

JELENA PJEŠ I¹, VESELINKA GRUDI¹, DARKO VUKSANOV¹, DRAGAN RADONJI¹, REFIK ZEJNIOLOVI²

Originalni nau ni rad
UDC:620.193.4:669.75.782

Uticaj neorganskih inhibitora na koroziono ponašanje Al-Si legura u vodenim rastvorima hlorida

Aluminijum, kao metal koji se može legirati sa velikim brojem elemenata, je veoma interesantan sa aspekta njegove primjene, odnosno on u odre enim uslovima treba, osim mehani kih, da zadovolji i korozione karakteristike. Sa ovog aspekta interesantne su legure aluminijuma na bazi sistema Al-Si, na ije ponašanje uti e hemijski sastav koji omogu ava, pod odre enim uslovima dobijanja, da se dobiju legure odre ene strukture koja zavisi od prisustva i koncentracije ostalih legiraju ih elemenata. Na osnovu ovoga, pretpostavljeni je da se dobijene legure sistema Al-Si mogu koroziono „popraviti“ dodatkom inhibitora, koji e dati odre enu efikasnost zaštite u 0,5M rastvoru HCl, odnosno da e se koroziona stabilnost ovih legura koriš enjem inhibitora Na_2CO_3 , NaNO_2 i Na_2HPO_4 dovesti na viši nivo.

Klju ne rije i: inhibitori korozije, korozija metala, gustina struje, vodeni rastvori.

UVOD

Legure sistema Al-Si legirane kobaltom, niklom, molibdenom i željezom, predstavljaju specifi - ne visokovatrootporne materijale koji se koriste za rad na povišenim temperaturama. Osim toga, ove legure mogu biti interesantne i sa aspekta korozione stabilnosti, odnosno kako legiraju i elementi pojedina no uti u na korozionu stabilnost i da li je nji- nov me usobni uticaj povoljan da se u kona nom smislu može govoriti o stepenu korozione stabilnosti ovih legura i mogu nosti njihove primjene kao koroziono stabilnih materijala [1-3]. Ovaj rad predstavlja nastavak dosadašnjih istraživanja na ovom sistemu legura [4-6], sa razlikom što su ispitivanja vršena u 0,5M rastvorima NaCl , Na_2SO_4 sa istim inhibitorima. Cilj ovog rada je da se kroz koriš enje inhibitora korozije Na_2CO_3 , NaNO_2 i Na_2HPO_4 izvrši kvantifikacija brzine korozije i izra una efikasnost zaštite, pri ispitivanjima u 0,5M rastvoru HCl.

EKSPERIMENTALNI DIO

Priprema šarže i dobijanje legura sistema Al-Si vršeno je u laboratoriji za Lavarstvo Metalurško-tehnološkog fakulteta. Legure su dobijene topljenjem u elektrootpornoj pe i snage 5,5 kW, ija radna temperatura je 1100 °C. Nakon topljenja u elektrootpornoj pe i vršeno je livenje u metalnu kokilu i hla - enje na vazduhu.

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

Primljeno za publikovanje: 16.7.2014.

Prihva eno za publikovanje: 12.9.2014.

Kao osnova za njihovo dobijanje koriš ena je legura AlSi10Mg sa ciljem obezbje enja što manjeg stepena nehomogenosti u toku izrade ovih legura. Legurama su nakon topljenja dodavani ostali legiraju i elementi u prora unatom iznosu.

Ispitivanja hemijskog sastava dobijenih legura vršena su u Kombinatu aluminijuma Podgorica na X-RAY kvantometru metodom bez razaranja.

Koroziona i elektrohemisika ispitivanja vršena su na opremi za ubrzana ispitivanja-sistem PAR koji ine: potencijostat-galvanostat model 273, diferencijalni elektrometar, koroziona elija K0047, standardna zasi ena kalomel elektroda, pomo ne elektrode-valjkasti elektrografit, ra unar sa korozionim softverom SOFTCORR 352 II i štampa .

Za koroziona ispitivanja koriš ene su metode:

- metoda polarizacionog otpora, R_p ;
- potenciodinami ka metoda.

REZULTATI I DISKUSIJA

Za ispitivanja efikasnosti inhibitora Na_2CO_3 , NaNO_2 i Na_2HPO_4 koriš ene su 4 legure sistema Al-Si kod kojih se sadržaj silicijuma kretao od 11,76% - 12,50%, željeza od 1,64% - 1,77%, bakra od 1,21% - 2,20%, magnezijuma od 0,91% - 2,96%, nikla od 0,78% - 1,41%, kobalta od 0,70% - 1,00%, mangana 0,09% - 0,44%, molibdena od 0,25% - 0,55%, dok je sadržaj berilijuma u svim legurama bio 0,25%.

U tabelama 1-6 prikazane su eksperimentalne vrijednosti polarizacionog otpora (R_p), gustine struje korozije (j_{corr}), potencijala $e(j=0)$ u 0,5M rastvoru HCl, bez i uz dodatak neorganskih inhibitora NaNO_2 , Na_2CO_3 i Na_2HPO_4 , koncentracije 10^{-4}M .

Tabela 1 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora Na_2CO_3

| Legura | Bez inhibitora | | | $10^{-4} \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ | | |
|--------|----------------------|------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------|--------------------------------------|
| | $e(j=0) [\text{mV}]$ | $R_p [\text{ }]$ | $j_{corr} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$ | $e(j=0) [\text{mV}]$ | $R_p [\text{ }]$ | $j_{corr} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$ |
| 1 | -703,6 | 97,54 | 222,6 | -676,1 | 168,3 | 129,0 |
| 2 | -694,8 | 70,23 | 309,2 | -679,0 | 203,9 | 106,5 |
| 3 | -694,5 | 68,27 | 318,1 | -683,8 | 140,4 | 154,7 |
| 4 | -704,9 | 72,82 | 298,2 | -701,1 | 94,23 | 230,4 |

Tabela 2 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora NaNO_2

| Legura | Bez inhibitora | | | 10^{-4} M NaNO_2 | | |
|--------|----------------------|------------------|--------------------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------------|
| | $e(j=0) [\text{mV}]$ | $R_p [\text{ }]$ | $j_{corr} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$ | $e(j=0) [\text{mV}]$ | $R_p [\text{ }]$ | $j_{corr} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$ |
| 1 | -703,6 | 97,54 | 222,6 | -679,1 | 100,0 | 217,2 |
| 2 | -694,8 | 70,23 | 309,2 | -681,9 | 126,0 | 172,3 |
| 3 | -694,5 | 68,27 | 318,1 | -686,0 | 96,74 | 224,5 |
| 4 | -704,9 | 72,82 | 298,2 | -694,6 | 106,9 | 203,1 |

Tabela 3 - Vrijednosti R_p , j_{corr} i $e(j=0)$ dobijene metodom polarizacionog otpora u prisustvu inhibitora Na_2HPO_4

| Legura | Bez inhibitora | | | $10^{-4} \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ | | |
|--------|----------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|--------------------------------------|
| | $e(j=0) [\text{mV}]$ | $R_p [\text{ }]$ | $j_{corr} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$ | $e(j=0) [\text{mV}]$ | $R_p [\text{ }]$ | $j_{corr} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$ |
| 1 | -703,6 | 97,54 | 222,6 | -672,8 | 114,0 | 190,5 |
| 2 | -694,8 | 70,23 | 309,2 | -673,4 | 105,6 | 205,5 |
| 3 | -694,5 | 68,27 | 318,1 | -668,9 | 109,2 | 198,9 |
| 4 | -704,9 | 72,82 | 298,2 | -685,8 | 78,79 | 275,6 |

Tabela 4 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamikom metodom u prisustvu inhibitora Na_2CO_3

| Legura | Bez inhibitora | $10^{-4} \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ |
|--------|----------------------|-------------------------------------|
| | $e(j=0) [\text{mV}]$ | $e(j=0) [\text{mV}]$ |
| 1 | -647,4 | -641,8 |
| 2 | -649,6 | -629,3 |
| 3 | -649,8 | -625,6 |
| 4 | -661,8 | -650,7 |

Tabela 5 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamikom metodom u prisustvu inhibitora NaNO_2

| Legura | Bez inhibitora | 10^{-4} M NaNO_2 |
|--------|----------------------|----------------------------|
| | $e(j=0) [\text{mV}]$ | $e(j=0) [\text{mV}]$ |
| 1 | -647,4 | -622,4 |
| 2 | -649,6 | -632,8 |
| 3 | -649,8 | -632,9 |
| 4 | -661,8 | -647,7 |

Tabela 6 - Vrijednosti $e(j=0)$ dobijeni potenciodinamikom metodom u prisustvu inhibitora Na_2HPO_4

| Legura | Bez inhibitora | $10^{-4} \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ |
|--------|----------------------|--------------------------------------|
| | $e(j=0) [\text{mV}]$ | $e(j=0) [\text{mV}]$ |
| 1 | -647,4 | -618,8 |
| 2 | -649,6 | -625,2 |
| 3 | -649,8 | -622,7 |
| 4 | -661,8 | -644,7 |

Dodatak inhibitora uticao je na smanjenje vrijednosti gustine struje korozije, odnosno na poveanje vrijednosti polarizacionog otpora. Efikasnost zaštite na osnovu podataka iz prethodnih tabela izra unava se po jedna ini [7]:

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

gdje je j_{corr} gustina struje korozije u neinhibiranom, a $(j_{corr})_{inh}$ u inhibiranom rastvoru. Izra unate vrijednosti efikasnosti zaštite prikazane su u tabeli 7 (u 0,5M rastvoru HCl).

Tabela 7 - Efikasnost zaštite ispitivanih Al legura u prisustvu neorganskih inhibitora, osnovni rastvor 0,5M HCl

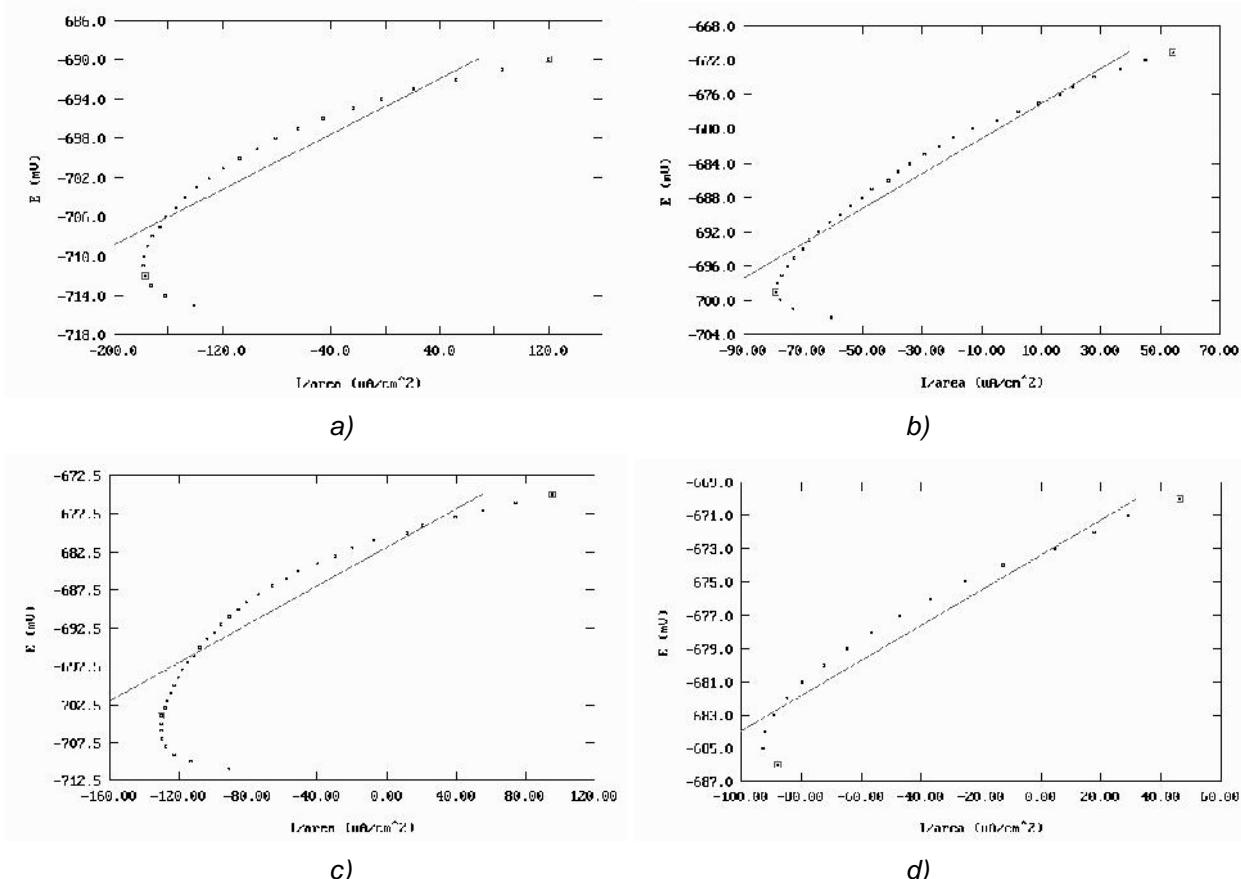
| Legura | $10^{-4} \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ | 10^{-4} M NaNO_2 | $10^{-4} \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ |
|--------|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 42,0% | 2,4% | 14,4% |
| 2 | 65,6% | 44,3% | 33,5% |
| 3 | 51,4% | 29,4% | 37,5% |
| 4 | 24,0% | 31,9% | 7,3% |

Tabela 7 pokazuje da se ispitivane legure ponajdu različito, kada je efikasnost primijenjenih inhibitora u pitanju. Prilikom korištenja inhibitora Na_2CO_3 i NaNO_2 , najveća je efikasnost pokazuje legura 2, kod koje je odnos Cu i Mg oko 1,5. Ova legura ima najveći i sadržaj cobalta, a najmanji sadržaj nikla. Kod korištenja inhibitora Na_2HPO_4 ,

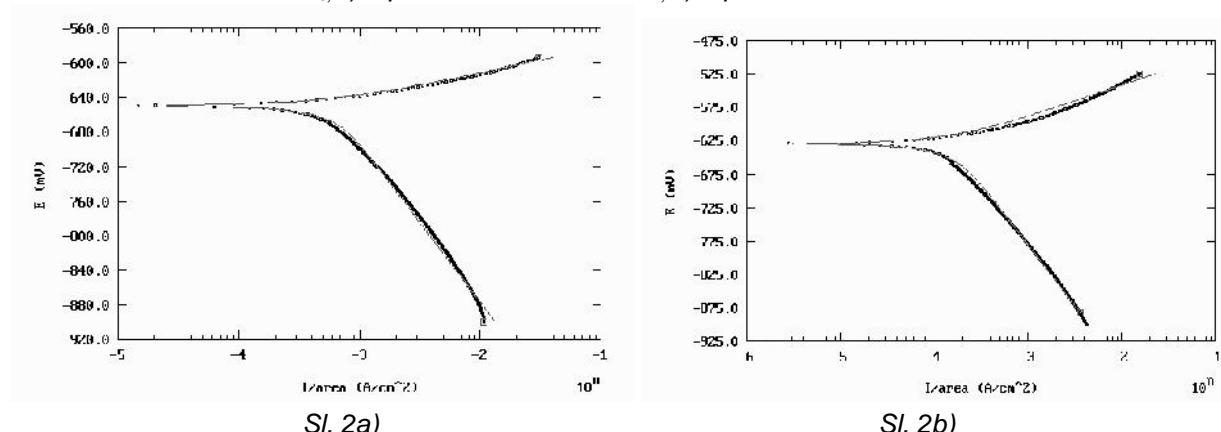
najveću efikasnost pokazuje legura 3 koja ima najmanji sadržaj cobalta i mangana. Međutim, ako se pogleda ukupan sadržaj legirajućih elemenata, onda se može vidjeti da je ukupan sadržaj legirajućih elemenata najmanji, upravo kod legure 2, što se može tumačiti injenicom da je strukturalni sastav ispitivane legure najpovoljniji sa aspekta kvantitativnog udjela pojedinih faza u leguri, a koje u 0,5M rastvoru HCl i u prisustvu korištenih inhibitora pokazuju pozitivne efekte, kada je koroziona stabilnost u pitanju. Takođe, može se konstatovati da se sve ispitivane legure u 0,5M rastvoru NaCl ponašaju stabilno, bez obzira na razliku u efikasnosti

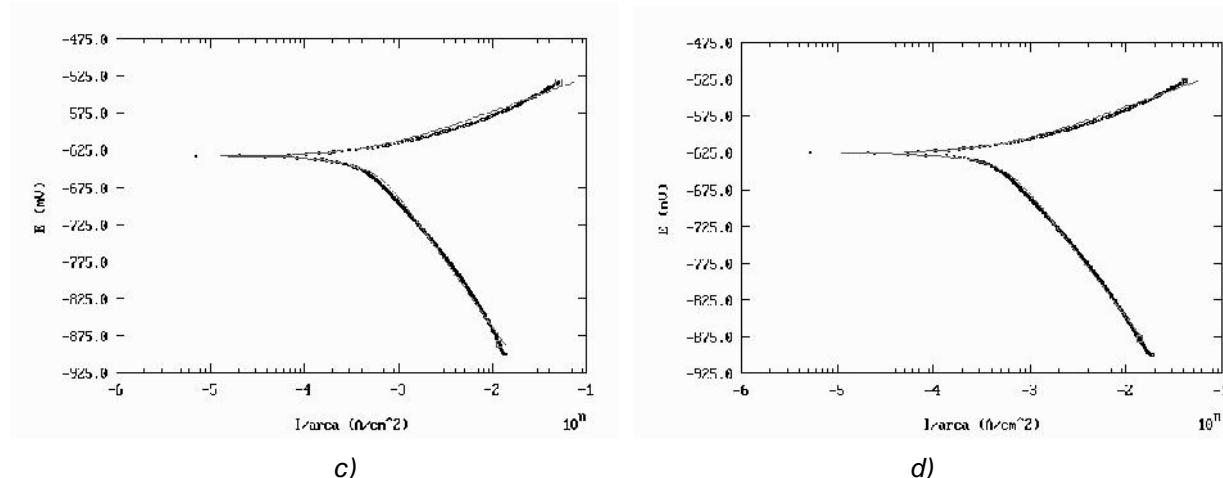
korištenih inhibitora. Najveću prosječnu efikasnost kod svih ispitivanih legura ima inhibitor Na_2CO_3 , koja iznosi 45,75%, a najmanju prosječnu efikasnost pokazao je inhibitor Na_2HPO_4 , koja iznosi 23,175%.

Na slikama 1 i 2 dati su dijagrami dobijeni metodama polarizacionog otpora i potenciodinamickom metodom za leguru 2 u osnovnom rastvoru bez inhibitora (0,5M HCl) i sa dodatkom neorganskih inhibitora (NaNO_2 , Na_2CO_3 i Na_2HPO_4 , koncentracije 10^{-4} M) u osnovni rastvor.



Slika 1 - Dijagrami polarizacionog otpora za leguru 2: a) bez dodatka inhibitora, b) u prisustvu 10^{-4} M Na_2CO_3 , c) u prisustvu 10^{-4} M NaNO_2 , d) u prisustvu 10^{-4} M Na_2HPO_4





Slika 2 - Potenciodinami ke katodne i anodne polarizacione krive legure 2: a) bez dodatka inhibitora, b) u prisustvu 10^{-4} M Na_2CO_3 , c) u prisustvu 10^{-4} M NaNO_2 , d) u prisustvu 10^{-4} M Na_2HPO_4

Dijagrami linerane polarizacije (slika 1) pokazuju da dodatkom neorganskih inhibitora u osnovni rastvor dolazi do pomjeranja potencijala prema pozitivnijim vrijednostima u rastvorima, odnosno do smanjenja brzine korozije [8].

Katodne i anodne polarizacione krive date na slici 2 pokazuju pozitivan uticaj dodatka koriš ena inhibitora korozije kroz smanjenje brzine korozije ispitivane legure 2, jer dolazi do pomjeranja potencijala $e(j=0)$ prema pozitivnijim vrijednostima, u odnosu potencijal $e(j=0)$ dobijen u osnovnom rastvoru bez dodatka inhibitora.

ZAKLJU AK

Rezultati izvršenih ispitivanja efikasnosti inhibitora Na_2CO_3 , NaNO_2 i Na_2HPO_4 u 0,5M rastvoru HCl pokazuju:

1. Na koroziono ponašanje ispitivanih legura u 0,5M rastvoru HCl direktni uticaj ima hemijski sastav dobijenih legura.
2. Što se rezultata korozionog ponašanja ti e, može se zaklju iti da je kod legure 2, generalno, efikasnost koriš enih inhibitora bila najve a, što se može direktno pripisati hemijskom sastavu legure, odnosno njenim strukturnim karakteristikama.
3. Od svih ispitivanih inhibitora, ukupno gledano, najve u efikasnost je pokazao inhibitor Na_2CO_3 , ija prosje na efikasnost zaštite kod svih ispitivanih legura iznosi 45,75 %.

Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke Crne Gore na sredstvima dodijeljenim za nau no-istraživa ki projekat „Ispitivanje uticaja inhibitora na brzinu korozije materijala na bazi željeza i aluminija u vodenim rastvorima“.

LITERATURA

- [1] Davis J.R., Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM Intl., Materials Park, Ohio, 1999.
- [2] P.Živkovi „Corrosion Investigation on Al and Al-alloys in Montenegro“, XVIII Yugoslav Symposium Corrosion and Material protection 2000, p 45.
- [3] Radošević J., Malina J., Dolić N., Ljumović P., Slavica-Matesic S., (2013) Susceptibility to corrosion of welded AlMgSi alloy EN AW 6060, Zastita materijala 54(1) 3-7
- [4] Dragan Radonji , Darko Vuksanovi , Jelena Pješ i , Refik Zejni洛ovi , Veselinka Grudi , (2012), Ispitivanje ponašanja liva kih legura sistema Al-Si u rastvorima hlorida bez i sa prisustvom inhibitora, Zaštita materijala i životne sredine 1 (2) s. 94-100.
- [5] Malina J., Dolić N., Unkic F., (2013) Mikrostrukturni aspekti lokalne korozije Al-slitina u lijevanom stanju, Zastita materijala 54 (3) 240-249
- [6] D. Radonji , D. Vuksanovi , J. Pješ i , R. Zejni洛ovi , V. Grudi : „Examining the efficiency of inorganic inhibitors on the corrosion behavior Al-Si system alloys in aqueous solutions of Na_2SO_4 “, XV Yucorr, Tara, 17-20 September 2013, p.71-76.
- [7] A.R.Despi , J. Radošević , M. Kliski , Inhibition of cathodic corrosion of aluminium, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, N. 9, 1990, p 1119-1124.
- [8] M.Pourbaix „Atlas of Electrochemical Equilibrium in aqueous solutions“, Oxford, 1966.

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF INORGANIC INHIBITORS ON THE CORROSION BEHAVIOR OF Al-Si ALLOYS IN AQUEOUS CHLORIDE SOLUTIONS

Aluminum, as a metal which can alloy with the large number of elements, is very interesting from the point of its application, i.e. it should, in certain circumstances, in addition to mechanical, satisfy the corrosion characteristics. From this point of interest, the alloys based on Al-Si systems, whose behavior affects the chemical composition, allow, under certain conditions, the obtaining of certain alloy structure that depends on the presence and concentration of other alloying elements. On this basis, it was assumed that the resulting alloy system Al-Si corrosion can "fix" the addition of inhibitors, which will give some protection efficiency in 0.5M HCl solution, i.e. the corrosion stability of these alloys using inhibitors of Na_2CO_3 and Na_2HPO_4 NaNO_2 , bring to a higher level.

Keywords: corrosion inhibitors, corrosion of metals, current density, aqueous solutions.

Scientific paper

Received for Publication: 16. 07.2014.

Accepted for Publication: 12. 09. 2014.