

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

Originalni naučni rad
UDC:620.193.4:69.715

Ispitivanje korozionog ponašanja Al-legura sistema Al-Mg-Cu u vodenim rastvorima NaCl i Na₂SO₄ i prikaz efikasnosti inhibitora Na₂CO₃, NaNO₂ i Na₂HPO₄

Inhibitori korozije su supstance koje dodate u maloj količini u agresivni medijum mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Pravilan izbor inhibitora je vrlo važan podatak, ako se zna da pojedini inhibitor usporava koroziju samo za određeni sastav rastvor/metal. U ovom radu je praćen efekat neorganskih inhibitora NaNO₂, Na₂CO₃ i Na₂HPO₄ u 0,5M rastvoru Na₂SO₄, pri čemu će biti analizirani uporedni rezultati ispitivanja uticaja ovih inhibitora u 0,5M rastvoru NaCl i Na₂SO₄. Efekat inhibitora se ogleda u povećanju polarizacionog otpora i smanjenju struje korozije, a koji je različit zavisno od vrste inhibitora, agresivne sredine i tipa legure.

Ključne riječi: korozija, brzina korozije, inhibitori korozije, polarizacioni otpor, gustina struje, vodeni rastvori.

UVOD

U današnje vrijeme, prateći proizvodnju i potrošnju obojenih metala u svijetu, može se konstatovati da po obimu potrošnje i tempu rasta prvo mjesto zauzima aluminijum. Prema tome, zbog sve većeg interesa za aluminijumom i njegovim legurama značajno mjesto zauzimaju legure aluminijuma sa bakrom i magnezijumom.

Projektovanje hemijskog sastava legura na bazi aluminijuma zahtijeva izuzetno poznavanje pojedinačnog i međusobnog uticaja svih legirajućih elemenata sa ciljem da se dobiju legure koje će zadovoljiti mehaničke i korozivne karakteristike. Međutim, poznato je da je teško dobiti legure aluminijuma koje će istovremeno imati dobre mehaničke osobine i dobru korozivnu otpornost, zbog toga što se u strukturi legura javljaju faze od kojih se neke ponašaju stabilno, a neke aktivno u korozivnoj sredini.

Na osnovu navedenog, cilj ovog rada je da se putem uporedne analize dosadašnjih rezultata datih u radovima [1, 2] utvrdi efikasnost zaštite navedenih neorganskih inhibitora u 0,5M rastvorima NaCl i Na₂SO₄.

EKSPERIMENTALNI DIO

Legure sistema Al-Mg-Cu dobijene su topljenjem u elektrootpornoj peći, livenjem u metalnu kokilu i hlađenjem na vazduhu. Sve legure su dobijene u laboratoriji za livarstvo Metalurško-tehnološkog fakulteta u Podgorici.

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

Primljeno za publikovanje: 02. 07. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 16. 10. 2013.

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

Eksperimentalni dio obuhvata istraživanja: mehaničkih osobina i ispitivanje korozivnih karakteristika legura u livenom stanju u vodenim rastvorima NaCl i Na₂SO₄ bez prisustva i uz prisustvo neorganskih inhibitora NaNO₂, Na₂CO₃ i Na₂HPO₄.

Za koroziona i elektrohemijska ispitivanja korišćena je oprema za ubrzana ispitivanja-sistem PRA koji čine: potenciostat-galvanostat model 273, diferencijalni elektrometar, koroziona ćelija K0047, standardna zasićena kalomel elektroda, pomoćne elektrode-valjkasti elektrografit, računar sa korozivnim softverom SOFCORR 352 II i štampač.

Eksperimentalni dijagrami dobijeni su korišćenjem metoda:

- metoda polarizacionog otpora, R_p
- potenciodinamička metoda.

REZULTATI I DISKUSIJA

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

Iz tabele 1 se vidi da su dobijene višekomponentne legure sa različitim sadržajem legirajućih elemenata, a da je sadržaj glavnih legirajućih elemenata magnezijuma i bakra varirao od legure do legure i kretao se od 0,047% do 5,20% za bakar, dok je sadržaj magnezijuma bio od 0,76% do 6,92%.

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

Tabela 1 - Hemijski sastav ispitivanih legura

Legura	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn	V	Ti
1	0,8	0,24	0,047	4,47	0,091	0,163	0,347	0,014	0,027
2	0,64	0,67	0,04	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	0,27	0,009	0,027
4	0,12	0,30	2,40	1,57	0,15	0,040	0,27	0,012	0,023
5	0,12	0,28	3,65	1,64	0,22	0,046	0,48	0,013	0,026
6	0,15	0,39	5,20	0,76	0,054	0,007	0,65	-	0,023
7	0,146	0,26	0,30	6,92	0,284	0,185	0,274	-	0,13

Tabela 2 - Rezultati ispitivanja mehaničkih osobina u livenom stanju

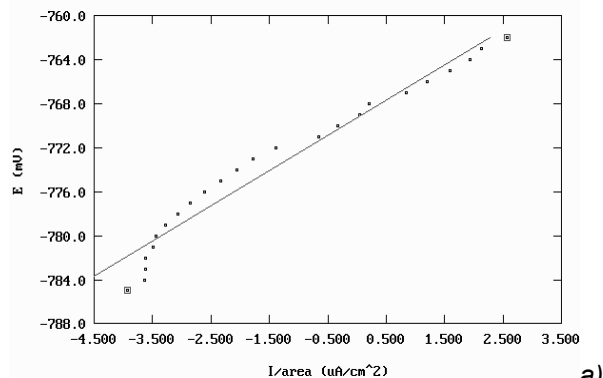
Legura	Rm (N/mm ²)	A (%)	HB (N/mm ²)
1	154	4,00	60,5
2	120	2,00	67,5
3	114	2,50	47,5
4	182	3,25	52,6
5	215	2,50	67,5
6	213	4,00	87,8
7	146	1,25	79,6

Rezultati ispitivanja mehaničkih osobina Al-legura u livenom stanju pokazuju različite vrijednosti datih karakteristika, ali su kod većine legura dobijene vrijednosti mehaničkih osobina na zadovoljavajućem nivou.

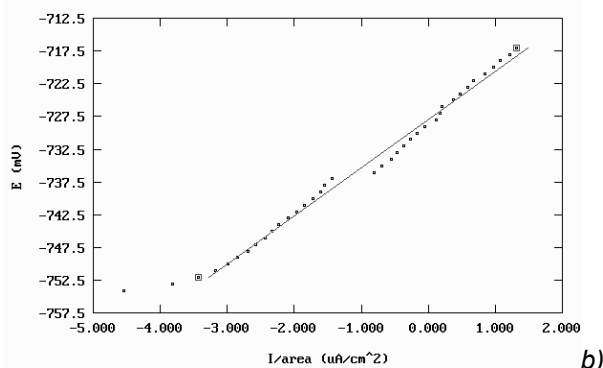
Projektovani hemijski sastav, odnosno povećan sadržaj pojedinih legirajućih elemenata svojim prisustvom u legurama obezbjeđuju formiranje faza koje utiču na korozionu stabilnost, a istovremeno su i uzrok dobijenih mehaničkih osobina.

Eksperimentalno dobijeni dijagrami linearne polarizacije i potenciodinamičke katodne i anodne polarizacione krive za leguru 4, u rastvorima NaCl i Na₂SO₄, prikazane su na slikama 1-4. Dijagrami sa pomenutih slika snimljeni su u rastvorima bez prisustva inhibitora i sa dodatkom inhibitora Na₂HPO₄ koncentracije 10⁻⁴ M.

Linearne polarizacije date na slikama 1 i 2 pokazuju da dodatkom inhibitora u rastvore NaCl i Na₂SO₄ dolazi do pomjeranja potencijala $e(j=0)$ ka pozitivnijim vrijednostima, odnosno do smanjenja brzine korozije u rastvoru sa dodatkom inhibitora.

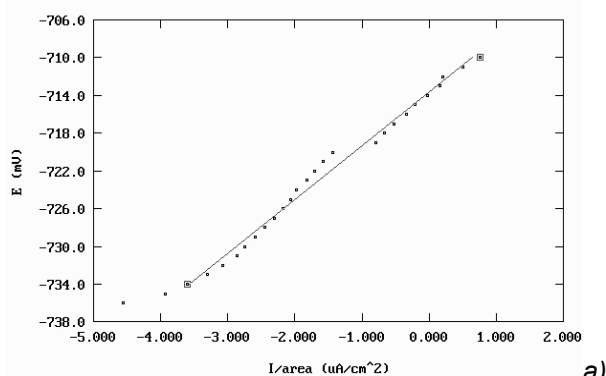


a)

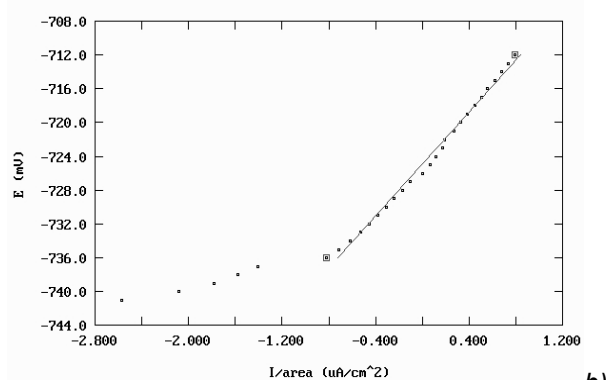


b)

Slika 1 - Linearne polarizacije legure 4 u hloridnom (a) i sulfatnom (b) rastvoru bez inhibitora

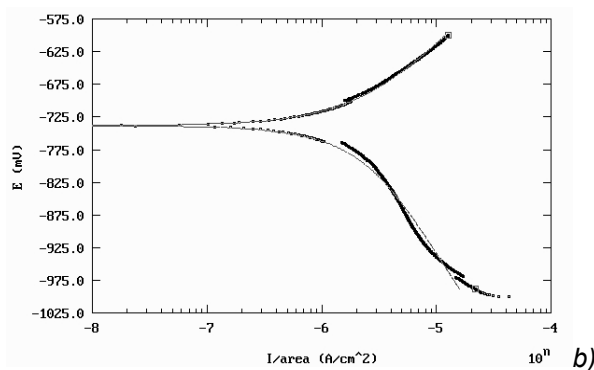
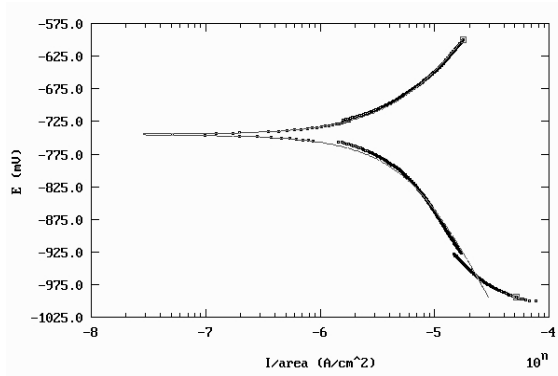
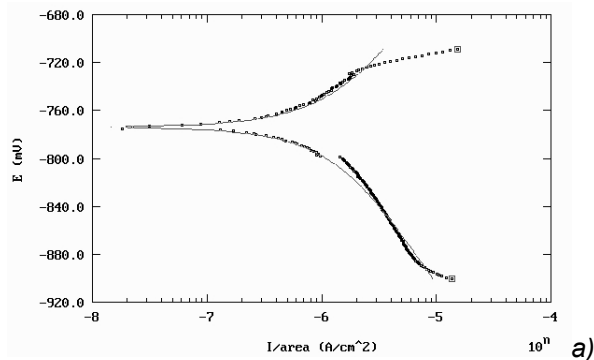
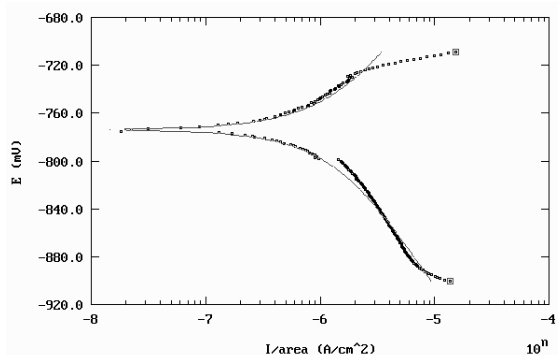


a)



b)

Slika 2 - Linearne polarizacije legure 4 u hloridnom (a) i sulfatnom (b) rastvoru sa dodatkom inhibitora Na₂HPO₄



Slika 3 - Potenciodinamičke katodne i anodne krive legure 4 u hloridnom (a) i sulfatnom (b) rastvoru bez inhibitora

Slika 4 - Potenciodinamičke katodne i anodne krive legure 4 u hloridnom (a) i sulfatnom (b) rastvoru sa dodatkom inhibitora Na₂HPO₄

Kao i kod linearne polarizacije i potenciodinamičke katodne i anodne krive (slike 3 i 4) pokazuju da inhibitor utiče na pomjeranja potencijala $e(j=0)$ ka pozitivnijim vrijednostima, odnosno na smanjenje brzine korozije.

U tabelama koje slijede date su eksperimentalne vrijednosti polarizacionog otpora (R_p), gustine struje korozije (j_{corr}), potencijala $e(j=0)$ i efikasnosti zaštite. Istraživanja su obavljena u 0,5 M rastvorima NaCl i Na₂SO₄ uz dodatak neorganskih inhibitora NaNO₂, Na₂CO₃ i Na₂HPO₄, koncentracije 10⁻⁴ M.

Tabela 3 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u rastvoru NaCl u prisustvu inhibitora Na₂CO₃

Legura	Bez inhibitora			10 ⁻⁴ M Na ₂ CO ₃		
	$e(j=0)$ [mV]	R_p [kΩ]	j_{corr} [μA/cm ²]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [kΩ]	j_{corr} [μA/cm ²]
1	-923,0	3,226	6,730	-809,7	26,42	0,821
2	-816,2	6,254	3,472	-745,5	8,013	2,710
3	-750,1	12,79	1,698	-733,4	22,42	0,968
4	-769,3	3,204	6,777	-736,0	7,466	2,909
5	-799,0	2,746	7,908	-742,3	4,336	5,008
6	-736,5	4,251	5,109	-708,2	9,286	2,338
7	-819,5	7,483	2,902	-810,2	9,644	2,252

Tabela 4 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u rastvoru Na₂SO₄ u prisustvu inhibitora Na₂CO₃

Legura	Bez inhibitora			10 ⁻⁴ M Na ₂ CO ₃		
	$e(j=0)$ [mV]	R_p [kΩ]	j_{corr} [μA/cm ²]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [kΩ]	j_{corr} [μA/cm ²]
1	-860,6	19,71	1,102	-854,5	23,72	0,915
2	-863,3	12,15	1,787	-855,2	25,47	0,852
3	-891,7	16,08	1,351	-870,4	24,47	0,887
4	-727,9	7,378	2,943	-724,5	12,24	1,774
5	-705,1	4,281	5,072	-698,9	8,668	2,505
6	-796,9	28,33	0,766	-790,4	30,76	0,706
7	-827,2	22,54	0,963	-807,2	31,40	0,691

Tabela 5 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u rastvoru NaCl u prisustvu inhibitora NaNO_2

Legura	Bez inhibitora			10^{-4} M NaNO_2		
	$e(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	-923,0	3,226	6,730	-778,1	10,29	2,111
2	-816,2	6,254	3,472	-768,2	23,18	0,936
3	-750,1	12,79	1,698	-742,7	18,65	1,164
4	-769,3	3,204	6,777	-745,0	5,081	4,274
5	-799,0	2,746	7,908	-729,5	4,456	4,873
6	-736,5	4,251	5,109	-701,4	7,321	2,966
7	-819,5	7,483	2,902	-818,0	9,990	2,173

Tabela 6 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u rastvoru Na_2SO_4 u prisustvu inhibitora NaNO_2

Legura	Bez inhibitora			10^{-4} M NaNO_2		
	$e(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	-860,6	19,71	1,102	-847,8	24,31	0,893
2	-863,3	12,15	1,787	-855,9	21,70	1,001
3	-891,7	16,08	1,351	-851,8	26,03	0,834
4	-727,9	7,378	2,943	-724,7	11,90	1,824
5	-705,1	4,281	5,072	-660,8	11,67	1,861
6	-796,9	28,33	0,766	-691,9	30,39	0,714
7	-827,2	22,54	0,963	-815,6	25,29	0,858

Tabela 7 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u rastvoru NaCl u prisustvu inhibitora Na_2HPO_4

Legura	Bez inhibitora			10^{-4} M Na_2HPO_4		
	$e(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	-923,0	3,226	6,730	-789,0	7,485	2,901
2	-816,2	6,254	3,472	-750,4	11,40	1,904
3	-750,1	12,79	1,698	-748,4	16,12	1,347
4	-769,3	3,204	6,777	-713,6	5,705	3,806
5	-799,0	2,746	7,908	-759,3	6,589	3,295
6	-736,5	4,251	5,109	-720,9	5,777	3,759
7	-819,5	7,483	2,902	-814,3	8,064	2,693

Tabela 8 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u rastvoru Na_2SO_4 u prisustvu inhibitora Na_2HPO_4

Legura	Bez inhibitora			10^{-4} M Na_2HPO_4		
	$e(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	-860,6	19,71	1,102	-830,2	22,63	0,959
2	-863,3	12,15	1,787	-862,1	20,94	1,037
3	-891,7	16,08	1,351	-884,5	19,55	1,111
4	-727,9	7,378	2,943	-724,9	15,37	1,412
5	-705,1	4,281	5,072	-704,2	11,27	1,926
6	-796,9	28,33	0,766	-726,6	28,40	0,764
7	-827,2	22,54	0,963	-821,6	28,43	0,763

Na bazi vrijednosti polarizacionog otpora i korozije Al legura u rastvorima NaCl i Na_2SO_4 , gustine struje korozije iz tabela 3-8, može se uočiti obzirom da dodatkom inhibitora u rastvor dolazi da sva tri inhibitora utiču na smanjenje brzine na smanjenja vrijednosti gustine struje korozije, od-

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

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

gdje je: j_{corr} gustina struje korozije u neinhibiranom, a $(j_{\text{corr}})_{\text{inh}}$ u inhibiranom rastvoru. Izračunate vrijednosti efikasnosti zaštite prikazani su u tabelama 9 i 10.

Tabela 9 - Efikasnost zaštite ispitivanih legura u rastvoru NaCl u prisustvu neorganskih inhibitora

Legura	10 ⁻⁴ M Na ₂ CO ₃	10 ⁻⁴ M NaNO ₂	10 ⁻⁴ M Na ₂ HPO ₄
1	87,80%	68,63%	56,89%
2	21,94%	73,04%	52,93%
3	42,99%	31,44%	20,67%
4	57,07%	36,93%	43,83%
5	36,67%	38,37%	58,33%
6	54,23%	41,94%	26,42%
7	22,39%	25,12%	7,20%

Tabela 10 - Efikasnost zaštite ispitivanih legura u rastvoru Na₂SO₄ u prisustvu neorganskih inhibitora

Legura	10 ⁻⁴ M Na ₂ CO ₃	10 ⁻⁴ M NaNO ₂	10 ⁻⁴ M Na ₂ HPO ₄
1	16,96%	18,96%	12,97%
2	52,32%	43,98%	41,96%
3	34,34%	38,26%	17,76%
4	39,72%	38,02%	52,02%
5	50,61%	63,30%	62,02%
6	7,83%	6,78%	0,26%
7	28,24%	10,90%	20,76%

Tabela 11 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u rastvoru NaCl u prisustvu inhibitora Na₂CO₃

Legura	Bez inhibitora $e(j=0)$ [mV]	10 ⁻⁴ M Na ₂ CO ₃ $e(j=0)$ [mV]
1	-847,1	-839,4
2	-788,9	-717,7
3	-791,0	-731,9
4	-773,6	-729,8
5	-766,2	-743,3
6	-745,1	-722,9
7	-824,9	-803,9

Sagledajući vrijednosti potencijala $e(j=0)$ iz tabela 11-16, dobijene potenciodinamičkom metodom, uočava se pomjeranje potencijala prema pozitivnijim vrijednostima u ispitivanim rastvorima sa dodatkom neorganskih inhibitora korozije. Ova konstatacija se odnosi na sve ispitivane legure. Vri-

jednosti potencijala $e(j=0)$ su u intervalu od -665,5 mV do -875,3 mV.

Tabela 12 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u rastvoru Na₂SO₄ u prisustvu inhibitora Na₂CO₃

Legura	Bez inhibitora $e(j=0)$ [mV]	10 ⁻⁴ M Na ₂ CO ₃ $e(j=0)$ [mV]
1	-875,3	-865,5
2	-853,1	-845,9
3	-892,7	-846,1
4	-745,0	-723,7
5	-740,0	-709,1
6	-797,9	-765,0
7	-811,9	-809,8

Tabela 13 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u rastvoru NaCl u prisustvu inhibitora Na₂NO₂

Legura	Bez inhibitora $e(j=0)$ [mV]	10 ⁻⁴ M Na ₂ NO ₂ $e(j=0)$ [mV]
1	-847,1	-769,4
2	-788,9	-770,7
3	-791,0	-728,8
4	-773,6	-727,0
5	-766,2	-751,0
6	-745,1	-723,2
7	-824,9	-807,3

Tabela 14 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u rastvoru Na₂SO₄ u prisustvu inhibitora Na₂NO₂

Legura	Bez inhibitora $e(j=0)$ [mV]	10 ⁻⁴ M Na ₂ NO ₂ $e(j=0)$ [mV]
1	-875,3	-812,4
2	-853,1	-842,0
3	-892,7	-842,4
4	-745,0	-738,4
5	-740,0	-665,5
6	-797,9	-723,3
7	-811,9	-781,2

Tabela 15 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamičkom metodom u rastvoru NaCl u prisustvu inhibitora Na₂HPO₄

Legura	Bez inhibitora $e(j=0)$ [mV]	10 ⁻⁴ M Na ₂ HPO ₄ $e(j=0)$ [mV]
1	-847,1	-773,4
2	-788,9	-754,1
3	-791,0	-743,5
4	-773,6	-739,0
5	-766,2	-727,7
6	-745,1	-730,2
7	-824,9	-791,3

Tabela 16 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potencio-dinamičkom metodom u rastvoru Na_2SO_4 u prisustvu inhibitora Na_2HPO_4

Legura	Bez inhibitora	10^{-4} M Na_2HPO_4
	$e(j=0)$ [mV]	$e(j=0)$ [mV]
1	-875,3	-819,3
2	-853,1	-839,9
3	-892,7	-877,1
4	-745,0	-738,0
5	-740,0	-680,2
6	-797,9	-737,5
7	-811,9	-807,3

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

1. Sve ispitivane legure imaju zadovoljavajuće vrijednosti mehaničkih osobina, pri čemu projektovani hemijski sastav obezbjeđuje u strukturi legura formiranje faza koje utiču na korozionu stabilnost, a istovremeno su i uzrok dobijenih mehaničkih osobina.

2. Koroziona ispitivanja u vodenim rastvorima NaCl i Na_2SO_4 pokazuju da se uz prisustvo sva tri inhibitora smanjuje brzina korozije ispitivanih Al-legura. Generalno posmatranim najveću efikasnost inhibitora u rastvoru NaCl imala je legura 1, a u rastvoru Na_2SO_4 legura 5. Ovakvo ponašanje je isključivo posledica hemijskog sastava ispitivanih legura, odnosno prvenstveno sadržaja bakra i magnezijuma.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOR OF Al-ALLOYS SYSTEM Al-Mg-Cu IN AQUEOUS SOLUTIONS OF NaCl AND Na_2SO_4 AND REVIEW OF THE EFFICIENCY OF INHIBITORS Na_2CO_3 , NaNO_2 AND Na_2HPO_4

Corrosion inhibitors are substances which, added to a small amount of aggressive media, can considerably reduce the corrosion rate of metals. The proper selection of inhibitors is a very important fact, if we know that some inhibitor slows down corrosion for a particular composition of solution /metal interface. This paper presents impact of inorganic inhibitors NaNO_2 , Na_2CO_3 and Na_2HPO_4 in 0.5 M Na_2SO_4 solution, in which the comparative results of the effects of these inhibitors in 0.51 M NaCl and 0.5 M Na_2SO_4 are analyzed. The effect of inhibitors is reflected in the increase of polarization resistance and decrease in the corrosion current density, in different degree depending on the type of inhibitor, the aggressive solution and the type of alloy.

Key words: corrosion, corrosion rate, corrosion inhibitors, polarization resistance, current density, aqueous solutions.

Scientific paper

Received for Publication: 02. 07. 2013.

Accepted for Publication: 16. 10. 2013.

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] D. Vuksanović, J. Pješčić, D. Radonjić, R. Zejniliović, 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, 278-283.
- [2] D. Vuksanović, J. Pješčić, D. Radonjić, R. Zejniliović, V. Grudić, (2012), Ispitivanje korozionog ponašanja legura sistema AlMgCu u vodenim rastvorima u prisustvu neorganskih inhibitora NaNO_2 , Na_2CO_3 i Na_2HPO_4 , Zastita materijala 53, 4, 324-328.
- [3] M.Pourbaix „Atlas of Electrochemical Equilibrium in aqueous solutions“, Oxford, 1966.
- [4] Mladenović S., Korozija materijala, TMF, 1990.
- [5] A.R.Despić, J. Radošević, M. Klisčić, Inhibition of cathodic corrosion of aluminium, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, N. 9, 1990, 1119-1124.
- [6] Davis J.R., Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM Intl., Materials Park, Ohio, 1999.
- [7] P.Živković „Corrosion Investigation on Al and Al-alloys in Montenegro“, XVIII Yugoslav Symposium Corrosion and Material protection 2000, p 45.
- [8] J. Radošević, M. Kliškić, A. Višekruna, (2001) Inhibicija korozija Al-2,5Mg slitine pomoću treće kisele fenolne podfrakcije vodenog ekstrakta ružmarina, Kemijska industrija 50 (10), 537-541.