

Korozijsko ponašanje legure aluminija AA 5754 u različitim vrstama piva

Ban, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:811523>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**KOROZIJSKO PONAŠANJE LEGURE ALUMINIJA AA 5754
U RAZLIČITIM VRSTAMA PIVA**

ZAVRŠNI RAD

Marija Ban
Matični broj: 1167
Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**KOROZIJSKO PONAŠANJE LEGURE ALUMINIJA AA 5754
U RAZLIČITIM VRSTAMA PIVA**

ZAVRŠNI RAD

Marija Ban
Matični broj: 1167
Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

**CORROSION BEHAVIOR OF ALUMINUM ALLOY AA 5754
IN DIFFERENT TYPES OF BEERS**

BACHELOR THESIS

Marija Ban

Matični broj: 1167

Split, September 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 18. ožujka 2022. godine.

Mentor: prof. dr. sc. Senka Gudić

KOROZIJSKO PONAŠANJE LEGURE ALUMINIJA AA 5754 U RAZLIČITIM VRSTAMA PIVA

Marija Ban, 1167

Sažetak:

Ispitivanja su izvršena na aluminijskoj AlMg leguri (oznake AA 5754) koja se u prehrambenoj industriji koristi za izradu limenki za pakiranje piva i bezalkoholnih gaziranih pića. Korozijsko ponašanje legure ispitano je u nekoliko različitih vrsta piva, kao što su Karlovačko svijetlo pivo, Karlovačko tamno pivo i Pittinger svijetlo pivo. Obzirom na sastav, promatrana pića se mogu podijeliti na: piva ječmene baze (Karlovačko svijetlo i Karlovačko tamno pivo) te piva pšenične baze (Pittinger svijetlo pivo).

Ispitivanja su provedena praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom linearne i potenciodinamičke polarizacijske metode, a oštećenja na površini metala nastala polarizacijom potvrđena su optičkim mikroskopom.

U ispitivanim pivima korozijska otpornost AA 5754 legure raste redom: Karlovačko tamno pivo < Karlovačko svijetlo pivo < Pittinger svijetlo pivo. Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor. U svim promatranim pivima brzina korozije AA 5754 legure može se smatrati zanemarivo malom (čak je za 2-3 reda veličine manja od vrijednosti dopuštene u praksi).

Ključne riječi: AA 5757 legura, pivo, korozija, elektrokemijske metode

Rad sadrži: 43 stranice, 39 slika, 5 tablica i 45 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	predsjednik
2. prof. dr. sc. Sandra Svilović	član
3. prof. dr. sc. Senka Gudić	član-mentor

Datum obrane: 23.09.2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENT CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Undergraduated Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 25., March 18, 2022.

Mentor: Ph. D. Senka Gudić, Full Professor

CORROSION BEHAVIOR OF ALUMINUM ALLOY AA 5754 IN DIFFERENT TYPES OF BEERS

Marija Ban, 1167

Abstract:

The tests in this paper were performed on aluminum AlMg alloy (marks AA 5754), which is used in the food industry for the production of cans for packaging beer and non-alcoholic carbonated drinks. Corrosion behavior of the alloy was tested in several different types of beer, such as Karlovačko light beer, Karlovačko dark beer and Pittinger light beer. Considering the composition, the observed drinks can be divided into: barley-based beers (Karlovačko light and Karlovačko dark beer) and wheat-based beers (Pittinger light beer).

The tests were carried out by monitoring the time change of the open circuit potential, using the linear and potentiodynamic polarization methods, and the damage on the metal surface caused by polarization was confirmed by a light microscope.

In the examined beers, the corrosion resistance of the AA 5754 alloy increases in the following order: Karlovačko dark beer < Karlovačko light beer < Pittinger light beer. Namely, the corrosion current decreases in same order, while the polarization resistance increase. In all observed beers, the corrosion rate of the AA 5754 alloy can be considered negligibly small (it is even 2-3 orders of magnitude lower than the value allowed in practice).

Keywords: AA 5754 alloy, beer, corrosion, electrochemical methods

Thesis contains: 43 pages, 39 pictures, 5 tables and 45 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor
2. Ph. D. Sandra Svilović, Full Professor
3. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor

chairperson
member
supervisor

Defence date: 23.09.2022.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala,
Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc.
Senke Gudić u razdoblju od svibnja do srpnja 2022. godine.*

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Senki Gudić na pomoći i savjetima prilikom izrade rada i svim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju i zaštitu materijala. Zahvaljujem se svojoj obitelji na podršci tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Mjerenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom linearne i potenciodinamičke polarizacijske metode ispitati korozijsko ponašanje AlMg legure (oznake AA 5754) u različitim vrstama piva, kao što su Karlovačko svijetlo pivo, Karlovačko tamno pivo i Pittinger svijetlo pivo. Mjerenja provesti na različitim temperaturama (10, 20 i 30 °C).
2. Neposredno prije izvođenja mjerenja, svakom pojedinom pivu očitati % alkohola, izmjeriti pH vrijednost i vodljivost (kod različitih temperatura).
3. Površinu AA 5754 legure prije svakog mjerenja mehanički i kemijski obraditi. Mehaničku obradu provesti brušenjem brusnim papirima različite finoće (od P180 do P2000) te poliranjem (suspenzijom aluminijevog(III) oksida česticama finoće 0.3 μm), a kemijsku odmašćivanjem u etanolu (ultrazvučna kupelj, 5 minuta).
4. Vremensku promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) AA 5754 legure promatrati u različitim pivima i pri različitim temperaturama kroz vremenski period od 60 minuta. Vrijednosti potencijal očitavati svakih 30 sekundi.
5. Metodom linearne polarizacije odrediti polarizacijski otpor (R_p) AA 5754 legure pri različitim eksperimentalnim uvjetima (vrste piva na različitim temperaturama). Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na E_{OC} - u. Mjerenja provesti u području potencijala od ± 20 mV vs. E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mVs^{-1} .
6. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom odrediti korozijski potencijal (E_{kor}) i korozijsku struju (i_{kor}) AA 5754 legure u različitim pivima i kod različitih temperatura. Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Polarizacijske krivulje snimiti u području potencijala od -0.35 V vs. E_{OC} do 2.0 V vs. E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 0.5 mV s^{-1} .
7. Po završetku svakog potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja optičkim mikroskopom utvrditi stanje površine AA 5754 legure.

SAŽETAK

Ispitivanja su izvršena na aluminijskoj AlMg leguri (oznake AA 5754) koja se u prehrambenoj industriji koristi za izradu limenki za pakiranje piva i bezalkoholnih gaziranih pića. Korozijsko ponašanje legure ispitano je u nekoliko različitih vrsta piva, kao što su Karlovačko svijetlo pivo, Karlovačko tamno pivo i Pittinger svijetlo pivo. Obzirom na sastav, promatrana pića se mogu podijeliti na: piva ječmene baze (Karlovačko svijetlo i Karlovačko tamno pivo) te piva pšenične baze (Pittinger svijetlo pivo).

Ispitivanja su provedena praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom linearne i potenciodinamičke polarizacijske metode, a oštećenja na površini metala nastala polarizacijom potvrđena su optičkim mikroskopom.

U ispitivanim pivima korozijska otpornost AA 5754 legure raste redom: Karlovačko tamno pivo < Karlovačko svijetlo pivo < Pittinger svijetlo pivo. Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor. U svim promatranim pivima brzina korozije AA 5754 legure može se smatrati zanemarivo malom (čak je za 2-3 reda veličine manja od vrijednosti dopuštene u praksi).

Ključne riječi: AA 5754 legura, pivo, korozija, elektrokemijske metode

ABSTRACT

The tests in this paper were performed on aluminum AlMg alloy (marks AA 5754), which is used in the food industry for the production of cans for packaging beer and non-alcoholic carbonated drinks. Corrosion behavior of the alloy was tested in several different types of beer, such as Karlovačko light beer, Karlovačko dark beer and Pittinger light beer. Considering the composition, the observed drinks can be divided into: barley-based beers (Karlovačko light and Karlovačko dark beer) and wheat-based beers (Pittinger light beer).

The tests were carried out by monitoring the time change of the open circuit potential, using the linear and potentiodynamic polarization methods, and the damage on the metal surface caused by polarization was confirmed by a light microscope.

In the examined beers, the corrosion resistance of the AA 5754 alloy increases in the following order: Karlovačko dark beer < Karlovačko light beer < Pittinger light beer. Namely, the corrosion current decreases in same order, while the polarization resistance increase. In all observed beers, the corrosion rate of the AA 5754 alloy can be considered negligibly small (it is even 2-3 orders of magnitude lower than the value allowed in practice).

Keywords: AA 5052 alloy, beer, corrosion, electrochemical methods

Sadržaj

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Pivo.....	2
1.1.1. Sirovine za proizvodnju piva	2
1.1.2. Proces proizvodnje piva.....	4
1.2. Aluminiј	8
1.2.1. Dobivanje aluminiја.....	10
1.2.2. Legure aluminiја	12
1.3. Korozija metala	14
1.3.1. Elektrokemijska korozija	15
1.3.2. Korozija aluminiја i njegovih legura	16
2. EKSPERIMENTALNI DIO	19
2.1. Priprema radne elektrode	19
2.2. Otopine elektrolita	20
2.3. Aparatura	23
2.4. Metode mjerenja	24
3. REZULTATI	25
3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga (E_{OC})	25
3.2. Rezultati linearne polarizacije	27
3.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja	29
3.4. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom.....	30
4. RASPRAVA	32
4.1. Karakteristike piva	32
4.2. Potencijal otvorenog strujnog kruga	33
4.3. Polarizacijski otpor, R_p	34
4.4. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja.....	36
5. ZAKLJUČCI.....	40
6. LITERATURA	41

UVOD

Elektrokemijsko ponašanje aluminijske pobuđuje interes brojnih istraživača zbog njegovih specifičnih osobina, kao i mogućnosti primjene u različitim tehnologijama (metalurgiji, građevinarstvu, strojogradnji i industriji transportnih vozila, od automobila do zrakoplova, zatim u prehrambenoj industriji za izradu ambalaže, itd.).

Zbog izuzetnih mehaničkih osobina kao i velike otpornosti na koroziju, aluminij se uglavnom upotrebljava kao konstrukcijski materijal. Dobra otpornost na koroziju posljedica je stabilnog zaštitnog oksidnog filma koji gotovo uvijek prekriva njegovu površinu. Prirodni oksidni film na površini Al je stabilan, gotovo netopiv u neutralnim i slabo kiselim sredinama. Međutim, topljivost mu se povećava u jako kiselim i lužnatim sredinama. Budući da većina prehrambenih namirnica ima neutralna ili slabo kisela pH svojstva te uglavnom ne izazivaju koroziju Al, ne iznenađuje činjenica da se upravo ovaj metal u velikoj mjeri upotrebljava kao konstrukcijski materijal u prehrambenoj industriji za izradu limenki, konzervi, spremnika, posuđa te pribora za pripremu i skladištenje hrane.¹ Bez obzira na veliku otpornost Al prema koroziji, još uvijek postoji mogućnost migracije i kontaminacije hrane aluminijevim ionima. Migracija aluminijevih iona iz ambalažnog materijala ovisi o više čimbenika kao što su rok trajanja proizvoda, temperatura zagrijavanja, sastav te pH vrijednost prehrambene namirnice. Naime, prekomjerni unos Al u ljudsko tijelo povezan je s raznim bolestima, naročito Alzheimerovom bolesti.^{2,3}

Različite vrste piva su vrlo široko konzumirani prehrambeni proizvodi i često se pakiraju u Al limenkama. Budući da su alkoholna pića slabo kiseli mediji visoke vodljivosti, postoji mogućnost da zbog korozije ambalažnog materijala dođe do migracije Al iona u alkoholno piće, a time i u ljudski organizam.

Međutim, brojna istraživanja na ovom polju su pokazala da je kontaminacija hrane s Al na ovaj način (tj. preko ambalažnog materijala) premalena da bi izazvala navedene zdravstvene probleme ljudi.⁴⁻¹² U ovom radu je primjenom elektrokemijskih mjernih metoda proučavan utjecaj temperature na korozijsko ponašanje AlMg legure (oznake AA 5754) u nekoliko poznatih i široko konzumiranih piva, kao što su Karlovačko svijetlo pivo, Karlovačko tamno pivo te Pittinger svijetlo pivo.

1. OPĆI DIO

1.1. Pivo

Pivo je jedno od najstarijih i najviše konzumiranih alkoholnih pića u svijetu. Njegova proizvodnja datira još iz pretpovijesnog razdoblja. Proizvodili su ga brojni narodi poput Babilonaca, Egipćana, Grka, Rimljana, Germana i dr. Prva piva proizvodila su se od ječma, pšenice, heljde i zobi uz dodatak različitih začina, dok se hmelj, kao jedan od glavnih sastojaka današnjeg piva, koristi tek od 13. stoljeća. Danas se pivo dobiva postupkom nepotpunog vrenja vodenog ekstrakta, najčešće ječmenog (rjeđe pšeničnog) slada uz dodatak hmelja.¹³

Pivo se proizvodi procesom alkoholnog vrenja iz slada, hmelja, vode i pivskog kvasca. Kako je glavni dio napitka voda, pivo sadrži mali udio alkohola. Slad se dobiva od žitarica, uglavnom od ječma. Preko slada pivo postiže potrebnu koncentraciju osnovnog ekstrakta i punoću okusa. Hmelj konzervira pivo i daje mu ugodan miris i gorak ukus, dok pivski kvasac izaziva alkoholno vrenje, pri čemu šećer prelazi u alkohol i ugljikov dioksid.¹⁴

1.1.1. Sirovine za proizvodnju piva

Kao što je već rečeno, osnovne sirovine pri proizvodnji piva su: voda, slad, hmelj te pivski kvasac. Voda koja se koristi u procesu proizvodnje piva sadrži različite vrste minerala, kao što su kalcij, magnezij, natrij, klor, sulfat, karbonat i bikarbonat, a svi oni mogu utjecati na konačnu kvalitetu i okus piva.

Voda na tri različita načina utječe na svojstva piva:¹⁵

1. Voda može izmijeniti pH vrijednost piva te tako utjecati na njegov okus,
2. Omjer sulfata i klorida u vodi utječe na aromu piva,
3. Visoka razina klora ili onečišćenja u vodi može dovesti do neželjenih okusa i mirisa.

Iz navedenih razloga, voda koja se koristi u procesu proizvodnje piva mora, u skladu s odgovarajućim standardima, biti slabo do umjereno lužnata, srednje tvrdoće, bez mirisa,

bez prisustva klora te ne smije biti destilirana. Naime, destilirana voda ne sadrži minerale potrebne kvascu za fermentaciju piva.¹⁴⁻¹⁷

Slad je također važan sastojak piva koji se procesom sladovanja dobiva iz raznih žitarica: ječma, pšenice, zobi, pira, raži i dr. Sladovanje je proces u kojem se žito nakon klijanja, termičke obrade i sušenja koristi za proizvodnju piva. Slad sadrži škrob, minerale i vitamine. Škrob je izvor šećera te omogućava fermentaciju kvasca, a minerali i vitamini olakšavaju bujanje kvasaca.^{14,16,17}

Ječmeni slad je osnovni i najkorišteniji slad pri proizvodnji piva. Sladovi ostalih žitarica najčešće se dodaju u manjim postocima, uglavnom za postizanje posebnog okusa piva (npr. 50-60 % pšeničnog slada za dobivanje pšeničnih piva).¹⁸

Hmelj za proizvodnju piva dobiva se iz cvjetova biljke hmelja. Hmelj se pivu dodaje u malim količinama te osigurava gorku aromu pive. Sadrži kiseline i esencijalna ulja pa služi kao prirodni konzervans.

Pivski kvasac je jednostaničan organizam koji pripada mikroskopskim gljivicama. Omogućava fermentaciju piva, na način da metabolizira šećer iz slada, odnosno dodaje se kako bi došlo do alkoholnog vrenja pri čemu šećer prelazi u alkohol i ugljikov dioksid.^{14,16,17}

Na slici 1.1 su prikazane osnovne sirovine za proizvodnju piva.



Slika 1.1. Sirovine za proizvodnju piva¹⁷

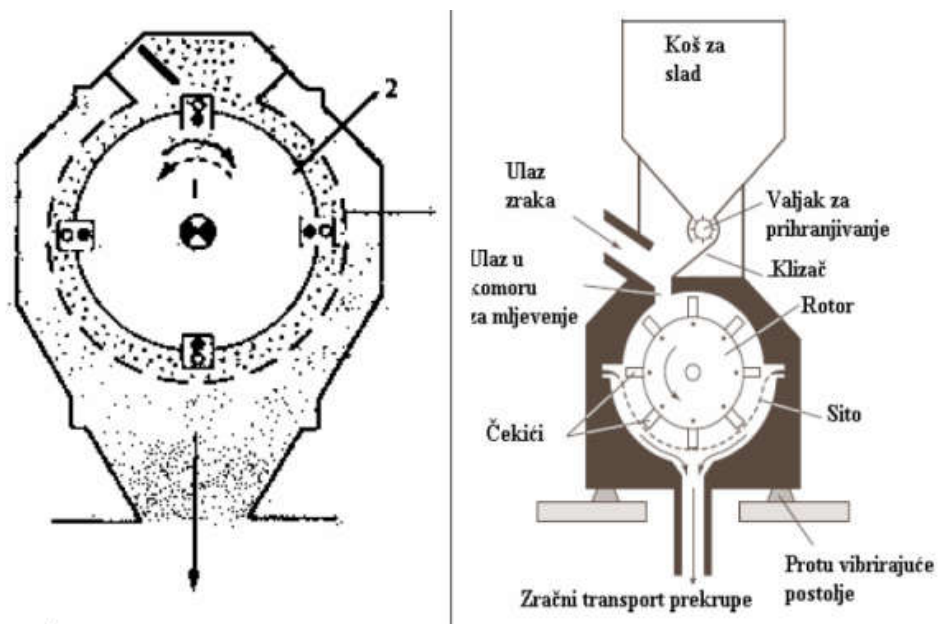
1.1.2. Proces proizvodnje piva

Prije samog procesa proizvodnje piva, žitarica kojom se dobiva slad (npr. ječam) treba proći kroz sljedeće pripremne operacije:^{14,16}

- čišćenje i sortiranje,
- močenje i klijanje, pri čemu nastaje tzv. zeleni slad,
- sušenje zelenog slada te
- poliranje, pri čemu se osušeni slad očisti od klica.

Slad se potom prevozi do pivovare u kojoj se odvija proizvodnja piva. Proces proizvodnje piva ima šest osnovnih koraka.^{14,16}

- Prvi korak je priprema sladovine. Slad se najprije usitnjava kako bi se ubrzali i olakšali daljnji fizikalni i biokemijski procesi te osigurala kvalitetna enzimska hidroliza. Slad se može usitniti suhim i mokrim mljevenjem u mlinovima te mljevenjem u mlinu čekićaru (slika 1.2).^{14,16}



Slika 1.2. Mlin čekićar¹⁶

- Drugi korak je tzv. ukomljavanje (ekstrakcija) slada, gdje se usitnjeni slad i voda ukomljavaju u odgovarajućim kotlovima kako bi se dobila podloga za fermentaciju. Dolazi do intenzivnog miješanja usitnjenog slada (prekrupe) i vode, pri čemu nastaje sladovina. Cilj proizvodnje sladovine, koja je tekuća hranjiva podloga za vrenje, jest prevođenje netopljivih sastojaka slada (i neslađenih

žitarica) u vodotopljivi oblik uz pomoć enzimske hidrolize (škrob hidrolizira u fermentabilni šećer i dekstrin, proteini u peptide i aminokiseline).^{14,16}

- Treći korak proizvodnje piva je filtracija sladovine. Dobivena vodena otopina ekstrakta zove se čista sladovina, dok se zaostali netopljivi dio naziva pivski trop. Isfiltrirana sladovina u daljem procesu proizvodnje piva služi kao slatka podloga za fermentaciju, dok se pivski trop koristi kao stočna hrana.^{14,16}
- U četvrtom se koraku dobivena sladovina kuha s hmeljom (hmeljenje). Hmelj se uglavnom bira na temelju udjela gorkih kiselina, jer je aromu hmelja teško odrediti analitički (pri odabiru hmelja bitne stavke su esencijalna ulja te polifenolne tvari koje, uz gorke kiseline, pivu daju goroku aromu). Proces hmeljenja se provodi usipanjem hmelja u kotlove (slika 1.3) za vrijeme kuhanja sladovine.^{14,16}



Slika 1.3. Kotlovi za kuhanje sladovine¹⁴

- U praksi se završetak kuhanja određuje prema koncentraciji ekstrakta u sladovini, prema izdvajanju bjelančevina u vidu pahuljica i prozirnosti vruće sladovine. Kuhanjem se također uništavaju i svi enzimi u sladovini, čime se osigurava stabilnost njenog kemijskog sastava prije vrenja.¹⁴
- Peti korak je hlađenje i bistrenje sladovine te fermentacija. Hlađenjem se temperatura snižava do optimalne vrijednosti na kojoj kvasac može započeti s previranjem sladovine.^{14,16} Naime, ohlađena sladovina se zajedno s kvascem pomoću pumpa prebacuje u cilindrično – konusne tankove (bioreaktore) na fermentaciju (slika 1.4).^{16,19} Fermentacija predstavlja biokemijsku reakciju

kojom kvasac glukozu prevodi u etanol i ugljikov dioksid odnosno proces vrenja predstavlja životnu pojavu disanja kvasca kojom se razgrađuje šećer.^{14,16}



Slika 1.4. Bioreaktori za proizvodnju piva²⁰

- Nakon procesa fermentacije kvasac se izdvaja, a mlado pivo prebacuje u tankove na odležavanje (šesti korak). Mlado pivo se potom podvrgava procesu filtracije, pri čemu se uklanjaju zaostale stanice kvasca i sastojci koji izazivaju mutnoću piva.^{14,16}

Pivo se bistri, čestice kvasca i bjelančevinsko-taninskog kompleksa talože, a oslobođeni ugljikov dioksid se veže za pivo, tako da pivo poprima svoj konačan sastav, okus i druge osobine. Filtrirano pivo treba biti kristalno bistro. Kao posljednja faza proizvodnog procesa, filtracija ima veliko značenje, jer tek filtrirano pivo ima sve karakteristike koje traže potrošači.¹⁴

Nakon filtracije, pivo se odvodi u tankove u kojima se drži 8 - 12 sati pod tlakom. Zadržavanjem u tankovima pod tlakom, pivo se hladi na temperaturu od 1 do 2 °C, čime se sprječava pjenušanje u procesu otakanja piva. Pivo se puni u ambalažu (staklene ili plastične boce, metalne limenke) uz konstantni protok ugljikovog dioksida u suprotnom smjeru. Na ovaj način se sprječava oksidacija piva te gubitak ugljikovog dioksida.^{14,16}

Na slikama 1.5 i 1.6 prikazano je ambalažiranje piva u nosiljke te različite vrste pakiranja piva u ambalažu.



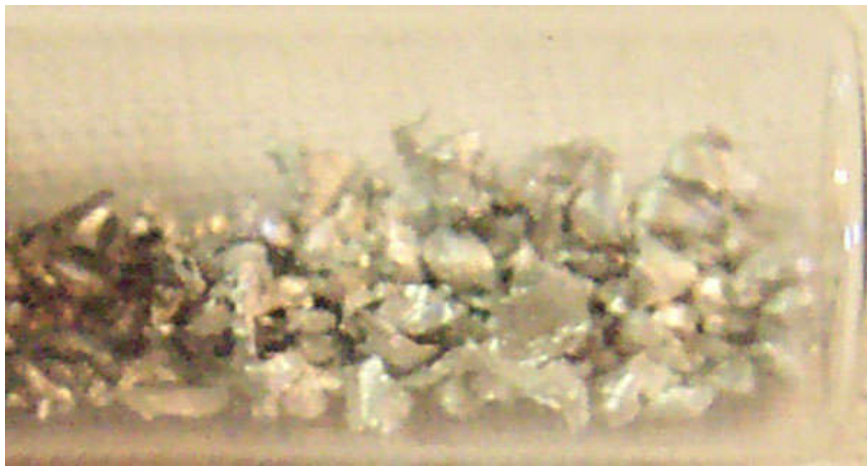
Slika 1.5. Napunjene boce piva u nosiljkama¹⁶



Slika 1.6. Različite ambalaže pive^{21,22}

1.2. Aluminij

Aluminij je srebrno – bijeli laki metal (slika 1.7). Pripada Borovoj, odnosno 13. skupini periodnog sustava elemenata. Treći je najzastupljeniji element u Zemljinoj kori, odmah nakon silicija i kisika. U prirodi se nalazi u obliku rude boksita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), odnosno smjese minerala bemita, hidrargilita i dijaspora iz kojih se aluminij kao metal izdvaja elektrolizom glinice.²³⁻²⁷



Slika 1.7. Aluminij kao srebrno – bijeli laki metal²⁸

Zbog male specifične težine, dobre provodnosti električne struje i topline, visoke refleksije svjetla i toplinskog zračenja, značajne čvrstoće svojih legura i otpornosti prema atmosferskim uvjetima, aluminij predstavlja izuzetno važan tehnički metal. Stoga se aluminij i legure aluminija upotrebljavaju u različitim poljima tehnologije: metalurgiji, građevinarstvu, strojogradnji, brodogradnji, automobilskoj industriji, avioindustriji, industriji pakiranja, industriji boja i lakova, informatičkoj industriji, industriji obrade pitke vode, farmaciji itd. Aluminij se proizvodi i u obliku praha te se kao takav koristi za specifične primjene, npr. pri proizvodnji pirotehničkih sredstava, eksploziva, krutih raketnih goriva i sl.²³⁻²⁷

Zbog raznolike primjene, sveukupna ljudska populacija je u svakodnevnom životu značajno izložena aluminiju i njegovim legurama. Značajan primjer takve izloženosti je prehrambena industrija, gdje se aluminijeve legure upotrebljavaju u proizvodnji limenka, konzervi i folija za skladištenje prehrambenih namirnica te alkoholnih i bezalkoholnih pića.¹¹

Aluminijske legure koriste se i za izradu posuđa za kuhanje, a pojedini aluminijevi spojevi (poput aluminijevog sulfata, fosfata, silikata i hidroksida) se upotrebljavaju kao aditivi u hrani.¹²

Migracija aluminijevih iona iz ambalažnog materijala ovisi o različitim čimbenicima, kao što su: rok trajanja, temperatura zagrijavanja, sastav te pH vrijednost prehrambene namirnice. Prisustvo kiselina, soli i drugih iona pridonosi migraciji aluminijevih iona iz ambalažnog materijala.¹¹

U slučaju namirnica pretežno neutralne pH vrijednosti, migracija aluminijevih iona iz ambalažnog materijala se može smatrati zanemarivo malom. Rezultati znanstvenih istraživanja pokazali su da prosječna izloženost aluminiju u prehrani neće uzrokovati štetne zdravstvene posljedice za opću populaciju.^{11,12} Opasnost od kroničnog trovanja aluminijem postoji jedino ukoliko se svakodnevno unosi 50 – 100 mg aluminija po kilogramu tjelesne mase, što je gotovo pa nemoguće.²⁷



Slika 1.8. Aluminijske limenke za pakiranje pića²⁹

1.2.1. Dobivanje aluminija

Za dobivanje aluminija koriste se rude boksita koje sadrže minimalno 50 % aluminijevog(III) oksida (Al_2O_3) uz što niži sadržaj silicijevog(IV) oksida (SiO_2) čiji udio može varirati od 3 % do 10 %.^{23,26}

Kao što je već spomenuto, boksitna ruda je smjesa minerala bemita, hidrargilita i dijaspora uz prisustvo primjesa ponajviše željezovih i silicijevih oksida. Obzirom na primjese boksitne rude mogu se podijeliti na crvene boksite (sadrže 20 – 25 % Fe_2O_3 i 1 – 5 % SiO_2) te bijele boksite (sadrže do 5 % Fe_2O_3 i do 25 % SiO_2).²³

Na slici 1.9 prikazan je primjer boksitne rude.

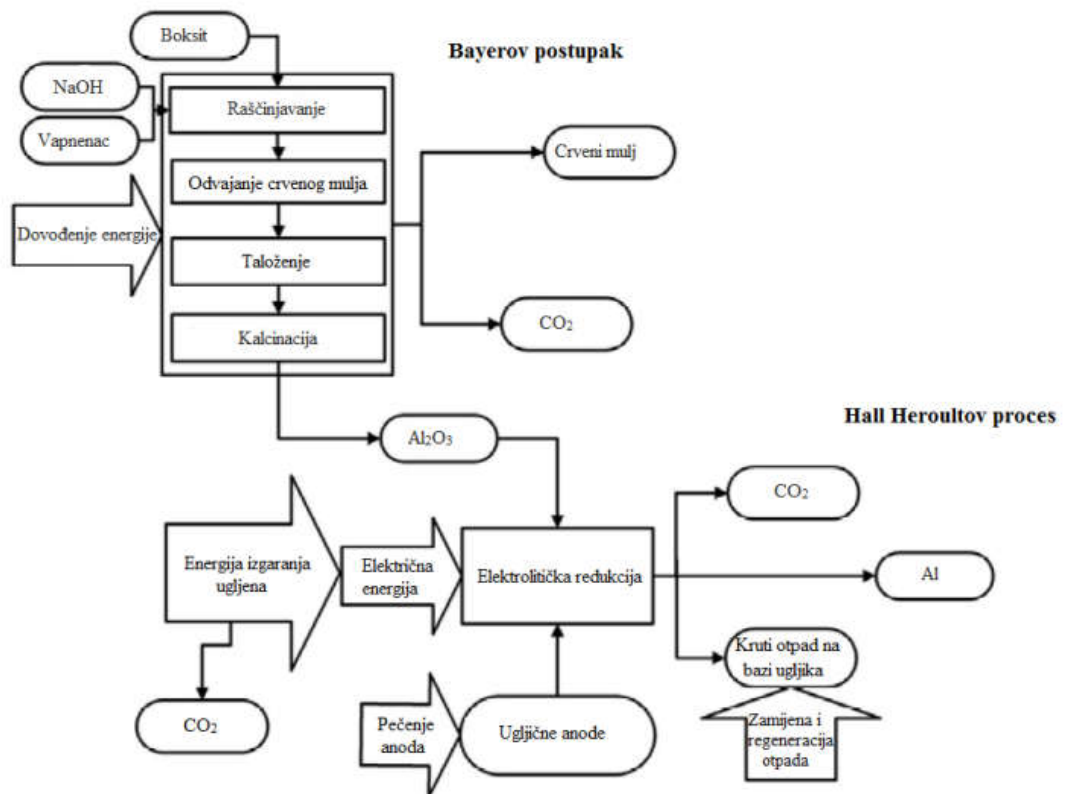


Slika 1.9. Boksitna ruda³⁰

Kako bi se iz boksitne rude dobila glinica (bezvodni Al_2O_3), potrebno ju je samljeti i očistiti od primjesa. U tu svrhu najviše se upotrebljava postupak po Bayeru u kojem se usitnjena ruda raščinjava u autoklavu pomoću 35 – 50 % - tne otopine natrijeve lužine uz procesne parametre temperature 160 – 170 °C i tlaka 5 – 7 atm kroz vremenski period od 6 do 8 sati. Netopljivi natrijev aluminijev silikat ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6] \times 2\text{H}_2\text{O}$) i željezovi oksidi čine neraščinjeni otpad poznat kao „crveni mulj“ kojeg se odlaže na odgovarajuća odlagališta. Aluminijev hidroksid iskristalizira se iz vrućeg filtrata cijepljenjem otopine kristalima hidrargilita, a potom se žari u rotacijskim pećima na temperaturi višoj od 1200 °C. Na taj se način aluminijev hidroksid prevodi u glinicu (Al_2O_3) koja se zatim podvrgava elektrolizi.^{23,26}

Elektroliza taline glinice u cilju dobivanja aluminija, provodi se u kupelji s grafitnim elektrodama, uz dodatak kriolita (Na_3AlF_6) radi sniženja njezinog tališta na približno $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (postupak Halla i Heroulta). Kriolit ne sudjeluje u elektrolitičkom procesu već njegova talina pliva na površini te tako štiti aluminij (koji se izlučuje na katodi) od oksidacije. Pošto je gustoća rastaljenog aluminija veća od gustoće taljevine, on pada na dno kupke dok se na anodi oslobađa ugljikov dioksid. Ovako dobiven aluminij sadrži primjese drugih metala poput bakra, cinka, titanija i silicija. Pročišćavanje aluminija odvija se pretaljivanjem u induktivnim električnim pećima na način da se talina aluminija drži na $700\text{ }^\circ\text{C}$ nekoliko sati kako bi primjese isparile ili isplivale na površinu. Ako se želi dobiti aluminij još veće čistoće potrebno je provesti elektrolitičku rafinaciju.^{23,26}

Na slici 1.10 prikazana je shema dobivanja aluminija.



Slika 1.10. Shema dobivanja aluminija iz boksita³¹

1.2.2. Legure aluminija

Kako je čisti aluminij previše mekan za tehničku primjenu, potrebno ga je legirati. Legiranjem se poboljšava čvrstoća, tvrdoća i druga mehanička svojstva. Legure aluminija sadrže minimalno 50 % aluminija, a ostatak legure najčešće čine elementi poput bakra, magnezija, cinka, silicija, nikla, mangana i dr.²³⁻²⁷ Legirni elementi mogu biti dispergirani, u čvrstome stanju, u obliku intermetalnih spojeva ili u smjesi različitih strukturnih faza s aluminijem.²⁷ Najvažnije legure aluminija su: duraluminij, silumin, magnalij i aluminijska bronca.²³ Na slici 1.11 prikazani su neki proizvodi izrađeni iz aluminijskih legura.



Slika 1.11. Neki od proizvoda aluminijskih legura³²

Čvrstoća Al legura može se dodatno povećati toplinskom obradom, pri čemu često dolazi do promjene mikrostrukture. Prema načinu toplinske obrade aluminijske legure se dijele na lijevane i gnječene.²⁴⁻²⁶ Legure za lijevanje svoj oblik poprimaju određenom vrstom lijevanja kao što su lijevanje u pješčane kalupe ili lijevanje pod tlakom, dok legure za gnječenje svoj konačni oblik poprimaju plastičnom obradom odnosno prešanjem, valjanjem ili kovanjem u vrućem ili hladnom stanju.²⁴ Postoje različiti načini izrade aluminijskih legura ovisno o topljivosti legirnog elementa u aluminiju.

U slučaju legiranja nekim elementom s nižom točkom taljenja od aluminijske legure, najjednostavniji način izrade legure je direktno dodavanje tog metala u čvrstom stanju u već otopljeni aluminij. Drugi način je odvojeno topljenje metala u različitim pećima te njihovo naknadno miješanje. Ako se aluminiju dodaje metal koji ima višu točku topljenja potrebno je najprije napraviti predleguru. Predlegura nastaje na način da se rastaljenom aluminiju dodaje legirni element u znatno većoj količini u odnosu na njegov sadržaj u konačnoj leguri. Ovakav način legiranja se provodi u slučaju kada se aluminiju dodaje željezo, nikal, bakar, mangan, silicij te krom i titanij.

Predlegure se dodaju aluminiju zajedno s legirnim metalom u čvrstome stanju pri čemu nastaju višekomponentne legure (prvo se dodaju metali s višom točkom topljenja).^{24,27}

Ovisno o vrsti legirnih elemenata, aluminijske legure se razvrstavaju prema serijama od 1000 do 8000:²⁷

- 1000 – nelegirani Al
- 2000 – Al-Cu legure (poznate kao durali)
- 3000 – Al-Mn legure
- 4000 – Al-Si legure
- 5000 – Al-Mg legure
- 6000 – Al-Mg-Si legure
- 7000 – Al-Zn legure
- 8000 – specijalne vrste legura.

1.3. Korozija metala

Korozija je prirodna pojava trošenja i uništavanja metala i njegovih svojstava djelovanjem okoliša.^{27,33,34} Uglavnom je nepoželjna pojava jer dovodi do gubitaka u ekonomskom, tehničkom, gospodarskom i sigurnosnom smislu.³⁴ Iako korodirati mogu i ostali organski i anorganski materijali, u praksi se pojam korozije uglavnom odnosi na metale.^{27,33,34} Korozija metala je ireverzibilan i spontani proces, a posljedica je težnje metala da se vrati u svoje prirodno i stabilno stanje najniže energije, tj. korozijski produkt sličan spoju iz kojeg je metal dobiven. Naime, metali se u prirodi nalaze u obliku ruda, odnosno spojeva. Da bi se iz tih spojeva npr. oksida dobio metal, mora se utrošiti određena količina energije (npr. u visokoj peći) kako bi se metali ekstrahirali iz oksida i prešli u čisto metalno stanje. Dakle, čisti metali sadrže više vezane energije te se nalaze u višem energetske stanju od onoga u kojem su se nalazili u prirodnim spojevima. Prema zakonima termodinamike metal će se nastojati vratiti u svoje stabilnije stanje tako što će korodirati i pri tome osloboditi energiju.^{27,33,35}

Korozija se može podijeliti na razne načine:³⁴

- Prema mehanizmu procesa (kemijska i elektrokemijska korozija)
- Prema mediju u kojem se nalazi metal
(atmosferska korozija, galvanska korozija, korozija u tlu, biokorozija, napetosna korozija itd.)
- Prema geometriji korozijskog razaranja
(opća, lokalna, selektivna i interkristalna korozija)
- Prema industrijskim granama
(u rudarstvu, metalurgiji, kemijskoj industriji i sl.)
- Prema vrsti postrojenja
(u generatorima pare, u sustavima za grijanje ili hlađenje, u motorima s unutarnjim izgaranjem i dr.).

1.3.1. Elektrokemijska korozija

Temeljnomo podjelom, prema mehanizmu djelovanja, korozija metala može biti kemijska i elektrokemijska. Kemijska korozija odvija se u neelektrolitima pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalom, najčešće oksidi i sulfidi. Do kemijske korozije može doći npr. u vrućim plinovima i nevodnim tekućinama (poput nafte) koje ne provode električnu struju.³⁴ Za razliku od kemijske, elektrokemijska korozija odvija se u elektrolitima poput morske vode, vodenih otopina kiselina, lužina i soli, vlažnom tlu, vlažnom zraku i sl. Ovaj tip korozije je jedan od najčešćih oblika korozije metala. Predstavlja redoks proces koji se odvija na granici faza metal/elektrolit pri čemu se paralelno odvijaju reakcije oksidacije (otpuštanja elektrona) i redukcije (primanja elektrona).^{27,34,36}

Elektrokemijska korozija može nastati na dva načina:³⁶

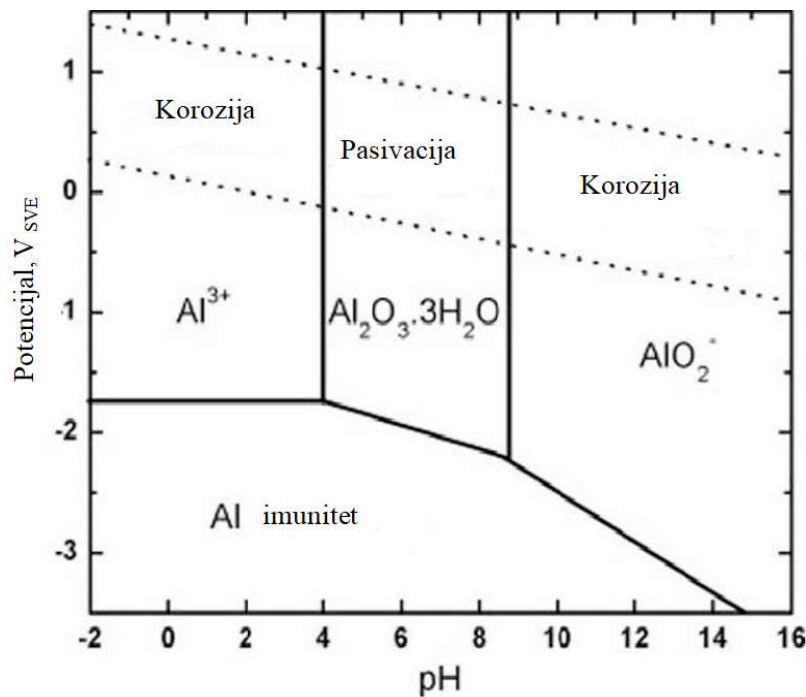
1. Kao rezultat stvaranja mikrogalvanskih (lokalnih) članaka zbog lokalne razlike potencijala na površini metala koji je uronjen u elektrolit. Naime, zbog nehomogenosti na površini jednog metal formira se anodno i katodno mjesto.
2. Stvaranjem galvanskog članka između dvaju različitih metala (s različitim standardnim elektrodnim potencijalima) uronjenih u elektrolit, pri čemu se uspostavlja razlika potencijala između metala. U tom slučaju, anoda postaje negativniji, tj. manje plemeniti metal.

Galvanski članak se dakle sastoji od dvije različite elektrode – anode i katode koje su uronjene u elektrolit te međusobno povezane elektrolitskim mostom. Anodu članka čini metal koji oksidira, tj. otpušta elektrone. Elektroni dolaze na katodu na kojoj se odvija reakcija redukcije. Anoda je negativna elektroda, koju formira metal negativnijeg standardnog elektrodnog potencijala te korodira, a katoda je pozitivna elektroda (plemenitiji metal) galvanskog članka.^{26,27,35,36}

1.3.2. Korozija aluminija i njegovih legura

Aluminij je vrlo reaktivan metal te spontano reagira s vodom i/ili zrakom stvarajući tanki sloj aluminijevog oksida na svojoj površini koji se prirodno regenerira. Što je aluminij čišći to je veća i njegova postojanost. Ovaj zaštitni sloj se također stvara i na aluminijevim legurama te im omogućava dobru otpornost prema koroziji.^{24,25}

Na slici 1.12 prikazan je pojednostavljeni Pourbaixov dijagram za aluminij u vodenima otopinama pri 25 °C. Dijagram prikazuje ovisnost ravnotežnih potencijala (iskazanih u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu) o pH vrijednosti, a ima važnu primjenu pri proučavanju korozije metala.^{27,37-39}



Slika 1.12. Pourbaixov dijagram za Al⁴⁰

Pourbaixovi dijagrami konstruirani su korištenjem Nernstove jednadžbe, stoga prikazuju uvjete termodinamičke stabilnosti metala pri određenom ravnotežnom potencijalu i pH vrijednosti. Kao što dijagram pokazuje, aluminij je pasivan samo u pH rasponu od približno 4 do 9, tj. u ovom području pH vrijednosti stvaraju se pasivni slojevi aluminijeva oksida koji inhibiraju proces korozije na površini aluminija. Ucrtane linije u dijagramu predstavljaju ravnotežne reakcije koje odjeljuju područje korozije od područja pasiviteta.^{37,38}

Isprekidane linije u dijagramu predstavljaju elektrokemijsku ravnotežu vode s produktima njene oksidacije tj. kisika (gornja linija) i redukcije tj. vodika (donja linija). Između tih linija (tj. između potencijala koji odgovaraju tim linijama, kod određenog pH) nalazi se područje termodinamičke stabilnosti vode. Kod većih ili manjih potencijala, tj. izvan navedenog područja, voda je nestabilna te se razlaže na vodik i kisik.³⁷⁻³⁹

Horizontalne linije predstavljaju ravnotežne redoks reakcije koje su neovisne o pH vrijednostima, ali ovisne o potencijalu.

Vertikalne linije predstavljaju ravnoteže koje su neovisne o potencijalu, ali ovisne o pH vrijednostima, odnosno o H^+ i OH^- ionima te nisu popraćene prijenosom elektrona.

Iz potencijal – pH dijagrama, uz već spomenuto područje pasivnosti, moguće je očitati i područje imuniteta (područje termodinamičke stabilnosti aluminijske legure) te područja korozije aluminijske legure. Izvan granica pasivnog područja (pH od 4 do 9) aluminij korodira u vodenim otopinama jer su njegovi oksidi topljivi u jakim kiselinama (nastaje Al^{3+}) i lužinama (nastaje AlO_2^-) što je ujedno i dokaz aluminijske amfoternosti.^{37,38}

Legure aluminijske nisu savršeno homogene pa na njihovoj površini postoje mikro regije u kojima se legirajući metal može naći u većim količinama, a može djelovati katodno ili anodno u odnosu na aluminij. Navedeno dovodi do razlike u potencijalu između dvaju područja te se na površini legure stvaraju lokalni galvanski članci (slika 1.13).^{25,36}



Slika 1.13. Galvanska korozija aluminijske legure²⁶

Legure serije 2000 u kojima je bakar glavni legirni element imaju manju korozivnu otpornost nego čisti aluminij (bakar je ujedno i plemenitiji metal od aluminijske legure). Aluminijske legure otporne su na koroziju pri standardnim uvjetima.^{25,37}

Do korozije aluminija može doći u medijima poput morske vode (u obliku rupičaste ili pitting korozije, slika 1.14), u vlažnom, kiselom i lužnatom tlu te u prisustvu vode i kiselih plinova, poput HCl-a i HF-a.³⁷



Slika 1.14. Rupičasta korozija aluminija²⁶

Koroziju aluminijskih legura mogu uzrokovati i neki organski spojevi, poput metil klorida i metil bromida te fenola i ugljikova tetraklorida (kada su gotovo suhi ili blizu svojih vrelišta).

Aluminij i njegove legure podliježu sljedećim oblicima korozije: galvanskoj koroziji, općoj koroziji, rupičastoj koroziji, napetosnoj koroziji, interkristalnoj koroziji, koroziji uz ljuštenje, korozijskom zamoru, erozijskoj koroziji itd...³⁷

Od konstrukcijskih materijala, pa tako i od aluminija, očekuje se da uz što nižu cijenu imaju što bolja mehanička svojstva, da se mogu lako obrađivati te da imaju dobru korozijsku otpornost. Stoga se primjenjuju različite metode / tehnologije zaštite od korozije koje se u osnovi mogu podijeliti na:⁴¹

- zaštitu od korozije nanošenjem prevlaka,
- primjena korozijski postojanijih materijala,
- konstrukcijsko - tehnološke mjere,
- električne metode zaštite i
- zaštita promjenom okolnosti (npr. inhibitorima korozije).

Radi što učinkovitije zaštite materijala ove se metode u praksi često međusobno kombiniraju.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

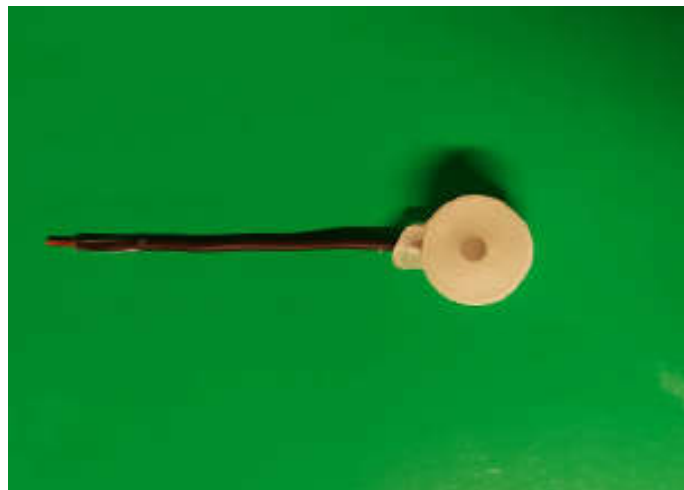
2.1. Priprema radne elektrode

Ispitivanja su provedena na uzorku aluminijske AlMg legure (oznake AA 5754) koja se u prehrambenoj industriji koristi za izradu ambalaže, tj. limenki za pakiranje piva i bezalkoholnih pića. Legura AA 5754 je proizvod proizvođača Goodfellow (Goodfellow, Cambridge Limited), a sastav joj je naveden u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Kemijski sastav ispitivane legure aluminija AA 5754

element	maseni %
Al	97.0
Mg	3.0

Od AA 5754 legure izrađene su elektrode u obliku valjka, pri čemu je električni kontakt ostvaren lemljenjem izolirane bakrene žice na jedan kraj valjkastog uzorka. Uzorak je potom sa svih strana, osim jedne, zaštićen epoksi smolom. Nezaštićena strana uzorka tj. radna površina elektrode (0.316cm^2) bila je u kontaktu s elektrolitom.



Slika 2.1. Elektroda pripremljena za elektrokemijska mjerenja

Površina radne elektrode je prije svakog mjerenja mehanički i kemijski obrađivana. Mehanička obrada provedena je uz vodeno brušenje i poliranje, pri čemu je površina elektrode sukcesivno brušena brusnim papirima različite finoće od P180 do P2000. Potom je slijedilo poliranje elektrodne površine suspenzijom aluminijevog(III) oksida česticama finoće 0.3 μm (Presi, Francuska).

Kompletna mehanička obrada je provedena na uređaju za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V (slika 2.2). Pri kemijskoj obradi elektroda je ultrazvučno odmašćena u etanolu kroz vrijeme od 5 minuta te ispirana u deioniziranoj vodi.



Slika 2.2. Priprema radne površine AA 5754 legure na uređaju Metkon Forcipol 1V

2.2. Otopine elektrolita

Korozijsko ponašanje AA 5754 legure ispitano je u nekoliko poznatih i široko konzumiranih piva proizvedenih u Hrvatskoj i Austriji, kao što su Karlovačko svijetlo pivo, Karlovačko tamno pivo te Pittinger svijetlo pivo (slika 2.3).



Slika 2.3. Primjeri piva u kojima su provedena mjerenja⁴²⁻⁴⁴

Glavni sastojci piva navedeni su u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Glavni sastojci piva²¹

Vrsta piva	Glavni sastojci
Pivo A Karlovačko svijetlo pivo	voda, ječmeni slad, ječam, ekstrakt hmelja
Pivo B Karlovačko tamno pivo	voda, ječmeni slad, prženi ječmeni slad, hmelj
Pivo C Pittinger svijetlo pivo	voda, pšenični slad, ječmeni slad, ekstrakt hmelja

Obzirom na sastav, promatrana piva su označena na sljedeći način:

- pivo A - Karlovačko svijetlo (ječmeno pivo),
- pivo B - Karlovačko tamno (ječmeno pivo),
- pivo C - Pittinger svijetlo (pšenično pivo).

Sva promatrana piva kupljena su u obližnjem supermarketu, a pakirana su u metalnim aluminijskim limenkama. Uzorci piva su čuvani na sobnoj temperaturi.

Neposredno prije elektrokemijskih ispitivanja, svakom pojedinom pivu (tj. otopini elektrolita) očitana je postotak alkohola (s ambalaže) te izmjerena pH vrijednost i vodljivost korištenjem pH-metrom Seven Multi firme Mettler Toledo (slika 2.4), a dobivene vrijednosti su prikazane u tablici 2.3 i 2.4.



Slika 2.4. pH metar Seven Multi firme Mettler Toledo

Tablica 2.3. pH vrijednost i vodljivost ispitivanih piva

Vrsta piva	Alkohol (%)	pH
Pivo A	5.0	4.24
Pivo B	6.0	4.10
Pivo C	5.3	4.30

Tablica 2.4. Vodljivost ispitivanih piva kod različitih temperatura

T (°C)	S (μS cm ⁻¹)		
	Pivo A	Pivo B	Pivo C
10	1950	1994	1685
20	1965	2090	1702
30	1989	2220	1840

2.3. Aparatura

Korozivna ispitivanja su izvedena na aparaturi koja se sastojala od:

- standardne elektrokemijske ćelije s dvostrukom stjenkom,
- potencioštata / galvanostata EG&G PAR 273A,
- termostatske kupelji,
- računala s programom za korozivna mjerenja.

Aparatura za provođenje mjerenja prikazana je na slici 2.5.



Slika 2.5. Aparatura za provedbu korozivnih mjerenja

Prije svakog mjerenja elektrokemijska ćelija je napunjena odgovarajućom vrstom piva (elektrolit). U elektrolit su uronjene elektrode: radna elektroda (AA 5754 legura), protuelektroda (Pt spiralna žica), referentna elektroda (zasićena kalomel elektroda, ZKE). Protuelektroda je postavljena nasuprot radnoj elektrodi, dok je ZKE bila priljubljen uz površinu radne elektrode. Ćelija je imala dvostruku stjenku čime je omogućeno njeno spajanje na termostatsku kupelj i podešavanje temperature elektrolita na vrijednost od 10, 20 ili 30 °C.

2.4. Metode mjerenja

- Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga (*open circuit potential*, E_{OC}) AA 5754 legure u različitim vrstama piva praćena je kroz vremenski period od 60 minuta. Određena vrsta piva je ulivena u elektrokemijsku ćeliju, upaljen je termostat te se pričekalo da pivo postigne željenu temperaturu (10, 20 ili 30 °C). Uzorak AA 5754 legure je u međuvremenu mehanički i kemijski obrađen. Nakon pripreme, AA 5754 elektroda je postavljena u ćeliju napunjenu odgovarajućim pivom (željene temperature) te je svakih 30 sekundi bilježena vrijednost E_{OC} -a.
- Neposredno nakon mjerenja E_{OC} -a, metodom linearne polarizacije određen je polarizacijski otpor, R_p , AA 5754 legure. Mjerenje je provedeno u području potencijala ± 20 mV vs. E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mV/s. Metoda linearne polarizacije je ponavljana na AA 5754 leguri u svim vrstama piva i pri svim navedenim temperaturama.
- Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izravno su određeni korozijski parametri (korozijski potencijal, E_{kor} , korozijska struja, i_{kor} te brzina korozije, v_{kor}) AA 5754 legure u različitim vrstama piva. Mjerenje je provedeno u području potencijala -350 mV vs. E_{OC} do 2 V vs. E_{OC} uz brzinu od 0.5 mV/s, nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na E_{OC} -u u određenom pivu pri različitim temperaturama.
- Po završetku potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u svakom pojedinom pivu (i kod različitih temperatura), elektroda je ultrazvučno očišćena u deioniziranoj vodi, osušena u eksikatoru te joj je površina ispitana optičkim mikroskopom MXFMS-BD, NingboSunny Instruments co., uz uvećanje od 100 puta (slika 2.6).

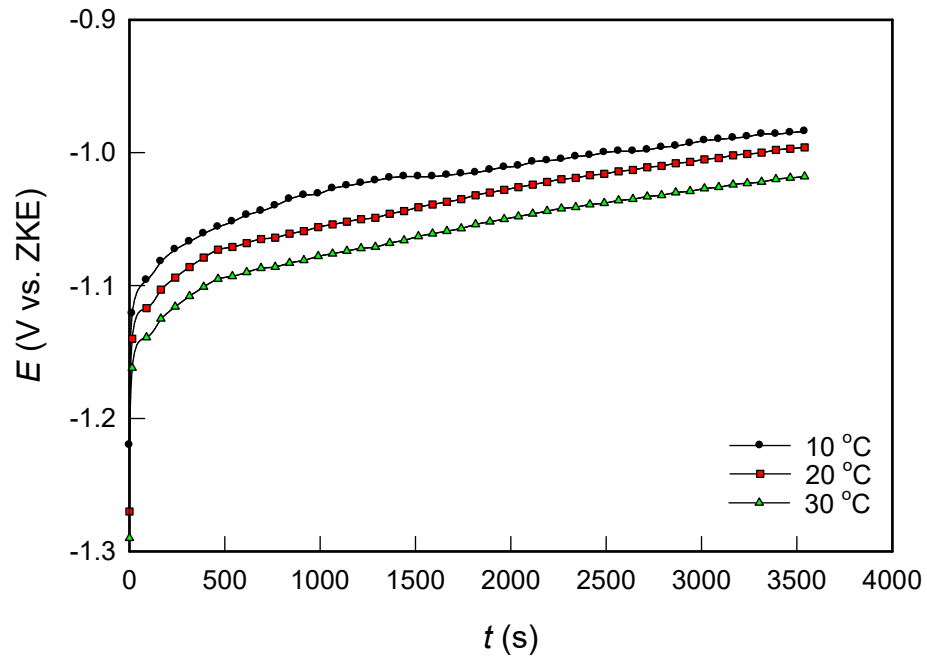


Slika 2.6. Optički mikroskop MXFMS-BD, NingboSunny Instruments co.

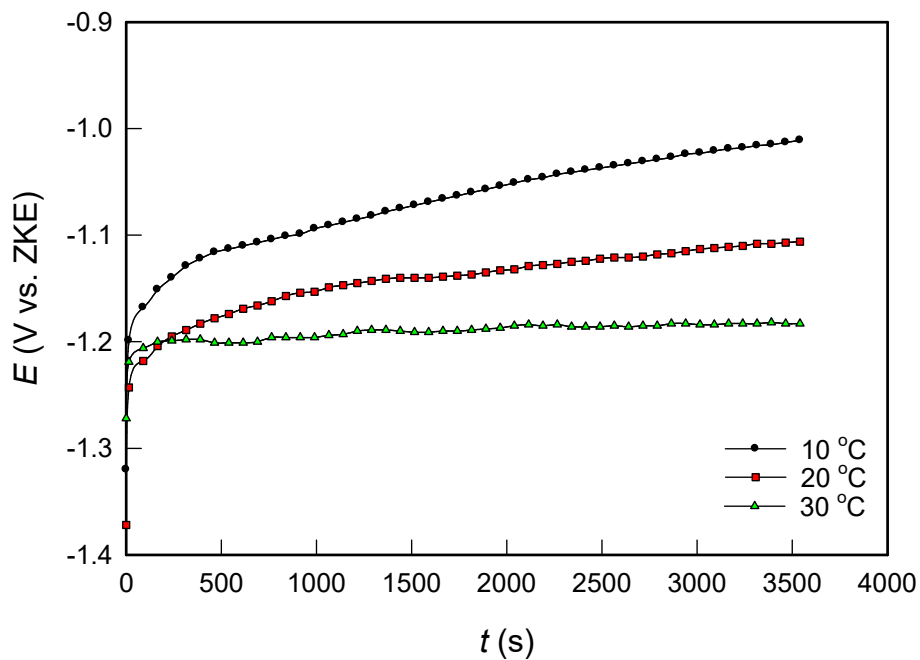
3. REZULTATI

3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga (E_{OC})

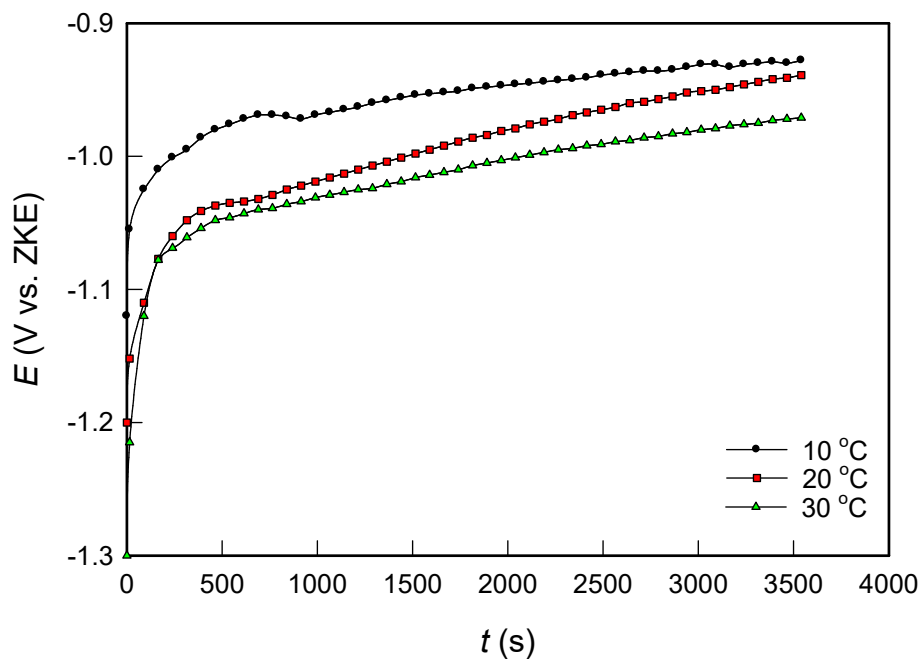
Na slikama 3.1-3.4 prikazane su vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga AA 5754 legure u različitim vrstama piva u funkciji temperature.



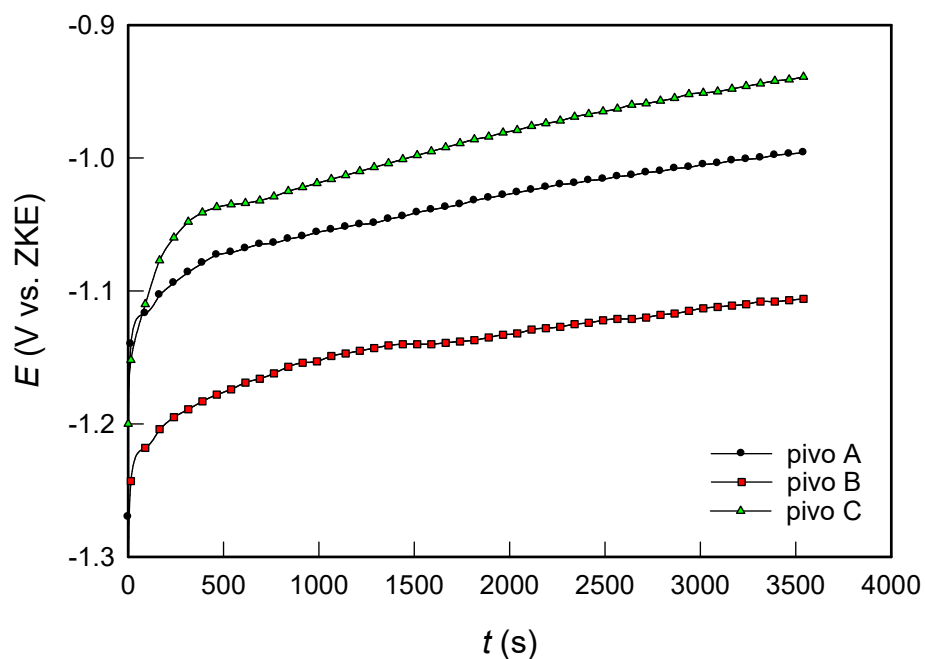
Slika 3.1. Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga AA 5754 legure u Karlovačkom svijetlom pivu pri različitim temperaturama



Slika 3.2. Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga AA 5754 legure u Karlovačkom tamnom pivu pri različitim temperaturama



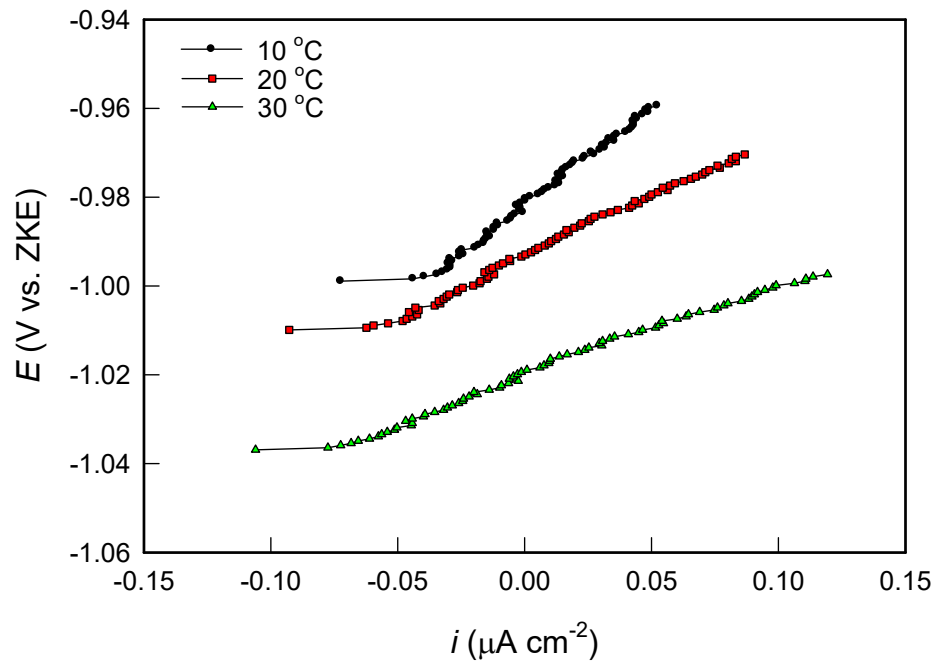
Slika 3.3. Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga AA 5754 legure u Pitterger svijetlom pivu pri različitim temperaturama



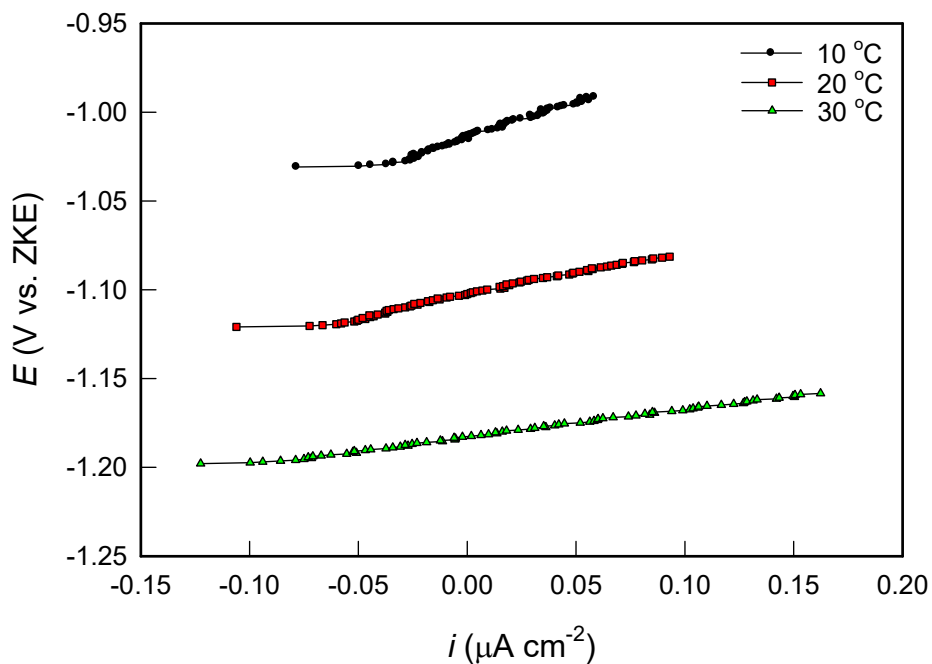
Slika 3.4. Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga AA 5754 legure u različitim vrstama piva pri 20 °C: A - Karlovačko svijetlo, B - Karlovačko tamno i C - Pitterger svijetlo pivo

3.2. Rezultati linearne polarizacije

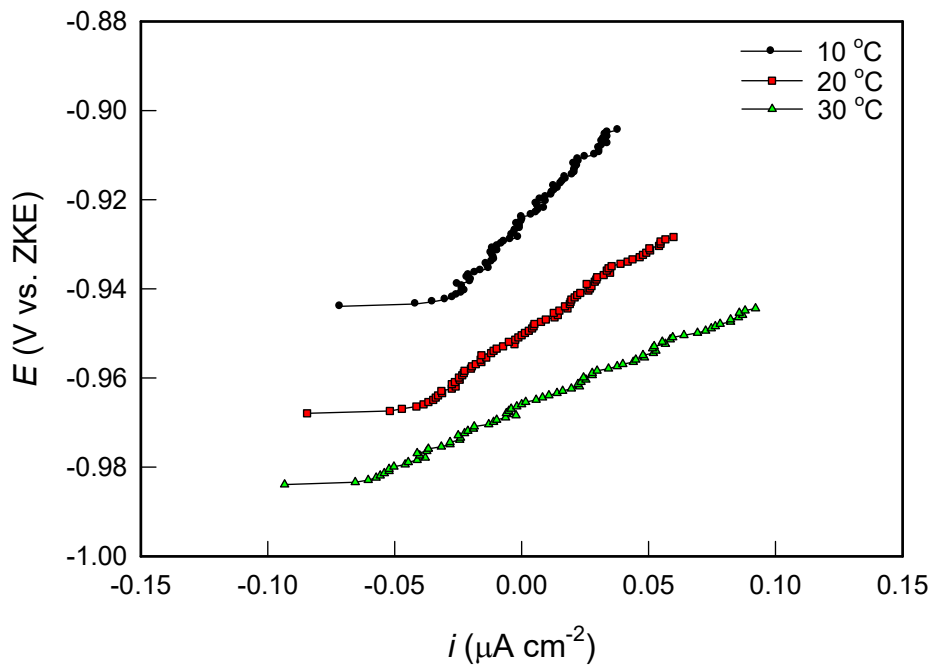
Slike 3.5-3.8 prikazuju rezultate mjerenja metodom linearne polarizacije za AA 5754 leguru u različitim vrstama piva i pri različitim temperaturama.



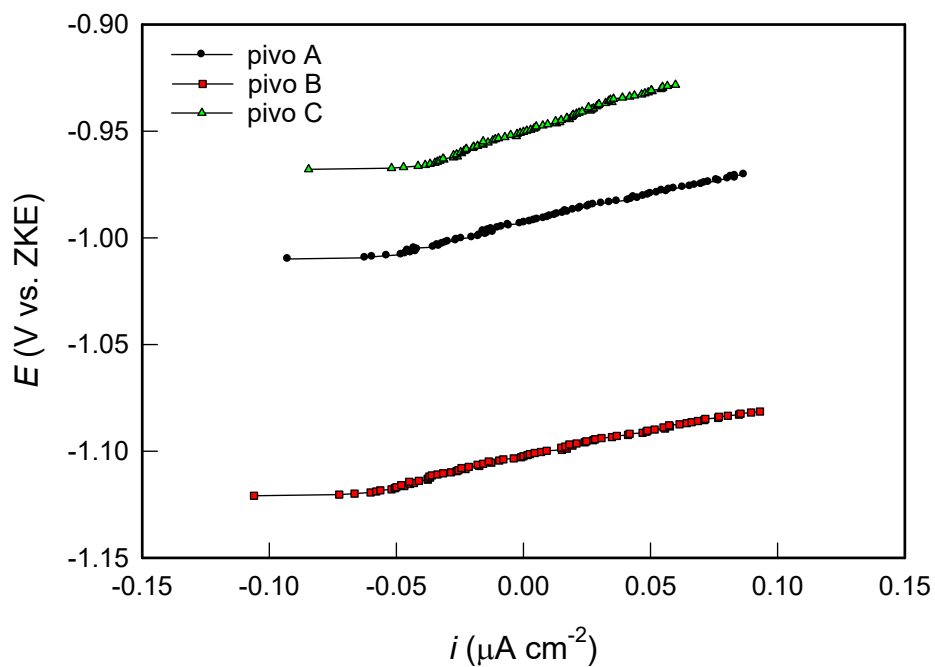
Slika 3.5. Linearni dijelovi polarizacijskih za AA 5754 leguru u Karlovačkom svijetlom pivu pri različitim temperaturama



Slika 3.6. Linearni dijelovi polarizacijskih za AA 5754 leguru u Karlovačkom tamnom pivu pri različitim temperaturama



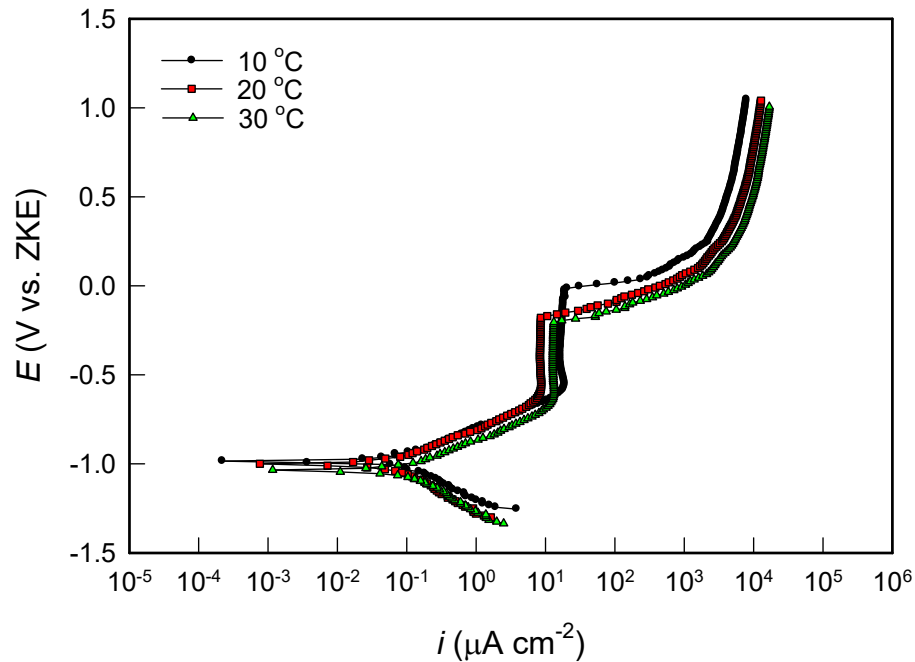
Slika 3.7. Linearni dijelovi polarizacijskih za AA 5754 leguru u Pittinger svijetlom pivu pri različitim temperaturama



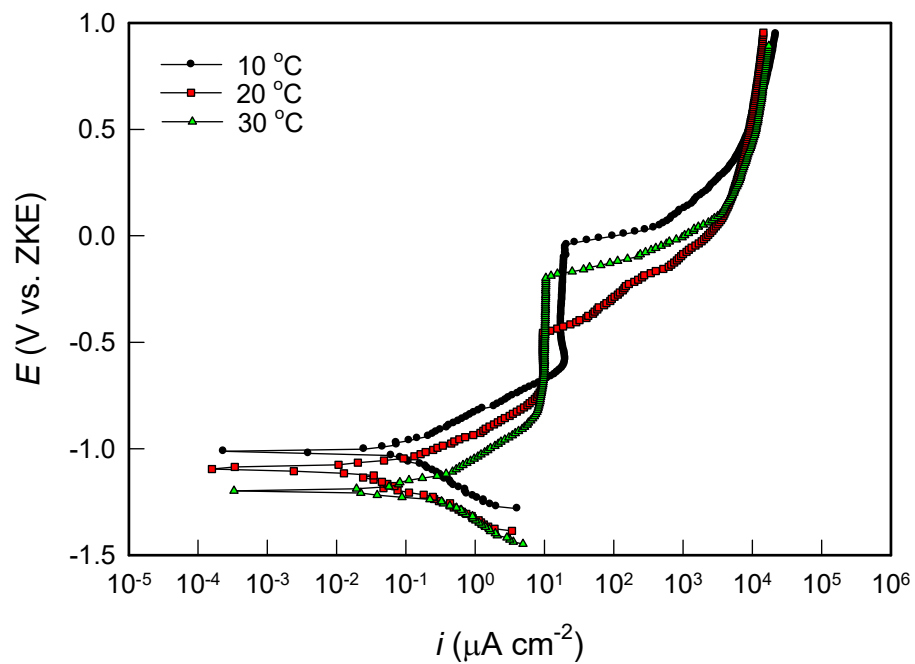
Slika 3.8. Linearni dijelovi polarizacijskih za AA 5754 leguru u različitim vrstama piva pri 20 °C: A - Karlovačko svijetlo, B - Karlovačko tamno i C - Pittinger svijetlo pivo

3.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

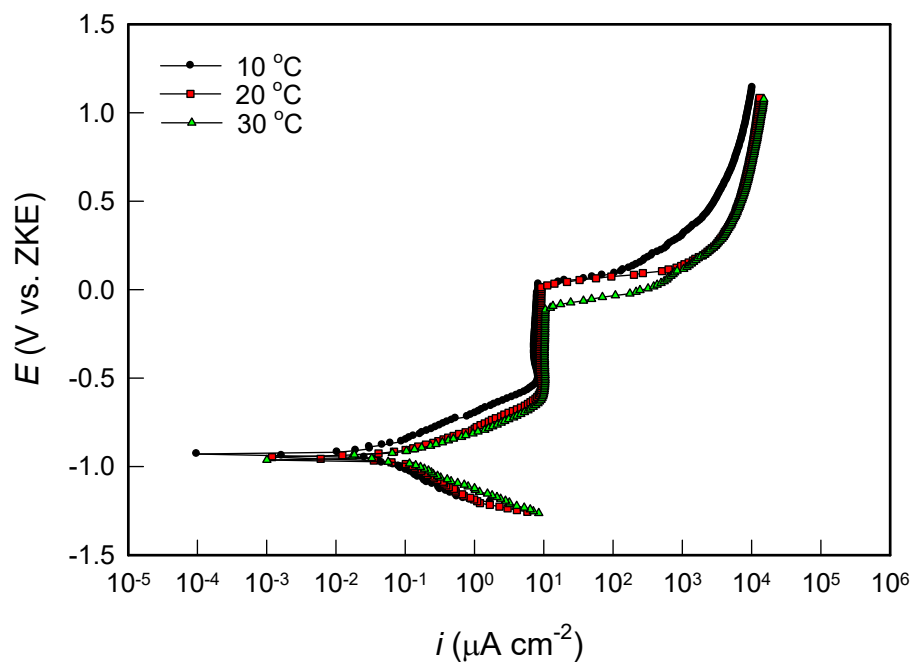
Na slikama 3.9 -3.12 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na AA 5754 leguri u različitim vrstama piva kod različitih temperatura.



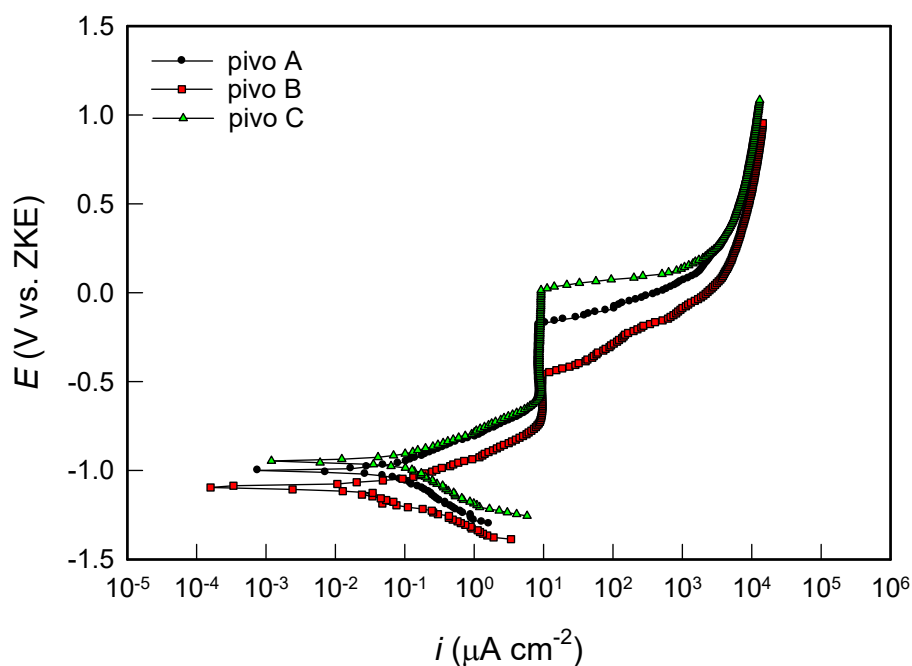
Slika 3.9. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za AA 5754 leguru u Karlovačkom svijetlom pivu pri različitim temperaturama



Slika 3.10. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za AA 5754 leguru u Karlovačkom tamnom pivu pri različitim temperaturama



Slika 3.11. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za AA 5754 leguru u Pittinger svijetlom pivu pri različitim temperaturama



Slika 3.12. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za AA 5754 leguru u različitim vrstama piva pri 20 °C: A - Karlovačko svijetlo, B - Karlovačko tamno i C - Pittinger svijetlo pivo

3.4. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom

Nakon polarizacijskih mjerenja provedenih u različitim vrstama piva površina AA 5754 legure ispitana je optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 puta, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 3.13.

	10 °C	20 °C
Pivo A		
Pivo B		
Pivo C		

Slika 3.13. Mikroskopske snimke površine AA 5754 legure nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u različitim vrstama piva (A - Karlovačko svijetlo, B - Karlovačko tamno i C - Pittinger svijetlo) kod različitih temperatura

4. RASPRAVA

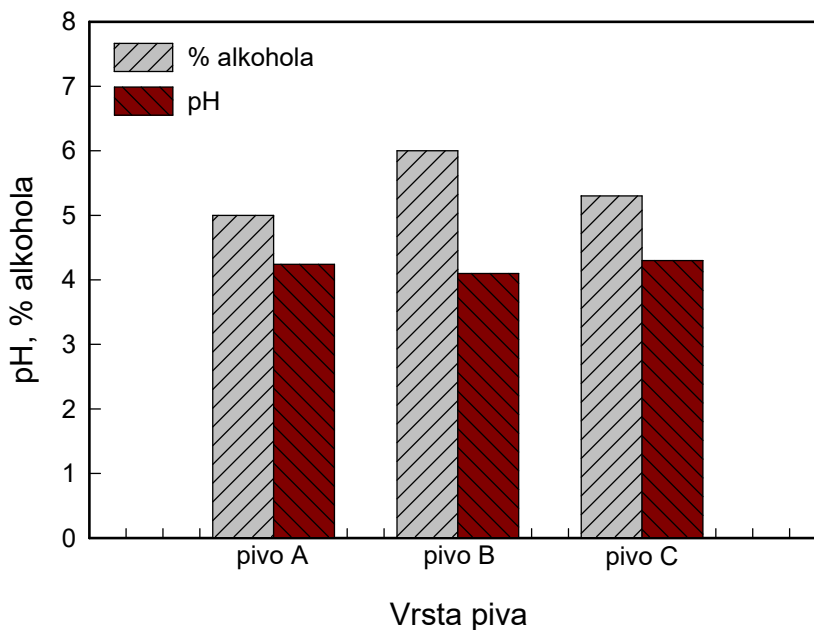
4.1. Karakteristike piva

U ovom radu proučavano je korozijsko ponašanje aluminijske AlMg legure (oznake AA 5754) koja se koristi u prehrambenoj industriji za izradu ambalaže tj. limenki za pakiranje piva i bezalkoholnih pića. Ponašanje legure ispitano je u nekoliko poznatih vrsta piva proizvedenih u Hrvatskoj i Austriji, kao što su Karlovačko svijetlo i tamno te Pittinger svijetlo pivo. Obzirom na sastav (Tablica 2.2), promatrana piva se mogu podijeliti na:

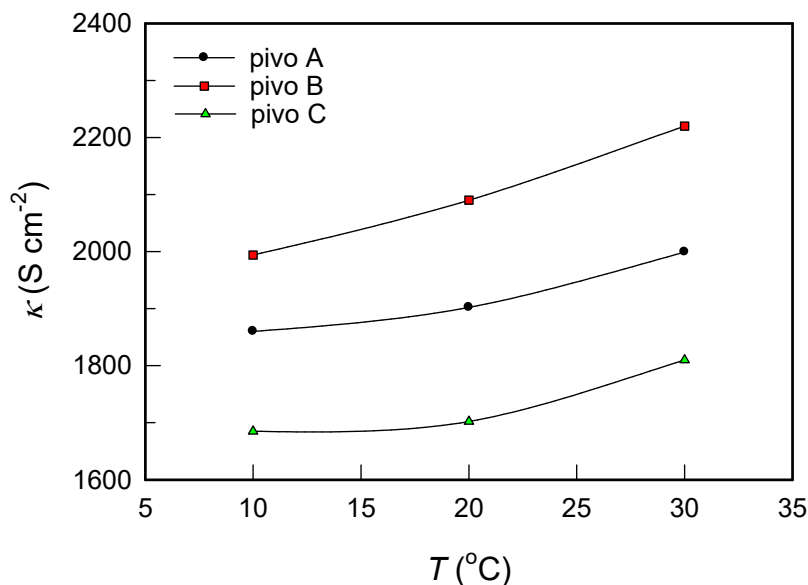
- ječmeno pivo (Karlovačko svijetlo (pivo A), Karlovačko tamno (pivo B))
- pšenično pivo (Pittinger svijetlo (pivo C)).

Na slikama 4.1 i 4.2 prikazane su osnovne karakteristike ispitivanih pića, kao što su vol. % alkohola, pH vrijednost te vodljivost.

Može se primjeriti da sve vrste piva imaju slične vrijednosti pH, dok postotak alkohola raste redom: pivo A < pivo C < pivo B (slika 4.1). Nadalje, vodljivost svih promatranih pića raste s porastom temperature i to uvijek istim redom: pivo C < pivo A < pivo B (slika 4.2).



Slika 4.1. Prikaz svojstava (volumni % alkohola i pH) različitih vrsta piva



Slika 4.2. Ovisnost vodljivosti različitih vrsta piva o temperaturi

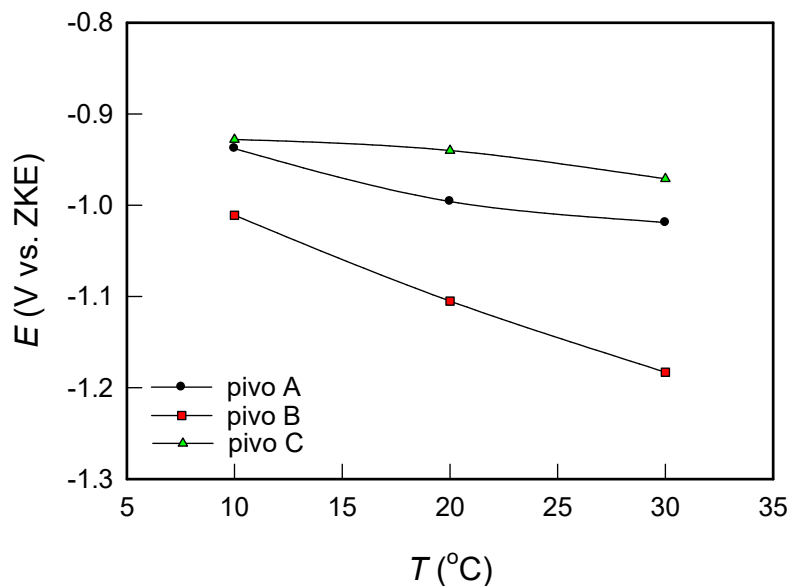
4.2. Potencijal otvorenog strujnog kruga

Dobru otpornost na koroziju, aluminij i legure aluminija postižu stabilnim zaštitnim oksidnim filmom koji je gotovo uvijek prisutan na njihovoj površini (na zraku i u vodenim otopinama).

Stoga, parametri koji utječu na karakteristike oksidnog sloja mijenjaju i vrijednost potencijala aluminija u okolnom mediju. Ovaj potencijal, poznat i kao potencijal otvorenog strujnog kruga, E_{OC} , posljedica je odvijanja anodnih i katodnih reakcija na granici faza elektroda/otopina. Uspostavljena vrijednost potencijala ovisi o uvjetima provođenja mjerenja, kao što su: sastav i stanje površine ispitivanog metalnog materijala, svojstva otopine elektrolita, temperatura, vrijeme izlaganja metalnog uzoraka otopini elektrolita. Nakon određenog vremena E_{OC} obično poprima više-manje konstantnu vrijednost.

Slike 3.1-3.4 prikazuju vremensku promjenu E_{OC} -a AA 5754 legure u različitim vrstama piva pri različitim temperaturama. Uočava se da AA 5754 legura pri svim eksperimentalnim uvjetima pokazuju slično ponašanje. Naime, odmah po uranjanju u određenu vrstu piva (različite temperature), potencijal AA 5754 legure raste, u prvih 15 minuta brže, a potom sporije te postiže više-manje stabilnu vrijednost. Pomicanje E_{OC} -a u pozitivnom smjeru posljedica je rasta zaštitnog oksidnog filma na površini legure. Kao što je vidljivo sa slika 3.1-3.3 porast temperature svakog pojedinog piva izaziva

smanjenje E_{OC} vrijednosti (E_{OC} postaje negativniji). Također se može primijetiti da kod svih temperatura potencijal AA 5754 legure raste redom: pivo B < pivo A < pivo C (slika 4.3).



Slika 4.3. Ovisnost E_{OC} o temperaturi za AA 5754 leguru u različitim vrstama piva

Korozivno ponašanje AA 5754 legure u različitim vrstama piva ispitano je metodom linearne polarizacije u svrhu određivanja polarizacijskog otpora te snimanjem potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja u svrhu određivanja korozivskih parametara. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije AA 5754 legure na E_{OC} -u, a rezultati polarizacijskih mjerenja prikazani su na slikama 3.5-3.12.

4.3. Polarizacijski otpor, R_p

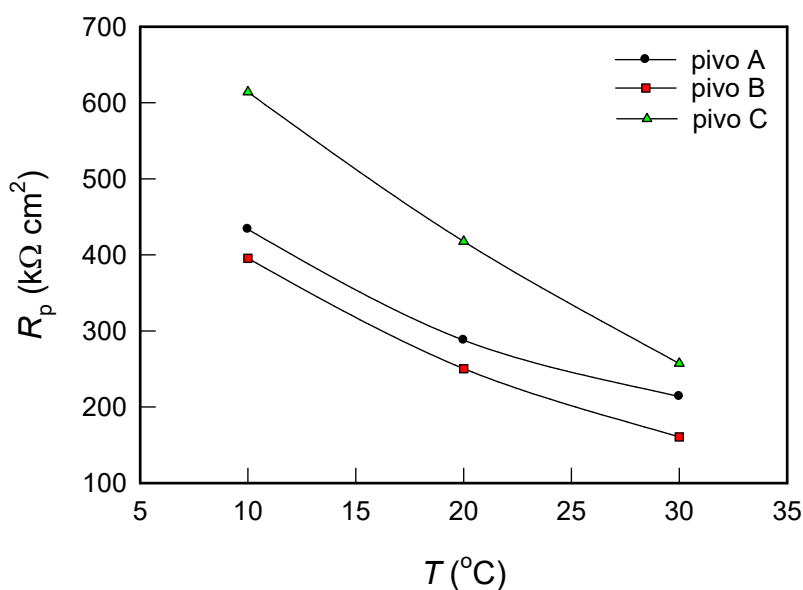
Prednost metode linearne polarizacije u odnosu na ostale potenciodinamičke metode je prvenstveno u tome što je ona u potpunosti nedestruktivna metoda. Naime, mjerenje se provodi u uskom području potencijala tj. oko ± 20 mV vs. E_{OC} te se može više puta ponavljati na istom uzorku, dozvoljavajući uspješnu primjenu ove metode u svrhu korozivskog monitora, određivanja točke početka stacionarne korozije metala i drugih osobina sustava koji se mijenjaju s vremenom.

Slike 3.5-3.8 prikazuju rezultate polarizacijskih mjerenja u otopinama različitih piva u funkciji temperature. Dobiveni rezultati ukazuju na linearni odnos između primijenjenog potencijala i strujnog odziva (linearna i - E ovisnost). Ovisno o uvjetima provođenja mjerenja (vrsta piva, temperatura) mijenja se nagib linearne ovisnosti. Kao što se može vidjeti sa slika 3.5-3.7, nagib i - E ovisnosti se smanjuje s porastom temperature svakog pojedinog piva.

Nagib i - E ovisnosti (određen kao promjena potencijala, ΔE , s promjenom struje, Δi) definira polarizacijski otpor proučavanog sustava, R_p :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (4.1)$$

Što je ovaj nagib veći, veća je i vrijednost R_p -a, a dobiveni rezultati kod svih promatranih eksperimentalnih uvjeta (vrsta piva, temperatura) prikazani su na slici 4.4. U svim vrstama piva vrijednost R_p -a se smanjuje porastom temperature. Također, kod svih temperatura, R_p promatrane legure raste redom: pivo B < pivo A < pivo C.



Slika 4.4. Ovisnost R_p -a AA 5754 legure o temperaturi različitih vrsta piva

Korisno je napomenuti, da je prema osnovnoj jednadžbi korozijske kinetike (Stern-Gearyeva jednadžba) korozijska struja, i_{kor} , obrnuto proporcionalna polarizacijskom otporu, R_p :

$$i_{kor} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (4.2)$$

gdje su b_a i b_c nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca (određuju se iz Tafelovog dijagrama). Dakle, povećanje R_p -a ukazuje na smanjenje brzine korozijskog procesa (i obrnuto). Stoga, najmanju koroziju AA 5754 legura ima u pšeničnom Pittinger svijetlom pivu pri nižim temperaturama (10 °C).

4.4. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja

Detaljni uvid u korozijsko ponašanje AA 5754 legure u funkciji temperature različitih vrsta piva dobiven je snimanjem potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja u širokom području potencijala (od - 0.35 V vs. E_{OC} do 2.0 V vs. E_{OC}), što je prikazano na slikama 3.9-3.12. Bez obzira na različite uvjete provođenja eksperimenta, ponašanje AA 5754 legure je slično. Na anodnoj grani polarizacijske krivulje, neposredno iznad korozijskog potencijala, E_{kor} , i početnog anodnog otapanja legure, uočava se pasivno područje potencijala. Pasivno područje potencijala se, ovisno o vrsti piva (i temperaturi), proteže do ≈ -0.80 do 0.20 V.

U ovom području potencijala na površini legure dolazi do rasta oksidnog filma po relaciji:



Porastom potencijala anodna struja lagano raste sve do postizanja tzv. kritične vrijednosti potencijala, koja ovisno o eksperimentalnim uvjetima (vrsta piva, temperatura) iznosi od ≈ -0.50 do čak ≈ 0.20 V. Na kritičnom potencijalu se oksidni film razara, a metal lokalno otapa, što izaziva nagli porast anodne gustoće struje.

Katodni dio polarizacijske krivulje najvjerojatnije predstavlja reakciju izlučivanja vodika:



Analizom polarizacijskih krivulja određeni su korozijski potencijal (E_{kor}) i korozijska struja (i_{kor}), a dobivene vrijednosti su za sva vrste ispitivanih piva dane u tablici 4.1.

Uočava se, da kod svih temperatura E_{kor} raste redom: pivo B < pivo A < pivo C. Istim se redom smanjuje i_{kor} . Kao što je već rečeno, polarizacijska mjerenja su napravljena nakon 60 minutne stabilizacije legure na E_{OC} -u. Kroz to tzv. predpasivacijsko vrijeme na površini AA 5754 legure nastaje površinski oksidni film, a svojstva mu ovise o sastavu promatranog pića. Ako neka od komponenti pića poboljšava pasivaciju aluminijskog površinskog filma će biti bolja (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura). Ovakav utjecaj pojedinog sastojaka u pivu, kao i njegova vodljivost te pH

vrijednost (slike 4.1, 4.2), će dovesti do veće korozijske otpornosti metala u ispitivanoj sredini, tj. manje i_{kor} i većeg R_p . Dakle, najmanju korozijsku otpornost AA 5754 legura ima u Karlovačkom tamnom (ječmenom), a najveću u Pittinger svijetlom (pšeničnom) pivu.

Tablica 4.1. Temperaturna ovisnost korozijskih parametra AA 5754 legure u različitim vrstama piva

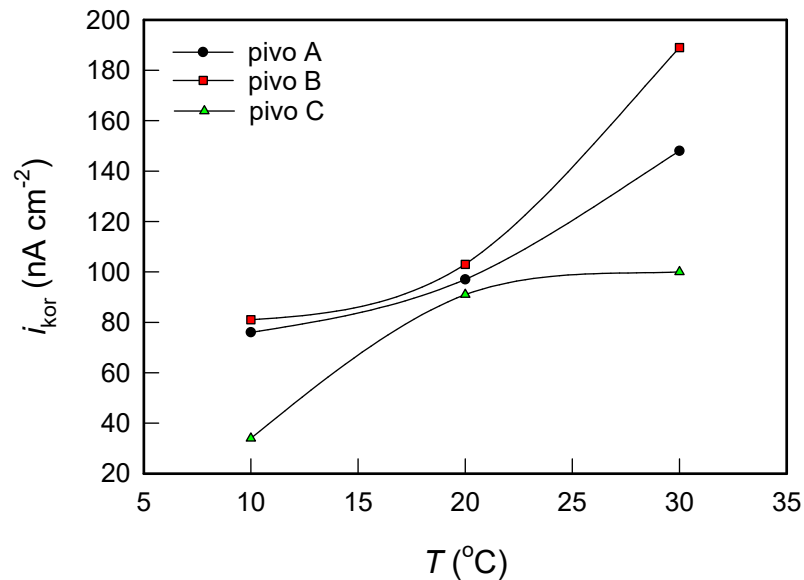
T (°C)	E_{kor} (V)	i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	v_{kor} (mm god ⁻¹)
Pivo A			
10 °C	-0.977	0.076	0.00083
20 °C	-1.000	0.097	0.00105
30 °C	-1.031	0.148	0.00161
Pivo B			
10 °C	-1.020	0.081	0.00088
20 °C	-1.101	0.103	0.00122
30 °C	-1.202	0.189	0.00206
Pivo C			
10 °C	-0.941	0.034	0.00037
20 °C	-0.957	0.091	0.00099
30 °C	-0.962	0.100	0.00109

AA 5754 legura se u velikoj mjeri koristi u prehrambenoj industriji za izradu ambalaže tj. limenki za pakiranje piva i osvježavajućih pića. Iz tih razloga, korisno je odrediti vremensku trajnost konstrukcijskog materijala izloženog korozivnom mediju (tj. odrediti brzinu korozije, v_{kor}) koja se izražava u mm/god. Ovaj podatak je jako važan, jer je na indirektan način pokazatelj kontaminacije pića Al^{3+} ionima. Također, u praksi vrijednosti manje od 0.1 mm/god ukazuju na malu brzinu korozije konstrukcijskog materijala. Brzina korozije AA 5754 legure u različitim pivima određena je korištenjem izraza (tablica 4.1):⁴⁵

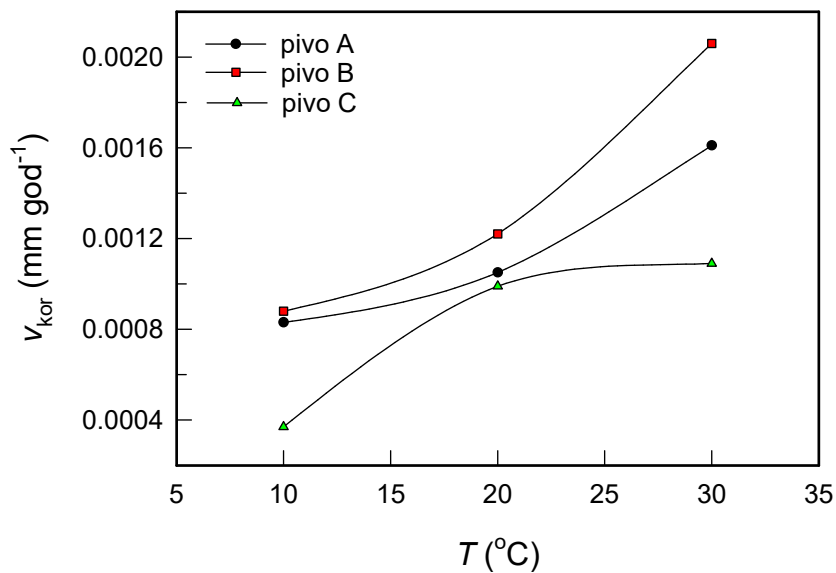
$$v_{kor} \text{ (mm/god)} = \frac{i_{kor} \times M}{\rho \times F \times z} \quad (4.5)$$

gdje je M molarna masa, z je broj elektrona, ρ je gustoća, a F Faradayeva konstanta (96487 C/mol). Pri određivanju v_{kor} korišteni su podaci za Al ($M = 27$ g/mol, $z = 3$, $\rho = 2.7$ g/cm³).

Za bolje prikaz situacije, zasebno su promatrane temperaturne ovisnosti parametara (i_{kor} i v_{kor}) koji oslikavaju korozijsku otpornost AA 5754 legure u različitim pivima (slike 4.5 i 4.6).



Slika 4.5. Ovisnost i_{kor} AA 5754 legure o temperaturi različitih vrsta piva



Slika 4.6. Ovisnost v_{kor} AA 5754 legure o temperaturi različitih vrsta piva

Općenito, u svim vrstama piva korozijska struja AA 5754 legure je reda veličine nA cm⁻² te raste s porastom temperature (slika 4.5). Isto tako, kod svih temperatura,

korozijska struja legure opada redom: pivo B > pivo A > pivo C. Istim redom se kod svih temperatura smanjuje i brzina korozije AA 5754 legure (slika 4.6). Dakle, manju korozijsku otpornost legura pokazuje u pivima ječmene baze u odnosu na pšeničnu bazu. Ječmena piva imaju manju vrijednost pH, veću vodljivost, što može biti uzrok pojačane korozivnosti.

Nadalje, rezultati pokazuju da se u svim alkoholnim pićima brzina korozije aluminijske legure može smatrati zanemarivo malom (čak je za 2-3 reda veličine manja od vrijednosti dopuštene u praksi).

Ovi podaci su u skladu rezultatima mjerenja R_p , gdje je ustanovljeno da najveću korozijsku otpornost AA 5754 legura ima u pšeničnom svijetlom pivu pri nižim temperaturama (10 °C).

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja (koja su završila na potencijalu od 2.0 V vs. E_{OC}) u različitim elektrolitima, površina elektrode je ispitana optičkim mikroskopom, uz uvećanje od 100 puta, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.13. Oštećenja na površini legure su značajno izražena, što je razumljivo jer je anodna struja kod tako visokih potencijala u svakom pojedinom pivu jako velika (slike 3.9-3.12). Također se uočava da oštećenja površine rastu s porastom temperature i to redom: Pittinger svjetlo pivo < Karlovačko svjetlo pivo < Karlovačko tamno pivo. Već je ranije rečeno, da istim redom raste korozijska struja i brzina korozije te da se smanjuje polarizacijski otpor, a navedene promjene su izraženije što je temperatura piva veća.

5. ZAKLJUČCI

U radu je proučavano korozijsko ponašanje aluminijske AlMg legure (oznake AA 5754) u nekoliko poznatih i široko konzumiranih piva: ječmenom Karlovačkom svijetlom i tamnom pivu te pšeničnom Pittinger svijetlom pivu. Analizom dobivenih rezultata ustanovljeno je da:

- U promatranim pivima korozijska otpornost AA 5754 legure raste redom: Karlovačko tamno pivo < Karlovačko svijetlo pivo < Pittinger svijetlo pivo. Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor.
- Manju korozijsku otpornost legura pokazuje u pivima ječmene baze u odnosu na pšeničnu bazu. Ječmena piva imaju manju vrijednost pH, veću vodljivost, što može biti uzrok pojačane korozivnosti.
- Porast temperature svakog pojedinog piva nepovoljno utječe na korozijsku stabilnost AA 5754 legure.
- U svim promatranim pivima (ječmene i pšenične baze) brzina korozije aluminijske legure može se smatrati zanemarivo malom (čak je za 2-3 reda veličine manja od vrijednosti dopuštene u praksi).

6. LITERATURA

1. *H. Severus, R.C. Massey D. Taylor* (Eds.), Aluminium in food and the environmental, Royal Society of Chemistry, London, 1990.
2. *C.N. Martyn*, Aluminium in biology and medicine, Ciba Foundation Symposium 169, Wiley, Chichester, 1992.
3. *D.N.S. Kerr, M.K. Ward, H.A. Ellis, W. Simpson, I.A. Parkinson*, in: Aluminium in biology and medicine, Ciba Foundation Symposium 169, Wiley, Chichester, 1992.
4. *J.L. Geoger*, Food Technol. 39 (1985) 73.
5. *J.A.T. Pennington*, Food Addition Contam. 5 (1987) 161.
6. *H. Liukkonen-Lilja, S. Piepponen*, Food Addition Contam. 9 (1992) 213.
7. *L. Jorhem, G. Haegglund*, Z. Lebensm. Unters. Forsch. 194 (1992) 38.
8. *J.P. Muller, A. Steinegger, C. Schatter*, Z. Lebensm. Unters. Forsch. 197 (1993) 332.
9. *M. Šeruga, J. Grgić, M. Mandić*, Z. Lebensm. Unters. Forsch. 198 (1994) 313.
10. *M. Šeruga, D. Hasenay*, Z. Lebensm. Unters. Forsch. 202 (1996) 308.
11. *F. Aguilar, H. Autrup, S. Barlow, L. Castle, R. Crebelli, W. Dekant, K.-H. Engel, N. Gontard, D. Gott, S. Grilli, R. Gürtler, J.-C. Larsen, C. Leclercq, J.-C. Leblanc, F.-X. Malcata, W. Mennes, M.-R. Milana, I. Pratt, I. Rietjens, P. Tobback, F. Toldrá* in: Safety of aluminium from dietary intake, The EFSA Journal 754 (2008) 1.
12. <https://www.cfs.gov.hk/english/index.html> (pristupljeno 12.8.2022.)
13. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Pivo#Povijest> (pristupljeno 4.8.2022.)
14. *K. Franović*, Tehnološki proces proizvodnje piva, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2016.
15. <https://www.ozujsko.com/drustvena-dogadanja/pivarsko-umijece/id/zasto-je-voda-najvazniji-sastojak-piva/186/> (pristupljeno 5.8.2022.)
16. *V. Glivar*, Tehnološki proces proizvodnje piva i zaštita na radu u tvornici „Heiniken Hrvatska“, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2016.
17. <https://www.ozujsko.com/drustvena-dogadanja/pivarsko-umijece/id/tajne-zujinih-sastojaka/109/> (pristupljeno 5.8.2022.)
18. <https://brewshop.hr/2021/05/19/slad/> (pristupljeno 5.8.2022.)
19. <https://www.karlovacko.hr/hr/stories/production-process> (pristupljeno 22.8.2022.)
20. <https://bs.wikipedia.org/wiki/Fermentacija> (pristupljeno 6.8.2022.)

21. <https://www.karlovacko.hr/hr/products> (pristupljeno 22.8.2022.)
22. <https://www.ozujsko.com/o-zuji/ambalaza/> (pristupljeno 12.9.2022.)
23. [http://www.pse.pbf.hr./](http://www.pse.pbf.hr/) (pristupljeno 12.8.2022.)
24. Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavoda Miroslav Krleža, Zagreb, 1963.
25. E. Zvonc, Utjecaj cerijevog klorida na inhibiranje korozije aluminijeve legure 2024 – T3, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.
26. A. Ladavac, Zaštitna svojstva praškaste prevlake na aluminiju, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
27. T. Rora, Korozijsko ponašanje aluminijske legure AA 5052 u bezalkoholnim gaziranim pićima, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
28. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Al,13.jpg#/media/Datoteka:Al,13.jpg> (pristupljeno 14.8.2022.)
29. <https://aluminiumtoday.com/news/can-recycling-at-74> (pristupljeno 14.8.2022.)
30. <https://ad-boksit.com/rudarstvo> (pristupljeno 12.9.2022.)
31. E. Balomenos, C. Kemper, P. Diamantopoulos, D. Panias, I. Paspaliaris, B. Friedrich, Enexal: Novel Technologies for Enhanced Energy and Exergy Efficiencies in Primary Aluminium Industry, MJOM, 15 (2009) 4, 203-217
32. https://technologystudent.com/despro_3/aluminium1.html (pristupljeno 14.8.2022.)
33. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m05/j05/index.html> (pristupljeno 16.8.2022.)
34. https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/korozija_metala.pdf (pristupljeno 16.8.2022.)
35. <https://xapps.xyleminc.com/Crest.Grindex/help/grindex/contents/Metals.htm> (pristupljeno 16.8.2022.)
36. S. Brajčinović, A. Begić Hadžipašić, Vježbe iz korozije i zaštite metala, Interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2020.
37. <https://www.corrosionpedia.com/understanding-aluminum-corrosion/2/6954> (pristupljeno 16.8.2022.)
38. <https://www.corrosionpedia.com/definition/919/pourbaix-diagram#:~:text=A%20Pourbaix%20diagram%20provides%20information,uses%20C%20including%20in%20corrosion%20studies.> (pristupljeno 16.8.2022.)
39. M. Metikoš Huković, Elektrokemija, Interni udžbenik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.

40. https://www.researchgate.net/figure/Pourbaix-diagram-of-aluminium-22_fig2_331722518 (pristupljeno 16.8.2022.)
41. *I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar*, Mehanizmi zaštite od korozije, Autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
42. <https://karlovacko.hr/karlovacko-lager/> (pristupljeno 22.8.2022.)
43. <https://karlovacko.hr/karlovacko-crno/> (pristupljeno 22.8.2022.)
44. <https://www.spar.si/online/psenicno-pivo-pittinger-051/p/417737> (pristupljeno 22.8.2022.)
45. *S. Kožuh, L. Vrsalović, M. Gojić, S. Gudić, B. Kosec, J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 52 (2016) 53.