizacije i potenciodinamičke katodne i anodne krive za leguru 2 u 0,51M rastvoru NaCl bez inhibitora i sa dodatkom tri neorganska inhibitora koncentracija 10⁻⁴ M i 10⁻⁵ M.

Slika 2 - Linearne polarizacije legure 2 u 0,51M NaCl (koncentracije inhibitora 10⁻⁴ M)Slika 3 - Potenciodinamičke katodne i anodne krive legure 2 u 0,51M NaCl (koncentracije inhibitora 10⁻⁵ M)



Slika 4 - Potenciodinamičke katodne i anodne krive legure 2 u 0,51M NaCl (koncentracije inhibitora 10^{-4} M)

Zavisnosti date na slikama 1 -4 pokazuju da u prisustvu neorganskih inhibitora korozije dolazi do pomjeranja potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, što pokazuje da inhibitori djeluju na smanjenje brzine korozionog procesa.

U sljedećim tabelama prikazane su eksperimentalne vrijednosti polarizacionog otpora (R_p), gustine struje korozije (j_{corr}), potencijala $e(j=0)$ i efikasnosti zaštite. Istraživanja su obavljena u 0,51M rastvoru NaCl uz dodatak neorganskih inhibitora NaNO_2 , Na_2CO_3 i Na_2HPO_4 , koncentracije 10^{-4} M i 10^{-5} M.

Tabela 3 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora Na_2CO_3

Legura	Bez inhibitora			10^{-5} M Na_2CO_3			10^{-4} M Na_2CO_3		
	$e(j=0)$ [mV]	R_p [Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	-923	3,226	6,730	-816,1	6,825	3,182	-809,7	26,42	0,821
2	-816,2	6,254	3,472	-763,7	7,915	2,743	-745,5	8,013	2,710
3	-750,1	12,79	1,698	-746,9	18,25	1,190	-733,4	22,42	0,968
4	-769,3	3,204	6,777	-741,0	3,925	5,532	-736,0	7,466	2,909
5	-799,0	2,746	7,908	-742,6	4,079	5,323	-742,3	4,336	5,008

Tabela 4 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora NaNO_2

Legura	Bez inhibitora			10^{-5} M NaNO_2			10^{-4} M NaNO_2		
	$e(j=0)$ [mV]	R_p [Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	-923	3,226	6,730	-796,6	6,802	3,192	-778,1	10,29	2,111
2	-816,2	6,254	3,472	-776,4	21,66	1,003	-768,2	23,18	0,936
3	-750,1	12,79	1,698	-742,7	18,65	1,164	-735,9	18,96	1,145
4	-769,3	3,204	6,777	-746,8	4,290	5,062	-745,0	5,081	4,274
5	-799,0	2,746	7,908	-755,0	2,900	7,487	-729,5	4,456	4,873

Tabela 5 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora Na_2HPO_4

Legura	Bez inhibitora			10^{-5} M Na_2HPO_4			10^{-4} M Na_2HPO_4		
	$e(j=0)$ [mV]	R_p [Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	-923	3,226	6,730	-790,9	4,770	4,552	-789,0	7,485	2,901
2	-816,2	6,254	3,472	-815,4	10,31	2,105	-750,4	11,40	1,904
3	-750,1	12,79	1,698	-746,5	13,11	1,656	-748,5	16,12	1,347
4	-769,3	3,204	6,777	-742,2	5,199	4,177	-713,6	5,705	3,806
5	-799,0	2,746	7,908	-760,8	4,736	4,585	-759,3	6,589	3,295

Na osnovu vijednosti polarizacionog otpora i gustine struje korozije, koje su prikazane u tabelama 3-5 može se konstatovati da sva tri korišćena inhibitora utiču na smanjenje brzine korozije Al legura u 0,51M rastvoru NaCl, obzirom da inhibitori u rastvoru 0,51M NaCl utiču na smanjenje vrijednosti gustine struje

korozije, odnosno na povećanje polarizacionog otpora. Efikasnost zaštite na osnovu podataka iz prethodnih tabela izračunava se po jednačini:

$$\eta = \frac{j_{corr} - (j_{corr})_{inh}}{j_{corr}}$$

gdje je: j_{corr} gustina struje korozije u neinhibiranom, a $(j_{corr})_{inh}$ u inhibiranom rastvoru. Izračunate vrijednosti efikasnosti zaštite prikazani su u tabeli 6.

Tabela 6 - Efikasnost zaštite ispitivanih Al legura u prisustvu neorganskih inhibitora

Legura	10 ⁻⁵ M Na ₂ CO ₃	10 ⁻⁴ M Na ₂ CO ₃	10 ⁻⁵ M NaNO ₂	10 ⁻⁴ M NaNO ₂	10 ⁻⁵ M Na ₂ HPO ₄	10 ⁻⁴ M Na ₂ HPO ₄
1	52,72%	87,65%	52,57%	68,63%	32,36%	56,89%
2	20,99%	21,94%	71,11%	73,04%	39,37%	45,16%
3	29,92%	42,99%	31,45%	32,57%	2,47%	20,67
4	18,38%	57,08%	25,31%	36,93%	38,36%	43,84%
5	32,68%	36,67%	5,32%	38,37	42,02%	58,33

Tabela 7 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u prisustvu inhibitora Na₂CO₃

Legura	Bez inhibitora	10 ⁻⁵ M Na ₂ CO ₃	10 ⁻⁴ M Na ₂ CO ₃
	$e(j=0)$ [mV]	$e(j=0)$ [mV]	$e(j=0)$ [mV]
1	-847,1	-840,2	-839,4
2	-788,9	-759,1	-717,7
3	-791,0	-770,6	-731,9
4	-773,6	-746,9	-729,8
5	-766,2	-765,0	-743,3

Tabela 8 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u prisustvu inhibitora NaNO₂

Legura	Bez inhibitora	10 ⁻⁵ M NaNO ₂	10 ⁻⁴ M NaNO ₂
	$e(j=0)$ [mV]	$e(j=0)$ [mV]	$e(j=0)$ [mV]
1	-847,1	-805,5	-769,4
2	-788,9	-780,6	-770,7
3	-791,0	-757,0	-728,8
4	-773,6	-766,8	-727,0
5	-766,2	-756,3	-751,0

Tabela 9 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u prisustvu inhibitora Na₂HPO₄

Legura	Bez inhibitora	10 ⁻⁵ M Na ₂ HPO ₄	10 ⁻⁴ M Na ₂ HPO ₄
	$e(j=0)$ [mV]	$e(j=0)$ [mV]	$e(j=0)$ [mV]
1	-847,1	-818,9	-773,4
2	-788,9	-756,5	-754,1
3	-791,0	-749,8	-743,5
4	-773,6	-758,2	-739,0
5	-766,2	-727,7	-701,9

Upoređujući rezultate, za sve ispitivane legure, dobijene potenciodinamičkom metodom prikazane u tabelama 7-9, uočeno je pomjeranje potencijala $e(j=0)$ prema pozitivnijim vrijednostima u prisustvu neorganskih inhibitora. Vrijednosti se kreću u opsegu od -701,9 mV do -847,1 mV.

ZAKLJUČAK

Na bazi svih rezultata ispitivanja, kao i zapažanja do kojih se došlo tokom izrade ovog rada može se zaključiti sljedeće:

1. Livenjem legura različitog hemijskog sastava dobijene su legure sa različitim karakteristikama, što je prvenstveno posledica različitog sadržaja pojedinih legirajućih elemenata.
2. Nivo dobijenih vrijednosti mehaničkih osobina ispitivanih legura u livenom stanju u skladu je sa odabranim i dobijenim hemijskim sastavom.
3. Koroziona stabilnost ispitivanih legura veoma zavisi od hemijskog sastava, pri čemu se mijenjanjem sadržaja pojedinih legirajućih elemenata mijenjaju i korozione karakteristike. Iz dobijenih rezultata ispitivanja korozionih karakteristika se može zaključiti da se sve ispitivane legure ponašaju stabilno, kako u rastvorima hlorida bez prisustva inhibitora, tako i u rastvorima hlorida uz prisustvo inhibitora. Prema tome, kada se posmatra efikasnost zaštite ispitivanih legura u prisustvu inhibitora može se zaključiti da su korišćeni inhibitori u većoj koncentraciji najveću efikasnost zaštite pokazali kod legure 1. Ovaj uticaj se može pripisati hemijskom sastavu legure kod koje je sadržaj magnezijuma dominantan u odnosu na njegovo prisustvo u drugim legurama, dok povećanjem sadržaja bakra u legurama 4 i 5, a uz smanjenje sadržaja magnezijuma efikasnost zaštite korišćenih inhibitora bila je na nižem nivou.

Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke Crne Gore na sredstvima dodijeljenim za naučno-istraživački projekat „Ispitivanje uticaja inhibitora na brzinu korozije materijala na bazi željeza i aluminijuma u vodenim rastvorima“.

LITERATURA

- [1] M.Pourbaix „Atlas of Electrochemical Equilibrium in aqueous solutions“, Oxford, 1966.
- [2] Mladenović S., Korozija materijala, TMF, 1990.
- [3] A.R.Despić, J. Radošević, M. Kliskić, Inhibition of cathodic corrosion of aluminium, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, N. 9, 1990, p 1119-1124.
- [4] Davis J.R., Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM Intl., Materials Park, Ohio, 1999.
- [5] D.Vuksanovic, D.Radonjic, D.Boricic, Z.Cvijovic, Lj.Pavlovic, Ispitivanje korozione stabilnosti livenih legura aluminijuma sistema Al-Mg-Cu u livenom i termicki ohladjenom stanju, Zastita materijala 49 (1) 51-57, 2008.
- [6] P.Živković „Corrosion Investigation on Al and Al-alloys in Montenegro“, XVIII Yugoslav Symposium Corrosion and Material protection 2000, p 45.
- [7] A.S.Fouda, G.Y.Elewady, A.El-Askalany, K. Shalaby, Inhibition of aluminum corrosion in hydrochloric acid media by three Schiff base compounds, Zastita materijala 51 (4) 205-221, 2010.
- [8] J. Radošević, M. Kliškić, A. Višekruna, Inhibicija korozija Al-2,5Mg slitine pomoću treće kisele fenolne podfrakcije vodenog ekstrakta ružmarina, Kemijska industrija 50 (10), 537-541, 2001.
- [9] D. Vuksanović, J. Pješčić, D. Radonjić, R. Zejnilović, V. Grudić, Uticaj neorganskih inhibitora na brzinu korozije legura sistema AlMg i AlMgCu, Drugi međunarodni simpozijum o koroziji i zaštiti materijala i životnoj sredinu, Bar 17.10.-20.10.2012, s. 278-283.

ABSTRACT

INVESTIGATION THE CORROSION BEHAVIOR OF AlMgCu SYSTEM ALLOYS IN AQUEOUS SOLUTIONS IN PRESENCE OF IN ORGANIC INHIBITORS NaNO₂, Na₂CO₃ AND Na₂HPO₄

Corrosion inhibitors are substances in small quantities and under certain conditions, reduce or completely stop metal corrosion.

Inhibitors are generally used to protect metals from corrosion in solutions and spaces limited capacity. It can be chemically appliances, boilers, equipment for storing, abrasion, and the like. Inhibitors used in this work are those of the anodic corrosion inhibitors, whose purpose is to slow down the process of anodic dissolution of metal as the primary corrosion products form insoluble protective layer that adheres strongly to the metal surface and thus reduces the anode surface.

Composition of the corrosive environment affects the efficacy of anodic inhibitors. The presence of halide ions (chloride), as well as increased activity of hydrogen ions, hampering interpretation metals in the passive state. Increasing aggressiveness of the solution increases the passivation current density. Under these conditions require significantly higher concentration of inhibitor to effect passivation of metals.

Key words: *corrosion inhibitors, corrosion of metals, the current density, aqueous solutions*

Paper received: 21.10.2012.

Scientific paper