Utjecaj temperature na pasivaciju aluminija

Horozović, Melinda

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:167:894889

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ TEMPERATURE NA PASIVACIJU ALUMINIJA

ZAVRŠNI RAD

MELINDA HOROZOVIĆ

Matični broj: 1021

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ TEMPERATURE NA PASIVACIJU ALUMINIJA

ZAVRŠNI RAD

MELINDA HOROZOVIĆ

Matični broj: 1021

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON ALUMINIUM PASSIVATION

BACHELOR THESIS

MELINDA HOROZOVIĆ

Parent number: 1021

Split, September, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Preddiplomski studij Kemijska tehnologija

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.
Mentor:prof. dr. sc. Senka Gudić

UTJECAJ TEMPERATURE NA PASIVACIJU ALUMINIJA

Melinda Horozović, 1021

Sažetak:
Primjenom galvanostatske pulsne metode ispitani su mehanizam i kinetika rasta oksidnih filmova na aluminiju u otopini boratnog pufera (pH 7.8) različitih temperatura (10, 20 i 30 ^{o}C). Ustanovljeno je da se rast oksidnog filma na aluminiju odvija ionskom vodljivošću pod utjecajem jakog električnog polja kroz oksidni film, prema eksponencijalnom zakonu za ventilne metale (mehanizam "aproksimacije visokog polja"). Određeni su elektrokinetički parametri rasta oksidnog filma, ionska vodljivost i poluširina barijere, a dobivene vrijednosti opadaju s porastom temperature elektrolita. Nadalje, dobivene vrijednosti električnog polja, reda veličine MV cm^{-1}, opravdavaju primjenu modela "aproksimacije visokog polja" pri opisivanju rasta oksidnih filmova na aluminiju u otopini boratnog pufera različitih temperatura. Jakost električnog polja opada s porastom temperature.

Ključne riječi:aluminij, oksidni film, pasivacija, polarizacija, elektrokemijske metode.

Rad sadrži: 38 stranica, 24 slike, 7 tablica i 36 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	predsjednik
2. Doc. dr. sc.Mario Nikola Mužek	član
3. Prof. dr. sc. Senka Gudić	član-mentor

Datum obrane: 22.09.2020.

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. 28.
Mentor: PhD Senka Gudić, Full Professor

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON ALUMINIUM PASSIVATION

Melinda Horozović, 1021

Abstract:
The mechanism and kinetics of growth of oxide films on aluminum in borate buffer solution (pH 7.8) of different temperatures (10, 20 and 30 °C) were investigated using the galvanostatic pulse method. It has been found that the growth of oxide film on aluminum takes place due to ionic conductivity under the influence of the high electric field through the oxide film according to an exponential law like on valve metals ("high field approximation" mechanism). Electrokinetic parameters of oxide film growth, ionic conductivity and half barrier width were determined, and the obtained values decreased with increasing electrolyte temperature. Furthermore, the values obtained for the electric field, of the order of magnitude of MV cm^{-1}, justify the application of the "high field approximation" mechanism to describe oxide film growth on aluminum in the borate buffer solution at different temperatures. The electric field strength decreases with increasing the temperature.

Keywords: aluminium, oxide film, passivation, polarization,electrochemical methods.

Thesis contains:38 pages, 24 pictures, 7 tables and 36 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1. PhD LadislavVrsalović, Full Professor	chair person
2. PhD Mario Nikola Mužek, Assistant Professor	member
3. PhD Senka Gudić, Full Professor	supervisor

Defence date: 22.09.2020.

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

Rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod nadzorom prof. dr. sc. Senke Gudić u vremenskom razdoblju od lipnja do rujna 2020. god.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju iskazanom tijekom moga obrazovanja. Posebno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Senki Gudić na savjetima i nesebičnoj pomoći tijekom izrade ovoga rada. Također se zahvaljujem prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na ukazanoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela završnog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Ispitati utjecaj temperature boratnog pufera na kinetiku rasta oksidnih filmova na aluminiju u uvjetima galvanostatske anodizacije. U tu svrhu, u otopini boratnog pufera različitih temperatura (10, 20 i 30 °C) snimiti vremenske odgovore potencijala kod različitih anodnih gustoća struje (20, 40, 60, 80 i 100 μA cm^{-2}) u vremenu od 5 minuta.

2. Iz dobivenih potencijal – vrijeme odgovora procijeniti mehanizam rasta oksidnog filmate odrediti brzinu nastajanja oksida, $(dE/dt)_i$, tj. jediničnu brzinu nastajanja oksida, R_i.

3. Odrediti elektrolitičke parametre rasta oksida, ionsku vodljivost, poluširinu barijere te jakost električnog polja kroz oksidni film.

SAŽETAK

Primjenom galvanostatske pulsne metode ispitani su mehanizam i kinetika rasta oksidnih filmova na aluminiju u otopini boratnog pufera (pH 7.8) različitih temperatura (10, 20 i 30 ^{o}C). Ustanovljeno je da se rast oksidnog filma na aluminiju odvija ionskom vodljivošću pod utjecajem jakog električnog polja kroz oksidni film, prema eksponencijalnom zakonu za ventilne metale (mehanizam "aproksimacije visokog polja"). Određeni su elektrokinetički parametri rasta oksidnog filma, ionska vodljivost i poluširina barijere, a dobivene vrijednosti opadaju s porastom temperature elektrolita. Nadalje, dobivene vrijednosti električnog polja, reda veličine MV cm^{-1}, opravdavaju primjenu modela "aproksimacije visokog polja" pri opisivanju rasta oksidnih filmova na aluminiju u otopini boratnog pufera različitih temperatura. Jakost električnog polja opada s porastom temperature.

Ključne riječi: aluminij, oksidni film,pasivacija, polarizacija, elektrokemijske metode.

ABSTRACT

The mechanism and kinetics of growth of oxide films on aluminum in borate buffer solution (pH 7.8) of different temperatures (10, 20 and 30 ^{o}C) were investigated using the galvanostatic pulse method. It has been found that the growth of oxide film on aluminum takes place due to ionic conductivity under the influence of the high electric field through the oxide film according to an exponential law like on valve metals ("high field approximation" mechanism). Electrokinetic parameters of oxide film growth, ionic conductivity and half barrier width were determined, and the obtained values decreased with increasing electrolyte temperature. Furthermore, the values obtained for the electric field, of the order of magnitude of MV cm^{-1}, justify the application of the "high field approximation" mechanism to describe oxide film growth on aluminum in the borate buffer solution at different temperatures. The electric field strength decreases with increasing the temperature.

Keywords: aluminium, oxide film, passivation, polarization, electrochemical methods.

Sadržaj:

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. Elementarni alumnij 3
1.2. Spojevi aluminija 3
1.3. Termodinamika aluminija 4
1.4. Aluminij kao pasivni metal 6
1.4.1. Spontana pasivacija aluminija 7
1.4.2. Anodna pasivacija aluminija 9
1.5. Modeli kinetike rasta oksidnih filmova 14
1.6. Elektrokemijske mjerne metode 16
1.6.1. Metode konstantne struje (galvanostatska pulsna metoda) 17
2.EKSPERIMENTALNI DIO 19
2.1. Elektrokemijski reaktor 19
2.2. Priprema radne elektrode 20
2.3. Protuelektroda i referentna elektroda 21
2.4. Priprema otopine elektrolita 22
2.5. Aparatura 22
2.6. Metode mjerenja 23
3.REZULTATI 24
4. RASPRAVA 28
5. ZAKLJUČCI 36
6. LITERATURA 37

UVOD

U najširoj upotrebi, izraz aluminij koristi se za veliku porodicu metala od super čistog aluminija do legura aluminija koje sadrže do oko 20 % ostalih metala. Zbog svojih vrijednih osobina za kratko je vrijeme po proizvedenoj količini aluminij zauzeo drugo mjesto među tehnički važnim metalima. Ima malu gustoću, lako se oblikuje, relativno je jeftin, otporan je na koroziju, ima dobru električnu i toplinsku vodljivost, zatim dobru moć refleksije, a mogućnost obrade površine je raznovrsna.

Izuzetne mehaničke osobine i dobra otpornost na koroziju omogućili su primjenu aluminija u različitim poljima tehnologije (građevinarstvu, metalurgiji, strojogradnji i industriji transportnih vozila, od automobila do zrakoplova, zatim u prehrambenoj industriji za izradu ambalaže itd.).

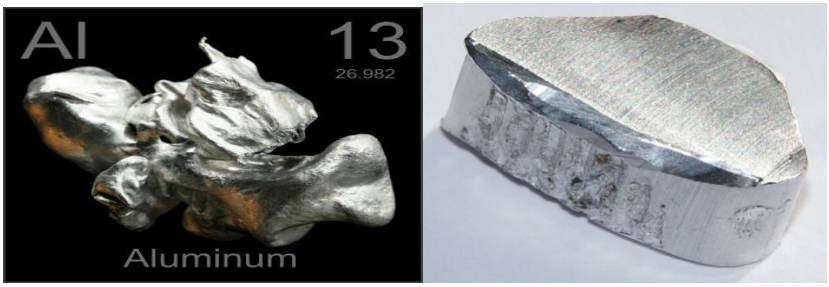
Dobru otpornost na koroziju aluminij postiže vrlo stabilnim zaštitnim oksidnim filmom koji je gotovo uvijek prisutan na njegovoj površini. Poznato je da se anodizacijom može poboljšati zaštitna sposobnost aluminija i proširiti mogućnost njegove primjene. Naime, anodizacijom aluminija nastaju oksidni filmovi koji povećavaju zaštitu od korozije i pokazuju veći otpor prolazu naboja kroz granice faza metal/oksid/okolna sredina. Sastav i struktura anodnih oksidnih filmova prvenstveno ovisi o sastavu korištenog elektrolita. U elektrolitima koji ne otapaju novonastali oksidni film nastaju tzv. zaporni oksidni filmovi. Ovi oksidni filmovi su tanki, kompaktni i dobro prianjaju uz površinu metala. U elektrolitima koji slabo otapaju novonastali oksidni film nastaje tzv. porozni tip oksidnog filma. Porozni oksidni film, čija debljina višestruko nadmašuje maksimalnu debljinu zapornog filma, sastoji se iz dva dijela: unutrašnjeg, neporoznog zapornog sloja i vanjskog poroznog sloja.

U ovom radu su primjenom galvanostatske pulsne metode ispitani mehanizam i kinetika rasta oksidnih filmova na aluminiju u otopini boratnog pufera (pH 7.8) različitih temperatura (10, 20 i 30 ºC).Određeni su elektrokinetički parametri rasta oksidnog filma, ionska vodljivost, poluširina barijerete jakost električnog polja kroz oksidni film.

1. OPĆI DIO

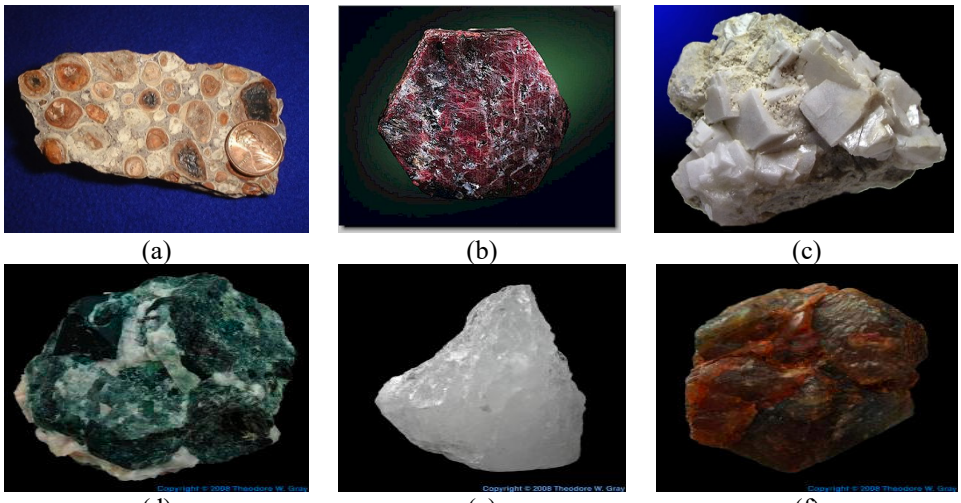
1.1. Elementarni aluminij

Aluminij (lat. *Aluminium*) Al je element 13. skupine periodnog sustava elemenata (slika 1.1). Atomski broj aluminija je 13, relativna atomska masa 26.9815, a gustoća 2.70 g cm^{-3}. Postojan je u vodi i na zraku, otapa se u mineralnim kiselinama i u lužinama.(1)



Slika 1.1. Aluminij u elementarnom stanju.

Prema rasprostranjenosti u Zemljinoj kori aluminij je treći element po redu; dolazi odmah poslije kisika i silicija. Zbog velikog afiniteta prema drugim elementima u prirodi se nikada ne javlja u elementarnom stanju, uglavnom se nalazi u sastavu raznih ruda i minerala kao što su: boksit, gline, glinenci, zeoliti, spineli, alauni, glinica, korund, kriolit, kristoberil itd. (slika 1.2). Iako u prirodi ima mnogo minerala koji sadrže aluminij on se industrijski dobiva samo iz boksita.



Slika 1.2. Minerali aluminija: (a) boksit, (b) korund, (c) kriolit, (d) spinel, (e) alaun i(f) kristoberil.

1.2. Spojevi aluminija

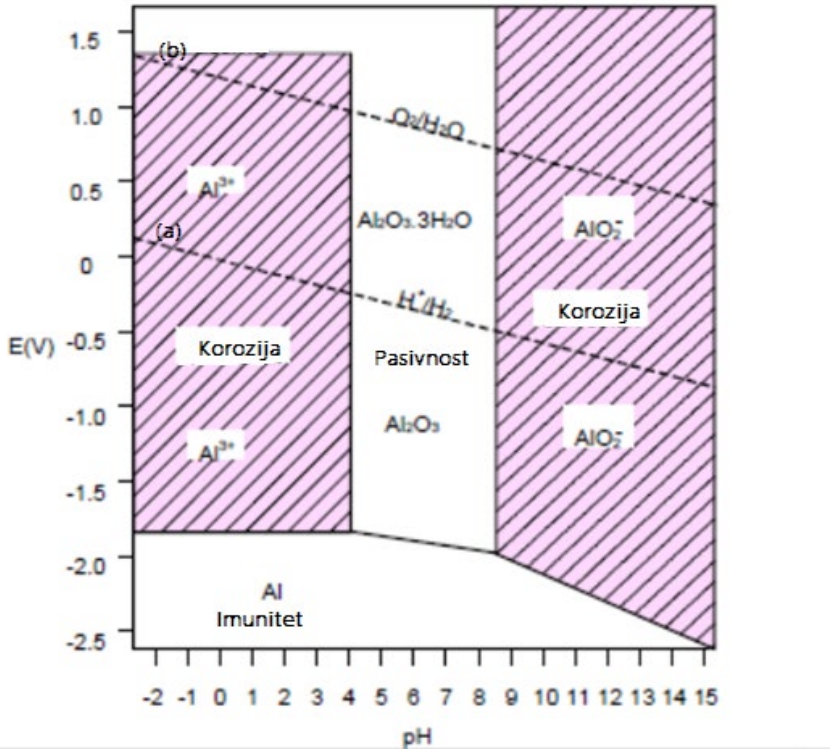
Aluminij tvori spojeve u kojima ima stupanj oksidacije +3. Ioni aluminija su bezbojni, pa su i spojevi aluminija bezbojni ukoliko u njihov sastav ne ulaze i obojeni ioni. Spojevi aluminija topljivi su u vodi i imaju slatkast okus.[2]

- Aluminijev(III) florid, AlF_3, je bijeli prah koji je slabo topljiv u vodi, kiselinama i lužinama, što znači da je kemijski ekstremno inertan.
- Aluminijev(III) klorid, $AlCl_3$, dobiva se izravnom sintezom, tj. provođenjem elementarnog klora preko ugrijanih strugotina aluminija. Bezvodni $AlCl_3$u čistom stanju je bijeli prah, a ovisno o sadržaju željeza može biti žućkast, sivkast, žut ili smeđ. Eksplozivan je u kontaktu s vodom pri čemu se oslobađa znatna količina topline. Kristalni $AlCl_3$ je žućkasto-bijeli i bezbojni kristal ili prah, koji miriše na klorovodik. Lako je topljiv u vodi, a upotrebljava se u industriji sapuna i u tekstilnoj industriji.[2]
- Aluminijev(III) bromid, $AlBr_3$, dobiva se izravnom sintezom elemenata. U čvrstom stanju formira molekule tipa Al_2Br_6.[2]
- Aluminijev(III) sulfat, $Al_2(SO_4)_3$, se sastoji od bezbojnih ili bijelih kristala koji su topljivi u vodi, a netopljivi u kiselinama. Upotrebljava se u industriji papira kao ljepilo, u industriji tekstila kao močilo za vezanje boje na tkaninu i za pročišćavanje voda.[2]
- Aluminijev(III) hidroksid, $Al(OH)_3$, bijela je ili žućkasta želatinozna masa koja se dobiva taloženjem iz otopina aluminijevih soli. U prirodi postoji kao mineral hidrargilit monoklinske strukture. Iz amorfnog oblika kristalizira najprije kao rompski bemit (AlOOH), koji potom prelazi u meta stabilni bajerit, $Al(OH)_3$, te na kraju u stabilni hidrargilit.[2]
- Aluminijev(III) oksid, Al_2O_3, je bezbojna, vrlo tvrda i teško taljiva kristalna tvar. U prirodi se javlja obojen od tragova drugih metala kao korund, rubin, safir, a industrijski se dobiva iz aluminijeva hidroksida.[2] Čisti korund je vrlo tvrd (treća najtvrđa poznata prirodna tvar u svijetu), bezbojan mineral koji je kemijski izuzetno inertan. Koristi se kao abraziv, za izradu vatrostalnih opeka, za elemente i dijelove postrojenja koji su izloženi ekstremnim uvjetima (visoke temperature, tlakovi, naprezanja, kemijski utjecaji, itd.).[2]

- Zeoliti predstavljaju posebnu vrstu alumosilikata. Imaju strukturu kristala koji sadrže šupljine povezane kanalima. Upotrebljavaju se kao kationski izmjenjivači, katalizatori, adsorbensi vlage te kao molekulska sita.

1.3. Termodinamika aluminija

Elektrokemijsko ponašanje Al u vodenim otopinama može se prikazati Pourbaixovim dijagramom (slika 1.3) koji je dobiven termodinamičkom analizom raznih oksidacijsko-redukcijskih ravnoteža u sustavu Al-H_2O, tj. razmatranjem reverzibilnih potencijala nastajanja ionskih vrsta i oksidate njihove topljivosti u funkciji pH.[3]



Slika 1.3. Ovisnost potencijala o pHvrijednosti za sustav Al-H_2O na 25 °C.[3]

U dijagramu su ucrtane dvije temeljne linije stanja vode (isprekidane linije (a) i (b)) koje odgovaraju elektrokemijskoj ravnoteži vode s produktima njene redukcije do H_2 i oksidacije do O_2 (aktiviteti plinova H_2i O_2su jednaki 1). U području potencijala između linija (a) i (b) voda je termodimanički stabilna, dok je iznad i ispod linija nestabilna.[3]
Pourbaixov dijagram se sastoji od nekoliko područja koja su odijeljena linijama. Linije predstavljaju moguće reakcije koje se odvijaju pri reverzibilnim ravnotežnim uvjetima. S termodinamičkog stajališta mogu se procijeniti sljedeća područja:[3]

- područje aktivne korozije – područje u *E*-pH dijagramu u kojem je stabilni korozijski produkt topljiv u vodenom mediju (u kiselom mediju nastaju Al^{3+} ioni, dok u lužnatom mediju nastaju AlO_2^- ioni),
- područje imuniteta – područje u *E*-pH dijagramu u kojem je odvijanje korozije termodinamički nemoguće,
- područje pasivnosti – područje u *E*-pH dijagramu u kojem se stabilni čvrsti produkt taloži preko površine metala te usporava daljnje otapanje metala.

Vodoravne linije na dijagramu označavaju ravnotežu za redoks reakcije koje neovise o pH vrijednosti vode. Okomite linije prikazuju ravnoteže koje ovise o pH, dakle u kojima sudjeluju H^+ i OH^- ioni, ali ne sudjeluju elektroni.[3]

Pourbaixov dijagram za aluminij ilustrira njegovu amfoternu prirodu: otapa se u jako kiselom i jako lužnatom mediju, dok je u pH području od 4 do 9 postojan zbog stvaranja zaštitnog oksidnog filma. Stvaranje oksida pri kontaktu aluminija s čistom vodom odvija se prema reakciji:[3]

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2 \qquad (1.1)$$

Oksidni film na aluminiju se stvara na račun cijepanja molekula vode, stoga pri pasivaciji aluminija nije neophodno da u vodenoj otopini bude prisutan otopljeni kisik. Međutim, pri određenim uvjetima oksidni film na površini aluminija može nastati i elektrokemijski, tj. anodnom reakcijom. Proces se naziva anodizacija, a u industriji je poznat kao eloksiranje.

Prema nekim autorima u sustavu Al-H_2O (kod svih vrijednosti pH) moguće je stvaranje hidrida aluminija tipa AlH_3.[4,5] Stvaranje hidrida u reakciji aluminija s vodom može se prikazati sljedećom jednadžbom:

$$2Al + 3H_2O \rightarrow 2AlH_3 + 3/2O_2 \qquad (1.2)$$

Važno je naglasiti da u realnim uvjetima može doći do velikih odstupanja od termodinamičkih predviđanja, budući da pri konstruiranju Pourbaixovog dijagrama nisu uzeti u obzir utjecaji raznih čimbenika na koroziju aluminija kao što su: prisustvo oksidnog sloja, specifično djelovanje pojedinih aniona, mikroheterogenost površine i dr. Zbog velikog afiniteta aluminija prema kisiku, površina mu je gotovo uvijek prekrivena oksidnim filmom. Oksidni film na površini Al netopiv je jedino u vodi neutralne pH vrijednosti. Kemijsko otapanje oksida znatno se povećava u kiselim i lužnatim sredinama. Naime, u kiselim otopinama dolazi do protoniranja oksidnog sloja:

$$1/2Al_2O_3 + 1/2H_2O + H^+ \rightarrow Al(OH)_2^+ \quad (1.3)$$

$$Al(OH)_2^+ + H^+ \rightarrow Al(OH)^{2+} + H_2O \quad (1.4)$$

$$Al(OH)^{2+} + H^+ \rightarrow Al^{3+} + H_2O \quad (1.5)$$

U lužnatim otopinama dolazi do hidratacije i kemijskog otapanja oksidnog filma te nastajanja aluminatnog iona, AlO_2^-:

$$1/2Al_2O_3 + 3/2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \quad (1.6)$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O \quad (1.7)$$

Mikroheterogenost površine je karakteristična za metalni aluminij, što olakšava oksidaciju i povećava adsorpcijski afinitet prema različitim vrstama. Nečistoće, čak i u tragovima, značajno utječu na potencijal otvorenog strujnog kruga i brzinu korozije.[6,7]
Korozija aluminija, pored utjecaja pH, znatno ovisi i o specifičnom djelovanju prisutnih aniona. Ako su u otopini prisutni agresivni anioni (Cl^-, Br^-, I^-, F^-) moguća je njihova adsorpcija na površinu oksida. Adsorpcija se uglavnom dešava na defektnim mjestima oksida, kao što su sitni zarezi, udubljenja, pore ili pukotine, tj. gdje je debljina oksida manja, a električno polje jače.[8,9]
Kao rezultat direktnog djelovanja agresivnih aniona, najčešće Cl^- iona, moguće je stvaranje topivih kompleksnih spojeva s kationima iz rešetke oksida. Međutim, pored niza uobičajenih kompleksa ($AlCl_3$, $AlCl^{2+}$, $AlCl_4^-$ i dr.) zapaženo je i prisustvo onih koji u sebi sadrže kisikove ione ($Al(OH)_2Cl$, $Al(OH)Cl_2$, $Al(OH)Cl^+$). Ove ionske vrste su topive, pa interakcijom s kompleksirajućim ionima mogu dovesti do dodatnog otapanja oksida.[9,10]

1.4. Aluminij kao pasivni metal

Prema Wagneru metal je pasivan kada je brzina njegovog otapanja u elektrokemijskoj reakciji, u danom vremenu, znatno manja u uvjetima koji odgovaraju većem termodinamičkom afinitetu reakcije (pozitivniji elektrodni potencijali) nego u uvjetima koji odgovaraju manjem afinitetu reakcije (negativniji elektrodni potencijali).
Prijelaz aluminija u pasivno stanje povezan je sa stvaranjem oksidnog sloja na površini, koji djeluje kao barijera između metala i agresivne okoline. Ta činjenica vrlo je važna u tehnološkoj primjeni aluminija i legura aluminija. Zbog visoke elektronegativnosti,

aluminij je jedan od metala koji se najlakše oksidira. Oksidni sloj se na njegovoj površini stvara u vrlo kratkom vremenu, već nakon nekoliko ms.

Općenito, oksidni film na površini metala može nastati na dva načina:

- kemijski, spontanom oksidacijom na zraku ili u vodenoj otopini,
- elektrokemijski, anodnom oksidacijom u elektrolitima određenog sastava.

Aluminijev(III) oksid je jedan od najstabilnijih oksida nađenih u prirodi, čija slobodna energija nastajanja pri standardnim uvjetima iznosi –864.6 kJ mol^{-1}. Stvaranje oksida aluminija u kontaktu aluminija s čistom vodom odvija se prema reakcijama:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \quad (1.8)$$

$$2Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^{+} \quad (1.9)$$

Elektroni oslobođeni u ovoj reakciji troše se u usporednoj reakciji izlučivanja vodika ili redukcije kisika:

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \quad (1.10)$$

$$O_2 + H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \quad (1.11)$$

Kod elektrokemijskog načina dobivanja oksidnog filma navedene se reakcije odvijaju na račun utroška električne energije iz vanjskog izvora. Proces se naziva anodizacijom, a u industriji je poznat kao eloksiranje. Kod ovog postupka metal je na izvor struje spojen kao anoda i uronjen u elektrolitsku kupelj određenog sastava. Anodizacijom se najčešće zaštićuje aluminij, ali se sam proces može primijeniti i na druge metale kao što su magnezij, cink, cirkonij, željezo, titan, itd.

1.4.1. Spontana pasivacija aluminija

Metali koji se lako pasiviraju u dodiru s kisikom iz zraka ili vode nazivaju se samopasivirajući metali. Takav metal je i aluminij, a tanki film stvoren pod ovim uvjetima naziva se "prirodni"ili "spontani" oksidni film. U praksi to znači da će nakon mehaničkog uklanjanja oksidnog filma s površine aluminija odmah nastati novi film oksida čak i u slabo aeriranim sredinama, tj. oksid aluminija posjeduje svojstvo samoobnavljanja nakon oštećenja.[11,12]

Naime, u kontaktu sa zrakom ili vodenim otopinama na površini aluminija stvara se tzv. prirodni oksidni film vrlo male debljine (1–5 nm). Debljina ovog filma ovisi o čistoći metala, uvjetima oksidacije, prethodnoj obradi, deformaciji na površini metala,

vremenu, itd. Brzina navedenog procesa se tijekom vremena značajno mijenja, tako da se polovica konačne debljine postigne već u prva dva dana, a konačna tek nakon tri mjeseca. Prirodni oksidni film na površini aluminija ima dvoslojnu strukturu.

Pri sobnoj temperaturi nastaje prvi sloj koji je kompaktan i amorfan, a brzina njegova formiranja ne ovisi o parcijalnom tlaku kisika. Pod utjecajem vanjskih faktora, najvjerojatnije procesom hidratacije, iznad prvog sloja oksida stvara se drugi, manje kompaktan i porozan sloj koji može biti vrlo složenog sastava. Rast drugog sloja je izrazito spor proces, a konačna debljina filma se postiže tek nakon nekoliko tjedana ili mjeseci, a ovisi o fizikalno-kemijskim uvjetima koji pogoduju nastanku sloja (relativnoj vlažnosti i temperaturi).[13] U uvjetima dužeg dodira s vodom oksidni film pokazuje sklonost rasta (naročito pri višim temperaturama) i prijelaza u kristalne oblike bajerita, bemita i korunda (slika 1.4), čija su svojstva prikazana su u tablici 1.1.[11]

(a) (b)(c)

Slika 1.4. Kristalni oblici aluminijeva oksida:(a) bajerit, (b) bemit i (c) korund.

Tablica 1.1. Svojstva prirodnih oksidnih filmova na aluminiju[11]

Vrsta	Kristalna struktura	Kemijska formula	Temperatura nastajanja (°C)	Gustoća (g cm^{-3})
amorfni oblik		Al_2O_3	< 50 – 60	3.40
Bajerit	monoklinska	α-$Al(OH)_3$	60 – 90	2.53
Bemit	rompska	γ-AlOOH	> 90	3.01
Korund	heksagonalna	α- Al_2O_3	> 350	3.98

Legiranjem aluminija značajno se mijenja kemijski sastav prirodnog oksidnog filma na njegovoj površini. Kao posljedica nestehiometrijskog sastava i lokalnih strukturnih nehomogenosti, prirodni film na legurama aluminija ima poluvodička svojstva. Brzina oksidacije metala može se smanjiti ukoliko se isti legira s elementom koji će u reakciji s

kisikom stvoriti oksidni film te na taj način usporiti difuzijske procese u njemu. Tako određeni elementi mogu poboljšati zaštitna svojstva filma stvaranjem miješanih oksida, dok s druge strane, pojedini elementi kao npr. Cu, mogu smanjiti korozijsku otpornost oksidnog filma na aluminiju.

U vodenom mediju nastaju oksidni filmovi kompleksnijeg kemijskog sastava i strukture. Na sastav filma utječe vrijeme izlaganja, temperatura, struktura metala, sadržaj otopljenog kisika u elektrolitu, pH vrijednost, priroda prisutnih ionai sl.

1.4.2.Anodna pasivacijaaluminija

Elektrokemijsko formiranje anodnih oksidnih filmova danas se izvodi na dva načina:

- metodom konstantnog potencijala i
- metodom konstantne struje.

Za vrijeme formiranja oksidnog filma pri konstantnoj gustoći struje, svaki novonastali dio oksidnog filma, dd, zahtijeva povećanje potencijala, dE, da bi električno polje unutar oksida, a tim i struja anodizacije, ostali konstantni. Ako se pad napona na već stvorenom oksidnom filmu ne mijenja za vrijeme anodizacije, tada će veličina dE/dd biti točno određena rastućim dijelom filma. Obično se odnos dE/dd ne mijenja povećanjem debljine oksidnog sloja kod konstantne gustoće struje.

Veza između brzine prirasta debljine oksidnog filma i gustoće struje dana je izrazom:

$$\frac{\mathrm{d}d}{\mathrm{d}t} = \frac{iM}{zF\rho} \qquad (1.12)$$

gdje je: d – debljina oksidnog filma, t – vrijeme anodizacije, i – gustoća struje, z – broj elektrona, F – Faradayeva konstanta, M – molarna masa oksida i ρ – gustoća oksida.

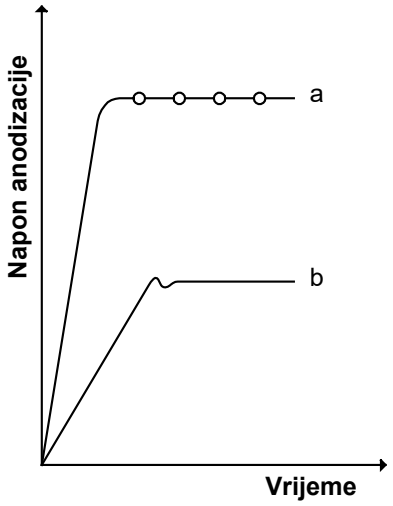
Kod konstantne vrijednosti jakosti električnog polja,H = dE / dd, vrijedi izraz:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \frac{H\mathrm{d}d}{\mathrm{d}t} = \frac{iHM}{zF\rho} \qquad (1.13)$$

U slučaju 100 %-tnog iskorištenja struje, korištenjem izraza (1.13) moguće je odrediti debljinu oksidnog filma.Na slici 1.5 shematski je prikazano anodno ponašanje metala prianodizaciji uz konstantnu gustoću struje.

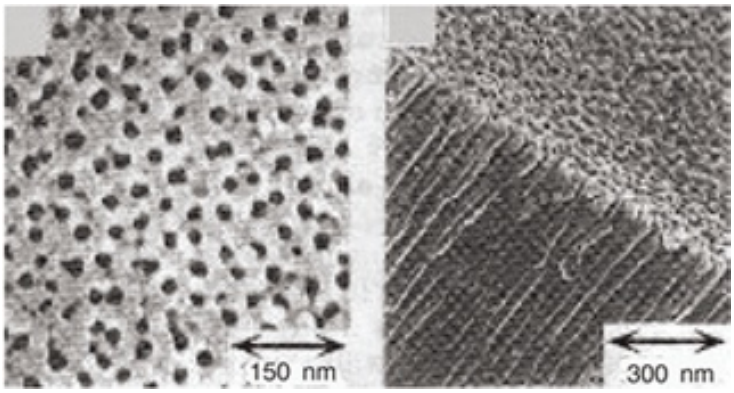
Strukture anodnih oksidnih filmova prvenstveno ovisi o sastavu korištenog elektrolita. U elektrolitima koji ne otapaju novostvoreni oksidni film nastaju zaporni oksidni filmovi. Ovi oksidni filmovi, koje pri formiranju konstantnom strujom određuje linearan

rast napona s vremenom, su tanki, kompaktni i dobro prianjaju uz površinu metala. Debljina zapornih filmova ovisi o primijenjenom naponu anodizacije. Maksimalna debljina koja se može postići, kod ovog tipa oksida, ograničena je vrijednošću napona probijanja oksidnog filma (500 - 700 V) što odgovara debljini od približno 0.7 – 1μm. Zaporni filmovi se formiraju u vodenim otopinama borata i tartarata te u nekim organskim elektrolitima kao što su limunska, maleinska i glikonska kiselina. Najznačajnija primjena im je u izradi elektrolitskih kondenzatora.



Slika 1.5. Shematski prikaz ovisnosti napona o vremenu anodizacije pri konstantnoj gustoći struje za: a) zaporni i b) porozni tip oksidnog filma.

U elektrolitima koji slabo otapaju novostvoreni oksidni film nastaje porozni tip oksidnog filma (slika 1.6). Tipični primjeri elektrolita u kojima se formiraju porozni oksidni filmovi su vodene otopine sumporne, fosforne i kromne kiseline.



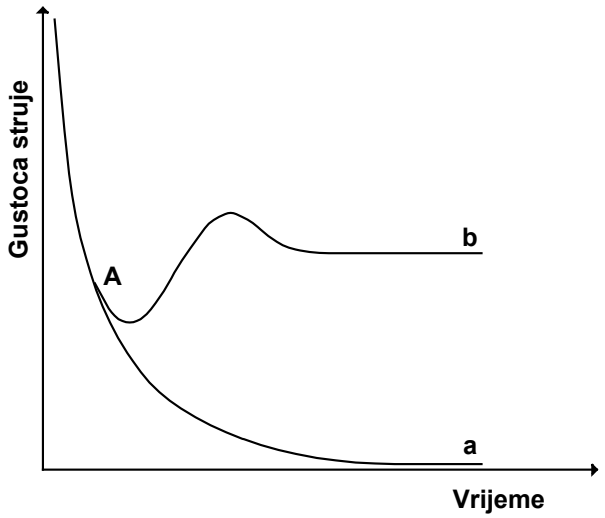
Slika 1.6. Površina i poprečni presjek poroznog anodnog oksidnog filma na površini aluminija.

Pri konstantnoj gustoći struje napon u početku raste skoro linearno s vremenom (slika 1.5), zatim prolazi kroz slabo izražen maksimum i konačno se ustaljuje na skoro konstantnoj vrijednosti.

Porozni oksidni film, čija debljina višestruko nadmašuje maksimalnu debljinu zapornog filma, sastoji se od dva dijela: unutarnjeg, tankog neporoznog zapornog sloja (debljina mu se mijenja s naponom anodizacije) i vanjskog, znatno debljeg poroznog sloja (debljina mu ovisi o gustoći struje i vremenu anodizacije, temperaturi elektrolita itd.).

Porozni oksidni filmovi se primjenjuju u uvjetima gdje je potrebna dobra korozijska i abrazijska otpornost. U tom cilju nastali film tretira se u destiliranoj vodi ili vodenoj otopini neke soli na temperaturi iznad 90 °C. U ovom procesu poznatom kao "sealing" dolazi do zatvaranja pora i stvaranja kompaktne, neporozne strukture s debljinom koja za nekoliko redova veličine nadmašuje debljinu zapornog oksidnog filma.

Kao što se može vidjeti sa slike 1.7 rast anodnog oksidnog filma kod konstantnog potencijala u elektrolitima koji ne otapaju novonastali oksidni sloj, ima za posljedicu postepeno smanjivanje jakosti električnog polja, prema tome i smanjenje ionske struje (eksponencijalna ovisnost). Zbog smanjivanja protoka struje smanjuje se i brzina rasta filma. Nakon određenog vremena porast debljine je tako usporen da se može smatrati da je oksid postigao neku "konačnu" debljinu.



Slika 1.7. Shematski prikaz ovisnosti gustoće struje o vremenu pri konstantnom potencijalu za: a) zaporni i b) porozni tip oksidnog filma.

Međutim, u elektrolitima gdje se stvara i porozni sloj filma u točki A (slika 1.7) započinje formiranje pora, odnosno stvaranje poroznog sloja. Debljanje zapornog sloja se i dalje odvija, ali zbog njegove postepene pretvorbe u porozni sloj, taj proces se

usporava. Struja sve sporije pada, i u momentu kad pretvorba postane toliko brza da se debljina zapornog sloja počne smanjivati struja počinje rasti. Sve dok struja raste debljina zapornog sloja se smanjuje, odnosno brzina pretvorbe zapornog u porozni sloj je veća od brzine stvaranja samog zapornog sloja. Konačno stacionarno stanje se uspostavlja kada se ove dvije brzine izjednače.

Uobičajeno je da se procesi koji dovode do formiranja zapornog i poroznog tipa oksida razmatraju kao zasebne cjeline. Međutim, određeni broj literaturnih citata ukazuju da nema oštre granice između procesa formiranja zapornog i poroznog tipa oksida. Prolongiranom anodizacijom aluminija od jednog do pedeset sati, u elektrolitima u kojima se formira zaporni tip oksida, dolazi do stvaranja klasične strukture poroznog oksida.[14] S druge strane, pri formiranju poroznog oksida, u početnom stadiju, na površini metala se stvara zaporni sloj. Daljnjim rastom oksida zaporni sloj se održava na dnu pora.

U tablici 1.2 dan je usporedni prikaz zapornih i poroznih oksidnih filmova.

Tablica 1.2. Usporedni prikaz zapornih i poroznih oksidnih filmova

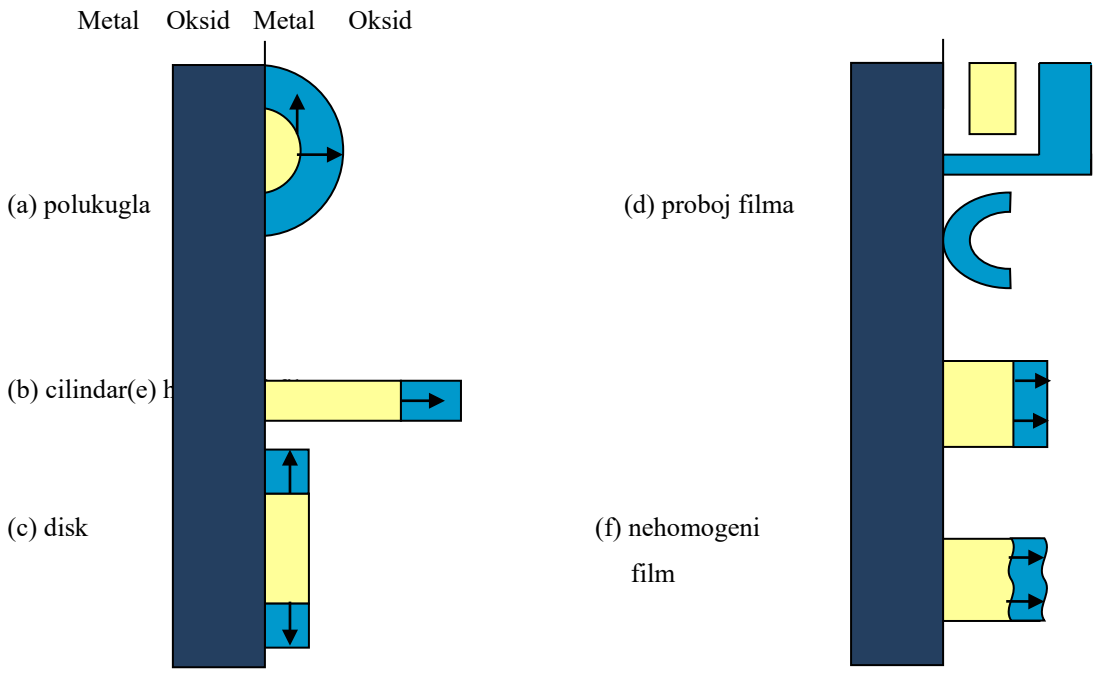
	ZAPORNI TIP	**POROZNI TIP**
struktura	tanak, kompaktan, neporozan	unutrašnji sloj - tanak, kompaktan, zapornog tipa vanjski sloj - debeo, porozan
debljina	ovisi o naponu (obično do 1.4 nmV^{-1})	unutrašnji sloj - ovisi o naponu (npr. u H_2SO_4 iznosi 1 nmV^{-1}) vanjski sloj - ne ovisi o naponu, a ovisi o gustoći struje, vremenu i temperaturi
karakteristični elektrolit	otopine borne kiseline-(borati), limunske kiseline (citrati), NH_4-tartarati	vodene otopine sumporne, fosforne, oksalatne i kromne kiseline
primjena	elektrolitički kondenzatori	neobrađeni "sealingom" - odlična podloga za depoziciju metala, slikanje i bojanje u dekorativne svrhe obrađeni "sealingom"- u bilo kojoj

		situaciji gdje se traži dobra korozijska otpornost

Dakle, anodnom oksidacijom aluminija na njegovoj površini nastaju oksidni filmovi koji povećavaju zaštitu od korozije i pokazuju veći otpor prijenosu naboja kroz granice faza metal / oksidni film / okolna sredina.

Formiranje oksidnog sloja najčešće započinje kemisorpcijom hidroksidnih iona na površinu metala. Proces se nastavlja reakcijom izmjene mjesta s metalnim ionima na površini, čime se formira monosloj oksida. Daljnje reakcije dovode do stvaranja homogenog višeslojnog oksida ili debelih točkastih nakupina oksida, što ovisi o bočnom i normalnom rastu oksida.

Na slici 1.8 shematski su prikazani različiti modeli anodnog rasta oksida. Rast oksida u obliku polukugle (model (a)) je najjednostavniji oblik elektrokristalizacije kod kojeg oksid raste u različitim smjerovima. U slučaju sprječavanja bočnog ili okomitog rasta oksida može doći do tankog cilindričnog rasta (model (b)) ili rasta u obliku plosnatog diska (model (c)). Međutim, kod pasivacije se najčešće stvara homogeni film približno konstantne debljine (model (e)), čija se debljina zbog lokalnih nehomogenosti može mijenjati (model (f)). U određenim uvjetima, dolazi do razaranja i proboja oksidnogfilma (model (d)).[15]



Slika 1.8. Shematski prikaz različitih modela rasta oksida (strelice pokazuju smjer rasta oksida).[15]

1.5. Modeli kinetike rasta oksidnih filmova

Ozbiljniji pristup proučavanja kinetike rasta oksidnih filmova započeo je 1934. godine kada su Güntherschulze i Betzobjavili rad o pokretljivosti iona u anodno formiranim oksidnim filmovima na Al i Ta te predložili empirijsku relaciju između jakosti električnog polja, H, i gustoće ionske struje, i:

$$i = A\exp(BH) \qquad (1.14)$$

gdje su A i B elektrolitički parametri rasta oksida.[15]

Pri proučavanju mehanizma rasta oksidnih filmova Verwey pretpostavlja da, pod utjecajem jakog električnog polja, dolazi do istiskivanja kationa metala iz njihovih kationskih mjesta u metalu. Kationi metala se kroz oksidni sloj gibaju mehanizmom preskakivanja od jednog do drugog intersticijskog mjesta. Spori stupanj u ukupnom procesu rasta oksida predstavlja upravo prijenos iona kroz oksidni film.[16]

Cabrera i Mott predlažu teoriju rasta oksidnog filma, sličnu Verweyovoj teoriji. Jedina razlika je što, prema Cabrera-Mottovoj teoriji spori stupanj nije prijenos iona kroz masu oksida već kroz granicu faza metal/oksid. Nadalje, ovi su autori ustanovili da u uvjetima niskih električnih polja, ionska struja kroz oksidni sloj pokazuje linearnu ovisnost o jakosti električnog polja, odnosno da se elektroda ponaša po Ohmovom zakonu. U uvjetima visokih električnih polja gustoća struje kroz oksidni sloj eksponencijalna je funkcija jakosti električnog polja kao što su predložili Güntherschulze i Betz.[17,18]

Sinteza ideja i modela koje su predložili Güntherschulze, Betz, Verwey, Mott i Cabrera obično se u literaturi obilježava kao model “aproksimacije visokog polja”.

Za razliku od prethodnih autora, Dewald predlaže da proces stvaranja oksida treba smatrati dvobarijernim (što nije neuobičajeno, jer se takvi procesi susreću i kod analize drugih elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na metalnim površinama prekrivenim oksidom). Nadalje, efekt prostornog naboja se ne može zanemariti, odnosno električno polje kroz oksidni film nije konstantno (prostorni naboj smanjuje električno polje unutar oksida te električno polje ovisi o debljini filma).[19]

Young također smatra da se utjecaj prostornog naboja ne može zanemariti te da je električno polje funkcija debljine oksidnog sloja.[20]

Sato i Cohensusu formiranje oksidnog sloja na površini metala opisali mehanizmom "zamjene mjesta", te predlažu logaritamski zakon rasta oksidnih filmova. Prema ovom modelu, sloj kisika se adsorbira na površinu metala te rotacijom mijenja mjesto sa slojem metala ispod njega. U sljedećem se stupnju adsorbira drugi sloj kisika, što uzrokuje istovremenu rotaciju dvaju M-O parova.[21] Mehanizam "zamjene mjesta" nije mogao adekvatno opisati rast filma čije su debljine bile veće od 2 -3 monosloja.

1981. godine Macdonald i suradnici su predložili model "točkastog defekta" (*eng.* Point Defect Model, PDM) kinetike rasta zapornih oksidnih filmova. Model se temelji na sljedećim pretpostavkama:[22-25]

- oksidni film sadrži visoku koncentraciju točkastih defekata, uglavnom vakancija kisika i metala ($V_O^{\cdot\cdot}$, $V_m^{z'}$);
- rast oksidnog filma se odvija prijenosom kationskih i anionskih vakancija kroz oksid;
- granice faza metal/oksid i oksid/otopina su u elektrokemijskoj ravnoteži;
- pad potencijala na granici faza oksid/otopina je linearna funkcija primijenjenog potencijala i pH vrijednosti otopine;
- jakost električnog polja unutar filma je konstantna.

U tablici 1.3. dan je pregled nekih modela kinetike rasta oksida.

Tablica 1.3. Usporedba modela rasta oksidnih filmova. Usporedba se odnosi na pokretne ione u oksidnom filmu (anioni, kationi, elektroni i šupljine), na mjesto najsporijeg stupnja (kroz oksid, na granicama faza M/O i O/S), ovisnost jakosti električnog polja kroz oksid, kao i na kinetičku jednadžbu rasta oksida

Model	Mobilni ioni	Spori stupanj	Jednadžba jakosti polja	Jednadžba kinetike rasta
Güntherschulze-Betz	+, -	oksid	$H = \Delta E / d$	$i = A \exp(BH)$
Verwey	+	oksid		$i = A \exp(BH)$
Cabrera-Mott	+	M/O	H = konst.	$i = A \exp(BH)$ $1/d = a\text{-}b\ln(t)$
Vermilyea-Vetter	+	oksid	$H = \Delta E / d$	$i = A \exp(BH)$ $dd/dt = A' \exp(BH)$
Cohen-Sato				$d = A' + B' \ln(t+t_0)$

Macdonald i sur.	+, -, e^-, h^+	oksid, M/O, O/S	H = konst.	PDM

1.6. Elektrokemijske mjerne metode

Sve elektrokemijske metode su indirektne metode, temelje se na Faradayevim zakonima, a dovode u vezu prijenos mase i vrijeme s prijenosom naboja. Velika prednost elektrokemijskih metoda je relativno kratko vrijeme mjerenja, visoka točnost pri procjeni mehanizama elektrodnih procesa te mogućnost kontinuiranog praćenja brzine elektrokemijske reakcije. Značajan nedostatak uobičajenih elektrokemijskih metoda je promjena elektrokemijskog sustava pri polarizaciji.[26]

Načelno se sve elektrokemijske metode mogu podijeliti u dvije grupe: [26]

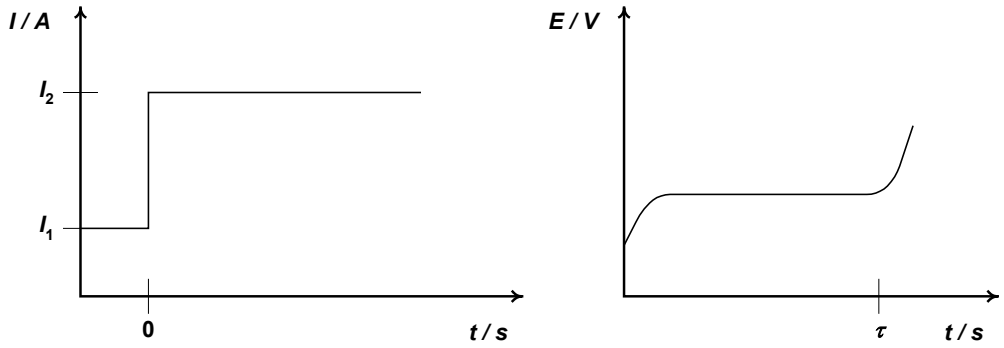
- Stacionarne metode kod kojih sepromatra elektroda na kojoj je uspostavljeno stacionarno stanje, a brzine pojedinih procesa se ne mijenjaju s vremenom;
- Nestacionare (prijelazne) metode kod kojih se na elektrodu postavlja određena električna veličina konstantne ili kontrolirano promjenjive vrijednosti, a prati se promjena druge električne veličine s vremenom.

Sve prijelazne metode uglavnom su izvedene iz četiri osnovne: [26]

1. Metoda konstantnog potencijala (potenciostatska pulsna metoda), kod koje se na elektrodu trenutno dovodi željena vrijednost potencijala, a prati se promjena struje s vremenom;
2. Metoda konstantne struje (galvanostatska pulsna metoda), kod koje se na elektrodu dovodi impuls konstantne jakosti struje te se prati promjena potencijala s vremenom;
3. Metoda kontinuirano promjenjivog potencijala (potenciodimanička metoda), kod koje se određenom brzinom mijenja potencijal elektrode, a prati se promjena jakosti struje;
4. Metode periodično promjenjivog potencijala i struje, kod kojih se potencijal ili struja mijenja periodično u okviru unaprijed zadanih granica, a promatra se promjena drugih električnih veličina. Ovisno o načinu vremenske funkcije potencijala, koja može biti sinusna, trokutasta ili pravokutna, postoji i nekoliko metoda mjerenja. Od posebnog su značaja elektrokemijska impedancijska spektroskopija, kod koje se koristi sinusni oblik funkcije potencijala ili struje te ciklička voltametrija, kod koje se potencijal mijenja po trokutastoj funkciji.

1.6.1. Metoda konstantne struje (galvanostatska pulsna metoda)

Galvanostatska metoda zasniva se na mjerenju vremenske promjene potencijala, *E*, kada se kroz sustav propušta struja konstantne vrijednosti, *I*. Metoda je u literaturi poznata kao kronopotenciometrija. Na slici 1.9 prikazan je signal pobude i odgovarajući signal odziva pri izvođenju kronopotenciometrijskog mjerenja.[26]



(a) (b)

Slika 1.9. (a) Signal pobude u kronopotenciometriji i (b) odgovarajući signal odziva.

U prvih nekoliko ms elektronskim fluksom nabija se elektrokemijski dvosloj, nakon čega dolazi do odvijanja elektrokemijske reakcije.

Kao što se vidi sa slike (1.9b), kroz vremenski period τ, koji odgovara prijelaznom vremenu, potencijal ostaje konstantan. τ predstavlja vrijeme potrebno da reagira elektroaktivna supstancija u blizini radne elektrode.[26]

Za jednostavnu reverzibilnu elektrodnu reakciju:

$$\mathrm{O} + \mathrm{ze}^{-} \rightarrow \mathrm{R} \qquad (1.15)$$

kod koje je na početku eksperimenta u otopini prisutna samo supstancija O, ovisnost struje o vremenu opisana je poznatom Sandijevom jednadžbom:[26]

$$\frac{I\tau^{1/2}}{c_{\mathrm{O}}} = -\frac{zFAD_{\mathrm{O}}^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \qquad (1.16)$$

gdje c_{O} predstavlja koncentraciju, a D_{O} koeficijent difuzije supstancije O, A je površina elektrode, F Faradayeva konstanta te z broj elektrona koji sudjeluje u reakciji.

Ovisnost potencijala o vremenu za reverzibilni sustav dana je izrazom:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \qquad (1.17)$$

R je opća plinska konstanta, a $E_{\tau/4}$ je potencijal četvrtine vala te je opisan izrazom:

$$E_{\tau/4} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} \qquad (1.18)$$

Naziv potencijal četvrtine vala proizlazi iz činjenice da je u slučaju jednakih koeficijenata difuzije ($D_O = D_R$) te pri $t = \tau/4$, potencijal elektrode jednak standardnom potencijalu za navedenu reakciju, $E = E^o$.[26]

Na slici 1.10 prikazana je teorijska krivulja ovisnosti potencijala o vremenu za reverzibilnu i ireverzibilnu reakciju.

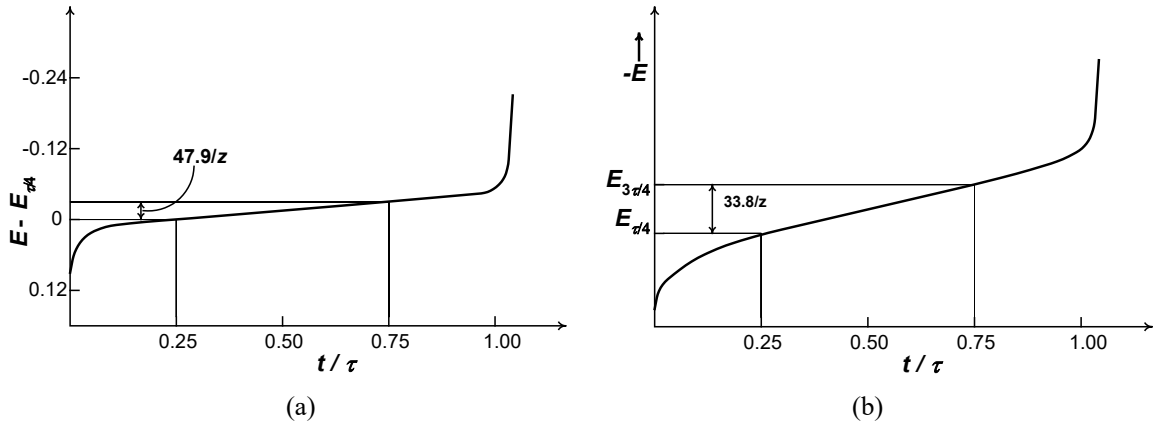
Prema jednadžbi (1.17) proizlazi da je grafička ovisnost E vs. $\log[(\tau - t)^{1/2} / t^{1/2}]$ ravna linija s nagibom od 59.2/z (mV), što je ujedno i dijagnostički kriterij reverzibilnosti elektrodnog procesa.[26]

Reverzibilnosti elektrodnog procesa pri 25 °C potvrđuje i jednakost:

$$|E_{3\tau/4} - E_{\tau/4}| = 47.9/z \text{ (mV)} \qquad (1.19)$$

Za potpuno ireverzibilan sustav pri 25 °C dobiva se sljedeći odnos:

$$|E_{3\tau/4} - E_{\tau/4}| = 33.8/z \text{ (mV)} \qquad (1.20)$$



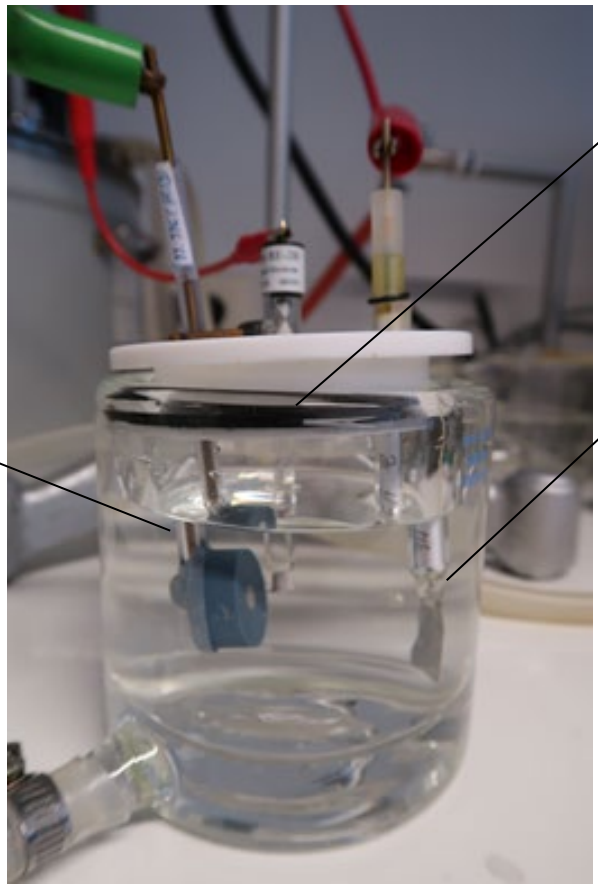
(a) (b)

Slika 1.10. Krivulja ovisnosti potencijala o vremenu za (a) reverzibilnu i (b) ireverzibilnu reakciju.[26]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Elektrokemijski reaktor

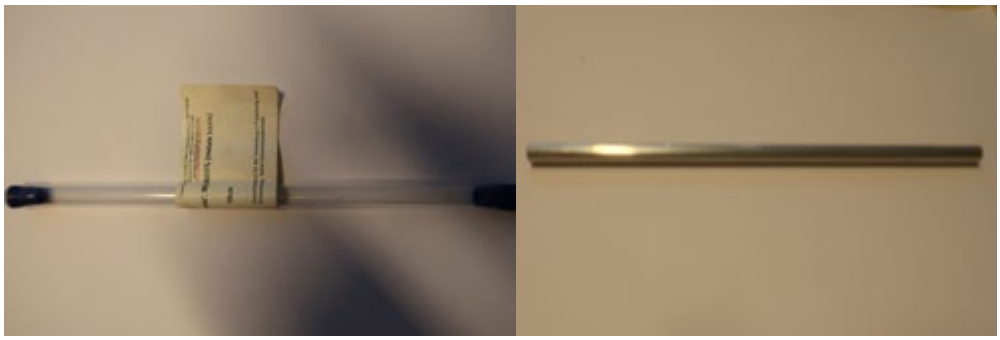
Mjerenja su izvedena u troelektrodnom staklenom reaktoru (slika 2.1) sastavljenom od radne elektrode, protuelektrode i referentne elektrode. Za vrijeme mjerenja, elektrode su uvijek imale isti položaj. Dupla stjenka reaktora omogućavala je termostatiranje otopine elektrolita.



Slika 2.1. Elektrokemijski reaktor.

2.2. Priprema radne elektrode

Sva ispitivanja provedena su na uzorku čistog aluminija (99.996 %). Uzorak Al proizvod je firme ThermoFisher (Kandel) GmbH, a dostavljen je u obliku šipke dužine 15 cm i promjera 0.6 cm (slika 2.2).



Slika 2.2. Uzorak aluminija, ThermoFisher (Kandel) GmbH.

Od originalnog uzorka Al šipke odrezana su dva komada duljine 1 cm te su izrađene dvije elektrode valjkastog oblika. Kontakt je ostvaren utiskivanjem (u obliku navoja) izolirane bakrene žice u Al valjak. Elektrode su potom sa svih strana, osim jedne, zaštićene epoksi smolom. Baza valjka, površine 0.28 cm^2, služila je kao radna površina te je bila u kontaktu s elektrolitom. Na slici 2.3 prikazane su izrađene Al elektrode na kojima su provedena mjerenja u ovom radu.

Slika 2.3. Elektrode od Al na kojima su provedena mjerenja.

Radna površina elektrode je prije svakog mjerenja mehanički i kemijski obrađivana. Mehanička obradi provedena je uz vodeno brušenje, pri čemu je radna površina

elektrode sukcesivno brušena brusnim papirima različite finoće od P400 do P1500. Pri mehaničkoj obradi korišten je uređaj Metkon Forcipol 1V, prikazana na slici 2.4.

Slika 2.4. Priprema radne površine Al elektroda na uređaju za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V.

Kemijskom obradom odstranjen je površinski oksidni sloj i unesene nečistoće. U tu svrha elektroda je držana 1 minutu u alkalijskoj otopini 0.1M NaOH, zagrijanoj na 40 °C. Elektroda je potom ispirana mlazom vodovodne i ionizirane vode te postavljena u elektrokemijski reaktor.

2.3. Protuelektroda i referentna elektroda

Pri mjerenju je korištena protuelektroda izrađena od platinskog lima, koja je u reaktor postavljena nasuprot radnoj elektrodičime je postignuto simetrično električno polje.
Zasićena kalomel elektroda (ZKE) upotrijebljena je kao referentna elektroda. Ona je postavljena u Luggin kapilaru, čiji je vrh maksimalno bio priljubljen uz površinu radne elektrode. Iznosi potencijala navedeni u radu odnose se na ZKE elektrodu.

2.4. Priprema otopine elektrolita

Za formiranje oksidnih filmova pripremljena je otopina boratnog pufera sastava:

- 0.5 M H_3BO_3 + 0.05 M $Na_2B_4O_7x\ 10H_2O$ (pH 7.8).

Otopina je pripremljena otapanjem krutih soli, H_3BO_3 i $Na_2B_4O_7x10H_2O$, u ioniziranoj vodi (korištene kemikalije bile su čistoće p.a.). Mjerenja su provedena pri različitim temperaturama boratnog pufera: 10ºC, 20ºC i 30ºC.

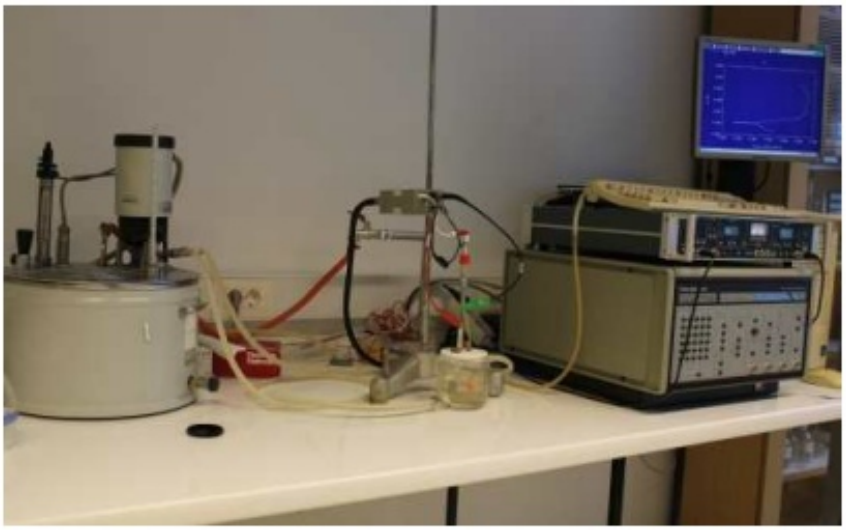
2.5. Aparatura

Pri anodizaciji Al u boratnom puferu različitih temperatura korištena je aparatura sastavljena od:

- elektrokemijskog reaktora,
- potenciostata/galvanostata EG&G PAR model 273A,
- termostata,
- osobnog računala.

Mjerenje, kao i pohranjivanje podataka, rađeno je putem računala uz korištenje radnog programa EG&G PAR M270/250 *Research Electrochemistry Software.*

Cjelokupna aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja prikazana je na slici 2.5.



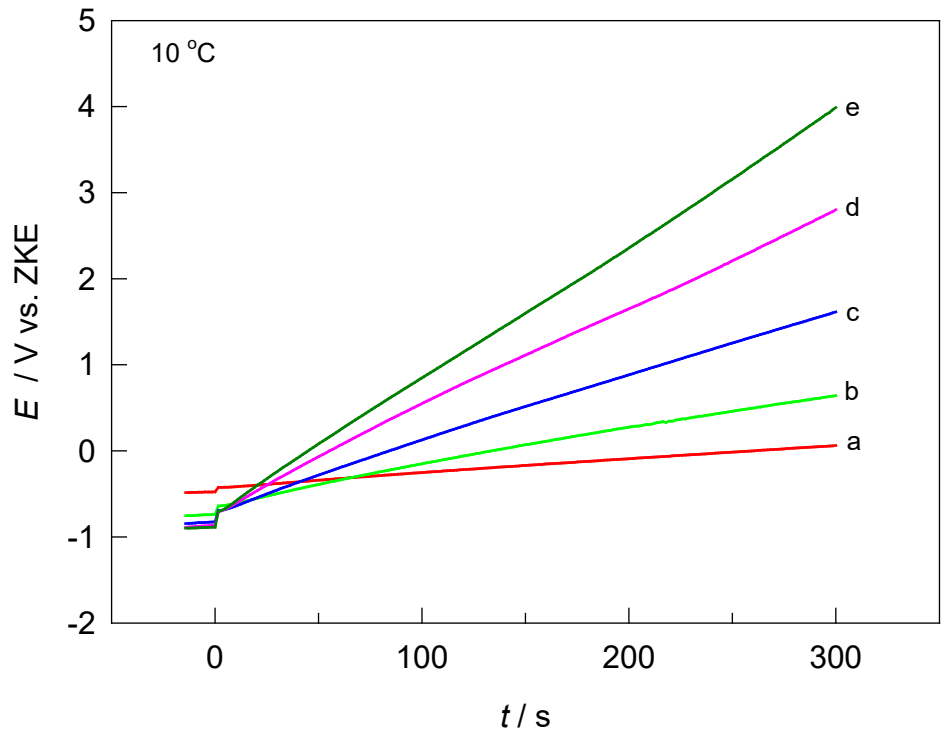
Slika 2.5. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja.

2.6. Metode mjerenja

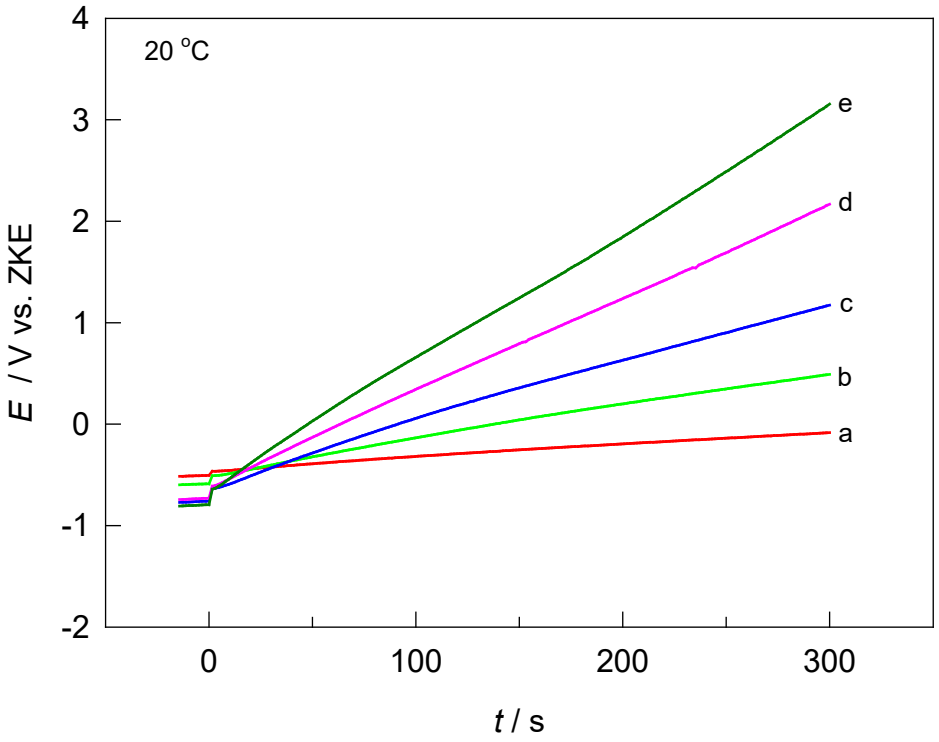
Galvanostatskom pulsnom metodom ispitani su mehanizam i kinetika rasta oksidnih filmova na Al u otopini boratnog pufera različitih temperatura:10, 20 i 30 ^{o}C.
Snimani su vremenski odgovori potencijala kod različitih anodnih gustoća struje (od 20, 40, 60, 80 i 100 μA cm^{-2}) u vremenu od 5 minuta. Određeni su kinetički parametri rasta oksidnog filma, ionska vodljivost oksida, poluširina barijere te jakost električnog polja kroz oksid.

3. REZULTATI

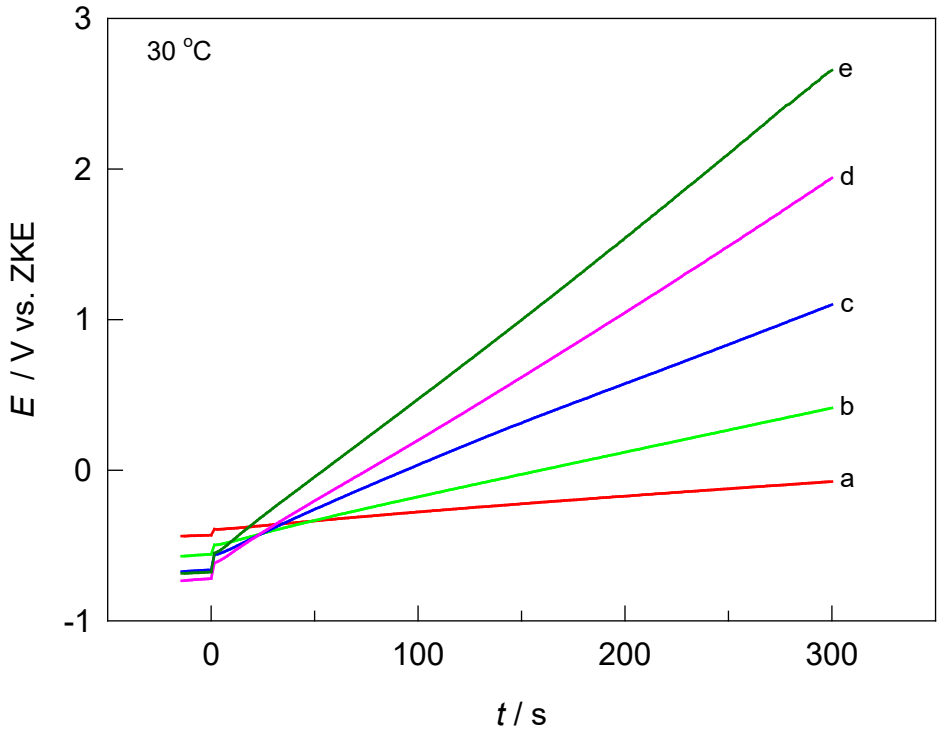
Na slikama 3.1-3.5 prikazani su potencijal-vrijeme odgovori (*E-t* odzivi) snimljeni pri galvanostatskoj anodizaciji Al u otopini boratnog pufera različitih temperatura: 10, 20 i 30 °C. Svaka pojedina serija vremenskih odgovora potencijala snimanaje kod različitih anodnih gustoća struje (od 20 do 100 μA cm^{-2}) u vremenu od 5 minuta. Uočava se linearan porast potencijala s vremenom trajanja pulsa, pri čemu dolazi do porasta debljine oksidnog filma. S povećanjem anodne gustoće struje raste nagib *E-t* pravca (slike 3.1-3.3). Međutim, porastom temperature nagib *E-t* pravcase smanjuje (slike 3.4 i 3.5).



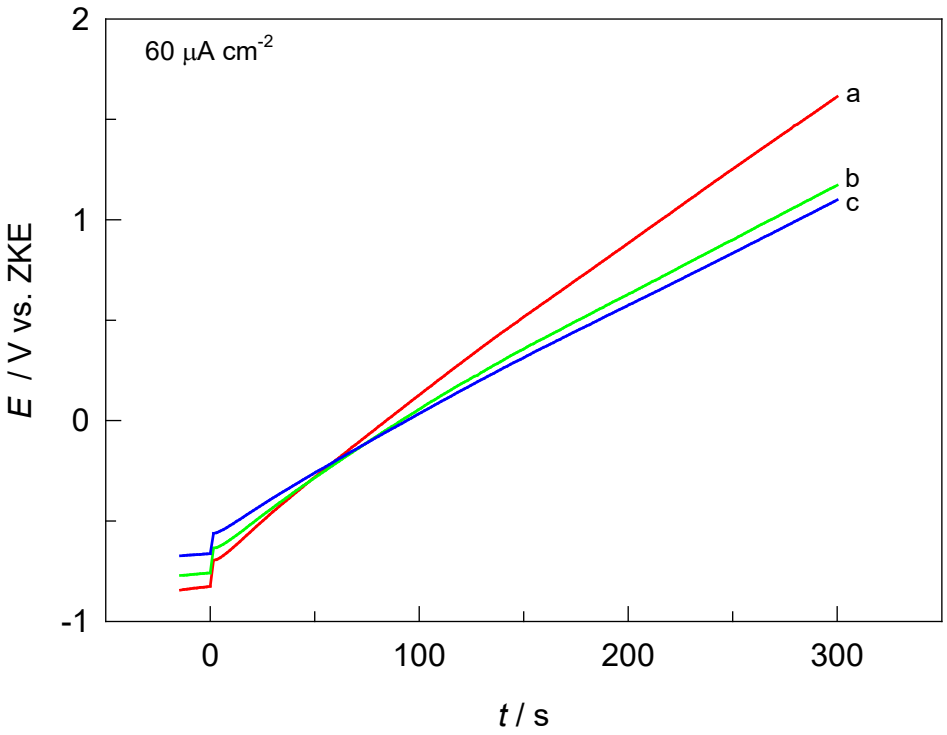
Slika 3.1. Potencijal-vrijeme odgovori snimljeni na elektrodi od Al u otopini boratnog pufera (T = 10°C) kod različitih anodnih gustoća struje: a) 20, b) 40, c) 60, d) 80 i e) 100 μA cm^{-2}.



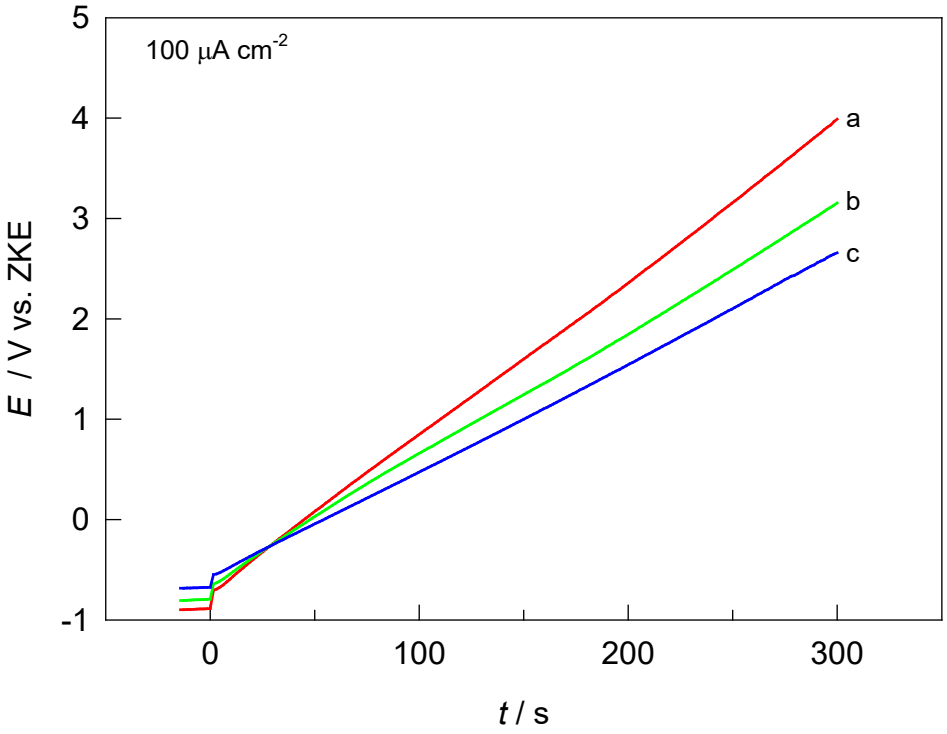
Slika 3.2. Potencijal-vrijeme odgovori snimljeni na elektrodi od Al u otopini boratnog pufera (T = 20°C) kod različitih anodnih gustoća struje: a) 20, b) 40, c) 60, d) 80 i e) 100 μA cm^{-2}.



Slika 3.3. Potencijal-vrijeme odgovori snimljeni na elektrodi od Al u otopini boratnog pufera (T = 30°C) kod različitih anodnih gustoća struje: a) 20, b) 40, c) 60, d) 80 i e) 100 μA cm^{-2}.



Slika 3.4. Potencijal-vrijeme odgovori snimljeni na elektrodi od Alpri gustoći struje od 60μA cm^{-2} u otopini boratnog pufera različitih temperatura: a) 10, b) 20 i c) 30 °C.



Slika 3.5. Potencijal-vrijeme odgovori snimljeni na elektrodi od Al pri gustoći struje od 100 μA cm^{-2} u otopini boratnog pufera različitih temperatura: a) 10, b) 20 i c) 30 °C.

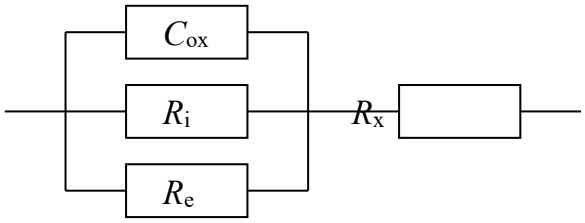
Nagib dobivenog potencijal-vrijeme odgovora, kod konstantne anodne gustoće struje $(dE/dt)_i$, predstavlja brzinu formiranja oksidnog filma.Korištenjem radnog programa ECHEM određene su vrijednosti brzine formiranja oksidnog filma na Al kod različitih gustoća struje i temperatura, a dobivene iznosi su navedeni u tablici 3.1. Može se primijetiti da brzina formiranja oksidnog filma raste s porastom anodne gustoće struje te se smanjuje s porastom temperature elektrolita.

Tablica 3.1. Vrijednosti brzine rasta oksida $(dE/dt)_i$ za Al u otopini boratnog pufera različitih temperatura kod različitih anodnih gustoća struje

i / μA cm^{-2}	$(dE/dt)_i$ / mVs^{-1}		
	10 °C	**20 °C**	**30 °C**
20	1.79	1.34	1.09
40	4.77	3.70	2.96
60	8.05	6.31	5.37
80	11.41	9.33	7.94
100	15.28	12.71	10.43

4. RASPRAVA

Općenito, oksidni film na površini metala pokazuje svojstva elektronske i ionske vodljivosti, što je na slici 4.1 shematski prikazano odgovarajućim ekvivalentnim krugom.



Slika 4.1. Ekvivalentni krug oksidnog filma. R_i predstavlja otpor ionskoj vodljivosti, R_e otpor elektronskoj vodljivosti, C_{ox} kapacitet oksida, a R_x otpor elektrolita.

Elektronska vodljivost oksidnog filma (ili prijenos elektrona kroz oksid) prikazana je otpornikom R_e, dok je ionska vodljivost (prijenos iona kroz oksid) predstavljena otpornikom R_i. Na graničnim površinama uz oksidni film, metal/oksid i oksid/elektrolit, akumulira se naboj. U ekvivalentnom krugu na slici 4.1 to je prikazano kondenzatorom, C_{ox}, pri čemu oksidni film predstavlja dielektrični materijal kondenzatora.

Metali čija je površina uvijek prekrivena oksidnim filmom u literaturi imaju prepoznatljiv naziv "ventilni metali". Naime, ventilni metali propuštaju ionsku struju u jednom smjeru (tj. anodnom smjeru) dok protok elektronske struje sprječavaju. Najvažniji predstavnici ove grupe metala su aluminij, antimon, tantal, niobij, volfram, bizmut, cirkonij, a katkad se u tu grupu uključuju i kositar, indij, berilij, titan, magnezij, silicij i uran.

Pri anodnom formiranju oksidnih filmova ionska vodljivost je značajno veća od elektronske. Dakle, tijekom anodizacije (pri visokim električnim poljima) ionska struja je dominantan način prijenosa naboja kroz oksid. Ovo ujedno objašnjava činjenicu da se na nekim ventilnim metalima, čak i pri visokim anodnim potencijalima (50-100 V), ne odvija reakcija izlučivanja kisika (koja je određena elektronskom vodljivošću). Električno polje koje se uspostavlja pri anodizaciji metala omogućava kretanje metalnih i kisikovih iona kroz oksidni sloj, što dovodi do kontinuiranog rasta oksida. Pri tome se ioni metala gibaju u smjeru od metala prema otopini elektrolita, a ioni kisika u suprotnom smjeru, od otopine elektrolita prema metalu.

Teorija rasta oksidnog filma uglavnom se svodi na razmatranje problema ionske vodljivosti pod djelovanjem električnog polja, *H*. Ovisno o iznosu električnog poljarazlikuju se dva granična slučaja rasta oksidnog filma:[27]

- rast oksidnog filma u uvjetima niskog polja, koji je u literaturi poznati kao "*aproksimacija niskog polja*" - ionska struja direktno je proporcionalna jakosti električnog polja:

$$i = 2ABH \qquad (4.1)$$

- rast oksidnog filma u uvjetima visokog polja poznat kao "*aproksimacija visokog polja*" - ionska struja eksponencijalna je funkcija jakosti eklektičnog polja:

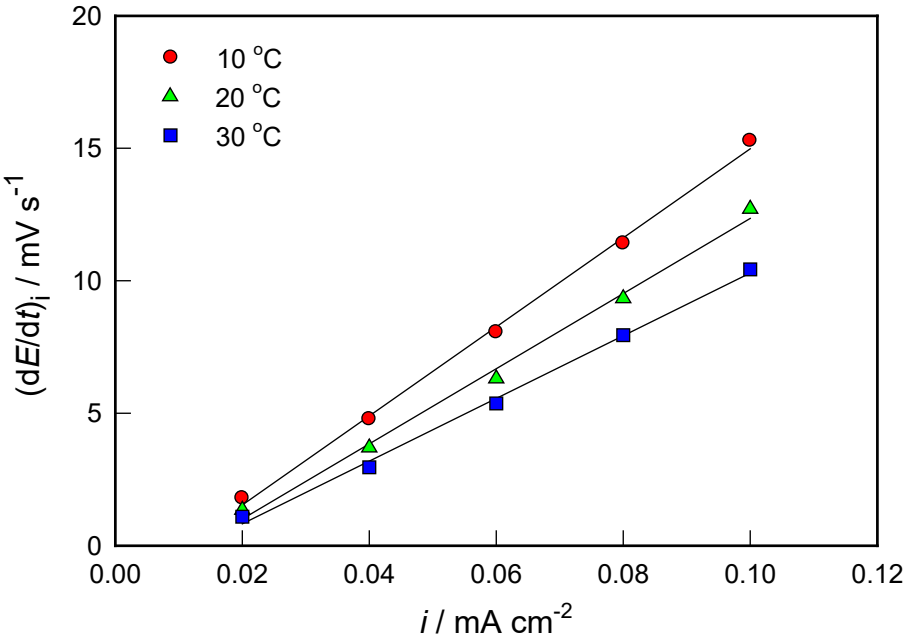
$$i = A\exp(BH) \qquad (4.2)$$

U gornjim jednadžbama A i B su elektrolitički parametri rasta oksidnih filmova. Na površini ventilnih metala rast oksidnih filmova najčešće se odvija mehanizmom "aproksimacije visokog polja".

U ovom radu praćen je rast oksidnih filmova na Al pri galvanostatskim uvjetima anodizacije u otopini boratnog pufera različitih temperatura. Snimani su vremenski odgovori potencijala kod različitih gustoća struje (od 20 do 100 μA cm^{-2}) u vremenu od 5 minuta. Dobiveni rezultati, prikazani na slikama 3.1-3.5, ukazuju na linearni porast potencijala s vremenom trajanja pulsa.

Tijekom formiranja oksidnog filma uz konstantnu gustoću struje, svaki novonastali dio oksidnog filma, dd, zahtijeva povećanje potencijala, dE, da bi električno polje unutar oksida te struja anodizacije, ostali konstantni. Ako se potencijal ne mijenja za vrijeme anodizacije, veličina dE/dd će biti točno određena rastućim dijelom filma. Stoga, porast potencijala s vremenom uz konstantnu struju anodizacije, predstavlja brzinu formiranja oksidnog filma $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}t)_i$.

Na slici 4.2 prikazana je ovisnost brzine formiranja oksidnog filma o anodnoj gustoći struje za Al u otopini boratnog pufera različitih temperatura. Uočava se da brzina formiranja oksidnog filma raste s porastom anodne gustoće struje te se smanjuje s porastom temperature otopine boratnog pufera.



Slika 4.2. Ovisnost brzine rasta oksidnog filma $(dE/dt)_i$ o anodnoj gustoći struje, i, za Al u otopini boratnog pufera različitih temperatura.

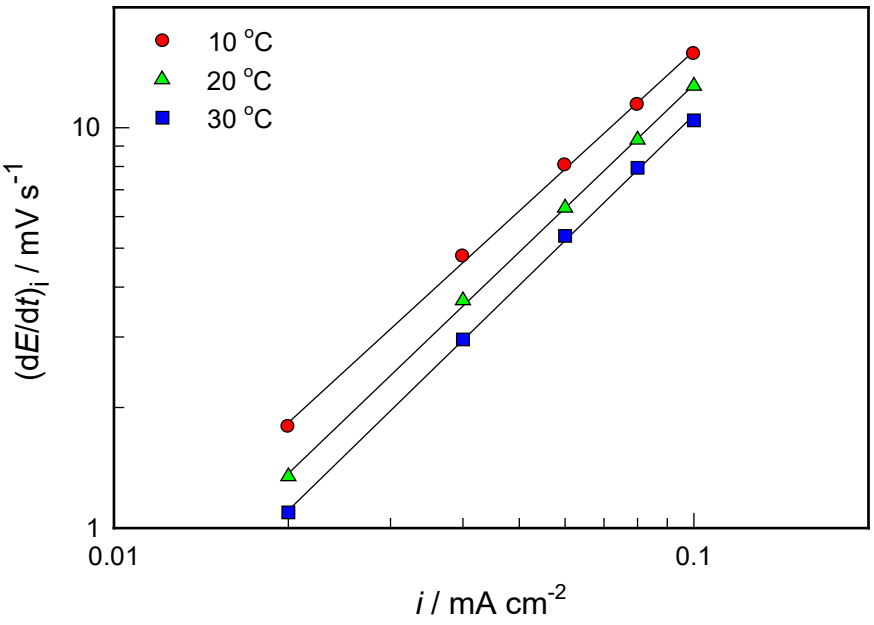
Često se za ventilne metale ovisnost brzine nastajanja oksidnog filma o gustoći struje opisuje empirijskom jednadžbom:

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_i = ai^b \qquad (4.3)$$

u kojoj a i b predstavljaju empirijske konstante rasta oksida. Logaritmiranjem jednadžbe (4.3) dobiva se izraz:

$$\log\left(\frac{dE}{dt}\right)_i = \log a + b\log i \qquad (4.4)$$

Iz linearne grafičke ovisnosti $\log(dE/dt)_i$ - $\log(i)$ prikazane na slici 4.3 određene su konstante a i b (a je odsječak, a b nagib linearne ovisnosti), a dobivene vrijednosti su navedene u tablici 4.1.



Slika 4.3. Ovisnost brzine rasta oksida $(dE/dt)_i$ o anodnoj gustoći struje, *i*, u log-log dijagramu za Al u otopini boratnog pufera različitih temperatura.

Tablica 4.1. Vrijednosti empirijskih parametara *a* i *b* za Al u otopini boratnog pufera različitih temperatura

T **/ °C**	***a***	***b***
10	2.52	1.33
20	2.50	1.39
30	2.44	1.41

Vrijednosti empirijskih parametara *a* i *b* za Al u skladu su s podacima danim u literaturi za ostale ventilne metale. Tako, vrijednost parametra *b* koja se može naći u literaturi za Ti, Hf, Nb i Ta leži u granicama od 1.03 do 1.12, dok su za Al dobivene vrijednosti u granicama od 1.30 do 1.50.[28]

Prema teoriji galvanostatske anodizacije i modelu "*aproksimacije visokog polja*" veza između brzine rasta oksidnog sloja (dE/dt)$_i$ i gustoće struje (i) dana je jednadžbom:[28-30]

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{i}} = \left(\frac{2.303wi}{rB}\right)\log\left(\frac{i}{A}\right) \qquad (4.5)$$

gdje su A i B su elektrolitički parametri rasta oksidnog filma, w je volumen oksida koji se formira uz naboj od 1 C, a r faktor hrapavosti površine. Volumen oksida formiran uz utrošak naboja od 1 C računa se korištenjem izraza:

$$w = \frac{M}{\rho z F} \qquad (4.6)$$

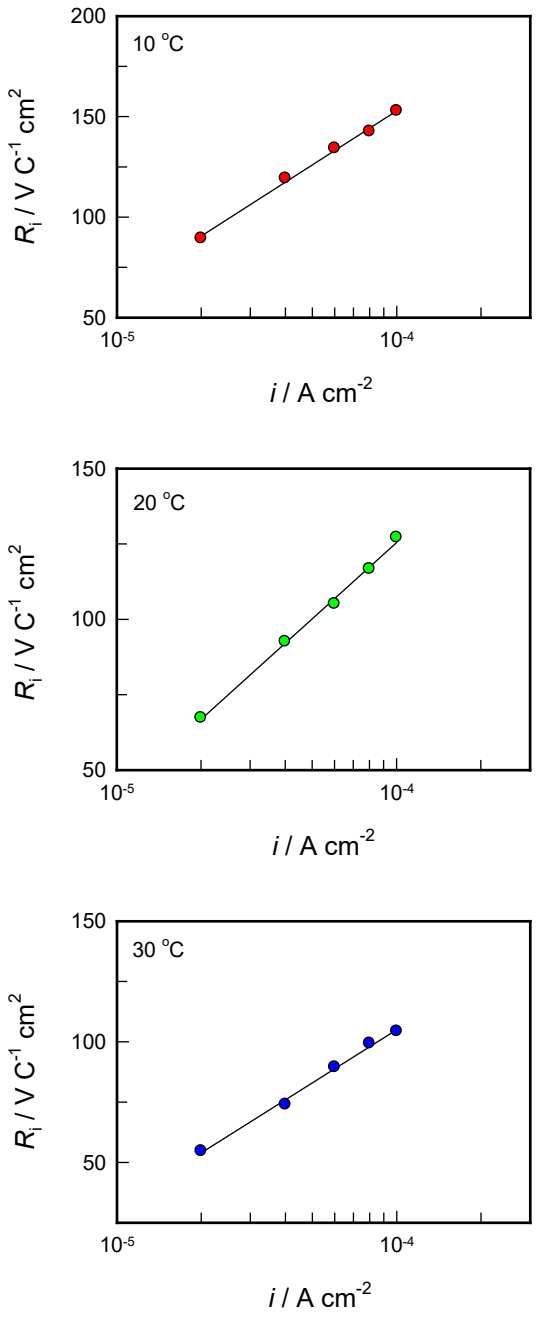
M je molarna masa oksida, ρ je njegova gustoća, a z je broj Faradaya potreban za nastajanje jednog mola oksida. Za slučaj Al, w iznosi 5.5×10^{-5} cm^3 C^{-1}.[28-30]

Ako se obje strane jednadžbe (4.5) podijele s gustoćom struje dobiva se izraz za jediničnu brzinu nastajanja filma (R_i):[28-30]

$$R_{\mathrm{i}} = \frac{1}{i}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{i}} = \left(\frac{2.303w}{rB}\right)\log\left(\frac{i}{A}\right) \qquad (4.7)$$

R_i je važna veličina preko koje se može odrediti mehanizam rasta oksidnih filmova na metalima i legurama (tj. da li se rast oksida odvija mehanizmom aproksimacije niskog ili visokog polja). Po zakonima rasta u visokom polju ova veličina pokazuje linearnu ovisnost o log i (jednadžba (4.7)).

Slike 4.4a-c prikazuju ovisnost R_i o gustoći struje za Al u otopini boratnog pufera različitih temperatura.



Slika 4.4. Ovisnost jedinične brzine nastajanja oksida, R_i, o gustoći struje, i, za Al u otopini boratnog pufera različitih temperatura.

Dobiveni rezultati pokazuju da je jedinična brzina rasta oksida linearna funkcija logaritma gustoće struje. Stoga se kod proučavanja rasta oksidnih filmova na Al pri galvanostatskim uvjetima anodizacije u otopini boratnog pufera može primijeniti mehanizam "aproksimacije visokog polja". Prema ovom mehanizmu, kojem se pokorava većina ventilnih metala, gustoća struje kroz oksidni sloj eksponencijalna je funkcija jakosti električnog polja (jednadžba 4.2).

Elektrolitički parametri rasta oksida *A* i *B*, mogu se odrediti iz odsječka i nagiba dobivenih linearnih ovisnosti (slika 4.4a-c) korištenjem sljedećih izraza:

$$\log A = -\frac{\text{odsj.}}{\text{nagib}} \qquad (4.8)$$

$$\text{nagib} = \frac{2.303w}{rB} \qquad \rightarrow \qquad rB = \frac{2.303w}{\text{nagib}} \qquad (4.9)$$

Pri određivanju elektrolitičkog parametra *B* potrebno je poznavati veličinu *w*, koja za Al iznosi 5.5×10^{-5} cm^3 C^{-1}.[28-30] Dobivene vrijednosti parametara *A* i *B* prikazane su u tablici 4.2. Zbog nepoznavanja hrapavosti površine parametar *B* određen je kao *rB*.

Tablica 4.2. Elektrolitički parametri rasta zapornih filmova na Al u uvjetima galvanostatske anodizacije u otopini boratnog pufera kod različitih temperatura

T **/ °C**	$A\cdot10^6$ **/ A cm^{-2}**	$(r\,B)\cdot10^6$ **/ cm V^{-1}**	$r(AB)\cdot10^{12}$ **/ S cm^{-1}**
10	1.93	1.42	2.74
20	3.19	1.52	4.85
30	3.65	1.73	6.31

Može se vidjeti da su parametri rasta oksida, *A* i *B*, reda veličine 10^{-6}, što se dobro slaže s podacima danim u literaturi za Al.[35] Nadalje, vrijednosti navedenih parametara rastu s porastom temperature elektrolita.

Umnožak parametara rasta oksida (*rAB*), predstavlja ionsku vodljivosti kroz oksidni sloj, čije su vrijednosti također navedene u tablici 4.2. Ionska vodljivost kroz oksid također raste s porastom temperature elektrolita.

Prema teoriji prijenosa iona pod utjecajem jakog električnog polja, širina energetske barijere povezana je s elektrolitičkim parametrom *B*:[32]

$$B = \frac{nFra^*}{RT} \qquad (4.10)$$

U gornjem izrazu a^* je poluširina barijere, *n* je valencija iona, *R* opća plinska konstanta, a *T* temperatura. Podrazumijevajući da samo kationi sudjeluju u ionskom prijenosu i

koristeći vrijednosti za Al (n = 3), određene su vrijednosti poluširina barijera (kao ra^*) , a rezultati su prikazani u tablici 4.3.

Tablica 4.3. Poluširina barijere i jakost električnog polja za Al u uvjetima galvanostatske anodizacije u otopini boratnog pufera kod različitih temperatura

T / °C	$r\,a^*$ / nm	$(H/r)\cdot10^{-6}$ / V cm^{-1}
10	0.12	2.78
20	0.13	2.31
30	0.15	1.90

Prema prikazanim rezultatima, veličina ra^* lagano raste s porastom temperature elektrolita. Potrebno je naglasiti da su dobivene vrijednosti za ra^* u skladu s iznosima navedenim u literaturi, kako za Al tako i za ostale ventilne metale (Mo, Al, Ta, Ti, Sb, Hf, Nb, Bi, Zr, V, W)[33-36], te ukazuju na nesmetan prijenos iona između susjednih mjesta pod djelovanjem visokog električnog polja.

Kombiniranjem jednadžbe (4.5) s jednadžbom (4.7) dobiva se relacija:

$$\frac{H}{r} = \frac{R_i}{w} \qquad (4.11)$$

prema kojoj se jakost polja može direktno izračunati iz podataka za brzinu rasta oksida. Jakost električnog polja, H, računata je kod gustoće struje od 100 μA cm^{-2}, a dobiveni rezultati navedeni su u tablici 4.3 (kao H/r).

Dobivene vrijednosti električnog polja, reda veličine MV cm^{-1}, opravdavaju primjenu modela "*aproksimacije visokog polja*"pri opisivanju rasta oksidnih filmova na Al u otopini boratnog pufera različitih temperatura.

Također se može primijetiti da jakost električnog polja opada s porastom temperature elektrolita.

5. ZAKLJUČCI

Rezultati ispitivanja mehanizma rasta oksidnih filmova na aluminiju u otopini boratnog pufera različitih temperatura pokazali su da:

- Brzina formiranja oksida raste linearno s porastom anodne gustoće struje te se smanjuje s porastom temperature elektrolita.

- Rast oksidnog filma zbiva se aktivacijski kontroliranom ionskom vodljivošću pod utjecajem jakog električnog polja kroz oksidni film, prema eksponencijalnom zakonu za ventilne metale (mehanizam "aproksimacije visokog polja"). Ionska vodljivost kroz film raste s porastom temperature elektrolita.

- Vrijednosti poluširina energetske barijera za aluminij u svim ispitivanim otopinama ukazuju na nesmetan prijenos iona između susjednih mjesta pod djelovanjem električnog polja.

- Dobivene vrijednosti električnog polja, reda veličine MV cm^{-1}, opravdavaju primjenu modela "aproksimacije visokog polja" pri opisivanju rasta oksidnih filmova na aluminiju u otopini boratnog pufera različitih temperatura.

- Jakost električnog polja opada s porastom temperature.

6. LITERATURA

1. http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/al/index.html. (11.9.2020).
2. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija II. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
3. *M. Pourbaix*, Atlas ofElectrochemicalEquilibriainAqeousSolutions, NACE International Cebelcor, Houston, 1974.
4. *L.E. Antropov, G.G. Vržosek, J.F. Fataev*, ZaschitaMetallov**11** (1975) 300.
5. *M.P. Slavinski*, Fizika KhimicheskiiSvoistovElementov, Metallurgizdat, 1952, 214.
6. *I.T. Reding, J.J. Newport*, Materials Protection**5** (1966) 15.
7. *A.P. Bond, G.F. Bolling, H.A. Domian, H. Biloni,*J. Electrochim. Soc. **113** (1966) 773.
8. *D.M. Dražić, S.K. Zečević, R.T. Atanasoski, A.R. Despić,*Electrochim. Acta**28** (1983) 751.
9. *Z.A. Foroulis, M.J. Thubrikar*,J. Electrochem. Soc. **122** (1975) 126.
10. *L. Tomcsanyi, K. Vraga, I. Bartik, G. Horanyi, E. Maleczki,*Electrochim. Acta**34** (1989) 855.
11. *9.C. Vargel,* Corrosion of Aluminium, Elsevier, Amsterdam, 2004.
12. *G. Tolley*, Metal Industry **77** (1950) 255.
13. *M.S. Hunter, P. Fowle*, J. Electrochem. Soc.**103** (1956) 482.
14. *A. Güntherschulze, H. Betz*, Z. Phys. **92** (1934) 367.
15. *J.W. Schultze, M.M. Lohrengel*, Electrochim. Acta **28** (1983) 973.
16. *E.J.W. Verwey*, Physica **2** (1935) 1059.
17. *N.F. Mott*, Trans. Faraday Soc. **43** (1947) 429.
18. *N. Cabrera, N.F. Mott*, Rep. Progr. Phys. **12** (1948-1949) 163.
19. *J.F. Dewald*, J. Electrochem. Soc. **102** (1955)1.
20. *L. Young*, Can. J. Chem. **37** (1959) 279.
21. *N. Sato, M. Cohen*, J. Electrochem. Soc. **111** (1964) 512.
22. *C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald*, J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 1187.
23. *C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald*, J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 1874.
24. *D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald*, J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 2395.
25. *D.D. Macdonald, S.R. Biaggio, H. Song*, J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 170.
26. *C.M.A. Brett, A.M.O. Brett*, Electrochemistry: Principles, MethodsandApplications, OxfordUniversityPress, London, 1993.

27. *D.E. Williams, G.A. Wright*, Electrochim. Acta **21** (1976) 1009.
28. *G.B. Adams, P. van Rysselberghe, M. Maraghini*, J. Electrochem. Soc. **102** (1955) 502.
29. *I.A. Ammar, M.W. Khalil*, Electrochim. Acta **16** (1971) 1379.
30. *I.A. Ammar, A. Saad*, J. Electroanal. Chem. **30** (1971) 395.
31. *M. Metikoš-Huković, A. Rašetić, V. Gvozdić*, Electrochim. Acta **40** (1995) 1777.
32. *J. Yahalom, T.P. Hoar*, Electrochim. Acta **15** (1970) 877.
33. *I.A. Ammar, M.W. Khalil*, Electrochim. Acta **16** (1971) 1379.
34. *I.A. Ammar, A. Saad*, J. Electroanal. Chem. **30** (1971) 395.
35. *M.M. Lohrengel*, Mat. Sci. Eng. **R11** (1993) 243.
36. *S. Omanović, M. Metikoš-Huković*, Solid State Ionics **78** (1995) 69.