



Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Joanna Wysocka  
Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: **Charakterystyka elektrochemiczna odporności korozyjnej aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych**

Tytuł rozprawy w języku angielskim: **Electrochemical characteristics of corrosion resistance of aluminium and its alloys in aqueous alkaline environments**

Promotor

*podpis*

dr hab. inż. Stefan Krakowiak, prof. nadzw. PG



**Praca doktorska współfinansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2016 – 2019, przyznanych w ramach programu luventus Plus pt. „Studium wpływu zielonych inhibitorów na proces korozji stopów aluminium” (numer grantu: IP2015 06574).**



**Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego**



*Składam serdeczne podziękowania promotorowi pracy  
**dr hab. inż. Stefanowi Krakowiakowi, prof. nadzw. PG**  
za opiekę naukową, zaangażowanie, cenne uwagi merytoryczne,  
wszechstronną pomoc oraz poświęcony czas i cierpliwość.*

*Dziękuję również:*

***dr hab. inż. Pawłowi Ślepskiemu, prof. nadzw. PG**  
za pomoc w realizacji pomiarów DEIS i wartościowe rady,*

***Panu Tadeuszowi Sonneck**  
za miłą atmosferę w trakcie przygotowywania roztworów do badań,*

*Kolegom z Katedry Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej  
**dr inż. Łukaszowi Burczykowi i mgr inż. Mateuszowi Cieślakowi**  
za życzliwość i cenne dyskusje naukowe,*

***Narzeczonemu**  
za nieustające wsparcie, zwłaszcza w licznych chwilach zwątpienia.*

*Pracę dedykuję moim **Rodzicom**,  
w podziękowaniu za ich miłość, poświęcenie  
i trud wychowania  
oraz ukochanym **Braciom**.*



*Za tych, co szaleni. Za odmieńców. Buntowników. Awanturników. Niedopasowanych. Za tych, co patrzą na świat inaczej. Oni nie lubią zasad. Nie szanują statusu quo. Można ich cytować, można się z nimi nie zgadzać; można ich wysławiać, można ich znieślawiać. Ale jednego nie można zrobić – nie można ich ignorować. Bo to oni zmieniają świat. Popychają ludzkość do przodu. I choć niektórzy mogą widzieć w nich szaleńców, my dostrzegamy w nich geniusz. Ponieważ to ludzie wystarczająco szaleni, by sądzić, że mogą zmienić świat...są tymi, którzy go zmieniają.*

**Walter Isaacson**





## SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE .....	11
ABSTRACT .....	14
WYKAZ AKRONIMÓW I OZNACZEŃ .....	17
I. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	29
I.1. Charakterystyka aluminium .....	29
I.1.1. Rys historyczny aluminium .....	30
I.1.2. Wytwarzanie aluminium .....	35
I.1.3. Właściwości fizyko-chemiczne aluminium .....	45
I.1.4. Zastosowanie aluminium .....	46
I.1.5. Światowa produkcja aluminium .....	48
I.2. Stopy aluminium .....	50
I.2.1. Klasyfikacja stopów aluminium .....	50
I.2.2. System oznaczania stopów aluminium .....	51
I.2.3. Wpływ pierwiastków stopowych na właściwości użytkowe stopów aluminium .....	52
I.3. Zachowanie aktywno-pasywne aluminium .....	55
I.3.1. Podstawowe zagadnienia elektrochemiczne związane z procesami korozyjnymi .....	55
I.3.2. Zachowanie elektrochemiczne aluminium .....	59
I.3.3. Aluminium w stanie pasywnym .....	63
I.3.4. Czynniki wpływające na odporność korozyjną aluminium .....	66
I.4. Korozja aluminium w wodnych środowiskach zasadowych .....	73
I.4.1. Trwałość termodynamiczna aluminium .....	73
I.4.2. Mechanizm korozji aluminium .....	77
I.4.3. Szybkość korozji aluminium .....	80
I.4.4. Warstwa pasywna w środowiskach zasadowych .....	85
I.4.5. Oddziaływanie korozyjne jonów hydroksylowych i wybranych zasad nieorganicznych.....	90
I.5. Inhibitory korozji aluminium w środowiskach zasadowych .....	99
I.5.1. Podstawowe zagadnienia związane z inhibitorami korozji.....	100
I.5.2. Syntetyczne inhibitory korozji aluminium.....	104
I.5.3. Zielone inhibitory korozji aluminium .....	117
II. PROBLEM BADAWCZY .....	131
III. TEZY BADAWCZE .....	141
IV. CEL I ZAKRES PRACY .....	142
V. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	144
V.1. Przedmiot badań .....	144
V.2. Procedura przygotowania próbek .....	145
V.3. Odczynniki i roztwory .....	146
V.4. Elektrochemiczne techniki pomiarowe.....	147
V.4.1. Pomiar potencjału korozyjnego.....	148
V.4.2. Ekstrapolacja prostych Tafela.....	150
V.4.3. Liniowa polaryzacja rezystancyjna.....	153
V.4.4. Polaryzacja cykliczna .....	155
V.4.5. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.....	156
V.4.6. Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.....	166

V.5. Mikroskopowe i spektroskopowe techniki pomiarowe .....	172
V.5.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa .....	172
V.5.2. Mikroanaliza rentgenowska .....	175
V.5.3. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego .....	177
V.6. Parametry i aparatura pomiarowa .....	181
VI. BADANIA WSTĘPNE.....	184
VI.1. Potencjodynamiczne pomiary impedancyjne modelowego układu elektrycznego .....	184
VI.2. Dobór elektrody referencyjnej do pomiarów elektrochemicznych w wodnych środowiskach zasadowych .....	194
VI.3. Wpływ mieszania elektrolitu na wyniki pomiarów elektrochemicznych.....	205
VII. WYNIKI I DYSKUSJA .....	210
VII.1. Elektrochemiczne zachowanie stopu aluminium AA1050 w wodnych środowiskach zasadowych .....	210
VII.2. Porównanie odporności korozyjnej stopów aluminium w wodnych środowiskach zasadowych.....	232
VII.3. Wpływ jonów nieorganicznych $SO_4^{2-}$ , $NO_3^-$ i $Cl^-$ na zachowanie korozyjne stopu aluminium AA2024 .....	255
VII.4. Wpływ tlenku cynku na elektrochemiczne zachowanie stopów aluminium AA1050 i AA7075 .....	261
VII.5. Ocena efektywności działania kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji stopów aluminium.....	267
VII.6. Ocena efektywności działania kwasów karboksylowych jako inhibitorów korozji stopu aluminium AA5754.....	295
VII.7. Ocena efektywności działania zielonych inhibitorów korozji aluminium na przykładzie ekstraktów z żurawiny i produktów pszczelich.....	318
VIII. ZNACZENIE APLIKACYJNE WYNIKÓW BADAŃ .....	331
IX. KIERUNKI ROZWOJOWE DALSZYCH BADAŃ .....	333
X. PODSUMOWANIE .....	335
XI. BADANIA POBOCZNE .....	339
LITERATURA.....	341
WYKAZ RYSUNKÓW.....	376
WYKAZ TABEL .....	384
WYKAZ DOROBKU NAUKOWO-TECHNOLOGICZNEGO .....	387

## STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska dotyczy charakterystyki elektrochemicznej odporności korozyjnej aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych. Główne elementy pracy to część literaturowa, w której zarysowano problem badawczy i szczegółowo omówiono zagadnienia związane z korozją aluminium oraz, po przedstawieniu tej pracy i jej zakresu, część eksperymentalna i badawcza.

W rozdziale I, poświęconym części literaturowej, dokonano charakterystyki korozyjnej aluminium i jego stopów. Aluminium, dzięki samorzutnemu formowaniu się na jego powierzchni cienkiej warstwy pasywnej zbudowanej z tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , posiada podwyższoną odporność korozyjną. Warstwa pasywna jest stabilna w zakresie pH 4 – 9. W środowiskach zasadowych o pH > 9 aluminium i jego stopy ulegają przyspieszonej degradacji. Proces korozji aluminium determinowany jest przez reakcję anodową roztwarzania metalu do jonów tetrahydroksyglinianowych  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . W mechanizmie korozji aluminium w roztworach alkalicznych można wyróżnić dwa konkurencyjne względem siebie procesy zachodzące na jego powierzchni: bezpośrednie roztwarzanie metalu i elektrochemiczne formowanie się/roztwarzanie warstwy zbudowanej z wodorotlenku glinu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

W celu ograniczenia przyspieszonej degradacji aluminium w środowiskach zasadowych stosowane są dwie główne metody, które polegają na modyfikacji składu chemicznego metalu przez dodatki stopowe i/lub zmianie składu agresywnego korozyjnie środowiska elektrolitycznego. Dodanie do aluminium takich pierwiastków jak: ind, tal, gal, fosfor, cynk, bizmut, magnez i mangan sprawia, że stopy te odznaczają się podwyższoną odpornością korozyjną w roztworach alkalicznych i posiadają potencjał aplikacyjny jako materiały anodowe w bateriach i ogniwach paliwowych. Druga z metod polega na dodaniu do środowiska inhibitorów korozji lub środków kompleksujących na bazie związków chemicznych pochodzenia syntetycznego lub naturalnego.

W rozdziale II zarysowano problem badawczy. Przedstawiono przykłady możliwości aplikacyjnych aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych, których zastosowanie ograniczone jest przez samo-korozję badanego metalu. Tym samym uzasadniono również motywację do podjętej tematyki badawczej. Tezy badawcze oraz cel i zakres prowadzonych prac sformułowano kolejno w rozdziałach III i IV.

W rozdziale V rozprawy wyczerpująco opisano warsztat badawczy. Ujęto w nim opis i procedurę przygotowania materiałów oraz odczynników chemicznych, a także roztworów wykorzystywanych do badań. W dalszej części omówiono wykorzystywane w pracy elektrochemiczne techniki pomiarowe stało- i zmiennoprądowe (polaryzacja cykliczna, liniowa polaryzacja rezystancyjna, ekstrapolacja krzywych Tafela, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna i jej dynamiczna odmiana), a także pomocnicze narzędzia mikroskopowe (skaningowa mikroskopia elektronowa) i spektroskopowe (mikroanaliza rentgenowska, spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X).

Rozdział VI skupia się na opisie przeprowadzonych badań wstępnych, mających na celu weryfikację dokładności pomiarowej oferowanej przez dynamiczną elektrochemiczną

spektroskopię impedancyjną w pomiarach układu modelowego, złożonego z diody i połączonych z nią równolegle dziesięciu kondensatorów. Pochylnono się również nad problem związanym z doбором elektrody referencyjnej do badań w wodnych środowiskach zasadowych i dynamicznych pomiarów impedancyjnych. Po szeregu wykonanych testów elektrochemicznych zdecydowano się na elektrodę tlenkowo-srebrną  $\text{Ag|Ag}_2\text{O}$ . W rozdziale tym zwięźle omówiono także różnice w kinetyce procesów elektrodowych wynikające z mieszania elektrolitu.

Rozdział VII, poświęcony wynikom badań eksperymentalnych i ich dyskusji, podzielony jest na siedem podrozdziałów, zgodnie z realizowanymi szczegółowymi celami pracy.

W podrozdziale VII.1 przedstawiono badania dotyczące kinetyki korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych w trakcie głębokiej polaryzacji anodowej. Zaproponowane podejście po raz pierwszy umożliwiło uzyskanie informacji o chwilowych zmianach impedancji podczas zmian polaryzacji o ok. 10 V (cztery dekady prądowe). Zastosowanie tak szerokiego zakresu pomiarowego w dynamicznych pomiarach impedancyjnych uzasadnione jest możliwością wykorzystania aluminium i jego stopów jako materiałów anodowych w bateriach i ogniwach paliwowych.

Biorąc pod uwagę znaczący wpływ dodatków stopowych na odporność korozyjną stopów aluminium, w podrozdziale VII.2 zaprezentowano porównanie zachowania elektrochemicznego wybranych stopów, ukazując negatywny wpływ dodatku stopowego miedzi i pozytywny wpływ dodatku stopowego magnezu i cynku. Poruszono również kwestię związaną z rolą dodatków stopowych na proces korozji mikrostrukturalnej i chemizm tworzących się na powierzchni stopów aluminium produktów korozji.

W podrozdziale VII.3 przedstawiono i omówiono rolę jonów nieorganicznych na przykładzie jonów siarczanowych (VI)  $\text{SO}_4^{2-}$ , azotanowych (V)  $\text{NO}_3^-$  i chlorkowych  $\text{Cl}^-$  w zachowaniu korozyjnym stopu aluminium AA2024 w 0.01 mol/dm<sup>3</sup> roztworze wodorotlenku sodu NaOH. Dowiedziono, że spośród badanej grupy anionów, jedynie jony siarczanowe (VI) jednoznacznie przyczyniają się do wzrostu odporności korozyjnej badanego stopu. Mechanizm ten powiązany jest najprawdopodobniej z wbudowywaniem się jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w warstwę produktów korozji, co prowadzi do ograniczenia procesów dyfuzyjnych.

Podobne badania przeprowadzono następnie na wybranych stopach aluminium AA1050 i AA7075 eksponowanych w elektrolicie alkalicznym z dodatkiem tlenku cynku ZnO (podrozdział VII.4). W badaniach elektrochemicznych uwidoczniono się różnicowanie zachowanie substancji aktywnej w środowisku elektrolitycznym, zależne od głównych dodatków stopowych. Mimo iż tlenek cynku wpływał na ograniczenie szybkości korozji w badanym medium 0.1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH, efekt ten był znacznie wyższy dla stopu aluminium AA7075 z cynkiem i magnezem jako głównymi dodatkami stopowymi.

W podrozdziale VII.5 skupiono się na ocenie efektywności działania kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji aluminium w środowiskach zasadowych. Zaproponowano nowatorską metodykę wyznaczania izoterm adsorpcji, opartą na pomiarach DEIS w trybie galwanostatycznym w funkcji zmieniającego się liniowo w czasie stężenie inhibitora korozji w trakcie jego nastrzyku za pomocą pompy perystaltycznej. Uzyskane wyniki badań

zweryfikowano za pomocą klasycznych elektrochemicznych narzędzi pomiarowych. Zaproponowana metodyka badawcza pozwala na szybsze i dokładniejsze wyznaczenie izoterm adsorpcji, a także określenie punktu granicznego ich stosowalności, zdefiniowanego przez stężenie inhibitora korozji odpowiadające utworzeniu przez niego na powierzchni chronionego metalu zaadsorbowanej monowarstwy.

Wyżej wspomniana metodyka pomiarowa posłużyła następnie do wychwycenia subtelnych różnic w efektywności działania inhibicyjnego kwasów karboksylowych i seryny, wynikających z różnic w ich budowie cząsteczkowej tj. liczby i rodzaju posiadanych grup funkcyjnych (podrozdział VII.6). Zaobserwowano, że w przypadku inhibicji procesu korozji stopów aluminium w wodnych środowiskach zasadowych, związki organiczne posiadające większą liczbę grup karboksylowych wykazują wyższą wydajność hamowania korozji, podczas gdy wpływ grup hydroksylowych i aminowych jest nieporównywalnie mniejszy.

W ostatnim podrozdziale wyników badań skupiono się na możliwości zastosowania ekstraktów pochodzenia naturalnego jako zielonych inhibitorów korozji aluminium w roztworach alkalicznych. Badania przeprowadzono na ekstraktach z żurawiny oraz produktach pszczelich. Dowiedziono, że mechanizm działania inhibicyjnego wynika z obecności związków organicznych, które tworzą warstwę adsorpcyjną na powierzchni chronionego metalu. Przykładowo, w przypadku najszerszej badanego ekstraktu z pyłków pszczelich, charakteryzującego się efektywnością działania inhibicyjnego powyżej 90%, ograniczenie szybkości korozji aluminium wynika z tworzenia się warstwy adsorpcyjnej, zbudowanej ze związków karboksylowych i fosfolipidów.

Na końcu pracy zaprezentowano znaczenie aplikacyjne wyników przeprowadzonych badań oraz sugerowane kierunki ich rozwoju w przyszłości. W rozdziale X przedstawiono podsumowanie cyklu wykonanych prac badawczych, po którym w rozdziale XI zestawiono również inne osiągnięcia opublikowane w trakcie realizacji pracy doktorskiej, a nie związane z główną tematyką badawczą.

**ABSTRACT**

The Ph.D. dissertation is focused on determination of the characteristics of the electrochemical corrosion resistance of aluminium and its alloys in aqueous alkaline environments. The main elements of the work are the literature section, which outlines the research problem and discusses in details the issues related to corrosion process of aluminium, the experimental and research part, which are placed after featuring the theses and the scope of this work.

In chapter I, devoted to the literature section, corrosive characteristics of aluminium and its alloys were outlined. Aluminium has improved corrosion resistance due to the spontaneous formation of a thin passive layer on metal surface, formed of aluminium oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The passive layer is stable in the pH range 4 – 9. In alkaline environments with  $\text{pH} > 9$ , aluminium and its alloys are subjected to accelerated degradation. The corrosion process of aluminium is determined by the anode reaction of metal dissolution to tetrahydroxyaluminium ions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . In the corrosion mechanism of aluminium in alkaline solutions, two competing processes can be distinguished: direct metal dissolution and electrochemical formation/dissolution of a layer made of aluminium hydroxide  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Two main methods are used in order to limit the accelerated degradation of aluminium in alkaline environments, namely: modification of metal's chemical composition by alloying additives and/or changing the composition of the corrosive electrolytic environment. The addition of elements such as indium, thallium, gallium, phosphorus, zinc, bismuth, magnesium and manganese makes aluminium alloys characterized by an increased corrosion resistance in alkaline solutions, allowing them to be used as anode materials in batteries and fuel cells. The other method consists on addition to the electrolyte various corrosion inhibitors or complexing agents, based on chemical compounds of synthetic or natural origin.

Chapter II outlines the research problem. Examples of application possibilities of aluminium and its alloys in aqueous alkaline environments are presented. Its use is limited by the self-corrosion of the investigated metal, which gives justification for the research work. Research theses, the purpose and scope of the work are formulated in chapters III and IV.

A comprehensive research workshop is described in chapter V. It includes a description of the procedures for preparation of materials, chemical reagents and the electrolytes used during studies. The electrochemical DC and AC measurement techniques (cyclic polarization, linear polarization resistance, extrapolation of Tafel curves, electrochemical impedance spectroscopy and its dynamic mode) were utilized, together with auxiliary microscopy (scanning electron microscopy) and spectroscopy tools (energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy).

Chapter VI focuses on the description of the preliminary studies carried out, aimed at verification of the measurement accuracy offered by dynamic electrochemical impedance spectroscopy. Here, a model system consisting of a diode and ten capacitors connected in parallel was constructed. The problem related to the selection of a reference electrode for dynamic impedance measurements in aqueous alkaline environments was also discussed. After a series

of electrochemical tests, an oxide-silver electrode  $\text{Ag|Ag}_2\text{O}$  was chosen. This chapter briefly discusses the differences in the kinetics of electrode processes, resulting from mixing.

Chapter VII is devoted to presentation of the experimental results, their analysis and discussion. The chapter is divided into seven subchapters, in accordance with the specific objectives pursued.

Subsection VII.1 presents research on the corrosion kinetics of aluminium in aqueous alkaline environments during deep anodic polarization. The proposed approach made it possible for the first time to obtain information on instantaneous impedance changes during polarization changes by approx. 10 V (four decades of current). The use of such a wide polarization range in dynamic impedance measurements is justified by the possibility of using aluminium and its alloys as anode materials in batteries and fuel cells.

Considering the significant influence of alloying additives on the corrosion resistance of aluminium alloys, subchapter VII.2 presents a comparison of electrochemical behavior of selected alloys, showing the negative effect of copper alloy addition and the positive effect of magnesium and zinc alloy additions. The issue related to the role of alloy additives on the microstructural corrosion process and the chemistry of corrosion products forming on the surface of aluminium alloys was also discussed.

In subsection VII.3 the role of inorganic ions on the corrosive behavior of aluminium alloy AA2024 in 0.01 mol/dm<sup>3</sup> sodium hydroxide NaOH solution is presented and discussed on the example of sulphate (VI)  $\text{SO}_4^{2-}$ , nitrate (V)  $\text{NO}_3^-$  and chloride ions  $\text{Cl}^-$ . It has been proved that among the anionic functional groups studied, only sulphate ions (VI) clearly contribute to the increase of the corrosion resistance. This mechanism is most probably associated with the incorporation of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions into the corrosion products layer, thus limiting the diffusion processes.

Similar tests were carried out on selected aluminium alloys AA1050 and AA7075 exposed in alkaline electrolyte with the addition of zinc oxide ZnO (subchapter VII.4). The differentiation of the behavior of the active substance depending on the main alloy additives was revealed in the electrochemical studies. Although zinc oxide is lowering the corrosion rate in studied electrolyte, this effect was much higher for aluminium alloy AA7075 with zinc and magnesium as the additives.

The focus of subsection VII.5 was on the assessment of the efficiency of citric acid as corrosion inhibitor of aluminium in alkaline environments. A novel methodology for the determination of the adsorption isotherms was proposed, based on DEIS measurements in galvanostatic mode as a function of the linearly changing concentration of the corrosion inhibitor. The obtained test results were verified using classical electrochemical measuring tools. The proposed research methodology allows faster and more accurate determination of the adsorption isotherms, as well as denotation of the critical moment of isotherm applicability, defined by the concentration of the corrosion inhibitor corresponding to formation of an adsorbed monolayer on the surface of protected metal.

The aforementioned measurement methodology was then used to capture subtle differences in the efficiency of the inhibitory effect of various carboxylic acids and serine, resulting

from differences in their molecular structure, i.e. the number and the type of possessed functional groups (subsection VII.6). It has been observed that organic compounds having a higher number of carboxylic groups show a higher corrosion inhibition efficiency, while the effect of hydroxyl and amine groups is incomparably smaller.

The last subsection of this chapter is focused on the applicability of natural extracts as green corrosion inhibitors of aluminium in alkaline solutions. The tests were carried out on cranberry extracts and bee products. It has been proved that the mechanism of inhibitory action results from the presence of organic compounds that form an adsorption layer on the surface of protected metal. For example, in the case of the most widely studied bee pollen extract owing corrosion inhibition efficiency of over 90%, the limitation of the aluminium corrosion rate results from the formation of an adsorption layer composed of carboxylic compounds and phospholipids.

In the end, possible applications for the obtained results were shown and suggested directions of the development of the studies were presented. Other scientific achievements, not related to the main research topic and published during the Ph.D. studies, are summarized in chapter XI.



## WYKAZ AKRONIMÓW I OZNACZEŃ

% at.	– procentowa zawartość atomowa (ang. <i>percentage atomic content</i> )	[%]
% obj.	– procentowa zawartość objętościowa (ang. <i>percentage content by volume</i> )	[%]
% wag.	– procentowa zawartość wagowa (ang. <i>percentage content by weight</i> )	[%]
$\overline{R_E}$	– średnia arytmetyczna z rezystancji elektrolitu (ang. <i>arithmetic mean of electrolyte resistance</i> )	[ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]
$\overline{V_{kor}}$	– średnia arytmetyczna z szybkości korozji (ang. <i>arithmetic mean of corrosion rate</i> )	[mm/rok]
$\overline{\delta_{RD}}$	– średnia arytmetyczna z błędów względnego rezystancji dynamicznej (ang. <i>arithmetic mean of relative error of dynamic resistance</i> )	[%]
$\overline{\chi^2}$	– średnia arytmetyczna z parametru $\chi^2$ (ang. <i>arithmetic mean of <math>\chi^2</math> parameter</i> )	
$C_{H_2O}$	– stężenie molowe wody (ang. <i>molar concentration of water</i> ) ( $C_{H_2O} = 55.5 \text{ mol/dm}^3$ )	[mol/dm <sup>3</sup> ]
$\bar{x}$	– średnia arytmetyczna (ang. <i>arithmetic mean</i> )	
Z	– moduł impedancji (ang. <i>impedance module</i> )	[ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]
> <	– przeciwbieżny kierunek obrotu (ang. <i>counter direction of rotation</i> )	
> >	– współbieżny kierunek obrotu (ang. <i>concurrent direction of rotation</i> )	
8HQ	– 8-hydroksychinolina (ang. <i>8-hydroxyquinoline</i> )	
a	– aktywność stężeniowa (ang. <i>concentration activity</i> )	[mol/dm <sup>3</sup> ]
A	– atom w stanie podstawowym (ang. <i>atom in basic state</i> )	
A <sup>+</sup>	– zjonizowany atom (ang. <i>ionized atom</i> )	
AA	– stop aluminium (ang. <i>aluminium alloy</i> )	
AAAD	– Stowarzyszenie Oznaczania Stopów Aluminium (ang. <i>Aluminium Association Alloy Designation</i> )	
AC	– prąd przemienny (ang. <i>alternating current</i> )	[A]
ads	– adsorpcja (ang. <i>adsorption</i> )	
AE	– elektrony Augera (ang. <i>Auger electrons</i> )	
AES	– spektroskopia elektronów Augera (ang. <i>Auger electron spectroscopy</i> )	
AISI	– Amerykański Instytut Żelaza i Stali (ang. <i>American Iron and Steel Institute</i> )	

## WYKAZ AKRONIMÓW I OZNACZEŃ

---

$Al_{Al_2O_3}$	– aluminium w postaci tlenku glinu (ang. <i>aluminium in form of aluminium oxide</i> )	
Alcan	– ang. <i>Aluminium Company of Canada</i>	
Alcoa	– ang. <i>Aluminium Company of America</i>	
$Al_{metal}$	– aluminium w postaci metalicznej (ang. <i>aluminium in metallic form</i> )	
$Al_{n,tlenki}$	– aluminium w postaci niestechiometrycznych tlenków glinu (ang. <i>aluminium in form of non-stoichiometric aluminium oxides</i> )	
am	– amorficzny (ang. <i>amorphous</i> )	
AM	– kleiszcze smakowite (łac. <i>Aegle marmelos</i> )	
ang.	– z języka angielskiego	
aq	– woda (łac. <i>aqua</i> )	
ASME	– ang. <i>American Society of Mechanical Engineers Boiler and Pressure Vessel Code</i>	
BPVC		
ASTM	– Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów (ang. <i>American Society for Testing and Materials</i> )	
at	– atmosfera techniczna (ang. <i>technical atmosphere</i> ) (1 at = 98066.5 Pa)	
atm	– atmosfera fizyczna (ang. <i>standard atmosphere</i> ) (1 atm = 101325.0 Pa)	
AV	– wasak (łac. <i>Adhatoda vasica</i> )	
B	– mostkowe miejsca adsorpcji (ang. <i>bridge adsorption sites</i> )	
BB	– ang. <i>bismark brown</i>	
BDD	– diament domieszkowany borem (ang. <i>boron-doped diamond</i> )	
BE	– energia wiązania (ang. <i>binding energy</i> )	[eV]
BrAZ	– Huta Aluminium Bratsk (ros. <i>Брасовский алюминиевый завод</i> )	
BSE	– elektrony wstecznie rozproszone (ang. <i>backscattered electrons</i> )	
C	– pojemność (ang. <i>capacitance</i> )	[F/cm <sup>2</sup> ]
C'	– część rzeczywista pojemności (ang. <i>real part of capacitance</i> )	[F/cm <sup>2</sup> ]
$C_{ADS}$	– pojemność warstwy adsorpcyjnej (ang. <i>capacitance of adsorption layer</i> )	[F/cm <sup>2</sup> ]
CAR(30)	– kwas trikarboallilowy (ang. <i>tricarboxylic acid</i> )	
$C_{DL}$	– pojemność podwójnej warstwy elektrycznej (ang. <i>double layer capacitance</i> )	[F/cm <sup>2</sup> ]
CE	– elektroda pomocnicza/przeciwelektroda (ang. <i>counter electrode</i> )	

$C_{EFF}$	– pojemność efektywna (ang. <i>effective capacitance</i> )	[F/cm <sup>2</sup> ]
CHA	– koncentryczny analizator hemisferyczny (ang. <i>concentric hemispherical analyser</i> )	
$C_{inh}$	– stężenie molowe inhibitora korozji (ang. <i>molar concentration of corrosion inhibitor</i> )	[mol/dm <sup>3</sup> ]
$C_{inh3D}$	– stężenie molowe inhibitora korozji potrzebne do utworzenia zaadsorbowanej monowarstwy 3D (ang. <i>molar concentration of corrosion inhibitor needed to form 3D adsorbed monolayer</i> )	[mol/dm <sup>3</sup> ]
CIT(31)	– kwas cytrynowy (ang. <i>citric acid</i> )	
CL	– katodoluminescencja (ang. <i>cathodoluminescence</i> )	
CMC	– krytyczne stężenie micelizacji (ang. <i>critical micelle concentration</i> )	[mol/dm <sup>3</sup> ]
CME	– Chicagowska Giełda Handlowa (ang. <i>Chicago Mercantile Exchange</i> )	
CP	– polaryzacja cykliczna (ang. <i>cyclic polarization</i> )	
CPE	– element stałofazowy (ang. <i>constant phase element</i> )	[(F·s <sup>α-1</sup> )/cm <sup>2</sup> ]
CPTU	– 4-karboksyfenylotiomocznik (ang. <i>4-carboxy phenyl thiourea</i> )	
CR	– czerwień Kongo (ang. <i>Congo red</i> )	
CTAB	– bromek cetylotrimetyloamoniowy (ang. <i>cetyl trimethyl ammonium bromide</i> )	
CTAC	– chlorek cetylotrimetyloamoniowy (ang. <i>cetyl trimethylammonium chloride</i> )	
CV	– fiolet krystaliczny (ang. <i>crystal violet</i> )	
cz.d.a.	– czysty do analizy (ang. <i>analysis-pur</i> )	
$d$	– gęstość (ang. <i>density</i> )	[g/cm <sup>3</sup> ]
$D$	– środek rozkładu zmiennej (ang. <i>center of variable distribution</i> )	
$D_B$	– grubość warstwy barierowej (ang. <i>thickness of barrier layer</i> )	[nm]
DC	– prąd stały (ang. <i>direct current</i> )	[A]
DE	– dimetyloaminoepoksypropan (ang. <i>dimethylamine epoxy propane</i> )	
$dE/dt$	– szybkość zmian potencjału w czasie/szybkość skanowania (ang. <i>polarization scan rate</i> )	[mV/s]
DEIS	– dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. <i>dynamic electrochemical impedance spectroscopy</i> )	
DFT	– teoria funkcjonału gęstości (ang. <i>density functional theory</i> )	
DMH	– dimetylohydrazyna (ang. <i>dimethylhydrazine</i> )	
$D_P$	– grubość warstwy porowatej (ang. <i>thickness of porous layer</i> )	[nm]
$E$	– potencjał (ang. <i>potential</i> )	[V]



## WYKAZ AKRONIMÓW I OZNACZEŃ

---

$e^-$	– elektron (ang. <i>electron</i> )	
$E^\circ$	– potencjał standardowy (ang. <i>standard potential</i> )	[V]
$E_{1/2}$	– potencjał pół-piku (ang. <i>half-peak potential</i> )	[V]
$E_a$	– potencjał anody (ang. <i>anode potential</i> )	[V]
EBSD	– dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych (ang. <i>electrons backscatter diffraction</i> )	
ECCS	– awaryjny system chłodzenia rdzenia (ang. <i>emergency core cooling system</i> )	
EDTA	– kwas etylenodiaminotetraoctowy (ang. <i>ethylenediaminetetraacetic acid</i> )	
EDX	– spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego/mikroanaliza rentgenowska (ang. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )	
EEC	– elektryczny obwód zastępczy (ang. <i>electrical equivalent circuit</i> )	
EELS	– spektroskopia strat energii elektronów (ang. <i>electron energy loss spectroscopy</i> )	
EGA	– ang. <i>Emirates Global Aluminium</i>	
EIS	– elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. <i>electrochemical impedance spectroscopy</i> )	
$E_k$	– potencjał katody (ang. <i>cathode potential</i> )	[V]
$E_{kor}$	– potencjał korozyjny (ang. <i>corrosion potential</i> )	[V]
$E_{kryt}$	– krytyczny potencjał aktywacji (ang. <i>critical activation potential</i> )	[V]
$E_{mix}$	– potencjał mieszany (ang. <i>mixed potential</i> )	[V]
$E_{ochr}$	– potencjał ochronny (ang. <i>protection potential</i> )	[V]
$E_{OCP}$	– potencjał obwodu otwartego (ang. <i>open-circuit potential</i> )	[V]
$E_{pa}$	– potencjał piku anodowego (ang. <i>potential of anode peak</i> )	[V]
$E_{pk}$	– potencjał piku katodowego (ang. <i>potential of cathode peak</i> )	[V]
$E_{przeb}$	– potencjał przebicia (ang. <i>breakdown potential</i> )	[V]
ER	– równoważnik masowy (ang. <i>equivalent weight</i> )	[g]
ESCA	– spektroskopia elektronowa do analizy chemicznej (ang. <i>electron spectroscopy for chemical analysis</i> )	
$E_{SEM}$	– siła elektromotoryczna ogniwa (ang. <i>electromotive force cell</i> )	[V]
$E_{trans}$	– potencjał transpasywacji (ang. <i>transpassive potential</i> )	[V]
EV	– pojazd elektryczny (ang. <i>electric vehicle</i> )	
eV	– elektronowolt (ang. <i>electronvolt</i> ) ( $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )	
$E_{w\ddot{z}er}$	– potencjał wżerowania (ang. <i>pitting potential</i> )	[V]
$f$	– częstotliwość (ang. <i>frequency</i> )	[Hz]



Fc	– ferrocen (ang. <i>ferrocene</i> )	
Fc <sup>+</sup>	– ferrocenium (ang. <i>ferrocenium</i> )	
fcc	– regularny ściennie centrowany (ang. <i>face-centered cubic</i> )	
FFI	– Norweskie Centrum Badań Obronnych (nor. <i>Forsvarets Forskningsinstitutt</i> )	
$f_{min}$	– częstotliwość minimalna (ang. <i>minimum frequency</i> )	[Hz]
FRA	– analiza odpowiedzi częstotliwościowej (ang. <i>frequency response analysis</i> )	
FT	– transformacja Fouriera (ang. <i>Fourier transformation</i> )	
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )	
$f_w$	– stopień wypełnienia przestrzeni (ang. <i>degree of filling space</i> )	[%]
G	– konduktywność (ang. <i>conductivity</i> )	[S/m]
GA	– guma arabska (ang. <i>gum arabic</i> )	
GBP	– funt szterling (ang. <i>pound sterling</i> )	
g-DEIS	– dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w trybie galwanostaticznym (ang. <i>dynamic electrochemical impedance spectroscopy in galvanostatic mode</i> )	
GOELRO	– Państwowa Komisja Elektryfikacji Rosji/Narodowy Plan Elektryfikacji Rosji (ros. <i>Государственный план Электрификации России</i> )	
gr.	– z greki	
$H_1, H_2$	– puste miejsca adsorpcji (ang. <i>hollow adsorption sites</i> )	
HAZ	– strefa wpływu ciepła (ang. <i>heat-affected zone</i> )	
HEV	– pojazd hybrydowo-elektryczny (ang. <i>hybrid-electric vehicle</i> )	
HG	– produkcja wodoru (ang. <i>hydrogen generation</i> )	
HKEx	– Giełda Papierów Wartościowych w Hongkongu (ang. <i>Hong Kong Stock Exchange</i> )	
HOBFI	– 3-N-tlenek-1-hydroksy-2-benzoilo-5-fenylimidazolu (ang. <i>1-hydroxy-2-benzoyl-5-phenylimidazole-3-N-oxide</i> )	
HOI	– 3-N-tlenek-1-hydroksyimidazolu (ang. <i>1-hydroxyimidazole-3-N-oxide</i> )	
HOMO	– najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. <i>highest occupied molecular orbital</i> )	
HOTMI	– 3-N-tlenek-1-hydroksy-2,4,5-trimetyloimidazolu (ang. <i>1-hydroxyimidazole-2,4,5-trimethyl-3-N-oxide</i> )	
HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. <i>high-performance liquid chromatography</i> )	
HT	– hydroksytryptamina (ang. <i>hydroxytryptamine</i> )	



## WYKAZ AKRONIMÓW I OZNACZEŃ

$i$	– prąd (ang. <i>current</i> )	[A]
IACS	– ang. <i>International Annealed Copper Standard</i>	
IADS	– Międzynarodowy System Oznaczania Stopów (ang. <i>International Alloy Designation System</i> )	
IAI	– Międzynarodowy Instytut Aluminium (ang. <i>International Aluminium Institute</i> )	
$i_D$	– prąd przewodzenia diody (ang. <i>diode conduction current</i> )	[A]
$IE$	– efektywność działania inhibicyjnego (ang. <i>inhibition efficiency</i> )	[%]
$IE^{CP}$	– efektywność działania inhibicyjnego wyznaczona na podstawie polaryzacji cyklicznej (ang. <i>inhibition efficiency determined based on cyclic polarization</i> )	[%]
$IE^{EIS}$	– efektywność działania inhibicyjnego wyznaczona na podstawie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ang. <i>inhibition efficiency determined based on electrochemical impedance spectroscopy</i> )	[%]
$IE^{g-DEIS}$	– efektywność działania inhibicyjnego wyznaczona na podstawie dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w trybie galwanostaticznym (ang. <i>inhibition efficiency determined based on dynamic electrochemical impedance spectroscopy in galvanostatic mode</i> )	[%]
$i_{kor}$	– prąd korozyjny (ang. <i>corrosion current</i> )	[A]
$I_{O_2}$	– zawartość tlenu (ang. <i>oxygen content</i> )	[mg/dm <sup>3</sup> ]
IP	– wilec (łac. <i>Ipomoea involucreta</i> )	
IPO	– pierwsza oferta publiczna (ang. <i>Initial Public Offering</i> )	
$I_q$	– indeks skośności rozkładu zmiennej (ang. <i>index of skewness of variable distribution</i> )	
ISS	– Międzynarodowa Stacja Kosmiczna (ang. <i>International Space Station</i> )	
$j$	– gęstość prądu (ang. <i>current density</i> )	[A/cm <sup>2</sup> ]
$jC''$	– część urojona pojemności (ang. <i>imaginary part of capacitance</i> )	[F/cm <sup>2</sup> ]
$j_{kor}$	– gęstość prądu korozyjnego (ang. <i>corrosion current density</i> )	[A/cm <sup>2</sup> ]
$j_p$	– gęstość prądu pasywacji (ang. <i>passive current density</i> )	[A/cm <sup>2</sup> ]
$jZ''$	– część urojona impedancji (ang. <i>imaginary part of impedance</i> )	[Ω·cm <sup>2</sup> ]
$j\varepsilon''$	– część urojona stałej dielektrycznej (ang. <i>imaginary part of dielectric constant</i> )	[F/cm]
$K_{ads}$	– stała równowagi adsorpcji (ang. <i>adsorption equilibrium constant</i> )	

KhAZ	– Huta Aluminium Kaukaz (ros. Хакасский алюминиевый завод)	
KrAZ	– Huta Aluminium Krasnojarsk (ros. Красноярский алюминиевый завод)	
kWh	– kilowatogodzina (ang. <i>kilowatt hour</i> ) (1 kWh = 3.6 MJ)	
<i>L</i>	– indukcja (ang. <i>inductance</i> )	[H·cm <sup>2</sup> ]
<i>L<sub>a</sub></i>	– długość odcinka analizowanego sygnału (ang. <i>length of section of analyzer signal</i> )	
łac.	– z łaciny	
LME	– Londyńska Giełda Metali (ang. <i>London Metal Exchange</i> )	
LOCA	– utrata płynu chłodzącego (ang. <i>loss of coolant accident</i> )	
LPR	– liniowa polaryzacja rezystancyjna (ang. <i>linear polarization resistance</i> )	
LSA	– amid kwasu <i>D</i> -lizergowego (ang. <i>D-lysergic acid amide</i> )	
LSV	– woltamperometria z liniowym wzrostem napięcia polaryzującego (ang. <i>linear sweep voltammetry</i> )	
LUMO	– najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )	
M	– metal/metaliczny pierwiastek stopowy (ang. <i>metal/metallic alloying element</i> )	
M(OH) <sub>x</sub> <sup>y-</sup>	– forma jonowa metalu w środowiskach zasadowych (ang. <i>ionic form of metal in alkaline environments</i> )	
MAE(20)	– kwas maleinowy (ang. <i>maleic acid</i> )	
MAL(21)	– kwas jabłkowy (ang. <i>malic acid</i> )	
MALDI-TOF-MS	– spektrometria masowa z desorpcją/ionizacją laserem wspomaganą matrycą i z pomiarem czasu przelotu jonów (ang. <i>matrix-assisted laser desorption/ionization – time of flight – mass spectrometry</i> )	
MAMT	– 3-metylo-4-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol (ang. <i>3-methyl-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole</i> )	
MAX	– wartość najwyższa (ang. <i>highest value</i> )	
MCRs	– reakcje wieloskładnikowe (ang. <i>multicomponent reactions</i> )	
MG	– zieleń malachitowa (ang. <i>malachite green dye</i> )	
Mg <sub>n</sub> .tlenki	– magnez w postaci niestechiometrycznych tlenków magnezu (ang. <i>magnesium in form of non-stoichiometric magnesium oxides</i> )	
Mg <sub>tlenki</sub>	– magnez w postaci tlenku i wodorotlenku magnezu (ang. <i>magnesium in form of oxide and hydroxide magnesium</i> )	

## WYKAZ AKRONIMÓW I OZNACZEŃ

---

MIG	– spawanie elektrodą topliwą w osłonie gazów obojętnych (ang. <i>metal inert gas</i> )	
MIN	– wartość najniższa (ang. <i>lowest value</i> )	
MKP	– cement na bazie fosforanu magnezu (ang. <i>magnesium phosphate cement</i> )	
MMH	– monometylohydrazyna (ang. <i>monomethylhydrazine</i> )	
$n$	– ilość moli substancji chemicznej biorących udział w reakcji (ang. <i>number of moles chemical substance participating in reaction</i> )	[mol]
NACE	– Krajowe Stowarzyszenie Inżynierów Korozyjnych (ang. <i>National Association of Corrosion Engineers</i> )	
NDE	– efekt ujemnej różnicy (ang. <i>negative difference effect</i> )	
NEK	– nasycona elektroda kalomelowa (ang. <i>saturated calomel electrode</i> ) ( $E_{NEK} = +0.244$ V dla $T = 25^{\circ}\text{C}$ )	
NEW	– normalna elektroda wodorowa (ang. <i>normal hydrogen electrode</i> ) ( $E_{NEW} = 0$ V dla $p = 1013.25$ hPa i $T = 25^{\circ}\text{C}$ )	
NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )	
nor.	– z języka norweskiego	
O	– miejsca adsorpcji na szczycie/górze (ang. <i>on-top adsorption sites</i> )	
ONZ	– Organizacja Narodów Zjednoczonych (ang. <i>Organization of United Nations</i> )	
OPC	– cement portlandzki (ang. <i>ordinary Portland cement</i> )	
OTEC	– konwersja oceanicznej energii termicznej (ang. <i>Ocean Thermal Energy Conversion</i> )	
$p$	– ciśnienie (ang. <i>pressure</i> )	[Pa]
PAA	– kwas poliakrylowy (ang. <i>polyacrylic acid</i> )	
$P_{AC}$	– multisinusoidalny napięciowy sygnał pobudzenia (ang. <i>multisinusoidal voltage excitation signal</i> )	[V]
PCB	– polichlorowane bifenyle (ang. <i>polychlorinated biphenyl</i> )	
PCM	– model spolaryzowanego kontinuum (ang. <i>polarized continuum model</i> )	
PDDA	– chlorek polidiallilodimetyloamonowy (ang. <i>polydiallyldimethyl ammonium chloride</i> )	
$pK_b$	– logarytm ze stałej dysocjacji zasady (ang. <i>logarithm of base dissociation constant</i> )	
ppm	– liczba części na milion (ang. <i>parts per milion</i> ) ( $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ )	
PS	– groch zwyczajny (łac. <i>Pisum sativum</i> )	



PTMA	– poli(2,2,6,6-tetrametylo-1-piperidynyloksy-4-ylu metakrylan) (ang. <i>poly(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy-4-yl methacrylate)</i> )	
PTU	– fenylotiomocznik (ang. <i>phenyl thiourea</i> )	
PVA	– alkohol poliwinylowy (ang. <i>polyvinyl alcohol</i> )	
PVBA	– chlorek poliwinylobenzylotrimetyloamonowy (ang. <i>polyvinylbenzyltrimethyl ammonium chloride</i> )	
PWR	– ciśnieniowy reaktor wodny (ang. <i>pressurized water reactor</i> )	
$q$	– ładunek elektryczny (ang. <i>electric charge</i> )	[C]
$Q_{CPE}$	– parametr elementu stałofazowego (ang. <i>parameter of phase constant element</i> )	$[(F \cdot s^{\alpha-1})/cm^2]$
$R$	– rezystancja (ang. <i>resistance</i> )	$[\Omega \cdot cm^2]$
$R^2$	– współczynnik determinacji (ang. <i>coefficient of determination</i> ) ( $R^2 \in <0, 1>$ )	
$R_{AC}$	– rezystancja prądu przemiennego (ang. <i>alternating current resistance</i> )	$[\Omega \cdot cm^2]$
$R_{ADS}$	– rezystancja warstwy adsorpcyjnej (ang. <i>resistance of adsorption layer</i> )	$[\Omega \cdot cm^2]$
$R_{CT}$	– rezystancja przeniesienia ładunku (ang. <i>charge transfer resistance</i> )	$[\Omega \cdot cm^2]$
$R_D$	– rezystancja dynamiczna (ang. <i>dynamic resistance</i> )	$[\Omega]$
RE	– elektroda odniesienia/referencyjna (ang. <i>reference electrode</i> )	
$R_E$	– rezystancja elektrolitu (ang. <i>electrolyte resistance</i> )	$[\Omega \cdot cm^2]$
RMI	– ang. <i>Reactive Metals Incorporated</i>	
ros.	– z języka rosyjskiego	
$R_p$	– rezystancja polaryzacyjna (ang. <i>polarization resistance</i> )	$[\Omega \cdot cm^2]$
$R_{PB}$	– współczynnik Pillinga-Bedwortha (ang. <i>Pilling-Bedworth ratio</i> )	
$R_R$	– rozstęp rozkładu zmiennej (ang. <i>range of variable distribution</i> )	
RTI	– ang. <i>RMI Titanium Company Incorporated</i>	
S	– powierzchnia próbki (ang. <i>surface of sample</i> )	$[cm^2]$
sansk.	– z sanskrytu	
sc-CO <sub>2</sub>	– dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym (ang. <i>supercritical carbon dioxide</i> )	
SDD	– krzemowy detektor dryfowy (ang. <i>silicon drift detector</i> )	
SE	– elektrony wtórne (ang. <i>secondary electrons</i> )	
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscopy</i> )	

## WYKAZ AKRONIMÓW I OZNACZEŃ

---

SER(11)	– seryna (ang. <i>serine</i> )	
SEW	– standardowa elektroda wodorowa (ang. <i>standard hydrogen electrode</i> ) ( $E_{SEW} = 0$ V dla $p = 1000.00$ hPa i $T = 0^{\circ}\text{C}$ )	
SFE	– ekstrakcja z użyciem cieczy w stanie nadkrytycznym (ang. <i>supercritical fluid extraction</i> )	
ss	– odsłonięte/puste miejsca na powierzchni aluminium (ang. <i>bare aluminium surface site</i> )	
ST	– ziemniak (łac. <i>Solanum tuberosum</i> )	
STDFT	– dyskretna krótkoczasowa transformata Fouriera (ang. <i>short-time discrete Fourier transform</i> )	
STFT	– krótkoczasowa transformata Fouriera (ang. <i>short-time Fourier transform</i> )	
SUAL	– Kompania Aluminium Syberia-Ural (ros. <i>Сибирско-Уральская Алюминиевая Компания</i> )	
SUC(20)	– kwas bursztynowy (ang. <i>succinic acid</i> )	
SUV	– sportowy pojazd użytkowy (ang. <i>sport utility vehicle</i> )	
$T$	– temperatura (ang. <i>temperature</i> )	[ $^{\circ}\text{C}$ , K]
$t$	– czas (ang. <i>time</i> )	[s]
TAR(22)	– kwas winowy (ang. <i>tartaric acid</i> )	
TEM	– transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>transmission electron microscopy</i> )	
TIG	– spawanie nietopliwą elektrodą wolframową w osłonie gazów obojętnych (ang. <i>tungsten inert gas</i> )	
Tr	– tor (ang. <i>torr</i> ) (1 Tr = 133.3 Pa)	
UAV	– bezzałogowy statek powietrzny (ang. <i>unmanned aerial vehicle</i> )	
UC	– Zjednoczona Kompania RUSAL (ang. <i>United Company RUSAL</i> )	
UHV	– ultrawysoka próżnia (ang. <i>ultra-high vacuum</i> )	
US DOE	– Departament Energii Stanów Zjednoczonych (ang. <i>US Department Energy</i> )	
US NRL	– Laboratorium Badań Morskich Stanów Zjednoczonych (ang. <i>US Naval Research Laboratory</i> )	
USD	– dolar amerykański (ang. <i>U.S. dollar</i> )	
UUV	– bezzałogowy pojazd podwodny (ang. <i>unmanned underwater vehicle</i> )	
$V$	– objętość roztworu (ang. <i>volume of solution</i> )	[ $\text{cm}^3$ ]
$V_{kor}$	– szybkość korozji (ang. <i>corrosion rate</i> )	[mm/rok]
$V_m$	– masowa szybkość korozji (ang. <i>mass corrosion rate</i> )	[g/( $\text{m}^2 \cdot \text{doba}$ )]

$V_{obr}$	–	prędkość obrotowa (ang. <i>rotation speed</i> )	[obr/min]
VU	–	wspięga węzowata (łac. <i>Vigna unguiculata</i> )	
$W$	–	praca (ang. <i>work</i> )	[J]
WD	–	odległość robocza (ang. <i>working distance</i> )	[mm]
WE	–	elektroda robocza/badana (ang. <i>working electrode</i> )	
$W_i$	–	impedancja Warburga (ang. <i>Warburg impedance</i> )	$[(S \cdot s^{0.5})/cm^2]$
XPS	–	spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )	
XRF	–	fluorescencja rentgenowska (ang. <i>X-ray fluorescence</i> )	
$z$	–	ilość elektronów wymienianych w reakcji elektrodowej (ang. <i>number of electrons exchanged in electrode reaction</i> )	
$Z$	–	impedancja (ang. <i>impedance</i> )	$[\Omega \cdot cm^2]$
$Z'$	–	część rzeczywista impedancji (ang. <i>real part of impedance</i> )	$[\Omega \cdot cm^2]$
$Z_{at}$	–	liczba atomowa (ang. <i>atomic number</i> )	
ZSRR	–	Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich (ros. <i>Союз Советских Социалистических Республик</i> )	
$\alpha$	–	współczynnik niedoskonałości elementu (ang. <i>factor of imperfection of element</i> ) ( $\alpha \in <-1, 1>$ )	
$\Delta$	–	kąt elipsometryczny (zmiana fazy) (ang. <i>ellipsometric angle (phase change)</i> )	[°]
$\Delta E$	–	amplituda sygnału napięciowego (ang. <i>amplitude of voltage signal</i> )	[V]
$\Delta G$	–	zmiana energii swobodnej Gibbsa (ang. <i>Gibbs free energy change</i> )	[J/mol]
$\Delta G^\circ$	–	standardowa zmiana energii swobodnej Gibbsa (ang. <i>standard Gibbs free energy change</i> )	[J/mol]
$\Delta i$	–	amplituda sygnału prądowego (ang. <i>amplitude of current signal</i> )	[A]
$\Delta P$	–	wypadkowa wartość napięciowego sygnału pobudzenia (ang. <i>resultant value of voltage excitation signal</i> )	[V]
$\varepsilon'$	–	część rzeczywista stałej dielektrycznej (ang. <i>real part of dielectric constant</i> )	[F/cm]
$\Theta$	–	stopień pokrycia powierzchni (ang. <i>surface coverage</i> ) ( $\Theta \in <0, 1>$ )	
$\xi$	–	współczynnik przeniesienia ładunku (ang. <i>charge transfer coefficient</i> ) ( $\xi \in <0, 1>$ )	
$\sigma$	–	odchylenie standardowe (ang. <i>standard deviation</i> )	
$\varphi$	–	przesunięcie fazowe (ang. <i>phase shift</i> )	[°]
$\Phi$	–	praca wyjścia (ang. <i>work function</i> )	[eV]

## WYKAZ AKRONIMÓW I OZNACZEŃ

---

- $\chi^2$  – chi kwadrat/chi<sup>2</sup> (ang. *chi squared*)
- $\psi$  – kąt elipsometryczny (arctg współczynnika zmiany amplitudy)  
(ang. *ellipsometric angle (arctg of amplitude change coefficient)*) [°]

## **I. CZĘŚĆ LITERATUROWA**

### **I.1. Charakterystyka aluminium**

Aluminium to stosowana powszechnie w technice i metalurgii nazwa pierwiastka chemicznego glinu. Jest to jeden z „najmłodszych” metali, który został odkryty na początku XIX wieku. W historii rozwoju aluminium można odnaleźć wiele kamieni milowych, które przyczyniły się do znacznego postępu technologicznego ludzkości. Początkowo był to rzadki i drogi metal, dziś jest to materiał stosowany praktycznie w każdej sferze życia ludzkiego.

Ze względu na dużą reaktywność chemiczną, aluminium nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym. Podstawowym surowcem do produkcji aluminium jest boksyt. Przemysłowa produkcja metalu obejmuje dwa odrębne etapy: proces Bayera i proces Halla-Hérouta. Rozwój nowych technologii oraz czynniki ekonomiczne i ekologiczne spowodowały, że obecnie poszukiwane są alternatywne, bardziej wydajne metody produkcji aluminium, takie jak elektroliza ze stopionych chlorków czy karbotermiczna redukcja tlenku glinu.

Aluminium to najbardziej rozpowszechniony pierwiastek metaliczny na Ziemi. Metal ten posiada unikalne właściwości fizyko-chemiczne, do których należą: niski ciężar, wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne, duży współczynnik rozszerzalności liniowej czy dobra odporność korozyjna. Dodatkowo, jest on niemagnetyczny, nietoksyczny i może być poddawany wielokrotnie recyklingowi.

Dzięki swoim korzystnym właściwościom, aluminium znalazło zastosowanie niemal we wszystkich gałęziach przemysłu. Jest ono wykorzystywane m.in.: w inżynierii mechanicznej, przemyśle obronnym, inżynierii lotniczej, przemyśle stoczniowym, budownictwie, przemyśle spożywczym i chemicznym. Aluminium to „strategiczny” metal, którego zużycie stanowi wyznacznik poziomu rozwoju i uprzemysłowienia danego kraju.

Na przestrzeni ostatnich 50 lat, światowa produkcja aluminium pierwotnego charakteryzowała się ciągłym trendem wzrostowym, a największy „bum” produkcyjny nastąpił po 2000 roku. Do światowych liderów w produkcji aluminium należą takie kraje jak: Chiny, Rosja, Kanada, USA, Zjednoczone Emiraty Arabskie i Norwegia. Ograniczony dostęp do rud boksytu oraz ich stopniowe wyczerpywanie się to główne przeszkody dla rozwoju przemysłu aluminiowego. Globalny rynek aluminium, podobnie jak inne rynki surowców, ma charakter cykliczny i w dużej mierze jest uzależniony od wahań globalnej sytuacji gospodarczej.

### I.1.1. Rys historyczny aluminium

Ludzkość żyje obecnie w epoce aluminium, a metal ten stanowi symbol współczesnej cywilizacji. Choć został on odkryty niecałe 200 lat temu, to jego początki sięgają czasów zamierzchłych.

Historia aluminium została ukształtowana przez ałun – związek chemiczny glinu w postaci dodekahydratu siarczanu glinowo-potasowego  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Pierwsze pisemne źródło o ałunie, autorstwa greckiego historyka Herodota, pochodzi z V wieku p.n.e. [1]. W starożytności ałun był stosowany jako barwnik i środek ściągający do opatrywania ran. Komandor Archelaus odkrył, że drewno poddane obróbce za pomocą roztworu ałunu jest odporne na płomień, co sprawiło, że zaczęto używać go do ochrony drewnianych fortyfikacji przed atakiem ogniowym.

Po wyprawach krzyżowych ałun stał się przedmiotem handlu międzynarodowego [1] i niezbędnym elementem w europejskim przemyśle odzieżowym [2]. Ałun importowano do Europy ze wschodniej części basenu Morza Śródziemnego aż do połowy XV wieku, kiedy to Turcy podnieśli podatki eksportowe. W katolickiej Europie były nieliczne kopalnie ałunu, a wydobywane z nich złoża były niewystarczające do zaspokojenia potrzeb rynku. Sytuacja ta zmieniła się w 1460 roku, kiedy Giovanni da Castro, chrześniak papieża Piusa II, odkrył bogate pokłady ałunu w Tolfa pod Rzymem. Podobno przekazując tę informację swojemu ojcu chrzestnemu powiedział: *Dziś przynoszę Wam zwycięstwo nad Turkami!* [3].

Aluminium było nieznaną w czasach starożytnych. W „Historii naturalnej” rzymskiego historyka Pliniusza Starszego zawarta jest opowieść o rzemieślniku z I wieku n.e., który zaprezentował cesarzowi Tyberiuszowi przedmiot wykonany z nieznanego metalu, wyglądającego jak srebro, ale znacznie lżejszego od niego: *Pewnego dnia złotnik w Rzymie pokazał cesarzowi Tyberiuszowi talerz wykonany z nowego metalu. Talerz ten był bardzo lekki i prawie tak jasny jak srebro. Złotnik powiedział cesarzowi, że zrobił ten metal z czystej gliny. Zapewnił także cesarza, że tylko on sam i Bogowie wiedzieli, jak wytwarzać ten metal z gliny. Cesarz bardzo się zainteresował, ale jako ekspert finansowy był również trochę zaniepokojony. Cesarz poczuł natychmiast niepokój, że wszystkie jego skarby ze złota i srebra stracą na wartości, jeśli ludzie zaczną produkować ten jasny metal z gliny. Dlatego zamiast dać złotnikowi oczekiwany szacunek, kazał go ściąć* [4]. Niektóre źródła sugerują, że ów nieznanym metalem mogło być aluminium. Istnieje także teoria, że Chińczycy w trakcie panowania pierwszej dynastii Jin (265-420) produkowali stopy na bazie aluminium [5].

Nazwa „aluminium” (łac. *alumen*) została zaczerpnięta od słowa „ałun” i zaproponowana po raz pierwszy przez angielskiego chemika Humphrya Davy’ego. W 1808 roku odkrył on, że aluminium może być wytwarzane przez redukcję elektrolityczną z tlenku glinu [6].

Tabela 1. Historia aluminium w latach 1808 – 2015. Opracowanie własne na podstawie [6,7].

Rok	Wydarzenie
1808	sir Humphry Davy, angielski chemik i fizyk, stwierdził, że elektroliza może posłużyć do ekstrakcji nowego metalu z tlenku glinu; metal ten nazwał „aluminium”
1821	geolog Pierre Berthier odkrył w południowej Francji złoża rudej skały, która później stała się podstawowym surowcem do produkcji aluminium; skała została nazwana po regionie, w którym ją znaleziono: Les Baux-de-Provence (boksyt)
1825	duński fizyk i chemik Hans Christian Ørsted ogłosił na posiedzeniu Duńskiej Królewskiej Akademii Nauk, że przy pomocy elektrolizy udało mu się wyekstrahować aluminium
1845	niemiecki chemik Friedrich Wöhler z sukcesem powtórzył eksperyment Ørsteda
1854	Henri Étienne Sainte-Claire Deville i niemiecki chemik, Robert Wilhelm Eberhard Bunsen, jednocześnie i niezależnie od siebie opracowali technikę ekstrakcji czystego aluminium metodą elektrolizy; we wcześniejszych eksperymentach nie otrzymano czystego aluminium, ale jego stop z rtęcią, potasem i platyną (substratami używanymi do procesu elektrolizy)
1856	powstają pierwsze znane przedmioty wykonane z aluminium – medal z płaskorzeźbą Napoleona III oraz grzechotka dla jego syna, księcia Ludwika Napoleona Sainte-Claire Deville wspólnie z M. Paulem Morinem i braćmi Rousseau w zakładzie Charlesa i Alexandra Tissier w Rouene we Francji, rozpoczynają pierwszą przemysłową produkcję aluminium metodą chemiczną
1858	opublikowanie przez braci Tissier pierwszej książki o aluminium; uprzedzili oni tym samym analogiczną pracę Sainte-Claire Deville’a
1865	francuski pisarz Juliusz Verne w swojej powieści <i>science fiction</i> opisuje pierwszą podróż człowieka na księżyc w kosmicznej kapsule wykonanej z aluminium
1867	na wystawie w Paryżu zaprezentowano drut i folię wykonane z aluminium, a także nowy stop – brąz aluminiowy
1885	Rosja, jako trzeci kraj na świecie po Francji i Anglii, rozpoczęła przemysłową produkcję aluminium metodą chemiczną opracowaną przez Sainte-Claire Deville’a
1886	dwóch naukowców z różnych krajów, francuski metalurg Paul Louis-Toussaint Héroult i amerykański wynalazca oraz chemik Charles Martin Hall, opatentowali w tym samym czasie metodę elektrolizy, która miała służyć do ekstrakcji aluminium na skalę przemysłową
1888	Charles Martin Hall wraz z parterami założyli w Kensington, niedaleko Pittsburga, w Pensylwanii (USA) hutę aluminium; początkowo produkowano w niej 22.5 kg metalu dziennie, zaś w 1890 r. ilość ta wynosiła już 240 kg aluminium/dzień; firma początkowo nazywała się Pittsburgh Reduction Company, później została przemianowana na Aluminium Company of America (Alcoa)
1889	Carl Josef Bayer, austriacki chemik, wynalazł metodę ekstrakcji aluminy (tlenku glinu $Al_2O_3$ ) z roztworu zasadowego założenie huty aluminium w dolinie rzeki l’Isère, niedaleko Grenoble we Francji; jej kierowaniem, na prośbę Francuskiego Stowarzyszenia Elektrometalurgii, miał zająć się Héroult rozpowszechnienie produkcji naczyń aluminiowych, które prawie całkowicie zastąpiły używane do tej pory naczynia z miedzi i żeliwa
1891	przeniesienie fabryki Halla do Nowego Kensington, w pobliżu Pittsburga i założenie nad rzeką Allegheny elektrowni wodnej wykonanie z aluminium, na zamówienie Alfreda Nobla, parowego statku pasażerskiego Le Migron
1893	pierwsza rzeźba z aluminium – statua, autorstwa Alfreda Gilberta, przedstawiająca antycznego greckiego bożka miłości odwzajemnionej lub miłości nieodwzajemnionej i zemsty za zdradzoną miłość Anterosa, która została wzniesiona na placu Piccadilly Circus w Londynie; rzeźba miała 2.4 m wysokości, 1.8 m rozpiętości skrzydeł i ważyła niecałe 190.5 kg
1894	firma kolejowa New York and Hartford Railroad, należąca do bankiera Johna Pierponta Morgana, rozpoczęła produkcję specjalnych, lekkich wagonów pasażerskich z aluminiowymi siedzeniami
1899	Karl Benz na wystawie w Berlinie zaprezentował pierwszy samochód sportowy z aluminiową ramą

## I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

Rok	Wydarzenie
1902	powstanie Northern Aluminium Company, kanadyjskiego oddziału Pittsburgh Reduction Company (Alcoa); w 1925 r. zmieniono nazwę firmy na Aluminium Company of Canada (Alcan), a w 1928 r. firma oddzieliła się od Alcoa
1903	po raz pierwszy w dziejach ludzkości wykonano lot na sterowalnej maszynie latającej Flyer I; aby podnieść ją w powietrze, opracowano nowy, lekki silnik 13-HP, którego elementy, w tym blok cylindrów, wykonano z aluminium
1907	Robert Victor Neher wynalazł metodę wytwarzania folii aluminiowej w procesie ciągłego walcowania; w 1910 r. wraz z synami i parterami założył pierwszą fabrykę folii aluminiowej w Szwajcarii; folia aluminiowa całkowicie zastąpiła stosowaną do tej pory folię cynową
1909	Alfred Wilm, niemiecki metalurg, po siedmiu latach eksperymentów stworzył stop aluminium o tej samej gęstości, co czysty metal; stop był równie lekki, ale znacznie twardszy, bardziej wytrzymały i elastyczny; nowy stop, na bazie aluminium, miedzi, manganu i magnezu, nazwano „duraluminium”
1910	użycie po raz pierwszy aluminium w miejskim transporcie publicznym do produkcji paryskich autobusów
1911	Tobler, szwajcarska firma produkująca czekoladę, jako pierwsza zastosowała folię aluminiową do pakowania swoich wyrobów
1917	Hugo Junkers, znany niemiecki konstruktor samolotów, stworzył pierwszy, w całości wykonany z metalu, latający samolot z aluminiowym kadłubem
1920	w ZSRR powołano Państwową Komisję Elektryfikacji Rosji (GOELRO) w celu nadzorowania realizacji ogólnopaństwowego planu elektryfikacji; plan przewidywał budowę sieci hydroelektrowni z udziałem hut aluminium; GOELRO umożliwiło ZSRR stanie się liderem w światowej produkcji aluminium
	kierowana przez norweskiego inżyniera, Carla Wilhelma Söderberga, grupa naukowców wynalazła nową technikę produkcji aluminium z wykorzystaniem odnawialnych anod; odkrycie to przyczyniło się do znacznego obniżenia kosztów procesu Halla-Héroulta i spowodowało światowy wzrost produkcji aluminium
1931	powstanie w Nowym Yorku wieżowca Empire State Building; cechą architektoniczną budynku jest fresk na suficie i ścianach holu wykonany z aluminium i 23-karatowego złota
	w USA wyprodukowano pierwsze aluminiowe wagony towarowe, przeznaczone do transportu luźnego i ziarnistego ładunku, z korpusem w kształcie stożka i lukiem do rozładunku na dole
1932	w ZSRR, w Hucie Aluminium Volkhov, uruchomiono pierwszą przemysłową produkcję aluminium na drodze elektrolizy
1934	firma kolejowa Union Pacific Railroad, jako pierwsza na świecie, stworzyła wykonany w całości z aluminium pociąg M-10000
1948	rozpoczęto produkcję samochodów marki Land Rover; pierwszy model, zwany Serią I, posiadał aluminiowe nadwozie, które zmniejszało masę pojazdu i zapewniało odporność na korozję
1950	początek masowej produkcji cystern samochodowych na bazie stopów aluminium; cysterny były przeznaczone do transportowania produktów naftowych, luźnego ładunku i płynnego gazu
1952	podarowanie Królewskiemu Ogrodowi Botanicznemu w Kew w Londynie przez rząd australijski, szklarni wykonanej w całości z aluminium i szkła
	ukończenie budowy 39-piętrowego budynku, który służył jako główna siedziba Organizacji Narodów Zjednoczonych (ONZ) w Nowym Yorku; był to pierwszy budynek na świecie, w którym zaprojektowano przezroczystą elewację ze szkła i aluminium
1957	uruchomienie w ZSRR pierwszego sztucznego satelity Ziemi – Sputnika, którego konstrukcja została wykonana w całości ze stopu aluminium, a całkowita masa wynosiła 83.6 kg
1958	powstanie pierwszego klimatronu (obiektu zdolnego do odtworzenia warunków klimatycznych właściwych dla określonej strefy geograficznej) w Ogrodzie Botanicznym Missouri w St. Louis, USA; klimatron miał postać kopuły geodezyjnej o średnicy 53 m i posiadał kadłub wykonany z aluminium, który wyróżniał się brakiem wewnętrznej podpory



Rok	Wydarzenie
	w USA narodził się pomysł wykorzystania aluminiowych puszek do przechowywania napojów; jedna z wersji mówi, że wynalazek ten należy do firmy Kaiser Aluminium, która przeorganizowała produkcję puszek cynowych na aluminiowe; inna wersja zakłada, że wynalazek ten stanowi własność firmy piwowarskiej Coors Brewing Company, która zaczęła produkować piwo w puszkach aluminiowych oraz zorganizowała zbiórkę używanych puszek do recyklingu
1962	Mickey Thompson, legenda wyścigów samochodowych, wziął udział w wyścigu Indianapolis 500, prowadząc pojazd z aluminiowym silnikiem
	w ZSRR uruchomiono Hutę Aluminium Krasnojarsk (KrAZ), jedną z największych na świecie fabryk aluminium
1964	budowa kompleksu sportowego Yoyogi National Gymnasium na Letnie Igrzyska Olimpijskie w Tokio; kompleks posiadał największy na świecie dach podwieszany wykonany z blachy aluminiowej; w 2020 r. w kompleksie, w trakcie Letnich Igrzysk Olimpijskich, odbędzie się finał piłki ręcznej
	uruchomienie w Japonii pierwszej na świecie kolei dużych prędkości Shinkansen; do produkcji szybkich pociągów wykorzystano aluminium
1966	powstanie w ZSRR Huty Aluminium Bratsk (BrAZ)
1967	firmy Coca-Cola i Pepsi zaczęły produkować swoje napoje w aluminiowych puszkach
1970	pierwszy komercyjny lot samolotu pasażerskiego Boeing 747; do jego produkcji zużyto 66 ton aluminium
1972	utworzenie Międzynarodowego Instytutu Aluminium (IAI); stowarzyszenie zrzesza producentów boksytu, tlenku glinu i aluminium, a także firmy zajmujące się przetwórstwem aluminium i produkcją wyrobów z tego metalu; IAI zajmuje się badaniami i rozwojem globalnego przemysłu aluminium oraz tematami pobocznymi
1976	Aluisse, szwajcarska grupa przemysłowa, zaprezentowała prototyp ciężarówki wykonanej prawie w całości, łącznie z podwoziem, z aluminium; obecnie wszystkie przyczepy i naczepy do samochodów ciężarowych oraz wagonów towarowych są wytwarzane z tego metalu
1978	początki handlu aluminium na Londyńskiej Giełdzie Metali (LME), największej na świecie giełdzie metali nieszlachetnych
1979	firma Dubai Aluminium (DUBAL) rozpoczęła produkcję w Hucie Aluminium Dubal, która stała się jedną z największych na świecie, produkując milion ton aluminium rocznie
1994	Audi wprowadziło na rynek swój pierwszy model A8, który stał się flagowym produktem linii niemieckiego producenta; był to pierwszy samochód na świecie, produkowany na masową skalę, z podwoziem wykonanym w całości z aluminium
1996	po raz pierwszy w historii aluminium, jego światowa produkcja przekroczyła 20 mln ton/rok; 14% całego rynku stanowili dostawcy z Ameryki Północnej, Europy i Rosji
1998	wprowadzenie na orbitę pierwszego komponentu Międzynarodowej Stacji Kosmicznej (ISS) – największego sztucznego satelity Ziemi; duża część elementów ISS została wykonana ze stopów aluminium
2000	w wyniku fuzji Millhouse Capital i Siberian Aluminium w Rosji powstała firma RUSAL; w przyszłości firma ta stanie się największym na świecie producentem aluminium
2005	norweski konglomerat Orkla Group przejmuje SAPA, jednego z największych na świecie producenta profili aluminiowych
	RUSAL uruchamia Hutę Aluminium Kaukaz (KhAZ); była to pierwsza huta aluminium wybudowana w Rosji po upadku ZSRR
2006	w Rosji rozpoczęto prace nad projektem BEMO, mającym na celu stworzenie największego na świecie aglomeratu zrzeszającego producentów energii i metali; projekt zakładał m.in. budowę nowej huty aluminium w Boguchansku, produkującej prawie 600 tys. ton aluminium rocznie
	produkcja aluminium w Chinach osiągnęła wartość 12.5 mln ton/rok, co stanowiło jedną trzecią światowej produkcji (38 mln ton/rok)
2007	angielsko-australijska firma wydobywcza i zajmująca się produkcją metali Rio Tinto wygrała przetarg na Alcan; Rio Tinto wydała na tę transakcję rekordową kwotę 38.1 mld USD; w tym samym czasie cena aluminium na światowych rynkach była najwyższa w historii

## I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

Rok	Wydarzenie
	firma Apple wprowadziła na rynek swój pierwszy model iPhone'a z obudową wykonaną z aluminium, stali, szkła i tworzywa sztucznego
	Alcoa i norweski konglomerat Orkla, spółka-matka firmy SAPA, dokonały fuzji swoich przedsiębiorstw; w wyniku tego zdarzenia SAPA stała się największym na świecie producentem profili aluminiowych
	zakończenie połączenia aktywów boksytu, tlenku aluminium i aluminium przedsiębiorstw RUSAL, SUAL i szwajcarskiej firmy Glencore; w wyniku fuzji powstała firma United Company RUSAL (UC RUSAL), która posiada obecnie 4 kopalnie boksytu, 10 rafinerii tlenku glinu, 14 hut aluminium i 3 walcownie folii oraz ma aktywa na 5 kontynentach w 17 krajach na całym świecie; UC RUSAL jest największym producentem aluminium na świecie
2008	aluminium osiągnęło na Londyńskiej Giełdzie Metali rekordową cenę 3 291.5 USD za tonę; w lutym 2009 r. cena ta spadła do 1 253 USD za tonę
	w wyniku wymiany aktywów pomiędzy norweską firmą Orkla i amerykańską Alcoa, SAPA stało się w 100% własnością Orkla, zaś Alcoa przejęło drugą co do wielkości w Norwegii hutę aluminium Elkem
	Apple wypuściło na rynek nową generację laptopów MacBook z aluminiową obudową
	w wyniku światowego kryzysu finansowego spadł popyt na wszystkie towary, w tym aluminium; jego cena obniżyła się z 3 200 USD do 1 250 USD za tonę
2009	Alcoa i firma wydobywcza z Arabii Saudyjskiej Ma'aden ogłosiły utworzenie wspólnego przedsiębiorstwa w postaci w pełni zintegrowanego kompleksu produkcyjnego, obejmującego kopalnię boksytu, rafinerię tlenku glinu, hutę aluminium i walcownię aluminium; według szacunków nakłady inwestycyjne tego przedsięwzięcia wynosiły 10.8 mld USD
2010	UC RUSAL wystąpiło z pierwszą ofertą publiczną (IPO) na giełdzie w Hongkongu; w wyniku IPO firma uzyskała na nowe inwestycje ponad 2.2 mld USD
	Giełda Papierów Wartościowych w Hongkongu (HKEx) kupiła Londyńską Giełdę Metali, najstarszą na świecie giełdę handlową metali nieszlachetnych; cena wynosiła 1.4 mld GBP (2.2 mld USD)
2012	firma Tesla, z siedzibą w USA, rozpoczęła sprzedaż samochodu elektrycznego Model S, zaprojektowanego w 2003 r.; nadwozie, osłony akumulatora i wiele innych elementów wykonano z aluminium
	Land Rover przedstawił nową generację luksusowych samochodów typu SUV z aluminiowym nadwoziem
	połączenie norweskiego producenta aluminium Norsk Hydro oraz konglomeratu Orkla i powstanie firmy SAPA
2013	rzędy Dubaju i Abu-Dhabi ogłaszają połączenie Dubai Aluminium i Emirates Aluminium oraz utworzenie firmy Emirates Global Aluminium (EGA); w wyniku fuzji EGA staje się 5. co do wielkości światowym producentem aluminium (2.3 mln ton aluminium rocznie)
	w następstwie globalnego kryzysu i spadku cen aluminium o 50%, firma Rio Tinto straciła swoje aktywa w Alcan na łączną kwotę ok. 25 mld USD
	do końca roku światowa produkcja aluminium przekroczyła wartość 50 mln ton; produkcja Chin stanowiła ok. 50% tej wartości
2014	Alcoa przejęła firmę Firth Rixson (Wielka Brytania), producenta podzespołów do silników lotniczych, za kwotę 2.85 mld USD
	Chicagowska Giełda Handlowa (CME) rozpoczęła handel aluminium; większość kontraktów zawieranych na CME dotyczy rynków północnoamerykańskich
	wprowadzenie modelu <i>pick-up</i> 'a Ford F-150 z aluminiowym nadwoziem; samochód był lżejszy od poprzedniego modelu o 315 kg
2015	Alcoa ogłasza nabycie RTI International Metals, jednego z największych na świecie producentów tytanu dla przemysłu kosmicznego i motoryzacyjnego; transakcja kosztowała 1.26 mld USD
	firma Apple wypuściła na rynek swój nowy produkt Apple Watch; zegarki produkowano w trzech wersjach, z obudową wykonaną ze stali, złota lub stopu aluminium serii 7000

Kamienie milowe w historii aluminium, które przyczyniły się do dużej popularności tego metalu we współczesnych czasach, przedstawiono w Tabeli 1. Aluminium stanowi stosunkowo nowy element w aplikacjach dla ludzi. Po jego odkryciu w XIX wieku, otrzymanie czystego aluminium było stosunkowo trudne, co przekładało się na jego rzadkość oraz cenę, która niejednokrotnie przewyższała cenę złota. Zainicjowanie pierwszej produkcji przemysłowej aluminium nastąpiło dopiero w 1856 roku dzięki francuskiemu chemikowi Henri Étienne Sainte-Claire Deville. Aluminium stało się o wiele bardziej dostępne dla ogółu społeczeństwa przez proces Halla-Héroutla, opracowany przez francuskiego inżyniera Paula Louisa-Toussainta Héroutla i amerykańskiego inżyniera Charlesa Martina Halla w 1886 roku, a także proces Bayera, stworzony przez austriackiego chemika Carla Josepha Bayera w 1889 roku. Metody te są powszechnie wykorzystywane do produkcji aluminium na skalę przemysłową do dnia dzisiejszego.

### I.1.2. Wytwarzanie aluminium









Szacuje się, że glin to 14. najbardziej rozpowszechniony pierwiastek we Wszechświecie. Jednak wśród pierwiastków, które posiadają nieparzystą liczbę atomową, glin stanowi 3. najbardziej liczną frakcję masową, po wodorze i azocie [8]. W skorupie ziemskiej pod względem ilości glin (8.3% wag.) klasyfikuje się jako 1. z pierwiastków metalicznych i 3. ze wszystkich pierwiastków po tlenie (45.2% wag.) i krzemie (27.2% wag.) [9].

W warunkach naturalnych, ze względu na silne powinowactwo do tlenu, glin nie występuje w stanie elementarnym, a tworzy liczne związki chemiczne w postaci tlenków i krzemianów. Śladowe ilości glinu w stanie wolnym występują jedynie w środowiskach o niskiej przenikalności tlenu, takich jak wnętrza wulkanów. Glin w stanie elementarnym odkryto w zimnych odciekach na północno-wschodnim zboczu kontynentalnym Morza Południowochińskiego. Chen i wsp. [10] zaproponowali teorię, że osady te powstały w wyniku redukcji bakteryjnej tetrahydroksyglinianów  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

Glin w połączeniu z innymi pierwiastkami występuje w ponad 270 minerałach, takich jak np.: bemit, kriolit, granat, spinel i turkus [11]. W wyniku obecności zanieczyszczeń w tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , w postaci chromu i żelaza, powstają kamienie szlachetne – rubin i szafir. Najważniejsze minerały zawierające glin przedstawiono w Tabeli 2.

## I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

**Tabela 2.** Powszechnie występujące minerały zawierające glin. Opracowanie własne na podstawie [12].

Minerał	Wygląd	Wzór chemiczny	Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / % wag.
Korund (szmergiel) (sansk. <i>kurivinda</i> – rubin)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100.0
Diaspor (gr. <i>diaspora</i> – rozproszyć, rozsypywać się)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	85.0
Bemit (boehmit) (nazwa pochodzi od nazwiska niemiecko-czeskiego chemika Johanna Böhma)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	85.0
Spinel (łac. <i>spina</i> – strzała)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MgO	71.0
Gibbsyt (hydrargilit) (nazwa pochodzi od nazwiska amerykańskiego mineraloga George'a Gibbsa)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	65.4
Andaluzyt (nazwa pochodzi od Andaluzji, miasta w Hiszpanii, gdzie odkryto ten minerał)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	63.0
Silimanit (sillimanit, sylimanit) (nazwa pochodzi od nazwiska amerykańskiego geologa i chemika Benjamina Sillimana)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	63.0
Boksyt (nazwa pochodzi od francuskiego miasteczka Les Baux-de-Provence w południowej Francji)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O (mieszanina diasporu, bemitu i gibbsytu)	60.0

Minerał	Wygląd	Wzór chemiczny	Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / % wag.
Kaoilinit (kaolin, glina) (nazwa pochodzi od chińskiej miejscowości Gaoling, w której znajdują się duże złoża tego minerału)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	39.5
Muskowit (łac. <i>vitrum muscoviticum</i> – szkło moskiewskie)		2KF·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	38.3
Ałunit (łac. <i>alunit, alumen</i> )		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·4Al(OH) <sub>3</sub>	37.0
Anortyt (gr. <i>an</i> – nie oraz <i>orthos</i> – prosty, prawidłowy)		CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	36.7
Nefelin (gr. <i>nephele</i> – chmura, mgła)		(Na,K) <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	32.3 – 35.9
Leucyt (gr. <i>leukos</i> – biały)		K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub>	23.5
Albit (łac. <i>albus</i> – biały)		Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>	19.5
Ortoklaz (gr. <i>orthos</i> – prosty oraz <i>klao</i> – łamię)		K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>	18.3

Choć glin wchodzi w skład wielu minerałów (Tabela 2), nie wszystkie z nich stanowią ekonomicznie opłacalne źródło tego pierwiastka. Aluminium-metal niemal w całości wytwarzany jest z rud boksytu. Boksyt to ilasta skała osadowa, składająca się głównie z wodorotlenków glinu

(gibbsytu, bemitu i/lub diasporu), zawierająca także inne minerały ilaste, w postaci krzemionek, tlenków i wodorotlenków żelaza. Czynnikiem twórczym rud boksytu jest proces wietrzenia i erozji podłoża skalnych o niskiej zawartości żelaza i krzemionki w tropikalnych warunkach klimatycznych [13]. Największe na świecie złoża boksytu znajdują się w Australii, Brazylii, Gwinei i Jamajce, a także w Chinach, Indiach, Indonezji, Rosji i Surinamie.

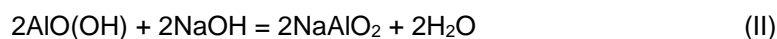
Przemysłowa produkcja aluminium różni się znacznie od „tradycyjnych” metod. Nie jest możliwe wyizolowanie aluminium metalicznego poprzez zwykły przetop związków w piecu hutniczym, jak to ma miejsce na przykład w przypadku żelaza i jego stopów. Proces produkcji aluminium jest znacznie bardziej złożony i wymaga dużych nakładów energii elektrycznej. Z tego względu, huty aluminium zazwyczaj są budowane w pobliżu źródeł energii, zwykle hydroelektrowni, w celu zminimalizowania zanieczyszczenia środowiska. Proces technologiczny produkcji aluminium obejmuje dwa podstawowe etapy. Pierwszy z nich polega na otrzymaniu tlenku glinu z rud boksytu metodą Bayera. Drugi etap, proces Halla-Héroutla, to elektrolityczny przetop tlenku glinu do aluminium metalicznego.

Proces Bayera to proces rafinacji tlenku glinu (prekursora aluminium metalicznego) z boksytu poprzez selektywną ekstrakcję czystego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rozpuszczonego w wodorotlenku sodu. Przed procesem Bayera boksyt jest kruszony i mielony w młynach na drobne cząstki o maksymalnym rozmiarze do 1.5 mm. Następnie do rudy dodawany jest gorący roztwór wodorotlenku sodu (sody kaustycznej), w wyniku czego powstaje zawiesina boksytu, która jest przechowywana w zbiornikach, a następnie pompowana do dalszego etapu przetwarzania. Rafinowany tlenek glinu jest otrzymywany z zawiesiny boksytu za pomocą procesu Bayera, składającego się z czterech etapów: trawienia, klarowania, strącania i kalcynacji. Schemat blokowy procesu Bayera przedstawiono na Rys. 1.

W pierwszym etapie procesu Bayera (trawienie) zawiesina boksytu jest przepompowywana ze zbiorników do autoklawów (zbiorników fermentacyjnych), gdzie miesza się z gorącą stężoną sodą kaustyczną. Temperatura i ciśnienie trawienia zależą od składu mineralogicznego boksytu. Jak już wspomniano, większość rud boksytu składa się z gibbsytu ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  lub  $\text{AlO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), bemitu ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) i diasporu ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ). Gibbsyt może być trawiony w zakresie temperatur 135 – 150°C pod ciśnieniem atmosferycznym:

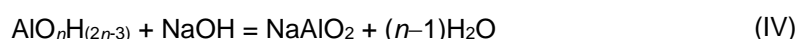
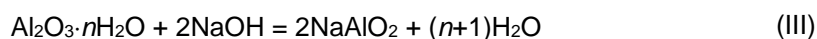


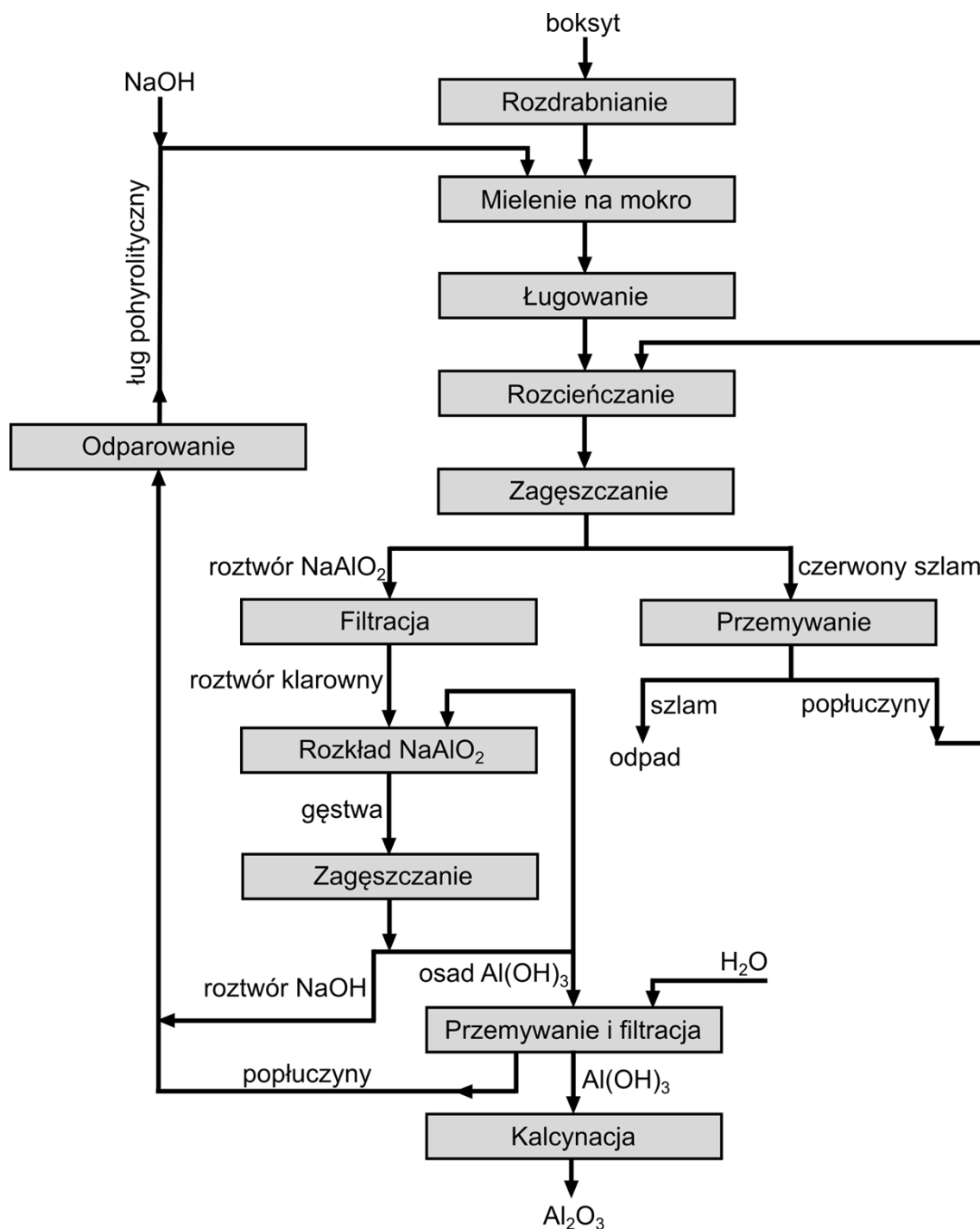
Bemit poddaje się trawieniu w temperaturze 205 – 245°C pod ciśnieniem atmosferycznym:



Diaspor jest trawiony w temperaturze powyżej 250°C pod ciśnieniem ok. 35 at. Proces ten zachodzi zgodnie z zapisem reakcji (II).

Ogólne reakcje trawienia boksytu można zapisać w postaci:

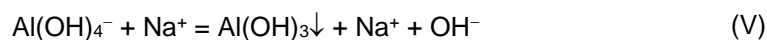




Rys. 1. Schemat blokowy procesu Bayera produkcji tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z boksytu. Opracowanie własne na podstawie [14].

Drugi etap procesu Bayera to klarowanie. Poza tlenkiem glinu i krzemionką, pozostałe składniki boksytu, w postaci tlenków wapnia, żelaza i tytanu, nie ulegają rozpuszczaniu w ługu sodowym. W wyniku powolnego ogrzewania roztworu NaOH następuje wytrącanie się krzemionki. nierozpuszczalne stałe zanieczyszczenia tworzą czerwony szlam (ang. *red mud*), który osiada na dnie zagęszczaczy/zbiorników klarujących. Po zakończeniu operacji klarowania, czerwony szlam jest oddzielany od roztworu klarowanego tetrahydratu glinianu sodu  $\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NaAl(OH)}_4$ ).

W wyniku hydrolizy tetrahydratu glinianu sodu i reakcji wytrącania powstaje krystaliczny wodorotlenek glinu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



Roztwór po klarowaniu jest przepompowywany do zbiorników zagęszczających przez wymienniki ciepła, które przenoszą ciepło z gorącego roztworu do zimnej, przetworzonej cieczy poprocesowej. W celu zwiększenia wydajności procesu wytrącania wodorotlenku glinu, ciecz jest zaszczipiana przez czyste kryształki tlenku glinu, które działają jako zarodki krystalizacyjne. Kryształy wodorotlenku glinu rosną i agregują. Grubsze cząstki są oddzielane od drobniejszych i poddawane kalcynacji. Mniejsze cząstki odfiltruje się z zawiesiny, a następnie wykorzystuje jako ośrodki nukleacji (jądra). Wydajność procesu odzyskiwania wodorotlenku glinu z ługu sodowego wynosi ok. 90%.

Kryształy wodorotlenku glinu są przemywane, suszone, a następnie ogrzewane do temperatury 1010 – 1260°C w piecach obrotowych lub piecach ze złożem fluidalnym w celu odpędzenia cząsteczek wody:



W temperaturze 400 – 600°C tworzy się chemicznie aktywna w niskich temperaturach forma  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . W temperaturach powyżej 1150°C  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  przekształca się w  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (korund), który jest chemicznie obojętny. Produkt końcowy powstały w wyniku procesu Bayera ma postać suchego, białego, bezwodnego  $\alpha$ -tlenku glinu w formie proszku o wielkości cząstek 0.5 – 10.0  $\mu\text{m}$ . Główną domieszką, która może występować w kalcynowanym tlenku glinu, jest tlenek sodu  $\text{Na}_2\text{O}$  (w ilości 300 – 7000 ppm). Zazwyczaj, w zależności od jakości użytej rudy, na wyprodukowanie 1.0 tony tlenku glinu potrzeba od 1.9 do 3.6 tony boksytu [14–16].

Konwersja tlenku glinu do aluminium metalicznego zachodzi w wyniku procesu Halla-Héroulta. Proces ten składa się z dwóch etapów i obejmuje rozpuszczanie tlenku glinu w stopionym kriolicie (fluoroglinianie sodu,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) oraz elektrolizę kąpeli zawierającej stopioną sól w specjalnie przystosowanym do tego celu elektrolizerze. Proces Halla-Héroulta stosowany w skali przemysłowej odbywa się w temperaturze 940 – 980°C i prowadzi do wytworzenia aluminium o czystości 99.5 – 99.8%.

Aluminium metaliczne nie może być wytwarzane na drodze elektrolizy wodnych soli glinu, ponieważ jony hydroniowe łatwo utleniają pierwiastkowy glin. Zamiast tego można by zastosować stopioną sól glinu, ale tlenek glinu ma temperaturę topnienia 2072°C i w tym przypadku elektroliza byłaby niepraktyczna i bardzo kosztowna w realizacji. W procesie Halla-Héroulta tlenek glinu jest rozpuszczany w stopionym, otrzymany syntetycznie kriolicie wraz z dodatkiem topników (fluorku wapnia lub glinu), co prowadzi do obniżenia temperatury topnienia i ułatwia proces elektrolizy. Szczegółowe informacje o składzie elektrolitu stosowanego w procesie Halla-Héroulta zaprezentowano w Tabeli 3.



**Tabela 3.** Skład elektrolitu stosowanego w procesie Halla-Héroutla. Opracowanie własne na podstawie [17,18].

Związek chemiczny	Zawartość w elektrolicie / % wag.	Działanie / rola
Kriolit / fluoroglinian sodu $\text{Na}_3\text{AlF}_6$	75.0	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ dobrze rozpuszcza <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> <li>▪ zwiększa przewodność elektryczną elektrolitu</li> <li>▪ dysocjuje elektrolitycznie przy wyższym napięciu niż <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> </ul>
Tlenek glinu $\text{Al}_2\text{O}_3$	2.0 – 6.0	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ główny substrat do produkcji aluminium</li> </ul>
Fluorek glinu $\text{AlF}_3$	2.0 – 12.0	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ obniża rozpuszczalność <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> <li>▪ obniża temperaturę topnienia elektrolitu</li> <li>▪ zwiększa wydajność prądową procesu elektrolizy</li> </ul>
Fluorek wapnia $\text{CaF}_2$	2.0 – 5.0	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ zanieczyszczenie w <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> <li>▪ ogranicza parowanie elektrolitu</li> <li>▪ obniża rozpuszczalność <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> <li>▪ obniża przewodność elektryczną elektrolitu</li> <li>▪ zwiększa gęstość elektrolitu</li> <li>▪ zwiększa lepkość elektrolitu</li> <li>▪ zwiększa napięcie powierzchniowe</li> </ul>
Fluorek litu $\text{LiF}$	2.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ ogranicza parowanie elektrolitu</li> <li>▪ obniża rozpuszczalność <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> <li>▪ obniża gęstość elektrolitu</li> <li>▪ obniża lepkość elektrolitu</li> <li>▪ zwiększa przewodność elektryczną elektrolitu</li> </ul>
Fluorek magnezu $\text{MgF}_2$	2.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ zanieczyszczenie w <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></li> <li>▪ obniża zwilżalność węgla przez roztwór elektrolitu</li> </ul>

Istotny wpływ na wydajność procesu elektrolizy pełni kontrola składu elektrolitu (Tabela 3). Powinien on spełniać dwa podstawowe warunki: rozpuszczać w sobie tlenek glinu i nie zawierać składników, które wydzielaliby się wraz z aluminium w postaci zanieczyszczeń metalu. Dodatkowo, elektrolit powinien posiadać wysokie przewodnictwo elektryczne, mieć niższą gęstość niż ciekłe aluminium w temperaturze prowadzenia procesu ( $2.3 \text{ Mg/m}^3$ ), charakteryzować się niską lotnością par składników, niską rozpuszczalnością aluminium oraz słabą zwilżalnością dla cząstek węgla [17].

Mieszaninę stopionych soli i tlenku glinu poddaje się elektrolizie przepuszczając przez nią prąd stały o niskim napięciu (poniżej 5 V) przy 100 – 300 kA. Prowadzi to do odkładania ciekłego metalu aluminium na katodzie, podczas gdy tlen z tlenku glinu łączy się z węglem z anody i tworzy tlenek węgla (II) CO. Reakcja zachodząca na katodzie ma postać:



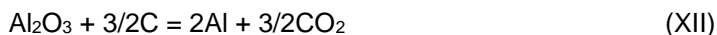
zaś na anodzie:



Reakcja sumaryczna zachodzi zgodnie z równaniem (XI):



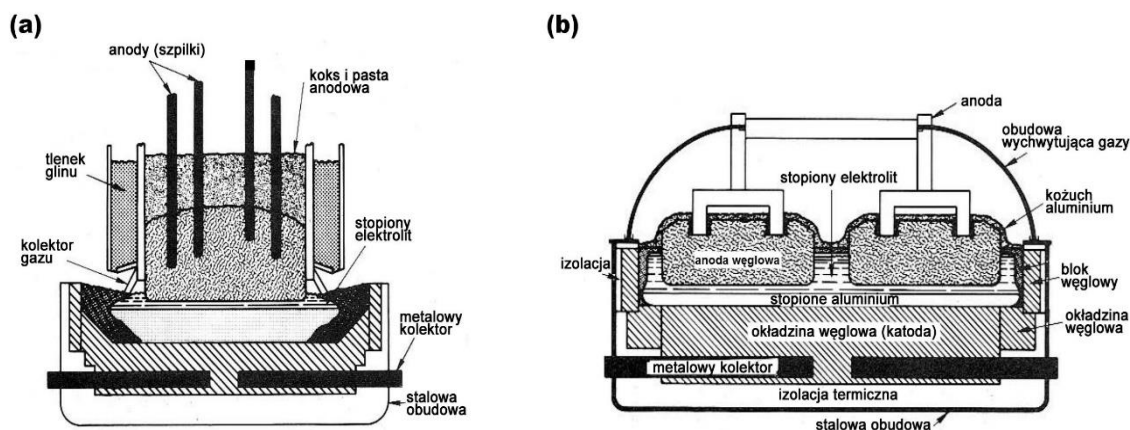
W rzeczywistości na anodzie, poza tlenkiem węgla (II) CO, wydzielą się również tlenek węgla (IV) CO<sub>2</sub>:



O tym, który z gazów CO czy CO<sub>2</sub>, będzie wydzielany się na anodzie w trakcie elektrolizy, decyduje gęstość prądu. Przy niskich gęstościach prądu do 200 A/m<sup>2</sup>, wydzielą się CO, przy wyższych wartościach natężenia głównym produktem jest CO<sub>2</sub>. Przy gęstościach prądu na poziomie 8 – 10 kA/m<sup>2</sup> 98% wydzielającego się gazu w trakcie procesu Halla-Héroulta stanowi dwutlenek węgla. W przemysłowych gazach anodowych może występować do 50% tlenku węgla (II), ale jest on pochodzenia wtórnego.

Proces elektrolizy prowadzony jest w specjalnie do tego celu przystosowanych elektrolizerach, składających się z części katodowej i anodowej. Konstrukcja elektrolizera ma postać wanny w kształcie prostopadłościanu, zbudowanej z blach stalowych i wyłożonych wewnątrz materiałem izolacyjnym oraz ogniotrwałym. Średniej wielkości elektrolizery mają wymiary: długość 9.0 – 12.0 m, szerokość 3.0 – 4.0 m i głębokość 1.0 – 1.2 m [19]. Wewnętrzna warstwa wyłożenia stanowi katodę i zbudowana jest z bloków węglowych oraz dodatkowego uszczelnienia materiałem węglowym. W przemyśle stosowane są również tzw. katody monolityczne, które w całości wykonane są z masy węglowej. Na katodzie osadza się 200 – 280 mm warstwa ciekłego aluminium, która stanowi właściwą katodę. Średnia żywotność elektrolizera to ok. 5 lat pracy. W tym czasie fluorek sodu NaF penetruje bloki katodowe, tworzy się w nich także węgiel glinu Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, co prowadzi do wzrostu objętości bloków i deformacji wanny.

Główną rolę w procesie Halla-Héroulta odgrywają anody węglowe. Stosowane są dwa typy anod: samospiekające (Söderberga) i wstępnie spieczone (Rys. 2). Oba rodzaje anod wytwarza się z tych samych materiałów, stanowiących produkty suchej destylacji węgla i ropy naftowej (koks naftowy, koks pakowy, smoła). W anodach Söderberga (Rys. 2a) energia potrzebna do procesu spiekania czerpana jest bezpośrednio z ciepła generowanego w trakcie procesu elektrolizy. Anody samospiekające montowane są w płaszczu z blachy stalowej. W górnej części materiał anody jest plastyczny, w środkowej gęstnieje, a w dolnej występuje w formie spieczonej. Z boku lub z góry anody znajdują się sworznie umożliwiające kontakt elektryczny i przepływ prądu. W trakcie procesu pirolizy anod Söderberga powstaje wiele lotnych substancji z rozkładającej się smoły, a pozostały węgiel tworzy anodę. Konstrukcja anod samospiekających jest najbardziej wydajna energetycznie, w porównaniu do innych anod, lecz ze względu na zwiększoną emisję gazowych zanieczyszczeń w trakcie reakcji anodowych w nowoczesnych instalacjach stosowane są obecnie anody wstępnie spieczone (Rys. 2b).



**Rys. 2.** Konstrukcja anod stosowanych w procesie Halla-Héroulta: (a) anoda Söderberga (samospiekająca), (b) anoda wstępnie spieczona [19].

Anody wstępnie spiekane formowane są z masy węglowej pod ciśnieniem 350 atm i w temperaturze 110 – 160°C. Przy niższych ciśnieniach stosuje się również ubijanie wibracyjne. Następnie elektrody wolno podgrzewa się do temperatury 1000 – 1250°C i wypala przez kilka dni. Podobnie jak w przypadku anod Söderberga, anody wstępnie spieczone posiadają sworznie do doprowadzenia prądu. Anody wstępnie spieczone zużywają się po 2 – 3 tygodniach pracy. Do produkcji 1.00 kg aluminium potrzeba teoretycznie 0.33 kg węgla, a w praktyce wartość ta jest nieco wyższa i wynosi do 0.48 kg. Anody wstępnie spiekane posiadają wiele zalet, takich jak: brak gazowych produktów koksowania i lepsze przewodnictwo elektryczne w porównaniu do anod samospiekających, lepsze parametry wytrzymałościowe, wyeliminowanie powstawania piany węglowej, redukcja masy, łatwa regulacja odpowiedniej odległości pomiędzy elektrodami, która może być sterowana przez komputer [19].

W wyniku procesu elektrolizy otrzymuje się aluminium o czystości 99.5 – 99.8%. Dalsze oczyszczanie metalu można przeprowadzić w procesie Hoopesa, który obejmuje elektrolizę roztopionego aluminium z elektrolitem zawierającym fluorek sodu, baru i glinu. Prowadzi to do wytworzenia aluminium o czystości 99.99% [20,21].

Proces Halla-Héroulta pochłania duże ilości energii. Średnie zużycie energii wynosi ok.  $15.0 \pm 0.5$  kWh na kilogram wyprodukowanego aluminium, choć w niektórych hutach uzyskuje się wartość 12.8 kWh. Energia elektryczna stanowi od 20 do 40% kosztów całkowitych produkcji aluminium, w zależności od lokalizacji huty. Produkcja aluminium pochłania ok. 5% energii elektrycznej wytwarzanej w USA [22].

Wysokie zużycie energii elektrycznej w procesie Halla-Héroulta skłania do poszukiwania alternatywnych metod produkcji aluminium. Jedną z nich jest proces elektrolitycznego rozkładu chlorku glinu  $AlCl_3$ . Czysty stopiony chlorek glinu posiada niskie przewodnictwo elektryczne, więc używa się go w roztworze z innymi chlorkami metali alkalicznych. W trakcie elektrolizy na anodzie wydzielą się chlor, a na katodzie aluminium. Proces, w zależności od składu elektrolitu, można prowadzić w zakresie temperatur 100 – 750°C. Główny problem w elektrolizie stopionego  $AlCl_3$  stanowi wydzielenie stałego aluminium w postaci zwartej, ponieważ ma ono tendencję do tworzenia dendrytów. Pilotażowa instalacja o mocy 6500 ton aluminium

rocznie została uruchomiona w 1976 roku przez kanadyjską firmę Alcoa. Metoda elektrolizy stopionego chlorku glinu posiadała dwie zalety: zapotrzebowanie na energię było niższe o ok. 40% w porównaniu do procesu Halla-Héroulta oraz jako surowiec wykorzystywano kaolinit, który był bardziej dostępny niż boksyt czy kriolit. Instalacja została zamknięta w 1985 roku ze względu na problemy wynikające z przyspieszonej degradacji materiałów konstrukcyjnych, wystawionych na działanie chloru oraz wycieki śladowych ilości toksycznych związków polichlorowanych bifenyli (PCB, ang. *polychlorinated biphenyl*) [23,24].

Drugą z alternatywnych metod produkcji aluminium to karbotermiczna redukcja tlenku glinu, która przebiega w temperaturach powyżej 2000°C (reakcja (XI)). Powstające w wyniku reakcji (XI) aluminium reaguje z węglem, tworząc węgiel glinu  $Al_4C_3$  i tleno-węgiel glinu  $Al_4O_4C$ , które rozpuszczają się w metalu. W przemianach tych powstaje również gazowy tlenek glinu (I)  $Al_2O$ . Otrzymywany w wyniku karbotermicznej redukcji metal o czystości technicznej poddawany jest następnie rafinacji metodą podchlorkową:



W temperaturze 1300°C równowaga reakcji (XIII) przesunięta jest w prawo, zaś przy 700°C w lewo. Proces karbotermicznej redukcji  $Al_2O_3$  od dziesięcioleci znajduje się w fazie eksperymentalnej, ponieważ wysoka temperatura pracy stwarza trudności w technologii materiałowej, które nie zostały jeszcze rozwiązane [25,26].

Omawiając zagadnienia związane z metodami wytwarzania aluminium, warto wspomnieć o możliwości recyklingu tego metalu [24,27–29]. Teoretycznie aluminium można w 100% poddać recyklingowi bez utraty jego naturalnych właściwości, co czyni je materiałem o nieskończonej „żywności”.

Zgodnie z raportem International Resource Panel „Metal Stocks in Society” [30], globalne zasoby aluminium w przeliczeniu na jednego mieszkańca świata wynoszą 80 kg. W krajach rozwiniętych jest to 350 – 500 kg na mieszkańca, zaś w krajach słabiej rozwiniętych ilość ta wynosi 35 kg na mieszkańca. Dane te są o tyle ważne, że na podstawie znajomości zapasów na jednego mieszkańca i ich przybliżonej żywotności, możliwe jest planowanie recyklingu. International Aluminium Institute szacuje, że od 1880 roku na całym świecie wyprodukowano prawie miliard ton aluminium, a trzy czwarte z tej ilości znajduje się nadal w użyciu (ok. 35% w budownictwie, 30% w kablach elektrycznych i sprzęcie oraz 30% w transporcie). Odzyskiwanie aluminium poprzez recykling stanowi ważny aspekt przemysłu aluminiowego. Recykling był mało popularny do późnych lat 60. XX wieku, kiedy to rosnące wykorzystanie aluminiowych puszek do napojów wpłynęło na zmianę podejścia i ekologicznej świadomości ludzi.

Recykling aluminium polega na stopieniu złomu. Proces ten wymaga jedynie 5% energii, która jest zużywana do produkcji aluminium z rudy boksytu. W wyniku ponownego przetworzenia aluminium zużycie surowców, takich jak żelazo, węgiel i wapń, ulega redukcji o 90%, a wody o 40%. Ważnym czynnikiem jest również zmniejszenie ilości zanieczyszczeń związanych z produkcją aluminium aż o 95%, a także zanieczyszczeń wody o 97%. Szacuje się, że w wyniku recyklingu 1 tony aluminium, następuje redukcja gazów cieplarnianych na poziomie 8 ton w porównaniu do emisji, która towarzyszy procesowi produkcji metalu [27].

Aluminium z recyklingu znane jest jako aluminium wtórne. 80% z aluminium wtórnego przetwarzane jest na stopy, duża część służy także do produkcji różnego typu profili. W Europie poziom recyklingu metalu jest bardzo wysoki: 42% puszek do napojów, 85% materiałów budowlanych i 95% pojazdów transportowych jest powtórnie przetwarzanych na aluminium wtórne.

### I.1.3. Właściwości fizyko-chemiczne aluminium

Aluminium posiada rzadką kombinację cennych właściwości fizyko-chemicznych. Jest to pierwszy znany lekki metal i jeden z najlżejszych na świecie. Jego gęstość jest trzykrotnie mniejsza niż stali lub miedzi. Poza tym, aluminium jest bardzo wytrzymałe, niezwykle elastyczne i charakteryzuje się dużą odpornością na korozję, którą zawdzięcza obecności warstwy pasywnej (szerzej zagadnienie to omówiono w podrozdziale I.3).

Podstawowe właściwości fizyko-chemiczne aluminium przedstawiono w Tabeli 4. Jak już wspomniano wcześniej, najważniejszą cechą aluminium jest jego niski ciężar. Obliczona teoretycznie gęstość metalu wynosi  $2698.72 \text{ kg/m}^3$ , zaś wartość wyznaczona doświadczalnie mieści się w zakresie  $2698.60 - 2698.80 \text{ kg/m}^3$  dla materiału polikrystalicznego o gęstości pojedynczych kryształów powyżej 0.34% [31]. Gęstość aluminium spada wraz ze wzrostem temperatury. Dodanie do osnowy aluminium innych pierwiastków metalicznych wpływa na zmianę jego gęstości w zakresie  $\pm 3\%$ . Wyjątek stanowią stopy aluminium z litem, których gęstość jest o ok. 15% niższa w porównaniu do czystego metalu [32].

**Tabela 4.** Właściwości fizyko-chemiczne aluminium. Opracowanie własne na podstawie [32,33].

Liczba atomowa	13.00
Masa atomowa / u	26.98
Gęstość / $\text{kg/m}^3$	2698.72
Temperatura topnienia / °C	660.32
Temperatura wrzenia / °C	2519.00
Promień atomowy / pm	125.00
Promień walencyjny / pm	118.00
Elektroujemność (w skali Paulinga)	1.61
Ciepło parowania / kJ/mol	293.40
Ciepło topnienia / kJ/mol	10.79
Konduktywność / S/m	$37.70 \cdot 10^6$
Ciepło właściwe / J/(kg·K)	900.00
Przewodność cieplna / W/(m·K)	237.00
Twardość (w skali Mohsa)	2.75
Moduł Younga / GPa	70.00
Podatność magnetyczna / $\text{g}^{-1}$	$0.63 \cdot 10^{-6}$

Duża plastyczność aluminium związana jest z jego strukturą krystaliczną. Metal ten, podobnie jak miedź, srebro i złoto, krystalizuje w sieci regularnej ściennie centrowanej (fcc) o stopniu wypełnienia przestrzeni  $f_w = 74\%$ . Struktura krystaliczna aluminium jest stabilna w zakresie od  $-269.15^\circ\text{C}$  do temperatury topnienia metalu ( $660.32^\circ\text{C}$ ), dlatego nie może być ono umacniane poprzez przemiany fazowe, tak jak np. stal [34].

Aluminium charakteryzuje się bardzo dobrym przewodnictwem elektrycznym i cieplnym. Przewodnictwo elektryczne aluminium o czystości 99.99% w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  wynosi 64.94%

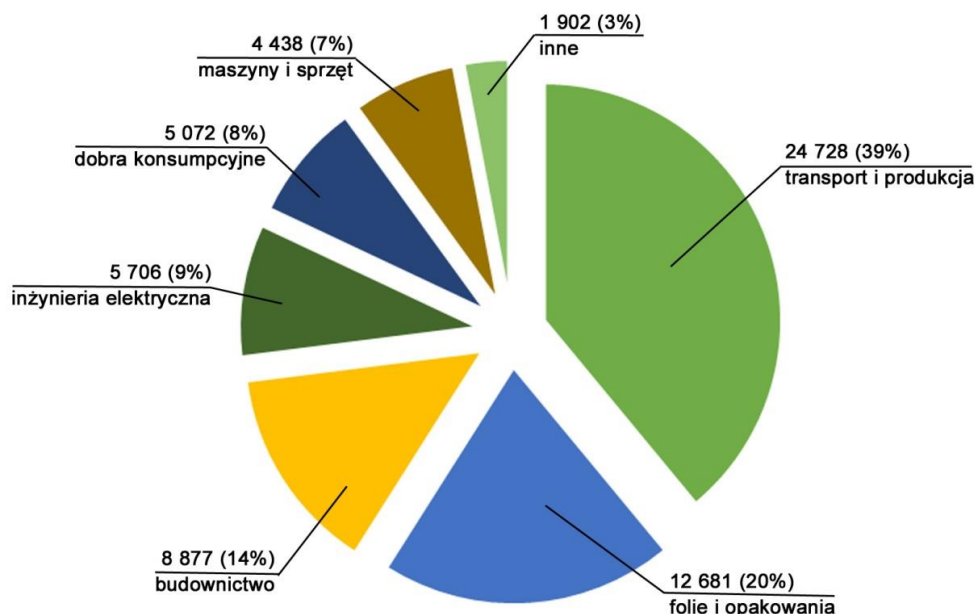
IACS (ang. *International Annealed Copper Standard*) i jest równe 37.70 MS/m. Konduktywność aluminium można zmieniać przez modyfikację jego składu chemicznego i obróbkę cieplną. Wzrost stężenia zanieczyszczeń i domieszek w postaci żelaza, krzemu, cynku, miedzi i tytanu wpływa na obniżenie przewodnictwa elektrycznego metalu. Przewodność cieplna czystego aluminium (99.99%) w zakresie od 0 do 100°C wynosi 237.00 W/(m·K) (61.9% IACS) [34,35].

Temperatura topnienia aluminium w dużym stopniu uzależniona jest od jego czystości. Pod ciśnieniem atmosferycznym metal o czystości 99.99% topnieje w temperaturze 660.32°C, zaś techniczne aluminium (99.50%) w 635.00°C. Dodatek pierwiastków stopowych wpływa na dalsze obniżenie temperatury topnienia nawet do 500.00°C (stopy aluminium-magnez) [35]. Niska temperatura topnienia i duże powinowactwo aluminium do utleniania się powodują trudności w jego lutowaniu i spawaniu. Oddziaływanie wysokiej temperatury w trakcie procesu spawania powoduje degradację i obniżenie własności wytrzymałościowych w obszarze strefy wpływu ciepła (HAZ, ang. *heat-affected zone*) do właściwości materiału w stanie miękkim [36].

Obróbka plastyczna aluminium jest prosta w realizacji, zarówno na ciepło, jak i zimno. Metal można walcować, ciągnąć i wytłaczać. Aluminium jest niepalne i w przeciwieństwie do tworzyw sztucznych nie jest toksyczne. Odznacza się także bardzo dużą elastycznością, co umożliwi wykonywanie arkuszy blach o grubości do 4 µm, jak i cienkich drutów. Folia aluminiowa (0.004 – 0.240 µm) może być trzy razy cieńsza niż ludzki włos.

### I.1.4. Zastosowanie aluminium

Lekkość, trwałość i funkcjonalność – to cechy, które czynią aluminium jednym z kluczowych materiałów inżynierskich współczesnych czasów. W większości krajów na świecie aluminium wykorzystywane jest w pięciu głównych sektorach: transporcie, foliach i opakowaniach, budownictwie, inżynierii elektrycznej oraz maszynach i sprzęcie (Rys. 3). Udział aluminium w poszczególnych obszarach zależy od poziomu uprzemysłowienia i bogactwa ekonomicznego danego kraju. W państwach rozwiniętych transport oraz opakowania stanowią główny obszar użytkowy aluminium, zaś w krajach słabiej rozwiniętych rynek aluminium nastawiony jest przede wszystkim na budownictwo [37].



**Rys. 3.** Światowa struktura konsumpcji aluminium według przekroju sektorów w 2017 roku (w tysiącach ton aluminium). Opracowanie własne na podstawie [37].

Aluminium wykorzystywane jest we wszystkich rodzajach transportu: lotniczym, samochodowym, ciężarowym, kolejowym i morskim. Niska gęstość, umiarkowana cena oraz duża odporność na uszkodzenia i szeroki zakres form produktów w porównaniu do innych materiałów sprawiają, że aluminium stanowi idealny materiał dla większości typów pojazdów. W przemyśle lotniczym dominują stopy aluminium, które charakteryzują się wysokim stosunkiem wytrzymałości do wagi (seria 2xxx i 7xxx), co sprawia, że są one atrakcyjnym materiałem do budowy samolotów (konstrukcja nośna, elementy skrzydeł i kadłubów). Przy doborze odpowiedniego rodzaju aluminium lub jego stopu brane są pod uwagę takie czynniki jak: wytrzymałość statyczna, odporność na pękanie i odporność na korozję (w szczególności na korozję zmęczeniową w wyniku oddziaływania obciążeń cyklicznych). W transporcie lądowym aluminium jest używane do produkcji elementów odlewanych w samochodach osobowych i ciężarowych (silniki, koła, głowice cylindrów). Panele z blachy aluminiowej wpływają na znaczną redukcję masy samochodu, a to z kolei zmniejsza zużycie paliwa i emisję zanieczyszczeń. W transporcie kolejowym aluminium służy do produkcji wagonów towarowych oraz szybkich pociągów pasażerskich. Metal ten, w postaci blach, płyt i profili, stanowi materiał konstrukcyjny do budowy kajaków, łodzi rekreacyjnych oraz statków morskich [38].

Barierowe własności aluminium (brak przepuszczalności światła i gazów), nietoksyczność oraz dobra odporność korozyjna to czynniki, które sprawiają, że metal ten stanowi idealny materiał na folie i opakowania w przemyśle spożywczym. Do końca 1999 roku stalowe puszki na napoje zostały całkowicie wyeliminowane z rynku USA. Na całym świecie produkuje się rocznie około 180 miliardów aluminiowych puszek, z czego połowa przypada na samą Amerykę Północną. Korpus puszki wytwarzany jest zazwyczaj ze stopu aluminium 3004, zaś pokrywka – ze stopu 5182. Globalny popyt na puszki aluminiowe stale rośnie również za sprawą przemysłu kosmetycznego, który staje się głównym konsumentem tego typu produktów. Ważną

część branży opakowań stanowi folia aluminiowa. Folia może być wytwarzana sama lub w formie laminatu z papierem lub tworzywami sztucznymi z przeznaczeniem do pakowania płatków zbożowych, mrożonek lub produktów farmaceutycznych [39].

Dobra odporność na warunki atmosferyczne, odpowiednia wytrzymałość i niewielka waga to korzyści wynikające z wykorzystania aluminium w budownictwie. Jest ono używane na bocznice mieszkaniowe, rynny, a także strukturalne i dekoracyjne konstrukcje drzwiowe i okienne. Druty i pręty aluminiowe służą jako gwoździe i innego rodzaju elementy łączeniowe. Anodowane i/lub malowane panele aluminiowe, o szerokim spektrum kolorów i faktur, wykorzystuje się do budowy paneli i frontów sklepowych [40].

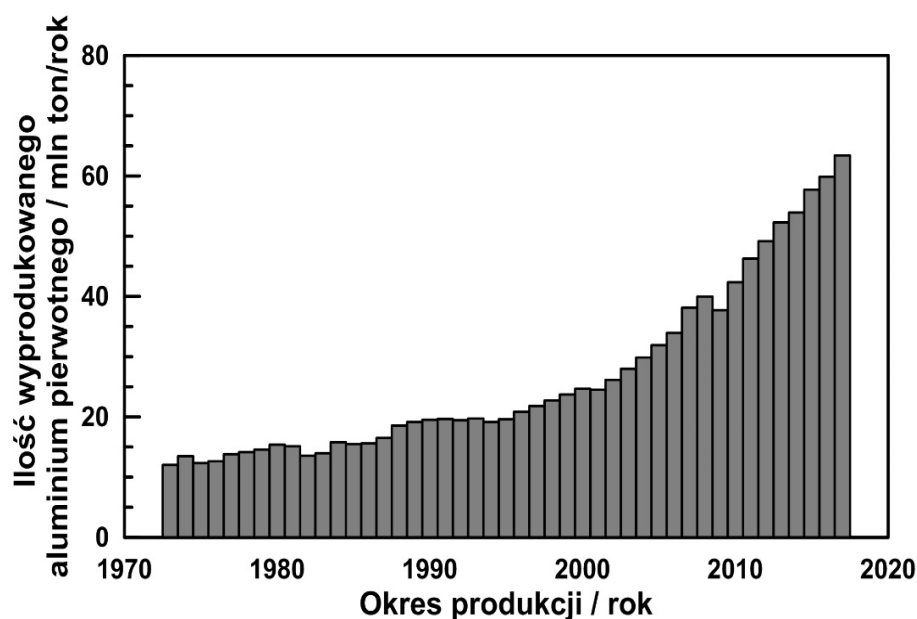
Aluminium jest doskonałym przewodnikiem elektrycznym (62% przewodności miedzi). Ze względu na swoją lekkość, aluminium ma szerokie zastosowanie w napowietrznych liniach przesyłowych. Używane jest również jako osłona kabli, zastępując przewód neutralny w układach trójfazowych. Aluminium stosowane jest w uzwojeniach transformatorów i do łączenia układów scalonych [41].

Aluminium znajduje wiele zastosowań w przemyśle chemicznym i petrochemicznym np. do budowy rurociągów i zbiorników, ze względu na odporność na korozję, dobre właściwości mechaniczne, lekkość i przewodnictwo cieplne. Ponad to, aluminium służy do produkcji przyborów kuchennych (pierwsze komercyjne zastosowanie aluminium), lodówek i klimatyzatorów. Jest także wykorzystywane w sprzęcie sportowym, meblach ogrodowych, kosiarkach do trawy i narzędziach polowych. Nowoczesna branża budowlana, motoryzacyjna, transport lotniczy, przemysł spożywczy, inżynieria elektryczna i wiele innych nie istniałyby bez aluminium. Obecnie metal ten stanowi symbol postępu cywilizacyjnego, ponieważ wszystkie najnowocześniejsze urządzenia i pojazdy są wykonywane właśnie z aluminium [42].

### I.1.5. Światowa produkcja aluminium

Światowa produkcja aluminium pierwotnego (ang. *primary aluminium*) w latach 1973 – 2017 odznaczała się silnym trendem wzrostowym (Rys. 4). Dla przedstawionego okresu czasu, produkcja zwiększyła się z 12.017 milionów ton/rok (1973 r.) do 63.404 milionów ton/rok (2017 r.) (wzrost o ok. 430%). Największa dynamika zmian produkcji aluminium pierwotnego nastąpiła po 2000 roku, co bezpośrednio związane było ze wzrostem znaczenia gospodarek państw nowoprzemysłowych, takich jak np. Chiny [42].





Rys. 4. Światowa produkcja aluminium pierwotnego w latach 1973 – 2017. Opracowanie własne na podstawie [43].

W Tabeli 5 przedstawiono ranking największych światowych producentów aluminium pierwotnego w 2016 roku. Światowa produkcja tego metalu wynosiła 59.89 milionów ton/rok i była wyższa o 3.73% w stosunku do 2015 roku. Dziewięciu największych producentów aluminium wyprodukowało łącznie 28.01 milionów ton, co stanowiło prawie połowę (46.76%) całej produkcji światowej. Większość producentów przedstawionych w rankingu pochodziła z Chin: Hongqiao, Shandong Xinfra, Chalco i East Hope wyprodukowały łącznie 13.54 milionów ton aluminium (22.61% produkcji światowej).

Tabela 5. Najwięksi światowi producenci aluminium pierwotnego w 2016 roku. Opracowanie własne na podstawie [44].

Producent	Kraj	Wielkość produkcji / mln ton/rok	Udział w światowej produkcji / %
Hongqiao	Chiny	5.83	9.73
UC RUSAL	Rosja	3.74	6.24
Rio Tinto Alcan	Kanada	3.54	5.91
Shandong Xinfra	Chiny	3.21	5.36
Chalco	Chiny	2.70	4.51
Alcoa	USA	2.60	4.34
EGA (Dubal+Emal)	Zjednoczone Emiraty Arabskie	2.50	4.17
Norsk Hydro	Norwegia	2.09	3.48
East Hope	Chiny	1.80	3.01

Według danych statystycznych opracowanych przez IAI [43] światowa produkcja aluminium pierwotnego w I kwartale 2018 roku osiągnęła wartość 16 milionów ton i była wyższa o 0.86% w stosunku do I kwartału poprzedniego roku. Pod względem struktury geograficznej, najwięcej aluminium pierwotnego wyprodukowano w Azji (9.63 mln ton), Ameryce Północnej (0.93 mln ton) i Europie Zachodniej (0.91 mln ton).

### I.2. Stopy aluminium

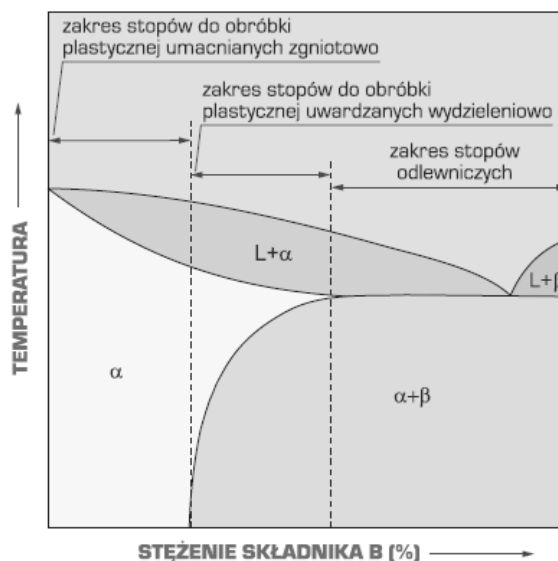
Stopy aluminium, podobnie jak inne stopy, to materiały o właściwościach metalicznych, składające się z dwóch lub więcej pierwiastków, z których co najmniej jeden jest metalem. Większość stopów zawiera od 90 do 96% wag. aluminium oraz pierwiastki stopowe, które zapewniają specyficzną kombinację właściwości fizyko-chemicznych i cech użytkowych. Poza głównymi składnikami, stopy aluminium zawierają także domieszki i zanieczyszczenia, wpływające na modyfikację sposobu ich wytwarzania i/lub obróbki [45].

Stopy aluminium to najczęściej stopy wieloskładnikowe, takie jak: aluminium-miedź-magnez, aluminium-krzem-magnez, aluminium-magnez-mangan i inne. Stopy aluminium w wyniku odpowiedniej obróbki cieplnej posiadają lepsze własności wytrzymałościowe niż czyste aluminium, ale z reguły mają niższą odporność korozyjną. Stopy te cechują się korzystnymi parametrami konstrukcyjnymi, wyrażanymi przez stosunek wytrzymałości do ciężaru właściwego, który jest większy niż dla stali. Poza tym, ich udarność nie maleje wraz ze spadkiem temperatury, co sprawia, że w niskich temperaturach mają większą udarność niż stal. Główną wadą stopów aluminium jest niska wytrzymałość zmęczeniowa [46].

#### I.2.1. Klasyfikacja stopów aluminium

Ze względu na sposób wytwarzania, stopy aluminium dzielą się na odlewnicze [47] oraz do obróbki plastycznej [48]. Odlewnicze stopy aluminium w większości mają postać stopów wieloskładnikowych o dużej zawartości pierwiastków stopowych (od 5 do 25% wag.), głównie krzemu, miedzi, magnezu, cynku i niklu. Ich cechą charakterystyczną jest dobra lejność i mały skurcz odlewniczy. Stopy aluminium przeznaczone do obróbki plastycznej zawierają mniejsze ilości dodatków stopowych max. do 5 – 6% wag. (miedź do 5% wag., magnez do 6% wag., mangan do 1.5% wag., rzadziej krzem, nikiel, chrom i tytan). Stopy do obróbki plastycznej mogą być poddawane utwardzaniu wydzieleniowemu, a także stosowane w stanie zgniecionym lub po procesie wyżarzania rekrytalizującego [49].

Na Rys. 5 znajduje się fragment wykresu równowagi stopów aluminium wraz z zakresem stężeń składnika B (dodatków stopowych), określającym sposób stosowania tych stopów. Dla niskich stężeń składnika B, stopy aluminium przeznaczone są do obróbki plastycznej umacnianych zgniotowo. Dla pośrednich stężeń, stopy przeznaczone są do obróbki plastycznej utwardzanej wydzieleniowo. Odlewnicze stopy aluminium cechują się dużymi stężeniami składników stopowych.



**Rys. 5.** Fragment typowego wykresu równowagi stopów aluminium z zaznaczeniem zakresów stężeń stopów do obróbki plastycznej umacnianych zgniotowo lub utwardzanych wydzieleniowo oraz stopów odlewniczych [49].

### I.2.2. System oznaczania stopów aluminium

Zgodnie z Międzynarodowym Systemem Oznaczania Stopów (IADS, ang. *International Alloy Designation System*), stopy aluminium do obróbki plastycznej opisywane są przy pomocy czterech cyfr [45,50]. Pierwsza z nich, od 1xxx do 8xxx, określa serię stopu i wskazuje na rodzaj głównego pierwiastka stopowego w tej serii. Druga cyfra to zastrzeżony numer rejestracyjny dla podobnych stopów o określonych właściwościach do konkretnych zastosowań np. stop aluminium 7175 stanowi wariant stopu 7075 opracowany do odkuwek, stop 7475 jest wariantem stopu 7075 o podwyższonej odporności na pęknięcie [51]. Dla pierwszego stopu opracowanego w ramach danej serii, druga cyfra wynosi zero (0), dla drugiego – jeden (1) itd. Różnice pomiędzy stopami aluminium należącymi do tej samej serii związane są przede wszystkim z zawartością jednego lub więcej głównych dodatków stopowych (od 0.15 do 0.50% wag. lub więcej). Dwie ostatnie cyfry oznaczają czystość stopów w serii 1xxx (1050 = 99.5% wag. Al, 1070 = 99.7% wag. Al, 1100 = 99.0% wag. Al). Dla pozostałych serii stopów aluminium, trzecia i czwarta cyfra określa ich skład chemiczny, który zarejestrowano w Stowarzyszeniu Oznaczania Stopów Aluminium (AAAD, ang. *Aluminium Association Alloy Designation*) [52].

W Tabeli 6 zaprezentowano serie stopów aluminium przeznaczone do obróbki plastycznej. Poza trzema wyjątkami, pierwsza cyfra w oznaczeniu serii stopu informuje o głównym dodatku stopowym. Seria 1xxx przypisana jest niestopowemu aluminium o różnej zawartości zanieczyszczeń, głównie w postaci żelaza i krzemu [49]. Seria 8xxx obejmuje stopy aluminium zawierające nietypowe główne pierwiastki stopowe. Należą do niej m.in.: stopy aluminium-żelazo, aluminium-nikiel, aluminium-lit. Seria 9xxx nie została jeszcze przypisana do żadnej grupy stopów aluminium do obróbki plastycznej i stanowi serię rezerwową.

**Tabela 6.** Serie stopów aluminium do obróbki plastycznej. Opracowanie własne na podstawie [45].

Seria	Główny pierwiastek stopowy
1xxx	aluminium (czystość $\geq 99.0$ % wag.)
2xxx	miedź i podseria miedź-magnez
3xxx	mangan
4xxx	krzem
5xxx	magnez
6xxx	magnez i krzem
7xxx	cynk
8xxx	inne (np.: żelazo, cyna, lit)
9xxx	seria niestosowana (rezerwowa)

Odlewnicze stopy aluminium, podobnie jak stopy do obróbki plastycznej, opisywane są za pomocą czterech cyfr (Tabela 7). Pierwsza z nich oznacza serie stopu aluminium i główny pierwiastek stopowy. Druga i trzecia cyfra umożliwiają identyfikację stopu w danej serii lub w przypadku serii 1xx.x wskazuje na czystość aluminium. Ostatnia cyfra określa postać produktu. Przyjmuje ona wartość xxx.0 dla odlewu i xxx.1 lub xxx.2 dla wlewek – xxx.1, gdy wlewka zawiera pierwiastki stopowe w ilościach zbliżonych lub tych samych, co odpowiadający jej stop w postaci odlewu, xxx.2 zazwyczaj odnosi się do stopów o mniejszych ilościach dodatków i większych ilościach zanieczyszczeń, ale w dopuszczalnych do stosowania granicach [45].

**Tabela 7.** Serie odlewniczych stopów aluminium. Opracowanie własne na podstawie [53].

Seria	Główny pierwiastek stopowy
1xx.x	aluminium (czystość $\geq 99.0$ % wag.)
2xx.x	miedź
3xx.x	krzem i miedź i/lub magnez
4xx.x	krzem
5xx.x	magnez
6xx.x	seria niestosowana
7xx.x	cynk
8xx.x	cyna
9xx.x	inne

### I.2.3. Wpływ pierwiastków stopowych na właściwości użytkowe stopów aluminium

Ze względu na fakt, że aluminium samorzutnie tworzy związki z innymi pierwiastkami chemicznymi, metalurzy i inżynierowie materiałowi opracowali szeroką gamę stopów aluminium. Już niewielka ilość dodatków stopowych może radykalnie zmienić właściwości metalu, dzięki czemu znajdzie on zastosowanie w nowych obszarach użytkowania. Pierwiastki stopowe obecne w stopach aluminium można podzielić na trzy podstawowe grupy: główne pierwiastki stopowe, pierwiastki występujące w mniejszych ilościach (domieszki) i zanieczyszczenia.

Główne pierwiastki stopowe wpływają na leżność i własności użytkowe stopów aluminium. W celu polepszenia właściwości mechanicznych aluminium i zwiększenia jego wytrzymałości, stosuje się je w stopach z innymi pierwiastkami metalicznymi, takimi jak: miedź, krzem, magnez czy cynk. Wpływ głównych pierwiastków stopowych na właściwości aluminium przedstawiono w Tabeli 8. Ogólnie można stwierdzić, że stopy aluminium charakteryzują się lepszymi własnościami mechanicznymi i gorszą odpornością korozyjną w porównaniu do czystego metalu

[54]. Wyjątek stanowi dodatek magnezu w stopach serii 5xxx przeznaczonych na konstrukcje morskie. Stopy Al-Mg łączą w sobie wysoką wytrzymałość mechaniczną i dobrą odporność korozyjną na działanie agresywnego środowiska morskiego [50].

**Tabela 8.** Wpływ pierwiastków stopowych na właściwości aluminium. Opracowanie własne na podstawie [51,55].

Pierwiastek stopowy	Działanie / rola	Uwagi
Miedź	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ poprawia własności mechaniczne</li> <li>▪ zmniejsza odporność korozyjną</li> <li>▪ zmniejsza przewodność elektryczną</li> <li>▪ poprawia skrawalność</li> <li>▪ utrudnia spawanie</li> <li>▪ formowanie możliwe w łagodnych temperaturach lub natychmiast po hartowaniu</li> <li>▪ polepsza podatność na obróbkę powierzchniową</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ jeden z najważniejszych dodatków do aluminium</li> <li>▪ charakteryzuje się dużą rozpuszczalnością</li> <li>▪ główny składnik stopów serii 2xxx i 2xx.x</li> <li>▪ może występować w mniejszych ilościach jako dodatek stopowy (od 1 do 5% wag.)</li> </ul>
Mangan	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ poprawia własności mechaniczne</li> <li>▪ zwiększa odporność na korozję</li> <li>▪ poprawia podatność na toczenie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ posiada ograniczoną rozpuszczalność w aluminium</li> <li>▪ w stężeniu ok. 1% wag. stanowi ważny element nieutwardzanych wydzieleniowo stopów aluminium do obróbki plastycznej serii 3xxx</li> <li>▪ stosowany w hartowanych i niehartowanych stopach aluminium</li> </ul>
Magnez	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ wzrost właściwości mechanicznych jest wprost proporcjonalny do zawartości magnezu</li> <li>▪ jako domieszka, w połączeniu z miedzią i cynkiem, powoduje jeszcze większą poprawę własności mechanicznych</li> <li>▪ poprawia odporność na korozję</li> <li>▪ poprawia spawalność</li> <li>▪ polepsza podatność na obróbkę powierzchniową</li> <li>▪ przy małych stężeniach magnezu, stopy aluminium mają dużą podatność na obróbkę plastyczną, przy wyższych stężeniach – uzyskują bardzo dobre własności odlewnicze</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ charakteryzuje się stosunkowo wysoką rozpuszczalnością w stałym aluminium</li> <li>▪ główny składnik stopów serii 5xxx i 5xx.x</li> </ul>

## I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

Pierwiastek stopowy	Działanie / rola	Uwagi
Krzem	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ obniża temperaturę topnienia</li><li>▪ poprawia lejność stopu (maksymalną lejność otrzymuje się przy 13% wag. krzemu (skład eutektyczny))</li><li>▪ domieszkowanie krzemem powoduje umiarkowany wzrost wytrzymałości</li><li>▪ ze względu na dużą twardość, krzem obniża skrawalność</li><li>▪ zmniejsza współczynnik rozszerzalności liniowej</li><li>▪ umożliwia spawanie niektórych stopów odlewniczych bez miedzi</li><li>▪ poprawia odporność korozyjną stopów aluminium bez miedzi</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ główny pierwiastek stopowy w serii 4xxx i 4xx.x</li></ul>
Krzem + magnez	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ poprawa własności mechanicznych</li><li>▪ poprawa podatności na toczenie</li><li>▪ zapewniają bardzo dobrą odporność na korozję</li><li>▪ polepszają podatność na obróbkę powierzchniową</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ magnez i krzem dodawane są w odpowiednich proporcjach, aby umożliwić wydzielenie się fazy <math>Mg_2Si</math></li><li>▪ główne składniki stopów serii 6xxx i 3xx.x</li></ul>
Cynk	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ poprawia właściwości mechaniczne (stopy serii 7xxx posiadają najwyższe własności wytrzymałościowe spośród wszystkich stopów aluminium)</li><li>▪ stopy spawalne, jeżeli nie zawierają miedzi</li><li>▪ pogorszenie odporności korozyjnej</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ główny dodatek stopowy w stopach serii 7xxx i 7xx.x</li></ul>

Domieszki kontrolują proces krzepnięcia, modyfikują strukturę eutektyczną, uszlachetniają fazy pierwotne, polepszają rozmiar i postać ziaren, promują lub hamują tworzenie się faz międzymetalicznych i redukują ich utlenianie. Domieszki występują w stopach aluminium w mniejszych ilościach niż główne pierwiastki stopowe, zwykle poniżej 1% wag. Do tradycyjnych domieszek należą takie pierwiastki jak: chrom i mangan (te dwa elementy poprawiają spawalność stopu), nikiel (poprawia odporność na korozję wysokotemperaturową), tytan (uszlachetnia strukturę stopu), beryl, cyrkon i ołów (ułatwiają obróbkę stopu). Stopy aluminium zawierają więcej niż jeden typ domieszki, a ich łączne stężenie niejednokrotnie przekracza wartość 1% wag. Wszystkie główne pierwiastki stopowe mogą stanowić domieszki w innych seriach stopów aluminium [56,57].

Zanieczyszczenia zmieniają lejność i postać nierozpuszczalnych faz, które z kolei zmniejszają lub zwiększają pożądane właściwości stopów aluminium [45]. Czyste aluminium otrzymywane w procesie Halla-Héroulta zawiera zanieczyszczenia w postaci żelaza i krzemu. Zawartość żelaza w metalu mieści się w przedziale 0.05 – 0.40% wag., zaś krzemu 0.05 – 0.10% wag. W większości stopów aluminium, stosunek żelaza do krzemu jest zbliżony do 2, chyba że jest on celowo modyfikowany, tak jak w przypadku stopów serii 8xxx. Aluminium może zawierać również inne zanieczyszczenia, których łączna ilość nie przekracza 0.05% wag.

Do śladowych zanieczyszczeń aluminium, w ilościach poniżej 100 ppm, należą takie pierwiastki jak: miedź, mangan, nikiel, cynk, sód, tytan, magnez i gal [32,57].

### I.3. Zachowanie aktywno-pasywne aluminium

Położenie aluminium w szeregu elektrochemicznym wskazuje, że jest to metal bardzo aktywny, posiadający silne powinowactwo do utleniania się. Aluminium to silny reduktor, zaś tlenek glinu ma charakter amorficzny (przejawia właściwości tlenków kwasowych i zasadowych w zależności od środowiska reakcji).

Potencjał standardowy półogniwa korozyjnego  $\text{Al}|\text{Al}^{3+}$  wynosi  $E^\circ = -1.67 \text{ V}$  względem normalnej elektrody wodorowej (NEW). Dzięki znacznej zdolności do pasywacji, aluminium wykazuje odporność na działanie atmosfery, wody słodkiej, większości roztworów o odczynie obojętnym i słabo kwaśnym lub słabo zasadowym, a także wielu kwasów organicznych, związków azotowych i innych. Barierna warstwa pasywna na powierzchni metalu formuje się samorzutnie i chroni go przed działaniem agresywnego korozyjnie środowiska. Aluminium nie jest odporne na działanie wodorotlenków (NaOH, KOH), kwasów beztlenowych i tlenowych oraz wody morskiej [46,54,58].

#### I.3.1. Podstawowe zagadnienia elektrochemiczne związane z procesami korozyjnymi

Tendencja metalu do chemicznej lub elektrochemicznej reakcji korozyjnej jest określana na podstawie zmiany energii swobodnej Gibbsa (entalpii swobodnej, funkcji Gibbsa)  $\Delta G$ . Zmianę energii swobodnej Gibbsa można obliczyć korzystając z równania (1):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

gdzie:  $\Delta G$  – zmiana energii swobodnej Gibbsa [J/mol]

$\Delta H$  – zmiana entalpii [J/mol]

$T$  – temperatura bezwzględna [K]

$\Delta S$  – zmiana entropii [J/(mol·K)]

Standardowa zmiana energii swobodnej Gibbsa  $\Delta G^\circ$  reakcji redukcji określa różnicę entalpii pomiędzy utlenionymi produktami i reagentami w stanie standardowym. Zgodnie z prawami fizyki, za najbardziej stabilny stan uznaje się ten, który posiada najniższą wartość energii swobodnej. Dla procesów zachodzących samorzutnie  $\Delta G^\circ$  jest ujemne. Im bardziej ujemna wartość  $\Delta G^\circ$ , tym większa skłonność metalu do utleniania. Dla  $\Delta G^\circ = 0$  nie ma zmian energii swobodnej reakcji w obu kierunkach i jest to stan równowagi. Tendencja do zachodzenia korozji nie jest miarą szybkości reakcji. Duża wartość ujemna  $\Delta G^\circ$  może, ale nie musi, oznaczać wysoką szybkość korozji [59–61]. Szybkość reakcji zależy od wielu czynników, takich jak parametry kinetyczne czy mechanizm procesu korozyjnego. Do badania termodynamiki reakcji chemicznej wygodniejsze w stosowaniu jest równanie van't Hoffa [62,63]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

gdzie:  $R$  – uniwersalna stała gazowa ( $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ )

$K$  – stała równowagi

Praca prądu elektrycznego  $W$ , wytwarzana w trakcie reakcji korozyjnej, jest wprost proporcjonalna do ładunku elektrycznego  $q$  i potencjału  $E$  [64]:

$$W = -qE \quad (3)$$

Ładunek elektryczny można zdefiniować jako:

$$q = zF \quad (4)$$

gdzie:  $z$  – liczba elektronów wymienianych w reakcji elektrodowej

$F$  – stała Faradaya ( $F = 96485 \text{ C}/\text{mol}$ )

Po podstawieniu równania (4) do wzoru (3) na pracę można zapisać go w postaci:

$$W = -zFE \quad (5)$$

Praca może być wykonywana tylko kosztem obniżenia energii swobodnej układu, zatem zmiana energii swobodnej Gibbsa musi być równa pracy prądu elektrycznego:

$$\Delta G = W = -zFE \quad (6)$$

Równanie (6) stanowi pomost łączący termodynamikę i elektrochemię. Reakcje zachodzące samorzutnie mają dodatnią wartość potencjału i ujemną zmianę energii swobodnej Gibbsa. Reakcje niesamorzutne odwrotnie – ujemny potencjał i dodatnią zmianę funkcji Gibbsa.

W każdym procesie korozyjnym uczestniczą dwie elektrody (katoda i anoda), a różnica ich potencjałów równa jest całkowitej sile elektromotorycznej ogniwa  $E_{SEM}$  [65]:

$$E_{SEM} = E_k - E_a \quad (7)$$

gdzie:  $E_{SEM}$  – siła elektromotoryczna/potencjał ogniwa [V]

$E_k$  – potencjał katody [V]

$E_a$  – potencjał anody [V]

Ze względu na elektrochemiczny mechanizm procesu, skłonność metalu do ulegania korozji można rozpatrywać w kategoriach siły elektromotorycznej ogniwa korozyjnego, która stanowi integralną część procesu korozyjnego (równanie (7)). Im większa wartość  $E_{SEM}$  danego ogniwa korozyjnego, tym większa tendencja do zachodzenia procesu korozji.

Jedną z podstawowych zależności w dziedzinie elektrochemii jest równanie Nernsta. Przedstawia ono zależność równowagowego potencjału redukcji reakcji elektrochemicznej od standardowego potencjału elektrody, temperatury i aktywności substancji biorących udział w procesie elektrodowym. Jego nazwa pochodzi od nazwiska niemieckiego fizykochemika, Walthera Nernsta [66,67]. Poniżej przedstawiono wyprowadzenie równania Nernsta na podstawie zmiany energii swobodnej Gibbsa.



W ogniwie korozyjnym zachodzi sumaryczna reakcja, którą umownie można zapisać w postaci:



W wyniku reakcji  $a$  moli substancji A i  $b$  moli substancji B powstaje  $c$  moli substancji C i  $d$  moli substancji D. Zmiana energii swobodnej Gibbsa dla reakcji (XIV) jest równa różnicy entalpii swobodnej produktów i reagentów biorących w niej udział:

$$\Delta G = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B) \quad (8)$$

gdzie:  $G_C, G_D$  – entalpie swobodne produktów [J/mol]

$G_A, G_B$  – entalpie swobodne reagentów [J/mol]

Dla dowolnego stanu odniesienia lub w równowadze:

$$\Delta G^\circ = (cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ) \quad (9)$$

Wszystkie stężenia lub ciśnienia dla poszczególnych substancji biorących udział w reakcji (XIV) należy zastąpić ich aktywnością, uwzględniając dla każdego z reagentów i produktów współczynnik aktywności. Różnica energii swobodnej Gibbsa dla reagenta A w stanie odniesienia  $G_A$  i jego stanie standardowym  $G_A^\circ$  wynosi:

$$a(G_A - G_A^\circ) = aRT \ln a_A = RT \ln a_A^a \quad (10)$$

gdzie:  $a_A$  – aktywność stężeniowa reagenta A [mol/dm<sup>3</sup>]

Dla reakcji (XIV) równanie (9) przyjmuje zatem postać:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (11)$$

W stanie równowagi  $\Delta G = 0$ , a stałą równowagi reakcji  $K$  opisuje zależność (12):

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (12)$$

Po podstawieniu równania (12) do równania (11), zmianę standardowej energii Gibbsa można wyznaczyć na podstawie równania van't Hoffa (równanie (2)). Po uwzględnieniu także równania (6), otrzymuje się następujące zależności:

$$-zFE = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (13)$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (14)$$

W efekcie powyższych przekształceń równanie Nernsta ma postać:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (15)$$

Dla temperatury 25°C, w wyniku zamiany logarytmu naturalnego na dziesiętny:

$$2.303 \cdot \frac{RT}{zF} = \frac{0.0592}{z} \quad (16)$$

równanie Nernsta można uprościć do następującej postaci ogólnej:

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{z} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (17)$$

gdzie:  $a_{Ox}$  – aktywność stężeniowa formy utlenionej [mol/dm<sup>3</sup>]

$a_{Red}$  – aktywność stężeniowa formy zredukowanej [mol/dm<sup>3</sup>]

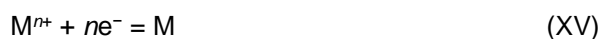
Przy czym potencjał standardowy  $E^\circ$  to:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K \quad (18)$$

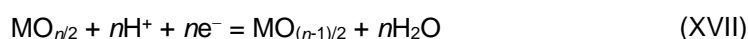
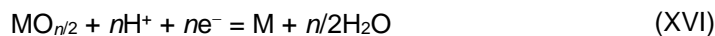
Diagramy Pourbaix (wykresy  $E = f(\text{pH})$ ) to graficzny sposób przedstawienia danych termodynamicznych, wyznaczonych w oparciu o równanie Nernsta, zmianę energii swobodnej Gibbsa, iloczyn rozpuszczalności itp., na podstawie których możliwe jest określenie istnienia w stanie równowagi metalu, jego jonów lub związków w układzie metal-woda w warunkach standardowych ( $p = 1000 \text{ hPa}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) [68]. Na przebieg korozji w środowiskach wodnych istotny wpływ mają dwie podstawowe zmienne – pH i potencjał korozyjny  $E_{kor}$ . Zmiany innych parametrów, zwykle stanowią konsekwencję zmian potencjału korozyjnego [69].

Przy konstruowaniu diagramów Pourbaix uwzględnia się cztery podstawowe typy reakcji, które opisują zachowanie elektrochemiczne danego metalu w określonej temperaturze (zwykle 25°C) [68]:

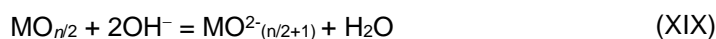
1. Reakcje, które zależą od potencjału, takie jak równowaga elektrochemiczna pomiędzy metalem a jego formą jonową:



2. Reakcje, które zależą od potencjału i pH, takie jak równowaga elektrochemiczna pomiędzy metalem a jego tlenkiem lub pomiędzy dwoma tlenkami o różnych stopniach utlenienia:



3. Reakcje, które zależą wyłącznie od pH, takie jak równowaga chemiczna w środowisku kwaśnym lub zasadowym pomiędzy tlenkiem a jego rozpuszczonymi jonami [70]:



4. Reakcje, które nie zależą od potencjału (brak wymiany elektronów) lub pH, takie jak:



(XX)

Diagramy Pourbaix reprezentują trzy możliwe stany termodynamiczne [55]:

1. Korozję, gdy w środowisku wodnym istnieją rozpuszczalne produkty korozji. Pourbaix zdefiniował stężenie  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> jako najniższą wartość, powyżej której można założyć, że występuje korozja. Na większości diagramów górne granice stężeń  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  i  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> również są zdefiniowane.
2. Pasywację, gdy na powierzchni metalu powstaje nierozpuszczalny tlenek lub wodorotlenek.
3. Odporność, jeżeli stężenie jonów  $M^{n+}$  jest mniejsze niż  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Diagramy  $E = f(\text{pH})$  są bardzo użyteczne do przewidywania reakcji, które mogą występować w danym układzie. Umożliwiają one określenie warunków, dla których możliwa jest korozja, odporność lub pasywacja metalu. Diagramy Pourbaix pozwalają także na wyznaczenie stabilności tlenków o charakterze inhibitorów utleniających.

Diagramy  $E = f(\text{pH})$  posiadają jednak pewna ograniczenia, ponieważ odnoszą się do idealnej cieczy (chemicznie czystej wody w temperaturze 25°C) i czystych metali, a nie stopów. Nie uwzględniają one obecności w środowisku rozpuszczalnych soli, takich jak np. chlorki, które odgrywają kluczową rolę w inicjowaniu procesu korozji wżerowej. Ponadto, diagramy Pourbaix nie biorą pod uwagę charakteru kwasu i zasady, który może wpływać na modyfikację wartości pH. Diagramy Pourbaix nie wskazują na ryzyko związane z występowaniem korozji kontrolowanej przez reakcje katodową w obszarze odporności, gdy potencjał jest wysoce elektroujemny. Wynika to bezpośrednio z samej metody tworzenia diagramów, opartej na danych termodynamicznych i nie uwzględniającej czynników kinetycznych [71]. Prognozy bazujące na diagramach Pourbaix dotyczą stanów równowagowych, a nie warunków dynamicznych, *meta*-stabilnych lub przejściowych. W rozważaniach korozyjnych ważnym elementem jest uwzględnienie właściwości środowiska w obszarze granicznym (interfejsie). W niektórych przypadkach, metal jest zanurzony w niejednorodnym lub niemieszanym elektrolicie, co generuje występowanie faz i różnicy potencjałów na ich granicy (np. ogniwo stężeniowe na linii wody w wodzie morskiej). W praktyce, zaobserwowano występowanie korozji w obszarach odpowiadających polu odporności na diagramie Pourbaix, co związane było bezpośrednio z drastycznymi zmianami korozyjności środowiska w obszarze granicznym metal-roztwór [53,55].

### 1.3.2. Zachowanie elektrochemiczne aluminium

W oparciu o zmiany standardowej energii swobodnej Gibbsa związków chemicznych przedstawionych w Tabeli 9 możliwe jest obliczenie potencjałów standardowych równowag występujących w układzie aluminium-woda [70].

**Tabela 9.** Zmiany standardowej energii swobodnej Gibbsa  $\Delta G^\circ$  dla najważniejszych związków chemicznych występujących w układzie aluminium-woda. Opracowanie własne na podstawie [70].

Związek chemiczny	$\Delta G^\circ$ / kJ/mol
$Al^{3+}$	-485.0
$Al(OH)_4^-$	-1297.8
$Al(OH)^{2+}$	-694.1
$OH^-$	-694.1
$H_2O$	-237.2
$Al(OH)_3$ postać amorficzna ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )	-1137.6
$Al(OH)_3$ gibbsyt ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )	-1154.9
$Al_2O_3 \cdot H_2O$ boehmit	-1825.4

Poniższe reakcje i równania opisują linie stanów równowag obecne na diagramie Pourbaix dla aluminium w środowisku wody (Rys. 6). W celu uproszczenia obliczeń przyjęto, że aktywności (stężenia) poszczególnych form chemicznych są równe i wynoszą  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Linia (a) przedstawiona na diagramie Pourbaix na Rys.6 opisuje zależność potencjału elektrody wodorowej od pH:



Wartość potencjału elektrody wodorowej w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem atmosferycznym można obliczyć przy pomocy równania Nernsta:

$$E_{H^+|H_2} = E_{H^+|H_2}^\circ + \frac{0.059}{2} \log \frac{(a_{H^+})^2}{p_{H_2}} = -0.059pH \quad (19)$$

Linia (b) na Rys. 6 to zależność potencjału elektrody tlenowej. W środowiskach kwaśnych i obojętnych zachodzi reakcja (XXII):



zaś w środowiskach zasadowych reakcja (XXIII):



Stosując równanie Nernsta w odniesieniu do reakcji (XXII):

$$E_{O_2|H_2O} = E_{O_2|H_2O}^\circ + \frac{0.059}{2} \log (a_{H^+})^2 (p_{O_2})^{1/2} = 1.230 - 0.059pH \quad (20)$$

Linie (a) i (b) na diagramach Pourbaix są względem siebie równoległe (nachylenie  $-0.0592$ ) i wyznaczają pole termodynamicznej stabilności wody pod ciśnieniem 1 atm. Poniżej linii (a) zachodzi reakcja rozkładu wody prowadząca do wydzielania wodoru. Powyżej linii (b) następuje rozkład wody i wydzielanie tlenu.

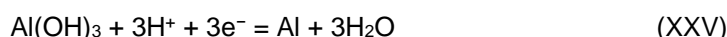
Linia (1) opisuje równowagę reakcji (XXIV):



Równanie Nernsta na potencjał równowagowy elektrody  $Al|Al^{3+}$  ma postać:

$$E_{Al|Al^{3+}} = -1.676 + \frac{0.059}{3} \log a_{Al^{3+}} = -1.794 V \quad (21)$$

Linia (2) opisuje warunki równowagi reakcji (XXV):



Dla reakcji (XXV) można zapisać następujące równanie:

$$E_{Al(OH)_3|Al} = -1.563 - 0.059pH \quad (22)$$

Linia (3) to równowaga reakcji (XXVI):



Równanie Nernsta dla powyższej reakcji ma postać:

$$\begin{aligned} E_{Al(OH)_4^-|Al} &= -1.200 + \frac{0.059}{3} \log a_{Al(OH)_4^-} - 0.079pH \\ &= -1.320 - 0.079pH \end{aligned} \quad (23)$$

Linia (4) opisuje równowagę reakcji (XXVII):



Równowaga reakcji (XXVII) zależy wyłącznie od pH:

$$pH = 2.44 - \frac{1}{3} \log a_{Al^{3+}} = 4.44 \quad (24)$$

Linia (5) to równowaga reakcji (XXVIII):



Równowaga powyższej reakcji również zależy tylko od pH:

$$pH = 16.53 + \log a_{Al(OH)_4^-} = 10.53 \quad (25)$$

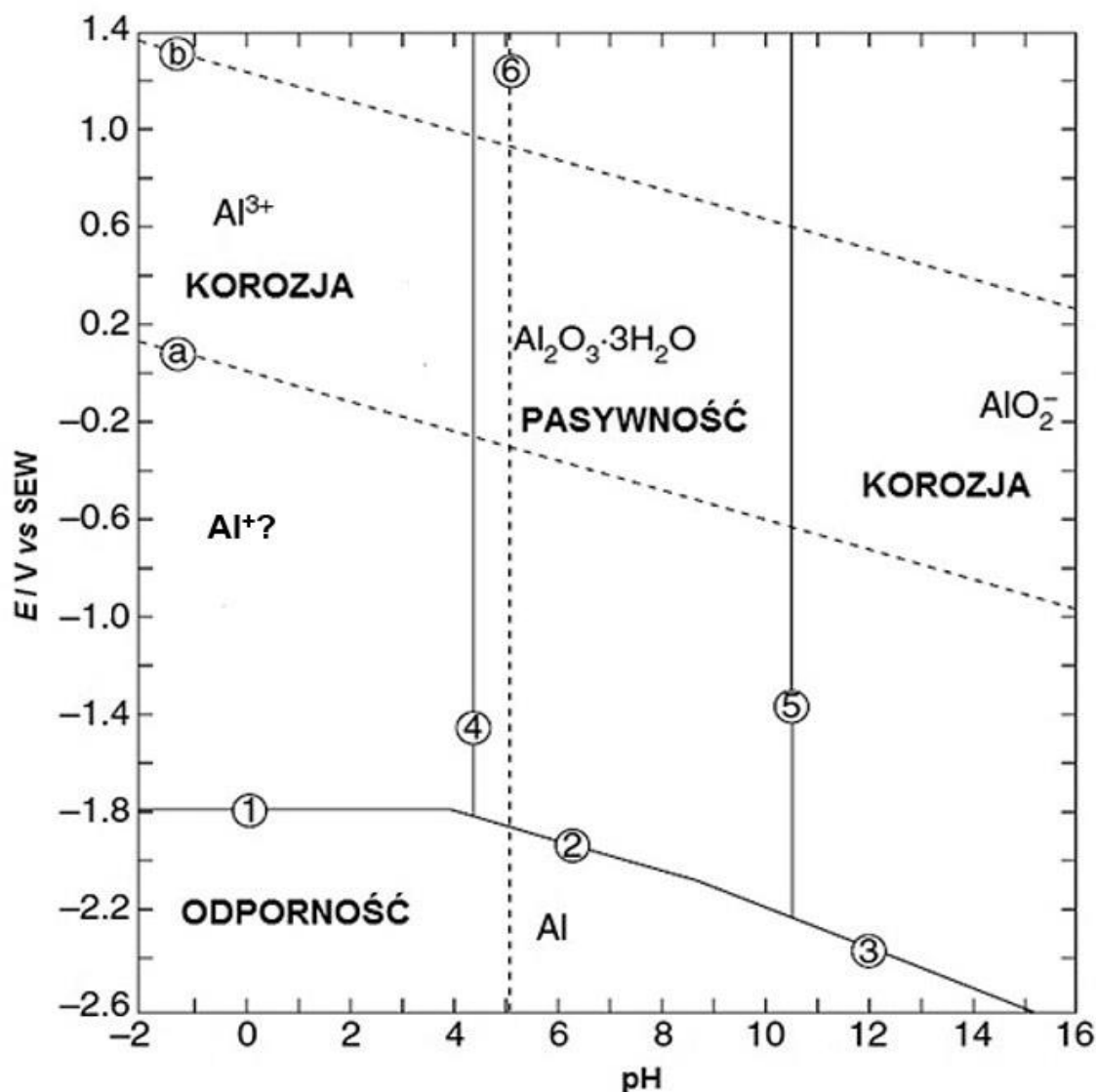
Linia (6) przedstawia względną równowagę dwóch form jonowych  $Al^{3+}$  i  $AlO_2^-$ :



Równowagę tej reakcji opisuje zależność (26):

$$\log \left( \frac{a_{AlO_2^-}}{a_{Al^{3+}}} \right) = -20.30 + 4pH = 5.07 \quad (26)$$

Rys. 6 przedstawia diagram Pourbaix dla aluminium w środowisku wodnym w temperaturze 25°C. Diagram ten pozwala określić regiony stabilności termodynamicznej czterech podstawowych form aluminium: metalu Al, tlenku w postaci hydrargilitu/gibbsytu  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  oraz dwóch form jonowych  $Al^{3+}$  i  $AlO_2^-$ .



**Rys. 6.** Diagram Pourbaix dla aluminium w środowisku wodnym w temperaturze 25°C. Stężenia form jonowych są równe ich aktywności stężeniowej i wynoszą  $a_{Al^{3+}} = a_{Al(OH)_4^-} = 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> [68].

Linie (1), (2) i (3) na diagramie Pourbaix na Rys. 6 wyznaczają potencjał ochronny aluminium – poniżej tego potencjału metal nie ulega korozji i jest odporny. Aluminium to metal pasywujący się, więc jego odporność korozyjna jest ściśle uzależniona od obecności ochronnej warstwy tlenkowej zbudowanej z  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Obszar termodynamicznej stabilności warstwy pasywnej określają linie (2), (4) i (5). Warstwa pasywna na powierzchni aluminium jest stabilna w zakresie pH od 4 do 9. W obszarze termodynamicznej stabilności warstwy pasywnej, aluminium jest odporne na korozję ogólną, ale może zachodzić na jego powierzchni korozja lokalna (korozja wżerowa, korozja szczelinowa). Granice stabilności stanu pasywnego zależą od temperatury, postaci tlenku i niskiej rozpuszczalności aluminium. Informacje stechiometryczne i termodynamiczne przedstawione na diagramach Pourbaix dotyczą stabilności grubych warstw tlenkowych, podczas gdy formujące się samorzutnie warstwy pasywne na metalach i stopach są bardzo cienkie. Strehblow i wsp. [72] wykazali, że żelazo, nikiel i stałe stopowe mogą znajdować się w stanie pasywnym nawet w silnie kwaśnych środowiskach, co jest niezgodne

z przewidywaniami diagramów Pourbaix. Poza zakresem pH 4 – 9, aluminium ulega korozji. W środowiskach kwaśnych o pH < 4 aluminium roztwarza się do jonów Al<sup>3+</sup> (linia (4)), a w roztworach zasadowych o pH > 9 tworzy jony metaglinianowe AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> (linia (5)). Amfoteryczny charakter aluminium obrazuje linia (6) (równowaga związków rozpuszczalnych Al<sup>3+</sup> i AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Potencjał wydzielania wodoru (linia (a)) jest wyższy niż potencjały reakcji korozyjnych (1) i (3), które opisują równowagę pomiędzy aluminium-metalem a jego formami jonowymi, odpowiednio Al<sup>3+</sup> i Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. W obu przypadkach, reakcji korozyjnej metalu towarzyszy wydzielaniu się wodoru, które jest termodynamicznie możliwe na lokalnych obszarach katodowych, zlokalizowanych w ogniwie galwanicznym w strukturze metalu [68].

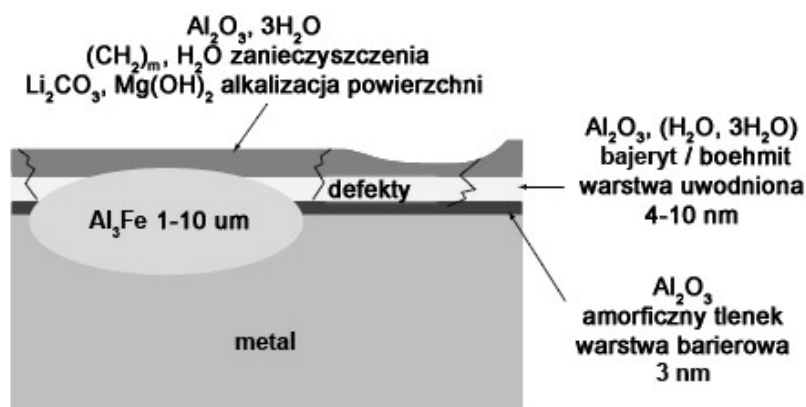
### 1.3.3. Aluminium w stanie pasywnym

Aluminium to bardzo reaktywny metal, który w wielu przypadkach posiada wysoką odporność korozyjną ze względu na obecność na jego powierzchni cienkiej, dobrze przylegającej warstwy tlenku glinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Warstwa pasywna na powierzchni metalu i jego stopów formuje się samorzutnie w wyniku działania tlenu zawartego w powietrzu i/lub rozpuszczonego w wodzie oraz pod wpływem samej wody [46]. Reakcja tworzenia się tlenku glinu na powierzchni aluminium w środowiskach utleniających ma postać:



Zmiana energii swobodnej Gibbsa dla powyższej reakcji utleniania wynosi -1675 kJ/mol i jest jedną z najwyższych, co wyjaśnia bardzo duże powinowactwo aluminium do tlenu. Związek pomiędzy obecnością warstwy pasywnej a odpornością na korozję aluminium po raz pierwszy wykazał w 1896 roku Richardson [6], a od 1930 roku nastąpiła intensyfikacja badań związanych z tą tematyką [73].

Formująca się samorzutnie na powierzchni aluminium i jego stopów warstwa pasywna ma strukturę dwuwarstwową, a jej łączna grubość wynosi od 4 do 10 nm (Rys. 7). Bezpośrednio na powierzchni metalu powstaje zwarta i amorficzna warstwa złożona z tlenku glinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ze względu na właściwości dielektryczne, warstwa wewnętrzna ma charakter barierowy i tworzy się w dowolnej temperaturze w momencie kontaktu metalu z powietrzem lub medium utleniającym. Temperatura wpływa jedynie na końcową grubość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Warstwa wewnętrzna powstaje bardzo szybko, w ciągu kilku milisekund. Gulbranssen i Wysong [74] wykazali, że tempo tworzenia się warstwy wewnętrznej nie zależy od ciśnienia cząstkowego tlenu. Oznacza to, że warstwa tlenkowa odbudowuje się natychmiast (repasywuje) po przerwaniu jej ciągłości lub uszkodzeniu. Kinetyka wzrostu wewnętrznej warstwy barierowej w zakresie temperatur do 350 – 400°C ma charakter paraboliczny, zaś w wyższych temperaturach przyjmuje zależność liniową [75]. Proces ten zachodzi w wyniku migracji jonów Al<sup>3+</sup> przez warstwę tlenkową, zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez Cabrera [76]. Maksymalna grubość wewnętrznej warstwy pasywnej na powierzchni aluminium wynosi 3 – 4 nm [77].



Rys. 7. Struktura warstwy pasywnej na powierzchni aluminium i jego stopów [53].

Warstwa zewnętrzna tworzy się na warstwie wewnętrznej w wyniku reakcji hydrolizy w kontakcie z środowiskiem. Proces formowania się warstwy jest długotrwały i wynosi kilka tygodni, a nawet miesięcy. Wzrost warstwy zewnętrznej uzależniony jest od warunków fizyko-chemicznych, takich jak wilgotność względna i temperatura [78]. Warstwa zewnętrzna jest mniej zwarta niż warstwa barierowa i posiada w swojej strukturze pory. Skład warstwy może być bardzo złożony, jednak przeważają w niej uwodnione formy tlenku i wodorotlenku glinu. W wyniku długotrwałego kontaktu z środowiskiem wodnym, zachodzi wzrost warstwy, który dodatkowo przyspiesza wysoka temperatura.

W zależności od warunków formowania się warstwy, a zwłaszcza od temperatury, naturalnie wytworzona warstwa pasywna na aluminium może składać się z różnych odmian alotropowych tlenku glinu, które przedstawiono w Tabeli 10. W temperaturach poniżej 100°C zewnętrzna warstwa pasywna zbudowana jest głównie z bajerytu i boehmitu, zaś dla bardzo wysokich temperatur powyżej 350°C, jej główny składnik stanowi korund.

**Tabela 10.** Odmiany alotropowe tlenku glinu występujące w warstwie pasywnej na powierzchni aluminium i jego stopów. Opracowanie własne na podstawie [53,55].

Odmiana alotropowa	Wzór chemiczny	Struktura krystalograficzna	Temperatura formowania / °C	Gęstość / g/cm <sup>3</sup>
Amorficzna alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	< 50 – 60	3.40
Bajeryt	α-Al(OH) <sub>3</sub>	jednoskośna	60 – 90	2.53
Boehmit	γ-AlOOH	ortorombowa	> 90	3.01
Korund	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	heksagonalna	> 350	3.98

Potencjał korozyjny aluminium w stanie pasywnym jest o ponad 1 V wyższy niż potencjał standardowy metalu w stanie aktywnym. W 0.50 mol/dm<sup>3</sup> roztworze chlorku sodu  $E_{kor}$  aluminium wynosi -0.57 V vs NEW. W większości roztworów wodnych metal posiada podobną wartość potencjału [46]. Tlenek glinu tworzący warstwę pasywną posiada wiele pożądanych cech, takich jak: bierność chemiczna w szerokim zakresie pH, wysoka twardość i właściwości barierowe [79]. Warstwa tlenku na powierzchni aluminium jest bardzo kompaktowa (zwarta). Stosunek objętości tlenku do objętości związanego metalu, wyrażony przez współczynnik Pillinga-Bedwortha ( $R_{PB} = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{Al}}$ ), mieści się w zakresie 1.28 – 1.40, co wskazuje, że warstwa pasywna ściśle przylega do powierzchni aluminium i nie występują w niej niekorzystne naprężenia wewnętrzne.



Warstwa pasywna wytworzona na aluminium wysokiej czystości stanowi doskonały izolator elektryczny. Jej opór elektryczny wynosi  $10^{19} \Omega/\text{cm}$  [50].

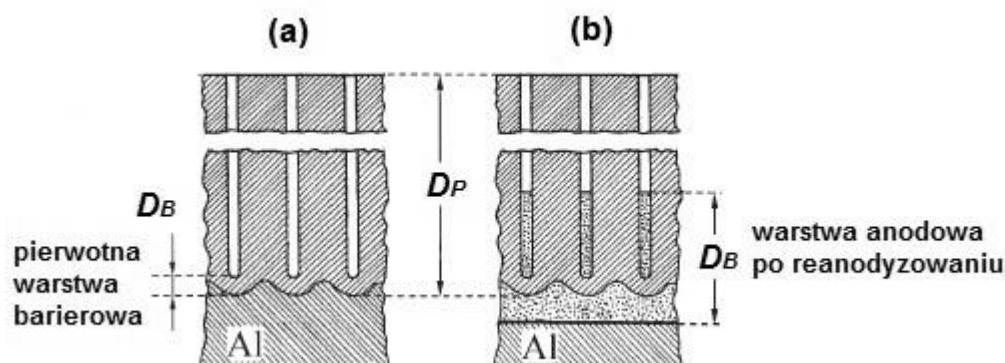
Aluminium w stanie pasywnym może ulegać korozji lokalnej ze względu na obecność defektów w warstwie pasywnej, tworzących ogniwa aktywno-pasywne. Odporność na korozję znacznie poprawia się wraz ze wzrostem czystości metalu, ale nie ma możliwości całkowitego wyeliminowania zagrożenia związanego z lokalną formą degradacji. W mniej czystym aluminium z serii 1xxx oraz stopach aluminium, obecność faz międzymetalicznych stanowi kluczowy parametr wpływający na jakość wytworzonej warstwy pasywnej i jej właściwości ochronne [80]. Fazy zbudowane są z nierozpuszczalnych związków międzymetalicznych, takich jak: żelazo, krzem i inne zanieczyszczenia oraz w mniejszym stopniu z osadów związków rozpuszczonych w osnowie. Większość faz w stopach aluminium ma charakter katodowy, ale mogą być również anodowe wtrącenia międzymetaliczne. W obu przypadkach, ze względu na różnicę potencjału pomiędzy fazą a osnową, powstają mikroogniwa galwaniczne [53,56]. Zagadnienie to omówiono szczegółowo w kolejnym punkcie pracy.

Pierwiastki stopowe, takie jak: lit, magnez i beryl, które są bardziej aktywne (mniej szlachetne) niż aluminium, utleniają się jako pierwsze, co prowadzi do utworzenia cienkiej warstwy tlenku na powierzchni metalu o ograniczonych własnościach ochronnych. Z drugiej strony, dodatki stopowe szlachetniejsze od aluminium, obecne w roztworze stałym lub w postaci małych, koherentnych wydzielań wielkości 0.5 – 50.0 nm, tworzą mieszane warstwy tlenkowe. Z kolei bardzo duże fazy, o rozmiarach 1 – 10  $\mu\text{m}$ , nie są spójne z osnową stopu i często nie utleniają się [68]. Niektóre tlenki, takie jak tlenek manganu czy magnezu, mogą wpływać na poprawę odporności stopów aluminium na korozję ogólną, gdyż ich związki wbudowują się częściowo w warstwę pasywną, inne natomiast powodują pogorszenie jakości tworzącej się warstwy tlenku glinu. Tłumaczy to m.in. fakt, dlaczego stopy aluminium serii 5xxx (Al-Mg) posiadają bardzo dobrą odporność na korozję, zaś stopy serii 2xxx i 7xxx, które w swoim składzie mają miedź czy cynk, charakteryzują się niską odpornością korozyjną [55].

Jak już wspomniano, wytworzona naturalnie na powierzchni aluminium i jego stopów warstwa pasywna posiada liczne defekty. W celu polepszenia jakości formującej się warstwy ochronnej i poprawy odporności korozyjnej, aluminium poddaje się sztucznej pasywacji w procesie anodowania (anodyzowania, eloksalowania). W wyniku kontrolowanego procesu elektrolitycznego na powierzchni metalu wytwarzana jest powłoka tlenku glinu, która cechuje się wyższą twardością i odpornością niż powstająca w sposób naturalny i samorzutny warstwa pasywna. Anodowanie aluminium i jego stopów przeprowadza się w kąpielach galwanicznych, takich jak np.: kwas chromowy (VI)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , kwas siarkowy (VI)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kwas borowy  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (metoda Boeinga) [81].

Wyróżnia się trzy główne typy warstw powstających w wyniku procesu anodowania: barierowa, porowata i złożona (kompleksowa). Na Rys. 8 przedstawiono strukturę anodowej warstwy porowatej i kompleksowej. Charakter wytworzonej powłoki zależy od warunków prowadzenia procesu eloksalacji [82]. Warstwy barierowe powstają podczas anodowania w elektrolicie, który nie rozpuszcza powłoki [83]. Charakteryzują się one małą grubością do 1  $\mu\text{m}$ ,

zwartą strukturą i wysoką opornością elektryczną. Powłoka porowata (Rys. 8a) formuje się w rozpuszczającym ją kwasie. Ma ona strukturę dwuwarstwową. Przy powierzchni metalu powstaje cienka warstwa o grubości do 140 nm, a nad nią tworzy się gruba warstwa zewnętrzna w postaci heksagonalnych kolumn. Warstwy porowate nadają aluminium i jego stopom właściwości dekoracyjne (możliwość barwienia), ochronne, elektroizolacyjne oraz zwiększają ich twardość. Warstwy złożone (Rys. 8b) powstają w wyniku reanodyzowania powłok porowatych, które stanowią dla nich matrycę [82,84,85]. Anodowanie prowadzone jest w elektrolicie, który nie rozpuszcza tworzącej się warstwy. Anodowa warstwa kompleksowa posiada lepsze właściwości dielektryczne niż powłoka barierowa, ponieważ ma wyższy potencjał przerwania warstwy [86] i wyższą oporność elektryczną [87]. Z tych względów, warstwy złożone mają szerokie zastosowanie w elektronice do tworzenia warstw dielektrycznych w aluminiowych kondensatorach elektrolitycznych.



**Rys. 8.** Struktura anodowych warstw pasywnych wytwarzanych na powierzchni aluminium i jego stopów: (a) warstwa porowata, (b) warstwa złożona (kompleksowa).  $D_B$  – grubość warstwy barierowej,  $D_P$  – grubość warstwy porowatej [82].

Wzrost odporności na korozję, zapewniany przez warstwy anodowe na powierzchni aluminium i jego stopów, zależy od ich właściwości, integralności, grubości oraz stopnia uszczelnienia. Jakość powłok anodowych to najważniejszy czynnik wpływający na ich własności. Proces uszczelnienia zmniejsza porowatość warstwy anodowej i polepsza odporność korozyjną [88–90].

### 1.3.4. Czynniki wpływające na odporność korozyjną aluminium

Odporność korozyjna aluminium i jego stopów, podobnie jak innych materiałów metalicznych, zależy od wielu czynników, które umownie można podzielić na dwie grupy: czynniki zewnętrzne (zależne od środowiska) i czynniki wewnętrzne (uwarunkowane przez skład, mikrostrukturę i technologię wytwarzania metalu). Dodatkowo, w przypadku stosowania aluminium i jego stopów w instalacjach przemysłowych, należy uwzględnić trzecią grupę czynników, związanych z warunkami eksploatacyjnymi (Tabela 11).

**Tabela 11.** Podstawowe czynniki zewnętrzne, wewnętrzne i eksploatacyjne, które wpływają na odporność korozyjną aluminium i jego stopów. Opracowanie własne na podstawie [55].

Czynniki zewnętrzne	Czynniki wewnętrzne	Czynniki eksploatacyjne
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ typ środowiska</li> <li>▪ odczyn środowiska (pH)</li> <li>▪ zawartość tlenu</li> <li>▪ zawartość soli obojętnych</li> <li>▪ zawartość jonów chlorkowych</li> <li>▪ temperatura</li> <li>▪ ciśnienie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ skład</li> <li>▪ mikrostruktura</li> <li>▪ technologia wytwarzania</li> <li>▪ obróbka cieplna</li> <li>▪ stan powierzchni</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ sposób łączenia</li> <li>▪ zasady projektowania</li> <li>▪ kontakt z innymi metalami i materiałami</li> <li>▪ naprężenia mechaniczne</li> <li>▪ konserwacja</li> </ul>

Czynniki środowiskowe, takie jak: typ i odczyn środowiska, zawartość tlenu, soli obojętnych i jonów agresywnych korozyjnie oraz temperatura i ciśnienie, odgrywają istotną rolę w odporności korozyjnej aluminium i jego stopów.

Nie jest możliwe stworzenie rygorystycznej klasyfikacji typów środowiska pod kątem ich wpływu na zachowanie korozyjne metalu. Istnieją jednak pewne ogólne przesłanki, które można sformułować w następujący sposób [55]:

- Wodne środowiska jonowe promują zachodzenie elektrochemicznych reakcji korozyjnych.
- W niejonowych środowiskach organicznych nie występują procesy związane z redukcją i utlenianiem. W tych warunkach możliwa jest jednak korozja aluminium np. w niewodnych alkoholach i fenolach w podwyższonych temperaturach.
- Media gazowe nie są bardzo reaktywne korozyjnie w temperaturze otoczenie, jeżeli nie zawierają wilgoci.
- Media stałe (proszki), podobnie jak gazy, nie są reaktywne korozyjnie, z wyjątkiem obecności wilgoci. Bezwodne sole nieorganiczne oraz hydraty nie powinny reagować z aluminium i jego stopami.
- Działanie związków organicznych zależy od reaktywności ich grup funkcyjnych (kwasy organiczne  $\text{RCOOH}$  są bardziej reaktywne niż ketony  $\text{R}_1\text{COR}_2$ , alkohole pierwszorzędowe  $\text{RCH}_2\text{OH}$  są bardziej reaktywne niż alkohole drugo- ( $\text{R}_1\text{CHOHR}_2$ ) i trzeciorzędowe ( $\text{R}_1\text{COHR}_2\text{R}_3$ ) itd.).

Wartość pH to bardzo ważny czynnik warunkujący odporność korozyjną aluminium w środowiskach wodnych. Ogólny wpływ pH i potencjału na zachowanie elektrochemiczne aluminium, w postaci diagramu Pourbaix, przedstawiono w punkcie I.3.2. pracy. Warto podkreślić, że nie tylko pH, ale również natura kwasu (rodzaj reszty kwasowej związanej z protonem  $\text{H}^+$ ) i zasady (rodzaj kationu metalu związanego z grupą  $\text{OH}^-$ ) wpływa na zachowanie korozyjne metalu. Kwasy mineralne, takie jak kwas chlorowodorowy  $\text{HCl}$ , powodują przyspieszoną degradację aluminium i jego stopów. Szybkość korozji rośnie wraz ze wzrostem stężenia  $\text{HCl}$ . Z drugiej strony, stężony kwas azotowy (V)  $\text{HNO}_3$  nie reaguje z aluminium, a ze względu na swoje działanie utleniające prowadzi do nieznacznego polepszenia odporności naturalnie wytworzonej warstwy pasywnej. W stężeniu powyżej 50%  $\text{HNO}_3$  wykorzystywany jest do trawienia aluminium. Roztwory zasadowe (wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu) nawet w niskich stężeniach

są bardzo agresywne korozyjnie dla aluminium i jego stopów, zaś amoniak, przy tym samym pH, prowadzi do nieznacznej korozji metalu. W temperaturze 20°C szybkość korozji aluminium w 4 g/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH (pH = 12.7) wynosi 7 mm/rok, zaś w 500 g/dm<sup>3</sup> roztworze amoniaku (pH = 12.2) jest równa 0.3 mm/rok [55].

Tlen, który w środowiskach elektrolitycznych stanowi utleniacz, wpływa na wzrost szybkości reakcji katodowej, a tym samym może przyspieszać proces korozyjny. Jednocześnie, tlen jest niezbędny do formowania się warstwy pasywnej na powierzchni aluminium i jego stopów. W roztworach o niskim pH tlen to depolaryzator i zwiększa on szybkość korozji aluminium. W środowiskach zasadowych jest odwrotnie – tlen ma działanie inhibicyjne i prowadzi do zmniejszenia szybkości korozji [91].

Obecność rozpuszczonych soli obojętnych, które nie reagują z metalem i warstwą pasywną, wpływa na wzrost przewodnictwa elektrolitu, a to przekłada się na wzrost szybkości korozji aluminium [53]. Warto zaznaczyć, że w złożonych mediach, w których występuje kilka anionów i kationów, mogą one wzajemnie oddziaływać ze sobą synergistycznie lub antagonistycznie. Przykładem może być korozja aluminium w rozcieńczonych roztworach kwasu fosforowego (V) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, w których obecność jonów sodu Na<sup>+</sup> lub amonowych NH<sub>4</sub><sup>+</sup> powoduje obniżenie szybkości korozji metalu [92].

W agresywnych korozyjnie środowiskach zawierających jony chlorkowe Cl<sup>-</sup> zachodzi korozja wżerowa aluminium i jego stopów. Proces inicjowany jest przez defekty i mikrowady obecne w warstwie pasywnej. Sama obecność jonów chlorkowych nie jest wystarczająca. Zaobserwowano, że wżery nie występują na izolowanych próbkach aluminium eksponowanych w odpowietrzanej wodzie morskiej. Do zajścia korozji wżerowej konieczny jest również utleniacz, którego rolę najczęściej pełni rozpuszczony w środowisku tlen. Woda z kranu, która zawiera powyżej 50 ppm jonów chlorkowych i/lub zanieczyszczenia w postaci jonów metali ciężkich (Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) stanowi doskonałe środowisko do zajścia korozji wżerowej aluminium. Agresywnie korozyjnie działanie jonów Cl<sup>-</sup> można ograniczyć przez obecność węglanów w środowisku [50,93].

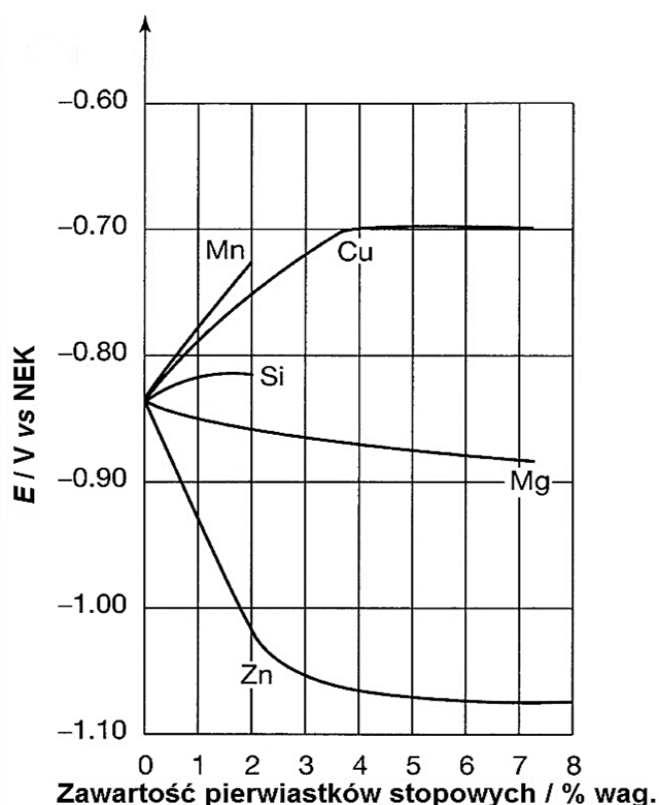
Oddziaływanie temperatury na korozję aluminium i jego stopów ma złożony charakter. Przede wszystkim wpływa ona na strukturę krystaliczną warstwy pasywnej oraz stopień agresywności korozyjnej środowiska. Wzrost temperatury prowadzi do zmniejszenia rozpuszczalności tlenu, co w środowiskach kwaśnych stanowi pożądany efekt. W wyższych temperaturach spada także rozpuszczalność siarczanów i węglanów magnezu oraz wapnia (związków regulujących twardość wody), które mogą w niewielkich ilościach wbudowywać się w warstwę pasywną na powierzchni aluminium. Powszechnie wiadomo, że wzrost temperatury prowadzi do wzrostu szybkości reakcji chemicznej. W przypadku korozji aluminium, zjawisko to dotyczy kwasów nieorganicznych, zasad oraz niektórych związków organicznych, takich jak: alkohole, fenole i pochodne chlorowane, szczególnie w pobliżu temperatur ich wrzenia. Temperatura może wpływać również na strukturę stopów aluminium. W wyniku przedłużonego ogrzewania w umiarkowanym zakresie temperatur, następuje modyfikacja właściwości mechanicznych i odporności na korozję. Sytuacja ta ma miejsce w stopach aluminium serii 5xxx,

które zawierają powyżej 3.5% wag. magnezu po podgrzaniu do temperatury 70 – 80°C lub wyższej oraz w stopach serii 7xxx, jeżeli są one wystawione na działanie temperatury starzenia (ang. *ageing temperature*) powyżej 100 – 120°C [55,94].

Wpływ ciśnienia jest ograniczony i przejawia się jedynie w procesach korozyjnych, które przebiegają z depolaryzacją tlenową. Zgodnie z prawem Henry'ego [95], wraz ze wzrostem ciśnienia gazu rośnie jego stężenie w fazie ciekłej. Wysokie ciśnienie tlenu w roztworach o niskim pH będzie powodować przyspieszenie procesu korozji aluminium i jego stopów.

Do czynników wewnętrznych, wpływających na zachowanie elektrochemiczne aluminium i jego stopów, można zaklasyfikować skład i strukturę materiału (wielkość ziaren, różnice potencjałów elektrodowych pomiędzy osnową i fazami międzymetalicznymi), obecność naprężeń powstałych w trakcie produkcji i obróbki cieplnej oraz stan powierzchni.

Pierwiastki stopowe nie tylko wpływają na poprawę własności mechanicznych aluminium, ale również modyfikują jego potencjał korozyjny oraz odporność na korozję. Wpływ głównych pierwiastków stopowych na potencjał korozyjny aluminium przedstawiono na Rys. 9.



Rys. 9. Wpływ głównych pierwiastków stopowych na potencjał korozyjny aluminium [56,96].

Dodatki stopowe mniej aktywne niż aluminium w roztworze stałym (mangan, miedź i krzem) prowadzą do wzrostu potencjału korozyjnego metalu. Pierwiastki stopowe bardziej aktywne niż aluminium (cynk i magnez) powodują obniżenie wartości  $E_{kor}$ . W napowietrzonych roztworach chlorku sodu potencjał korozyjny czystego aluminium i stopów serii 3xxx wynosi -740 mV względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Stopy aluminium o dużej zawartości cynku i/lub magnezu mają o ok. 260 mV niższy potencjał korozyjny. Wartość  $E_{kor}$  dla stopów serii

2xxx, w których głównym pierwiastkiem stopowym jest miedź, jest o 140 mV wyższa w porównaniu do czystego aluminium [53,97].

Wtrącenia międzymetaliczne obecne w osnowie stopów aluminium mają charakter katodowy bądź anodowy, co prowadzi do tworzenia mikroogniw korozyjnych oraz obniżenia odporności na korozję. Aluminium o wysokiej czystości posiada wyższą odporność korozyjną niż techniczny metal, który z kolei jest zwykle bardziej odporny niż stopy aluminium [46].

Metalurzy i inżynierowie materiałowi opracowali wiele metod wytwarzania stopów aluminium, takich jak: odlewanie, walcowanie, wyłaczanie itp. Odlewnicze stopy aluminium bez dodatku miedzi charakteryzują się wyższą odpornością na korozję wżerową w porównaniu do stopów kutech (do obróbki plastycznej) przetwarzanych przez walcowanie lub wyłaczanie, co najprawdopodobniej związane jest z powstawaniem bardziej odpornej warstwy pasywnej na powierzchni odlewów niż półproduktów kutech. Obróbka mechaniczna powierzchni odlewniczych stopów aluminium wpływa na zwiększenie podatności na korozję wżerową. Walcowanie odlewniczych stopów aluminium nie pogarsza odporności na korozję wżerową stopów z serii 1xx.x i 3xx.x, a wręcz może ją polepszać [98]. Obróbka na zimno stopów aluminium w niewielkim stopniu wpływa na ich odporność na korozję, ale prawdopodobnie zmienia ona charakter powstających wżerów korozyjnych.

Obróbka cieplna utwardzanych wydzieleniowo stopów aluminium prowadzi do zmian w naturze i dystrybucji składników hutniczych obecnych w materiale, co przekłada się bezpośrednio na ich podatność na określone typy korozji, w szczególności korozję międzykrystaliczną oraz naprężeniową. Wysoką czułość na szybkość hartowania wykazują stopy aluminium serii 2xxx. Po obróbce cieplnej muszą zostać szybko schłodzone w zimnej wodzie. W przypadku, gdy szybkość hartowania jest niedostateczna i/lub temperatura wody zbyt wysoka, stopy serii 2xxx ulegają uczuleniu i stają się podatne na korozję międzykrystaliczną. Do ważnych czynników należą także temperatura i czas trwania obróbki cieplnej. Różnica na poziomie 20°C w trakcie operacji sztucznego starzenia może uczulać bądź nie stop aluminium na korozję międzykrystaliczną [55,99].

Ostatnim z grupy czynników wewnętrznych wpływających na odporność korozyjną aluminium i jego stopów jest stan powierzchni. Badania doświadczalne wykazały, że powierzchnie o dużej chropowatości, posiadające zarysowania i/lub zadrapania oraz miejscowo szlifowane są narażone na występowanie korozji lokalnej [100]. W praktyce sytuacja ta jest często obserwowana na przyziemnych i spawanych powierzchniach zbiorników np. po testach hydraulicznych. Kwaśne lub alkaliczne trawienie osłabia odporność na korozję wżerową aluminium. Rozpuszczanie wytworzonej naturalnie warstwy tlenkowej, pokrywającej związki międzymetaliczne o charakterze katodowym typu  $Al_3Fe$ , propaguje rozwój korozji lokalnej [101,102]. O ile nie jest to uzasadnione i konieczne, należy unikać stosowania kwaśnego lub zasadowego trawienia, gdyż modyfikuje ono lub całkowicie zmienia początkowy stan powierzchni metalu lub stopu. Wiąże się z tym jeszcze jedno zagrożenie. Bardzo często trudne w realizacji jest właściwe splukanie i oczyszczenie powierzchni po trawieniu, zwłaszcza w przypadku skomplikowanych kształtów lub zagłębień, do których dostęp jest utrudniony czy niemożliwy.

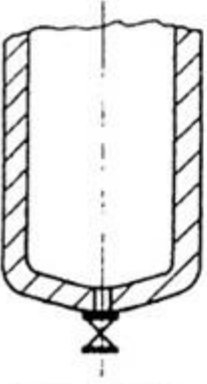
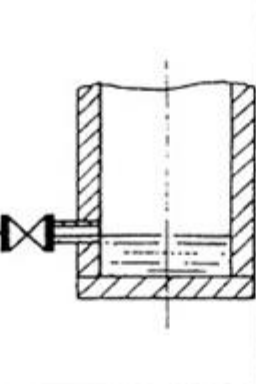



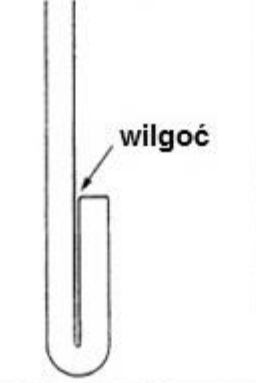

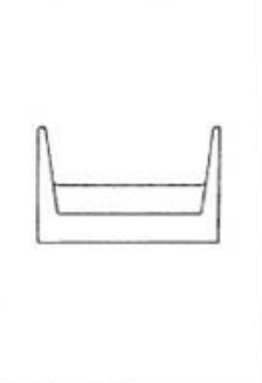
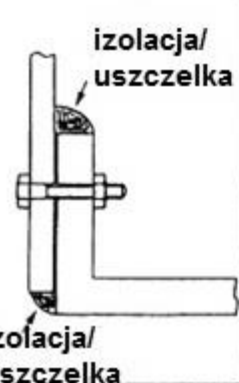
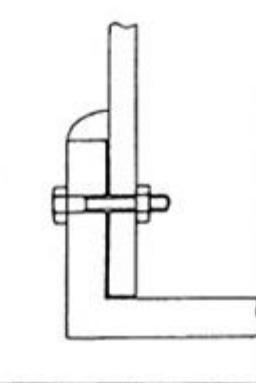
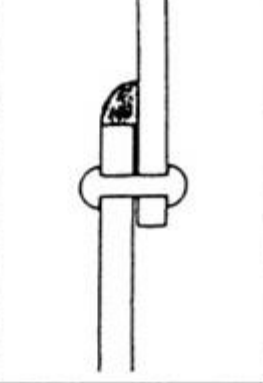
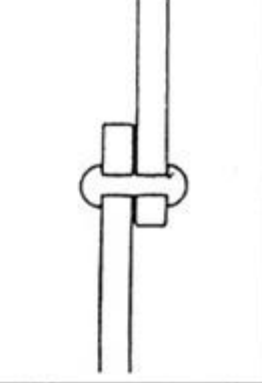
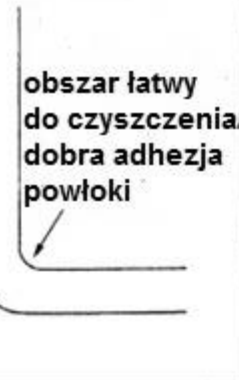



W tej sytuacji wskazane jest zastąpienie trawienia przez „suche” zabiegi, takie jak piaskowanie czy omiatanie. Preparaty do trawienia chemicznego powinny być stosowane w celu przygotowania powierzchni do anodowania, lakierowania itp. Trawienia nie należy nigdy stosować po operacji formowania oraz bezpośrednio po spawaniu.

Czynniki związane z warunkami użytkowania są często decydujące i przekładają się na żywotność elementów wykonanych z aluminium i jego stopów eksponowanych w środowiskach przemysłowych. Jednym z nich jest sposób łączenia. Spawanie stopów aluminium, z wyjątkiem stopów serii 7xxx bez dodatku miedzi, metodą MIG (ang. *metal inert gas*) [103–105] lub TIG (ang. *tungsten inert gas*) [106–108], jeżeli jest wykonywane zgodnie z procedurą nie zmniejsza oporności na korozję w obszarze strefy wpływu ciepła i spawu [109,110]. Lutowanie również nie powinno wpływać na zmianę odporności na korozję, podobnie jak inne metody łączenia (nitowanie, łączenie przy pomocy śrub, gwintowanie), jeżeli jest realizowane w prawidłowy sposób.

Termin „zasady projektowania” obejmuje wszystkie zagadnienia, które prowadzą do uzyskania ostatecznej formy danego elementu konstrukcyjnego. Nieodpowiedni projekt może mieć katastrofalny wpływ na odporność na korozję konstrukcji, nawet jeżeli dobór materiału i warunki eksploatacyjne były prawidłowe [111–113]. Jedną z podstawowych zasad projektowania jest unikanie miejsc i wgłębień, w których mogłoby nastąpić gromadzenie się wody i wilgoci [114]. Nie wskazane jest również stosowanie przerywanych spoin spawów oraz pozostawianie pustych szczelin (Rys. 10).

Kontakt elementów wykonanych z aluminium i jego stopów z innymi metalami lub grafitem jest możliwy, jeśli w prawidłowy sposób dokonano oceny ryzyka występowania korozji galwanicznej. Kontakt z materiałami niemetalicznymi nie powoduje ryzyka zachodzenia korozji galwanicznej. Materiały porowate mogą propagować korozję aluminium [115,116]. W wyniku oddziaływania cyklicznych naprężeń mechanicznych, aluminium i jego stopy mogą ulegać korozji naprężeniowej [117,118].

Wykonywanie okresowej konserwacji elementów, takich jak np. urządzenia przemysłowe, zwiększa ich żywotność. Okresowe usuwanie pyłów i nieorganicznych osadów znacząco zmniejsza ryzyko występowania korozji wżerowej. Wymienniki ciepła wykonane z aluminium i poddawane regularnej konserwacji są w stanie pracować powyżej 10 lat w zakładach nawozów sztucznych, gdzie są narażone na wysokie stężenia pyłów [119].

Prawidłowo	Nieprawidłowo	Prawidłowo	Nieprawidłowo
			
			
			
			

Rys. 10. Podstawowe zasady projektowania – przykłady [55].



#### I.4. Korozja aluminium w wodnych środowiskach zasadowych

Korozja aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych zachodzi w wyniku szkodliwego oddziaływania jonów hydroksylowych  $\text{OH}^-$ , które powodują rozpuszczanie ochronnej warstwy pasywnej. Szybkość tego procesu zależy bezpośrednio od stężenia jonów  $\text{OH}^-$  i jonów tetrahydroksyglinianowych  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  w obszarze zewnętrznej warstwy Helmholtza (obszarze granicznym warstwa pasywna/elektrolit). Transport jonów  $\text{OH}^-$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  przez elektrolit do powierzchni metal/elektrolit powoduje anodowe roztwarzanie aluminium [120]. Niektórzy badacze [121,122] nie zgadzają się z tą teorią. Uważają, że transport jonów  $\text{OH}^-$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  nie wpływa w istotny sposób na wzrost gęstości prądu anodowego czystego aluminium w roztworach wodorotlenku potasu o stężeniu większym niż  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Dyfuzja jonów hydroksylowych z roztworu do granicy warstwy pasywnej/elektrolit przy wyższych stężeniach KOH zależy jedynie od ilości jonów  $\text{OH}^-$ . W celu zbadania jednoczesnego wpływu jonów  $\text{OH}^-$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  na zachowanie korozyjne aluminium należy prowadzić badania w bardziej rozcieńczonych środowiskach zasadowych.

Reakcja korozyjna aluminium w roztworach alkalicznych ma charakter egzotermiczny i towarzyszy jej wydzielanie energii w ilości  $36 \text{ kcal/g}$  ( $151 \text{ kJ/g}$ ) [123]. Mechanizm anodowego rozpuszczania aluminium w środowiskach zasadowych nie może być rozpatrywany jako prosty, jednoetapowy proces. Kinetyka roztwarzania metalu obejmuje dwie sprzężone ze sobą reakcje, związane z przeniesieniem ładunku pomiędzy Al i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (reakcja anodowa) oraz  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{H}_2$  (reakcja katodowa) [121].

##### I.4.1. Trwałość termodynamiczna aluminium

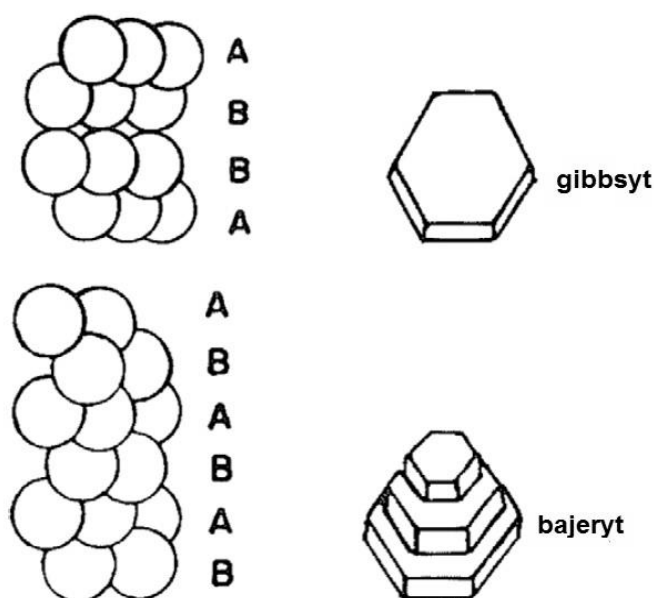
Warstwa pasywna zbudowana z tlenku glinu zapewnia lepszą odporność na korozję i niższą szybkość utleniania niż inne ochronne warstwy tlenkowe, takie jak np. tlenek chromu na powierzchni stali wysokostopowych. Tlenek glinu obecny na powierzchni aluminium i jego stopów charakteryzuje się dobrą przyczepnością do podłoża i jest termodynamicznie stabilny w zakresie pH 4 – 9. W środowiskach zasadowych o pH > 9 następuje roztwarzanie warstwy pasywnej, a aluminium występuje w postaci rozpuszczalnych jonów tetrahydroksyglinianowych  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  [124].

Charakter alkalicznych roztworów glinianów był przedmiotem dyskusji już od 1913 roku. Mahin i wsp. [125] postulowali, że są to układy koloidalne, zaś Blum [126] twierdził, że są to roztwory rzeczywiste. Przez kilka dekad model koloidalny [127–130], jak i hipoteza roztworu rzeczywistego [131], funkcjonowały równolegle. Obecnie przyjmuje się, że w wyniku ilościowego roztwarzania metalicznego aluminium o wysokiej czystości w wodnych środowiskach zasadowych, niezawierających węglanów powstaje roztwór właściwy (molekularnie zdyspergowany) glinianów [132–134].

W literaturze istnieje kilka doniesień na temat trwałych termodynamicznie form jonowych aluminium w wodnych środowiskach zasadowych, głównie w postaci związków kompleksowych na bazie hydroksy- lub oksoglinianów. Glastonbury [134] zasugerował, że w roztworach wodorotlenku sodu o stężeniu ok. 30% przeważa forma jonowa w postaci tetrahydroksyglinianów

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Przy wyższych stężeniach  $\text{NaOH}$  jony  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ulegają dehydratacji do jonów metaglinianowych  $\text{AlO}_2^-$ , zaś dla pośrednich stężeń zasady tetrahydroksygliniany tworzą strukturę *quasi*-krystaliczną poprzez wiązania wodorowe. Eremin i wsp. [135] zaproponowali istnienie kilku odmian kompleksów mono- i polijądrowych. Wszystkie kompleksy monojądrowe bazują na  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  i mają postać:  $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , natomiast tworzenie się mierzalnych ilości  $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$  i  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  zostało zakwestionowane. Eremin i wsp. wykazali również sprzeczności istniejące w opublikowanych wcześniej przez innych autorów pracach, dotyczących polijądrowych związków glinianów w środowiskach zasadowych. Węgierski chemik Zámbo [136] w latach 70. i 80. XX wieku opisał istnienie 10 różnych możliwych form jonowych glinianów w roztworach zasadowych, z czego 7 stanowiły kompleksy monojądrowe. Wymienił także kolejne 6 kompleksów, których występowanie jest „zakładane, ale mało prawdopodobne”.

W roztworach zasadowych szybkość rozpuszczania aluminium determinowana jest przez szybkość procesu dysocjacji stałego wodorotlenku glinu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Wodorotlenek glinu może występować w postaci amorficznej lub jako jedna z trzech postaci krystalicznych: gibbsyt, bajeryt lub nordstrand. Krystaliczne postacie polimorficzne różnią się jedynie rozmieszczeniem upakowania warstwy [137], zaś struktura warstwowa Al–O–Al jest identyczna [138]. Każdy jon glinu sąsiaduje z trzema innymi, skoordynowanymi z grupami hydroksylowymi. Strukturę warstwową tworzą wiązania wodorowe. W gibbsycie, grupy hydroksylowe jednej warstwy są ułożone bezpośrednio nad grupami hydroksylowymi kolejnej warstwy, tworząc kryształ o morfologii heksagonalnej typu AB–BA–AB (Rys. 11). Grupy hydroksylowe w bajerycie znajdują się w zagłębieniach warstwy poniżej i powyżej, tworząc kryształ o kształcie stożkowym typu AB–AB–AB. Nordstrand również ma strukturę typu AB–AB–AB i składa się z naprzemiennych warstw gibbsytu i bajerytu [138].



Rys. 11. Struktura warstwowa gibbsytu i bajerytu [137].

W wodnych środowiskach zasadowych możliwe jest występowanie jeszcze dwóch odmian polimorficznych – boehmitu i pseudoboehmitu o wzorze sumarycznym  $\text{AlOOH}$ .

Obie odmiany krystaliczne posiadają identyczną strukturę w postaci podwójnej warstwy oktaedrycznych kryształów z centralnie umieszczonymi jonami glinu, ale różnią się między sobą ilością wody zawartą pomiędzy tymi warstwami [124].

Jak już stwierdzono wcześniej, rozpuszczalność aluminium w wodnych roztworach alkalicznych definiowana jest przez reakcję rozpuszczania wodorotlenku glinu. Równowagę tego procesu opisuje reakcja (XXXI):



Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Al(OH)}_3$  można wyznaczyć na podstawie zależności (27):

$$I_{\text{Al(OH)}_3} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \quad (27)$$

gdzie:  $I_{\text{Al(OH)}_3}$  – iloczyn rozpuszczalności  $\text{Al(OH)}_3$

$[\text{Al}^{3+}]$  – stężenie molowe formy jonowej  $\text{Al}^{3+}$  [mol/dm<sup>3</sup>]

$[\text{OH}^-]$  – stężenie molowe formy jonowej  $\text{OH}^-$  [mol/dm<sup>3</sup>]

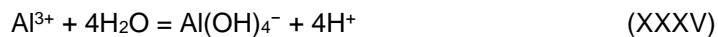
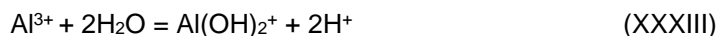
W wyniku przekształcenia równania (27) możliwe jest wyznaczenie stężenia jonów  $\text{Al}^{3+}$ :

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{I_{\text{Al(OH)}_3}}{[\text{OH}^-]^3} \quad (28)$$

W środowiskach zasadowych lub kwaśnych aluminium może występować w następujących formach jonowych:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al(OH)}_4^-$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al(OH)}_2^+$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ . Całkowita rozpuszczalność aluminium w tych warunkach stanowi sumę stężeń molowych wszystkich form jonowych:

$$\sum \text{Al}_{(aq)} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al(OH)}_2^+] + [\text{Al(OH)}_3] + [\text{Al(OH)}_4^-] \quad (29)$$

Stężenia molowe poszczególnych kompleksów Al-OH mogą być wyznaczone na podstawie następujących reakcji kompleksowania [139]:



Stałe reakcji kompleksowania  $K$  powyższych reakcji mają postać:

$$K_{\text{XXXII}} = \frac{[\text{AlOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}^{3+}]} \quad (30)$$

$$K_{\text{XXXIII}} = \frac{[\text{Al(OH)}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Al}^{3+}]} \quad (31)$$

$$K_{\text{XXXIV}} = \frac{[\text{Al(OH)}_3][\text{H}^+]^3}{[\text{Al}^{3+}]} \quad (32)$$

$$K_{\text{XXXV}} = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-][\text{H}^+]^4}{[\text{Al}^{3+}]} \quad (33)$$

Po podstawieniu równań (28) oraz (30) – (33) do wzoru (29), zależność na całkowitą rozpuszczalność aluminium można przedstawić w następujący sposób:

$$\sum Al_{(aq)} = \frac{I_{Al(OH)_3}}{[OH^-]^3} \left( 1 + \frac{K_{XXXII}}{[H^+]} + \frac{K_{XXXIII}}{[H^+]^2} + \frac{K_{XXXIV}}{[H^+]^3} + \frac{K_{XXXV}}{[H^+]^4} \right) \quad (34)$$

W oparciu o reakcję auto-dysocjacji wody:



oraz wzór na iloczyn jonowy wody  $K_{H_2O}$ :

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \quad (35)$$

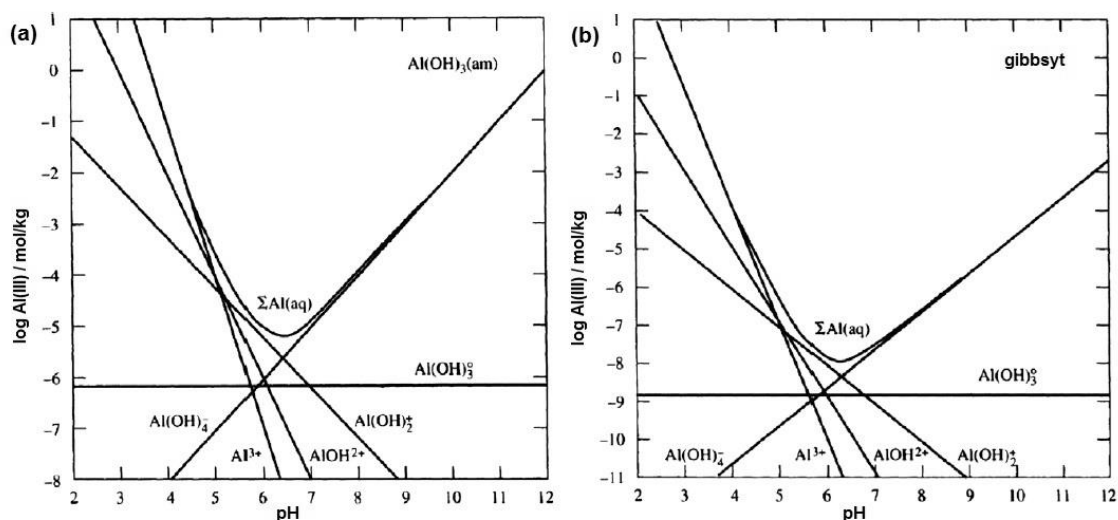
stężenie molowe jonów  $OH^-$  można wyznaczyć na podstawie zależności (36):

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \quad (36)$$

Podstawiając powyższe równanie do wzoru (34) otrzymuje się równanie (37) w postaci:

$$\sum Al_{(aq)} = \frac{I_{Al(OH)_3}}{K_{H_2O}^3} \left( [H^+]^3 + K_{XXXII}[H^+]^2 + K_{XXXIII}[H^+] + K_{XXXIV} + \frac{K_{XXXV}}{[H^+]} \right) \quad (37)$$

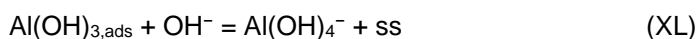
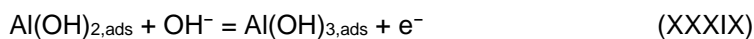
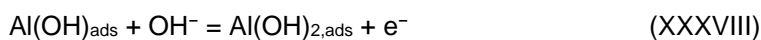
Wartości liczbowe, odpowiadające stałym występującym w równaniu (37), można znaleźć w pracy [137]. Przykładowo dla temperatury 25°C wynoszą one odpowiednio:  $K_{XXXII} = 10^{-5.0}$ ,  $K_{XXXIII} = 10^{-10.1}$ ,  $K_{XXXIV} = 10^{-16.9}$ ,  $K_{XXXV} = 10^{-22.7}$ ,  $K_{H_2O} = 10^{-14.0}$ ,  $I_{Al(OH)_3} = 10^{-31.2}$  dla amorficznego wodorotlenku glinu oraz  $10^{-33.9}$  dla gibbsytu. Równowagi poszczególnych form rozpuszczalnych i odpowiadające im całkowite stężenie aluminium w roztworze przedstawiono na Rys. 12. W środowiskach zasadowych aluminium występuje głównie w postaci jonów  $Al(OH)_4^-$ , zaś jony  $Al^{3+}$  są niestabilne termodynamicznie w tych warunkach. Porównanie wykresów na Rys. 12a i b wskazuje, że amorficzny wodorotlenek glinu charakteryzuje się wyższym stężeniem rozpuszczalnego aluminium (ok.  $10^{-6}$  mol/kg) niż krystaliczny gibbsyt (ok.  $10^{-9}$  mol/kg). Całkowite stężenie rozpuszczalnego aluminium osiąga minimum w zakresie obojętnego pH i rośnie wraz ze wzrostem pH w roztworach alkalicznych i maleje wraz ze wzrostem pH w środowiskach kwaśnych. Wykresy na Rys. 12 pozwalają na określenie stężenia rozpuszczalnego aluminium w temperaturze 25°C, podczas gdy rozpuszczalność Al w innych temperaturach można wyznaczyć na podstawie równania van't Hoffa (równanie (2)).



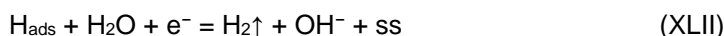
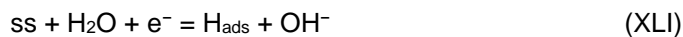
Rys. 12. Rozpuszczalność: (a) amorficznego  $\text{Al(OH)}_3$ , (b) gibbsytu w funkcji pH w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  [139].

#### 1.4.2. Mechanizm korozji aluminium

Mechanizm elektrochemicznego roztrawiania aluminium w wodnych środowiskach zasadowych przedstawiono w wielu pracach [120–122,140–145]. Macdonald i wsp. [140] zaproponowali model anodowego rozpuszczania aluminium zachodzącego z udziałem jonów  $\text{OH}^-$  obecnych na powierzchni metalu:



Indeks dolny „ads” oznacza cząsteczki zaadsorbowane na powierzchni metalu, zaś „ss” – puste miejsca na powierzchni aluminium. Metaliczne aluminium jest utleniane do jonów tetrahydroksyglinianowych w 4-etapowym procesie. Pierwsze 3. etapy mają charakter elektrochemiczny (transfer elektronów) i zachodzą bardzo szybko. Ostatni, 4. etap jest bardzo wolny i polega na chemicznym rozpuszczaniu wodorotlenku glinu do jonów  $\text{Al(OH)}_4^-$ . W tym samym czasie, na powierzchni aluminium zachodzi rozkład wody zgodnie z mechanizmem Volmera-Heyrovsky’ego [144,146,147]:



Mechanizm opracowany przez Macdonalda i wsp. cechuje się następującymi elementami:

- Częściowa reakcja anodowa (korozja aluminium) i katodowa (wydzielanie się wodoru) są „sprzężone” ze sobą w wyniku konkurencji o puste miejsca na powierzchni aluminium.
- Warunki adsorpcji Langmuira mają złożony charakter.
- Reakcje przeniesienia ładunku spełniają założenia równania Tafela.

- Efekty związane z przeniesieniem masy są zaniechane.

Na podstawie danych impedancyjnych, Macdonald i wsp. wyznaczyli współczynniki przeniesienia ładunku równe  $\xi < 0.1$ , co przypisano obecności bardzo reaktywnych form, takich jak aluminium i jony hydroksylowe. Inna hipoteza zakłada, że niskie wartości  $\xi$  mogą odzwierciedlać silne oddziaływania odpychające zaadsorbowanych na powierzchni aluminium grup hydroksylowych. W przypadku korozji aluminium w środowiskach zasadowych, szybkość reakcji korozyjnej najprawdopodobniej w dużo mniejszym stopniu zależy od potencjału niż przewiduje to równanie Butlera-Volmera [148,149]. Teoria ta została potwierdzona przez wcześniejsze badania Plumba i Swaina [150], którzy stwierdzili, że przy  $\text{pH} < 12.4$  potencjał elektrody zależy od stężenia jonów  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  i  $\text{pH}$ , zaś dla  $\text{pH} > 12.4$  potencjał elektrody determinowany jest przez bezpośrednią reakcję pomiędzy jonami  $\text{OH}^-$  w roztworze i jonami metalu na jego powierzchni.

Chu i Savinell [121] zasugerowali bardzo podobny mechanizm roztwarzania, w którym dwa szybkie etapy – jonizacja aluminium i reakcja formowania się wodorotlenku glinu połączone są z wolnym etapem rozpuszczania warstwy pasywnej w wyniku ataku jonów  $\text{OH}^-$ :



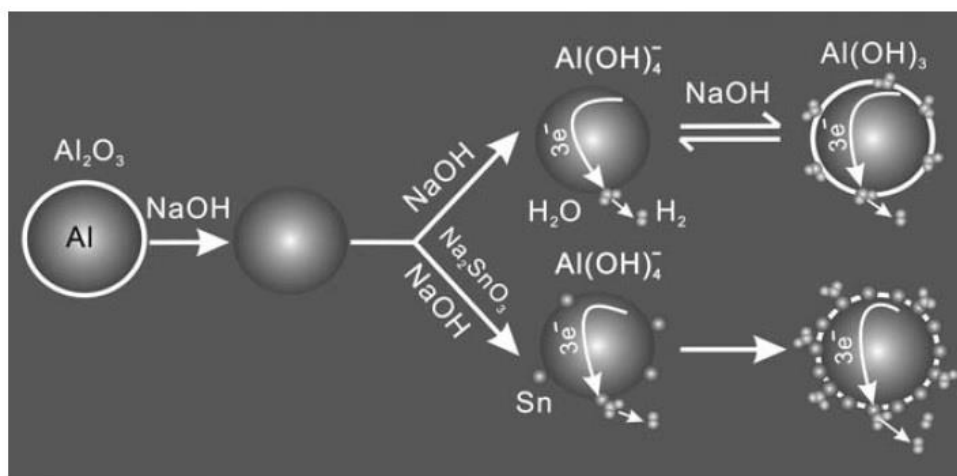
Oba mechanizmy zakładają, że tworzenie się wodorotlenku glinu jest możliwe, gdy atomy aluminium są wystawione na bezpośrednie działanie środowiska alkalicznego. Jednakże, niekiedy obserwowana jest obecność warstwy pasywnej na powierzchni metalu w roztworach zasadowych, co należy również uwzględnić w mechanizmie anodowego roztwarzania aluminium [122,141,142].

Badania Moona i Pyuana [120,141,142] wykazują, że bezpośrednie roztwarzanie aluminium jest niemożliwe w roztworach zasadowych, ponieważ jony  $\text{Al}^{3+}$  nie są w tych środowiskach trwale termodynamicznie. Z tego względu, w mechanizmie korozji aluminium w środowiskach alkalicznych należy uwzględnić jedynie pośrednie reakcje roztwarzania metalu, które obejmują również procesy zachodzące w warstwie pasywnej. Mechanizm Moona i Pyuana zakłada, że elektrochemiczne formowanie się warstwy wodorotlenku glinu zachodzi w obszarze granicznym aluminium/warstwa pasywna w wyniku inkorporacji i dyfuzji jonów hydroksylowych przez warstwę oraz chemicznego rozpuszczania przez jony  $\text{OH}^-$  w obszarze granicznym warstwa pasywna/elektrolit. Proces tworzenia się i rozpuszczania warstwy wodorotlenku glinu przebiega w dynamicznej równowadze reprezentowanej przez reakcję (XLVI):



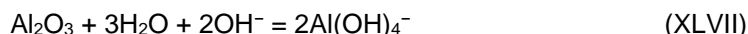
oraz reakcję (XLV). Dodatkowo, Armstrong i Braham [151] ustalili, że najwolniejszym etapem reakcji anodowej jest właśnie tworzenie się  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (reakcja (XLV)), a nie transport masy z powierzchni do objętości roztworu.

W pracy Dai i wsp. [152] także przedstawiono mechanizm korozji aluminium w wodnych środowiskach alkalicznych, w którym uwzględniona została obecność ochronnej warstwy tlenkowej (Rys. 13).



Rys. 13. Diagram przedstawiający mechanizm korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych [152].

Jak pokazano na Rys.13, barierowa warstwa pasywna zbudowana z tlenku glinu w wyniku kontaktu z środowiskiem zasadowym ulega szybkiemu rozpuszczaniu:



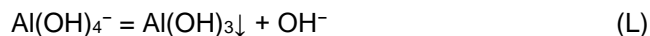
Następnie na odsłoniętej powierzchni aluminium zachodzi reakcja elektrochemiczna prowadząca do wytworzenia jonów  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ :



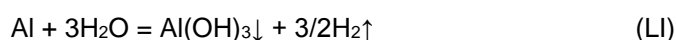
Wytworzone w wyniku reakcji anodowej (XLVIII) elektrony są natychmiast zużywane w reakcji katodowej redukcji wody, która prowadzi do powstania  $\text{H}_2$  i jonów  $\text{OH}^-$ :



Powstające w reakcji korozyjnej jony tetrahydroksyglinianowe ulegają odwracalnemu rozkładowi, jeżeli ich stężenie przekracza granicę nasycenia, w wyniku czego strąca się stały wodorotlenek glinu i następuje regeneracja jonów hydroksylowych:



Jony  $\text{OH}^-$  odgrywają podwójną rolę w procesie korozji aluminium. Prowadzą one do niszczenia warstwy pasywnej oraz promują rozpuszczanie warstwy wodorotlenku glinu. Sumaryczną reakcję korozyjną aluminium w roztworach alkalicznych można przedstawić w postaci:



W ogólnej reakcji korozyjnej (LI) nie biorą bezpośrednio udziału jony  $\text{OH}^-$ , jednak ich stężenie wpływa na szybkość i ilość wydzielającego się wodoru, głównie z powodu stosunkowo niskiej szybkości regeneracji jonów hydroksylowych w reakcji (L).

Dai i wsp. badali również wpływ dodatku cynianu (IV) sodu  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  na zachowanie elektrochemiczne aluminium. Zauważyli, że metaliczna cyna osadza się na powierzchni aluminium, co prowadzi do powstania mikroogniw galwanicznych i rzutuje na kinetykę reakcji katodowej (wzrost wydzielania się wodoru przy niższych stężeniach jonów  $\text{OH}^-$ ). Jednak obecność mikroogniw galwanicznych Al-Sn nie wpływa znacznie na zachowanie korozyjne aluminium, ponieważ proces ten kontrolowany jest przez reakcję anodową (chemiczne roztwarzanie się warstwy pasywnej i tworzenie się *in situ* wodorotlenku glinu na powierzchni metalu). Powstawanie i osadzanie się metalicznych cząstek cyny determinowane jest przez dynamiczny proces formowania/rozpuszczania się warstwy wodorotlenku glinu oraz dostępność pustych miejsc na powierzchni aluminium [152].

W opozycji do przedstawionych mechanizmów, które bazują na bezpośrednim utlenianiu metalicznego aluminium lub uwzględniają obecność warstwy pasywnej, zaproponowano teorię, według której w proces korozji zaangażowany jest powierzchniowy wodorek glinu, stanowiący produkt pośredni [153–155]. Wytworzony w wyniku reakcji katodowej wodór reaguje z aluminium tworząc wodorek, który następnie jest utleniany w reakcji anodowej do jonów tetrahydroksyglinianowych:



Badania Perraulta [153] ujawniły, że potencjał obwodu otwartego  $E_{OCP}$  zarejestrowany dla aluminium w silnie alkalicznych roztworach wodnych odpowiada dokładnie potencjałowi Nernsta reakcji (LIV) utleniania wodoru glinu do jonów  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Dodatkowe dowody na obecność wodoru glinu dostarczyli Despić i wsp. [156,157]. Odkryli oni, że tworzenie się  $\text{AlH}_3$  stanowi jeden z głównych procesów, obok rozpuszczania aluminium i wydzielania się wodoru w trakcie katodowej polaryzacji metalu. Istnieją przypuszczenia, że również korozja tytanu w środowiskach zasadowych zachodzi poprzez mechanizm z udziałem produktu pośredniego w postaci wodoru [158–160]. Adhikari i Hebert [155] udowodnili, że mechanizm roztwarzania aluminium z bezpośrednim utlenianiem metalu występuje przy neutralnym pH, zaś przy wyższych wartościach  $\text{pH} \geq 11.75$  obecny jest produkt pośredni – wodorek glinu. Warto zaznaczyć, że wodorek glinu posiada silną tendencję do utleniania się, zatem badania mające na celu jego detekcję są bardzo utrudnione.

### I.4.3. Szybkość korozji aluminium

Transport jonów hydroksylowych i tetrahydroksyglinianowych w roztworze, odpowiednio do i z granicy faz metal/elektrolit, odgrywa kluczową rolę w szybkości korozji aluminium w środowiskach zasadowych [120]. Jeżeli reakcja zachodząca na granicy faz jest znacznie szybsza niż transport w roztworze, szybkość rozpuszczania aluminium jest określana przez szybkość transportu. W tym przypadku, szybkość korozji aluminium będzie rosła wraz ze wzrostem szybkości transportu, a ten z kolei będzie większy im większa będzie prędkość



przepływu elektrolitu. Jednak, gdy szybkość transportu jest wyższa niż szybkość reakcji na granicy faz metal/elektrolit, to szybkość korozji aluminium determinowana jest przez szybkość reakcji i w niewielkim stopniu zależy od transportu jonów  $\text{OH}^-$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  przez roztwór [121,122].

Szybkość korozji aluminium w wodnych roztworach alkalicznych jest funkcją właściwości środowiska, takich jak: pH, temperatura, prędkość przepływu, przewodnictwo itd. Dużą rolę, w przypadku roztworów stojących, odgrywa czas ekspozycji metalu.

Na podstawie wyników eksperymentalnych wykazano, że szybkość korozji  $V_{kor}$  aluminium zależy logarytmicznie od pH [161]. W publikacjach istnieją jednak pewne rozbieżności dotyczące wartości pH, dla której obserwowana jest minimalna szybkość korozji. Badania Chatalova [162] i Pourbaix [68] wskazują, że jest to  $\text{pH} = 6$ , odpowiadające minimalnej rozpuszczalności różnych uwodnionych form tlenku glinu, tworzących ochronną warstwę pasywną na powierzchni metalu. Vujičić i Lovreček [163] uzyskali nieco inny charakter zależności szybkości korozji od pH. Wyznaczone przez nich wartości  $V_{kor}$  były wyższe o ok. 50% od danych uzyskanych przez Chatalova i Pourbaix, zaś minimalną szybkość korozji aluminium zaobserwowano w zakresie  $\text{pH} 8 - 10$ . W obu przypadkach, autorzy stosowali względnie krótkie czasy ekspozycji, wynoszące 1 godzinę lub mniej, w roztworach buforowych o ściśle zdefiniowanym pH. Istnieją dowody, że skład alkalicznych roztworów buforowych, szczególnie zawierających amoniak, może znacznie wpływać na szybkość korozji aluminium [92].

Wyniki długoterminowych testów korozyjnych aluminium w roztworach wodorotlenku sodu w zakresie  $\text{pH} 8 - 13$  przedstawili McKee i Brown [92] (tygodniowa ekspozycja), a w zakresie  $\text{pH} 7 - 12$  Tabrizi i wsp. [161] (80-dniowa ekspozycja). Podsumowanie danych o szybkości korozji aluminium w roztworach alkalicznych przedstawiono w Tabeli 12. Wyniki te pokazują, że szybkość korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych zależy w dużym stopniu od czasu ekspozycji. Na przykład, dla  $\text{pH} = 9$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  szybkość korozji po 1 godzinie ekspozycji w roztworze wynosi  $45 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$ , zaś po tygodniu, w tych samych warunkach ekspozycji jest niższa o  $1/3$  i ma wartość  $< 30 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{rok})$ . Ogólnie, szybkość korozji aluminium w środowiskach alkalicznych maleje wraz ze wzrostem czasu ekspozycji, co związane jest ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Szybkość zmian stężenia jonów tetrahydroksyglinianowych w funkcji czasu wyraża stosunek powierzchni próbki  $S$  do objętości roztworu  $V$ . Analizując szybkość korozji aluminium w środowiskach zasadowych, wskazane jest uwzględnienie czynników związanych ze stosunkiem  $S/V$  oraz czasem trwania ekspozycji. Wyjaśnia to również, dlaczego w publikacjach autorzy otrzymują różne wartości szybkości korozji aluminium dla analogicznych układów.

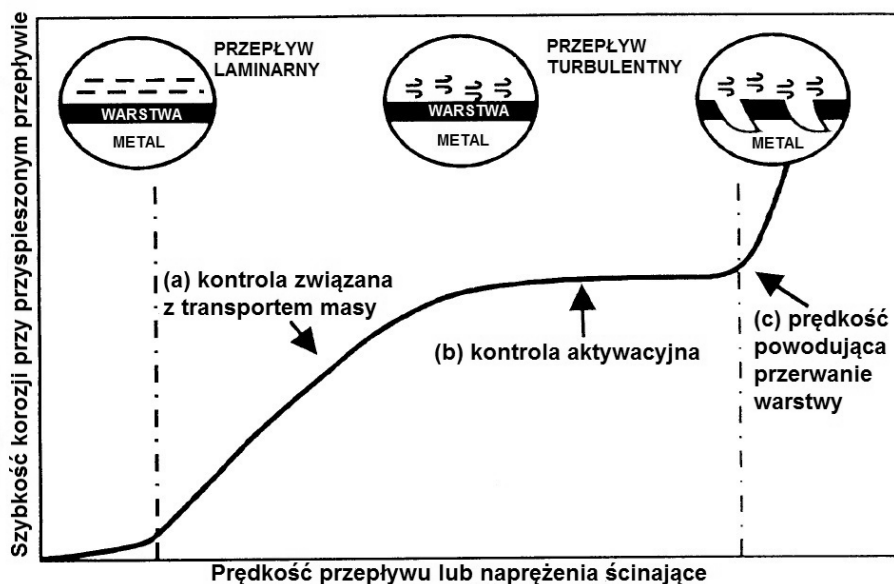
Tabela 12. Szybkość korozji aluminium w stojących roztworach zasadowych [92,161–163].

pH	Temperatura / °C	Szybkość korozji / g/(m <sup>2</sup> ·rok)	Czas ekspozycji	Literatura / uwagi
9	25	22	krótki czas	[162]
	25	45	1 h	[163]
	25	< 30	7 dni	[92]
	60	242	7 dni	[92]
10	25	280	krótki czas	[162]
	25	355	1 h	[163]
	25	55	7 dni	[92]
	30	110	40 dni	[161], uzupełniano roztwór
	30	130	40 dni	[161], 1000 ppm Cl <sup>-</sup>
	60	165	40 dni	[161], uzupełniano roztwór
	60	65	40 dni	[161], 1000 ppm Cl <sup>-</sup>
	30	270	40 dni	[161], uzupełniano roztwór
11	30	285	40 dni	[161], 1000 ppm Cl <sup>-</sup>
	60	590	40 dni	[161], uzupełniano roztwór
	60	170	40 dni	[161], 1000 ppm Cl <sup>-</sup>
	60	170	40 dni	[161], 1000 ppm Cl <sup>-</sup>

Kolejnym dowodem na to, że szybkość korozji aluminium w roztworach alkalicznych zmienia się wraz z czasem (nawet dla krótkotrwałych ekspozycji) są zmiany obserwowane w trakcie rejestracji potencjału korozyjnego, które są skorelowane ze zmianami szybkości wydzielania się wodoru generowanego w wyniku reakcji katodowej [154,164]. Bezpośrednio po zanurzeniu metalu w roztworze, jego potencjał korozyjny charakteryzuje się bardzo ujemną wartością  $-2.0$  V vs elektrody tlenkowo-rtęciowej Hg|HgO. Niska wartość  $E_{kor}$  związana jest z obecnością na powierzchni aluminium produktu pośredniego w postaci wodoru glinu i braku warstwy pasywnej, zaś w przypadku stopów aluminium możliwe jest również występowanie wodoroków składających się z głównych pierwiastków stopowych [154,165]. Etap ten charakteryzuje się wysoką szybkością wydzielania wodoru, a tym samym wysoką szybkością korozji. Gdy powierzchnia aluminium pokryje się warstwą wodorotlenku glinu, następuje zmiana potencjału korozyjnego w kierunku bardziej dodatnich wartości oraz spadek szybkości korozji.

Szybkość reakcji i dyfuzji rośnie wraz ze wzrostem temperatury, zatem szybkość korozji aluminium w środowiskach zasadowych będzie wyższa przy wyższych temperaturach (Tabela 12). Na podstawie zależności prądu korozyjnego  $i_{kor}$  w funkcji temperatury w 5 mol/dm<sup>3</sup> roztworze wodorotlenku potasu, Chu i Savinell [121] oszacowali energię aktywacji  $\Delta G \approx -13.7$  kcal/mol ( $-57.4$  kJ/mol) dla reakcji korozyjnej aluminium w roztworach alkalicznych, która jest zbliżona do wartości  $-12.3$  kcal/mol ( $-51.5$  kJ/mol) przedstawionej w raporcie [166]. Chu i Savinell zauważyli także, że warstwa uformowana na powierzchni metalu staje się cieńsza wraz ze wzrostem temperatury, co umożliwia jonom OH<sup>-</sup> łatwiejszą dyfuzję wzdłuż warstwy i zwiększa szybkość roztwarzania aluminium.

W roztworach stojących szybkość korozji jest funkcją czasu ekspozycji. Wraz z upływem czasu obserwowany jest spadek szybkości korozji. Możliwe jest również całkowite zahamowanie procesu korozji, gdy produkty korozji obecne na powierzchni metalu osiągną równowagowe stężenie lub rozpuszczalność. Sytuacja ta nie ma miejsca w przypadku układów przepływowych, gdzie ruch cieczy uniemożliwia uzyskanie stabilnego stanu równowagi [167]. Na Rys. 14 przedstawiono wpływ prędkości przepływu na szybkość korozji materiałów metalicznych. Dla niskich prędkości przepływu (sytuacja (a) na Rys. 14), proces korozji jest kontrolowany lub częściowo kontrolowany przez transport masy. Oznacza to, że szybkość roztrawiania metalu jest wyższa niż szybkość transportu masy, a stężenie produktów korozji na granicy faz metal/elektrolit znajduje się w stanie równowagi lub nasycenia. W takich przypadkach, grubość warstwy laminarnej, związanej z transportem masy, staje się cieńsza wraz ze wzrostem prędkości przepływu, co prowadzi do wzrostu szybkości korozji. Gdy prędkość przepływu osiągnie wartość krytyczną, szybkość transportu masy jest na tyle duża, aby całkowicie usunąć produkty korozji w obszarze granicznym metal/elektrolit. W wyniku tego, szybkość korozji determinowana jest przez szybkość rozpuszczania/reakcji i nie zależy od prędkości przepływu – proces korozji znajduje się pod kontrolą aktywacyjną (sytuacja (b) na Rys. 14). Dla bardzo wysokich prędkości przepływu (sytuacja (c) na Rys. 14), którym towarzyszą wysokie naprężenia ścinające, możliwe jest mechaniczne usuwanie ochronnej warstwy pasywnej obecnej na powierzchni metalu. W układach rzeczywistych, sytuacja ta ma miejsce w przypadku zjawiska kawitacji oraz erozji-korozji (połączonego oddziaływania czynników mechanicznych i korozyjnych) [168–172]. Na odsłoniętej powierzchni metalu powstają ubytki kawitacyjne oraz obserwowany jest gwałtowny wzrost szybkości korozji wraz ze wzrostem prędkości przepływu cieczy.



Rys. 14. Wpływ prędkości przepływu środowiska na szybkość korozji materiałów metalicznych [167].

Szybkość korozji aluminium w warunkach hydrodynamicznych w środowiskach zasadowych zależy od prędkości przepływu. Jednak zależność ta ma złożony charakter i zależy od szeregu czynników, takich jak np. lepkość elektrolitu czy stan powierzchni metalu. Wyjaśnia

to również fakt, dlaczego kilku autorów [121,122] uważa, że transport jonów  $\text{OH}^-$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ma niewielki wpływ na szybkość korozji aluminium, podczas gdy inni [120] twierdzą, że szybkość korozji rośnie wraz ze wzrostem prędkości przepływu. W przeciwieństwie do układów stojących, szybkość korozji aluminium jest stała w środowiskach dynamicznych, gdy prędkość przepływu jest w stanie ustalonym/jednostajnym.

Omawiając zagadnienia związane z szybkością korozji aluminium w roztworach alkalicznych, warto również skupić się na metodach pomiarowych służących do wyznaczania wartości  $V_{kor}$  w tych warunkach. Najbardziej ilościowa i wiarygodna technika oceny zachowania korozyjnego aluminium bazuje na pomiarze prądu korozyjnego w funkcji zastosowanego potencjału [121,122,144,173–175].

Ze względu na zmienny charakter szybkości korozji aluminium oraz duży wpływ czasu ekspozycji, pomiary grawimetryczne nie są miarodajne i nie pozwalają na dokładne określenie prądu korozyjnego w stanie ustalonym [176]. Bardziej preferowane są techniki *in-situ*, polegające na pomiarze ilości wydzielającego się wodoru na piance niklowej [177,178] lub pierścieniu platynowym [179,180] w trakcie utleniania wirującej elektrody. Techniki te obarczone są jednak pewną niepewnością pomiarową, związaną z błędną/niedoszacowaną detekcją ilości wydzielającego się wodoru, zwłaszcza w trakcie wzmożonej korozji i dużej szybkości emisji gazu.

Obliczenie prądu korozyjnego na podstawie objętości wydzielającego się gazowego wodoru, zebranego w trakcie pomiarów galwanostatycznych, stanowi najdokładniejszą metodę wyznaczania szybkości korozji aluminium w roztworach alkalicznych [144]. W oparciu o prawo elektrolizy Faraday'a [181,182] i prawo gazu doskonałego Clapeyrona [183], objętość wodoru zmierzoną w trakcie pomiaru wolumetrycznego można przeliczyć na prąd korozyjny korzystając z następującej zależności (38) [184,185]:

$$i_{kor} = \frac{zFpV_{H_2}}{tRT} \quad (38)$$

gdzie:  $i_{kor}$  – prąd korozyjny [A]  
 $p$  – ciśnienie atmosferyczne [Pa]  
 $V_{H_2}$  – objętość wydzielającego się wodoru [ $\text{m}^3$ ]  
 $t$  – czas trwania pomiaru wolumetrycznego [s]

Szybkość korozji aluminium w środowiskach zasadowych można obliczyć korzystając z równania (39) [186]:

$$V_{kor} = \frac{i_{kor}M_{at}K}{zdS} \quad (39)$$

gdzie:  $V_{kor}$  – szybkość korozji [mm/rok]  
 $M_{at}$  – masa atomowa metalu [g]  
 $K$  – stała ( $K = 3272 \text{ mm}/(\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{rok})$ )  
 $d$  – gęstość metalu [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

S – powierzchnia metalu [cm<sup>2</sup>]

#### I.4.4. Warstwa pasywna w środowiskach zasadowych

Podstawowa definicja stanu pasywnego bazuje na kryterium szybkości korozji. Zgodnie z nią, metal pasywny to taki, który zajmuje w szeregu elektrochemicznym pozycję odpowiadającą metalowi aktywnemu, ale w danych warunkach środowiskowych jego szybkość korozji jest bardzo mała. Na podstawie prac Faraday'a [187] i Wagnera [188] opracowano także dwie inne definicje pasywności:

- Metal aktywny jest w stanie pasywnym, jeżeli jego właściwości elektrochemiczne odpowiadają właściwościom metalu mniej aktywnego lub szlachetnego.
- Metal aktywny jest w stanie pasywnym, jeżeli wykazuje znaczną odporność na korozję w danym środowisku, w którym z termodynamicznego punktu widzenia obserwowane jest znaczne obniżenie jego energii swobodnej Gibbsa, związanej z przejściem metalu w produkty korozji.

Również w odniesieniu do samego składu i struktury warstwy pasywnej funkcjonuje kilka powszechnie akceptowanych teorii [189]. Warstwa pasywna może być rozpatrywana jako warstwa produktów reakcji (tlenków, soli, produktów korozji), które tworzą na powierzchni metalu barierę dyfuzyjną. W wyniku oddzielenia metalu od agresywnego środowiska, następuje obniżenie jego szybkości korozji. Teoria ta określana jest jako teoria warstewkowa. Druga z teorii zakłada występowanie na powierzchni metalu warstwy uformowanej w wyniku procesu chemisorpcji związków chemicznych, takich jak tlen czy organiczne inhibitory korozji. Wytworzona w ten sposób warstwa pasywna wypiera zaadsorbowane cząsteczki wody i zmniejsza szybkość anodowego rozpuszczania z udziałem zhydratowanych jonów metalu. Zgodnie z teorią adsorpcyjną, zaadsorbowany tlen wpływa na zmniejszenie gęstości prądu wymiany reakcji korozyjnej. Nawet w nie w pełni wykształconych na powierzchni metalu monowarstwach zaobserwowano efekt pasywujący [190], co sugeruje, że warstwa pasywna nie może działać jedynie w oparciu o właściwości dyfuzyjno-barierowe.

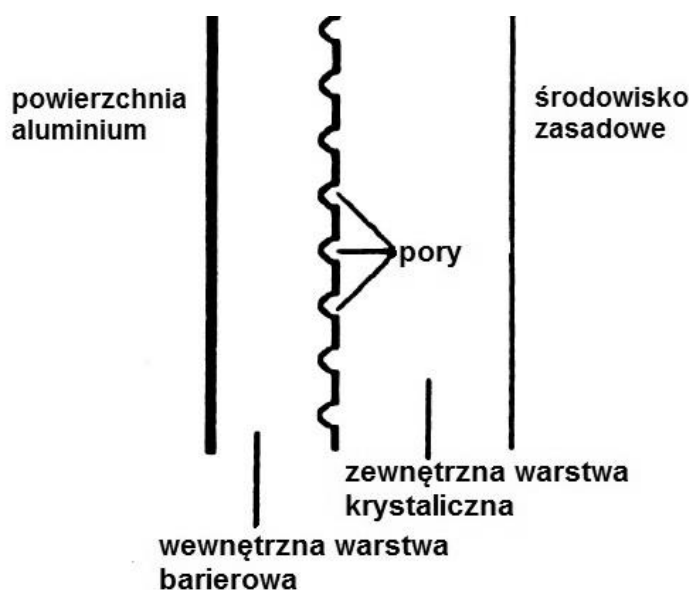
W pracy podkreślano kilkakrotnie, że obecna na powierzchni aluminium i jego stopów warstwa pasywna zbudowana z tlenku glinu jest stabilna termodynamicznie w zakresie pH 4 – 9. W wyniku przyspieszonej degradacji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych na jego powierzchni tworzy się warstwa produktów korozji, złożona głównie z wodorotlenku glinu. Jeżeli powstała warstwa produktów korozji jest dostatecznie gruba i szczelna, może stanowić ograniczenie dyfuzyjne dla dalszej korozji aluminium i tym samym, zgodnie z teorią warstewkową, pełnić rolę warstwy pasywnej. W literaturze istnieje wiele doniesień [144,161,191–193], które wskazują, że wytworzona w wyniku procesu korozyjnego aluminium w środowiskach zasadowych warstwa wodorotlenku glinu może być traktowana jako warstwa pasywna.

Proces formowania się na powierzchni aluminium i jego stopów warstwy wodorotlenku glinu w środowiskach zasadowych jest zbliżony do mechanizmu opracowanego dla obróbki hydrotermalnej aluminium w wodzie [194,195]. W wyniku hydrolizy tlenku glinu, następuje rozerwanie wiązań chemicznych Al–O–Al i utworzenie związków na bazie Al–OH. Hydroliza

natywnej warstwy pasywnej prowadzi do modyfikacji sieci tlenkowej poprzez obniżenie jej „gęstości połączenia krzyżowego” (ang. *cross-link density*) i zastąpienie jonów  $O^{2-}$  przez bardziej mobilne formy. Należą do nich protony, które mogą przeskakiwać pomiędzy atomami tlenu w wyniku przewodnictwa protonowego [196], jony hydroksylowe migrujące pomiędzy wakansjami tlenowymi oraz cząsteczki wody obecne w pustych miejscach w strukturze warstwy pasywnej, powstałych w trakcie hydrolizy. Jony  $OH^-$  stanowią defekty anionowe i mogą zostać wprowadzone do granicy faz aluminium/tlenek glinu w trakcie polaryzacji anodowej. W wyniku intensywnego nawodnienia na powierzchni aluminium formuje się warstwa tlenowo-wodorotlenkowa lub wodorotlenkowa, zbudowana z  $AlOOH$  i  $Al(OH)_3$  [73].

Podczas, gdy reakcja hydrolizy prowadzi do wbudowania się grup hydroksylowych w strukturę warstwy pasywnej, inne reakcje chemiczne mogą promować eliminację jonów  $OH^-$  i regenerację struktury tlenkowej warstwy ochronnej. Jedną z nich jest reakcja kondensacji zachodząca w objętości tlenku. W wyniku rekombinacji dwóch jonów  $OH^-$ , następuje odtworzenie wiązań  $Al-O-Al$  i wydzielenie cząsteczki wody. W obszarze granicznym aluminium/tlenek glinu jony hydroksylowe i woda mogą być usuwane przez reakcje elektrochemiczne, w których metal utlenia się, a protony są zużywane w reakcji katodowej, prowadzącej do wytworzenia gazowego wodoru. Znane są również fazy wodorotlenku glinu, które w kontakcie z metalicznym aluminium są niestabilne termodynamicznie [68]. Rola aluminium w elektrochemicznym „leczeniu” uszkodzeń powstałych w wyniku hydrolizy jest krytyczna dla zachowania bariery dyfuzyjnej przez warstwę pasywną.

Tworząca się w wodnych środowiskach zasadowych warstwa pasywna posiada strukturę dupleksową (Rys.15). Składa się z kompaktowej wewnętrznej warstwy barierowej, sąsiadującej bezpośrednio z powierzchnią aluminium oraz zewnętrznej warstwy krystalicznej o całkowitej grubości w zakresie 5 – 10 nm [144,161,192,197].



**Rys. 15.** Struktura dupleksowa warstwy pasywnej formującej się na powierzchni aluminium w środowiskach zasadowych [192].

Na podstawie obserwacji mikroskopowych z wykorzystaniem techniki skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, ang. *scanning electron microscopy*), Wang i wsp. [197] wykazali, że warstwa zewnętrzna jest luźna i porowata, zaś warstwa wewnętrzna jest gęsta i zwarta, dzięki czemu może zapewniać ograniczenie korozji aluminium w środowiskach zasadowych. Dodatkowo, w oparciu o wyniki analizy składu chemicznego z użyciem mikroanalizy rentgenowskiej (EDX, ang. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) autorzy ustalili, że stosunek molowy aluminium do tlenu wynosi w przybliżeniu 1:3, co sugeruje, że warstwa powierzchniowa składa się z  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Hurlen i wsp. [198,199] badali warstwy powstające na powierzchni aluminium w słabo zasadowych roztworach buforowych za pomocą technik elektrochemicznych i spektroskopii elektronów Augera (AES, ang. *Auger electron spectroscopy*). Potwierdzili oni dupleksową strukturę wytworzonych warstw. Zauważyli także, że grubość warstwy wewnętrznej maleje, a zewnętrznej rośnie wraz ze wzrostem pH środowiska elektrolitycznego.

Procesy konkurencyjne, obejmujące tworzenie się warstwy na granicy faz metal/elektrolit i rozpuszczanie warstwy w obszarze granicznym warstwa/elektrolit kontrolują szybkość korozji aluminium w środowiskach zasadowych. Tabrizi i wsp. [161] stwierdzili, że grubość wewnętrznej warstwy barierowej reprezentuje równowagę powyższych procesów. Ponadto, wzrost pH powinien wpływać na zmniejszenie się grubości warstwy wewnętrznej, co jest zgodne z wynikami Hurlena i wsp. W wyniku długotrwałej ekspozycji w roztworach zasadowych, warstwa zewnętrzna ulega procesom starzenia, które prowadzą do spadku jej porowatości i zmniejszenia szybkości korozji aluminium. Następuje to poprzez konwersję wstępnie uformowanej warstwy produktów korozji lub wykształcenie się na powierzchni metalu grubszej barierowej warstwy wewnętrznej. Wzrost pokrycia powierzchni aluminium przez warstwę produktów korozji blokuje dostęp elektrolitu do granicy faz metal/warstwa i ogranicza degradację aluminium.

Właściwości barierowo-dyfuzyjne warstw pasywnych determinowane są przez stopień ich hydratacji. W przypadku dupleksowej warstwy, zbudowanej z wodorotlenku glinu, jej zewnętrzna część jest uwodniona, natomiast wewnętrzna jest bezwodna [192]. Do tej pory nie udało się wyznaczyć współczynników dyfuzji dla tlenu i wodoru w uwodnionych fazach. Szacuje się, że energia aktywacji reakcji wymiany D-H w boehmicie wynosi jedynie 0.7 eV [200]. Istnieją również przypuszczenia, że ruch jonowy w boehmicie przypomina ten obserwowany w lodzie (całkowicie uwodnionym ciele stałym). W lodzie, współczynniki dyfuzji i energie aktywacji dla dyfuzji tlenu i wodoru są identyczne (w temperaturze  $-10^\circ\text{C}$  wynoszą odpowiednio  $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  i 0.6 – 0.7 eV) [201]. Dyfuzja przez uwodnioną warstwę pasywną powinna zachodzić szybciej niż przez nieuwodnioną. Prawdopodobnie, okres indukcji do zajścia korozji ogólnej aluminium jest równy czasowi potrzebnemu do hydratacji warstwy pasywnej, w wyniku której następuje osłabienie jej właściwości barierowo-dyfuzyjnych. Wzrost hydratacji powierzchniowej warstwy  $\text{Al}(\text{OH})_3$  będzie wpływać na wzrost szybkości korozji aluminium w środowiskach zasadowych [122,144]. Korozja aluminium może zachodzić przez porowatą warstwę zewnętrzną, która pośredniczy w procesie przeniesienia ładunku i wykazuje przewodnictwo jonowe [202].

Obecna na powierzchni aluminium i jego stopów warstwa produktów korozji, złożona z wodorotlenku glinu, swoje właściwości pasywujące manifestuje poprzez przesunięcie potencjału korozyjnego w kierunku bardziej dodatnich wartości. Zgodnie z diagramem Pourbaix potencjał korozyjny aluminium w roztworach alkalicznych w stanie równowagi termodynamicznej powinien wynosić ok.  $-2.40\text{ V}$  vs elektrody tlenkowo-rtęciowej  $\text{Hg}|\text{HgO}$  [68]. W praktyce,  $E_{kor}$  jest bardziej dodatni i ma wartość  $-1.66\text{ V}$  vs  $\text{Hg}|\text{HgO}$  [144] ze względu na konkurencję licznych procesów elektrodowych, które zachodzą na powierzchni aluminium, takich jak: tworzenie się i/lub roztwarzanie początkowo warstwy pasywnej zbudowanej z tlenku glinu, a następnie warstwy  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , trójelektronowy proces przeniesienia ładunku w trakcie aktywnej korozji metalu, powstawanie produktów korozji w postaci  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  i  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oraz redukcja wody w miejscach występowania lokalnych obszarów katodowych i uwalnianie gazowego wodoru [151,173].

Wiele prac [144,192,197] skupia się na badaniu elektrochemicznego zachowania aluminium w wodnych roztworach alkalicznych z wykorzystaniem pomiarów polaryzacyjnych. Doche i wsp. [144] przedstawili szczegółowe studium procesu korozji-rozpuszczania czystego aluminium w  $4\text{ mol/dm}^3$  roztworze wodorotlenku sodu. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów voltamperometrycznych, wykonanych w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  w zakresie potencjałów od  $-2.5\text{ V}$  do  $-1.0\text{ V}$  vs  $\text{Hg}|\text{HgO}$ , autorzy wyznaczyli pik odpowiadający procesowi pasywacji przy  $E = -2.1\text{ V}$  vs  $\text{Hg}|\text{HgO}$ . Dla niższych wartości potencjału obserwowano aktywną korozję aluminium. Dodatkowo, Doche i wsp. określili także wpływ różnych czynników, takich jak: temperatura, zawartość zanieczyszczeń w elektrolicie oraz obecność jonów glinianów na zakres stabilności stanu pasywnego. Aluminium znajdowało się w stanie pasywnym, zarówno w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , jak i  $60^\circ\text{C}$ . Wyznaczone parametry kinetyczne nie różniły się znacząco od otrzymanych w roztworach wodorotlenku potasu. Zanieczyszczenia obecne w roztworach  $\text{NaOH}$  miały duży wpływ na stan pasywny aluminium. Ze względu na fakt, że aluminium wykazuje wysoce ujemny potencjał korozyjny w roztworach alkalicznych, obecne w środowisku zanieczyszczenia, takie jak jony  $\text{Fe}^{2+}$  mogą redukować się na powierzchni metalu. Obecność metalicznych wtrąceń tworzy preferencyjne miejsca do zachodzenia redukcji wody i wydzielania się gazowego wodoru, co przekłada się na wyższe wartości prądu korozyjnego. Autorzy wykonali pomiary korozyjne w warunkach galwanostatycznych przy  $i = 0\text{ mA}$  w dwóch roztworach  $\text{NaOH}$  o różnej czystości. W roztworze wodorotlenku sodu zawierającym 100 razy mniej zanieczyszczeń w postaci jonów  $\text{Fe}^{2+}$  gęstość prądu korozyjnego była o  $3\text{ mA/cm}^2$  niższa w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , a potencjał korozyjny aluminium był o  $200\text{ mV}$  bardziej ujemny. Jony glinianów w nieznacznym sposób wpływały na zmniejszenie gęstości prądu korozyjnego oraz indukcję wysokiej polaryzacji anodowej. Zaobserwowano także spadek kinetyki wydzielania wodoru w wyniku reakcji katodowej oraz występowanie oscylacji potencjałowych w zastosowanych warunkach prądowych w zakresie odpowiadającym obecności stanu pasywnego na powierzchni aluminium.

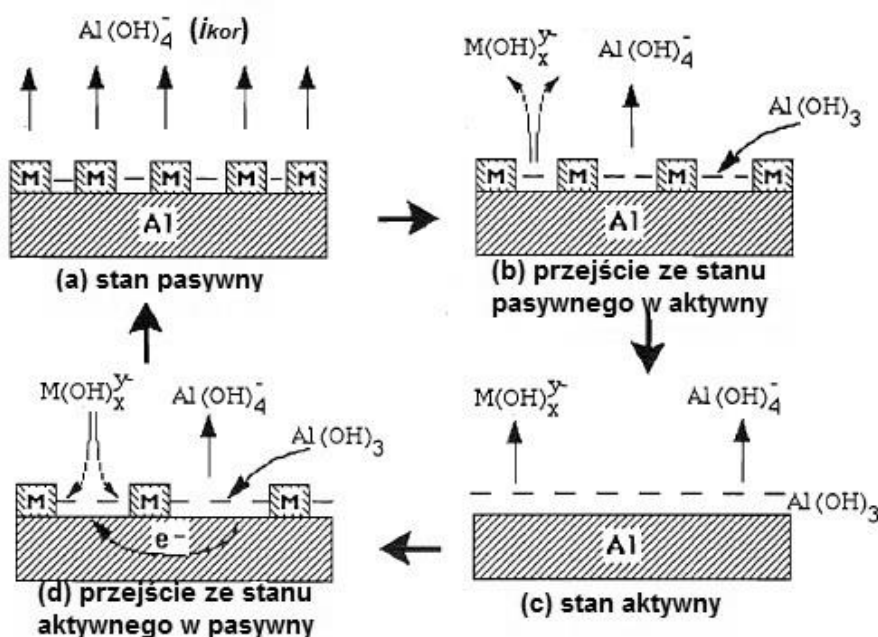
Emregül i Abbas Aksüt [192] wykorzystali pomiary polaryzacyjne i impedancyjne do scharakteryzowania warstw pasywnych powstających na powierzchni aluminium w  $0.1$ ,  $1.0$  i  $3.0\text{ mol/dm}^3$  roztworach wodorotlenku sodu. Na krzywych polaryzacji cyklicznej w zakresie potencjałów od  $-1.75\text{ V}$  do  $-1.35\text{ V}$  vs nasyconej elektrody kalomelowej zaobserwowano nagły



spadek prądu, związany z formowaniem się warstwy powierzchniowej oraz gromadzeniem się cząsteczek wodoru w porach obecnych w zewnętrznej części warstwy pasywnej. Autorzy na podstawie analizy widm impedancyjnych, zarejestrowanych techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS, ang. *electrochemical impedance spectroscopy*), określili grubość powstałych warstw pasywnych. Warstwa powierzchniowa  $\text{Al}(\text{OH})_3$  miała grubość ok. 2 – 3 monowarstw w 0.1 i 1.0 mol/dm<sup>3</sup> roztworach NaOH i grubość pojedynczej monowarstwy w 3.0 mol/dm<sup>3</sup> roztworze wodorotlenku sodu. Wyniki pomiarów impedancyjnych EIS wskazują, że grubość warstwy pasywnej determinowana jest przez stężenie jonów hydroksylowych oraz potencjał.

Badania polaryzacyjne dla czystego metalu i kilku stopów aluminium w 4 mol/dm<sup>3</sup> roztworze KOH w temperaturze 25, 50 i 80°C przedstawiono w pracach Macdonalda i wsp. [174,203,204]. Aluminium znajdowało się w stanie pasywnym w stężonym roztworze wodorotlenku potasu w temperaturze 25 i 50°C. W najniższej temperaturze obserwowano również przejście ze stanu pasywnego w aktywny. Niskie ilości dodatków stopowych, takich jak: ind, gal, tytan, mangan i magnez wpływały na stabilizację warstwy ochronnej na aluminium. Przejście w stan aktywny stopów aluminium następowało, gdy w warstwie w wyniku utleniania formowały się rozpuszczalne produkty, np. stopy zawierające gal stawały się aktywne przy potencjale odpowiadającym tworzeniu się rozpuszczalnej formy jonowej  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ . Pierwiastki stopowe wpływały także na zahamowanie wydzielania się wodoru poprzez zmniejszenie prądu wymiany reakcji katodowej.

Na Rys. 16 przedstawiono zaproponowany przez Macdonalda i wsp. [204] schemat mechanizmu aktywacji/pasywacji powierzchni aluminium w środowiskach zasadowych. W stanie pasywnym (Rys. 16a) na powierzchni aluminium obecna jest cienka warstwa ochronna, zawierająca metaliczne pierwiastki stopowe M. Roztworzenie aluminium jest możliwe w wyniku pasożytniczych reakcji, prowadzących do wytworzenia rozpuszczalnych jonów tetrahydroksyglinianów  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  w miejscach, gdzie warstwa pasywna jest zdefektowana i niejednorodna. Przejście ze stanu pasywnego w aktywny (Rys. 16b) następuje, kiedy pierwiastek stopowy, który pomaga tworzyć ochronną warstwę pasywną, w wyniku polaryzacji ulega utlenieniu do rozpuszczalnej postaci jonowej  $\text{M}(\text{OH})_x^y$ . W stanie aktywnym (Rys. 16c) zachodzi przyspieszona degradacja aluminium. Mechanizm korozji aluminium w środowiskach zasadowych wspomaga istnienie warstwy tlenku/wodorotlenku glinu na powierzchni metalu i jest kontrolowany chemicznie. Wraz ze spadkiem polaryzacji zachodzi przejście ze stanu aktywnego do pasywnego (Rys. 16d), które związane jest z osadzaniem się na powierzchni aluminium produktów korozji w postaci  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i  $\text{M}(\text{OH})_x^y$ . Zakładając, że proces aktywacji jest odwracalny i stosunkowo szybki, krytyczny potencjał aktywacji  $E_{kryt}$  powinien być w przybliżeniu równy potencjałowi równowagowemu utleniania pierwiastka/pierwiastków stopowych w stężonym roztworze wodorotlenku. W przypadku stopu aluminium z galem, potencjał równowagowy  $\text{Ga}|\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  wynosi -1.50 V vs Hg|HgO w temperaturze 25°C, co jest zgodne z wynikami doświadczalnymi otrzymanymi przez Macdonalda i wsp. [204].



Rys. 16. Schemat mechanizmu aktywacji/pasywacji stopów aluminium w środowiskach zasadowych w trakcie pomiarów polaryzacyjnych [204].

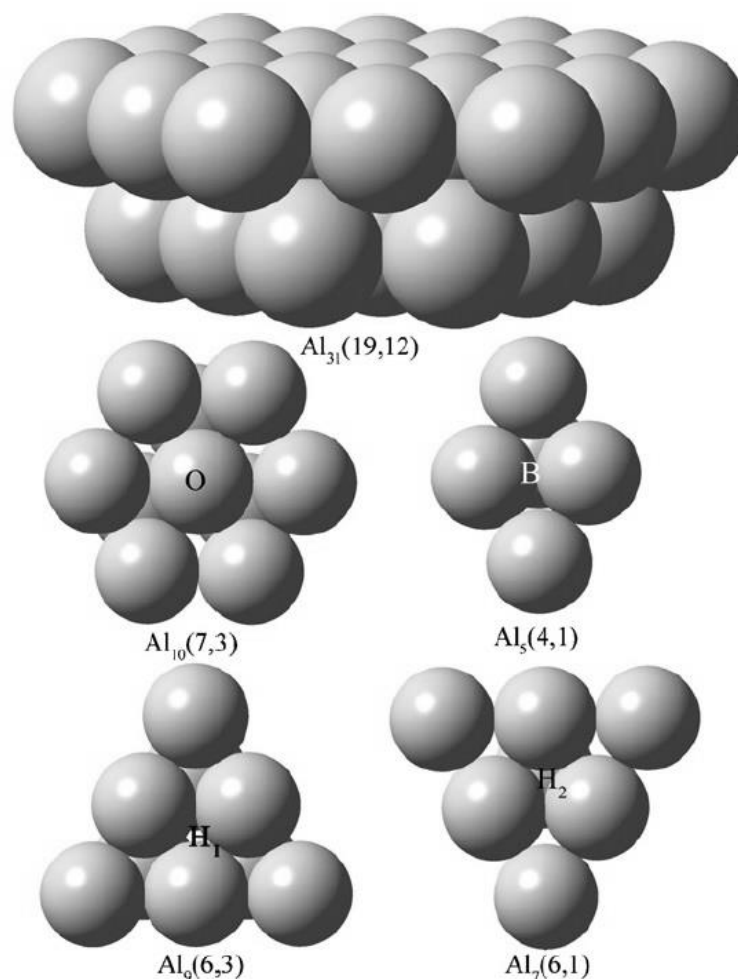
Macdonald zaproponował, że efekt związany z obniżaniem się szybkości korozji aluminium w środowiskach zasadowych przez metaliczne pierwiastki stopowe występujące w stopie w mniejszych ilościach nie jest związany ze składem objętościowym materiału, ale zależy od obecności tych pierwiastków w strukturze warstwy pasywnej. Wnioski te potwierdzają badania Pickeringa i wsp. [205,206] dotyczące rozpuszczania dwuskładnikowych stopów aluminium. Podobny mechanizm aktywacji powierzchni stopów aluminium w środowisku wody morskiej został zaproponowany przez Reboula i wsp. [207,208].

#### I.4.5. Oddziaływanie korozyjne jonów hydroksylowych i wybranych zasad nieorganicznych

Proces degradacji aluminium w agresywnych korozyjnie środowiskach polega na bezpośredniej adsorpcji czynnika korozyjnego, takiego jak np. jony hydroksylowe, w miejscach aktywnych na powierzchni metalu oraz reakcji chemicznej prowadzącej do utworzenia rozpuszczalnych produktów korozji. Teoretyczne oddziaływania czynników korozyjnych na granicy faz metal/elektrolit mogą być badane przy pomocy modeli klastrowych i obliczeń kwantowych w oparciu o teorię funkcjonalizacji gęstości (DFT, ang. *density functional theory*) [209–211].

W modelu klastrowym stosowanym do opisu procesów korozji i inhibicji zakłada się, że adsorpcja związków chemicznych (cząsteczek, jonów) na powierzchni metalu ma charakter lokalny. Poszczególne interakcje ograniczają się jedynie do tych części powierzchniowych atomów, które znajdują się bezpośrednio pod zaadsorbowanymi cząsteczkami/jonami. Ponadto, adsorpcja związków chemicznych zachodzi już w obszarze granicznym od strony roztworu i to także powinno zostać uwzględnione przy tworzeniu modelu. W tym celu stosuje się model spolaryzowanego kontinuum (PCM, ang. *polarized continuum model*) o stałej dielektrycznej równej 6 [212,213].

Lashgari i Malek [214], wykorzystując teoretyczne metody kwantowe, takie jak DFT i model klastrowy, badali zachowanie korozyjne aluminium w roztworach HCl i NaOH. Na Rys. 17 znajduje się zaproponowany przez autorów model klastrowy atomu aluminium wraz z jego sub-klastrami. Posłużył on do określenia geometrii i struktury elektronowej związków chemicznych obecnych na granicy faz metal/elektrolit.



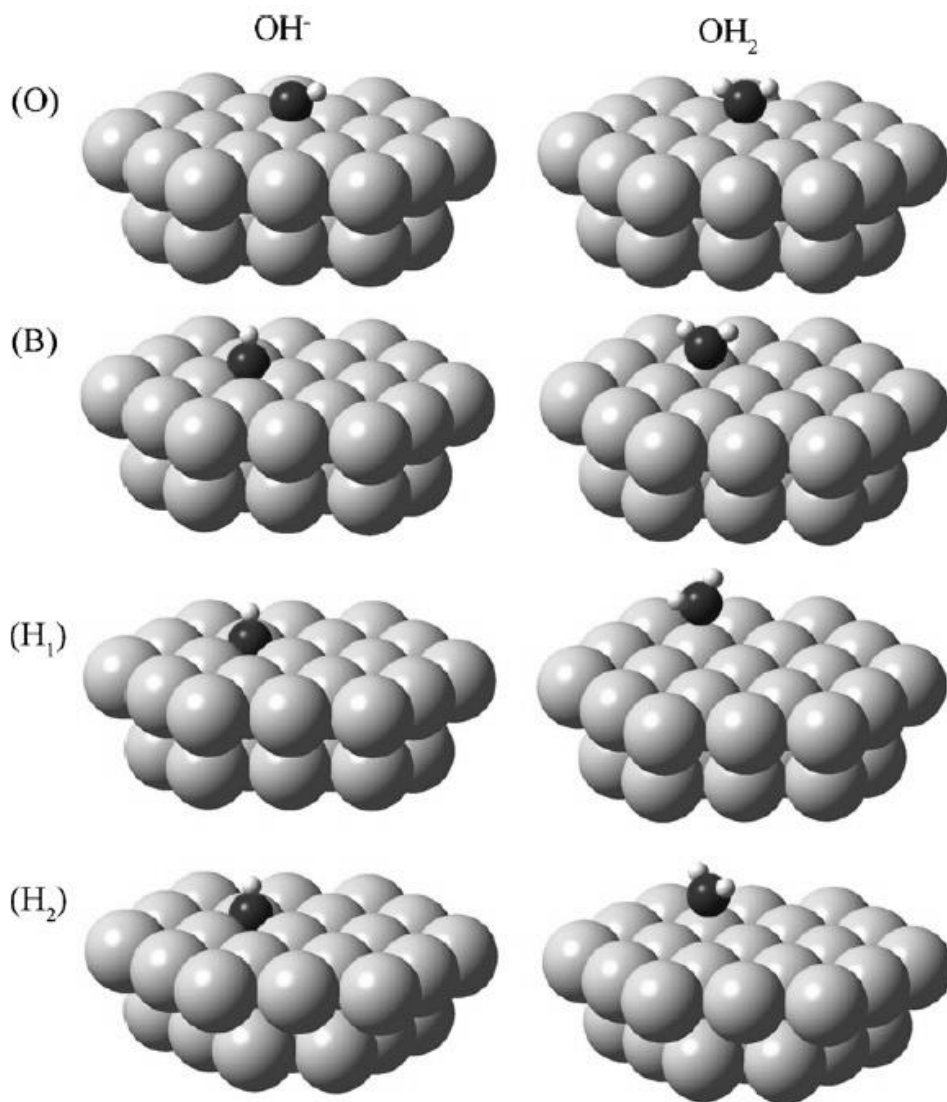
**Rys. 17.** Schematyczny model klastrowy atomu aluminium  $Al_{31}(19,12)$  wraz z jego sub-klastrami  $Al_{10}(7,3)$ ,  $Al_5(4,1)$ ,  $Al_9(6,3)$  i  $Al_7(6,1)$ . Oznaczenia: O – miejsca adsorpcji na szczycie/górze, B – mostkowe miejsca adsorpcji,  $H_1$ ,  $H_2$  – puste miejsca adsorpcji [214].

Przedstawiony na Rys. 17 model klastrowy opisuje fragment kryształu aluminium o sieci krystalicznej regularnej ściennie centrowanej fcc oraz orientacji  $[1\ 1\ 1]$  i skrótowo nazywany jest  $Al_{31}(19,12)$  [215]. W klastrze tym występują cztery możliwe miejsca adsorpcji: na szczycie/górze (O), mostkowe (B) i dwa typy pustych obszarów 1 i 2 ( $H_1$ ,  $H_2$ ). Dodatkowo, w obrębie klastra  $Al_{31}(19,12)$  można wyróżnić cztery mniejsze sub-klastry, takie jak:  $Al_{10}(7,3)$ ,  $Al_5(4,1)$ ,  $Al_9(6,3)$  oraz  $Al_7(6,1)$ .

Wyniki badań Lashgari i Malek oddziaływań czynników korozyjnych w postaci jonów  $Cl^-$  i  $OH^-$  oraz cząsteczek rozpuszczalnika z powierzchnią aluminium przedstawiono w Tabeli 13 i na Rys. 18.

**Tabela 13.** Parametry adsorpcji agresywnych korozyjnie czynników (jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{OH}^-$ ) i cząsteczek wody na powierzchni  $\text{Al}_{31}(19,12)$  [214].

Adsorbat	Miejsce adsorpcji	Odległość równowagowa / Å	Energia adsorpcji / kcal/mol	Indukowany (Müllikena) ładunek na powierzchni metalu
jony $\text{Cl}^-$	O	2.32	-55.1	-0.56408
	B	2.12	-45.7	-0.61408
	$H_1$	2.09	-43.2	-0.62202
	$H_2$	2.03	-39.9	-0.64045
jony $\text{OH}^-$	O	1.84	-133.9	-0.56000
	B	1.27	-141.9	-0.49398
	$H_1$	1.12	-145.8	-0.52320
	$H_2$	1.18	-144.6	-0.49549
$\text{H}_2\text{O}$	O	2.06	-15.9	-0.16911
	B	2.15	4.0	-0.49398
	$H_1$	2.78	-4.1	-0.11816
	$H_2$	2.26	2.9	-0.14925

**Rys. 18.** Adsorpcja jonów hydroksylowych i cząsteczek wody na powierzchni  $\text{Al}_{31}(19,12)$  [214].

Dane zawarte w Tabeli 13 pokazują, że jony hydroksylowe w porównaniu do jonów chlorkowych adsorbują się mocniej na powierzchni aluminium i w mniejszej odległości od niej. Ze względu na silną adsorpcję w niewielkiej odległości można stwierdzić, że jony  $\text{OH}^-$  są bardziej agresywne korozyjnie niż jony  $\text{Cl}^-$  dla aluminium. Weryfikują to również dane eksperymentalne, które pokazują, że szybkość korozji aluminium w  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  roztworze NaOH jest wyższa niż w  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  roztworze HCl. Stosunek szybkości korozji aluminium w NaOH do szybkości korozji w HCl wynosi 400:1 w temperaturze pokojowej [214]. Oczywiście tak duża różnica w szybkości korozji wiąże się z typem zaatakowania korozyjnego. W roztworach NaOH aluminium ulega korozji ogólnej, zaś w środowisku HCl promowane jest zachodzenie korozji lokalnej (korozji wżerowej).

Na podstawie wartości rozkładu ładunku na cząsteczce (Tabela 13) widać, że proces adsorpcji jonów  $\text{Cl}^-$  prowadzi do powstawania dodatkowego ładunku ujemnego na powierzchni aluminium. Indukowane elektrony mogą częściowo neutralizować ładunki dodatnie, które występują samoistnie na powierzchni metalu w środowiskach innych niż zasadowe [216]. Efekt związany z indukcją elektronów stanowi alternatywne uzasadnienie mniejszej agresywności korozyjnej jonów  $\text{Cl}^-$  niż jonów  $\text{OH}^-$  (wewnętrzna ochrona katodowa związana z oddziaływaniami anion-metal).

Kolejnym wyjaśnieniem może być lokalizacja miejsc na powierzchni  $\text{Al}_{31}(19,12)$ , na których zachodzi proces adsorpcji (Rys. 18). Jony chlorkowe i cząsteczki wody adsorbują przede wszystkim w miejscach szczytowych O, zaś jony hydroksylowe w obszarach pustych  $H_1$ ,  $H_2$ . Preferencje te wynikają bezpośrednio z wielkości adsorbatów. Jony  $\text{OH}^-$  mają względnie małe rozmiary, dzięki czemu mogą wnikać głębiej w puste przestrzenie na powierzchni aluminium niż większe jony  $\text{Cl}^-$  i cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$ .

W wyniku reakcji korozyjnej aluminium w wodnych roztworach zasadowych powstają jony  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  i wydziela się gazowy  $\text{H}_2$ . Im wyższe jest pH środowiska, tym wyższa rozpuszczalność jonów tetrahydroksyglinianowych. W wyniku dysocjacji zasad nieorganicznych uwalniane są jony  $\text{OH}^-$ , zatem im mocniejsza zasada, tym wyższa wartość pH.

Wyniki eksperymentalne pokazują, że przy danej wartości pH, szybkość roztwarzania aluminium zależy od natury zasady. Szybkość korozji jest duża w przypadku mocnych zasad, takich jak wodorotlenek sodu i wodorotlenek potasu. Z drugiej strony, szybkość korozji aluminium jest niewielka w roztworach słabych zasad np. w amoniaku. W zasadach nieorganicznych korozja aluminium ma zawsze charakter ogólny. W Tabeli 14 przedstawiono charakterystykę wybranych zasad nieorganicznych oraz mocznika, a także ich działanie korozyjne na aluminium.

**Tabela 14.** Charakterystyka oraz działanie korozyjne na aluminium wybranych zasad nieorganicznych i mocznika. Opracowanie własne na podstawie [217–242].

Zasada	Charakterystyka	Działanie korozyjne wobec aluminium	Literatura
Wodorotlenek sodu (soda kaustyczna) NaOH	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ bardzo mocna zasada (<math>pK_b = -0.56</math>)</li> <li>▪ otrzymywany w wyniku kaustyfikacji sodu (działania na węglan sodu <math>Na_2CO_3</math> świeżym wapnem gaszonym <math>Ca(OH)_2</math> lub elektrolizy wodnego roztworu chlorku sodu NaCl)</li> <li>▪ dobrze rozpuszczalny w wodzie (100 g NaOH/100 g <math>H_2O</math> w temperaturze <math>20^\circ C</math>)</li> <li>▪ ług sodowy zawiera ok. 30% wag. NaOH</li> <li>▪ posiada właściwości higroskopijne</li> <li>▪ łatwo łączy się z dwutlenkiem węgla zawartym w powietrzu</li> <li>▪ łatwo reaguje z metalami o właściwościach amfoterycznych wydzielając wodór</li> <li>▪ powszechnie stosowany jako środek neutralizujący w przemyśle chemicznym, papierniczym itp.</li> <li>▪ roczna światowa produkcja NaOH wynosi ok. 60 mln ton</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ korozja aluminium w roztworach NaOH ma charakter ogólny i jednorodny</li> <li>▪ szybkość korozji zależy od stężenia NaOH (dla stopu aluminium AA1050 w temperaturze <math>20^\circ C</math> w <math>0.1 \text{ g/dm}^3</math> NaOH (<math>pH = 11.4</math>) szybkość korozji wynosi <math>0.001 \text{ mm/h}</math>, zaś w <math>50.0 \text{ g/dm}^3</math> (<math>pH = 13.7</math>) jest równa <math>0.020 \text{ mm/h}</math>)</li> <li>▪ szybkość roztwarzania metalu gwałtownie rośnie wraz ze wzrostem temperatury (szybkość korozji AA1050 w <math>20 \text{ g/dm}^3</math> roztworze NaOH w temperaturze <math>30^\circ C</math> wynosi <math>0.03 \text{ mm/h}</math>, w <math>80^\circ C</math> <math>0.40 \text{ mm/h}</math>)</li> <li>▪ na ogół szybkość rozpuszczania stopów aluminium jest wyższa w porównaniu do aluminium niestopowego</li> <li>▪ większość kąpeli stosowanych do trawienia powierzchni aluminium bazuje na roztworach wodorotlenku sodu lub węglanu sodu</li> <li>▪ przy braku kontaktu z wilgocią stały NaOH nie działa korozyjnie na aluminium, nawet powyżej jego temperatury topnienia <math>318^\circ C</math></li> <li>▪ przy śladowej ilości wilgoci zachodzi przyspieszona degradacja aluminium (szybkość korozji metalu w kontakcie z eutektyczną mieszaniną wodorotlenku sodu i wodorotlenku potasu wynosi <math>0.002 \text{ mm/h}</math> przy 1.0% dodatku wody i <math>0.400 \text{ mm/h}</math> dla 8.5% zawartości <math>H_2O</math>)</li> </ul>	[217–220]
Wodorotlenek potasu (potaż żrący) KOH	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ bardzo mocna zasada (<math>pK_b = -1.10</math>)</li> <li>▪ otrzymywany w wyniku elektrolizy wodnego roztworu chlorku potasu KCl</li> <li>▪ dobrze rozpuszczalny w wodzie (121 g KOH/100 g <math>H_2O</math> w temperaturze <math>25^\circ C</math>)</li> <li>▪ ma silne właściwości higroskopijne, większe niż NaOH</li> <li>▪ stosowany jako środek bielący i suszący oraz do pochłaniania <math>CO_2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ bezwodny lub w roztworze KOH wykazuje takie same działanie korozyjne na aluminium, jak NaOH</li> </ul>	[221]

Zasada	Charakterystyka	Działanie korozyjne wobec aluminium	Literatura
Wodorotlenek litu LiOH	<ul style="list-style-type: none"> <li>bardzo mocna zasada (<math>pK_b = 0.18</math>)</li> <li>otrzymywany w wyniku elektrolizy wodnego roztworu chlorku litu LiCl lub w reakcji siarczanu litu <math>Li_2SO_4</math> z wodorotlenkiem sodu</li> <li>rozpuszczalny w wodzie (12.3 g LiOH/100 g <math>H_2O</math> w temperaturze 20°C)</li> <li>bezwodny LiOH ma właściwości higroskopijne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wodne roztwory LiOH wykazują dużą agresywność korozyjną wobec aluminium nawet w temperaturze pokojowej</li> <li>elementy wykonane ze stopów aluminium nie powinny mieć kontaktu z LiOH np. w bateriach litowych</li> </ul>	[222]
Wodorotlenek wapnia $Ca(OH)_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>Ca(OH)_2</math> występuje w całej grupie związków chemicznych określanymi słowem „wapno” (wapień <math>CaCO_3</math>, wapno palone CaO, wapno gaszone/hydratyzowane <math>Ca(OH)_2</math>, woda wapienna – wodny roztwór <math>Ca(OH)_2</math>, mleko wapienne – zawiesina <math>Ca(OH)_2</math> w wodzie)</li> <li>otrzymywany w reakcji gaszenia wapna palonego (reakcji tlenku wapnia z wodą)</li> <li>dość mocna zasada (<math>pK_b = 1.37</math>)</li> <li>niska rozpuszczalność w wodzie (0.17 g <math>Ca(OH)_2</math>/100 g <math>H_2O</math> w temperaturze 20°C)</li> <li>nasycony roztwór <math>Ca(OH)_2</math> ma pH ok. 12</li> <li>stosowany jako tani środek do neutralizacji kwaśnych roztworów oraz jako żużel w produkcji stali, a także w rolnictwie i składnik niektórych rodzajów betonów i gipsów</li> <li>pod względem światowej produkcji wapno zajmuje 6. miejsce wśród wszystkich produkowanych związków chemicznych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>cysterny towarowe przeznaczone do transportu wapna palonego i wapna gaszonego wykonywane są ze stopów aluminium serii 5xxx (5083, 5086)</li> <li>przy braku wilgoci, stały <math>Ca(OH)_2</math> nie wykazuje działania korozyjnego</li> <li>w zależności od wielkości krystalitów <math>Ca(OH)_2</math> może powodować lokalne uszkodzenia i ubytki na powierzchni miękkiego metalu</li> <li>w obecności wody możliwe jest zachodzenie korozji wżerowej (proces korozji jest hamowany w wyniku tworzenia się na powierzchni aluminium nierozpuszczalnej warstwy z glinianu wapnia <math>Ca(AlO_2)_2</math>)</li> </ul>	[223–225]
Oktahydrat wodorotlenku baru (kaustyczny baryt) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>stosunkowo mocna zasada (<math>pK_b = 0.15</math>)</li> <li>otrzymywany w wyniku reakcji tlenku baru BaO z wodą</li> <li>słabo rozpuszczalny w wodzie (1.67 g BaO/100 g <math>H_2O</math> w temperaturze 20°C)</li> <li>stosowany w chemii analitycznej do miareczkowania słabych kwasów (zwykle kwasów organicznych) oraz jako składnik preparatów homeopatycznych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>roztwory <math>Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O</math> powodują korozję wżerową aluminium, jednak tworzenie się nierozpuszczalnej warstwy na powierzchni metalu szybko hamuje dalszy postęp korozji lokalnej</li> <li>w wyższych temperaturach korozja wżerowa aluminium przebiega szybciej i intensywniej</li> </ul>	[226]

Amoniak (gaz)  
NH<sub>3</sub>

- w naturze amoniak powstaje jako produkt gnicia substancji białkowych
- otrzymywany syntetycznie w wyniku działania mocnych zasad na sole amonowe w podwyższonej temperaturze
- gaz łatwy do upłynnienia w zwykłych temperaturach (temperatura wrzenia amoniaku to  $-33.5^{\circ}\text{C}$ )
- bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie (90g NH<sub>3</sub>/100 g H<sub>2</sub>O w temperaturze 20°C)
- stanowi podstawowy substrat do produkcji związków na bazie azotu, takich jak: kwas azotowy (V) HNO<sub>3</sub>, nawozy azotowe (mocznik NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, azotan (V) amonu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, siarczan (VI) amonu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fosforan (V) amonu (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), amidy, aminy i nityle
- stosowany jako płyn chłodzący w dużych lodówkach magazynowych i na statkach
- rozpatrywane jest wykorzystanie NH<sub>3</sub> w wymiennikach ciepła przeznaczonych do odzyskiwania energii odnawialnej, szczególnie w przypadku konwersji oceanicznej energii termicznej (OTEC)
- roczna światowa produkcja NH<sub>3</sub> wynosi ok. 150 mln ton
- z wyjątkiem stopów aluminium zawierających miedź (seria 2xxx i 7xxx), metal wykazuje dużą odporność korozyjną na działanie gazowego lub ciekłego amoniaku w szerokim zakresie temperatur do 450 – 500°C
- przy braku wilgoci szybkość korozji stopu aluminium AA1050 w NH<sub>3</sub> wynosi poniżej 25 μm/rok w temperaturze 20°C oraz poniżej 50 μm/rok w 100°C
- w ciekłym NH<sub>3</sub> pod ciśnieniem 0.88 MPa na powierzchni stopów aluminium AA3003 i AA5454 w ciągu kilku tygodni tworzy się bardzo cienka, przezroczysta warstwa produktów korozji
- spadek grubości aluminium w kontakcie z NH<sub>3</sub> zawierającym poniżej 0.04% wody w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 1 MPa jest rzędu 1 μm/rok
- przy 5% zawartości wilgoci w NH<sub>3</sub> aluminium może ulegać niewielkiej degradacji, ale proces ten szybko ustaje w wyniku uformowania się na powierzchni metalu ochronnej warstwy tlenkowej
- obecność dwutlenku węgla, siarkowodoru i/lub dwutlenku siarki nie wpływa na zmianę korozyjności NH<sub>3</sub> wobec aluminium
- stopy aluminium AA1100, AA3003 i AA6063 wykazują odporność korozyjną na działanie mieszaniny chłodzącej SrCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>, natomiast nie są odporne na CaBr<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> oraz CaCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> (mieszaniny stosowane w pompach ciepłych)
- w ciekłym NH<sub>3</sub> różnica potencjałów pomiędzy aluminium i stałą wynosi ok. 350 mV, przy obecności powietrza wzrasta do 600 mV (zagrożenie występowania korozji galwanicznej)
- aluminium i stopy aluminium (poza serią 2xxx i 7xxx) są szeroko stosowane jako materiały konstrukcyjne do magazynowania i transportu ciekłego lub gazowego amoniaku, w urządzeniach chłodniczych, wymiennikach ciepła oraz w zakładach produkujących NH<sub>3</sub> i HNO<sub>3</sub>

[227–233]



Zasada	Charakterystyka	Działanie korozyjne wobec aluminium	Literatura
Zasada amonowa (woda amoniakalna) NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ słaba zasada (pK<sub>b</sub> = 4.79)</li> <li>▪ otrzymywana w wyniku rozpuszczania gazowego amoniaku w wodzie demineralizowanej</li> <li>▪ wodne roztwory NH<sub>3</sub> mają stężenie do ok. 30%</li> <li>▪ techniczna woda amoniakalna stosowana jest w przemyśle gumowym, szklarskim, garbarskim, do produkcji barwników oraz półproduktów organicznych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ zgodnie z normą ASME BPVC oraz German Code AD Merkblatt W/6/1 elementy aluminiowe w kontakcie z NH<sub>3</sub> mogą pracować w zakresie temperatur aż do 200°C</li> <li>▪ naprężenia wewnętrzne w utwardzanych odkształceniowo lub walcowanych na zimno stopach aluminium serii 5xxx zawierających powyżej 3% wag. Mg (AA5754, AA5083, AA5086) mogą stwarzać ryzyko występowania korozji naprężeniowej (zalecane jest stosowanie obróbki plastycznej H111)</li> <li>▪ aluminium w kontakcie z NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ulega korozji ogólnej (proces ustaje po kilku godzinach w wyniku utworzenia się na powierzchni metalu ochronnej warstwy tlenkowej)</li> <li>▪ wraz ze wzrostem stężenia NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O początkowa szybkość korozji stopu aluminium AA1050 maleje (w 0.5% roztworze wody amoniakalnej po 1 dniu ekspozycji szybkość korozji wynosi 1.4 μm/h, zaś w 21.8% jest równa 0.9 μm/h)</li> <li>▪ wzrost temperatury nie wpływa na odporność korozyjną aluminium na działanie NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (w rzeczywistości istnieje konkurencja pomiędzy tworzeniem się i roztwarzaniem warstwy pasywnej, a szybkość obu procesów rośnie wraz ze wzrostem temperatury, w efekcie tych dwóch antagonistycznych procesów aluminium wykazuje lepszą odporność korozyjną w gorącej zasadzie amonowej niż w tym roztworze w temperaturze pokojowej)</li> <li>▪ podobnie jak w przypadku gazowego NH<sub>3</sub>, aluminium stanowi materiał konstrukcyjny na urządzenia służące do przechowywania i transportu NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O</li> <li>▪ także obecność CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>4</sub>CO<sub>3</sub> i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S w NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O nie wpływa na zachowanie korozyjne aluminium</li> <li>▪ obecność chlorków i soli niektórych metali ciężkich, takich jak miedź, prowadzi do korozji wżerowej metalu</li> </ul>	[234,235]

Zasada	Charakterystyka	Działanie korozyjne wobec aluminium	Literatura
Hydrazyna $N_2H_4$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ słaba zasada (<math>pK_b = 8.10</math>)</li> <li>▪ otrzymywana w wyniku utleniania amoniaku podchlorynami</li> <li>▪ występuje w stanie ciekłym (temperatura topnienia <math>1.5^\circ C</math>, temperatura wrzenia <math>113.0^\circ C</math>)</li> <li>▪ bardzo dobrze rozpuszczalna w wodzie</li> <li>▪ posiada właściwości higroskopijne</li> <li>▪ nasycony roztwór <math>N_2H_4</math> ma pH ok. 11</li> <li>▪ stosowana jako środek odtleniający w obiegu wody kotłowej</li> <li>▪ stężona hydrazyna używana jest jako paliwo napędowe w raketach i okrętach podwodnych</li> <li>▪ stanowi odczynnik do sekwencjonowania DNA metodą Maxama-Gilberta</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ czysta hydrazyna i jej organiczne pochodne w postaci monometylohydrazyny (MMH) <math>CH_3NHNH_3</math> i dimetylohydrazyny (DMH) <math>(CH_3)_2NNH_2</math> nie wykazują działania korozyjnego na aluminium w szerokim zakresie temperatur <math>-196 - +27^\circ C</math></li> <li>▪ roztwory hydrazyny nie powodują korozji aluminium (roczna zmiana grubości metalu w 5 i 10% roztworach <math>N_2H_4</math> wynosi poniżej <math>1 \mu m</math>)</li> <li>▪ hydrazyna i jej pochodne nie ulegają rozkładowi w wyniku kontaktu ze stopami aluminium (dzięki temu możliwe jest wytwarzanie zbiorników paliwowych w raketach ze stopów aluminium np. AA6061)</li> <li>▪ stopy aluminium serii 6xxx nie są podatne na korozję naprężeniową w hydrazynie</li> </ul>	[236–238]
Mocznik $NH_2CONH_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ słaba zasada</li> <li>▪ końcowy produkt przemiany białek i innych związków azotowych w organizmach zwierząt ureotelicznych (powstaje w cyklu ornitynowym)</li> <li>▪ w przemyśle otrzymywany w bezpośredniej reakcji dwutlenku węgla z amoniakiem w autoklawach pod ciśnieniem 100 – 200 atm w temperaturze <math>160 - 200^\circ C</math></li> <li>▪ bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie (<math>120 g NH_2CONH_2 / 100 g H_2O</math> w temperaturze <math>25^\circ C</math>)</li> <li>▪ 50% roztwór mocznika ma pH ok. 9.5</li> <li>▪ 80% wytworzonego mocznika zużywane jest do produkcji nawozów</li> <li>▪ roczna światowa produkcja mocznika wynosi ok. 150 mln ton</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ mocznik w stanie stałym nie wykazuje działania korozyjnego na aluminium</li> <li>▪ bardzo stężone roztwory <math>NH_2CONH_2</math> mogą prowadzić do niewielkiej degradacji metalu (podobnie jak w przypadku amoniaku, proces ten szybko ustaje)</li> <li>▪ w 51% roztworze mocznika początkowa szybkość korozji wynosi ok. <math>5 \mu m/rok</math></li> <li>▪ sprzęt wykonany z aluminium wykorzystywany jest w zakładach produkcyjnych oraz do przechowywania i transportu mocznika</li> </ul>	[239–241]



Podsumowując dane zawarte w Tabeli 14 można stwierdzić, że aluminium i jego stopy ulegają przyspieszonej korozji ogólnej w wodnych roztworach wodorotlenku sodu lub potasu we wszystkich stężeniach powyżej 0.01%. Stopy aluminium zawierające magnez jako główny pierwiastek stopowy w ilości powyżej 4% wag. są nieco bardziej odporne na atak alkaliów niż pozostałe stopy aluminium, co zgodnie z diagramem Pourbaix dla Mg związane jest z jego stabilnością termodynamiczną w środowiskach zasadowych. Wapno i roztwory wodorotlenku wapnia wykazują również działanie korozyjne na aluminium, ale maksymalna szybkość korozji metalu jest ograniczona ze względu na ich niską rozpuszczalność w wodzie. Stężone roztwory wodorotlenku litu powodują dużą degradację aluminium, dlatego metal ten nie powinien być stosowany w bateriach litowych. Stopy aluminium wykazują dużą odporność korozyjną na działanie gazowego amoniaku, wody amoniakalnej i mocznika, zwłaszcza stopy Al-Mg serii 5xxx.

### 1.5. Inhibitory korozji aluminium w środowiskach zasadowych

Przyspieszona degradacja materiałów konstrukcyjnych w agresywnych korozyjnie środowiskach stanowi poważny problem eksploatacyjny i ekonomiczny. W celu zmniejszenia bezpośrednich i pośrednich strat związanych z korozją metali podejmowane są działania, określane jako „ochrona metali przed korozją”. Działania te realizowane są na etapie projektowania urządzeń i instalacji np.: poprzez dobór materiałów o podwyższonej odporności korozyjnej, wybór odpowiednich metod łączenia elementów czy opracowanie systemu ochrony przeciwkorozyjnej oraz w trakcie eksploatacji chronionych urządzeń i konstrukcji (okresowe osuszanie i czyszczenie powierzchni, konserwacja izolacyjnych powłok ochronnych). W praktyce stosowanych jest kilka metod zapobiegania korozji metali, które obejmują: modyfikację składu środowiska przez dodanie do niego inhibitorów korozji, stosowanie powłok ochronnych oraz ochronę elektrochemiczną.

Od wielu lat podejmowane są próby mające na celu przeciwdziałanie przyspieszonej korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych. Najczęściej wykorzystywane są dwie metody. Pierwsza z nich polega na modyfikacji składu stopu aluminium przez dodatki pierwiastków stopowych, takich jak: gal, ind, magnez, ołów, cyna, mangan i cynk [243–246]. Pierwiastki te posiadają wysoki nadpotencjał wydzielania wodoru, co przekłada się na szerokie okno potencjałowe i obniżenie szybkości reakcji katodowej. El Abedin i Saleh [247] wykazali, że trójskładnikowe stopy Al-Ga-In posiadają lepszą odporność korozyjną niż czyste aluminium i stopy dwuskładnikowe Al-Zn, Al-Mg, Al-Mn, Al-In. Wiele prac badawczych [244,248,249] dotyczy różnych gatunków komercyjnego aluminium (99.00%), super czystego aluminium (99.99%) i elektrolitycznej czystości aluminium (99.50%) oraz wpływu na ich właściwości elektrochemiczne dodatków stopowych w postaci galu, indu, talu i cynku. Badania te potwierdzają, że poprzez modyfikację składu chemicznego aluminium można ograniczyć jego korozję w roztworach zasadowych do wartości poniżej 0.1 mg/(cm<sup>2</sup>·min).

Dodanie do agresywnego korozyjnie środowiska elektrolitycznego inhibitorów korozji i/lub środków kompleksujących stanowi skuteczną i powszechnie stosowaną metodę przeciwdziałania

przyspieszonej degradacji aluminium i jego stopów w wodnych roztworach alkalicznych [250–255]. Inhibitory korozji (ujemne katalizatory) zmniejszają szybkość korozji w wyniku ograniczenia szybkości reakcji anodowej i/lub katodowej, zmniejszenia szybkości dyfuzji reagentów do powierzchni metalu oraz podwyższenia rezystancji elektrycznej powierzchni aktywnej metalu. Korozja aluminium w środowiskach zasadowych kontrolowana jest przez proces anodowy, zatem najskuteczniejsze działanie w jej ograniczeniu będą wykazywać inhibitory anodowe zaliczane do grupy tzw. pasywatorów, które stabilizują i wspomagają tworzenie warstwy ochronnej.

### I.5.1. Podstawowe zagadnienia związane z inhibitorami korozji

W angielskiej terminologii słowo *inhibit* pochodzi od łacińskiego *inhibere* oznaczającego „zatrzymać, powstrzymać”. Słowo „inhibitor” funkcjonuje w terminologii chemicznej i nauce o korozji od 1907 roku. Idea stosowania inhibitorów korozji jest bardzo stara i sięga czasów średniowiecza. Płatnerze dodawali mąkę lub drożdże do kwaśnych kąpeli trawiących w celu przeciwdziałania korozji broni [256].

„Współczesne” inhibitory korozji znane są od ok. 150 lat. Pierwsze aplikacje polegały na dodawaniu substancji nieorganicznych do wody pitnej i chłodzącej oraz związków organicznych do kwaśnego trawienia. Inhibicyjne działanie chromianów jako pasywatorów zostało odkryte w 1910 roku, zaś krzemian sodu jest stosowany jako inhibitor korozji aluminium od 1929 roku [257]. W latach 30. XX wieku oraz po II wojnie światowej inhibitory korozji stały się niezależną dyscypliną nauki.

Inhibitory to substancje lub ich mieszaniny, które dodane w małych stężeniach do środowiska, usuwają lub zmniejszają jego agresywne oddziaływanie korozyjne wobec eksponowanego w nim metalu. Inhibitory korozji służą do ochrony metali przed korozją, w tym do czasowej ochrony w trakcie ich przechowywania lub transportu oraz miejscowej ochrony, wymaganej w celu zapobiegania korozji, która może wynikać z gromadzenia się na powierzchni metalu niewielkich ilości agresywnego medium np. solanki zawartej w fазie olejowej. W praktyce inhibitory korozji aluminium są stosowane w celu ograniczenia lub wyeliminowania występowania korozji wżerowej w kontakcie z wodą lub mediami wodnymi, głównie w obiegach zamkniętych wymienników ciepła. Inhibitory są również powszechnie dodawane do kąpeli trawiących.

Ze względu na dużą ilość substancji chemicznych, które stanowią skuteczne inhibitory korozji oraz mnogość mechanizmów zaproponowanych do wyjaśnienia ich działania, stosowane są różne kryteria klasyfikacji tego typu związków. Inhibitory korozji można podzielić w zależności od: rodzaju środowiska, mechanizmu działania, rodzaju warstewki barierowej, jaką tworzą na powierzchni chronionego metalu oraz charakteru chemicznego inhibitora. Warto zaznaczyć, że żadna z istniejących klasyfikacji nie jest jednoznaczna oraz nie oddaje pełnego obrazu działania inhibitora. W Tabeli 15 zaprezentowano podział inhibitorów korozji w oparciu o wymienione kryteria klasyfikacji.

**Tabela 15.** Podział inhibitorów korozji w oparciu o wybrane kryteria klasyfikacji [258].

Rodzaj środowiska	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ inhibitory działające w roztworach wodnych</li> <li>▪ inhibitory działające w warunkach atmosferycznych</li> <li>▪ inhibitory działające w układach dwufazowych woda-węglowodór</li> </ul>
Rodzaj utworzonej warstwy ochronnej na powierzchni metalu	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ inhibitory adsorpcyjne</li> <li>▪ inhibitory tworzące warstwy tlenkowe</li> <li>▪ inhibitory tworzące inne warstwy fazowe</li> </ul>
Charakter chemiczny inhibitora	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ inhibitory nieorganiczne</li> <li>▪ inhibitory organiczne</li> </ul>
Mechanizm działania elektrochemicznego inhibitora	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ inhibitory katodowe</li> <li>▪ inhibitory anodowe</li> <li>▪ inhibitory katodowo-anodowe (mieszane)</li> </ul>

Z punktu widzenia badań korozyjnych, najważniejsze kryterium podziału inhibitorów korozji obejmuje mechanizm ich działania elektrochemicznego oraz rodzaj utworzonej na powierzchni metalu warstwy ochronnej. Mechanizm/mechanizmy inhibicji są przedmiotem wielu hipotez i do tej pory nie zostały one w pełni wyjaśnione [259]. Inhibicja nie stanowi prostego zjawiska, a raczej jest to sekwencja procesów, które są mniej lub bardziej zidentyfikowane.

Inhibitory korozji mogą działać na środowisko elektrolityczne, modyfikując jego właściwości fizyko-chemiczne i zmniejszając jego korozyjność w stosunku do metalu. Oddziaływanie inhibitora zachodzi głównie w obszarze podwójnej warstwy elektrycznej Helmholtza. Inhibitory wywierają również wpływ bezpośrednio na metal poprzez zmianę jego stanu powierzchni i/lub kinetyki reakcji anodowej, katodowej bądź obu jednocześnie. Utworzenie monowarstwy zaadsorbowanych cząsteczek inhibitora na powierzchni metalu tworzy barierę i ogranicza dostęp elektrolitu do powierzchni aktywnej metalu.

W oparciu o działanie fizyko-chemiczne, inhibitory korozji można podzielić na następujące grupy [260–265]:

- Związki chemiczne, które kontrolują pH środowiska, takie jak roztwory buforowe (mieszaniny słabego kwasu lub słabej zasady i mocnej soli tego kwasu/zasady), np. bufor octowy o  $\text{pH} = 4$ .
- Związki chemiczne, które tworzą nierozpuszczalne osady.
- Związki chemiczne, które są zaangażowane w tworzenie warstwy pasywnej, takie jak: chromiany, molibdeniany, wanadany, arseniany, fosforany.
- Związki chemiczne, które tworzą na powierzchni metalu warstwy organiczne, takie jak amidy i sulfaminiany. Substancje należące do tej grupy są cząsteczkami polarnymi i tworzą wiązania kowalencyjne z metalem.

Uwzględniając mechanizm działania elektrochemicznego, inhibitory korozji dzielą się na: inhibitory katodowe, inhibitory anodowe i inhibitory katodowo-anodowe (mieszane). Inhibitory katodowe kontrolują proces korozji w wyniku zmniejszenia szybkości reakcji katodowej (trucizny) lub selektywnego wytrącania się na obszarach katodowych. Trucizny, takie jak siarczki i selenki, adsorbują się na powierzchni metalu, natomiast związki arsenu, bizmutu i antymonu ulegają

redukcji na lokalnych katodach i tworzą warstwy metaliczne. Trucziny mogą powodować powstawanie pęcherzy wodorowych i prowadzić do kruchości wodorowej w wyniku absorpcji wodoru w objętości materiału. Problem ten występuje w środowiskach kwaśnych, w których następuje redukcja jonów  $H^+$  i utworzenie gazowego  $H_2$ .

Inhibitory anodowe, np.: krzemiany, wolframiany, nadmanganiany, fosforany, chromiany, nityle, są zwykle stosowane w roztworach obojętnych, gdzie powstają trudno rozpuszczalne produkty korozji, takie jak: tlenki, wodorotlenki lub sole. Inhibitory anodowe tworzą lub ułatwiają tworzenie się warstwy pasywnej, która ogranicza anodowe roztwarzanie metalu i są to tzw. inhibitory pasywujące/pasywatory. Przy niedostatecznym stężeniu, inhibitory anodowe mogą wpływać na wzrost szybkości korozji ze względu na niepełne pokrycie powierzchni metalu i tworzenie się ogniw aktywno-pasywnych. Minimalne stężenie inhibitora anodowego, powyżej którego jest on skuteczny, zależy od natury i stężenia agresywnych korozyjnie jonów.

Inhibitory katodowo-anodowe (mieszane) są to związki chemiczne, które wpływają jednocześnie na zmianę kinetyki reakcji katodowej i anodowej. Mechanizm działania inhibitorów mieszanych związany jest z formowaniem się warstw adsorpcyjnych. Stopień pokrycia powierzchni metalu przez zaadsorbowane cząsteczki inhibitora zależy od takich czynników jak: struktura inhibitora, ładunek powierzchniowy metalu i rodzaj środowiska elektrolitycznego [266–268].

Pierwszym etapem w mechanizmie działania inhibitorów organicznych, z których ok. 80% stanowią inhibitory mieszane, jest adsorpcja na powierzchni metalu. W chemii fizycznej wyróżnia się dwa podstawowe typy adsorpcji: fizyczną (elektrostatyczną) i chemiczną (chemisorpcję) [269]. Adsorpcja fizyczna zachodzi w wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy cząsteczkami inhibitora i powierzchnią chronionego metalu. W chemisorpcji natomiast następuje uwspólnienie elektronów i utworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy inhibitorem i metalem. Porównanie adsorpcji fizycznej i chemisorpcji zamieszczono w Tabeli 16.

**Tabela 16.** Porównanie adsorpcji fizycznej i chemisorpcji. Opracowanie własne na podstawie [269,270].

Adsorpcja fizyczna	Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja)
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ zachodzi w wyniku utworzenia słabych wiązań wewnątrzcząsteczkowych van der Waalsa pomiędzy adsorbatem i adsorbentem</li><li>▪ proces egzotermiczny</li><li>▪ charakteryzuje się niską energią aktywacji</li><li>▪ odwracalna</li><li>▪ wzrost temperatury obniża szybkość adsorpcji fizycznej</li><li>▪ zachodzi stosunkowo szybko</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ zachodzi w wyniku utworzenia silnych wiązań kowalencyjnych pomiędzy adsorbatem i adsorbentem poprzez wymianę elektronów</li><li>▪ proces endotermiczny</li><li>▪ posiada wyższą energię aktywacji niż adsorpcja fizyczna</li><li>▪ nieodwracalna (w dużym stopniu)</li><li>▪ wzrost temperatury zwiększa szybkość chemisorpcji</li><li>▪ zachodzi wolniej niż adsorpcja fizyczna</li></ul>

Efektywność działania inhibitorów korozji zależy od szeregu czynników, takich jak: stężenie inhibitora, pH roztworu, temperatura, prędkość przepływu elektrolitu, rodzaj i stężenie agresywnych korozyjnie substancji, obecność różnych metali w układzie. Wpływ poszczególnych parametrów jest złożony i zależy ściśle od rodzaju inhibitora oraz chronionego metalu. Szczegółowe informacje dotyczące tego zagadnienia można znaleźć w literaturze [258].

Pomimo długotrwałych wysiłków, mających na celu opracowanie i ujednoczenie metod badawczych, do tej pory nie stworzono standardowych testów dotyczących oceny skuteczności działania inhibitorów korozji. Wyjątek stanowi norma ASTM G170 [271], która definiuje metody badań laboratoryjnych inhibitorów korozji stosowanych w przemyśle rafineryjnym. Powody tej sytuacji są złożone i wynikają m.in. z faktu, że badania inhibitorów korozji w danym środowisku elektrolitycznym nie będą dawać takich samych wyników w innych warunkach eksploatacyjnych. Dlatego też, przy badaniach inhibitorów korozji należy odnieść je do konkretnych warunków, a nawet wstępne procedury przesiewowe mogą prowadzić często do błędnych wniosków. Ocena skuteczności działania inhibitorów korozji różni się znacznie od badań korozyjnych odporności materiałów konstrukcyjnych. Dodana do agresywnego korozyjnie środowiska substancja chemiczna powinna być kompatybilna, stabilna chemicznie i termicznie, a w niektórych przypadkach również i fizycznie. W odniesieniu do inhibicji procesu korozji wżerowej, należy uwzględnić także właściwości związane z transportem inhibitora [97].

Podstawowym narzędziem umożliwiającym wyznaczenie skuteczności działania inhibitorów korozji jest określenie szybkości korozji materiału konstrukcyjnego w środowisku elektrolitycznym bez i z dodatkiem inhibitora. Do najpopularniejszych metod oznaczania szybkości korozji należą pomiary grawimetryczne, w których wyznacza się ubytek masy materiału badanego w określonym czasie ekspozycji oraz metody stałoprądowe, w których próbka poddawana jest polaryzacji, a analiza odbywa się w oparciu o założenia prawa Tafela [176,272–275]. Pierwsza z metod, choć dostarcza informacji o stopniu degradacji materiału, nie pozwala na uzyskanie danych o kinetyce procesu ochrony/degradacji oraz uniemożliwia nawet podstawową klasyfikację inhibitorów korozji. Dodatkowo, w trakcie ekspozycji metalu na jego powierzchni może tworzyć się warstwa produktów korozji i/lub warstwa adsorpcyjna inhibitora, która jest trudna do usunięcia, a wyznaczona na tej podstawie szybkość korozji nie będzie miarodajna. Analiza w oparciu o krzywe polaryzacyjne jest najszerzej stosowaną i uznawaną metodą oceny skuteczności działania inhibitorów, umożliwiającą jednoczesne oznaczenie ich zgodnie z podstawowym podziałem na inhibitory katodowe, anodowe lub mieszane. Jednak również ta technika posiada pewne ograniczenia i dostarcza niepewnych informacji odnośnie interakcji inhibitora z badanym materiałem na granicy faz metal/elektrolit, a co za tym idzie nie pozwala na określenie mechanizmu działania inhibitora korozji. Sytuacja ta ma miejsce w szczególności w układach charakteryzujących się kontrolą dyfuzyjną, gdzie prawo Tafela nie funkcjonuje. Technika krzywych polaryzacyjnych jest zatem metodą służącą wyłącznie do weryfikacji skuteczności działania inhibitorów, a w praktyce dobór oraz określenie ich skuteczności działania często odbywa się metodą prób i błędów.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, w przeciwieństwie do technik stałoprądowych, pozwala na określenie kinetyki i mechanizmu ochrony zapewnianej przez inhibitory korozji [276–279]. Do głównych zalet techniki EIS w badaniach procesów inhibicji należą: dość duża dokładność pomiarowa, możliwość monitorowania chwilowej szybkości korozji w trybie *on-line* oraz nieniszczący charakter badań przy niskich wartościach sygnału pobudzenia.



### I.5.2. Syntetyczne inhibitory korozji aluminium

Od wielu lat prowadzone są intensywne badania mające na celu wyselekcjonowanie związków chemicznych, które stanowiłyby skuteczne inhibitory korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych. Jedną z pierwszych prac dotyczącą wpływu dodatków wybranych związków chemicznych na roztwarzanie elektrolityczne aluminium w roztworach alkalicznych została przedstawiona przez Bockstie'a i wsp. [123]. Autorzy wykazali, że w wodnych roztworach NaOH i KOH o stężeniach 1 – 10 mol/dm<sup>3</sup> jony siarczkowe S<sup>2-</sup> i wodorosiarczkowe HS<sup>-</sup> wpływają na wzrost szybkości korozji aluminium (aktywatory korozji), zaś tlenek cynku ZnO i/lub sole alkilodimetylobenzyloamoniowe mają właściwości inhibicyjne. Efektywność działania tlenku cynku można zwiększyć przez dodatek soli rtęci, które wpływają na wzrost nadpotencjału wydzielania się wodoru oraz tworzą na powierzchni metalu amalgamat z aluminium i cynkiem. Jednak ze względu na toksyczność i szybkie utlenianie pod wpływem tlenu zawartego w powietrzu, sole rtęci nie znalazły powszechnego zastosowania jako inhibitory korozji. Bockstie'a i wsp. badali również szeroką grupę związków nieorganicznych, wśród której chromiany, wanadany, borany i krzemiany heksafluorku stanowiły skuteczne inhibitory korozji aluminium w środowiskach zasadowych.

Macdonald i English [280] badali zastosowanie nieorganicznych anionów tlenowych SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ga(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, BiO<sub>3</sub><sup>3-</sup> oraz wodorotlenku indu In(OH)<sub>3</sub>, a także ich mieszanin jako inhibitorów korozji aluminium w 4 mol/dm<sup>3</sup> roztworze wodorotlenku potasu w temperaturze 50°C. Na podstawie uzyskanych wyników zauważyli, że Ga(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> stanowi aktywator reakcji katodowej, a In(OH)<sub>3</sub> wpływa zarówno na proces katodowy, jak i anodowy. Aktywacja procesu anodowego związana jest z osadzaniem się metalicznych cząsteczek indu, które zakłócają proces pasywacji, zaś częściowa reakcja katodowa charakteryzuje się niższym nadpotencjałem wydzielania wodoru na metalicznym indzie niż aluminium. Jony MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> stanowią najlepszy inhibitor katodowy, ponieważ tworzą na powierzchni aluminium bardzo cienką warstwę manganu lub dwutlenku manganu, która ma charakter barierowy dla protonów uczestniczących w reakcji korozyjnej. Także jony SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup> posiadają wyraźny wpływ na procesy anodowy i katodowy (wzrost nadpotencjału reakcji anodowej i spadek nadpotencjału reakcji katodowej). Kilku autorów [280–282] tłumaczy to zachowanie występowaniem konkurujących ze sobą zjawisk związanych z redukcją cyny i wody. W układzie zachodzą dwie reakcje katodowe, a na powierzchni aluminium tworzy się porowata warstwa złożona z metalicznej cyny.

Amin i wsp. [254] badali wpływ trzech wybranych kwasów poliakrylowych (PAA, ang. *polyacrylic acid*) o różnych masach cząsteczkowych na ograniczenie szybkości korozji aluminium w słabo zasadowych roztworach o pH 8 i 10 w temperaturze 30°C. Działanie inhibicyjne PAA związane jest z tworzeniem się warstwy adsorpcyjnej na powierzchni chronionego metalu. Efektywność działania kwasów poliakrylowych rośnie wraz ze wzrostem ich stężenia, masy cząsteczkowej i czasu ekspozycji.

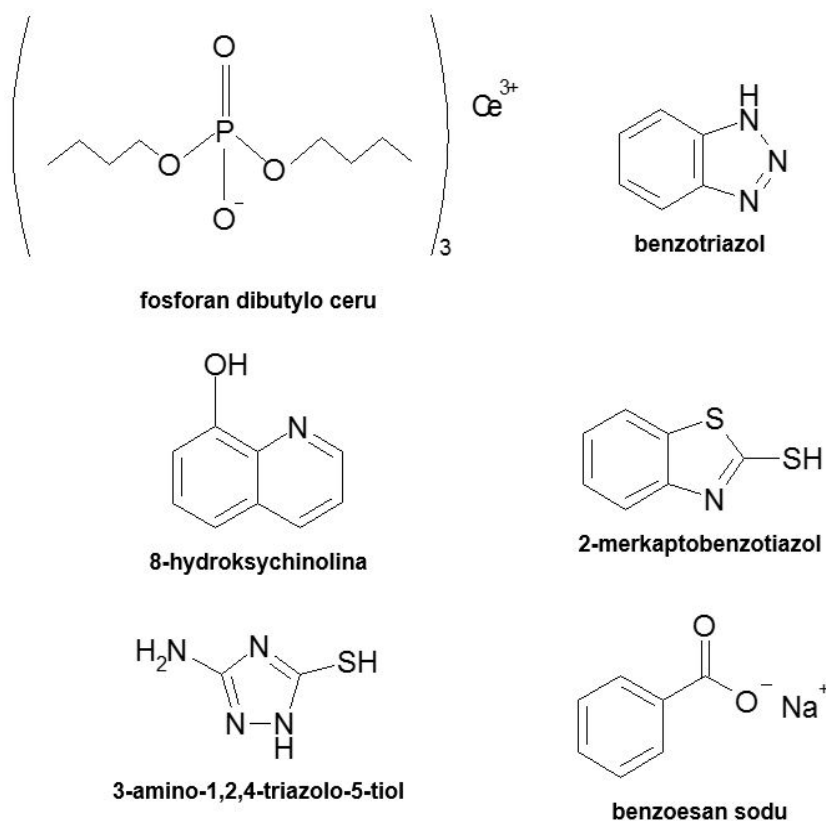
Wang i wsp. [246] wykazali, że dodatek tlenku cynku wyraźnie hamuje korozję aluminium w 4 mol/dm<sup>3</sup> roztworze KOH-metanol-woda, a efekt ten jest większy w roztworach wodorotlenku potasu zawierających hydroksytryptaminę (HT).



Awad i wsp. [283,284] podjęli próbę zastosowania nieorganicznych inhibitorów korozji, takich jak fosforany i chromiany w silnie zasadowych środowiskach. Związki te w roztworach obojętnych działają jako tzw. inhibitory pasywujące. Jony fosforanowe nie wykazują działania inhibicyjnego, co najprawdopodobniej związane jest z wysokim pH, które uniemożliwia formowanie się na powierzchni aluminium stabilnej warstwy fosforanów. Jony chromianowe przy wyższych stężeniach wykazują pewne działanie inhibicyjne, wynikające z tworzenia się warstwy tlenku chromu, zaś przy niższych stężeniach stanowią aktywatory reakcji anodowej i katodowej.

Winian wapnia i diwodorofosforan sodu to również efektywne inhibitory korozji aluminium w roztworach wodorotlenku sodu. Ich efekt działania jest zróżnicowany i zależy od stężenia inhibitora oraz stężenia NaOH. Wpływ stężenia inhibitora korozji ma złożony charakter i uzależniony jest od procesu adsorpcji. Właściwości inhibicyjne posiadają także krzemiany sodu. Działanie ochronne tego typu związków polega na utworzeniu na powierzchni aluminium amorficznej warstwy glinokrzemianu. Pełne działanie inhibicyjne krzemianów sodu wymaga jednoczesnej obecności jonów  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  w roztworze [124].

Do najczęściej stosowanych związków organicznych, które są skutecznymi inhibitorami korozji aluminium i jego stopów w środowiskach zasadowych oraz zawierających jony chlorkowe należą: fosforan dibutylo ceru [285–287], benzotriazol [288], 8-hydroksychinolina [255,289,290], 2-merkaptobenzotriazol [291–293], 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol [294] i benzoesan sodu [295], których efektywność działania wynosi ponad 90%. Wzory strukturalne wymienionych związków chemicznych przedstawiono na Rys. 19.



**Rys. 19.** Związki organiczne stosowane jako inhibitory korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych i zawierających jony chlorkowe. Opracowanie własne.

Organiczne inhibitory korozji aluminium i jego stopów w wodnych roztworach alkalicznych mają głównie postać związków heterocyklicznych, zawierających atomy tlenu, azotu i siarki (Rys. 19). Atomy te stanowią aktywne centra w procesie adsorpcji na powierzchni metalu. Efektywność działania inhibicyjnego związków heterocyklicznych rośnie zgodnie z sekwencją:  $O < N < S < P$ . W wyniku adsorpcji organicznych inhibitorów korozji na powierzchni aluminium, następuje wypieranie z niej cząsteczek wody i powstawanie zwartej warstwy barierowej. Obecność wolnych par elektronowych i  $\pi$  elektronów w cząsteczkach związków organicznych umożliwia transfer elektronów z inhibitora do metalu i tworzenie wiązań koordynacyjnych. Siła wiązania procesu chemisorpcji zależy od gęstości elektronowej na atomie donora grupy funkcyjnej oraz polaryzowalności tej grupy. Działanie inhibicyjne związków organicznych wzrasta poprzez zastąpienie atomu wodoru połączonego z atomem węgla w pierścieniu aromatycznym przez grupę podstawnikową, taką jak: grupa aminowa  $-NH_2$ , grupa nitrowa  $-NO_2$ , grupa karbonylowa  $-HCO$  lub grupa karboksylowa  $-COOH$  [296,297].

W przypadku prostych amin alifatycznych, zawierających od 3 do 14 atomów węgla, działanie inhibicyjne rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha aminowego do ok. C10. W aminach zawierających powyżej 10 atomów węgla w łańcuchu, obserwowany jest niewielki wpływ lub brak działania inhibicyjnego. Związane jest to bezpośrednio ze spadkiem rozpuszczalności amin w środowiskach wodnych wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego. Obecność hydrofilowej grupy funkcyjnej w cząsteczce aminy wpływa na zwiększenie jej rozpuszczalności [298,299].

Efektywność działania organicznych inhibitorów korozji determinowana jest przez takie czynniki jak: struktura chemiczna, właściwości fizyko-chemiczne (grupy funkcyjne, gęstość elektronowa atomu donora, charakter orbitali  $\pi$ , konfiguracja elektronowa), długość łańcucha węglowego, wielkość cząsteczki, obecność wiązań nienasyconych, aromatyczność, siła wiązania z substratem, zdolność do sieciowania oraz rozpuszczalność w środowisku wodnym. Działanie inhibicyjne związków organicznych może być spowodowane przez adsorpcję cząsteczek lub jonów w obszarach katodowych i/lub anodowych, wzrost potencjału katodowego i/lub anodowego, a także tworzenie się ochronnej warstwy barierowo-dyfuzyjnej [299]. W Tabeli 17 przedstawiono przykłady syntetycznych inhibitorów korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach alkalicznych.

**Tabela 17.** Syntetyczne inhibitory korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych. Opracowanie własne na podstawie [214,255,283,300–327].

Syntetyczny inhibitor korozji	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Manganian (VII) potasu (nadmanganian potasu) $\text{KMnO}_4$	0.3 mol/dm <sup>3</sup> w temperaturze 23°C	NaOH Aluminium handlowej czystości (99.20%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ w niskich stężeniach do 0.06% stanowi aktywator korozji aluminium</li> <li>▪ w stężeniach powyżej 0.10% wykazuje działanie inhibicyjne</li> <li>▪ inhibitor anodowy</li> <li>▪ tworzy na powierzchni metalu warstwę ochronną</li> </ul>	[300]
Dichromian (VI) potasu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10.0% roztwór $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (60% obj. + 40% obj.) (pH = 10.4) w temperaturze 30°C	Stop aluminium Al-1.3% Mn	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ w niskich stężeniach (0.1%) stanowi aktywator korozji aluminium</li> <li>▪ efektywność działania inhibicyjnego dla 1.0% dodatku <math>\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7</math> wynosi 99.9%</li> <li>▪ inhibitor anodowy</li> <li>▪ zachodzi konkurencyjna do jonów <math>\text{OH}^-</math> adsorpcja w obszarach katodowych na powierzchni metalu</li> </ul>	[301]
Krzemian sodu (metakrzemian sodu) $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	0.5% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH = 11.5)	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ w celu zapewnienia ochrony stosunek <math>\text{Na}_2\text{SiO}_3</math> do <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> powinien wynosić co najmniej 0.05</li> <li>▪ tworzy na powierzchni metalu ochronną warstwę złożoną z krzemionki <math>\text{SiO}_2</math></li> <li>▪ brak wyraźnej korelacji pomiędzy pH roztworu i efektywnością działania inhibitora</li> <li>▪ wzrost temperatury powyżej 80°C wymaga zastosowania większych ilości <math>\text{Na}_2\text{SiO}_3</math></li> </ul>	[302]



Syntetyczny inhibitor korozji	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Heksafluorokrzemian sodu $\text{Na}_2\text{SiF}_6$	0.5% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH = 11.5)	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\text{Na}_2\text{SiF}_6</math> wykazuje wyższą efektywność działania przy niższych stężeniach w porównaniu do <math>\text{Na}_2\text{SiO}_3</math></li> <li>▪ tworzy na powierzchni metalu ochronną warstwę złożoną z tetrafluorku krzemu <math>\text{SiF}_4</math></li> <li>▪ działanie inhibicyjne występuje, gdy stężenie <math>\text{Na}_2\text{SiF}_6</math> w 0.5% roztworze <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> mieści się w zakresie 40.0 – 60.0%</li> </ul>	[302]
Jony wapnia + jony winianowe (lub cytrynianowe) $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ )	0.1 mol/dm <sup>3</sup> NaOH (pH = 11.8) w temperaturze 60°C	Stop aluminium Al-Si-Mg	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ efektywność działania wynosi ok. 99.9%</li> <li>▪ działanie inhibicyjne zanika po kilku godzinach ze względu na wytrącanie się węglanu wapnia <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2</math>)</li> </ul>	[303]
Krzemian sodu + jony glinu $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}^{3+}$	0.1 mol/dm <sup>3</sup> NaOH (pH = 11.8) w temperaturze 60°C	Stop aluminium Al-Si-Mg	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ efektywność działania wynosi ok. 99.9%</li> <li>▪ obecność jonów <math>\text{Al}^{3+}</math> jest wymagana do zapewnienia całkowitej i natychmiastowej ochrony metalu</li> </ul>	[303]
Chromian (VI) sodu $\text{Na}_2\text{CrO}_4$	0.1 – 0.5 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30°C	Aluminium o dużej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ w niskich stężeniach do 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> stanowi aktywator korozji aluminium</li> <li>▪ przy wyższych stężeniach wykazuje działanie inhibicyjne</li> <li>▪ szybkość korozji aluminium maleje wraz ze wzrostem stężenia <math>\text{Na}_2\text{CrO}_4</math></li> <li>▪ inhibitor mieszany</li> <li>▪ działanie inhibicyjne związane jest z tworzeniem się na powierzchni metalu ochronnej warstwy zbudowanej z tlenku chromu</li> </ul>	[283]

Syntetyczny inhibitor korozji	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Pochodne fenyltiosemikarbazydu C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> SOR	2.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ efektywność działania pochodnych fenyltiosemikarbazydu wynosi od 75.0% do 98.5%</li> <li>▪ najskuteczniejszym inhibitorem jest 1-(<i>p</i>-metoksybenzylo)-4-fenilo-3-tiosemikarbazyd</li> <li>▪ ograniczenie szybkości korozji aluminium zachodzi w wyniku adsorpcji inhibitora na powierzchni metalu z udziałem atomów tlenu i siarki</li> </ul>	[304]
Alifatyczne i aromatyczne aldehydy	1.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Aluminium 2S	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ aromatyczne aldehydy wykazują lepsze właściwości inhibicyjne niż alifatyczne</li> <li>▪ inhibitory anodowe</li> </ul>	[305]
Pochodne aromatycznych kwasów karboksylowych	2.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Aluminium (99.54%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ efektywność działania aromatycznych kwasów karboksylowych zależy od liczby i pozycji grup karboksylowych oraz obecności innych podstawników w pierścieniu benzenowym</li> <li>▪ skuteczność inhibicyjna kwasów karboksylowych jest wyższa w roztworach NaOH niż HCl</li> <li>▪ działanie inhibicyjne aromatycznych kwasów karboksylowych i ich pochodnych wzrasta w kolejności: benzamid &lt; benzaldehyd &lt; acetofenon &lt; kwas benzoowy &lt; benzofenon (99.9%)</li> <li>▪ skuteczność działania bezwodników kwasów karboksylowych maleje w szeregu: bezwodnik piromelitowy &gt; bezwodnik naftalenowy &gt; bezwodnik trimelitowy</li> <li>▪ pochodne aromatycznych kwasów karboksylowych adsorbują się na powierzchni chronionego metalu</li> </ul>	[306]

Syntetyczny inhibitor korozji	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
3- <i>N</i> -tlenek-1-hydroksyimidazolu (HOI), 3- <i>N</i> -tlenek-1-hydroksy-2-benzoilo- 5-fenylimidazolu (HOBFI), 3- <i>N</i> -tlenek-1-hydroksy-2,4,5- trimetyloimidiazolu (HOTMI)	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH, 0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 3.00% NaCl, 0.10 mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (pH = 12) w temperaturze 25°C	Aluminium handlowej czystości (0.71% wag. Si, 0.40% wag. Cu, 0.44% wag. Fe)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ zmiana potencjału korozyjnego aluminium w kierunku bardziej dodatnich wartości (HOTMI przesuwają <math>E_{kor}</math> o ok. 900 mV) oraz obniżenie prądu korozyjnego o dwa rzędy wielkości</li> <li>▪ inhibitory anodowe</li> <li>▪ działanie inhibicyjne polega na adsorpcji inhibitorów sprzężonej z reakcjami redoks 3-<i>N</i>-tlenków i tworzeniem warstwy polimeru na powierzchni aluminium</li> </ul>	[307]
Fluoresceina + tlenek wapnia C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> + CaO	1.0 mol/dm <sup>3</sup> w temperaturze 30°C	NaOH Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia</li> <li>▪ inhibitor mieszany</li> <li>▪ efektywność działania samej fluoresceiny wynosi 30.80%, dodanie tlenku wapnia zwiększa ją do 53.71%</li> </ul>	[308]
Chlorek cetylotrimetyloamoniowy (CTAC) [C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	0.2 i 0.5 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w zakresie temperatur 30 – 60°C	Aluminium handlowej czystości (99.95%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ efektywność działania inhibitora zależy od jego stężenia, stężenia agresywnego korozyjnie środowiska i temperatury</li> <li>▪ skuteczność hamowania korozji jest wyższa w roztworach NaOH niż HCl</li> <li>▪ wzrost temperatury wpływa na spadek efektywności działania inhibitora i zmniejszenie stopnia pokrycia powierzchni chronionego metalu</li> <li>▪ adsorpcja CTAC na powierzchni aluminium w roztworach NaOH zachodzi zgodnie z modelem izotermy Langmuira</li> <li>▪ inhibitor katodowy</li> </ul>	[309]



Syntetyczny inhibitor korozji	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Bismark brown (BB) C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> ·2HCl	0.1 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 25 i 70°C	Stop aluminium AA1060	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ działanie inhibicyjne polega na tworzeniu warstwy adsorpcyjnej na powierzchni aluminium</li> <li>▪ mechanizm adsorpcji inhibitora zależy od jego stężenia (w niskich stężeniach BB dominuje chemisorpcja, w wyższych – adsorpcja fizyczna)</li> <li>▪ adsorpcja zachodzi w wyniku obecności centrów adsorpcyjnych w cząsteczce barwnika</li> <li>▪ skuteczność hamowania korozji rośnie wraz ze wzrostem stężenia barwnika</li> </ul>	[310]
Związki barwników monoazowych	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w zakresie temperatur 30 – 50°C	Aluminium (99.99%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ efektywność działania inhibitorów rośnie wraz ze wzrostem ich stężenia i spadkiem temperatury</li> <li>▪ mechanizm inhibicji polega na tworzeniu złożonych związków kompleksowych zaadsorbowanych na powierzchni chronionego metalu</li> <li>▪ proces adsorpcji zachodzi zgodnie z modelem izotermi Frumkina</li> <li>▪ efektywność działania inhibitorów wynosi od 30.15% do 70.68%</li> </ul>	[311]
Alkohol poliwinylowy (PVA) [-CH <sub>2</sub> CHOH-] <sub>x</sub>	0.1 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30 i 40°C	Stop aluminium AA1060	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ skuteczność działania inhibicyjnego PVA rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia i spadkiem temperatury</li> <li>▪ dodatek halogenków (KCl, KBr, KI) wpływa synergistycznie na działanie inhibitora</li> <li>▪ adsorpcja PVA na powierzchni metalu ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelami izoterm Freundlicha i Frumkina</li> </ul>	[312]

Syntetyczny inhibitor korozji	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Polimery fenylotiomocznikowe	2.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ proste związki fenylotiomocznikowe posiadają wysoką rozpuszczalność w środowiskach zasadowych i dobre działanie inhibicyjne</li> <li>▪ efektywność działania polimerów rośnie wraz ze wzrostem ich stężenie do pewnego momentu, a następnie zaczyna spadać</li> <li>▪ adsorpcja ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelem izotermy Langmuira</li> <li>▪ inhibitory mieszane</li> </ul>	[313]
Polianilina + tlenek cynku [-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH-] <sub>x</sub> + ZnO	2.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Aluminium 57S (97.70% wag. Al, 2.00% wag. Mn, 0.03% wag. Mg)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ wraz ze wzrostem stężenia polianiliny rośnie efektywność jej działania</li> <li>▪ inhibitor anodowy</li> </ul>	[314]
Fenol C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0.5 mol/dm <sup>3</sup> roztwory NaOH i HCl	Aluminium (99.99%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ inhibitor mieszany</li> <li>▪ adsorpcja inhibitora w środowiskach kwaśnych ma charakter fizyczny, w środowiskach zasadowych – chemiczny</li> </ul>	[214]
Tiomocznik CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S, fenylotiomocznik (PTU) C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S, 4-karboksyfenylotiomocznik (CPTU) C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	0.3 – 1.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 21°C	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ inhibitory tworzą na powierzchni metalu ochronną warstwę adsorpcyjną</li> <li>▪ stopień adsorpcji pochodnych tiomocznika zależy od rodzaju i stanu powierzchni metalu, struktury chemicznej inhibitora oraz stężenia środowiska korozyjnego</li> </ul>	[315]



Syntetyczny inhibitor korozji	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Pochodne <i>p</i> -fenolu	NaOH	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>mechanizm inhibicji polega na skomplikowanym cyklu protonowania/deprotonowania cząsteczek inhibitora wewnątrz podwójnej warstwy elektrycznej (agresywne korozyjne czynniki w pobliżu powierzchni metalu są miejscowo neutralizowane i odpychane)</li> <li>efektywność działania inhibicyjnego pochodnych <i>p</i>-fenolu zależy od: ładunku na atomie tlenu i wodoru grupy hydroksylowej, transferu ładunku, energii oddziaływań, aktywności cząsteczkowej i miękkości, elektrycznego momentu dipolowego oraz energii swobodnej Gibbsa procesu rozpuszczania</li> </ul>	[316]
3-metylo-4-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol (MAMT) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>5</sub> S	0.5 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w zakresie temperatur 30 – 60°C	Stop aluminium AA6061	<ul style="list-style-type: none"> <li>skuteczność hamowania korozji rośnie wraz ze wzrostem stężenia inhibitora i spadkiem temperatury</li> <li>adsorpcja inhibitora na powierzchni metalu ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelem izotermy Langmuira</li> </ul>	[317]
8-hydroksychinolina (8HQ) C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO	0.10, 0.15 i 0.20 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Aluminium handlowej czystości i stop Al-HO411	<ul style="list-style-type: none"> <li>skuteczność działania inhibicyjnego rośnie wraz ze wzrostem stężenia 8HQ</li> <li>stop Al-HO411 wykazuje lepszą odporność korozyjną niż aluminium handlowej czystości w środowiskach z dodatkiem inhibitora</li> </ul>	[255]
Chlorek poliwinyllobenzylotrimetyloamonowy (PVBA) i chlorek polidiallilodimetyloamonowy (PDDA)	1.0 mol/dm <sup>3</sup> KOH	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>inhibitory katodowe</li> <li>działanie inhibicyjne polega na tworzeniu się grubej warstwy kationowej polimeru, która odpycha jony H<sup>+</sup> zbliżające się do powierzchni aluminium</li> </ul>	[318]



Syntetyczny inhibitor korozji	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Twarde zasady ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ )	0.5 mol/dm <sup>3</sup> w temperaturze 28°C	KOH Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>inhibitory anodowe</li> <li>skuteczność działania inhibicyjnego twardej zasady maleje w kolejności: <math>\text{B}_4\text{O}_7^{2-} &gt; \text{HCO}_3^- &gt; \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}</math></li> <li>przy stałym stężeniu inhibitora do 5 mmol/dm<sup>3</sup> jego efektywność działania zależy od czasu ekspozycji</li> </ul>	[319]
Twarde zasady (etyloamina $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , etylenodiamina $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ , etanodiol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )	0.2 mol/dm <sup>3</sup> KOH	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>skuteczność działania inhibicyjnego malej w kolejności: etanodiol &gt; etylenodiamina &gt; etyloamina</li> </ul>	[320]
2-propanol (izopropanol) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1.0 mol/dm <sup>3</sup> w temperaturze 25°C	KOH Aluminium (99.90%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>w niskich stężeniach działa jako aktywator korozji aluminium</li> <li>efektywność działania inhibicyjnego 2-propanolu rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia (dla 56% obj. dodatku inhibitora wynosi ok. 99.9%)</li> <li>w procesie inhibicji biorą udział atomy tlenu obecne w cząsteczce alkoholu (centra adsorpcji)</li> </ul>	[321]
Winian wapnia $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca}$	1.0 mol/dm <sup>3</sup> KOH	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>przy wysokich stężeniach winian wapnia działa jak inhibitor mieszany</li> <li>przy niskich stężeniach zachodzi selektywna adsorpcja inhibitora na anodowych miejscach aktywnych na powierzchni metalu (inhibitor anodowy)</li> </ul>	[322]
Zieleń malachitowa (MG) $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$	0.5 mol/dm <sup>3</sup> KOH i 1.0 mol/dm <sup>3</sup> HCl	Stop aluminium AA1060	<ul style="list-style-type: none"> <li>działanie inhibicyjne MG rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia i spadkiem temperatury</li> <li>jony jodkowe wpływają synergistycznie na efektywność inhibicji MG</li> </ul>	[323]

Syntetyczny inhibitor korozji	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Błękit metylenowy $C_{16}H_{18}ClN_3S$	Napowietrzane roztwory KOH w zakresie temperatur 30 – 60°C	Stop aluminium AA1060	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ skuteczność hamowania korozji przez błękit metylenowy rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia i synergistycznie zwiększa się w obecności halogenków (KCl, KBr, KI) oraz maleje wraz ze wzrostem temperatury</li> <li>▪ energia aktywacji procesu korozji aluminium w środowiskach zasadowych bez inhibitora wynosi 5.10 kJ/mol, zaś w obecności inhibitora jest równa 10.30 kJ/mol</li> <li>▪ adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelami izoterm Freundlicha, Langmuira i Frumkina</li> </ul>	[324]
Czerwień Kongo (CR) $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	2.0 mol/dm <sup>3</sup> KOH w temperaturze 30 i 60°C	Stop aluminium AA1060	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ działanie inhibicyjne CR wynosi 31.72% w 30°C i 19.32% w 60°C</li> <li>▪ efektywność działania inhibicyjnego barwnika wzrasta w wyniku synergistycznego oddziaływania halogenków w kolejności: KCl &lt; KBr &lt; KI</li> <li>▪ w obecności KI skuteczność hamowania korozji przez CR jest równa 48.63% w 30°C i 41.70% w 60°C</li> <li>▪ adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny</li> </ul>	[325]
Tlenek cynku + dimetyloaminoepoksypropan (DE)	4.0 mol/dm <sup>3</sup> KOH	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ mieszanina ZnO i DE wykazuje dobre właściwości inhibicyjne</li> <li>▪ metaliczny cynk osadza się na powierzchni aluminium i wpływa na wzrost nadpotencjału wydzielania się wodoru</li> <li>▪ dodanie DE znacznie poprawia osadzanie się warstwy cynku</li> </ul>	[326]

Syntetyczny inhibitor korozji	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Fiolet krystaliczny (CV) $C_{25}H_{30}N_3Cl$	0.5 mol/dm <sup>3</sup> KOH i 1.0 mol/dm <sup>3</sup> HCl w zakresie temperatur 30 – 60°C	Stop aluminium AA1060	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ efektywność działania CV w HCl wynosi 83.6%, a w KOH jest równa 23.0%</li> <li>▪ działanie inhibicyjne rośnie w środowiskach zasadowych przez synergistyczne oddziaływanie jonów jodkowych do 85.3%</li> <li>▪ skuteczność działania CV rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia i spadkiem temperatury</li> <li>▪ adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelem izotermy Freundlicha</li> </ul>	[327]

### I.5.3. Zielone inhibitory korozji aluminium

Syntetyczne związki chemiczne, które stanowią skuteczne inhibitory korozji materiałów konstrukcyjnych w agresywnych korozyjnie środowiskach, często są toksyczne i drogie. Ze względu na rosnącą świadomość ekologiczną oraz zaostrzenie się przepisów dotyczących ochrony środowiska w zakresie stosowania i utylizacji syntetycznych inhibitorów korozji, zaczęto poszukiwać ich „ekologicznej” alternatywy w postaci tzw. zielonych inhibitorów korozji. Od blisko dwudziestu lat prowadzone są rozległe badania mające na celu odkrycie i rozwój nowych klas nietoksycznych inhibitorów korozji [328].

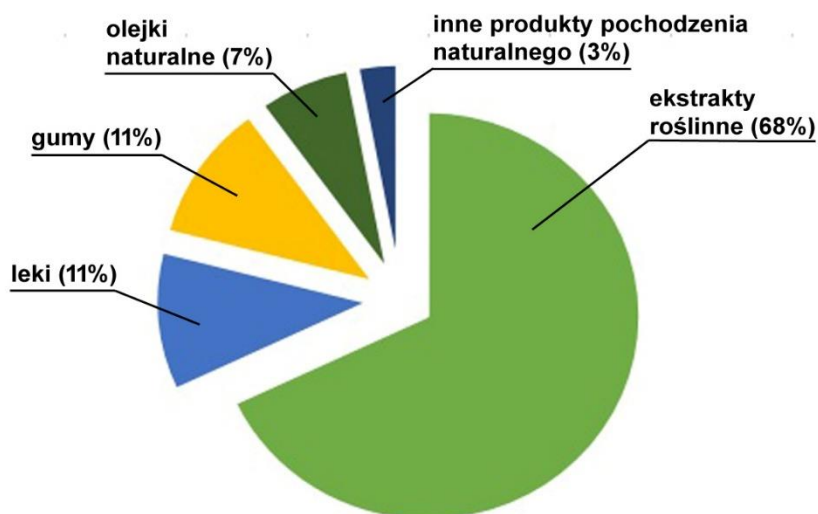
Zielone inhibitory korozji to substancje chemiczne, które są bezpieczne dla środowiska, biodegradowalne, biokompatybilne, tanie i pozyskiwane ze źródeł odnawialnych. Do zielonych inhibitorów korozji zalicza się naturalne produkty pochodzenia roślinnego (ekstrakty z roślin [329,330]) oraz nietoksyczne związki syntetyczne, takie jak: barwniki [310,323–325,331], pierwiastki ziem rzadkich [332,333], związki organiczne [334–336], związki zasad Schiffa [337–339] i leki [340,341], które zostały sklasyfikowane jako substancje przyjazne dla środowiska.

W ostatnich latach znacznie wzrosła liczba zielonych inhibitorów korozji pozyskiwanych z produktów roślinnych. Ekstrakty z różnych części roślin, takich jak: nasiona, liście, kwiaty czy owoce są stosowane jako inhibitory korozji. Materiały roślinne są suszone, w celu zmniejszenia w nich zawartości wilgoci. Następnie, substancję czynną ekstrahuje się z użyciem kwasów, rozpuszczalników organicznych lub wody. Należy podkreślić, że oczyszczanie ekstraktów roślinnych często jest procesem bardzo żmudnym, pracochłonnym, a także drogim. Również sama ekstrakcja posiada pewne wady, związane ze stosowaniem dużych ilości rozpuszczalników organicznych, które mogą mieć negatywny wpływ na środowisko. Dodatkowo, prowadzenie ekstrakcji materiałów roślinnych w wysokiej temperaturze może prowadzić do denaturacji aktywnych składników i tym samym zmniejszać ich skuteczność działania. Uzasadnia to potrzebę opracowywania zielonych inhibitorów korozji w oparciu o założenia zielonej chemii. W tym celu należy stosować odpowiednio zaprojektowane syntezy, w których substraty są tanie i przyjazne dla środowiska lub syntezy bazujące na jednoetapowych reakcjach wieloskładnikowych (MCRs, ang. *multicomponent reactions*) połączone z bardziej energooszczędnymi i niekonwencjonalnymi metodami podgrzewania z użyciem ultradźwięków bądź promieniowania mikrofalowego [342–345].

Tendencja stosowania ekstraktów roślinnych jako inhibitorów korozji ma również jeszcze jedną główną wadę – nie są to czyste związki a ich złożone mieszaniny. Rzadko prowadzone są badania fitochemiczne ekstraktów roślinnych i równie rzadko podejmowane są próby zidentyfikowania aktywnego składnika obecnego w tego rodzaju materiałach. Jest również prawdopodobne, że mieszanina różnych związków chemicznych może oddziaływać synergistycznie lub antagonistycznie na działanie inhibicyjne określonego składnika aktywnego.

Kilka grup naturalnych związków chemicznych zostało zbadanych jako potencjalne zielone inhibitory korozji aluminium i jego stopów. Na wykresie kołowym na Rys. 20 przedstawiono dystrybucję prac badawczych, opublikowanych w ciągu ostatnich dwóch dekad, związanych z tym zagadnieniem. Większość artykułów naukowych poświęconych zielonym

inhibitorom korozji aluminium i jego stopów skupia się na ekstraktach roślinnych (68%). Pozostałe grupy to: leki, gumy, olejki naturalne oraz inne produkty pochodzenia naturalnego [251].



**Rys. 20.** Dystrybucja prac badawczych, opublikowanych w ciągu ostatnich dwóch dekad, dotyczących zielonych inhibitorów korozji aluminium i jego stopów [251].

Do głównych składników aktywnych, zawartych w produktach pochodzenia roślinnego, należy szeroka gama związków organicznych, takich jak: polifenole, terpeny, kwasy karboksylowe, alkaloidy i flawonoidy. Większość z tych związków w swojej strukturze chemicznej zawiera atomy fosforu, azotu, siarki i tlenu oraz wiązania nienasycone, które stanowią centra aktywne w procesie adsorpcji na powierzchni aluminium. Niektóre ze związków organicznych pochodzenia roślinnego mają zdolność do hamowania rozwoju mikroorganizmów, ponieważ działają jak skuteczne zmiatacze reaktywnych form tlenu (odtleniacze). Ekstrakty roślinne zawierające polifenole wydają się spełniać większość wymagań związanych z działaniem antykorozyjnym i ekologicznym charakterem inhibitora korozji. Polifenole są mniej toksyczne niż inne substancje pochodzenia roślinnego np. alkaloidy. Główny problem dotyczący stosowania ekstraktów roślinnych jako zielonych inhibitorów korozji wynika ze stabilności fizyko-chemicznej tych substancji w warunkach prowadzenia badań korozyjnych [346].

Choć może wydawać się to kontrowersyjne, do zielonych inhibitorów korozji zalicza się leki. Do chwili obecnej wykazano działanie inhibicyjne leków antybakteryjnych i przeciwgrzybiczych w ograniczeniu degradacji aluminium i jego stopów w różnych środowiskach elektrolitycznych [347–353]. Przeprowadzono również kilka badań pod kątem zastosowania leków przeciwnadciśnieniowych i przeciwwymiotnych jako inhibitorów korozji aluminium w roztworach kwaśnych [354,355]. Leki jako inhibitory korozji aluminium wykazują mieszany mechanizm działania inhibicyjnego. Skuteczność hamowania korozji przez leki rośnie wraz z ich stężeniem, a maleje ze wzrostem temperatury, co wskazuje na fizyczny charakter procesu adsorpcji. Jedynie w pracy Ishwara Bhata i Alwa [354], dotyczącej wodorochlorku meklizyny, autorzy zasugerowali mieszany mechanizm adsorpcji inhibitora z przewagą procesu fizycznego.

Potencjał aplikacyjny leków jako inhibitorów korozji ma szczególne znaczenie w implantologii. Leki przeciwdrobnoustrojowe (leki przeciwrzybicze, antybiotyki) mogą pełnić podwójną rolę. Z jednej strony, jako inhibitory korozji ograniczają degradację metalu, z którego wykonany jest implant ekspozycyjny na działanie płynów fizjologicznych, a z drugiej, jako środki lecznicze, zapobiegają infekcji lub odrzuceniu implantu przez organizm biorcy.

Gumy to kolejna grupa zielonych inhibitorów korozji pochodzenia roślinnego. Mają one postać mieszaniny długołańcuchowych związków polisacharydowych, które powstają naturalnie w wyniku rozpadu tkanki roślinnej (gnozy), uszkodzenia w obrębie kory lub łądygi oraz ataku drobnoustrojów (grzybów, bakterii) [356]. Na ogół nie rozpuszczają się w olejach i rozpuszczalnikach organicznych. Niektóre z gum są łatwo rozpuszczalne w wodzie, inne absorbują ją i pęcznieją lub mają ograniczoną rozpuszczalność, dając w efekcie galaretowate lub lepkie roztwory. Hydroliza gum prowadzi do prostych monosacharydów, takich jak: galaktoza, mannoza, arabinoza oraz kwas glukuronowy [357]. Większość gum wytwarzanych jest w łądygach, a tylko nieliczne pochodzą z innych części roślin (korzeni, liści, nasion) z rodziny *Leguminosae* i *Sterculiaceae*.

Gumy znajdują szerokie zastosowanie w farmacji [356,358] i przemyśle spożywczym [359], a także jako inhibitory korozji różnych metali w agresywnych korozyjnie środowiskach [357]. Gumy to skuteczne zielone inhibitory korozji ze względu na obecność w ich strukturze grup funkcyjnych, które są zaangażowane w tworzenie związków kompleksowych z jonami chronionego metalu i adsorpcję na jego powierzchni. Kompleksy utworzone z gumą zajmują dużą powierzchnię, co skutecznie chroni metal przed czynnikami korozyjnymi występującymi w roztworze. Zawarte w gumach związki, takie jak: arabinogalaktan, sacharoza, oligosacharydy, polisacharydy i glikoproteiny, które mają atomy tlenu i azotu, są aktywnymi centrami w procesie adsorpcji. W większości gum występują również grupy karboksylowe -COOH, które mogą zwiększać udział elektronów lub transfer ładunków, co promuje proces inhibicji [360].

Kilka gum zostało przebadanych jako inhibitory korozji aluminium i jego stopów [361–366]. Wykazano, że skuteczność inhibicyjna gum rośnie wraz z ich stężeniem. Wzrost temperatury przekłada się na wzrost działania inhibicyjnego [363–365,367], zaś w badaniach [361,366,368] zaobserwowano odwrotną tendencję – spadek efektywności działania gum wraz ze wzrostem temperatury. Bardziej złożoną zależność opisali Eddy i wsp. [369] dla gumy *Ficus tricipoda*. Autorzy zaobserwowali spadek efektywności działania wraz ze wzrostem temperatury dla stężeń gumy do 0.3 g/dm<sup>3</sup>, a przy wyższych stężeniach inhibitora następował wzrost hamowania korozji ze wzrostem temperatury.

Olejki naturalne, powszechnie znane jako olejki lotne lub eteryczne, są to gęste cieczce hydrofobowe zawierające monoterpeny, seskwiterpeny i inne związki organiczne (alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, fenole, laktony, etery, estry), nadające im charakterystyczny smak i zapach. Większość kwiatów zawiera niewielkie ilości lotnych olejków, a proces ekstrakcji aktywnych składników chemicznych, prowadzony w podwyższonych temperaturach, może prowadzić do ich denaturacji. Do ekstrakcji olejków z surowców roślinnych stosuje się takie rozpuszczalniki jak heksan lub dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym sc-CO<sub>2</sub>.

Ze względu na bezpieczeństwo i mniejszą toksyczność, dużą popularność zyskuje metoda ekstrakcji z użyciem cieczy w stanie nadkrytycznym (SFE, ang. *supercritical fluid extraction*), która jest często stosowana do pozyskiwania olejków naturalnych na potrzeby przemysłu spożywczego, farmaceutycznego i kosmetycznego. Metoda SFE stanowi ekologiczną alternatywę dla konwencjonalnych procesów z użyciem rozpuszczalników organicznych i destylacji parą wodną [370].




Zawartość szerokiej gamy związków organicznych oraz ich niska toksyczność i duża dostępność sprawia, że olejki eteryczne są powszechnie stosowane jako zielone inhibitory korozji [371–374]. Jednak tylko nieliczna grupa lotnych olejków została przebadana jako inhibitory korozji aluminium i jego stopów [375–381], a większość z tych prac dotyczy roztworów kwaśnych. Podobnie jak w przypadku innych grup zielonych inhibitorów korozji aluminium, działanie inhibicyjne olejków naturalnych wzrasta wraz z ich stężeniem.




Oprócz głównych grup zielonych inhibitorów korozji, kilka innych produktów pochodzenia naturalnego zostało przebadanych pod kątem ograniczenia szybkości korozji aluminium i jego stopów w środowiskach alkalicznych i zawierających jony chlorkowe. Wykazano działanie inhibicyjne takich produktów jak naturalny miód [382,383] czy klej otrzymany w wyniku długotrwałego gotowania zwierzęcej tkanki łącznej [384]. Ich efektywność działania inhibicyjnego rośnie wraz ze wzrostem stężenia inhibitora w agresywnym korozyjnie medium.




W Tabeli 18 przedstawiono przykłady zielonych inhibitorów korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach alkalicznych. Przypuszcza się, że działanie zielonych inhibitorów korozji aluminium polega na: rozszerzeniu zakresu pH stabilności amfoterycznych warstw tlenków i wodorotlenków, naprawie uszkodzonych warstewek tlenkowych i wodorotlenkowych, zmniejszeniu szybkości dyfuzji reaktywnych reagentów do i z powierzchni metalu oraz usuwaniu produktów korozji z powierzchni aluminium [385].









**Tabela 18.** Zielone inhibitory korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych. Opracowanie własne na podstawie [250,252,253,362,384,386–404].



Zielony inhibitor korozji	Aktywny składnik	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
<p>Ketmia szczeniowa (łac. <i>Hibiscus sabdariffa</i>)</p> 	<p>Kwasy karboksylowe (kwas cytrynowy, kwas jabłkowy, kwas winowy), substancje barwiące (hibiscitrin, gossytrin)</p>	<p>1.5 mol/dm<sup>3</sup> NaOH i 2.0 mol/dm<sup>3</sup> HCl</p>	<p>Aluminium</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>inhibitor anodowy (w środowiskach zasadowych) i katodowy (w środowiskach kwaśnych)</li> <li>efektywność działania wodnego ekstraktu z ketmii szczeniowej wynosi ok. 85.0%</li> <li>po rozdzieleniu na frakcje składników aktywnych, obie wykazują działanie inhibicyjne (substancje barwiące posiadają wyższą efektywność działania niż kwasy organiczne)</li> </ul>	<p>[386]</p>
<p><i>Hibiscus teterifa</i></p> 	<p>Związki azotowe w postaci wolnych aminokwasów (asparagina, alanina, betaina), kwasy karboksylowe (kwas cytrynowy, kwas jabłkowy, kwas benzoesowy, kwas mrówkowy)</p>	<p>0.5 mol/dm<sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30, 50 i 70°C</p>	<p>Stop Al-Zn-Mg (4.5% wag. Zn, 2.0% wag. Mg)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>cząsteczki inhibitora adsorbują się na powierzchni stopu, blokując aktywne miejsca i wpływając na ograniczenie szybkości korozji</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelem izotermy Langmuira</li> </ul>	<p>[387]</p>
<p>Ambrozja (łac. <i>Ambrosia maritima</i>)</p> 	<p>---</p>	<p>2.0 mol/dm<sup>3</sup> NaOH bez i z dodatkiem 0.5 mol/dm<sup>3</sup> NaCl</p>	<p>Aluminium handlowej czystości</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>dodanie jonów Cl<sup>-</sup> lub ekstraktu z <i>Ambrosia maritima</i> do roztworu NaOH zmniejsza ilość wydzielającego się wodoru</li> <li>inhibitor mieszany</li> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia i spadkiem temperatury</li> <li>ekstrakt wykazuje dużą stabilność w trakcie długotrwałego przechowywania do 35 dni</li> <li>inhibitor posiada wyższą skuteczność działania w obecności jonów Cl<sup>-</sup></li> </ul>	<p>[388]</p>




Zielony inhibitor korozji	Aktywny składnik	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
<p>Wspięga węzowata (VU, łac. <i>Vigna unguiculata</i>)</p> 	Alkaloidy, kwasy tłuszczowe	0.5 mol/dm <sup>3</sup> NaOH i H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w temperaturze 30 i 60°C	Stop aluminium AA1060	<ul style="list-style-type: none"> <li>skuteczny inhibitor korozji aluminium w środowiskach zasadowych i kwaśnych</li> <li>efektywność działania VU rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia i temperatury</li> <li>działanie inhibicyjne ekstraktu o stężeniu 0.5 g/l w temperaturze 30°C wynosi 77.78%, a w 60°C jest równe 79.63%</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter chemiczny i zachodzi zgodnie z modelami izoterm Freundlicha i Temkina</li> </ul>	[389]
<p>Ketmia róża chińska (łac. <i>Hibiscus rosa-sinensis</i>)</p> 	3-O-glukozyd kwercetyny	Roztwór NaOH (pH = 12) bez i z dodatkiem jonów Zn <sup>2+</sup>	Aluminium handlowej czystości (95.0%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>inhibitor katodowy</li> <li>mieszanina złożona z 8 cm<sup>3</sup> ekstraktu kwiatowego i 50 ppm jonów Zn<sup>2+</sup> ma efektywność działania inhibicyjnego na poziomie 98.0%</li> <li>inhibitor tworzy na powierzchni aluminium warstwę barierowo-dyfuzyjną składającą się ze związku kompleksowego utworzonego przez aktywną zasadę z ekstraktu kwiatowego i jony Al<sup>3+</sup></li> </ul>	[390]
<p>Liściokwiat (łac. <i>Phyllanthus amarus</i>)</p> 	Alkaloidy, flawonoidy, glikozydy cyjanogenne, białka, cukry, sterydy, triterpenoidy, saponiny, taniny, ligandy	2.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Stop aluminium 3SR	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia</li> <li>skuteczność inhibicyjna ekstraktu wynosi 76.0%</li> <li>adsorpcja inhibitora zachodzi zgodnie z modelem izoterm Langmuira</li> </ul>	[253]




Zielony inhibitor korozji	Aktywny składnik	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
<p>Bawełna kosmata (łac. <i>Gossypium hirsutum</i>)</p> 	<p>Taniny, aminokwasy (lizyna, cystyna, metionina, arginina, fenyloalanina, treonina, tryptofan, tyrozyna, walina), aldehyd polifenolowy (gossypol)</p>	<p>2.0 mol/dm<sup>3</sup> NaOH</p>	<p>Stop aluminium 3SR</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ekstrakt z liści posiada lepsze właściwości inhibicyjne (97.0%) niż ekstrakt z nasion (94.0%)</li> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia</li> </ul>	<p>[252]</p>
<p>Wilec (IP, łac. <i>Ipomoea involucreta</i>)</p> 	<p>Amid kwasu <i>D</i>-lizergowego (LSA)</p>	<p>1.0 mol/dm<sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30 i 60°C</p>	<p>Stop aluminium AA1060</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia do 55.0% dla 50% obj. ekstraktu i zmniejsza się ze wzrostem temperatury</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelem izotermi Langmuira</li> </ul>	<p>[391]</p>
<p>Modligroszek różańcowy (łac. <i>Abrus precatorius</i>)</p> 	<p>Proteiny</p>	<p>4.0 mol/dm<sup>3</sup> NaOH w temperaturze otoczenia</p>	<p>Aluminium 19500</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz z jego stężeniem</li> <li>maksymalną efektywność działania inhibitora uzyskuje się dla 3 godzinnej ekspozycji w temperaturze pokojowej (75.2%)</li> <li>inhibitor mieszany</li> <li>adsorpcja ma charakter mieszany (fizyko-chemisorpcja) i zachodzi zgodnie z modelem izotermi Langmuira</li> </ul>	<p>[392]</p>

Zielony inhibitor korozji	Aktywny składnik	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Łubin (łac. <i>Lupinus</i> ) + bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB) 	---	2.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>inhibitor mieszany</li> <li>działanie inhibicyjne CTAB rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia</li> <li>brak synergistycznego oddziaływania pomiędzy ekstraktem z nasion łubina i kationowym środkiem powierzchniowo czynnym</li> <li>adsorpcja inhibitora zachodzi zgodnie z modelami izoterm kinetyczno-termodynamicznym i Flory'ego-Hugginsa</li> </ul>	[393]
Pieprz długi (łac. <i>Piper longum</i> ) 	Piplartina, rutin	1.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Stop aluminium	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia</li> <li>skuteczność inhibicyjna ekstraktu z <i>Piper longum</i> wynosi 95.0%</li> </ul>	[394]
Bakopa drobnolistna (łac. <i>Bacopa monnieri</i> ) 	Bacozyd-A, bacozyd-B	1.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Stop aluminium	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia</li> <li>skuteczność inhibicyjna ekstraktu z <i>Bacopa monnieri</i> wynosi 75.0%</li> </ul>	[394]




Zielony inhibitor korozji	Aktywny składnik	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
<p>Wasak (AV, łac. <i>Adhatoda vasica</i>)</p> 	Alkaloidy	1.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w zakresie temperatur 30 – 70°C	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia</li> <li>skuteczność inhibicyjna wodnego ekstraktu z liści AV wynosi 81.5%</li> <li>inhibitor mieszany</li> <li>efektywność działania AV maleje wraz ze wzrostem czasu ekspozycji i temperatury</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelem izotermy Langmuira</li> </ul>	[395]
<p>Kleiszczce smakowite (AM, łac. <i>Aegle marmelos</i>)</p> 	Neutralny alkaloid aegelin	1.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w zakresie temperatur 30 – 70°C	Aluminium handlowej czystości	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia</li> <li>skuteczność inhibicyjna ekstraktu z AM wynosi 87.6%</li> <li>optymalne stężenie inhibitora to 800 ppm</li> <li>inhibitor mieszany</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelem izotermy Langmuira</li> </ul>	[396]
<p>Łubin wąskolistny (łac. <i>Lupinus varius</i>)</p> 	Alkaloidy, oligosacharydy, polisacharydy, glikoproteiny, lotne monoterpeny, pochodne utleniające seskwiterpenów	1.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w zakresie temperatur 25 – 50°C	Aluminium handlowej czystości (99.96%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia i spadkiem temperatury</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelami izoterm Langmuira i Temkina</li> </ul>	[397]



Zielony inhibitor korozji	Aktywny składnik	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
<p>Bazylija pospolita (łac. <i>Ocimum basilicum</i>)</p> 	<p>Taniny, węglowodany, aminokwasy, karboksylowe (kwas asparaginowy, glutaminowy), kofeina, kwas <i>p</i>-kumarowy), polisacharydy, barwniki</p> <p>saponiny, białka, kwasy (kwas <i>p</i>-kumarowy), alkaloidy,</p>	<p>2.0 mol/dm<sup>3</sup> roztwory KOH i HCl w temperaturze 30 i 60°C</p>	<p>Stop aluminium AA1060</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ skuteczny inhibitor korozji aluminium w środowiskach zasadowych i kwaśnych</li> <li>▪ efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia i spadkiem temperatury</li> <li>▪ dodatek jonów halogenkowych synergistycznie poprawia działanie inhibicyjne ekstraktu (dla 10.0% obj. dodatku inhibitora i 5.0 mmol/dm<sup>3</sup> KI w roztworze KOH efektywność działania wynosi 77.19%)</li> <li>▪ adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny</li> </ul>	<p>[398]</p>
<p>Sansewieria gwinejska (łac. <i>Sansevieria trifasciata</i>)</p> 	<p>Alkaloidy, taniny, flawony, saponiny, flawonoidy, oligosacharydy, glikozydy steroidowe, fosfofruktokinaza</p>	<p>2.0 mol/dm<sup>3</sup> roztwory KOH i HCl w temperaturze 30 i 60°C</p>	<p>Stop aluminium AA1060</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ skuteczny inhibitor korozji aluminium w środowiskach zasadowych i kwaśnych</li> <li>▪ efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia i spadkiem temperatury</li> <li>▪ działanie inhibicyjne ekstraktu z <i>Sansevieria trifasciata</i> w roztworze KOH w temperaturze 30°C wynosi 95.3% dla 50% obj. dodatku inhibitora</li> <li>▪ dodatek halogenków wpływa synergistycznie na wzrost efektywności działania inhibitora</li> <li>▪ adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny i zachodzi zgodnie z modelem izotermi Freundlicha</li> </ul>	<p>[250]</p>

Zielony inhibitor korozji	Aktywny składnik	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
<p><i>Gongronema latifolium</i></p> 	Alkaloidy, taniny, białka, aminokwasy, barwniki, polisacharydy	2.0 mol/dm <sup>3</sup> roztwory KOH i HCl w temperaturze 30 i 60°C	Stop aluminium AA1060	<ul style="list-style-type: none"> <li>skuteczny inhibitor korozji aluminium w środowiskach zasadowych i kwaśnych</li> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia i spadkiem temperatury</li> <li>działanie inhibicyjne ekstraktu z <i>Gongronema latifolium</i> w roztworze KOH w temperaturze 30°C wynosi 90.8%</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter fizyczny w środowiskach zasadowych i chemiczny w środowiskach kwaśnych</li> </ul>	[399]
<p><i>Senna</i></p> 	Dimeryczne glikozydy (sennozydy A, B, C i D), pochodne 1,8-dihydroksyantrachinonu	0.25 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30°C	Aluminium handlowej czystości (99.57%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia</li> <li>działanie inhibicyjne ekstraktu z <i>Senna</i> wynosi 84.0%</li> <li>inhibitor mieszany</li> <li>adsorpcja inhibitora zachodzi zgodnie z modelem izoterm Langmuira</li> </ul>	[400]
<p>Roślina-astma (łac. <i>Euphorbia hirta</i>)</p> 	Triterpenoidy, alkaloidy, taniny, glikozydy, sterole, olejki eteryczne, flawonoidy, fenole	0.25 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30 i 60°C	Stop aluminium AA3003	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora zależy od jego stężenia i czasu ekspozycji</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter mieszany (fizyko-chemiczny) i zachodzi zgodnie z modelami izoterm Langmuira i Temkina</li> </ul>	[401]

Zielony inhibitor korozji	Aktywny składnik	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Tamarynda aksamitna (łac. <i>Dialium guineense</i> ) 	Saponiny, taniny, alkaloidy, flawonoidy, olejki eteryczne	0.25 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30 i 60°C	Stop aluminium AA3003	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora zależy od jego stężenia i czasu ekspozycji</li> <li>ekstrakt z <i>Dialium guineense</i> wykazuje lepsze właściwości inhibicyjne niż <i>Euphorbia hirta</i></li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter mieszany (fizyko-chemiczny) i zachodzi zgodnie z modelami izoterm Langmuira i Temkina</li> </ul>	[401]
Palisota hirsute 	---	0.25 mol/dm <sup>3</sup> KOH w temperaturze 30°C	Stop aluminium AA3003	<ul style="list-style-type: none"> <li>efektywność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia</li> <li>działanie inhibicyjne ekstraktu z <i>Palisota hirsute</i> dla 0.5 g/dm<sup>3</sup> dodatku inhibitora wynosi 86.2%</li> <li>inhibitor mieszany</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter mieszany (fizyko-chemiczny) i zachodzi zgodnie z modelami izoterm Langmuira i Temkina</li> </ul>	[402]
Groch zwyczajny (PS, łac. <i>Pisum sativum</i> ) 	Celuloza	1.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30°C	Aluminium handlowej czystości (99.76%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>działanie inhibicyjne ekstraktu z PS wynosi 94.2%</li> <li>inhibitor mieszany</li> <li>adsorpcja inhibitora zachodzi zgodnie z modelem izoterm Langmuira</li> </ul>	[403]



Zielony inhibitor korozji	Aktywny składnik	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Ziemniak (ST, łac. <i>Solanum tuberosum</i> ) 	Kwas chlorogenowy	1.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30°C	Aluminium handlowej czystości (99.76%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>działanie inhibicyjne ekstraktu z ST wynosi 89.5%</li> <li>inhibitor mieszany</li> <li>adsorpcja inhibitora zachodzi zgodnie z modelem izoterm Langmuira</li> </ul>	[403]
Mandarynka (łac. <i>Citrus reticulata</i> ) 	Nobiletin, tangeretin	1.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30°C	Aluminium handlowej czystości (99.76%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>działanie inhibicyjne ekstraktu z mandarynki wynosi 74.4%</li> <li>inhibitor mieszany</li> <li>adsorpcja inhibitora zachodzi zgodnie z modelem izoterm Langmuira</li> </ul>	[403]
Guma arabska (GA) 	Oligosacharydy, polisacharydy, glikoproteiny, kwas alginowy	0.1 – 2.5 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30 i 40°C	Stop aluminium AA1060	<ul style="list-style-type: none"> <li>skuteczność działania GA rośnie wraz ze wzrostem jej stężenia i temperatury</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter chemiczny i zachodzi zgodnie z modelami izoterm Langmuira i Freundlicha</li> </ul>	[362]

Zielony inhibitor korozji	Aktywny składnik	Środowisko	Metal / stop	Mechanizm działania inhibitora / uwagi	Literatura
Guma arabska (GA) + jodek potasu KI 	Oligosacharydy, polisacharydy, glikoproteiny, kwas alginowy	0.1 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w temperaturze 30 i 40°C	Stop aluminium AA1060	<ul style="list-style-type: none"> <li>skuteczność działania GA rośnie wraz ze wzrostem jej stężenia i temperatury</li> <li>efektywność działania GA wynosi 54.2%</li> <li>jony jodkowe oddziałują synergistycznie na wzrost efektywności działania inhibitora (75.4%)</li> <li>adsorpcja inhibitora ma charakter chemiczny i zachodzi zgodnie z modelem izotermi Temkina</li> </ul>	[404]
Klej zwierzęcy 	Aminokwasy (alanina, glicyna, kwas glutaminowy)	0.1 mol/dm <sup>3</sup> NaOH w zakresie temperatur 30 – 60°C	Czyste aluminium i stopy aluminium 20,556 i AA6063	<ul style="list-style-type: none"> <li>skuteczność działania inhibitora rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia oraz spadkiem temperatury i zawartości krzemu w badanych materiałach</li> <li>efektywność działania inhibitora wynosi: 59.1% dla czystego Al, 54.8% dla AA6063 i 40.3% dla stopu 20,556</li> <li>inhibitor mieszany z przewagą typu katodowego</li> <li>inhibitor korozji wżerowej</li> <li>adsorpcja inhibitora zachodzi zgodnie z modelem izotermi Langmuira</li> </ul>	[384]

## II. PROBLEM BADAWCZY

Przedstawiony w dysertacji problem badawczy dotyczy charakterystyki elektrochemicznej odporności korozyjnej aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych. Uzasadnieniem podjętej tematyki badawczej jest fakt, że aluminium posiada szeroki potencjał aplikacyjny, jednak ze względu na swoją przyspieszoną degradację w środowiskach o  $\text{pH} > 9$  jest on znacznie ograniczony. Ma to miejsce przede wszystkim w różnych urządzeniach do magazynowania energii tj. w bateriach i ogniwach paliwowych. Obserwuje się również podwyższoną awaryjność urządzeń i aparatury wykonanej z aluminium np. w elektrowniach jądrowych czy w osnowach cementowych stosowanych do kondycjonowania odpadów radioaktywnych. Duży i poważny problem stanowi degradacja aluminiowych elementów konstrukcyjnych w wyniku mycia ich alkalicznymi detergentami.

Baterie aluminium-powietrze mogą stanowić potencjalne źródło energii dla pojazdów elektrycznych (EV, ang. *electric vehicle*) i hybrydowo-elektrycznych (HEV, ang. *hybrid-electric vehicle*) [405–407]. Do tej pory opracowano dwie podstawowe metody pozyskiwania energii z aluminium: przez pośrednie przekształcenie energii z aluminium na wodór [408–410] oraz bezpośrednie wykorzystanie go jako „paliwa” w trakcie procesu rozładowania baterii [411–413]. Aluminium stanowi atrakcyjny materiał anodowy w bateriach i ogniwach paliwowych ze względu na wysoką gęstość energii (31.0 kJ/g w oparciu o zmianę energii swobodnej Gibbsa tworzenia się  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), bardzo ujemny potencjał standardowy ( $E^\circ = -1.676 \text{ V vs NEW}$ ) oraz dużą dostępność w przyrodzie i możliwość ponownego przetwarzania [144]. W porównaniu do innych materiałów anodowych, takich jak: lit (2.06 Ah/cm<sup>3</sup>), magnez (3.83 Ah/cm<sup>3</sup>) czy cynk (5.85 Ah/cm<sup>3</sup>), aluminium generuje największą teoretyczną ilość energii w przeliczeniu na jednostkę objętości (8.04 Ah/cm<sup>3</sup>) [412].

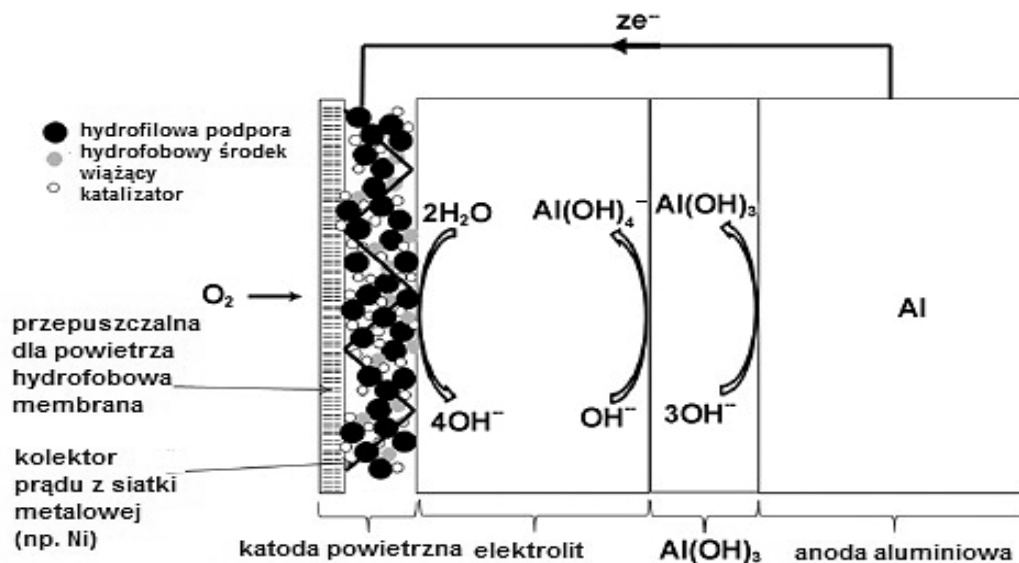
W Tabeli 19 zaprezentowano historię rozwoju baterii aluminium-powietrze na przestrzeni ostatnich 50 lat. Zastosowanie aluminium jako materiału anodowego w alkalicznych bateriach powietrznych po raz pierwszy zostało zaproponowane w 1962 roku przez Zaromba [414] i Bockstie'a i wsp. [123]. W kolejnych latach badacze przedstawiali różne rozwiązania i aplikacje baterii Al-powietrze do magazynowania energii dla: pojazdów elektrycznych [415,416], pojazdów militarnych [417], bezzałogowych pojazdów podwodnych (UUV, ang. *unmanned underwater vehicle*) [418] czy bezzałogowych statków powietrznych (UAV, ang. *unmanned aerial vehicle*) [419,420]. W 2016 roku wyprodukowana została bateria aluminium-powietrze o wadze 100 kg, która jest w stanie zaopatrzyć w energię pojazd elektryczny, wystarczającą do przejechania dystansu 3000 km [421]. Bieżące badania, związane z technologią magazynowania energii, koncentrują się przede wszystkim na zredukowaniu wagi układu w celu poprawy gęstości jego energii [422]. Wiele grup naukowców skupia się na poprawie wydajności i żywotności baterii Al-powietrze, jednak wciąż istnieje wiele przeszkód, które muszą zostać przezwyciężone.

## II. PROBLEM BADAWCZY

**Tabela 19.** Historia rozwoju baterii aluminium-powietrze na przestrzeni ostatnich 50 lat. Opracowanie własne na podstawie [412–419,423–431].

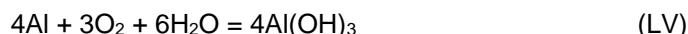
Rok	Wydarzenie
1962	Zaromb proponuje zastosowanie aluminium jako materiału anodowego w bateriach metal-powietrze
1966	określenie wpływu dodatków stopowych na właściwości anod aluminiowych w roztworach solanki
1976	skonstruowanie baterii Al-powietrze z anodami klinowymi
1980	w instytucie naukowo-badawczym Lawrence Livermore National Laboratory USA stworzono baterię Al-powietrze dla pojazdów elektrycznych Norweskie Centrum Badań Obronnych (FFI) konstruuje solną baterię Al-powietrze o mocy 120 W do zastosowań w łączności wojskowej
1982	Departament Energii Stanów Zjednoczonych (US DOE) przedstawia projekt wykorzystania baterii metal-powietrze (M = aluminium, cynk lub żelazo) w transporcie miejskim
1986	Alcan rozpoczyna współpracę badawczą z Alupower
1987	Alupower i Sky Tec tworzą bezzałogowy statek powietrzny zasilany przez alkaliczne baterie Al-powietrze o mocy 250 W, wystraszające na 2 h pracy powstanie pojazdu elektrycznego firmy Voltek z akumulatorem kwasowo-olowiowym i 4.5 kW bateriami Al-powietrze
1988	Alcan tworzy patent na stop aluminium AB50V dedykowany na baterie (Al-0.60 Mg-0.10 Sn-0.05 Ga w roztworach solanki, Al-0.10 In-0.80 Mg-0.10 Mn w roztworach zasadowych w temperaturze 60°C) Alupower tworzy solną baterię Al-powietrze o mocy 230 W do rozszerzenia zasięgu pojazdów elektrycznych
1991	Alcan tworzy patent na stop aluminium EB50V dedykowany na baterie (Al-0.50 Mg-0.07 Sn w roztworach zasadowych w temperaturze 60°C) Alupower konstruuje baterię Al-powietrze do bezzałogowych pojazdów podwodnych firma Eltech-System przedstawia projekt filtra i krystalizatora
1992	Alupower tworzy baterię Al-powietrze o mocy 6 kW dla telekomunikacji jako rezerwowa jednostka zasilająca
1995	ENER-TEK przejmuje Alupower sprzedane pod nazwą Yardney Technical Products
1997	Renault i LEMPI (Francja) rozpoczynają badania nad Al/Mg/Sn
2001	Laboratorium Badań Morskich Stanów Zjednoczonych (US NRL) tworzy opracowanie dotyczące galwanicznych anod aluminiowych w środowisku morskim
2002	opracowanie literaturowe o aluminium jako materiale anodowym w bateriach i ogniwach paliwowych
2005	na Uniwersytecie w Southampton opracowano zastosowanie aplikacyjne bezzałogowych statków powietrznych
2007	Altek Fuel Group konstruuje baterię aluminium-powietrze o mocy 300 Wh/kg
2008	Metaelectric i iCanique (Wielka Brytania) inwestują w rozwój baterii Al-powietrze
2010	badania nad cieczami jonowymi jako elektrolitami w bateriach Al-powietrze
2011	przegląd literaturowy dotyczący tematyki aluminium jako nośnika energii
2016	powstanie baterii Al-powietrze do pojazdów elektrycznych, która zwiększa ich zasięg do 3000 km

Bateria typu aluminium-powietrze stanowi ogniwo pierwotne (nieładowalne). Jej konstrukcja obejmuje anodę aluminiową i katodę powietrzną, które znajdują się w kontakcie elektrycznym poprzez wodny elektrolit, taki jak: wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu lub chlorek sodu (Rys. 21) [432].



**Rys. 21.** Schemat konstrukcji baterii aluminium-powietrze z 3-warstwową gazową elektrodą dyfuzyjną i czystym aluminium jako anodą z warstwą pasywną z wodorotlenku glinu w elektrolicie zasadowym [191].

Baterie aluminium-powietrze z alkalicznym elektrolitem są urządzeniami przeznaczonymi do magazynowania energii pierwotnej. Ze względu na bardzo ujemny potencjał standardowy metalu, elektroosadzanie aluminium z roztworów zasadowych nie jest termodynamicznie możliwe i najpierw następuje wydzielanie się gazowego wodoru na anodzie [433,434]. Mechaniczne naładowanie baterii następuje poprzez wymianę aluminiowej anody po każdym procesie rozładowania. Ogólna reakcja rozładowania ogniwa aluminium-powietrze ma postać:



Potencjał ogniwa dla powyższej reakcji wynosi  $E_{SEM} = 2.70 \text{ V vs Hg|HgO}$ .

Elektroda dodatnia (katoda) stanowi elektrodę dyfuzyjną dla powietrza lub gazu. W komercyjnych rozwiązaniach struktura katody bazuje na węglu, który pośredniczy w transporcie tlenu i elektrolitu w kontakcie z katalizatorem, co prowadzi do redukcji  $\text{O}_2$  zgodnie z reakcją (LVI) [413]:



Potencjał katody powietrznej ma wartość  $E_k = 0.30 \text{ V vs Hg|HgO}$ .

Na anodzie zachodzi reakcja utleniania Al do jonów  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (reakcja (XLVIII)) [120]. Potencjał anody reakcji (XLVIII) jest równy  $E_a = -2.40 \text{ V vs Hg|HgO}$ . Równoległe do reakcji utleniania metalu występuje pasożytnicza reakcja redukcji wody, w wyniku której wydziela się gazowy wodór (reakcja (XLIX)). Jej potencjał wynosi  $E = -0.93 \text{ V vs Hg|HgO}$ . Reakcje (XLVIII) i (XLIX) zachodzą na powierzchni anody aluminiowej i są względem siebie konkurencyjne.

Zastosowanie alkalicznego elektrolitu w bateriach aluminium-powietrze zapewnia optymalną wydajność pracy katody powietrznej oraz niski poziom polaryzacji aluminium w normalnych warunkach eksploatacji. W wyniku wystawienia ogniwa na działanie powietrza atmosferycznego, zasadowy roztwór może absorbować zawarty w nim dwutlenek węgla.

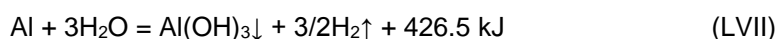
Powstający węglan, ulegając krystalizacji w porach elektrody powietrznej, tworzy barierę dyfuzyjną i utrudnia dostęp powietrza oraz prowadzi do uszkodzenia mechanicznego ogniwa. W masowej produkcji baterii aluminium-powietrze nie jest zalecane stosowanie roztworów wodorotlenku potasu. W układach tych nie jest możliwa regeneracja tlenu glinu w procesie Halla-Héroulta, a jony potasu  $K^+$  wpływają szkodliwie na katodę ogniwa elektrolitycznego [412]. Doche i wsp. [144,428] sugerują, że roztwory wodorotlenku sodu w zakresie stężeń 3 – 5 mol/dm<sup>3</sup> wpływają korzystnie na przekształcanie  $Al(OH)_4^-$  do  $Al(OH)_3$  w regeneratorze.

Elektrochemiczne zachowanie aluminium i jego stopów w solach [435–437], roztworach alkalicznych [151,192,438] oraz środowiskach bezwodnych [439,440] szczegółowo badano pod kątem zastosowania ich jako materiałów anodowych w bateriach i ogniwach paliwowych. Jednak do tej pory aluminium nie odniosło komercyjnego sukcesu i zaledwie kilka typów baterii aluminiowych znajduje się w produkcji przemysłowej. W roztworach alkalicznych aluminium ulega przyspieszonej samo-korozji z wydzielaniem wodoru, zarówno w warunkach stacjonarnych, jak i podczas procesu rozładowania baterii. Samo-korozja aluminium prowadzi do wysokich strat energii w trybie czuwania baterii. Problem stanowią również powstające produkty korozji. Produkty stałe powodują wzrost rezystancji elektrycznej elektrolitu, zaś formy rozpuszczalne zanieczyszczają elektrolit i przyspieszają proces samo-rozładowania się baterii [441]. W trakcie rozładowywania się baterii, następują znaczny spadek prądu, związany ze spontanicznym formowaniem się na powierzchni aluminium warstwy pasywnej. W wodnych i bezwodnych roztworach obecność warstwy pasywnej sprawia, że potencjał anody  $E_a$  jest przesunięty w kierunku bardziej dodatnich wartości, zmniejszając tym samym siłę elektromotoryczną ogniwa. Warstwę pasywną na powierzchni metalu można usunąć przy pomocy mocnych kwasów lub zasad, ale roztwory te będą przyspieszać wspomniane wcześniej samo-rozładowywanie się baterii.

Oczywiście podejmowane są próby mające na celu ograniczenie szybkości korozji aluminium w alkalicznych bateriach powietrznych. Niektóre z baterii Al-powietrze są projektowane w taki sposób, aby elektrolit nie znajdował się w ciągłym kontakcie z anodą, a jedynie był do niej doprowadzany tuż przed rozładowaniem [442]. Podobne rozwiązanie stosowane jest w ogniwach solnych kamizelek ratunkowych. Inne metody obniżenia szybkości korozji aluminium w środowiskach zasadowych polegają na stosowaniu aluminium o wysokiej czystości lub stopów aluminium domieszkowanych przez odpowiednie pierwiastki stopowe [174] oraz dodawaniu do elektrolitu inhibitorów korozji i środków kompleksujących [243,280,443,444].

Wykorzystanie wodoru jako paliwa stanowi alternatywę do zastąpienia nieodnawialnych i zanieczyszczających środowisko paliw kopalnianych. Prowadzone są intensywne prace, których celem jest opracowanie przyjaznych dla środowiska i ekonomicznych technologii produkcji wodoru (HG, ang. *hydrogen generation*). Obejmują one m.in. poszukiwanie zaawansowanych materiałów, które posłużą do przechowywania i dostarczania dużych ilości wodoru w umiarkowanych temperaturach oraz z szybką i kontrolowaną kinetyką uwalniania [445]. W ciągu ostatniej dekady bogate w wodór związki chemiczne, wodorki (borowoderek sodu

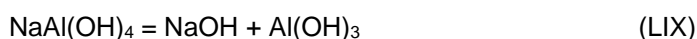
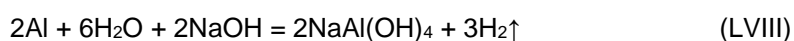
NaBH<sub>4</sub>, borazan NH<sub>3</sub>·BH<sub>3</sub>), wzbudzały duże zainteresowanie jako potencjalne materiały do magazynowania wodoru [446–449]. Związki te posiadają wiele korzystnych cech, takich jak: wysoka gęstość wodoru, bezpieczna pojemność magazynowania i ekologiczny charakter (nietoksyczne produkty uboczne). Jednak wodorki mają również jedną dużą wadę – proces wydzielania z nich wodoru jest nieodwracalny, zatem stanowią one materiały „jednorazowe”, a oparta na nich technologia wytwarzania wodoru jest bardzo kosztowna. Stanowi to motywację dla naukowców do opracowania bardziej opłacalnych sposobów pozyskiwania wodoru. Jedną z obiecujących metod HG jest użycie aluminium lub jego stopów do redukcji wody lub węglowodorów do gazowego H<sub>2</sub> [410,449,450]:

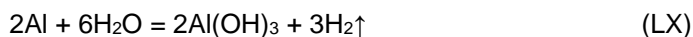


W wyniku reakcji korozyjnej aluminium (LVII) generowany jest wodór. W odróżnieniu od innych metali, elektrochemiczna korozja aluminium nie zawsze zachodzi zgodnie z modelem mieszanego potencjału Wagnera-Trauda [451], co związane jest z istnieniem tzw. efektu ujemnej różnicy (NDE, ang. *negative difference effect*). Szybkość wydzielania się wodoru zwiększa się wraz ze wzrostem polaryzacji anodowej [452]. Mechanizm zjawiska NDE nie został jeszcze w pełni wyjaśniony. Zastosowanie aluminium stanowi efektywną, bezpieczną i ekologiczną metodę produkcji wodoru i magazynowania energii. Dodatkowe zalety to: niski koszt wytwarzania, duża dostępność metalu, umiarkowane temperatury pracy i regeneracja metalicznego Al w procesie Halla-Héroulta [410]. Procesy korozyjne aluminium w środowiskach wodnych są całkowicie wolne od dwutlenku węgla, a powstające produkty uboczne mają minimalny wpływ na środowisko Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Al(OH)<sub>3</sub> mogą być wykorzystywane do uzdatniania wody, produkcji papieru i jako środki przeciwpożarowe. Nowoczesne, komercyjnie dostępne samochody elektryczne zasilane przez ogniwa paliwowe o zasięgu 400 km wymagają ok. 4 kg wodoru [453], który może zostać wyprodukowany z 36 kg aluminium w układzie Al-H<sub>2</sub>O przy założeniu 100% wydajności reakcji konwersji. Taki system zasilania zajmuje objętość mniejszą niż 50 dm<sup>3</sup> i kosztuje ok. 86.0 USD w oparciu o aktualną cenę 2.4 USD/kg aluminium pierwotnego [454]. Opracowywane są także technologie oparte na paliwie wodorowym, pozyskiwanym z aluminium do zasilania przenośnej elektroniki, takiej jak np. laptopy [455].

W przeciwieństwie do baterii, w których materiał anodowy musi zapewniać odpowiednio wysokie napięcie w trakcie pracy ogniwa i charakteryzować się niską szybkością korozji, aluminium do produkcji wodoru nie musi spełniać takich wymagań. Aluminium, które nie nadaje się do recyklingu i produkcji metalu wtórnego również może zostać wykorzystane do generacji wodoru, co dodatkowo obniża koszty produkcji.

Produkcja wodoru w wyniku reakcji korozyjnej aluminium może zachodzić w środowiskach zasadowych [408,456,457], obojętnych [410,449,450] lub alkoholach [458]. Aluminium i jego stopy w roztworach alkalicznych, jak już niejednokrotnie podkreślano, ulegają roztwarzaniu nawet w temperaturze pokojowej:





Reakcje (LVIII) i (LIX) zachodzą w trakcie procesu wytwarzania wodoru. Wodorotlenek sodu konsumowany podczas reakcji (LVIII) jest odtwarzany w następnym kroku (reakcja (LIX)) i tylko woda jest zużywana w trakcie całego procesu wytwarzania wodoru, jeżeli proces jest w odpowiedni sposób kontrolowany. Reakcja (LX) przedstawia ogólną reakcję aluminium w środowiskach zasadowych. Jest to tzw. reakcja pasożytnicza, niepożądana w alkalicznych bateriach aluminium-powietrze, a bardzo istotna dla HG.

Opracowano szereg urządzeń do wytwarzania wodoru w oparciu o reakcję (LX) [459,460]. Metoda ta posiada jedną główną wadę. Wodorotlenek sodu jest bardzo agresywny korozyjnie i nie nadaje się do produkcji wodoru, stosowanego jako paliwo w pojazdach lub domowych systemach energetycznych [461].

Kinetyka reakcji aluminium-woda w środowisku NaOH została dokładnie przebadana. Energia aktywacji reakcji (LX) mieści się w zakresie 42.5 – 68.4 kJ/mol [456,462,463]. Określono również wpływ różnych parametrów na wydajność generacji wodoru. Optymalna temperatura procesu mieści się w zakresie 70 – 90°C, a optymalne stężenie NaOH wynosi 5.75 mol/dm<sup>3</sup> [464]. Na wydajność produkcji wodoru mają wpływ także inne czynniki, takie jak: morfologia i początkowa ilość metalu, stężenie jonów glinianów, wstępna obróbka aluminium oraz parametry mieszania w reaktorze [465,466]. W przypadku stosowania stopów aluminium, kluczowym czynnikiem wpływającym na wydajność generacji wodoru jest skład chemiczny [466]. Na podstawie swoich badań, Aleksandrov i wsp. [465] sformułowali następujące wnioski ogólne:

- Maksymalna szybkość reakcji (LX) zależy liniowo od początkowej masy metalu w postaci proszku, podczas gdy szybkość reakcji w stanie równowagi jest liniową funkcją powierzchni aktywnej metalu w postaci folii.
- Wysokie stężenie jonów glinianów hamuje wydzielanie się wodoru.
- Polerowanie aluminium sprzyja usuwaniu warstwy tlenku na jego powierzchni, a tym samym skraca okres indukcji tj. czas wymagany do osiągnięcia przez reakcję (LX) stanu równowagi.
- Prędkość mieszania roztworu ma nieznaczny wpływ na reakcję (LX).

Zestawienie wybranych wyników badań, dotyczących wytwarzania wodoru w wyniku reakcji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych przedstawiono w Tabeli 20.



**Tabela 20.** Badania dotyczące wytwarzania wodoru w wyniku reakcji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych [456,457,462,465–470].

Metal / stop	Środowisko	Obróbka wstępna	Temperatura / °C	Maksymalna szybkość wydzielania wodoru	Maksymalna wydajność konwersji wodoru*	Literatura
Puszki aluminiowe (paski)	6.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Usunięcie farby i plastikowej osłony przy pomocy H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.0 ± 3.0	12.5 ml/(min·g)	---	[467]
Aluminium (czystość 99.00%) (proszek)	5.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	---	18.2 – 60.2	---	---	[456]
Aluminium (czystość 99.80% i 99.99%), stop Al-12%Si	0.1 i 10.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Atomizacja	25.0	> 500.0 (ml/min)/0.2 g	100.0%	[457]
Aluminium (proszek)	0.1 – 5.0 mol/dm <sup>3</sup> KOH	---	70.0 – 80.0	260.0 ml/min	---	[468]
Aluminium (czystość 99.90%) (proszek)	1.0 i 5.0 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	---	Temperatura pokojowa	---	---	[469]
Aluminium (czystość 99.70%) (folia/proszek)	0.003 – 0.100 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	---	30.0 – 80.0	Dla folii: 40.0 (ml/s)/cm <sup>2</sup> , dla proszku: 6.3 ml/(s·g)	Dla folii: 0.6 μm/1.0 mm	[465]
Stopy Ni-Al (proszek)	0.2310 – 0.6931 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	Szybkie hartowanie	20.0 – 60.0	---	---	[462]
Stopy aluminium o różnym składzie (proszek, pręt, folia, rura, płyta, płatki)	Roztwory NaOH, KOH i Ca(OH) <sub>2</sub>	---	25.0 – 75.0	216.0 ml/(min·g) dla stopu Al88/Si12	76.0% dla stopu Al88/Si12	[466]
Aluminium, stopy aluminium Al-Si, Al-Co, Al-Mg (proszek, płatki)	Roztwory NaOH, KOH i Ca(OH) <sub>2</sub>	Dodanie NaBH <sub>4</sub>	75.0	190 ml/min dla Al-Si + NaBH <sub>4</sub> w nasyconym roztworze Ca(OH) <sub>2</sub>	94.0% dla Al-Si + NaBH <sub>4</sub> w nasyconym roztworze Ca(OH) <sub>2</sub>	[470]

\*Wydajność konwersji definiowana jest jako stosunek objętości wyprodukowanego wodoru do objętości teoretycznej wodoru, która powinna zostać wygenerowana przy założeniu, że 100% materiału uległo reakcji.

Aluminium i jego stopy to atrakcyjne materiały do produkcji wodoru. Wysoka aktywność elektrochemiczna aluminium sprawia, że proces HG może być prowadzony w różnych środowiskach, w tym w roztworach zasadowych. Obecna na powierzchni aluminium i jego stopów spójna i dobrze przylegająca warstwa pasywna, która prowadzi do „samo-ograniczenia” reakcji LX, stanowi poważny problem w technologii produkcji wodoru. W celu usunięcia go opracowano kilka metod, takich jak dodawanie wodorotlenków [457,467], tlenków metali [471] lub wybranych soli [472,473], które skutecznie wpływają na zakłócenie procesu formowania się warstwy pasywnej na powierzchni metalu. Alternatywą jest stosowanie aluminium stopowego, zawierającego pierwiastki metaliczne o niskiej temperaturze topnienia, co również skutecznie hamuje tworzenie się spójnej warstwy pasywnej [474–476]. Jednak żadna z opisanych metod nie jest opłacalna ekonomicznie i/lub wydajna. Aspekt ten jest szczególnie istotny w przypadku stosowania roztworów wodorotlenków np. NaOH, które powodują przyspieszoną korozję materiałów konstrukcyjnych aparatury do HG. Pożądane jest poszukiwanie nowatorskich technologii, które umożliwiłyby zminimalizowanie ilości NaOH, a jednocześnie zapewniłyby szybką kinetykę procesu generacji wodoru. Potrzebne są także dodatkowe badania, mające na celu dalsze zwiększenie efektywności przechowywania energii w materiałach na bazie aluminium.

Korozja aluminium w wodnych środowiskach zasadowych może powodować poważne straty ekonomiczne, prowadzić do zanieczyszczenia środowiska oraz stanowić zagrożenie dla życia i zdrowia ludzkiego. Aluminium, obok cynku, miedzi i stali węglowej, stanowi jeden z materiałów konstrukcyjnych wykorzystywanych w ciśnieniowych reaktorach wodnych (PWR, ang. *pressurized water reactor*) w elektrowniach jądrowych. Utrata płynu chłodzącego (LOCA, ang. *loss of coolant accident*) to rodzaj awarii reaktora jądrowego. W trakcie awarii LOCA środowisko chemiczne generowane w wyniku wtryskiwania chłodziwa w systemie awaryjnym rdzenia reaktora osiąga wartość  $\text{pH} = 10$ . Aluminiowe elementy w kontakcie z zasadowym środowiskiem ulegają będą przyspieszonej degradacji, a powstające stałe produkty korozji mogą zatykać układy sitowe reaktorów i powodować uszkodzenia awaryjnego systemu chłodzenia rdzenia (ECCS, ang. *emergency core cooling system*) [477,478].

W warunkach panujących w trakcie awarii LOCA, aluminium występuje pod postacią stałych związków wodorotlenków i oksowodorotlenków glinu [478]. Ilość powstających osadów zależy bezpośrednio od ilości jonów aluminium (szybkości korozji metalu). Piipo i wsp. [479], Griess i Bacarella [480] oraz Niyogi i wsp. [481] oszacowali szybkość korozji aluminium w symulowanych warunkach środowiska w trakcie wypadku jądrowego. Wynosi ona  $1.45 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  ( $2.99 \cdot 10^8 \text{ mm}/\text{rok}$ ). W oparciu o tą wartość, Jain i wsp. [482] określili ilość stałych produktów korozji aluminium, które będą uwalniane do układów sitowych reaktorów jądrowych. W trakcie pół godziny może powstawać  $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ g}/\text{dm}^3$  ( $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$ ) osadów.

Jain i wsp. [483] wyznaczyli również szybkości korozji aluminium przy charakterystycznych wartościach temperatur, które występują w trakcie awarii LOCA. W temperaturze  $60^\circ\text{C}$   $V_{kor}$  jest równe  $0.986 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  ( $2.028 \cdot 10^8 \text{ mm}/\text{rok}$ ), w  $90^\circ\text{C}$  wynosi  $1.890 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  ( $3.895 \cdot 10^8 \text{ mm}/\text{rok}$ ), a dla  $110^\circ\text{C}$  szybkość korozji aluminium ma wartość

2.200 g/(m<sup>2</sup>·h) (4.538·10<sup>8</sup> mm/rok). Wartości te mają charakter szacunkowy, ponieważ testy korozyjne wykonywano w układach izotermicznych, które nie opisują prawdziwych procesów korozyjnych zachodzących w trakcie awarii LOCA.

Wybrane czynniki mogą mieć wpływ na stopień dysocjacji wodorotlenków i oksowodorotlenków glinu, a tym samym na ilość powstających osadów. W warunkach awarii LOCA, najprawdopodobniej jako pierwsza dysocjować będzie amorficzna postać Al(OH)<sub>3</sub>, a następnie pseudoboehmit i bajeryt. Najmniej prawdopodobna jest dysocjacja gibbsytu. Tworzenie się różnych struktur krystalograficznych silnie zależy od temperatury i pH środowiska [484,485]. W pH poniżej 10 obserwowane są jedynie struktury mikrokrystaliczne, a w temperaturach niższych niż 60°C wodorotlenek glinu ma strukturę amorficzną lub słabo wykrywalny bajeryt. Na podstawie przeprowadzonych testów korozyjnych można przypuszczać, że największe ilości osadów aluminium będą formować się w początkowym etapie awarii, kiedy temperatura jest najwyższa. Po fazie przejściowej, gdy temperatura spadnie poniżej 60°C, powinno nastąpić ograniczenie tworzenia się faz stałych produktów korozji aluminium.

Symulacje termodynamiczne, zintegrowane testy i badania stacjonarne umożliwiają określenie struktury potencjalnych osadów, które mogą zatkać układy sitowe reaktorów jądrowych i doprowadzić do uszkodzenia awaryjnego systemu chłodzenia rdzenia. Jednak badania te są niewystarczające pod względem symulacji przejściowej temperatury po utracie chłodziwa, co wskazuje na potrzebę rozwijania tej tematyki badawczej. Wykonano również stosunkowo niewiele prac eksperymentalnych, które pozwoliłyby na potwierdzenie szybkości korozji aluminium i stabilności termodynamicznej powstających w trakcie awarii LOCA produktów korozji. Uzyskanie miarodajnych danych przyczyni się do zrozumienia procesów korozyjnych towarzyszących LOCA oraz umożliwi opracowanie skutecznych metod zapobiegania tego rodzaju awarii. Delegrad i wsp. [477] oraz Torres [486] wskazują na występowanie także innych problemów, które do tej pory nie były uwzględniane w pracach związanych z LOCA, takich jak: symulacja promieniowania, efekt związany z pochłanianiem dwutlenku węgla, korozja galwaniczna, obecność zanieczyszczeń biologicznych, efekt uwalniania surowca, oddziaływanie związków organicznych, współstrącanie, aglomeracja związków nieorganicznych i wtórne rozpuszczanie. Ustalono, że najistotniejsze z tych czynników to efekty współstrącania i wpływ związków organicznych.

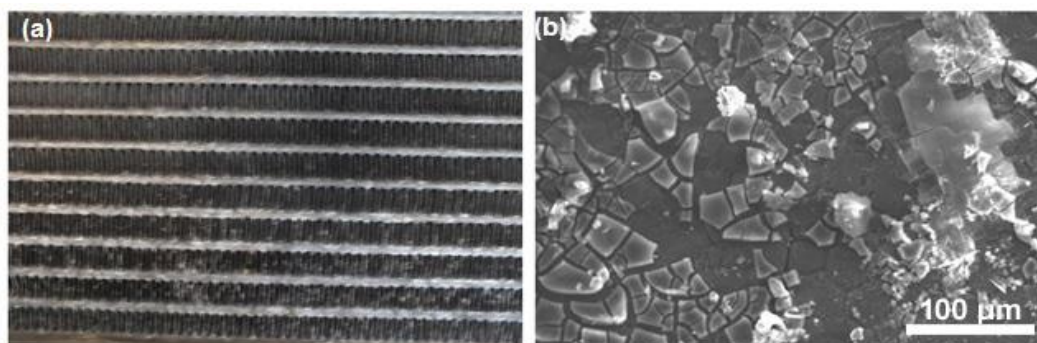
Jedną z powszechnie stosowanych metod kondycjonowania odpadów radioaktywnych jest przechowywanie ich w osnowach cementowych [487,488]. Najczęściej w tym celu stosowany jest cement portlandzki (OPC, ang. *ordinary Portland cement*), który jest tani i po hydratacji wykazuje wysoką stabilność w czasie [489]. Jednak odpady powstające w wyniku pracy elektrowni jądrowych są bardzo zróżnicowane, a ich składniki mogą wchodzić w interakcję z fazą stałą cementu lub roztworem porowym, co wpływa na obniżenie jakości materiału kondycjonującego. Odpady pochodzące z demontażu reaktora jądrowego mogą zawierać metaliczne aluminium. W silnie alkalicznym środowisku, które występuje w konwencjonalnych materiałach cementowych na bazie OCP (pH = 12.5), metal będzie ulegać rozpuszczaniu

z uwalnianiem gazowego wodoru. Z tego powodu, stosowanie cementu portlandzkiego do przechowywania odpadów z dużą ilością aluminium jest zabronione.

Cau Dit Coumes i wsp. [490] przedstawili wyniki badań potwierdzające bardzo dużą szybkość korozji aluminium w osnowie OPC. Szybkość wydzielania wodoru wynosi 40 l/(dzień·m<sup>2</sup>), co w przeliczeniu na szybkość korozji metalu jest równe ok. 4 mm/rok. Autorzy wykazali także bardzo niską szybkość korozji metalu w osnowie cementu na bazie fosforanu magnezu (MKP, ang. *magnesium phosphate cement*), która ma wartość ok. 7 nm/rok (0.026 l H<sub>2</sub>/(dzień·m<sup>2</sup>)). Odczyn cementu MKP mieści się w zakresie pH 4 – 9, które odpowiada stabilności termodynamicznej warstwy pasywnej na powierzchni aluminium i tłumaczy spadek jego aktywności korozyjnej [491].

Główny problem dotyczący reaktywności aluminium w osnowach cementowych służących do przechowywania odpadów promieniotwórczych związany jest z wydzielaniem się gazowego wodoru w wyniku reakcji korozyjnej metalu. Proces ten determinowany jest przede wszystkim przez pH roztworu porowego. Wyznaczenie modelu kinetyki korozji aluminium w osnowach cementowych pozwoli na określenie objętości wydzielającego się H<sub>2</sub> w warunkach *in-situ* w trakcie długotrwałej ekspozycji oraz umożliwi opracowanie skutecznych metod przeciwdziałania temu zjawisku. Obecnie proponowane strategie polegają na zastąpieniu cementu portlandzkiego przez inne typy zapraw, które są mniej alkaliczne i/lub dodawaniu do cementów inhibitorów korozji. Wykazano, że azotan (V) litu LiNO<sub>3</sub> stanowi skuteczny inhibitor korozji aluminium w alkalicznych osnowach cementowych [492].

Zasadowa korozja aluminium występuje często w przemyśle. Stosowane do usuwania uciążliwych zanieczyszczeń z powierzchni metalowych i pokrytych powłokami ochronnymi preparaty myjące mają zazwyczaj pH powyżej 12, co w kontakcie z aluminiumowymi elementami prowadzi do ich przyspieszonej degradacji. Problem ten zaobserwowano m.in. w przemyśle papierniczym (aluminiumowe elementy pras drukarskich) oraz przemyśle transportowym i kolejowym (systemy grzewcze i chłodzenia oparte na wymiennikach ciepła wyposażonych w aluminiumowe radiatory). Na Rys. 22 przedstawiono przykład uszkodzenia korozyjnego aluminiumowego skraplacza w wyniku kontaktu z zasadowym środkiem myjącym.



**Rys. 22.** Przykład zasadowej korozji aluminium w przemyśle: (a) fotografia uszkodzenia korozyjnego skraplacza w wyniku kontaktu aluminium z preparatem myjącym o charakterze silnie zasadowym (autor zdjęcia: dr hab. inż. Stefan Krakowiak, prof. nadzw. PG), (b) mikrografia SEM przedstawiająca fragment powierzchni skraplacza pokrytej produktami solnymi i pozostałościami warstwy pasywnej, pod którą widoczny jest skorodowany materiał. Powiększenie: 300x (autor zdjęcia: dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. nadzw. PG).

### III. TEZY BADAWCZE

W oparciu o zagadnienia przedstawione w literaturze przedmiotu sformułowano następujące tezy badawcze pracy doktorskiej:

- Teza I: Korozja aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych przebiega pod kontrolą anodową, a szybkość korozji determinowana jest przez pH środowiska.
- Teza II: Mikrostruktura stopów aluminium odgrywa kluczową rolę w różnicowaniu ich odporności korozyjnej.
- Teza III: Obecność jonów nieorganicznych (siarczanów (VI), azotanów (V), chlorków) wpływa na poprawę odporności korozyjnej aluminium w środowiskach zasadowych.
- Teza IV: Kwas cytrynowy i jego pochodne stanowią skuteczne inhibitory korozji aluminium w roztworach alkalicznych.
- Teza V: Substancje pochodzenia naturalnego, takie jak np. ekstrakt z żurawiny czy miód, to zielone inhibitory korozji aluminium w środowiskach zasadowych.

W odniesieniu do zastosowanej techniki badawczej, wysunięto następującą dodatkową tezę badawczą:

- Teza VI: Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (DEIS, ang. *dynamic electrochemical impedance spectroscopy*) to doskonałe narzędzie pomiarowe do monitorowania elektrochemicznego zachowania aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach alkalicznych. Przy pomocy DEIS można badać takie procesy jak: aktywne roztwarzanie się metalu w trakcie głębokiej polaryzacji anodowej czy formowanie się warstwy adsorpcyjnej inhibitora na powierzchni aluminium w warunkach stacjonarnych. Narzędzie to pozwala na nowatorskie podejście do wyznaczania izoterm adsorpcji inhibitora i jest znacznie dokładniejsze oraz wydajniejsze czasowo w porównaniu do klasycznych metod.

### IV. CEL I ZAKRES PRACY

Realizowana tematyka badawcza ma na celu zaproponowanie mechanizmu elektrochemicznego roztwarzania aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych oraz identyfikację kluczowych dla tego procesu czynników. Nakreślenie ogólnych trendów i zależności umożliwi modelowanie procesu korozji aluminium w roztworach zasadowych oraz pozwoli na rozszerzenie potencjału aplikacyjnego tego materiału. Dodatkowo, podjęta została próba ograniczenia przyspieszonej korozji aluminium w roztworach alkalicznych przy pomocy syntetycznych i zielonych inhibitorów korozji.

W ramach zaproponowanej tematyki badawczej wytypowano następujące główne cele szczegółowe:

- Cel I: Ocena mechanizmu i kinetyki procesu anodowego roztwarzania aluminium w środowiskach zasadowych związana z degradacją warstwy pasywnej.
- Cel II: Oznaczenie wpływu mikrostruktury stopów aluminium na przebieg zjawisk korozyjnych w roztworach alkalicznych.
- Cel III: Określenie oddziaływania jonów nieorganicznych na stabilność warstwy pasywnej na powierzchni aluminium w środowiskach zasadowych.
- Cel IV: Weryfikacja efektywności działania wybranych związków chemicznych pochodzenia syntetycznego i naturalnego jako inhibitorów korozji aluminium.

Dodatkowe cele badawcze to:

- Cel V: Wykazanie wyższości techniki pomiaru chwilowych widm impedancyjnych nad klasyczną elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną do badania układów w stanie aktywnym.
- Cel VI: Opracowanie nowej metody wyznaczania izoterm adsorpcji w oparciu o pomiary impedancyjne *on-line* i monitorowanie kinetyki procesu adsorpcji inhibitora na powierzchni chronionego metalu.

Zakres pracy badawczej obejmuje szerokie spektrum technik stało- i zmiennoprądowych. Do stworzenia charakterystyki elektrochemicznej procesu korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych wykorzystano następujące narzędzia pomiarowe: dynamiczną elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (DEIS) w trybie potencjodynamicznym w zakresie głębokiej polaryzacji anodowej do +8.0 V względem elektrody referencyjnej Ag|Ag<sub>2</sub>O, klasyczne pomiary impedancyjne techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) w trybie potencjostatycznym przy potencjale korozyjnym, pomiary grawimetryczne, liniową polaryzację rezystancyjną (LPR, ang. *linear polarization resistance*), woltamperometrię z liniowym wzrostem napięcia polaryzującego (LSV, ang. *linear sweep voltammetry*), polaryzację cykliczną (CP, ang. *cyclic polarization*) wraz z ekstrapolacją Tafela. Badania związane z inhibitorami korozji także obejmowały wymienione wcześniej techniki badawcze. Dodatkowo, wykorzystanie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym (g-DEIS)

sprężonych z pompą perystaltyczną pozwoliło na wyznaczenie granicznego stężenia inhibitora, przy którym osiąga on maksymalną efektywność działania. Techniki stałoprądowe, oparte na pomiarach polaryzacyjnych, posłużyły do wyznaczenia szybkości korozji aluminium, a tym samym określenia efektywności działania inhibicyjnego badanych związków chemicznych.

Jako narzędzia pomocnicze, stanowiące uzupełnienie i weryfikację pomiarów elektrochemicznych, wykorzystano techniki mikro- i spektroskopowe, takie jak: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), mikroanaliza rentgenowska (EDX) oraz spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS, ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*).

## V. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W rozdziale V pracy przedstawiono szczegółowo warunki prowadzenia badań elektrochemicznych, mikro- i spektroskopowych. W części eksperymentalnej omówiono takie zagadnienia jak: przedmiot badań, procedurę przygotowania próbek oraz opis stosowanych odczynników i roztworów, a także charakterystykę wykorzystywanych metod badawczych, aparatury i parametrów pomiarowych.

### V.1. Przedmiot badań

Badania korozyjne przeprowadzono na dostępnych komercyjnie stopach aluminium przeznaczonych do obróbki plastycznej, takich jak: AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 oraz AA7020. Skład chemiczny badanych materiałów zweryfikowano przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej i podsumowano w Tabeli 21. Dla każdego ze stopów aluminium podano po dwie wartości liczbowe, odpowiadające zawartości poszczególnych pierwiastków stopowych, wyrażone w % wag. Pierwsza wartość to skład chemiczny, stanowiący średnią wraz z odchyleniem standardowym z 5 pomiarów EDX, zaś druga – deklarowana maksymalna zawartość danego pierwiastka stopowego zgodnie z normą PN-EN 573-3:2010 [48].

**Tabela 21.** Skład chemiczny (w % wag.) badanych stopów aluminium do obróbki plastycznej.

	AA1050	AA2024	AA5754	AA6082	AA7020
Fe	<sup>a</sup> 0.21 ± 0.03	0.33 ± 0.05	0.40 ± 0.03	0.35 ± 0.04	0.31 ± 0.03
	<sup>b</sup> 0.40	0.50	0.40	0.50	0.40
Si	0.18 ± 0.03	0	0.01 ± 0.01	0.62 ± 0.09	0.30 ± 0.04
	0.25	0.50	0.40	1.30	0.35
Mg	0	0.97 ± 0.03	1.77 ± 0.03	0.59 ± 0.02	1.29 ± 0.02
	0.05	1.80	3.60	1.20	1.40
Mn	0	0.47 ± 0.03	0.36 ± 0.03	0.42 ± 0.03	0.29 ± 0.03
	0.05	0.90	0.50	1.00	0.50
Cu	0	5.14 ± 0.19	0.08 ± 0.04	0	0
	0.05	4.90	0.10	0.10	0.20
Zn	0	0	0.04 ± 0.02	0	5.08 ± 0.14
	0.07	0.25	0.20	0.20	5.00
Cr	---	0	0	0.03 ± 0.02	0.17 ± 0.01
	---	0.10	0.30	0.25	0.35
Ti	0	0	0	0	0
	0.05	0.15	0.15	0.10	0.25
Al	99.61 ± 0.05	93.09 ± 0.20	97.34 ± 0.10	97.99 ± 0.15	92.56 ± 0.12
	min. 99.50	reszta	reszta	reszta	reszta
Inne	0	0	0	0	0
	0.03	0.10	0.15	0.15	0.15

<sup>a</sup>Wartość średnia wraz z odchyleniem standardowym wyznaczona na podstawie 5 pomiarów EDX.

<sup>b</sup>Wartość normowa zgodnie z PN-EN 573-3:2010 [48].

Badane stopy aluminium do obróbki plastycznej różnią się składem chemicznym, co zapewnia im specyficzną kombinację właściwości mechanicznych i odporności na korozję (Tabela 21). Stop aluminium AA1050 zawiera 99.61 ± 0.05% wag. aluminium oraz 0.21 ± 0.03% wag. żelaza i 0.18 ± 0.03% wag. krzemu. Główne pierwiastki stopowe obecne w AA2024 to miedź



( $5.14 \pm 0.19\%$  wag.) i magnez ( $0.97 \pm 0.03\%$  wag). Największą zawartością magnezu z badanych materiałów charakteryzuje się stop aluminium AA5754 ( $1.77 \pm 0.03\%$  wag.). Stop AA6082 zawiera  $0.62 \pm 0.09\%$  wag. krzemu i  $0.59 \pm 0.02\%$  wag. magnezu. Cynk ( $5.08 \pm 0.14\%$  wag.) i magnez ( $1.29 \pm 0.02\%$  wag.) to główne pierwiastki stopowe obecne w AA7020.

W Tabeli 22 zamieszczono informacje o gęstościach i wartościach równoważników masowych dla badanych stopów aluminium, które stosowano do wyznaczania ich szybkości korozji w wodnych środowiskach zasadowych.

**Tabela 22.** Wartości gęstości ( $d$ ) i równoważników masowych ( $ER$ ) dla badanych stopów aluminium do obróbki plastycznej.

	AA1050	AA2024	AA5754	AA6082	AA7020
$d / \text{g/cm}^3$	2.70	2.78	2.68	2.71	2.78
$ER / \text{g}$	8.99	9.38	9.08	9.01	9.37

## V.2. Procedura przygotowania próbek

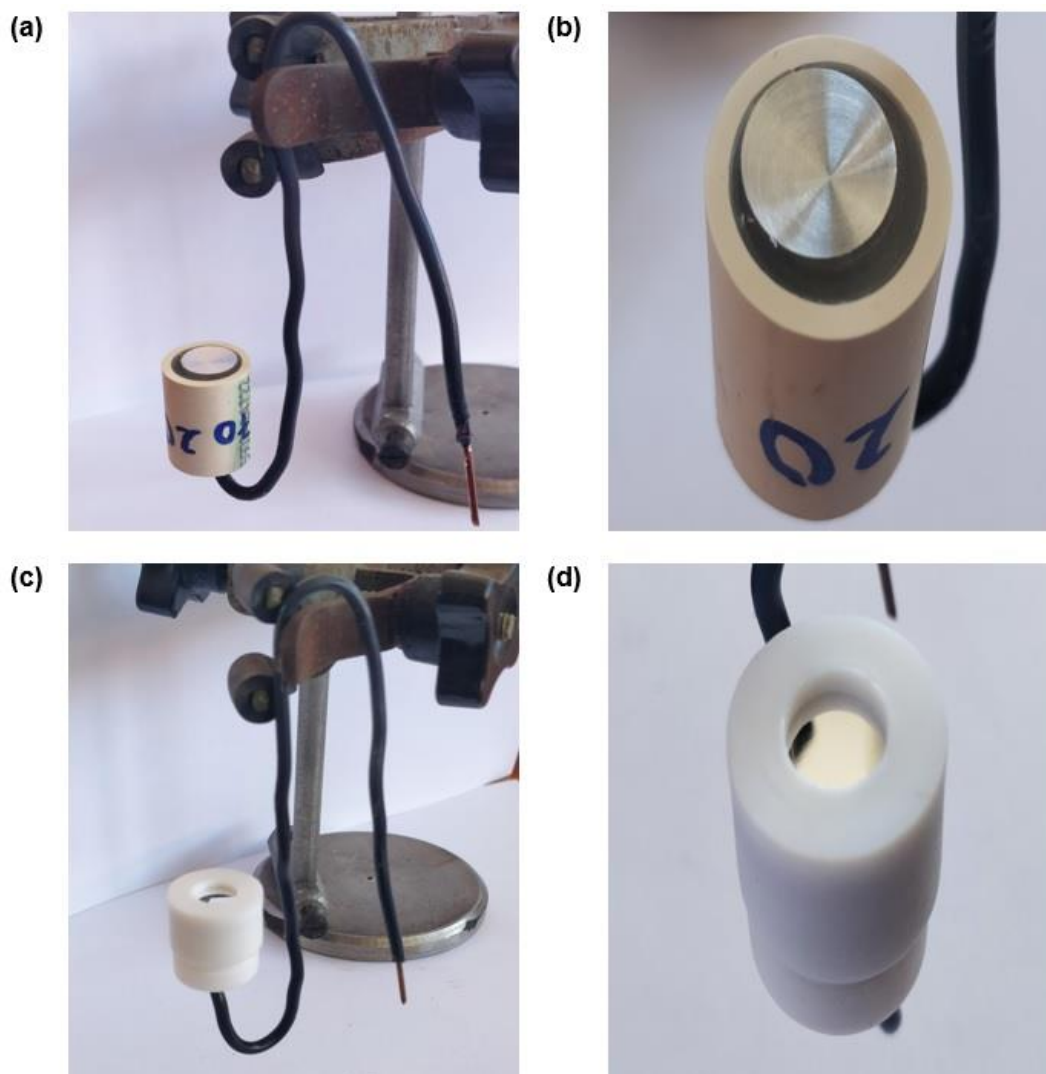
Próbki do badań przygotowano z materiałów handlowej czystości, dostarczonych w postaci prętów o średnicy 10 mm. Próbki, w formie walców o wysokości 5 mm, poddano wstępnej obróbce mechanicznej, która obejmowała szlifowanie na wodoodpornych papierach ściernych SiC o gramaturze ziarna 800, 1500, 2500 i 4000 oraz polerowanie na zawieszinach diamentowych o gradacji 15.00, 9.00 i 3.00  $\mu\text{m}$  z wykończeniem na 0.05  $\mu\text{m}$  paście na bazie tlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  z użyciem szlifierko-polerki Digiprep 251 (Metkon, Turcja). W Tabeli 23 przedstawiono parametry stosowane w trakcie kolejnych etapów operacji polerowania próbek stopów aluminium. Po polerowaniu próbki płukano w wodzie demineralizowanej, odtłuszczono w acetonie i suszono na powietrzu.

**Tabela 23.** Metoda preparatyki polerowania powierzchni stopów aluminium do obróbki plastycznej [493].

	Polerowanie diamentem I	Polerowanie diamentem II	Polerowanie diamentem III	Polerowanie wykańczające
Tarcza polerska	MG-Pan	MG-Pan	MG-Mol	MG-Chem
Ścierniwo	Zawiesina diamentowa AKA-Poly	Zawiesina diamentowa AKA-Poly	Zawiesina diamentowa AKA-Poly	Zawiesina tlenku krzemu OP-Sil
Wielkość ziarna / $\mu\text{m}$	15.00	9.00	3.00	0.05
Płyn smarująco-chłodzący	Lubricant Blue+	Lubricant Blue+	Lubricant Red	---
Prędkość obrotowa / obr/min	150	150	150	150
Siła docisku / N	100	100	100	70
Kierunek obrotów	> >	> >	> >	> <
Czas / min	5.0	5.0	5.0	1.5

W trakcie prowadzenia prac badawczych zmieniono koncepcję konstrukcji próbek stosowanych do pomiarów elektrochemicznych. Początkowo (badania związane z mechanizmem korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych), próbki zatapiano w żywicy chemoutwardzalnej (EPIDIAN 5 + utwardzacz Z1 w stosunku wagowym 10:1) (Rys. 23a i b).

Powierzchnia aktywna próbek wynosiła 0.785 cm<sup>2</sup>. W późniejszym etapie (badania związane z inhibitorami korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych), próbki do badań elektrochemicznych montowano w specjalnych uchwytach wykonanych z teflonu (Rys. 23c i d). Powierzchnia aktywna próbek była równa 0.502 cm<sup>2</sup>.



**Rys. 23.** Konstrukcja próbek stosowanych do badań elektrochemicznych: (a) i (b) zatapiających w żywicy chemoutwardzalnej, (c) i (d) montowanych w uchwytach z teflonu.

### V.3. Odczynniki i roztwory

Roztwory wykonano z naważek analitycznych cz.d.a. odczynników chemicznych przedstawionych w Tabeli 24 oraz wody demineralizowanej o konduktywności  $15.00 \pm 0.05 \mu\text{S/cm}$ .

**Tabela 24.** Odczynniki chemiczne stosowane do sporządzania roztworów używanych w badaniach korozyjnych.

Odczynnik chemiczny	Wzór sumaryczny	Czystość / %	Producent
Wodorotlenek potasu	KOH	85.0	POCH, Polska
Wodorotlenek sodu	NaOH	99.7	POCH, Polska
Wodorowęglan sodu	NaHCO <sub>3</sub>	99.5	POCH, Polska
Węglan sodu	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.5	POCH, Polska
Siarczan (VI) sodu	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.0	POCH, Polska
Azotan (V) sodu	NaNO <sub>3</sub>	97.5	POCH, Polska
Chlorek sodu	NaCl	99.5	POCH, Polska
Tlenek cynku	ZnO	99.0	POCH, Polska
Kwas 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylowy (monohydrat)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O	99.5	POCH, Polska
2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylan trisodu (dihydrat)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	99.0	POCH, Polska
Kwas propano-1,2,3-trikarboksylowy	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	98.0	Alfa Aesar, USA
Kwas (DL)-2,3-dihydroksybutanodiowy	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	99.0	Alfa Aesar, USA
Kwas (DL)-2-hydroksybutanodiowy	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	98.0	Alfa Aesar, USA
Kwas butanodiowy	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	99.0	Alfa Aesar, USA
Kwas <i>cis</i> -but-2-endiowy	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	98.0	Alfa Aesar, USA
Kwas (DL)-2-amino-3-hydroksypropionowy	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	99.0	Alfa Aesar, USA

W Tabeli 25 zestawiono właściwości fizyko-chemiczne roztworów bazowych używanych do badań korozyjnych. Podane dane stanowią wartość średnią wraz z odchyleniem standardowym i zostały wyznaczone na podstawie 5 pomiarów w temperaturze 25.0 ± 0.5°C.

**Tabela 25.** Właściwości fizyko-chemiczne roztworów bazowych używanych do badań korozyjnych.

	1.00 mol/dm <sup>3</sup> KOH	0.10 mol/dm <sup>3</sup> KOH	0.01 mol/dm <sup>3</sup> KOH	0.05 mol/dm <sup>3</sup> NaHCO <sub>3</sub> + 0.10 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	0.05 mol/dm <sup>3</sup> NaHCO <sub>3</sub> + 0.10 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	0.20 mol/dm <sup>3</sup> NaHCO <sub>3</sub> + 0.20 mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
pH	13.97 ± 0.03	12.98 ± 0.02	11.96 ± 0.04	10.93 ± 0.06	9.83 ± 0.03	8.49 ± 0.03
G / mS/cm	210.33 ± 2.52	68.23 ± 1.10	6.59 ± 0.24	14.63 ± 0.11	10.57 ± 0.03	14.08 ± 0.03
<i>I</i> <sub>02</sub> / mg/dm <sup>3</sup>	1.68 ± 0.06	0.86 ± 0.06	0.75 ± 0.07	0.88 ± 0.03	0.85 ± 0.03	0.80 ± 0.02

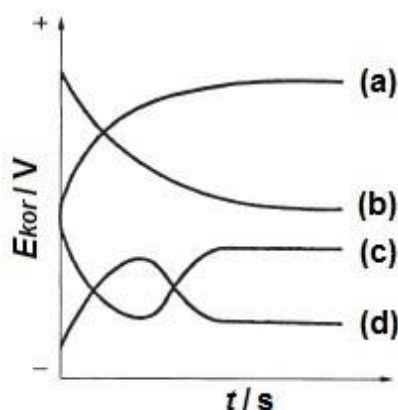
#### V.4. Elektrochemiczne techniki pomiarowe

Elektrochemiczne techniki pomiarowe stosowane w badaniach korozyjnych pozwalają na ocenę zachowania elektrochemicznego i odporności na korozję materiałów konstrukcyjnych, a także na oznaczenie zmian zachodzących w wyniku ekspozycji w agresywnych korozyjnie środowiskach elektrolitycznych. W ramach realizowanej tematyki badawczej wykorzystywano elektrochemiczne techniki pomiarowe, takie jak: pomiar potencjału korozyjnego, liniową polaryzację rezystancyjną, polaryzację cykliczną, elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną oraz dynamiczną elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną.

## V.4.1. Pomiar potencjału korozyjnego

Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  to potencjał mieszany ( $E_{mix}$ , ang. *mixed potential*), przy którym szybkość anodowego rozpuszczania elektrody jest równa szybkości reakcji katodowej, a w układzie nie ma prądu netto wpływającego lub wypływającego z elektrody. Potencjał korozyjny często nazywany jest również potencjałem obwodu otwartego  $E_{OCP}$ , potencjałem rozpuszczania lub potencjałem stacjonarnym w zależności od stanu równowagi. Prąd korozyjny  $i_{kor}$  stanowi prąd rozpuszczania przy potencjale korozyjnym. Potencjał korozyjny i prąd korozyjny to dwa podstawowe parametry, które opisują właściwości elektrochemiczne metalu w danym środowisku elektrolitycznym. Wartość potencjału korozyjnego opisuje stan korodującego metalu, natomiast prąd korozyjny odzwierciedla chwilową szybkość korozji w czasie pomiaru [494].

Pomiar potencjału korozyjnego stanowi jedno z elementarnych badań stosowanych w diagnostyce korozyjnej. Analiza zmian  $E_{kor}$  w funkcji czasu jest szeroko wykorzystywana do studiowania procesów związanych np. z tworzeniem i roztwarzaniem się warstwy pasywnej lub aktywną korozją metalu [53]. Długookresowy pomiar potencjału korozyjnego odzwierciedla zmiany zachodzące w układzie korozyjnym, ponieważ wartość  $E_{kor}$  determinowana jest przez jedną lub obie reakcje korozyjne. Wzrost potencjału korozyjnego można przypisać spadkowi szybkości reakcji anodowej, związanemu ze wzrostem warstwy pasywnej lub wzrostem szybkości reakcji katodowej, wynikającym ze wzrostu ilości tlenu rozpuszczonego w środowisku elektrolitycznym. Obniżanie się wartości potencjału korozyjnego wynika ze wzrostu szybkości reakcji anodowej lub spadku szybkości reakcji katodowej [495]. Na Rys. 24 zaprezentowano przykładowe zmiany  $E_{kor}$  w funkcji czasu.



**Rys. 24.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$ , gdy: (a) potencjał staje się coraz bardziej dodatni (pasywacja metalu/stopu), (b) potencjał staje się bardziej ujemny (roztwarzanie warstwy pasywnej), (c) potencjał spada, a następnie wzrasta (aktywna korozja metalu, a następnie jego pasywacja), (d) potencjał rośnie, a później spada (zmiany zachodzące w obrębie warstwy pasywnej) [55].

Potencjał korozyjny badanej próbki mierzony jest względem elektrody odniesienia za pomocą elektrometru o wysokiej impedancji ( $10^{11} - 10^{14} \Omega$ ) lub potencjostatu. Szczegółowe informacje dotyczące procedury pomiaru potencjału elektrody przedstawiono w normie ASTM G215 [496], zaś w ASTM G69 [497] zawarto metodykę pomiaru potencjału korozyjnego dla stopów aluminium. W badaniach tych jako elektrolit stosowany jest standaryzowany roztwór

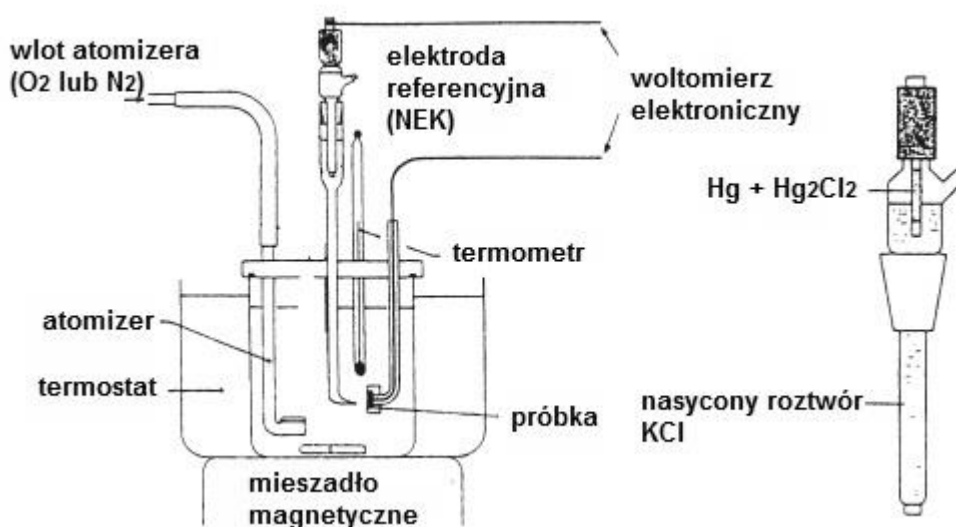
zawierający 57 g/l chlorku sodu i 3 g/l nadtlenu wodoru (ten ostatni promuje redukcję tlenu rozpuszczonego w wodzie). W Tabeli 26 zebrano wykaz norm i standardów dotyczących badania potencjału korozyjnego lub metod pośrednich bazujących na nim.

**Tabela 26.** Normy i standardy związane z pomiarem potencjału korozyjnego. Opracowanie własne na podstawie [186,496–516].

Norma	Zakres	Literatura
ASTM C876	Metoda badania potencjału korozyjnego niepowlekanych stali zbrojonych w betonie	[498]
ASTM F746	Metoda badania korozji wżerowej lub szczelinowej metalowych implantów chirurgicznych	[499]
ASTM F2129	Metoda prowadzenia badań z użyciem cyklicznych potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych w celu określenia podatności na korozję małych wszczepialnych urządzeń medycznych	[500]
ASTM F3044	Metoda badawcza dla standardowej procedury badawczej do oceny potencjału korozji galwanicznej dla implantów medycznych	[501]
ASTM G3	Standardy w zakresie konwencji obowiązujących w pomiarach elektrochemicznych stosowanych w badaniach korozyjnych	[502]
ASTM G5	Referencyjna metoda badawcza do potencjodynamicznych pomiarów polaryzacji anodowej	[503]
ASTM G59	Metoda prowadzenia badań z użyciem potencjodynamicznych pomiarów polaryzacji rezystancyjnej	[504]
ASTM G61	Metoda prowadzenia badań z użyciem cyklicznych potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych do określania podatności na korozję lokalną stopów na bazie żelaza, niklu lub kobaltu	[505]
ASTM G69	Metoda badawcza pomiaru potencjału korozyjnego stopów aluminium	[497]
ASTM G71	Procedura przeprowadzenia i oceny badań korozji galwanicznej w środowiskach elektrolitycznych	[506]
ASTM G82	Procedura opracowania i zastosowania serii galwanicznej do prognozowania wydajności korozji galwanicznej	[507]
ASTM G96	Procedura <i>on-line</i> monitorowania korozji na urządzeniach instalacji przemysłowej (metody elektryczne i elektrochemiczne)	[508]
ASTM G97	Metoda badania laboratoryjnego oceny próbek magnezowych anod protektorowych do zastosowań podziemnych	[509]
ASTM G102	Procedura obliczania szybkości korozji i wyznaczania informacji pokrewnych z pomiarów elektrochemicznych	[186]
ASTM G106	Procedura w zakresie weryfikacji algorytmu i sprzętu do pomiarów z użyciem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej	[510]
ASTM G150	Elektrochemiczna metoda badawcza oznaczania krytycznej temperatury wżerowania dla stali nierdzewnej i podobnych stopów	[511]
ASTM G215	Procedura pomiaru potencjału elektrody	[496]
NACE TM0101-2012	Techniki pomiarowe związane z kryteriami ochrony anodowej podziemnych zbiorników magazynowych	[512]
NACE TM0113-2013	Ocena dokładności terenowej elektrody referencyjnej	[513]
NACE TM0190-2012	Prądowe badania laboratoryjne anod ze stopów aluminium	[514]
NACE TM0211-2011	Badanie stabilności/trwałości stałych elektrod referencyjnych Cu CuSO <sub>4</sub> stosowanych do pomiarów w ziemi	[515]
NACE TM0497-2012	Techniki pomiarowe związane z kryteriami ochrony katodowej na podziemnych lub zanurzonych w wodzie systemach rurociągów metalowych	[516]

Rys. 25 przedstawia przykładowy układ pomiarowy do rejestracji zmian potencjału korozyjnego w czasie. Uzyskane wartości  $E_{kor}$  mogą różnić się w zależności od warunków

eksperymentalnych, takich jak: rodzaj środowiska elektrolitycznego, czas zanurzenia, rodzaj badanego metalu/stopu oraz jego stan powierzchni.



**Rys. 25.** Schemat układu badawczego do pomiaru potencjału korozyjnego z nasyconą elektrodą kalomelową (NEK) jako elektrodą referencyjną [55].

Do pomiaru potencjału korozyjnego w zależności od medium stosowanych jest kilka rodzajów elektrod referencyjnych, których potencjał jest znany i zdefiniowany względem standardowej elektrody wodorowej. Najczęściej stosowaną elektrodą referencyjną w środowiskach wodnych jest nasyciona elektroda kalomelowa (NEK), której budowę zaprezentowano na Rys. 25.

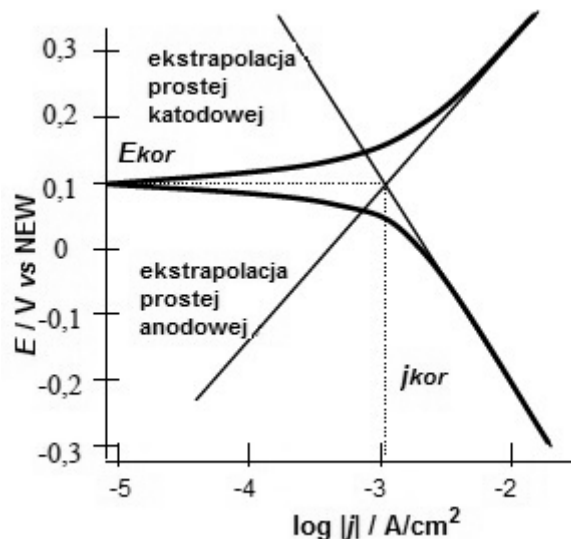
### V.4.2. Ekstrapolacja prostych Tafela

Jednym z fundamentalnych i najczęściej używanych praw w elektrochemii jest równanie Juliusa Tafela opracowane w 1905 roku [517]. Prawo Tafela zostało wyprowadzone empirycznie na podstawie szeregu pomiarów w wodnych środowiskach organicznych i nieorganicznych dla obszernej grupy metali, a później uzasadnione teoretycznie m.in. w pracach Butlera [518] oraz Volmera i Erdey'a-Grúza [519].

Normy ASTM G5 [503], G59 [504] i G102 [186] określają procedurę pomiaru potencjodynamicznych krzywych polaryzacyjnych w zakresie potencjałów stosowalności prawa Tafela oraz metodę obliczania na ich podstawie szybkości korozji. Na początku eksperymentu mierzony jest potencjał korozyjny, a następnie próbka jest polaryzowana w zakresie potencjałów od  $E_{kor} - 250$  mV do  $E_{kor} + 250$  mV ( $\pm 250$  mV vs  $E_{kor}$ ) z szybkością skanowania (szybkością zmian potencjału w czasie) równą 1 mV/s.

Wykres zmian potencjału w funkcji logarytmu dziesiętnego z modułu z gęstości prądu  $E = f(\log |j|)$ , otrzymywany w wyniku potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych, nazywany jest wykresem Tafela (Rys. 26). Krzywa polaryzacyjna składa się z dwóch odcinków: części katodowej oraz części anodowej. Katodowy odcinek krzywej polaryzacyjnej zawiera informacje dotyczące kinetyki reakcji redukcji zachodzącej/zachodzących w badanym

układzie. W zależności od składu elektrolitu, obszar krzywej związany z kontrolą dyfuzyjną występuje w zakresie bardzo ujemnych potencjałów, przy których szybkość reakcji elektrochemicznej (zmierzona wartość  $j$ ) zależy jedynie od składu roztworu i warunków hydrodynamicznych. Anodowa część krzywej polaryzacyjnej odzwierciedla procesy zachodzące na granicy faz metal/elektrolit. Zwykle obszar ten, w zakresie potencjałów bliskich  $E_{kor}$  znajduje się pod kontrolą aktywacyjną.



**Rys. 26.** Wykres zmian potencjału w funkcji logarytmu dziesiętnego z gęstości prądu  $E = f(\log |j|)$  (wykres Tafela) oraz graficzna metoda ekstrapolacji prostoliniowych odcinków spełniających prawo Tafela [520].

Związek pomiędzy zastosowanym potencjałem polaryzacyjnym  $E$  i mierzoną gęstością prądu  $j$  w zakresie  $\pm 250$  mV vs  $E_{kor}$  opisują równania Tafela:

$$E = E_{kor} + \beta_a \log \left( \frac{j}{j_{kor}} \right) \quad (40)$$

$$E = E_{kor} - \beta_k \log \left( \frac{j}{j_{kor}} \right) \quad (41)$$

gdzie:  $E$  – potencjał [V]

$E_{kor}$  – potencjał korozyjny [V]

$\beta_a$  – współczynnik nachylenia prostej Tafela dla procesu anodowego [mV/dekada]

$\beta_k$  – współczynnik nachylenia prostej Tafela dla procesu katodowego [mV/dekada]

$j$  – gęstość prądu [ $A/cm^2$ ]

$j_{kor}$  – gęstość prądu korozyjnego [ $A/cm^2$ ]

Równanie (40) opisuje anodową część krzywej polaryzacyjnej, zaś równanie (41) odnosi się do części katodowej. Przedstawiona powyżej postać prawa Tafela wskazuje, że logarytm dziesiętny z gęstości prądu dla reakcji elektrochemicznej zmienia się liniowo wraz z potencjałem elektrody w zakresie  $\pm 250$  mV vs  $E_{kor}$ .

W badaniach korozyjnych metoda ekstrapolacji Tafela używana jest do wyznaczania wartości gęstości prądu korozyjnego, a tym samym obliczania szybkości korozji. Wartość

$j_{kor}$  można określić w sposób bezpośredni metodą graficzną zaprezentowaną na Rys. 26 lub pośredni – w oparciu o znane wartości współczynników Tafela  $\beta_a$  i  $\beta_k$ . Do pośredniego wyznaczania wartości gęstości prądu korozyjnego stosuje się zależność Sterna-Geary'ego, co przedstawiono szerzej w następnym punkcie pracy.

Metoda ekstrapolacji Tafela może być stosowana do określania szybkości korozji metali i stopów, ale w trakcie pomiaru muszą zostać spełnione następujące warunki:

1. Przynajmniej jedna z gałęzi potencjodynamicznych krzywych polaryzacyjnych reprezentuje proces elektrochemiczny znajdujący się pod kontrolą aktywacyjną. Wskazane jest, aby oba odcinki spełniały to założenie. Końcowe odcinki prostych Tafela mogą charakteryzować się efektami związanymi z polaryzacją stężeniową, ale zazwyczaj występuje to w niewielkim stopniu. Na przykład, przy dużych szybkościach rozpuszczania anodowego, akumulacja rozpuszczonych kationów, zlokalizowanych w pobliżu powierzchni elektrody może powodować polaryzację stężeniową, która manifestuje się w postaci niewielkich odchyłeń w anodowej części krzywej polaryzacyjnej przy wyższych wartościach potencjałów anodowych. Mieszanie elektrolitu może zminimalizować efekt związany z polaryzacją stężeniową.
2. Obszary katodowy i anodowy są dobrze zdefiniowane w zakresie stosowalności ekstrapolacji Tafela.
3. Reakcje katodowa i anodowa, zachodzące przy potencjale korozyjnym, występują również w trakcie polaryzacji. Oznacza to, że zmiana potencjału elektrody nie powinna wywoływać dodatkowych reakcji elektrochemicznych w kierunku katodowym i/lub anodowym.
4. Korozja ma charakter ogólny (jednorodny), a korozja lokalna nie występuje w badanym układzie. Na przykład, preferencyjna korozja wzdłuż granic ziaren może prowadzić do ich odrywania. Ziarna te będą nadal rozpuszczać się w środowisku elektrolitycznym do form jonowych metalu, ale nie „wliczają się” do układu elektrochemicznego i nie są uwzględniane w mierzonej metodą Tafela szybkości korozji. Zjawisko to nazywa się tzw. „efektem kawałka” (ang. *chunk effect*) [521].
5. Krzywe polaryzacyjne rejestrowane są dla układów w stanie stacjonarnym. Krzywe potencjodynamiczne mierzone przy wysokich szybkościach skanowania nie powinny posiadać prostoliniowych regionów Tafela.

W metodzie ekstrapolacji Tafela należy uwzględnić zarówno anodowy, jak i katodowy obszar krzywej polaryzacyjnej. Jednak szybkość korozji niekiedy może być określona przy pomocy ekstrapolacji tylko jednego z obszarów tafelowskich. W tym przypadku zalecane jest stosowanie obszaru katodowego, który zwyczajowo charakteryzuje się dłuższym i lepiej zdefiniowanym regionem spełniającym założenia prawa Tafela. Polaryzacja anodowa prowadzi czasem do efektu stężeniowego, co opisano powyżej w punkcie 1. Dodatkowo, zmiany chropowatości powierzchni metalu w trakcie pomiarów polaryzacyjnych (metoda ta ma charakter niszczący) prowadzą do odchyłeń w zachowaniu tafelowskim. Ekstrapolacja katodowego regionu



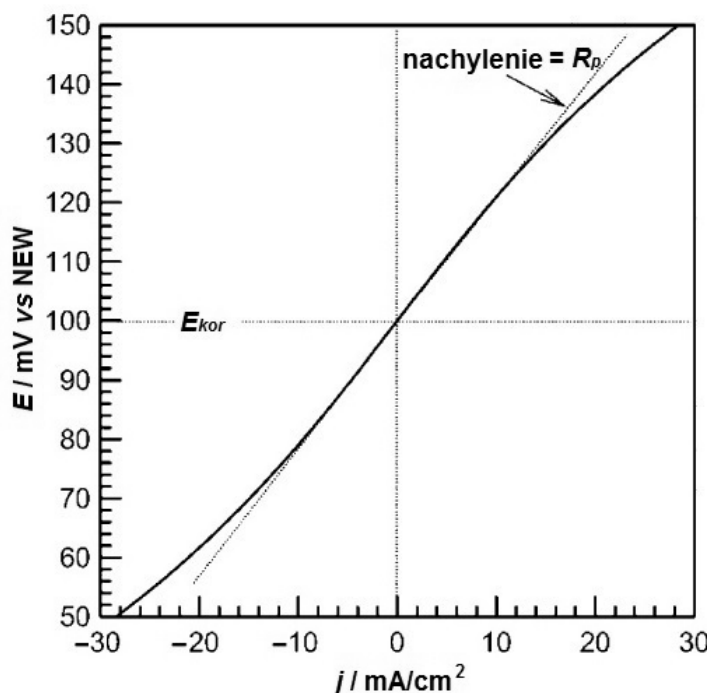
Tabela do  $E = 0$  V umożliwia wyznaczenie szybkości netto reakcji katodowej przy potencjale korozyjnym, jak również szybkości netto reakcji anodowej przy tej samej wartości  $E_{kor}$ .

#### V.4.3. Liniowa polaryzacja rezystancyjna

Liniowa polaryzacja rezystancyjna stanowi powszechnie stosowaną metodę badawczą do oceny aktywności korozyjnej metali i stopów eksponowanych w przewodzących środowiskach wodnych. Podstawy teoretyczne metody LPR zostały opracowane w 1957 roku i przedstawione w pracy Sterna i Geary'ego [522].

Pomiar LPR polega na polaryzacji próbki w zakresie od  $-20$  do  $+20$  mV względem potencjału korozyjnego i rejestracji płynącego w układzie prądu. Szybkość zmian potencjału w czasie powinna być niewielka. Zwykle wynosi ona  $0.125$  mV/s. Opis procedury wykonywania pomiaru LPR znajduje się w normie ASTM G59 [504].

Na Rys. 27 zamieszczono przykładowy wykres zmian potencjału w funkcji gęstości prądu zarejestrowany w trakcie pomiaru LPR. Dla badanego zakresu potencjałów zależność  $E = f(j)$  ma charakter liniowy. Punkt zerowy wykresu ( $j = 0$ ) odpowiada wartości potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ .



**Rys. 27.** Wykres zmian potencjału w funkcji gęstości prądu  $E = f(j)$  zarejestrowany w trakcie pomiaru LPR [523].

Na podstawie pomiaru LPR można wyznaczyć rezystancję polaryzacyjną  $R_p$  (nachylenie prostej na Rys. 27), a także oszacować gęstość prądu korozyjnego  $j_{kor}$ . Do obliczenia wartości  $R_p$  należy posłużyć się równaniem (42) przy gęstości prądu  $j = 0$ :

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta j} \right)_{E_{kor}} \quad (42)$$

gdzie:  $R_p$  – rezystancja polaryzacyjna [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]

$\left(\frac{\Delta E}{\Delta j}\right)_{E_{kor}}$  – współczynnik kierunkowy prostej  $E = f(j)$

Rezystancja polaryzacyjna, będąca miarą odporności materiału na korozję, jest odwrotnie proporcjonalna do gęstości prądu korozyjnego. Wartość  $j_{kor}$  można wyznaczyć korzystając z zależności Sterna-Geary'ego [522]:

$$j_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_k}{2.303 \cdot (\beta_a + \beta_k)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (43)$$

W równaniu (43) występują współczynniki nachylenia prostych Tafela, odpowiednio dla procesu anodowego  $\beta_a$  i katodowego  $\beta_k$ . Wartości te wyznacza się doświadczalnie na podstawie krzywych polaryzacyjnych i w oparciu o prawo Tafela, co omówiono szerzej w poprzednim punkcie pracy.

Gdy współczynniki  $\beta_a$  i  $\beta_k$  są nieznane, można posłużyć się uproszczonym wzorem w postaci:

$$j_{kor} = \frac{26 \text{ mV}}{R_p} \quad (44)$$

Równanie (44) pozwala określić gęstość prądu korozyjnego bez konieczności wyznaczania stałych Tafela dla procesów elektrodowych. Może być ono stosowane zarówno do układów znajdujących się pod kontrolą aktywacyjną, jak również dyfuzyjną.

Ze względu na niewielką polaryzację próbki w trakcie pomiaru LPR, technika ta ma charakter nieniszczący i nie wymaga dłuższego kondycjonowania układu. Liniowa polaryzacja rezystancyjna umożliwia szybkie wyznaczenie chwilowej szybkości korozji, a także trendu jej zmian w czasie (cykliczne pomiary). Dużą zaletą jest także możliwość automatyzacji pomiarów, dzięki czemu LPR znajduje szerokie zastosowanie w monitorowaniu korozji w warunkach rzeczywistych np. w instalacjach przemysłowych.

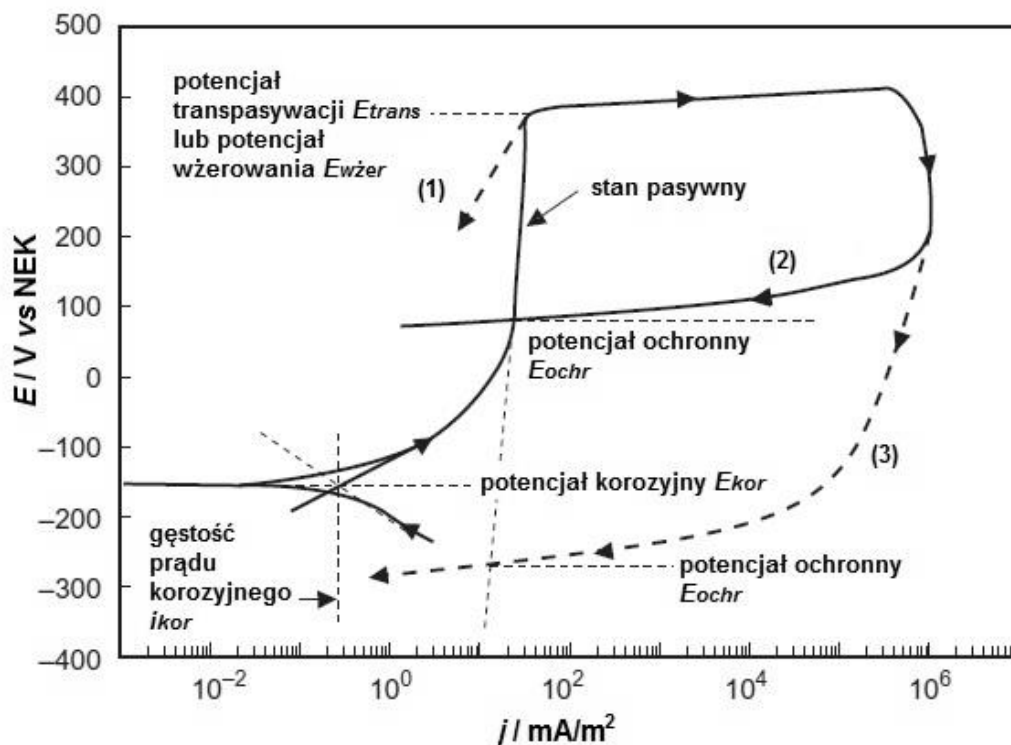
Technika LPR posiada również pewne wady i ograniczenia. Nie może być ona stosowana w środowiskach o niskiej przewodności oraz w warunkach występowania przepływów burzliwych. Metoda ta pozwala na określenie szybkości korozji ogólnej (wyniki ilościowe), jednak dla korozji lokalnej uzyskiwane są jedynie wyniki półilościowe. Do uzyskania miarodajnych wyników pomiarów LPR konieczny jest właściwy dobór i lokalizacja elektrod pomiarowych, w celu eliminacji efektu ekranowania i niepełnego zanurzenia elektrod w środowisku elektrolitycznym. W przypadku niskich wartości sygnałów prądowych i napięciowych, wymagane jest stosowanie aparatury pomiarowej o wysokiej dokładności. Dodatkowo, w tym przypadku zalecana jest także kalibracja metody przy pomocy dodatkowych pomiarów elektrochemicznych lub konieczność znajomości układu korozyjnego. Technika LPR nie powinna być stosowana w układach wykazujących silny dryft potencjału korozyjnego, oscylacje, szumy elektrochemiczne, nieodwracalność polaryzacji anodowej i/lub katodowej (silna histereza).

#### V.4.4. Polaryzacja cykliczna

Polaryzacja cykliczna jest używana do charakteryzowania metali i stopów, które swoją podwyższoną odporność korozyjną zawdzięczają obecności na ich powierzchni cienkiej, ochronnej warstwy pasywnej. Technika polaryzacji cyklicznej wykorzystywana jest do oceny jakościowej podatności metali i stopów na korozję wżerową w agresywnych korozyjnie środowiskach. Za jej pomocą można uzyskać również informacje ilościowe, takie jak: potencjał ochronny ( $E_{ochr}$ ), potencjał wżerowania ( $E_{wżer}$ ) lub przebicia ( $E_{przeb}$ ) oraz gęstość prądu pasywacji ( $j_p$ ).

Eksperyment polaryzacji cyklicznej polega na liniowej zmianie potencjału metalu z niewielką szybkością skanowania. Początkowa polaryzacja prowadzona jest w kierunku anodowym. Następnie, gdy w badanym układzie mierzona gęstość prądu przekroczy określoną wartość tzw. graniczną gęstość prądu, kierunek polaryzacji zostaje odwrócony. Norma ASTM G61 [505] zawiera przydatne informacje dotyczące pomiarów polaryzacji cyklicznej na przykładzie badania podatności na korozję lokalną stopów na bazie żelaza, niklu lub kobaltu.

Dane eksperymentalne są przedstawiane w postaci wykresu potencjału w funkcji logarytmu dziesiętnego z gęstości prądu  $E = f(\log |j|)$ , co zaprezentowano na Rys. 28. Krzywa pierwotna (w kierunku anodowym), jak i krzywa powrotna (w kierunku katodowym) są ukazane na tym samym wykresie. Istnienie histerezy świadczy zazwyczaj o obecności wżerów na powierzchni metalu, natomiast wielkość pętli jest często związana z ilością wżerów oraz zdolnością metalu do repasywacji.



Rys. 28. Anodowa krzywa polaryzacji cyklicznej zarejestrowana dla metalu ulegającego korozji wżerowej [524].

Na Rys. 28 zaprezentowano anodową krzywą polaryzacji cyklicznej dla metalu ulegającego korozji wżerowej. Kontrolowana zmiana potencjału próbki stanowi „siłę napędową” dla procesu korozyjnego, zaś zmierzona gęstość prądu anodowego jest bezpośrednio związana z szybkością roztwarzania metalu. Przy potencjale korozyjnym  $E_{kor}$ , gęstość prądu spada do zera, a następnie nieznacznie wzrasta i stabilizuje się na stałym poziomie ok.  $10 \text{ mA/m}^2$  w zakresie stanu pasywnego. W tym obszarze, cienka warstwa tlenkowo-wodorotlenkowa (warstwa pasywna) chroni metal, a szybkość korozji jest niewielka. Przy wyższych potencjałach anodowych warstwa pasywna może ulegać roztwarzaniu jednorodnemu (stan transpasywny) lub miejscowemu (korozja wżerowa lub szczelinowa), co przekłada się na wzrost szybkości korozji i wyższe wartości gęstości prądu. Potencjał przebicia warstwy pasywnej na Rys. 28 oznaczony jest jako potencjał transpasywacji  $E_{trans}$  lub krytyczny potencjał wżerowania  $E_{wżer}$ .

Po osiągnięciu granicznej gęstości prądu ( $10^4 \text{ mA/m}^2$ ), krzywa polaryzacji cyklicznej zaczyna zawracać w kierunku katodowym. Jeżeli krzywa powrotna charakteryzuje się niższymi gęstościami prądu (przypadek (1) na Rys. 28), to dany metal jest odporny na korozję wżerową. W tym przypadku potencjałowi przebicia warstwy pasywnej odpowiada potencjał transpasywacji. Roztworzenie warstwy pasywnej przebiega równomiernie, ponieważ nie jest ona termodynamicznie stabilna przy  $E_{trans}$ . Poniżej potencjału transpasywacji następuje ponowne tworzenie się na powierzchni metalu stabilnej ochronnej warstwy pasywnej. Z drugiej strony, jeżeli gęstość prądu krzywej powrotnej pozostaje na wysokim poziomie, a następnie spada do wartości odpowiadającej stabilności stanu pasywnego (przypadek (2) na Rys. 28), wskazuje to na korozję lokalną metalu. Wówczas, potencjał przebicia warstwy pasywnej stanowi potencjał wżerowania  $E_{wżer}$  tj. potencjał, przy którym tworzą się wżery w miejscach lokalnych defektów obecnych w warstwie metalu. Dla przypadku (2) w warunkach potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  nie obserwuje się tworzenia nowych (inicjacji) i wzrostu już istniejących (propagacji) wżerów – metal nie ulega korozji wżerowej w warunkach naturalnych (bez polaryzacji). Inaczej jest dla przypadku (3), przy którym potencjał ochronny  $E_{ochr}$  znajduje się poniżej potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ . W wyniku obecności defektów w warstwie pasywnej lub po okresie inkubacji metal może ulegać korozji wżerowej w warunkach potencjału korozyjnego.

Pod względem ogólnej odporności na korozję wżerową najważniejsze są dwa parametry ( $E_{wżer} - E_{kor}$ ) oraz ( $E_{ochr} - E_{kor}$ ). Materiały, które charakteryzują się wyższymi wartościami tych potencjałów są bardziej odporne na korozję wżerową, a technika polaryzacji cyklicznej stanowi podstawowe narzędzie diagnostyczne w odniesieniu do tego rodzaju korozji.

### V.4.5. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna stanowi powszechnie stosowaną technikę pomiarową do badania procesów elektrochemicznych, a w szczególności do charakteryzowania właściwości elektrycznych materiałów. Podstawy EIS zostały opracowane przez angielskiego matematyka, fizyka i elektrotechnika Olivera Heaviside’a w 1872 roku [525,526]. Heaviside stworzył takie pojęcia jak indukcyjność, pojemność i impedancja oraz wprowadził ich koncepcję do teorii obwodów elektrycznych.

Jednak z punktu widzenia aplikacji EIS do badania systemów fizycznych, historia spektroskopii impedancyjnej rozpoczęła się w 1894 roku od publikacji Nernsta [527]. Przy pomocy mostka Wheatstone'a wyznaczył on stałą dielektryczną elektrolitów wodnych i wybranych roztworów organicznych. Metoda pomiarowa Nernsta została później wykorzystana przez innych badaczy do pomiaru właściwości dielektrycznych [528,529] oraz rezystancji ogniw galwanicznych [530]. Finkelstein [531] zastosował tę technikę do analizy właściwości dielektrycznych tlenków. Warburg [532,533] opracował element elektryczny impedancji związany z prawami dyfuzji stworzonymi 50 lat wcześniej przez Fick'a [534] oraz wprowadził analogowy obwód elektryczny do układów elektrolitycznych, w których pojemność i rezystancja stanowiły funkcję częstotliwości. Koncepcja elementu dyfuzyjnego w pomiarach impedancyjnych została zastosowana przez Krügera [535] w badaniach odpowiedzi pojemnościowej elektrody rtęciowej.

Choć początki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej datowane są na koniec XIX wieku, jej dynamiczny rozwój nastąpił na przełomie lat 40. i 50. XX wieku. W 1941 roku bracia Cole i Cole wykazali, że stała dielektryczna, która jest zależna od częstotliwości, może być reprezentowana przez spłaszczony półokrąg na widmie admitancyjnym. Dodatkowo, w oparciu o prawo Fricke'a [536], stworzyli równanie opisujące tzw. element stałofazowy (CPE, ang. *constant phase element*) [537]. W 1940 roku Frumkin [538] zbadał związek pomiędzy strukturą warstwy podwójnej na elektrodzie rtęciowej, pojemnością mierzoną przy pomocy mostka Wheatstone'a i napięciem powierzchniowym, zgodnie z teoretycznymi podstawami równania Lippmanna. Grahame [539,540] rozszerzył zakres badań związanych z elektrodą rtęciową, co umożliwiło lepsze zrozumienie struktury podwójnej warstwy elektrycznej. Dolin i Ershler [541] zaimplementowali koncepcję elektrycznego obwodu zastępczego (EEC, ang. *electrical equivalent circuit*) do badania kinetyki procesów elektrochemicznych. Randles [542] w 1947 roku opracował elektryczny obwód zastępczy dla idealnie polaryzowalnej elektrody rtęciowej.

Na początku lat 50. XX wieku elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna zaczęła być wykorzystywana do badania bardziej złożonych układów elektrochemicznych. Epelboin i Loric [543] zajmowali się rolą produktów pośrednich w powstawaniu niskoczęstotliwościowej pętli indukcyjnej na widmach impedancyjnych. De Levie [544] opracował modele impedancyjne dla reakcji zachodzących na powierzchniach porowatych i chropowatych elektrod. Newman [545] udowodnił niejednorodny rozkład prądu i potencjału na elektrodach dyskowych, który przekładał się na obecność wysokoczęstotliwościowej stałej czasowej. Levart i Schuhmann [546] stworzyli dyfuzyjny model impedancyjny dla elektrody wirującej. Model ten uwzględniał wpływ homogenicznych reakcji chemicznych. Modele kinetyczne związane z produktami pośrednimi reakcji zostały szerzej omówione również w publikacjach Armstronga i wsp. [547] oraz Epelboina i wsp. [548].

Metody regresji nieliniowej, opracowane na początku lat 70. XX wieku, zostały zaimplementowane do analizy danych impedancyjnych przez Macdonalda i wsp. [549,550] oraz Boukampa [551]. Opierały się one na wykorzystaniu elektrycznych obwodów zastępczych, co stało się dominującą metodą interpretacji danych impedancyjnych, stosowaną do dzisiaj.

Technika EIS zaczęła również odgrywać dużą rolę jako metoda badawcza używana w zagadnieniach technicznych, takich jak np. osadzanie elektrolityczne czy korozja [552–554]. Gabrielli i wsp. [555–557] przedstawili koncepcję uogólnionej transmitancji operatorowej (funkcji przejścia) dla spektroskopii impedancyjnej. W tym samym czasie rozwijała się również transformacja Kramersa-Kroniga, która w latach 20. XX wieku była używana do walidacji danych impedancyjnych [558,559]. Agarwal i wsp. [560] przedstawili podejście, które wyeliminowało problemy związane z bezpośrednim rozwiązywaniem równań całkowych w teście Kramersa-Kroniga i jednoznacznie wytłumaczyli pochodzenie błędów stochastycznych w pomiarach impedancyjnych.

Obecnie, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna znajduje szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, stanowiąc uniwersalne narzędzie badawcze. Pomiar techniką EIS wykorzystuje się w badaniach: powłok ochronnych [561–563], baterii i ogniw paliwowych [564,565], korozji materiałów konstrukcyjnych [275,566–568] oraz inhibitorów korozji [569–571]. Spektroskopia impedancyjna zyskuje także coraz większą popularność w badaniach procesów związanych z dyfuzją jonów przez membrany [572,573] oraz do charakterystyki materiałów półprzewodnikowych [574,575].

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, ze względu na charakter pobudzenia, należy do technik zmiennoprądowych. Pomiar polega na wprowadzeniu w badany układ zaburzenia w formie sinusoidalnego sygnału napięciowego lub prądowego o niewielkiej amplitudzie i rejestracji jego odpowiedzi, odpowiednio w postaci sygnału prądowego lub napięciowego. Widma impedancyjne rejestrowane są w szerokim zakresie częstotliwości, który może wynosić od 1 MHz do 1 mHz. Norma ASTM G106-89 [510] przedstawia procedurę eksperymentalną weryfikacji przyrządów pomiarowych oraz techniki gromadzenia i prezentacji danych uzyskanych przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Norma ta definiuje materiał badawczy, elektrolit oraz metodykę zbierania danych impedancyjnych rejestrowanych w warunkach potencjału obwodu otwartego lub potencjału korozyjnego.

Na podstawie analizy zależności pomiędzy sygnałem zaburzającym i sygnałem odpowiedzi uzyskiwana jest charakterystyka impedancyjna badanego układu. Na Rys. 29 przedstawiono schemat obrazujący zależność prądowej odpowiedzi układu od napięciowego sygnału pobudzenia.

Sygnał pobudzenia wyrażony w funkcji czasu ma postać:

$$E(\tau) = \Delta E \cdot \sin(\omega\tau) \quad (45)$$

gdzie:  $E(\tau)$  – napięcie w funkcji czasu [V]

$\Delta E$  – amplituda napięciowego sygnału pobudzenia [V]

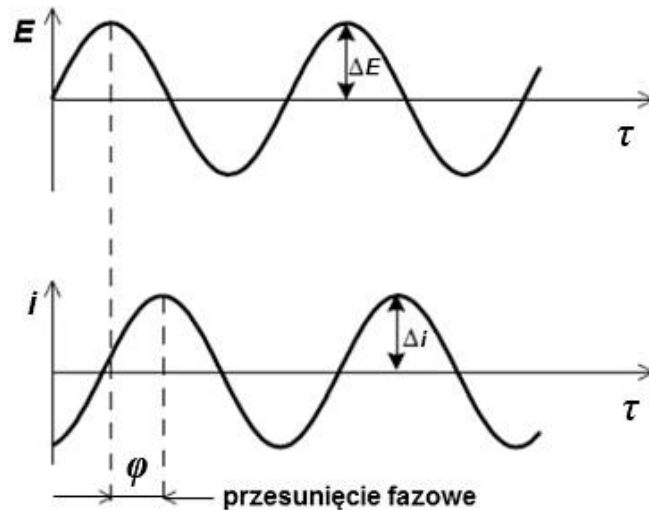
$\omega$  – częstotliwość kołowa ( $\omega = 2\pi f$ ) [rad/s]

$\tau$  – czas [s]

W układach liniowych, sygnał odpowiedzi  $i(t)$  jest przesunięty w fazie  $\varphi$  i ma inną amplitudę  $\Delta i$ :

$$i(\tau) = \Delta i \cdot \sin(\omega\tau + \varphi) \quad (46)$$

gdzie:  $i(\tau)$  – natężenie prądu w funkcji czasu [A]  
 $\Delta i$  – amplituda prądowego sygnału odpowiedzi [A]  
 $\varphi$  – przesunięcie fazowe [°]



**Rys. 29.** Prądowa odpowiedź układu na sinusoidalne pobudzenie napięciowe w warunkach liniowych ( $\varphi$  – przesunięcie fazowe,  $\Delta E$  – amplituda napięciowego sygnału pobudzenia,  $\Delta i$  – amplituda odpowiedzi prądowej) [576].

Stosunek amplitudy sygnału napięciowego do amplitudy sygnału prądowego stanowi moduł impedancji  $|Z|$ :

$$|Z| = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{E(\tau) \cdot \sin(\omega\tau + \varphi)}{i(\tau) \cdot \sin(\omega\tau)} \quad (47)$$

gdzie:  $|Z|$  – moduł impedancji [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]

Moduł impedancji  $|Z|$  jest miarą oporu układu elektrochemicznego wobec prądu przemiennego o danej częstotliwości. Dla rzeczywistych układów elektrochemicznych moduł impedancji jest zatem funkcją częstotliwości  $|Z| = f(\omega)$ , a jego wartość zmienia się wraz z częstotliwością sygnału pobudzenia. Podobną zależność wykazuje również przesunięcie fazowe  $\varphi$ , które także jest funkcją częstotliwości  $\varphi = f(\omega)$ .

Na podstawie modułu impedancji i przesunięcia fazowego możliwe jest wyznaczenie wartości impedancji  $Z$ :

$$Z = |Z| \cdot e^{j\varphi} \quad (48)$$

$$Z = |Z| \cdot (\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad (49)$$

$$Z = |Z| \cdot \cos\varphi + j|Z| \cdot \sin\varphi \quad (50)$$

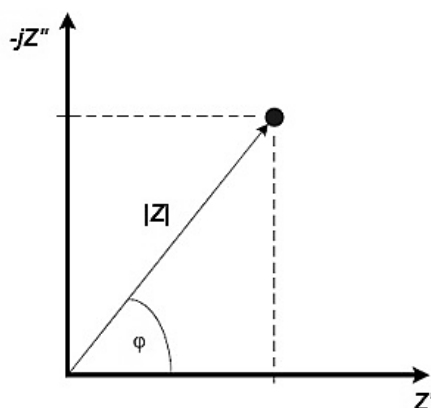
$$Z = Z' + jZ'' \quad (51)$$

gdzie:  $Z$  – impedancja [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]

$Z'$  – część rzeczywista impedancji [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]

$jZ''$  – część urojona impedancji [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]

Impedancja to wielkość zespolona, którą można przedstawić w postaci wektorowej. Wektor impedancji składa się z części rzeczywistej (rezystancji, która odpowiada prądowi płynącemu w fazie z napięciem) oraz części urojonej (reaktancji związanej z prądem płynącym, który jest przesunięty w fazie o  $\pm 90^\circ$ ). Wektor impedancji na płaszczyźnie zespolonej zaprezentowano na Rys. 30.



Rys. 30. Wektor impedancji na płaszczyźnie zespolonej [576].

W oparciu o wykres przedstawiony na Rys. 30 można wyprowadzić następujące zależności:

$$Z' = |Z| \cdot \cos\varphi \quad (52)$$

$$-jZ'' = -|Z| \cdot \sin\varphi \quad (53)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (-jZ'')^2} \quad (54)$$

$$\varphi = \arctg\left(\frac{-jZ''}{Z'}\right) \quad (55)$$

Impedancję można wyrazić przy pomocy modułu impedancji  $|Z|$  i przesunięcia fazowego  $\varphi$  lub części rzeczywistej  $Z'$  i urojonej  $jZ''$ .

W celu otrzymania miarodajnych i oddających rzeczywiste zjawiska wyników, w trakcie pomiaru impedancyjnego muszą zostać spełnione trzy kardynalne warunki [577]:

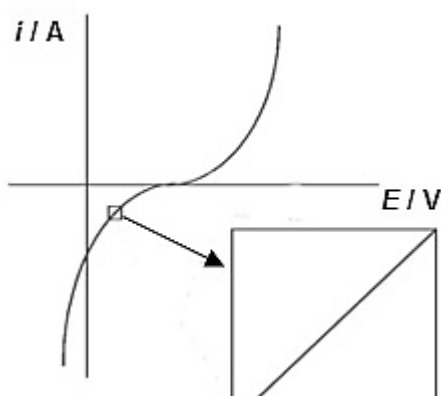
1. **Linowość** – musi istnieć liniowa zależność pomiędzy sygnałem pobudzenia i sygnałem odpowiedzi badanego układu elektrochemicznego (Rys. 31). Warunek ten jest spełniony, gdy mierzona immitancja (współczynnik proporcjonalności pomiędzy sygnałem pobudzenia i odpowiedzią układu), w granicach błędu pomiarowego, nie zależy od amplitudy sygnału pobudzenia. Z tego powodu w pomiarach EIS najczęściej stosowany jest niskoamplitudowy sygnał pobudzenia.
2. **Stabilność (stacjonarność)** – w całym zakresie czasu i częstotliwości, w którym prowadzony jest pomiar impedancyjny, właściwości kinetyczne i termodynamiczne



badanego układu powinny być stałe i niezmiennie. Wybór zakresu częstotliwości pomiarowych i warunków prowadzenia eksperymentu wpływa bezpośrednio na ten stan.

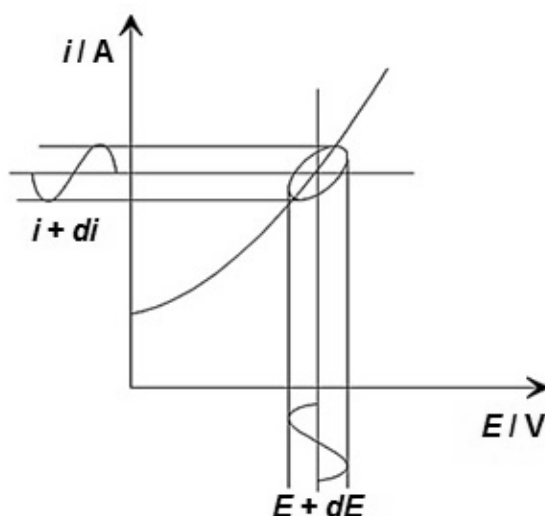
3. **Przyczynowość** – jeden, ściśle zdefiniowany sygnał pobudzenia powinien dawać także jeden, ściśle zdefiniowany sygnał odpowiedzi badanego układu elektrochemicznego. Ewentualna obecność innych zaburzeń zewnętrznych i/lub wewnętrznych nie powinna wpływać w żaden sposób na badany układ.

Z wymienionych powyżej warunków, stabilność badanego układu w trakcie prowadzenia eksperymentu stanowi główne ograniczenie w stosowaniu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Większość procesów elektrochemicznych charakteryzuje się dużą niestacjonarnością, co jest szczególnie widoczne w zakresie niskich częstotliwości pomiarowych.



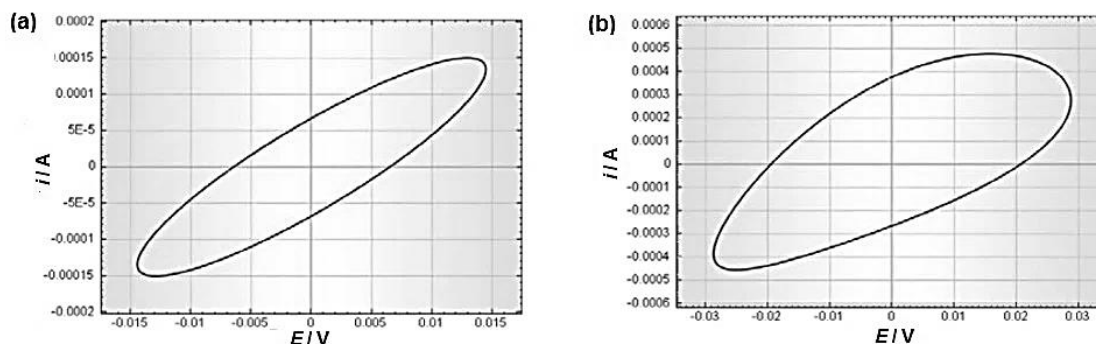
**Rys. 31.** Wykres zależności prądu w funkcji potencjału  $i = f(E)$  ilustrujący warunek pseudo-liniowości wymagany w trakcie realizacji pomiarów EIS [576].

Jedną z metod weryfikacji liniowości badanego układu w trakcie pomiaru impedancyjnego polega na analizie kształtu figur Lissajous. Wykres Lissajous powstaje w wyniku wykreślenia na osi odciętych sinusoidalnego sygnału napięciowego  $E(t)$ , zaś na osi rzędnych sinusoidalnego sygnału prądowego  $i(t)$ , co pokazano schematycznie na Rys. 32.



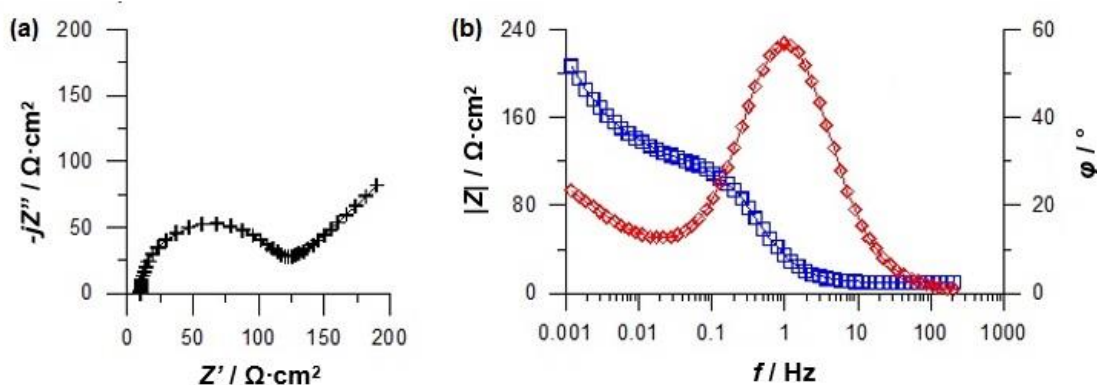
**Rys. 32.** Pochodzenie figur Lissajous [576].

Jeżeli w trakcie pomiaru impedancyjnego warunek liniowości jest zachowany przez badany układ, figura Lissajous posiada środek symetrii względem punktu przecięcia się osi X i Y (Rys. 33a). Figura Lissajous może przybierać różne kształty, w zależności od wartości przesunięcia fazowego  $\varphi$ , od linii prostej po idealny okrąg. W sytuacji, gdy badany układ elektrochemiczny jest nieliniowy, figura Lissajous nie posiada środka symetrii i jest zniekształcona (Rys. 33b).



Rys. 33. Kształt figur Lissajous dla warunków: (a) liniowych, (b) nieliniowych [578].

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, jak wskazuje nazwa, to technika spektroskopowa. Oznacza to, że pomiar impedancyjny nie jest wykonywany dla pojedynczej wartości, ale dla całego zakresu częstotliwości. W wyniku pomiaru EIS otrzymuje się wartości impedancji dla różnych częstotliwości. Dane impedancyjne przedstawiane są najczęściej w postaci wykresów w prezentacji Nyquista lub Bode'go (Rys. 34).



Rys. 34. Przykładowe widma impedancyjne EIS w prezentacji: (a) Nyquista, (b) Bode'go ( $\square$  –  $|Z|$ ,  $\diamond$  –  $\varphi$ ) [579].

Wykres Nyquista (Rys. 34a) prezentuje zależność części urojonej w funkcji części rzeczywistej impedancji  $-jZ'' = f(Z')$ . W trakcie tworzenia wykresu impedancyjnego w projekcji Nyquista należy zachować odpowiednie skalowanie osi (układ ortogonalny), aby uniknąć ewentualnego zniekształcenia kształtu widma i umożliwić jego prawidłową interpretację jakościową. W projekcji Bode'go (Rys. 34b) stosowane są dwie osie rzędnych, na których znajdują się moduł impedancji (lub częściej logarytm dziesiętny z modułu impedancji) oraz przesunięcie fazowe w funkcji logarytmu dziesiętnego z częstotliwości  $|Z| = f(\log f)$  i  $\varphi = f(\log f)$

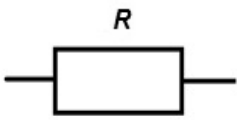
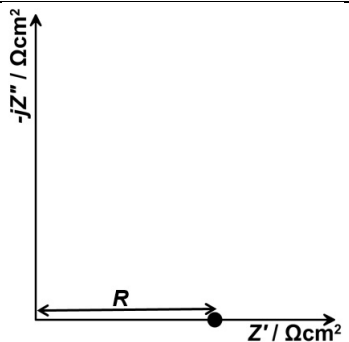
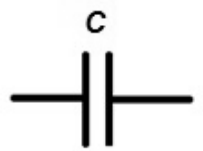
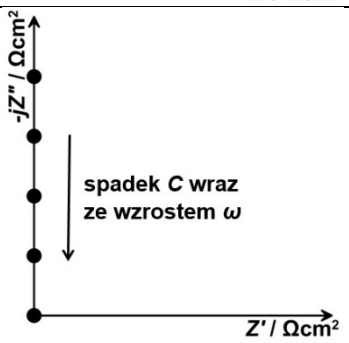
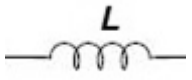
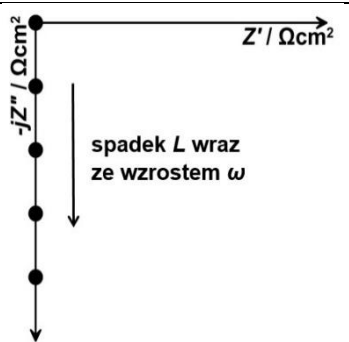
Wykres Nyquista wykorzystywany jest do interpretacji natury procesów elektrochemicznych, zaś wykres Bode'go umożliwia ustalenie ilości stałych czasowych biorących udział w danym procesie oraz zakres częstotliwości, przy których one zachodzą. Wzajemne relacje pomiędzy poszczególnymi wielkościami występującymi na wykresach impedancyjnych EIS w projekcji Nyquista i Bode'go opisują równania (52) – (55).


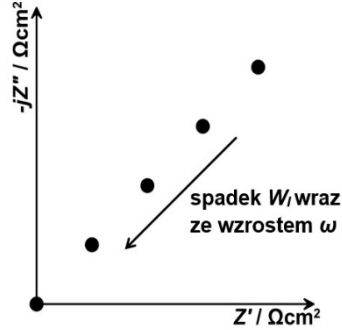
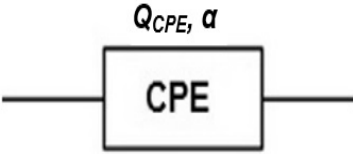
Rzeczywiste układy elektrochemiczne wykazują wiele podobieństw do układów elektrycznych. Analogia ta stanowi podstawę analizy danych impedancyjnych i umożliwia wyznaczenie wartości parametrów fizyko-chemicznych badanych zjawisk, takich jak: rezystancja przeniesienia ładunku, pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, grubość warstwy pasywnej lub warstwy produktów korozji czy współczynniki dyfuzji. Do modelowania danych pomiarowych stosowane są tzw. elektryczne obwody zastępcze składające się z prostych elementów elektrycznych typu rezystor, kondensator i cewka. W Tabeli 27 przedstawiono charakterystykę podstawowych elementów elektrycznych stosowanych w EEC.

Na podstawie danych zawartych w Tabeli 27 można zauważyć, że impedancja rezystora składa się jedynie z części rzeczywistej. Przesunięcie fazowe wynosi 0, co oznacza, że prąd znajduje się w fazie z napięciem. Inaczej jest w przypadku kondensatora – jego impedancja zawiera tylko część urojoną, która jest funkcją pojemności i częstotliwości. W Tabeli 27 przedstawiono również impedancje pozostałych elementów elektrycznych: cewki, impedancji Warburga i elementu stałofazowego.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna posiada wiele zalet. Ze względu na stosowanie w pomiarach sygnału pobudzenia o niewielkiej amplitudzie, technika EIS jest nieniszcząca. Ponieważ napięciowy sygnał pobudzenia generowany jest w zakresie 5 – 20 mV, pomiar impedancyjny nie zakłóca w żaden sposób procesów zachodzących w badanym układzie, co również redukuje błędy związane z techniką pomiarową. EIS w warunkach potencjostatycznych przy potencjale korozyjnym nie powoduje zmian potencjału badanej próbki (brak polaryzacji). Udowodniono, że niektóre rodzaje zakłóceń elektrycznych generowane w trakcie pomiarów stałoprądowych powodują większe zmiany w badanym układzie niż techniki zmiennoprądowe, takie jak EIS [542]. Technika EIS pozwala na wykonywanie badań procesów korozyjnych i pomiar szybkości korozji w środowiskach elektrolitycznych charakteryzujących się niskim przewodnictwem elektrycznym czy też układów metal/powłoka ochronna, w których tradycyjne metody stałoprądowe zawodzą. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna pozwala na uzyskanie cennych informacji o mechanizmie i kinetyce danego procesu elektrochemicznego poprzez jego charakterystykę przy pomocy elektrycznego obwodu zastępczego użytego do analizy danych impedancyjnych. Dzięki EEC możliwe jest wyznaczenie parametrów elektrycznych badanego zjawiska, takich jak np.: rezystancja elektrolitu, rezystancja przeniesienia ładunku, rezystancja polaryzacyjna, pojemność podwójnej warstwy elektrycznej itd. EIS jest powszechnie stosowany w badaniach korozji wżerowej. Procesy związane z formowaniem się i rozwojem wżerów na powierzchni metalu manifestują swoją obecność na widmach impedancyjnych w projekcji Nyquista w zakresie niskich częstotliwości pomiarowych.

**Tabela 27.** Podstawowe elementy elektryczne stosowane w elektrycznych obwodach zastępczych do analizy danych impedancyjnych. Opracowanie własne.

Element elektryczny	Sens fizyczny	Symbol graficzny	Wykres Nyquista	Impedancja
Opornik/rezystor	<ul style="list-style-type: none"> <li>rezystancja elektrolitu (rezystancja omowa)</li> <li>rezystancja przeniesienia ładunku</li> <li>rezystancja polaryzacyjna</li> </ul>			$Z = R$
Kondensator	<ul style="list-style-type: none"> <li>pojemność podwójnej warstwy elektrycznej</li> </ul>			$Z = \frac{1}{j\omega C}$
Cewka	<ul style="list-style-type: none"> <li>indukcja pola elektromagnetycznego</li> </ul>			$Z = j\omega L$

Element elektryczny	Sens fizyczny	Symbol graficzny	Wykres Nyquista	Impedancja
Impedancja Warburga	<ul style="list-style-type: none"> <li>procesy dyfuzyjne</li> </ul>			$Z = \frac{1}{W_I(j\omega)^{1/2}}$
Element stałofazowy	<ul style="list-style-type: none"> <li>element opisujący dyfuzję i niedoskonałość powierzchni:                             <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha = 1</math> – kondensator</li> <li><math>\alpha = 0.5</math> – impedancja Warburga</li> <li><math>\alpha = 0</math> – opornik</li> <li><math>\alpha = -1</math> – cewka</li> </ul> </li> </ul>		---	$Z = \frac{1}{Q_{CPE}(j\omega)^\alpha}$

Należy jednak pamiętać, że analiza impedancyjna zjawisk związanych z mechanizmem korozji wżerowej jest stosunkowo skomplikowana i trudna do interpretacji.

Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej stosowana do oceny procesów korozyjnych nie jest pozbawiona ograniczeń i wad. Ograniczenia te wynikają bezpośrednio z samej techniki pomiarowej i wiążą się z takimi aspektami jak: dokładność, zakres częstotliwości pomiarowych i czas pomiaru. Dodatkowo, ważny jest również aspekt ekonomiczny – wysoki koszt i złożoność aparatury pomiarowej. Technika EIS jest bardzo czuła na wszelkie zakłócenia zewnętrzne. Interpretacja otrzymanych widm impedancyjnych może być trudna i czasochłonna. Niewątpliwie jednak najważniejsze ograniczenie pomiarów EIS stanowi problem związany z zapewnieniem warunków stacjonarnych badanego układu w trakcie trwania całego eksperymentu.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna stanowi metodę pomiarową, w której wykorzystywany jest sygnał AC. Mierzona impedancja jest funkcją częstotliwości źródła prądu przemiennego. Modelowanie danych impedancyjnych przy użyciu elektrycznego obwodu zastępczego ma na celu wyprowadzenie zależności pomiędzy elementami elektrycznymi, takimi jak: rezystor, pojemność i cewka a zjawiskami fizycznymi występującymi na granicy faz metal/elektrolit (proces przeniesienia ładunku, dyfuzja, adsorpcja). Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna jest popularną techniką do badania zjawisk korozyjnych, właściwości materiałów półprzewodnikowych, procesów elektrolitycznych, syntez elektro-organicznych oraz oceny stanu systemów powłokowych. Pomiar impedancyjne są bardzo przydatne także w przypadku bardziej złożonych układów, takich jak: anodowe roztwarzanie metali i materiałów kompozytowych, charakterystyka pracy elektrod w trakcie cykli ładowania/rozładowania baterii i ogniw paliwowych czy opisu powierzchniowo modyfikowanych elektrod. EIS stał się rutynowym narzędziem do przewidywania korozji i szybkiej oceny działania inhibitorów.

### V.4.6. Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, będąca pochodną klasycznej techniki EIS, umożliwia wyznaczenie chwilowych widm impedancyjnych układów charakteryzujących się dużą niestacjonarnością. Podstawy teoretyczne techniki zostały opracowane w 2000 roku [580]. DEIS w układach rzeczywistych użyto po raz pierwszy w 2003 roku do badania reakcji redukcji kadmu na wiszącej kroplowej elektrodzie rtęciowej. Badania te zostały wykonane w warunkach potencjodynamicznych i przedstawione w pracach Ślepskiego [581,582].

Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna znalazła szerokie zastosowanie w badaniach niestacjonarnych procesów korozyjnych, takich jak np.: korozja międzykrystaliczna stali wysokostopowej AISI 304 [583,584], analiza efektu Portevina-Le Chateliera w stopach aluminium [585], korozja wżerowa stali austenitycznej [586], stopu aluminium AA7075 [587] i magnezu [588], degradacja stali węglowej w wyniku erozji-korozji kawitacyjnej [589] czy monitorowania efektywności działania inhibitorów korozji [590–592]. Technika DEIS została również wykorzystana do charakterystyki impedancyjnej procesów redox

[593], badania dynamiki wzrostu warstwy pasywnej na miedzi w środowisku  $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$  [594], pomiarów *on-line* zmian impedancji w trakcie pracy ogniwa paliwowego [595,596] i utleniania elektrod diamentowych domieszkowanych borem (BDD, ang. *boron-doped diamond*) [597].

Jednym z najczęściej stosowanych w pomiarach impedancyjnych typem zaburzenia jest pobudzenie sekwencyjne realizowane przy pomocy analizy odpowiedzi częstotliwościowej (FRA, ang. *frequency response analysis*). Główną wadą pobudzenia „częstotliwość po częstotliwości” jest stosunkowo długi czas trwania pomiaru, który można zdefiniować w następujący sposób:

$$t_p = \sum_{i=1}^k \frac{n}{f_i} \quad (56)$$

gdzie:  $t_p$  – czas trwania pobudzenia [s]

$n$  – liczba okresów pojedynczego sygnału pobudzenia

$f_i$  – kolejne częstotliwości sygnału pobudzenia [Hz]

Generowanie wszystkich częstotliwości sygnału pobudzenia jednocześnie pozwala na znaczne skrócenie czasu pomiaru impedancyjnego:

$$P_{AC} = \begin{bmatrix} p_1 \exp(-j(\omega_1 \tau + \varphi_1)) \\ p_2 \exp(-j(\omega_2 \tau + \varphi_2)) \\ \dots \\ p_{k-1} \exp(-j(\omega_{k-1} \tau + \varphi_{k-1})) \\ p_k \exp(-j(\omega_k \tau + \varphi_k)) \end{bmatrix} \quad (57)$$

gdzie:  $P_{AC}$  – multisinusoidalny sygnał pobudzenia [V]

$p_i$  – amplituda  $i$ -tego elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzenia [V]

$\omega_i$  – częstotliwość kołowa  $i$ -tego elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzenia [rad/s]

$\varphi_i$  – przesunięcie fazowe  $i$ -tego elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzenia [°]

W wyniku zastosowania multisinusoidalnego sygnału pobudzenia, czas zaburzenia potrzebny do wyznaczenia pojedynczej charakterystyki impedancyjnej wynosi:

$$t_p = \frac{n}{f_k} \quad (58)$$

gdzie:  $f_k$  – najniższa częstotliwość sygnału pobudzenia [Hz]

Wykorzystanie multisinusoidalnego sygnału pobudzenia, w porównaniu do klasycznego sekwencyjnego pobudzenia używanego w pomiarach EIS, przekłada się na znaczne ograniczenie czasu realizacji pomiaru. W dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej czas pomiaru uwarunkowany jest czasem trwania najniższej częstotliwości

pomiarowej (równanie (58)). W wyniku dekompozycji sygnału pobudzenia i odpowiedzi badanego układu, możliwe jest uzyskanie chwilowego widma impedancyjnego, które reprezentuje uśrednione wartości impedancji dla pełnego okresu pomiarowego. Podejście to zapobiega występowaniu niejednoznaczności, wynikających bezpośrednio ze zmiany charakterystyki impedancyjnej badanego układu, związanej z zaburzeniem warunków stacjonarnych.

W większości układów elektrochemicznych wraz ze wzrostem częstotliwości obserwowany jest spadek impedancji. Najczęściej spowodowany jest on przez obecność podwójnej warstwy elektrycznej o charakterze pojemnościowym, co skutkuje spadkiem wartości odpowiedzi napięciowej składowych elementów w zakresie wysokich częstotliwości pomiarowych. Zastosowanie komponentów sygnału pobudzenia o jednakowych amplitudach sprawia, że różnica amplitud sygnału odpowiedzi pomiędzy składową o najniższej i najwyższej częstotliwości może wynosić kilka rzędów wielkości, co wpłynie na ich utrudnioną detekcję. W celu rozwiązania tego problemu w pomiarach DEIS stosuje się obniżenie amplitud komponentów niskoczęstotliwościowych sygnału pobudzenia prądowego lub wysokoczęstotliwościowych sygnału pobudzenia napięciowego. Operacja ta powoduje zmniejszenie wypadkowego poziomu sygnału  $P_{AC}$  i umożliwia dokładniejsze wyznaczenie poszczególnych amplitud sygnału odpowiedzi badanego układu. Minimalizację wypadkowej amplitudy sygnału pobudzenia uzyskuje się dzięki zastosowaniu deterministycznego rozkładu przesunięć fazowych.

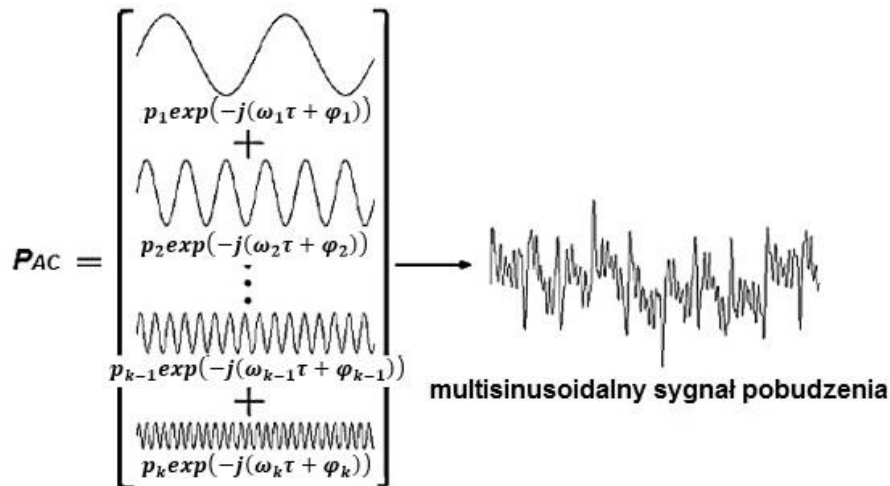
Wykorzystywane w pomiarach DEIS częstotliwości pomiarowe posiadają rozkład logarytmiczny i są wielokrotnością liczb pierwszych. Zakres analizowanych częstotliwości powinien być dobrany w taki sposób, aby odzwierciedlać w pełni dynamikę badanego procesu elektrochemicznego. Im badany proces jest szybszy, tym wymagane jest zastosowanie wyższych wartości częstotliwości pomiarowych. Dynamika procesów zachodzących w badanym układzie nakłada także ograniczenie na najniższe częstotliwości – muszą być one wyższe niż szybkość zmian zachodzących w układzie pomiarowym. Zastosowanie niższych wartości częstotliwości prowadzi do otrzymania bardziej uśrednionych wartości impedancji. Natomiast górny zakres częstotliwości zależy od zdolności analitycznych sprzętu pomiarowego (duże rozmiary plików z wynikami pomiarowymi), mocy obliczeniowej aparatury i doboru częstotliwości próbkowania [598].

Sposób budowania multisinusoidalnego sygnału pobudzenia o charakterze napięciowym  $P_{AC}$  przedstawiono na Rys. 35. W pomiarach DEIS, oprócz multisinusoidalnego sygnału  $P_{AC}$ , badany układ może być pobudzany dodatkowym sygnałem  $P_{DC}$ . Wypadkowa wartość sygnału pobudzenia  $\Delta P$  stanowi sumę składowych  $P_{AC}$  i  $P_{DC}$ :

$$\Delta P = P_{AC} + P_{DC} \quad (59)$$

Składowa  $P_{DC}$  nie musi mieć stałej wartości w trakcie pomiaru impedancyjnego, a może przyjmować również inne formy, takie jak: liniowa, sinusoidalna lub skokowa zmiana w czasie. Jedynym ograniczeniem  $P_{DC}$  jest jego szybkość zmian, która musi wykazywać *quasi*-stacjonarność w trakcie wyznaczania chwilowego widma impedancyjnego [599].





Rys. 35. Schemat powstawania multisinusoidalnego napięciowego sygnału pobudzenia  $P_{AC}$  [579,599].

Zespolone widmo impedancyjne otrzymywane jest na podstawie multisinusoidalnego sygnału pobudzenia i odpowiedzi układu poprzez zastosowanie odpowiedniej transformacji, która pozwala na wyznaczenie amplitudy i przesunięcia fazowego. Najczęściej w tym celu stosuje się transformację Laplace'a [600] lub Fouriera [601]. Dużym ograniczeniem obu metod jest brak lokalizacji w funkcji czasu zarejestrowanych danych pomiarowych. W dynamicznych pomiarach impedancyjnych stanowi to znaczne ograniczenie (brak możliwości przypisania chwilowego widma impedancyjnego do stanu układu elektrochemicznego) i wymusza zastosowanie innego rodzaju transformacji do otrzymania dodatkowego parametru w dziedzinie czasu.

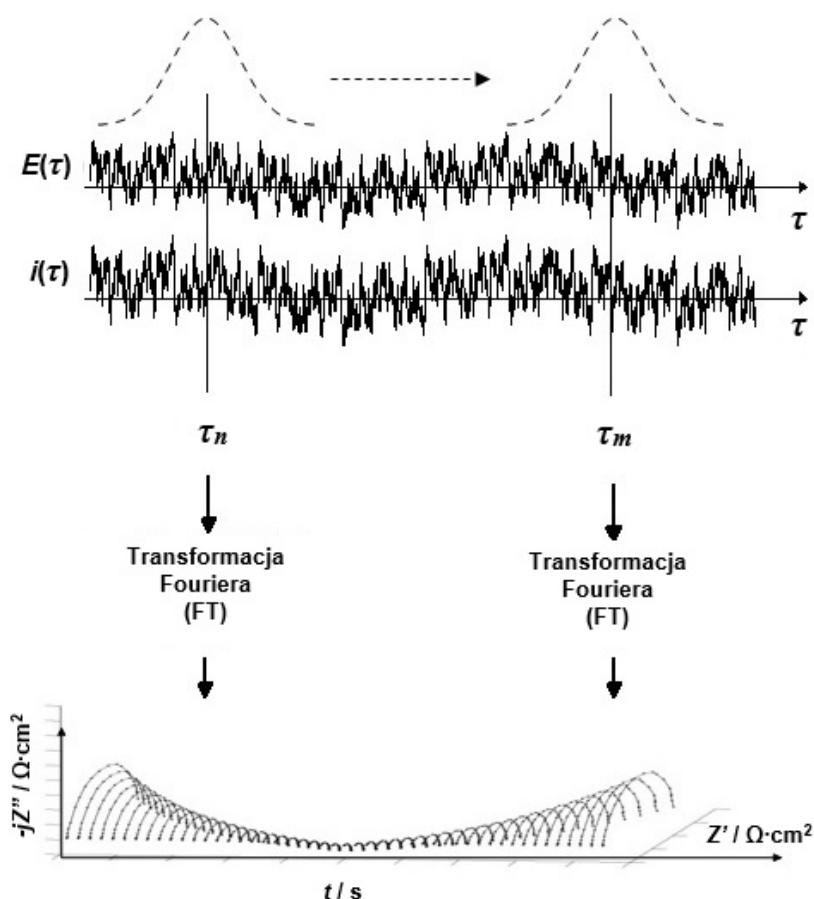
W technice DEIS dużym powodzeniem do analizy sygnału odpowiedzi cieszy się transformacja czasowo-częstotliwościowa w postaci krótkoczasowej transformaty Fouriera (STFT, ang. *short-time Fourier transform*) [602]. STFT może być postrzegana jako seria transformat Fouriera wykonywanych na sygnale okienkowym, przy czym położenie okienka w czasie w ramach serii przesuwa się monotonicznie. Maksimum funkcji okna zlokalizowane jest w danym momencie czasowym, zaś poza nim jego wartość dąży zwykle do zera. Zakłada się, że w obrębie analizowanego okna układ znajduje się w stanie stacjonarnym. W wyniku krótkoczasowej transformaty Fouriera dla kolejnych przedziałów czasowych uzyskiwana jest pełna charakterystyka czasowo-częstotliwościowa analizowanego sygnału odpowiedzi (Rys. 36). STFT ma następującą postać matematyczną:

$$STFT(t, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(\tau) \gamma(\tau - t) \exp(-j\omega\tau) d\tau \quad (60)$$

gdzie:  $STFT(t, \omega)$  – transformata czasowo-częstotliwościowa STFT sygnału  $s(\tau)$

$t$  – lokalizacja w czasie okna analizującego [s]

$\gamma(\tau)$  – długość okna analizującego [s]



**Rys. 36.** Schemat powstawania charakterystyki czasowo-częstotliwościowej przy użyciu transformacji STFT [579,599].

Pomiędzy rozdzielczością czasową i częstotliwościową, uzyskanymi w wyniku STFT, istnieje ścisła korelacja. Wzrost selektywności częstotliwościowej prowadzi do obniżenia selektywności czasowej i na odwrót. Zastosowanie funkcji okna w postaci funkcji Gaussa daje najlepszą zależność pomiędzy tymi wielkościami. Związek rozdzielczości czasowej i częstotliwościowej można przedstawić w postaci:

$$\Delta f \cdot \Delta t = \frac{1}{4\pi} \quad (61)$$

gdzie:  $\Delta f$  – rozdzielczość częstotliwościowa [Hz]

$\Delta t$  – rozdzielczość czasowa [s]

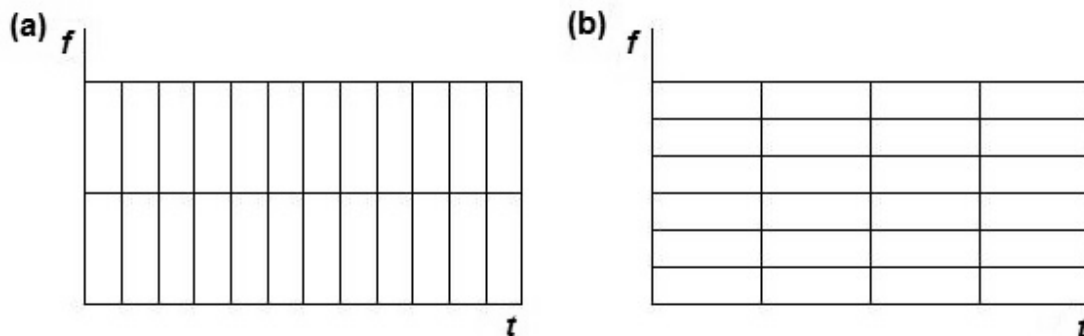
Na podstawie równania (61) możliwe jest określenie najniższej wartości częstotliwości multisinusoidalnego sygnału pobudzenia  $f_{min}$ . Zakładając, że  $f_{min}$  obarczone jest względnym błędem  $k$ :

$$k = \frac{\Delta f}{f_{min}} \quad (62)$$

minimalna częstotliwość składowej sygnału pobudzenia wynosi:

$$f_{min} = \frac{1}{4\pi k \Delta t} \quad (63)$$

Z równania (63) wynika, że uzyskanie charakterystyki impedancyjnej z krótszych przedziałów czasowych  $\Delta t$  będzie przekładać się na wzrost wartości  $f_{min}$  (Rys. 37). W tej sytuacji, zastosowanie pomiaru DEIS do układów o dużej dynamice zmian wymaga ograniczenia dolnego pasma częstotliwościowego.



**Rys. 37.** Porównanie rozdzielczości STFT w przypadku: (a) wyższej rozdzielczości czasowej, (b) wyższej rozdzielczości częstotliwościowej.

Obecnie pomiary impedancyjne realizowane są wyłącznie z wykorzystaniem metod cyfrowych. Przy ich pomocy generowany jest sygnał pobudzenia i rejestrowane są dane pomiarowe. W metodach cyfrowych do analizy wyników pomiarowych stosuje się dyskretną formę krótkoczasowej transformaty Fouriera (STDFT, ang. *short-time discrete Fourier transform*). STDFT nie ma charakteru ciągłego, a jednostkowe procesy dekompozycji nie odbywają się po całym analizowanym sygnale, lecz na jego odcinkach o skończonej długości  $L_a$  i środkach zlokalizowanych w kolejnych momentach czasowych. W wyniku transformacji STDFT powstaje macierz, w której kolumny reprezentują wartości czasowe, a wiersze to kolejne częstotliwości pomiarowe. Seria widm impedancyjnych wyznaczana jest na podstawie zawartych w poszczególnych kolumnach macierzy wartości zespolonych. Widma impedancyjne stanowią wartość uśrednioną impedancji dla przedziału czasowego równego:

$$\Delta t = \frac{L_a - 1}{f_s} \quad (64)$$

gdzie:  $L_a$  – długość odcinka analizowanego sygnału  
 $f_s$  – częstotliwość próbkowania [Hz]

Długość okna analizującego i częstotliwość próbkowania to główne czynniki determinujące zakres multisinusoidalnego sygnału pobudzenia. Najwyższa częstotliwość pomiarowa ograniczona jest przez częstotliwość próbkowania i nie może ona przekroczyć połowy wartości  $f_s$ . Długość okna analizującego definiuje najniższą częstotliwość pomiarową. Okres  $f_{min}$  nie może być wyższy od wartości  $L_a$ . Bardzo ważne jest również, aby w multisinusoidalnym sygnale pobudzenia wszystkie z generowanych częstotliwości posiadały pełne okresy w obrębie okna analizującego, co przedstawia zależność (65):

$$f_i = \frac{nf_s}{L_a - 1} \quad (65)$$

Złamanie tego warunku prowadzi do tzw. efektu przecieku widma i konieczności stosowania innego niż prostokątne okna analizującego, co przekłada się na znaczne pogorszenie dokładności uzyskiwanych wyników impedancyjnych.

Wielkość okna analizującego oraz zakres częstotliwościowy multisinusoidalnego sygnału pobudzenia muszą być dopasowane do dynamiki zmian w badanym układzie elektrochemicznym. W każdym przedziale czasowym, dla którego wyznaczane jest chwilowe widmo impedancyjne, powinien zostać zachowany warunek *quasi*-stacjonarności [579,599].

### V.5. Mikroskopowe i spektroskopowe techniki pomiarowe

Narzędzia mikro- i spektroskopowe stanowią ważne uzupełnienie pomiarów elektrochemicznych. Ze względu na liczne zalety, do których należą m.in. nieniszczący charakter pomiarów i duża rozdzielczość przestrzenna, umożliwiają one uzyskanie cennych informacji jakościowych i ilościowych o badanych zjawiskach korozyjnych. Do analizy zmian składu chemicznego i obrazowania topografii powierzchni po ekspozycji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych użyto takie techniki pomiarowe jak: skaningowa mikroskopia elektronowa, spektroskopia mikroanaliza rentgenowska oraz spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X.

#### V.5.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

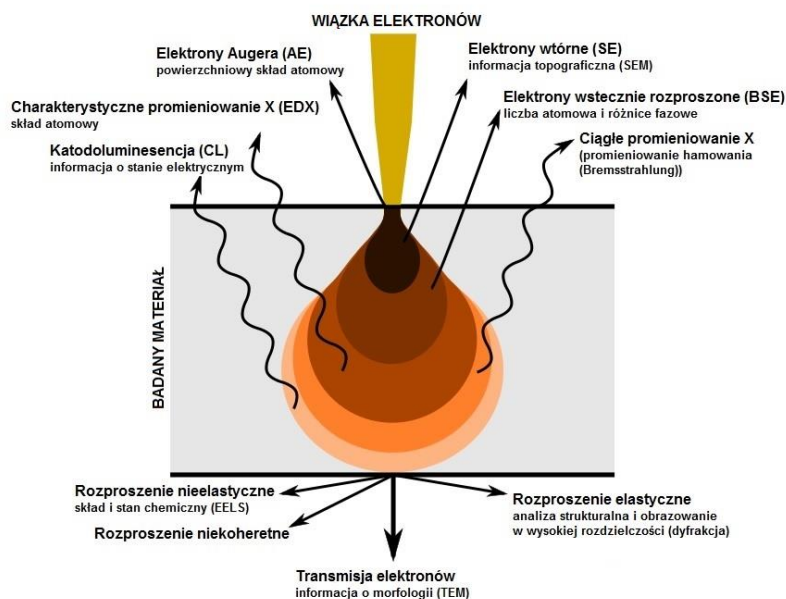
Skaningowa mikroskopia elektronowa należy do rodziny mikroskopii elektronowych, w których do obrazowania powierzchni wykorzystuje się skupioną wiązkę wysokoenergetycznych elektronów. W wyniku oddziaływania elektron-próbka generowane są różne sygnały, na podstawie których otrzymywana jest informacja o topografii i składzie chemicznym badanego materiału. W konwencjonalnej technice SEM możliwe jest uzyskiwanie zdjęć mikroskopowych powierzchni obszarów o szerokości od 1 cm do 5 nm i powiększeniach od 20x do 3 000 000x. Maksymalna rozdzielczość uzyskiwana w SEM zależy od wielu czynników, takich jak rozmiar plamki ogniskowanej wiązki elektronów i objętość próbki, na której zachodzą oddziaływania z wiązką emitowanych elektronów. Chociaż technika ta nie zapewnia rozdzielczości atomowej, niektóre mikroskopy SEM mogą osiągnąć rozdzielczość poniżej 1 nm. Zazwyczaj nowoczesne, pełnowymiarowe przyrządy SEM oferują rozdzielczość na poziomie 1 – 20 nm, zaś stacjonarne układy pomiarowe powyżej 20 nm.

Technika SEM w sprzężeniu z narzędziami spektroskopowymi pozwala także na wykonywanie chemicznych analiz punktowych. Podejście to jest szczególnie przydatne w jakościowym lub półilościowym określaniu składu chemicznego z zastosowaniem mikroanalizy rentgenowskiej EDX, a także do badania struktury krystalograficznej i orientacji płaszczyzn krystalograficznych przy użyciu detektora dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD. Pomiary SEM realizowane są w warunkach wysokiej próżni, jak również mogą być prowadzone

w warunkach niskiej próżni (w trybie komory zmiennych ciśnień lub środowiskowym), a także w szerokim zakresie temperatur kriogenicznych lub podwyższonych [603].

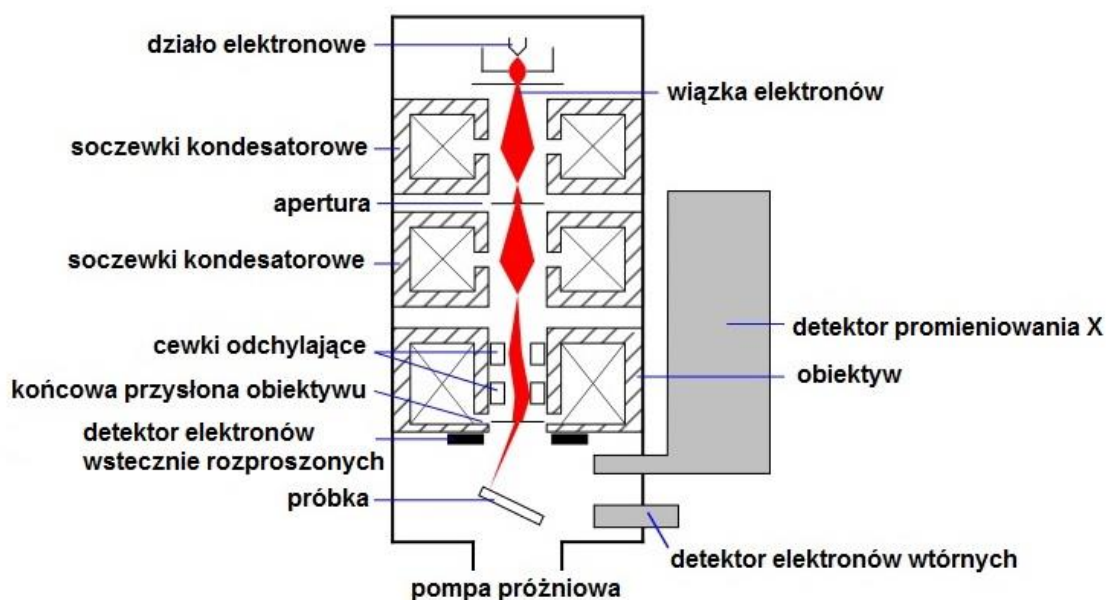
Początki skaningowej mikroskopii elektronowej datowane są na lata 30. XX wieku. W 1935 roku niemiecki elektrotechnik Max Knoll [604] uzyskał pierwsze zdjęcie SEM. Przy pomocy kontrastu kanałowego otrzymał obraz topografii próbki wykonanej ze stali transformatorowej. Dwa lata później (1937 rok) Manfred von Ardenne [605] zbudował mikroskop elektronowy pracujący w trybie skanowania i operujący precyzyjnie skupioną wiązką elektronów. Dzięki zastosowaniu przez Ardenne'a trybu skanowania możliwe było uzyskanie dużych powiększeń oraz wyeliminowanie problemu związanego z aberracją chromatyczną. Komercyjne zastosowanie techniki SEM rozpoczęło się w 1965 roku, kiedy firma Cambridge Scientific Instrument Company (Wielka Brytania) wprowadziła na rynek mikroskop Stereoscan 1 SEM [606].

Przyspieszone elektrony, stosowane w skaningowej mikroskopii elektronowej, przenoszą znaczne ilości energii kinetycznej, która jest rozpraszana w postaci różnych sygnałów wytwarzanych w trakcie interakcji z badanym materiałem. Sygnały te obejmują elektrony wtórne (SE, ang. *secondary electrons*) (wytwarzające obraz SEM na skutek oddziaływań nieelastycznych), elektrony wstecznie rozproszone (BSE, ang. *backscattered electrons*) (wytwarzające obraz na skutek oddziaływań elastycznych, przy czym zjawisko dyfrakcji BSE używane jest też do określania struktur krystalograficznych), fotony (charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie stosowane do analizy elementarnej), światło widzialne (katodoluminescencja, CL) i ciepło. Na Rys. 38 przedstawiono schemat możliwych oddziaływań wiązki elektronów z próbką. Kiedy wiązka wysokoenergetycznych elektronów bombarduje próbkę, penetruje ją do głębokości kilku mikrometrów, w zależności od napięcia przyspieszającego i gęstości badanego materiału. Wiele sygnałów, takich jak elektrony wtórne i promieniowanie rentgenowskie, powstaje w wyniku interakcji wewnątrz próbki.



**Rys. 38.** Sygnały emitowane z różnych głębokości badanej próbki w wyniku oddziaływania z wysokoenergetyczną wiązką elektronów [607].

Budowę skaningowego mikroskopu elektronowego zaprezentowano na schemacie na Rys. 39. Do głównych komponentów SEM należą takie elementy jak: źródło elektronów (działo), kolumna z układem soczewek elektromagnetycznych, detektor elektronów, komora pomiarowa na próbki oraz komputer do gromadzenia i wyświetlania danych pomiarowych. Elektrony powstają w górnej części kolumny, a następnie są przyspieszane w dół i przepuszczane przez układ soczewek i szczelin w celu skupienia wiązki, która bombarduje powierzchnię badanego materiału. Próbkę montowaną jest na stoliku w komorze i o ile mikroskop nie jest zaprojektowany do działania w zakresie niskich próżni, zarówno w kolumnie, jak i w komorze pomiarowej do wytwarzania próżni służy zestaw pomp. Poziom wytworzonej próżni zależy od konstrukcji mikroskopu SEM. Pozycję wiązki elektronów na powierzchni próbki kontrolują cewki odchyłające znajdujące się poniżej soczewek obiektywu. Jak już wspomniano, w wyniku oddziaływania elektron-próbka powstają różne typy sygnałów, które są następnie wykrywane przez odpowiednie detektory.



Rys. 39. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego [607].

Skaningowa mikroskopia elektronowa posiada wiele zalet. Nie ma chyba żadnego innego instrumentu o tak szerokim zakresie zastosowań do badania materiałów stałych. Technika SEM stanowi kluczowe narzędzie pomiarowe we wszystkich dziedzinach nauki związanych z charakterystyką materiałów. Dzięki temu, SEM znajduje zastosowanie w aplikacjach naukowych, jak również w przemyśle, jako narzędzie diagnostyczne. Obsługa mikroskopu SEM jest stosunkowo mało skomplikowana. W wielu przypadkach nie jest także wymagane specjalne przygotowanie próbki. Akwizycja danych w pomiarach SEM przebiega szybko (poniżej 5 min) i są one generowane w atrakcyjnej do odbioru formie cyfrowej.

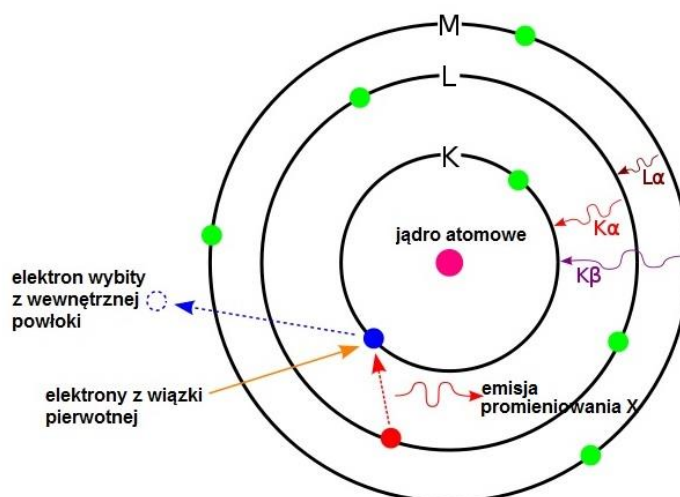
Do głównych ograniczeń SEM można zaliczyć wielkość badanych próbek, która musi być dostosowana do wielkości komory pomiarowej. Ich maksymalny rozmiar powinien mieścić się w zakresie do 10 cm szerokości i 5 cm wysokości. Badane materiały muszą być również stabilne

w warunkach próżni rzędu  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  Tr. Próbki, które ulegają odgazowaniu pod wpływem niskiego ciśnienia (skały nasycone węglowodorami, „mokre” próbki, takie jak węgiel, materiały organiczne, pęczniejące glinki) oraz próbki, które ulegają rozkładowi pod niskim ciśnieniem nie nadają się do badania w konwencjonalnym mikroskopie elektronowym. Istnieją jednak modyfikacje techniki, takie jak SEM z niską próżnią oraz SEM środowiskowy, które pozwalają na badanie wcześniej wymienionych typów próbek. Skaningowa mikroskopia elektronowa jest dedykowana przede wszystkim do badania materiałów przewodzących. W przypadku próbek izolatorów, takich jak np. powłoki organiczne przed pomiarem należy pokryć je warstwą materiału przewodzącego (węgiel, złoto), chyba że przyrząd pomiarowy jest zdolny do pracy w trybie niskiej próżni [607].

### V.5.2. Mikroanaliza rentgenowska

Mikroanaliza rentgenowska lub w bezpośrednim tłumaczeniu z języka angielskiego spektroskopia dyspersji promieniowania rentgenowskiego to jakościowa i ilościowa technika pomiarowa, dostarczająca informacje o składzie chemicznym próbki. W wyniku oddziaływania wiązki elektronów z badanym materiałem następuje emisja różnych sygnałów, w tym promieniowania rentgenowskiego. Detektor EDX służy do oddzielenia charakterystycznych promieni X od reszty sygnałów zawartych w spektrum energetycznym, a oprogramowanie systemu EDX pozwala na analizę spektrum energii w celu określenia zawartości poszczególnych pierwiastków (w % wag. lub at.). W technice EDX możliwa jest analiza chemiczna obszarów o wielkości niemniejszej niż 3  $\mu\text{m}$ .

Generowanie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego inicjowane jest przez nieelastyczne zderzenia wysokoenergetycznych elektronów w wiązce pierwotnej z elektronami na wewnętrznych orbitalach atomowych w badanym materiale. W wyniku wybicia elektronu z powłoki rdzenia powstaje dziura elektronowa, a atom ulega jonizacji. Elektron z zewnętrznej powłoki o większej energii przechodzi na niższą powłokę i zapełnia dziurę elektronową (relaksacja), zaś różnica energii pomiędzy powłokami elektronowymi o wyższej i niższej energii jest emitowana przez atom w postaci promieniowania X. Liczbę i energię promieni rentgenowskich emitowanych z próbki można zmierzyć przy pomocy detektora EDX. Energia promieni X jest charakterystyczna dla różnicy energii wiązania pomiędzy dwiema powłokami i struktury atomowej pierwiastka ją emitującego, dlatego też technika mikroanalizy rentgenowskiej pozwala na identyfikację składu pierwiastkowego badanego materiału. Schemat powstawania promieniowania rentgenowskiego przedstawiono na Rys. 40.



**Rys. 40.** Schemat powstawania promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez próbkę w trakcie pomiaru EDX [607].

Układ pomiarowy EDX stanowi zwykle integralną część instrumentów SEM lub TEM. W skład spektrometru do mikroanalizy rentgenowskiej wchodzi cztery główne elementy, takie jak: źródło wzbudzenia w postaci wiązki elektronów lub wiązki promieniowania rentgenowskiego, detektor promieniowania X, procesor impulsów oraz analizator. Pobudzenie w formie wiązki elektronów stosuje się w mikroskopach elektronowych, skaningowym mikroskopie elektronowym i transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Promieniowanie rentgenowskie używane jest w spektrometrach rentgenowskich (XRF, ang. *X-ray fluorescence*). Detektor służy do konwersji energii promieniowania rentgenowskiego na sygnały napięciowe. Informacja ta jest przesyłana następnie do procesora impulsowego, który mierzy sygnały i przekazuje je do analizatora w celu wyświetlenia i analizy danych. Najczęściej w pomiarach EDX stosowane są detektory półprzewodnikowe Si(Li), które działają przy niskim napięciu w celu poprawy czułości. Detektory Si(Li) w trakcie pracy są chłodzone do temperatur kriogenicznych za pomocą ciekłego azotu. Obecnie, nowsze systemy pomiarowe są wyposażone w tzw. krzemowe detektory dryfowe (SDD, ang. *silicon drift detector*) z układem chłodzenia Peltiera. Detektory SDD działają przy wyższych ilościach zliczeń w porównaniu do detektorów Si(Li).

Podstawowe zasady generowania promieni rentgenowskich i wykrywania ich w analizie EDX są takie same dla SEM i TEM. Jednak ze względu na różnice w konstrukcji obu typów mikroskopów i różne wartości napięcia przyspieszającego stosowanego w ich działaniu, istnieją pewne odstępstwa w sposobie pracy detektorów EDX na obu platformach pomiarowych. Rozdzielczość przestrzenna analizy EDX w SEM zależy od wielkości objętości interakcji elektron-próbka, która z kolei jest sterowana przez napięcie przyspieszające i średnią liczbę atomową próbki  $Z_{at}$ . W przypadku EDX w SEM, rozdzielczość przestrzenna i rozdzielczość głębi jest rzędu kilku  $\mu\text{m}$ . W TEM próbka ma postać cienkiej folii, a wiązka elektronów jest mniej rozłożona przy wyższych napięciach przyspieszających, więc rozdzielczość przestrzenna w tym przypadku jest lepsza przy wyższych wartościach napięcia przyspieszającego. Rozdzielczość



przestrzenna analizy EDX w TEM jest rzędu nm, natomiast rozdzielczość głębi zależy od grubości badanej próbki.

Granica wykrywalności analizy EDX w SEM zależy od składu analizowanej próbki, ale mieści się w zakresie 0.10 – 0.50% wag., w TEM można osiągnąć granice ok. 0.01 – 0.10% wag. Jest to efektywna technika do analizy pierwiastków głównych oraz dodatków, ale brakuje jej wrażliwości na analizę pierwiastków śladowych. Detektory EDX w SEM nie są w stanie wykrywać bardzo lekkich pierwiastków, takich jak wodór, hel i lit, a wiele instrumentów nie może identyfikować pierwiastków o liczbie atomowej mniejszej niż 11 (sód).

Mikroanaliza rentgenowska uważana jest za nieniszczącą technikę analityczną. W rzeczywistości, większość materiałów ulega pewnym uszkodzeniom pod wpływem oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki elektronów, a niektóre próbki są szczególnie podatne, jak np. minerały ilaste i szkła. Do analizy jakościowej nie jest wymagane żadne specjalne przygotowanie próbki, inne niż potrzebne do obrazowania w technikach SEM i TEM. Jednak do analizy ilościowej w SEM próbka powinna być odpowiednio duża, płaska i wypolerowana.

Mikroanaliza rentgenowska służy do określania składu chemicznego materiału i szacowania zawartości poszczególnych pierwiastków. Technika EDX może być również stosowana do badania wielowarstwowych powłok metalicznych, materiałów kompozytowych i stopów. Na dokładność ilościowej analizy składu próbek mają wpływ różne czynniki. Wiele pierwiastków na widmie EDX posiada zachodzące na siebie piki emisji promieniowania rentgenowskiego (np. Ti K $\beta$  i V K $\alpha$ , Mn K $\beta$  i Fe K $\alpha$ ). Dokładność analizy jakościowej i ilościowej zależy także od natury próbki. Promienie rentgenowskie generowane są przez dowolny atom w próbce, który jest wystarczająco wzbudzony przez wiązkę pierwotną. Promieniowanie X emitowane jest we wszystkich kierunkach (izotropowo), więc nie w całości opuszcza próbkę i trafia do detektora. Prawdopodobieństwo, że promieniowanie rentgenowskie wydostanie się z próbki, a tym samym zostanie wykryte i zmierzone, zależy od energii promieniowania X oraz składu, ilości i gęstości materiału, przez który musi przejść, aby dotrzeć do detektora. Z powodu efektu absorpcji promieniowania rentgenowskiego i podobnych efektów, dokładne oszacowanie składu chemicznego badanego materiału na podstawie zmierzonego widma promieniowania X wymaga zastosowania procedur korekcji ilościowych (korekcji matrycy).

W trybie „punktowym” możliwe jest uzyskanie pełnego widma EDX w zaledwie kilka sekund. Oprogramowanie pozwala na szybką identyfikację pików, co sprawia, że mikroanaliza rentgenowska stanowi świetne narzędzie analityczne do wstępnej identyfikacji składu nieznanych materiałów przed bardziej szczegółowymi badaniami [607].

### V.5.3. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego

Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego jest najczęściej stosowaną techniką analizy powierzchni. Na podstawie pomiarów XPS możliwe jest uzyskanie informacji o składzie pierwiastkowym badanego materiału, jak również ustalenie wzoru empirycznego, stanu chemicznego oraz stanu elektronowego pierwiastków występujących w próbce. Technika XPS znana jest także jako spektroskopia elektronowa do analizy chemicznej

(ESCA, ang. *electron spectroscopy for chemical analysis*). Nazwa ta została zaproponowana przez grupę badawczą Kai Siegbahna w celu podkreślenia chemicznych (a nie tylko elementarnych) informacji dostarczanych przez spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X. Dane pomiarowe uzyskane na podstawie XPS o warstwach powierzchniowych i strukturach cienkowarstwowych są ważne dla wielu zastosowań przemysłowych i badawczych, w których skład powierzchni lub cienkich warstw odgrywa kluczową rolę. Odnosi się to do takich zagadnień, jak: nanomateriały, fotowoltaika, kataliza, korozja, adhezja, urządzenia elektroniczne i opakowania, materiały magnetyczne, obróbka powierzchni czy powłoki cienkowarstwowe.

Podstawy teoretyczne, na których bazuje technika XPS, zostały opracowane na przełomie XIX i XX wieku. W 1887 roku Heinrich Rudolf Hertz [608] odkrył efekt fotoelektryczny, ale nie potrafił go wyjaśnić. Dopiero prawie 20 lat później, w 1905 roku zrobił to Albert Einstein [609], za co w 1921 roku przyznano mu Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Dwa lata po publikacji Einsteina, P.D. Innes wykonał eksperyment z użyciem rurki Röntgena, cewek Helmholtza, hemisferycznego pola magnetycznego (analizatora energii kinetycznej elektronów) i klisz fotograficznych, w wyniku którego zarejestrował szerokie pasmo dla emitowanych elektronów w funkcji prędkości, co w efekcie stanowiło pierwsze widmo XPS. W tym samym czasie również inni badacze, tacy jak Moseley, Rawlinson i Robinson, niezależnie od siebie, prowadzili prace badawcze związane z rejestracją pasm emitowanych przez elektrony.

Po zakończeniu II wojny światowej Kai Siegbahn [610] wraz ze swoją grupą badawczą w Uppsali (Szwecja) opracowali kilka znaczących ulepszeń sprzętu pomiarowego, a w 1954 roku zarejestrowali pierwsze widmo XPS o wysokiej rozdzielczości dla chlorku sodu, ujawniając potencjał techniki pomiarowej. Kilka lat później, w 1967 roku, Siegbahn przedstawił obszerne studium aplikacyjne XPS oraz zaproponował nazwę spektroskopia elektronowa do analizy chemicznej (ESCA). W 1969 roku we współpracy z Siegbahnem, niewielka grupa inżynierów, Mike Kelly, Charles Bryson, Lavier Faye oraz Robert Chaney w Hewlett-Packard w USA wyprodukowała pierwszy komercyjny monochromatyczny instrument XPS. Kai Siegbahn otrzymał w 1981 roku Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki, aby wyrazić uznanie dla jego intensywnych wysiłków, które sprawiły, że spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego stała się uniwersalnym narzędziem analitycznym.

Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego opiera się na procesie wybicia elektronów (fotoelektronów) z atomów ułożonych na powierzchni badanej próbki w wyniku oddziaływania z promieniowaniem X. Energię fotonu wszystkich rodzajów promieniowania elektromagnetycznego można wyznaczyć na podstawie równania Einsteina-Plancka:

$$E_f = h\gamma \quad (66)$$

gdzie:  $E_f$  – energia fotonu [J lub eV]

$h$  – stała Plancka ( $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  J·s =  $4.14 \cdot 10^{-15}$  eV·s)

$\gamma$  – częstotliwość promieniowania [Hz]

W pomiarach XPS stosowane są monochromatyczne źródła promieniowania tj. fotony o stałej energii. Foton jest absorbowany przez atom w badanym materiale, co prowadzi do jego jonizacji i emisji elektronu rdzenia. Rozkład energii kinetycznej emitowanych fotoelektronów (liczbę emitowanych fotoelektronów w funkcji ich energii kinetycznej) można zmierzyć przy użyciu analizatora energii elektronów, a otrzymane dane pomiarowe przedstawić w formie widma fotoelektronowego.

Proces fotojonizacji można opisać przy pomocy równania reakcji (LXI):



gdzie: A – atom w stanie podstawowym

A<sup>+</sup> – zjonizowany atom

Zgodnie z zasadą zachowania energii dla reakcji (LXI) ma ona następującą postać:

$$E_A + h\gamma = E_{A^+} + E_{e^-} \quad (67)$$

gdzie: E<sub>A</sub> – energia atomu w stanie podstawowym [eV]

hγ – energia fotonów w promieniowaniu rentgenowskim [eV]

E<sub>A<sup>+</sup></sub> – energia zjonizowanego atomu [eV]

E<sub>e<sup>-</sup></sub> – energia elektronu [eV]

Energia elektronu występuje wyłącznie w formie energii kinetycznej E<sub>k</sub>. Po przekształceniu równania (67) uzyskuje się wyrażenie na energię kinetyczną fotoelektronu:

$$E_k = h\gamma - (E_{A^+} - E_A) \quad (68)$$

W równaniu (68) wyrażenie w nawiasach, przedstawiające różnicę energii pomiędzy atomem zjonizowanym i w stanie podstawowym, ogólnie nazywane jest energią wiązania elektronu (E<sub>BE</sub>, ang. *binding energy*). Powyższe równanie można zapisać w postaci:

$$E_k = h\gamma - E_{BE} \quad (69)$$

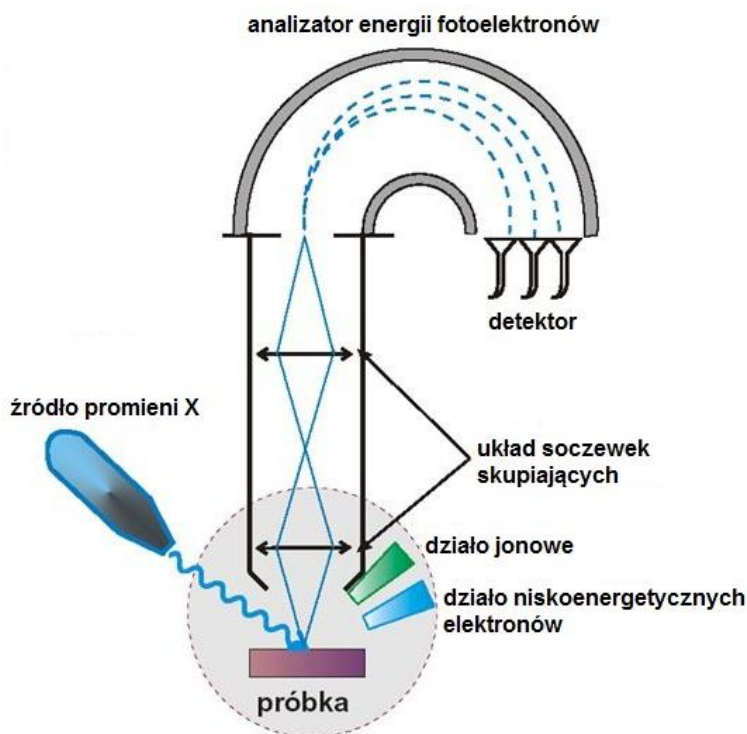
Przy obliczaniu energii kinetycznej elektronu należy uwzględnić jeszcze jeden parametr, związany z tzw. pracą wyjścia elektronu opuszczającego powierzchnię materiału Φ:

$$E_k = h\gamma - E_{BE} - \Phi \quad (70)$$

Praca wyjścia elektronu opuszczającego powierzchnię próbki jest wartością stałą, charakterystyczną dla danego rodzaju instrumentu pomiarowego i badanego materiału. Na podstawie równania (70) można zauważyć, że energia kinetyczna fotoelektronów w technice XPS zależy od energii padającego promieniowania rentgenowskiego hγ.

Do głównych komponentów wchodzących w skład komercyjnych systemów XPS należą: źródło promieniowania rentgenowskiego wraz z monochromatorem, komora pomiarowa z pompami ultrawysokiej próżni (UHV, ang. *ultra-high vacuum*), układ soczewek skupiających, analizator energii elektronów, system ekranowania pola magnetycznego, system detekcji

elektronów, komora wstępna z umiarkowaną próżnią, przez którą wprowadzana jest próbka, stolik pomiarowy oraz układ zasilający i chłodzenia (Rys. 41). Najczęściej stosowanymi źródłami promieniowania rentgenowskiego są promieniowanie  $AlK\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) lub promieniowanie  $MgK\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV). Pomiary XPS prowadzone są w warunkach ultrawysokiej próżni ( $p < 10^{-12}$  bar), co ma na celu ograniczenie interferencji kolizji w fazie gazowej emitowanych fotoelektronów. Działanie analizatora energii fotoelektronów polega na rozpraszaniu elektronów zgodnie z ich energią kinetyczną i pomiarze strumieni emitowanych elektronów o danej energii. Stosowanych jest wiele różnych konstrukcji analizatorów energii fotoelektronów, ale najbardziej preferowaną opcją dla eksperymentów związanych z fotoemisją jest koncentryczny analizator hemisferyczny (CHA, ang. *concentric hemispherical analyser*).



**Rys. 41.** Schemat systemu pomiarowego spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego [611].

Na podstawie energii wiązania i intensywności fotopików na widmach XPS dokonywana jest identyfikacja i kwantyfikacja składu chemicznego. Technika spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego zasadniczo pozwala na analizę chemiczną wszystkich pierwiastków chemicznych. W praktyce jednak możliwa jest detekcja pierwiastków o liczbie atomowej równej lub większej niż 3 (lit). Identyfikacja wodoru i helu w XPS jest bardzo trudna i obarczona dużym błędem. Granica wykrywalności dla większości pierwiastków mieści się w zakresie 0.1 – 1.0%. Poza analizą jakościową i ilościową, technika XPS pozwala na wyznaczenie rodzaju wiązań chemicznych i stanów chemicznych pierwiastków. Zastosowanie trawienia jonowego i pomiaru kątowego, zwiększa znacznie możliwości pomiarowe XPS np. o profile głębokościowe. W przeciwieństwie do skaningowej mikroskopii elektronowej

i mikroanalizy rentgenowskiej, w których głębia analizy wynosi 1 – 3  $\mu\text{m}$ , XPS jest techniką analizy powierzchniowej (0 – 10 nm).

W trakcie pomiarów XPS mogą występować efekty termiczne, charakterystyczne dla powierzchni materiałów o słabej przewodności termicznej. W wyniku tego zachodzą takie zjawiska jak: desorpcja termiczna, dekompozycja warstw czy segregacja. Powierzchnia próbki poddawana analizie XPS jest stosunkowo duża, co związane jest z trudnością skupienia wiązki promieniowania X. Oznacza to, że otrzymywane dane pomiarowe mają charakter uśredniony z dużej powierzchni, co determinowane jest bezpośrednio przez wielkość plamki źródła wzbudzenia. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego jest techniką nieniszczącą, która pozwala na analizę chemii powierzchni większości materiałów, jednak próbki „mokre”, odgazowujące, radioaktywne lub magnetyczne są bardzo problematyczne, a ich pomiar utrudniony lub wręcz niewykonalny [612,613].

## V.6. Parametry i aparatura pomiarowa

Badania korozyjne wykonywano w celce elektrochemicznej o objętości 450  $\text{cm}^3$ . Pomiaru prowadzono w układzie trójelektrodowym. Elektroda roboczą (WE, ang. *working electrode*) był jeden z badanych stopów aluminium AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020, elektroda tlenkowo-srebrna  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}$  ( $E^\circ = +0.215 \text{ V vs NEW}$ ) stanowiła elektrodę odniesienia (RE, ang. *reference electrode*), zaś wstążkowa elektroda platynowa pełniła rolę przeciwelektrody (CE, ang. *counter electrode*). W trakcie wszystkich pomiarów elektrochemicznych zawartość celki mieszano na mieszadle magnetycznym silnikowym MS 11 H (WIGO, Polska) ze stałą prędkością obrotową 250 obr/min.

Podstawowe pomiary elektrochemiczne, obejmujące rejestrację zmian potencjału korozyjnego w czasie, liniową polaryzację rezystancyjną, polaryzację cykliczną oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną, zrealizowano przy pomocy potencjostatu/galwanostatu Gamry Reference 600+ (Gamry Instruments, USA). Potencjał korozyjny rejestrowano w sposób ciągły, bez wcześniejszego kondycjonowania układu pomiarowego, z okresem próbkowania co 0.5 s. Czas pomiaru  $E_{kor}$  mieścił się w zakresie 900 – 3600 s.

Badania metodą liniowej polaryzacji rezystancyjnej przeprowadzono w 30 cyklach pomiarowych z 10 min przerwami pomiędzy nimi. Próbkę polaryzowano w zakresie potencjałów od  $-0.02$  do  $+0.02 \text{ V vs}$  potencjału obwodu otwartego  $E_{OCP}$ . Szybkość zmian potencjału w czasie była równa  $0.125 \text{ mV/s}$ , a okres próbkowania wynosił 2 s.

Pomiary techniką polaryzacji cyklicznej wykonano w zakresie polaryzacji od  $-0.25 \text{ V vs}$   $E_{OCP}$  do  $+2.00 \text{ V vs}$  potencjału elektrody referencyjnej  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}$  w kierunku anodowym ze skanowaniem powrotnym do  $-0.10 \text{ V vs}$   $E_{OCP}$ . Szybkość skanowania wynosiła  $1 \text{ mV/s}$ , okres próbkowania 2 s. Graniczna gęstość prądu, przy której następował powrót krzywej CP i polaryzacja w kierunku katodowym, była równa  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Parametry korozyjne, takie jak potencjał korozyjny, gęstość prądu korozyjnego, współczynniki nachylenia prostych Tafela oraz szybkość korozji, wyznaczono na podstawie ekstrapolacji prostoliniowych odcinków krzywych

polaryzacji cyklicznej w zakresie  $\pm 0.25$  V vs  $E_{OCP}$  przy użyciu oprogramowania firmowego Gamry Echem Analyst (Gamry Instruments, USA).

Pomiary elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną wykonano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ . Zakres częstotliwości sygnału napięciowego wynosił od 10 kHz do 100 mHz w kolejności malejącej, przy 8 punktach na dekadę częstotliwości. Amplituda szczytowa pik-pik każdego z sinusoidalnych sygnałów pobudzenia wynosiła 15 mV. Czas kondycjonowania potencjału przed pomiarem EIS wynosił 30 – 60 min.

Układ do pomiarów dynamiczną elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną składał się z potencjostatu/galwanostatu AUTOLAB PGSTAT 128N (Metrohm, Holandia) podłączonego do dwóch kart pomiarowych: PXIe-4464 (National Instruments, USA) do generowania sygnału AC oraz PXIe-6124 (National Instruments, USA) do akwizycji sygnałów AC/DC. Karty pomiarowe działały w obudowie PXIe-1073 (National Instruments, USA). Pomiary DEIS realizowano w dwóch trybach: potencjodynamicznym i galwanostatycznym (g-DEIS).

W badaniach mechanizmu korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych wykorzystano pomiary DEIS w trybie potencjodynamicznym w zakresie potencjałów od potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  do +8.0 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie wynosiła 2 mV/s. Napięciowy sygnał pobudzenia składał się z 21 elementarnych sinusoid z zakresu częstotliwości od 11.3 kHz do 7.0 Hz. Częstotliwości, amplitudy i przesunięcia fazowe każdego z elementarnych sygnałów zostały dobrane w taki sposób, aby amplituda pik-pik multisinusoidalnego sygnału pobudzenia nie przekraczała 19 mV. Długość okna analizującego, używanego do dekopozycji STDFT, wynosiła 1 s. Częstotliwość próbkowania była ograniczona przez najwyższą używaną częstotliwość i była równa 12.5 kHz.

Badania procesów inhibicji korozji aluminium i jego stopów w roztworach alkalicznych realizowano z użyciem pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym. Pomiary g-DEIS wykonywano w warunkach zerowego prądu DC w celu zapewnienia braku polaryzacji próbki, związanej ze zmianami potencjału korozyjnego pod wpływem nastrzyku inhibitora korozji do układu pomiarowego. Multisinusoidalny sygnał pobudzenia składał się z 30 elementarnych sygnałów o częstotliwościach od 4.5 kHz do 0.5 Hz z 8 punktami na dekadę częstotliwości. Częstotliwość próbkowania wynosiła 12.8 kHz. Przesunięcia fazowe i amplitudy każdego z sygnałów elementarnych dostosowywano indywidualnie za pomocą oprogramowania optymalizującego napisanego w środowisku LabVIEW (National Instruments, USA), aby zapewnić, że wynikowa amplituda szczytowa multisinusoidalnego sygnału pobudzenia spełni warunek liniowości pomiarów impedancyjnych. Założono, że amplituda pik-pik sygnału pobudzenia nie mogła przekroczyć wartości 20 mV. Dodatkowo, zastosowano dzielnik napięcia, aby móc regulować amplitudę sygnału pobudzenia w trakcie trwania pomiaru, w celu uwzględnienia istotnych zmian zależności prądu od napięcia w wyniku nastrzyku inhibitora. Po rejestracji sygnał akwizycji sekwencjonowano przy pomocy okna analizującego o długości 10 s i poddawano dyskretnej krótkoczasowej transformacji Fouriera. Podobne podejście zostało z powodzeniem przedstawione we wcześniejszych badaniach g-DEIS [589,614,615]. Szczegóły

na temat podstaw metodologii pomiarów DEIS można znaleźć w pracach [580,581,587]. Do analizy danych impedancyjnych, otrzymanych w wyniku pomiarów EIS i DEIS, wykorzystywano oprogramowanie ZSimpWin 3.21 (EChem Software, USA).

Badania fizyko-chemiczne odporności korozyjnej i działania inhibicyjnego na powierzchni badanych stopów aluminium wykonano przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroanalizy rentgenowskiej i spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X.

Mikroskop SEM S-3400N (Hitachi, Japonia) zastosowano do analizy degradacji powierzchni badanych materiałów w skali mikroskopowej. Mikroskop wyposażony był w włókno wolframowe i pracował na zasadzie emisji termoelektronowej. Zdjęcia SEM wykonano w trybie elektronów wtórnych (SE) przy napięciu przyspieszającym 20 kV. Domyślna wartość odległości roboczej (WD, ang. *working distance*) była ustawiona na poziomie 10 mm.

Na wyposażeniu mikroskopu SEM znajdował się również detektor UltraDry EDX (ThermoFisher Scientific, USA) do badania chemii powierzchni. Technikę mikroanalizy rentgenowskiej użyto do oceny zmian składu chemicznego aluminium i jego stopów w wyniku ekspozycji w środowiskach zasadowych oraz oznaczenia składu formujących się warstw produktów korozji lub w przypadku badań z inhibitorami – warstw adsorpcyjnych.

Dodatkowo, przeprowadzono również wysokorozdzielczościowe analizy XPS przy pomocy spektroskopu ESCALAB 250Xi (ThermoFisher Scientific, USA), wyposażonego w źródło monochromatyczne  $AlK\alpha$ . Pomiary XPS wykonano dla energii przejścia (ang. *pass energy*) również 10.00 eV i kroku skanowania 0.05 eV. Wielkość plamki promieniowania rentgenowskiego mieściła się w zakresie 200 – 250  $\mu\text{m}$ . Kompensację ładunku zapewniono za pomocą działa zalewowego (ang. *flood gun*), a końcową kalibrację przeprowadzono przez przesunięcie wartości energii wiązania (BE), przedstawionej na osi X, względem charakterystycznego piku węgla C1s przy 284.8 eV [616,617]. Prawidłowe różnicowanie pików zweryfikowano przy użyciu piku  $Al2p3$  dla metalicznego glinu przy 72.6 eV [618]. Pomiary XPS i analizę danych pomiarowych zrealizowano dzięki pomocy dr hab. inż. Jacka Ryla, prof. nadzw. PG.

Pomiary elipsometryczne przeprowadzono przy użyciu elipsometru monochromatycznego ELX-02C (DRE, Niemcy), który pracował z laserem 632.8 nm przy kącie padania  $70^\circ$ . Pomiary te realizowano w trybie *on-line* podczas badań elektrochemicznych w funkcji zmieniającego się w czasie stężenia inhibitora korozji w celce elektrochemicznej o pojemności 80  $\text{cm}^3$  (Horiba, Francja).

### VI. BADANIA WSTĘPNE

Badania wstępne posłużyły do opracowania metodyki badawczej, ustalenia optymalnych warunków prowadzenia eksperymentu oraz walidacji używanych technik pomiarowych. Działania te miały na celu zapewnienie wiarygodnych, rzetelnych i odtwarzalnych wyników pomiarowych, jak również wyeliminowanie lub zredukowanie ewentualnych błędów. W ramach badań wstępnych wykonano pomiary dynamiczną elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną w trybie potencjodynamicznym dla modelowego układu elektrycznego. Dobrano także elektrodę referencyjną, która była stabilna w warunkach prowadzenia pomiarów elektrochemicznych w wodnych środowiskach zasadowych. Dodatkowo, określono wpływ konstrukcji elektrody referencyjnej na pomiary DEIS oraz rolę mieszania na wyniki pomiarów elektrochemicznych.

#### VI.1. Potencjodynamiczne pomiary impedancyjne modelowego układu elektrycznego

Modelowy układ elektryczny został użyty w celu walidacji potencjodynamicznych pomiarów impedancyjnych. Układ składał się z kondensatora i połączonych z nim równolegle 10 diod. Zdjęcie modelowego układu elektrycznego przedstawiono na Rys. 42.



**Rys. 42.** Modelowy układ elektryczny złożony z kondensatora i połączonych z nim równolegle 10 diod.

Użyty do badań DEIS układ modelowy miał odzwierciedlać parametry elektryczne wykorzystywane do analizy danych impedancyjnych dla procesów zachodzących w trakcie aktywnej korozji metali. Kondensator reprezentował pojemność warstwy podwójnej Helmholtza, natomiast dioda – rezystancję przeniesienia ładunku. Podobny modelowy układ elektryczny został przedstawiony w pracy doktorskiej Ślepskiego, dotyczącej dynamicznych pomiarów impedancyjnych niestacjonarnych procesów elektrodowych [579].

Zastosowany w modelowym układzie elektrycznym kondensator miał nominalną pojemność równą  $2.20 \mu\text{F}$ , natomiast wartość zmierzona za pomocą multimetru EM420B (EMOS, Polska) wynosiła  $2.05 \mu\text{F}$ . Do konstrukcji modelowego układu użyto także 10 identycznych,



połączonych ze sobą szeregowo, półprzewodnikowych diod krzemowych, co pozwoliło na wykonanie pomiarów DEIS w szerokim zakresie potencjałów do +8 V.

Aparaturę i ustawienia pomiarowe stosowane w trakcie dynamicznych pomiarów impedancyjnych przedstawiono w podrozdziale V.6. Badania DEIS w trybie potencjodynamicznym realizowano w zakresie potencjałów od +5 do +8 V. Procedurę doboru zakresu pomiarowego opisano szczegółowo w dalszej części pracy. Napięciowy sygnał pobudzenia składał się z 19 elementarnych sinusoid z zakresu częstotliwości od 4.5 kHz do 7.0 Hz. Pomiary DEIS wykonano dla różnych szybkości zmian potencjału w czasie  $dE/dt$  wynoszących: 2, 5, 10, 20, 50, 100 i 200 mV/s, co pozwoliło na określenie wpływu szybkości skanowania na dokładność uzyskiwanych wyników pomiarowych.

Dioda to dwuliniowy element elektroniczny, który przewodzi prąd elektryczny tylko w jednym kierunku. Zjawisko to, odkryte w 1874 roku przez niemieckiego fizyka Ferdinanda Brauna, nazywane jest przewodnictwem asymetrycznym [619]. Jednym z najczęściej stosowanych typów są diody półprzewodnikowe, które mają postać krystalicznego kawałka materiału półprzewodnikowego ze złączeniem p-n połączonym z dwoma zaciskami elektrycznymi. Diody półprzewodnikowe były pierwszymi półprzewodnikowymi urządzeniami elektronicznymi. Obecnie, większość diod półprzewodnikowych wykonywana jest z krzemu, arsenku galu lub germanu.

Jedną z podstawowych funkcji diody jest umożliwienie przepływu prądu elektrycznego w jednym kierunku (kierunku przewodzenia) i blokowanie go w przeciwnym kierunku (kierunku zaporowym). W ujęciu tym, diodę należy traktować jako zawór zwrotny, zaś jej jednokierunkowe zachowanie – prostowaniem, które pozwala na konwersję prądu zmiennego AC na prąd stały DC.

Dioda posiada nieliniową charakterystykę prądowo-napięciową. Diody półprzewodnikowe zaczynają przewodzić prąd tylko wtedy, gdy pewne napięcie progowe lub napięcie włączenia zostanie osiągnięte w kierunku przewodzenia. Spadek napięcia na diodzie w kierunku przewodzenia zmienia się nieznacznie wraz z prądem i zależy od temperatury. Dodatkowo, wysoka rezystancja diody wobec prądu płynącego w kierunku zaporowym spada gwałtownie do wartości bliskiej zeru, gdy napięcie zaporowe na diodzie osiąga tzw. napięcie przebicia. Charakterystykę prądowo-napięciową diody półprzewodnikowej można modyfikować poprzez dobór materiału półprzewodnikowego i zanieczyszczenia domieszek wprowadzonych do materiału w trakcie jego produkcji [620].

Prąd elektryczny płynący przez diodę, w określonym zakresie napięcia w kierunku przewodzenia, opisuje zależność (71) [579]:

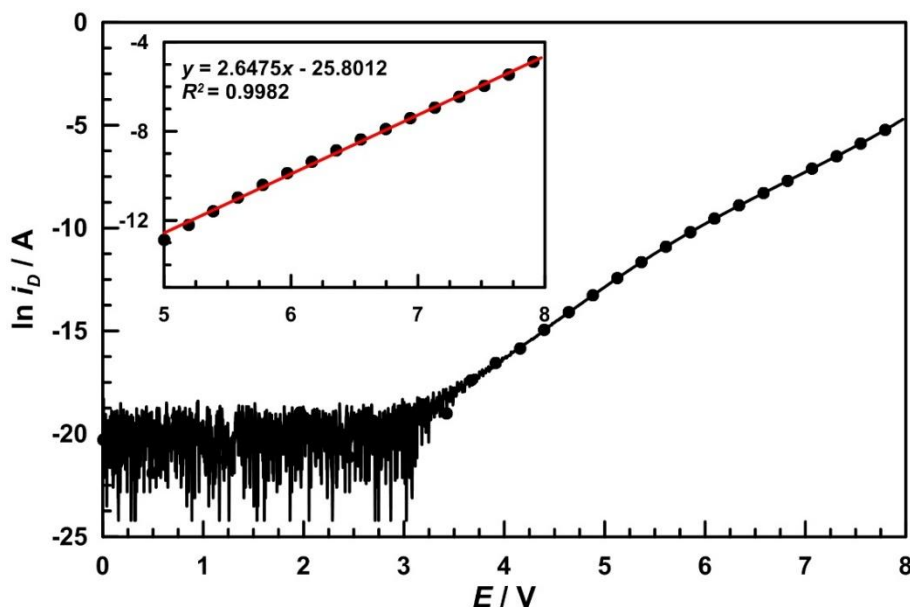
$$i_D = i_0 \exp(bE) \quad (71)$$

gdzie:  $i_D$  – prąd przewodzenia diody [A]

$i_0$  – prąd nasycenia diody [A]

$b$  – współczynnik napięciowy diody [1/V]

Technika woltamperometrii z liniowym wzrostem napięcia polaryzującego posłużyła do wyznaczenia charakterystyki prądowo-napięciowej modelowego układu elektrycznego. Pomiar prowadzono w zakresie potencjałów od 0 do +8 V. Wyniki pomiarów LSV przedstawiono na Rys. 43.

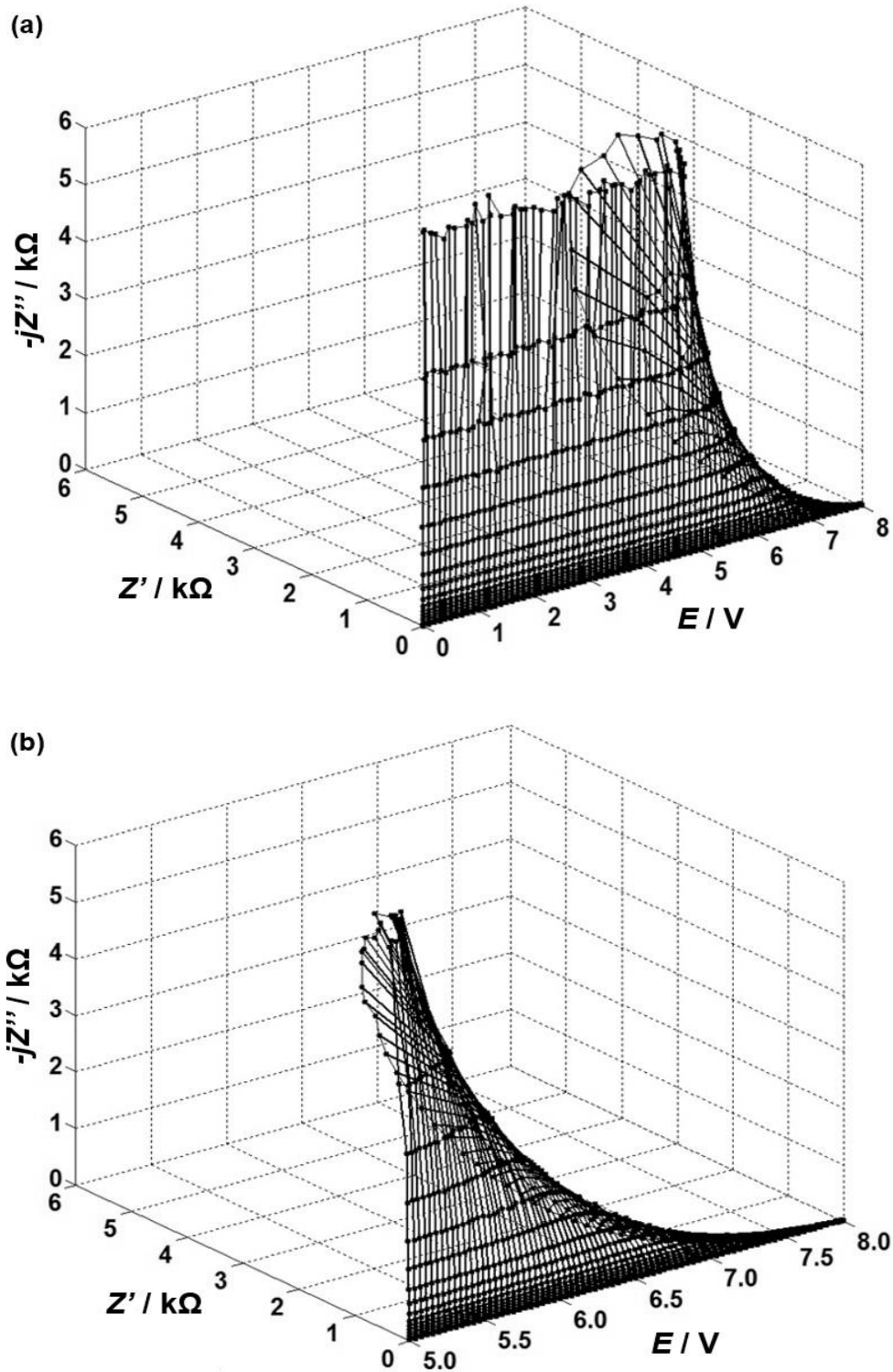


**Rys. 43.** Charakterystyka prądowo-napięciowa modelowego układu elektrycznego: (●) – dane pomiarowe, (–) – dopasowanie funkcji liniowej. Zakres polaryzacji: od 0 do +8 V. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s. W miniaturce zaprezentowano fragment wykresu  $\ln i_D = f(E)$ , dla którego spełnione jest równanie (71).

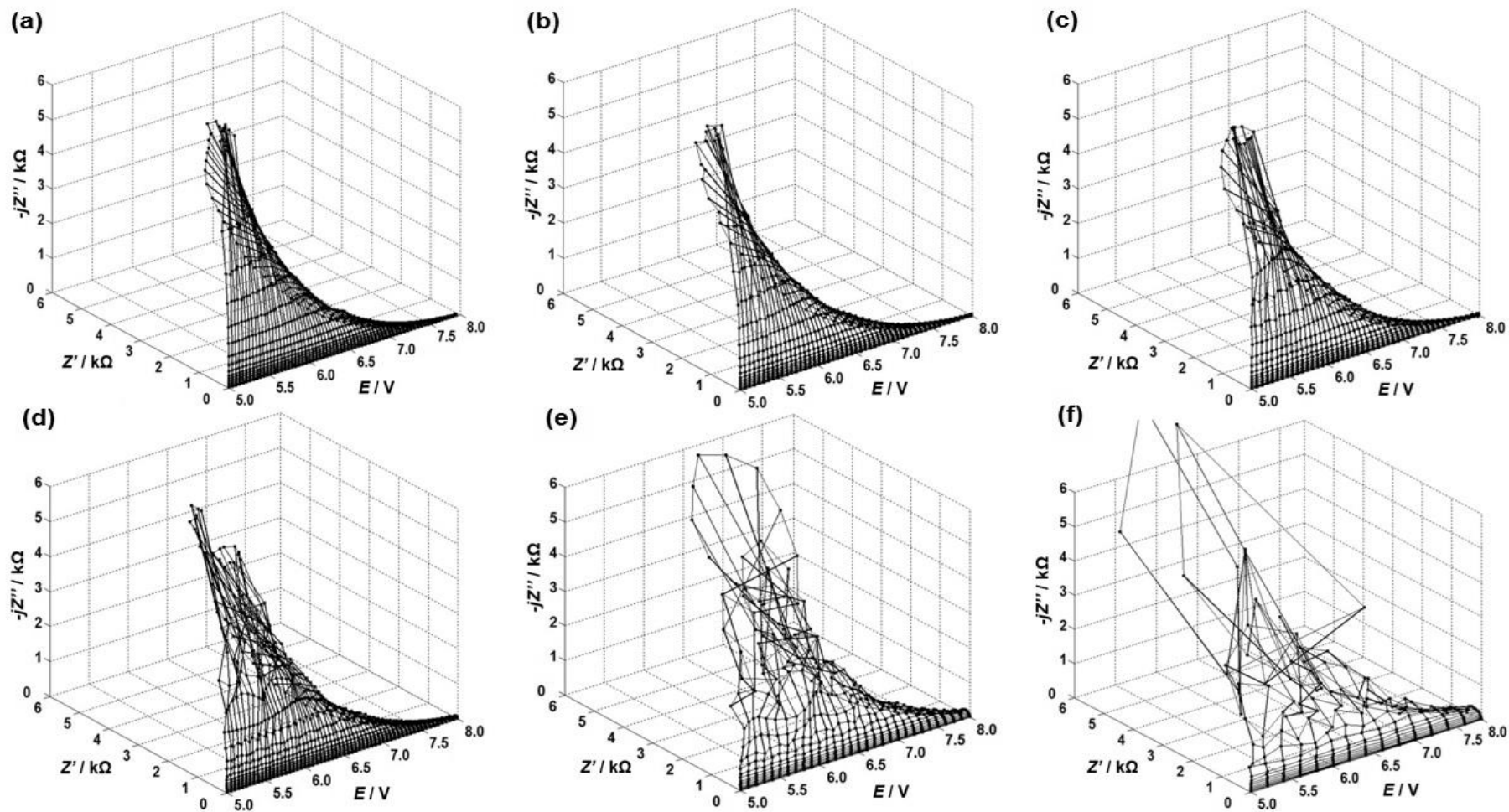
Na podstawie zmian zależności  $\ln i_D = f(E)$  na Rys. 43 można zauważyć, że wraz ze wzrostem polaryzacji od 0 do ok. +4.5 V obserwowane są znaczne wahania prądu. Zarejestrowane wartości  $i_D$  mają charakter szczytkowy i mieszają się w zakresie  $10^{-10} - 10^{-7}$  A. Dopiero po przekroczeniu +5 V następuje liniowy wzrost prądu wraz ze wzrostem polaryzacji, równy od  $10^{-5}$  do  $10^{-2}$  A (wykres w miniaturce). W wyniku polaryzacji od +5 do +8 V przez badany układ elektryczny, złożony z kondensatora i połączonych z nim równolegle 10 diod, przepływa prąd elektryczny. Uzyskane wyniki pomiarowe są zgodne z danymi teoretycznymi. Napięcie przewodzenia dla pojedynczej półprzewodnikowej diody krzemowej mieści się w przedziale 0.5 – 0.8 V [579,621,622].

Fragment wykresu  $\ln i_D = f(E)$ , zarejestrowany dla potencjałów w przedziale od +5 do +8 V, spełnia zależność opisaną przez równanie (71). Zastosowanie linii trendu w formie funkcji liniowej (czerwona linia na wykresie w miniaturce na Rys. 43), umożliwiło wyznaczenie wartości prądu nasycenia i współczynnika napięciowego diody. Dla badanego układu elektrycznego wartość  $i_0$  wynosi  $6.2328 \cdot 10^{-12}$  A, natomiast  $b = 2.6475$  1/V. Współczynnik determinacji  $R^2$  jest równy 0.9982, co świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu funkcji liniowej.

Na Rys. 44 i 45 zamieszczono impedancjogramy DEIS w projekcji Nyquista otrzymane dla badanego modelowego układu elektrycznego dla różnych szybkości zmian potencjału w czasie równych: 2, 5, 10, 20, 50, 100 i 200 mV/s.



**Rys. 44.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym dla modelowego układu elektrycznego. Zakres polaryzacji: (a) od 0 do +8 V, (b) od +5 do +8 V. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 7.0 Hz. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s.



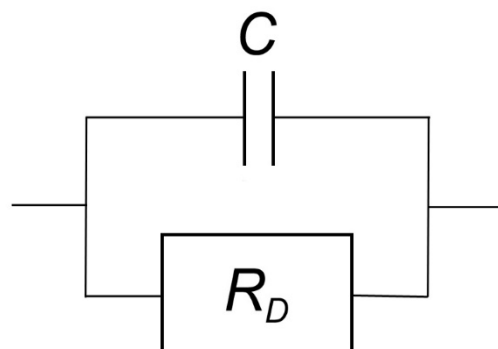
**Rys. 45.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym dla modelowego układu elektrycznego przy różnych szybkościach zmian potencjału w czasie: (a) 5 mV/s, (b) 10 mV/s, (c) 20 mV/s, (d) 50 mV/s, (e) 100 mV/s, (f) 200 mV/s. Zakres polaryzacji: od +5 do +8 V. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 7.0 Hz.



Dynamika zmian kształtu chwilowych widm impedancyjnych, otrzymanych dla badanego modelowego układu elektrycznego w wyniku pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym w zakresie polaryzacji od 0 do +8 V dla najniższej szybkości skanowania  $dE/dt = 2$  mV/s (Rys. 44a), potwierdziła wcześniejsze wnioski wysunięte na podstawie pomiarów LSV (Rys. 43). Początkowo, w zakresie potencjałów od 0 do +5 V chwilowe widma impedancyjne składają się jedynie z części urojonej impedancji i mają charakter pojemnościowy. W tym zakresie polaryzacji, w wyniku multisinusoidalnego napięciowego sygnału pobudzenia rejestrowana jest odpowiedź prądowa od kondensatora, zaś połączone z nim równolegle diody znajdują się w kierunku zaporowym (nie przewodzą prądu) i ich rezystancja dąży do nieskończoności. Po przekroczeniu wartości +5 V chwilowe widma impedancyjne mają postać półokręgów i wraz ze wzrostem polaryzacji obserwowany jest spadek średnicy pętli pojemnościowej.

Szybkość zmian potencjału w czasie, przy niezmienności pozostałych parametrów pomiarowych, wpływa bezpośrednio na czas trwania pomiaru, ilość otrzymywanych chwilowych widm impedancyjnych oraz stopień odwzorowania dynamiki zmian zachodzących w badanym układzie. Dla najniższej szybkości skanowania 2 mV/s (Rys. 44b), pomiar DEIS w zakresie potencjałów od +5 do +8 V trwał 1500 s, zaś dla najwyższej  $dE/dt = 200$  mV/s (Rys. 45f) – 15 s. Długość okna analizującego wynosiła 1 s, zatem czas trwania pomiaru był równy ilości chwilowych widm impedancyjnych otrzymywanych w wyniku transformacji STDFT. Na podstawie porównania impedancjogramów 3D dla różnych szybkości zmian potencjału w czasie widać, że wykazują one identyczny charakter zmian. Wzrost polaryzacji prowadzi do zmniejszania się średnicy pętli pojemnościowej. Zmierzone wartości impedancji dla +5 V są na poziomie 6 k $\Omega$ , zaś dla +8 V są o 2 rzędy wielkości niższe. Wzrost napięcia w kierunku przewodzenia diody prowadzi do spadku jej rezystancji, a tym samym globalnej impedancji. Impedancjogramy DEIS w funkcji potencjału w projekcji Nyquista zarejestrowane dla szybkości skanowania 2 (Rys. 44b), 5, 10 i 20 mV/s (Rys. 45a – c) są bardzo podobne do siebie, przy czym dla dwóch ostatnich szybkości  $dE/dt$  dla najniższych częstotliwości pomiarowych obserwowane są pewne zaburzenia. Inaczej jest w przypadku wyższych wartości szybkości zmian potencjału w czasie. Dla wartości równych lub wyższych niż 50 mV/s (Rys. 45d – f), chwilowe widma impedancyjne charakteryzują się dużą dyspersją punktów pomiarowych przy najniższych i pośrednich częstotliwościach. Sytuacja ta związana jest z brakiem spełnienia warunku kardynalnego *quasi*-stacjonarności, ze względu na bardzo niekorzystny stosunek zmian amplitudy sygnału pobudzenia AC do zmian amplitudy sygnału DC (20 do 200 mV) w zakresie okna analizującego [577,579,581]. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów DEIS można stwierdzić, że najbardziej optymalna szybkość zmian potencjału w czasie mieści się w zakresie 2 – 20 mV/s.

Do analizy chwilowych widm impedancyjnych uzyskanych z pomiarów DEIS zastosowano elektryczny obwód zastępczy w postaci ( $CR_D$ ). Schemat EEC zamieszczono na Rys. 46. Parametr C reprezentuje pojemność kondensatora, zaś  $R_D$  to tzw. rezystancja dynamiczna diody. Należy zaznaczyć, że wartość  $R_D$  stanowi sumę 10 rezystancji jednostkowych, połączonych szeregowo rezystancji diod, wchodzących w skład badanego modelowego układu elektrycznego.



**Rys. 46.** Elektryczny obwód zastępczy użyty do analizy chwilowych widm impedancyjnych otrzymanych z potencjodynamicznych pomiarów DEIS:  $C$  – pojemność kondensatora,  $R_D$  – rezystancja dynamiczna diody.

Jakość dopasowania danych eksperymentalnych z pomiarów DEIS do wartości modelowych, wyznaczonych w oparciu o zastosowany elektryczny obwód zastępczy ( $CR_D$ ), można określić na podstawie testu Pearsona parametru chi kwadrat  $\chi^2$  [623,624]. Ogólna definicja parametru  $\chi^2$  ma następującą postać:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i - x_{t,i}}{\sigma_i} \right)^2 \quad (72)$$

gdzie:  $\chi^2$  – parametr chi kwadrat

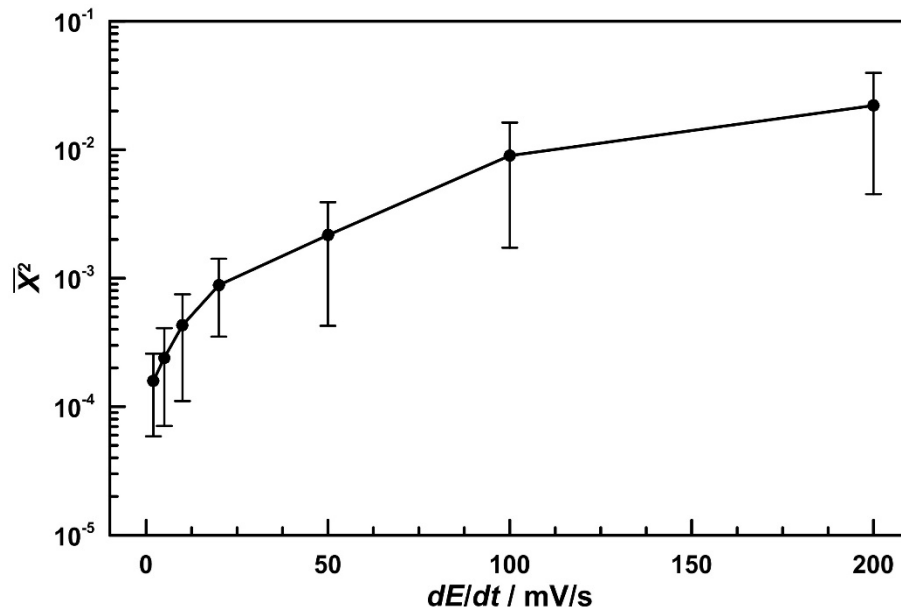
$x_i$  – wartość eksperymentalna (mierzona)

$x_{t,i}$  – wartość teoretyczna (wyznaczona na podstawie modelu)

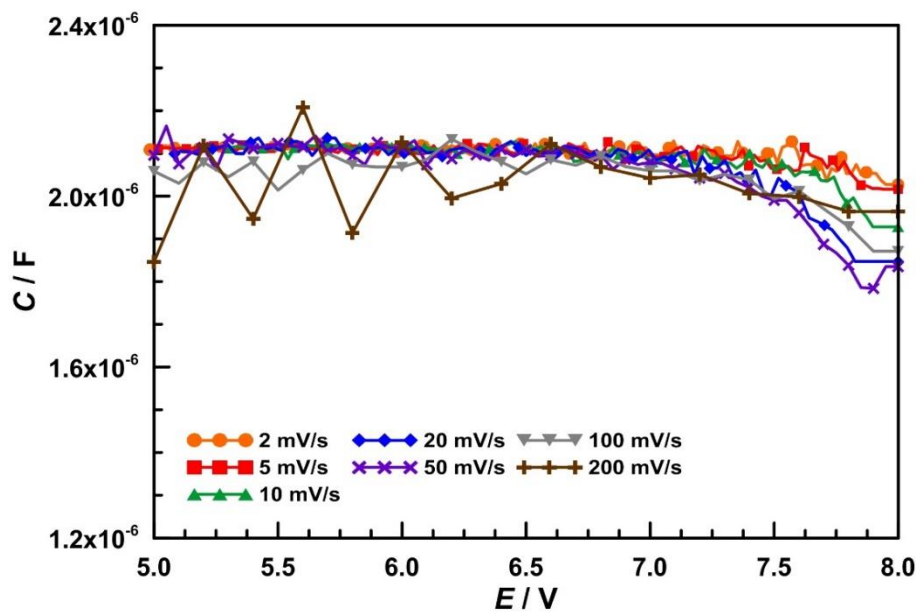
$\sigma_i$  – odchylenie standardowe

Analiza chwilowych widm impedancyjnych, wykonana w programie ZSimpWin 3.21, pozwoliła na wyznaczenie wartości parametrów  $\chi^2$ ,  $C$  i  $R_D$ . Otrzymane wyniki zaprezentowano w postaci wykresów na Rys. 47 – 49.

Na Rys. 47 przedstawiono wartości średniej arytmetycznej z parametru  $\chi^2$   $\bar{\chi}_{\chi^2}$  wraz z odchyleniem standardowym  $\sigma$  w funkcji szybkości zmian potencjału w czasie  $dE/dt$ . Wzrost szybkości skanowania przekłada się na wzrost średniej wartości z  $\chi^2$ , co świadczy o gorszym dopasowaniu danych eksperymentalnych do zaproponowanego elektrycznego obwodu zastępczego. Umownie zakłada się, że dopuszczalna, akceptowalna wartość parametru  $\chi^2$  powinna mieścić się w zakresie  $10^{-5} - 10^{-3}$ . Dla szybkości zmian potencjału w czasie od 2 do 20 mV/s parametr  $\chi^2$  ma wartość na poziomie  $10^{-4}$  ( $1.59 \cdot 10^{-4} \pm 1.00 \cdot 10^{-4}$  dla 2 mV/s i  $8.84 \cdot 10^{-4} \pm 5.33 \cdot 10^{-4}$  dla 20 mV/s). Wartość  $\chi^2$  jest o rząd wielkości wyższa dla  $dE/dt = 50$  i  $100$  mV/s i o 2 rzędy wielkości wyższa dla najwyższej szybkości skanowania 200 mV/s ( $2.21 \cdot 10^{-2} \pm 1.76 \cdot 10^{-2}$ ). W ostatnim przypadku, tak duża wartość parametru  $\chi^2$  wskazuje na bardzo niski poziom dopasowania danych eksperymentalnych z potencjodynamicznych pomiarów impedancyjnych do wartości teoretycznych, wyznaczonych na podstawie elektrycznego obwodu zastępczego ( $CR_D$ ).



**Rys. 47.** Jakość dopasowania danych eksperymentalnych z potencjodynamicznych pomiarów DEIS do wartości modelowych, wyznaczonych w oparciu o elektryczny obwód zastępczy ( $CR_D$ ), na podstawie średniej arytmetycznej z parametru  $\chi^2$  w funkcji zmian szybkości potencjału w czasie  $\overline{\chi^2} = f(dE/dt)$ .



**Rys. 48.** Chwilowe zmiany pojemności elektrycznej w funkcji potencjału polaryzacji anodowej  $C = f(E)$  dla badanego modelowego układu elektrycznego uzyskane na podstawie pomiarów DEIS i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego ( $CR_D$ ) dla różnych szybkości zmian potencjału w czasie.

Chwilowe zmiany pojemności elektrycznej w funkcji potencjału dla badanego modelowego układu elektrycznego zamieszczono na wykresie na Rys. 48. Pojemność  $C$  nie zależy od potencjału i utrzymuje się na stałym poziomie ok.  $2 \cdot 10^{-6}$  F w całym zakresie polaryzacji. Niewielki spadek pojemności obserwowany jest jedynie po przekroczeniu wartości  $+7.5$  V. Szybkość zmian potencjału w czasie w nieznacznym stopniu wpływa na chwilowe wartości pojemności elektrycznej. Pewne odchylenia od prostoliniowej zależności  $C = f(E)$  występują dla najwyższych szybkości skanowania równych 100 i 200 mV/s.

Rezystancja dynamiczna  $R_D$ , zwana także rezystancją AC lub opornością przyrostową, definiowana jest jako oporność wobec składowej prądu przemiennego w warunkach pracy małosygnałowej. Rezystancję dynamiczną można wyznaczyć na podstawie równania (73) [579]:

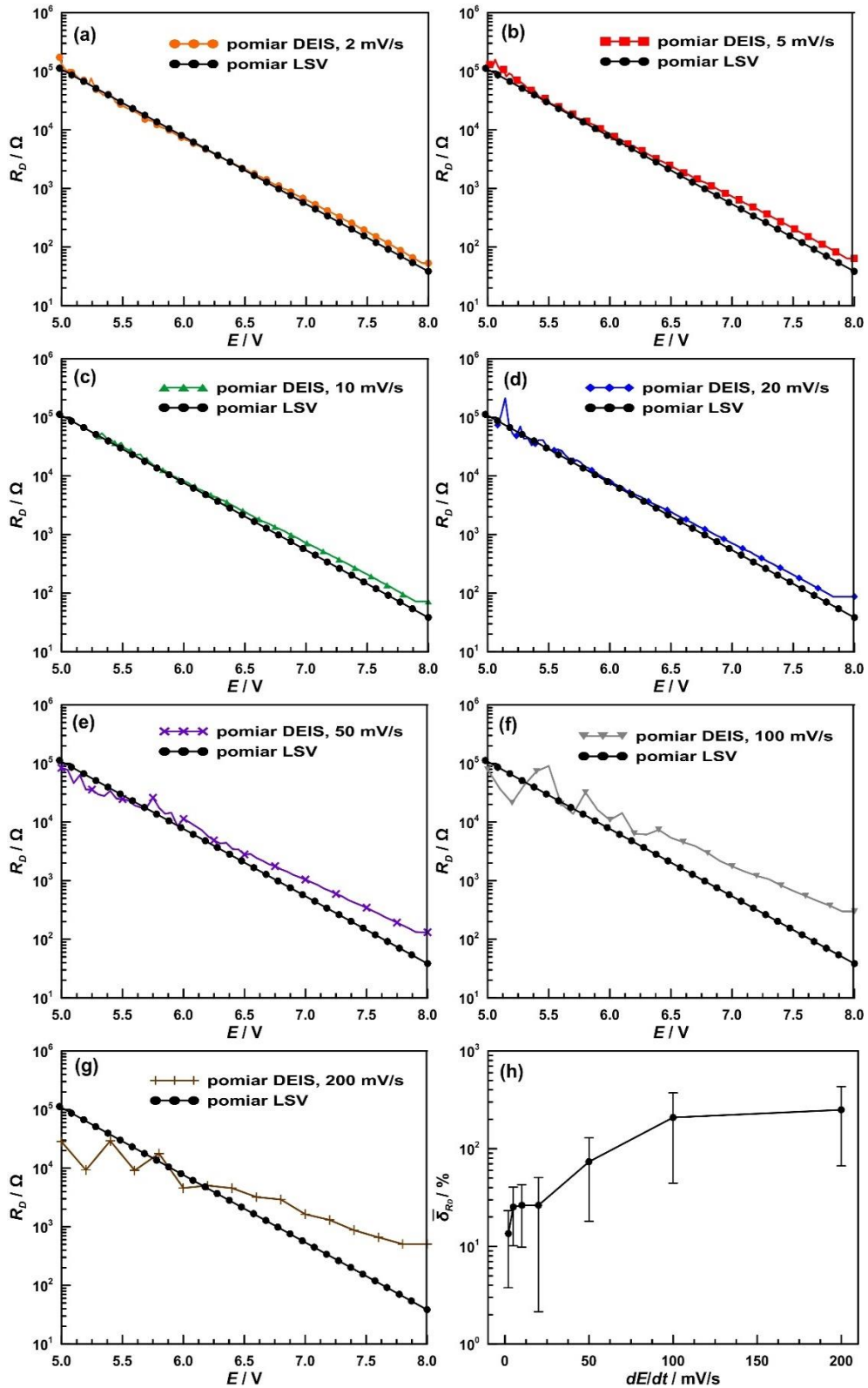
$$R_D = \frac{dE}{di} = \frac{1}{bi_0 \exp(bE)} \quad (73)$$

Rezystancja dynamiczna umożliwia określenie wartości przyrostu prądu w elemencie przy określonej zmianie napięcia. Elementy liniowe, takie jak rezystor, posiadają stałą wartość  $R_D$ , równą rezystancji statycznej. W przypadku elementów nieliniowych (diody półprzewodnikowej, warystora) rezystancja dynamiczna nie jest stała i zależy od wartości prądu oraz napięcia stałego, wyznaczających punkt pracy elementu.

Na Rys. 49 zaprezentowano porównanie zmian wartości rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału. Zmiany parametru  $R_D$  wyznaczono na podstawie równania (73) oraz analizy chwilowych widm impedancyjnych z potencjodynamicznych pomiarów DEIS dla różnych szybkości skanowania. Prąd nasycenia  $i_0$  i współczynnik napięciowy diody  $b$  określono z prostoliniowego odcinka charakterystyki prądowo-napięciowej badanego modelowego układu elektrycznego, zarejestrowanego w trakcie pomiarów woltamperometrycznych z liniowym wzrostem napięcia polaryzującego (Rys. 43).

Trend chwilowych zmian wartości rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału jest zgodny z oczekiwaniami – wraz ze wzrostem polaryzacji obserwowany jest spadek parametru  $R_D$ . Przy potencjale równym +5 V rezystancja dynamiczna ma wartość  $10^5 \Omega$ , a przy +8 V jest o 4 rzędy wielkości niższa. Szybkość skanowania stosowana w trakcie pomiarów DEIS w istotny sposób wpływa na wielkość chwilowych zmian parametru  $R_D$ . Dla szybkości zmian potencjału w czasie w zakresie od 2 do 20 mV/s występuje duża zgodność wartości  $R_D$  uzyskanych w wyniku analizy chwilowych widm impedancyjnych z pomiarów DEIS i wyliczonych na podstawie równania (73) (Rys. 49a – d). Średnia arytmetyczna z błędów względnego parametru  $R_D$  dla wspomnianego zakresu szybkości skanowania mieści się w przedziale od  $13.48 \pm 9.71\%$  do  $26.41 \pm 24.26\%$  (Rys. 49h). Dla  $dE/dt$  równych 50, 100 i 200 mV/s (Rys. 49e – g) widoczne są znaczne odchylenia chwilowych zmian parametru  $R_D$  w funkcji potencjału. Średnia arytmetyczna z błędów względnego rezystancji dynamicznej dla 200 mV/s wynosi  $249.68 \pm 183.23\%$ .





**Rys. 49.** Chwilowe zmiany rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału polaryzacji anodowej  $R_D = f(E)$  dla badanego modelowego układu elektrycznego wyznaczone na podstawie równania (73) (pomiar LSV) oraz analizy chwilowych widm impedancyjnych przy użyciu elektrycznego obwodu zastępczego ( $CR_D$ ) (pomiar DEIS) dla różnych szybkości zmian potencjału w czasie: (a) 2 mV/s, (b) 5 mV/s, (c) 10 mV/s, (d) 20 mV/s, (e) 50 mV/s, (f) 100 mV/s, (g) 200 mV/s oraz (h) przedstawienie zmian średniej arytmetycznej z błędem względnym dla wyznaczonych z pomiarów LSV i DEIS wartości rezystancji dynamicznej w funkcji szybkości zmian potencjału w czasie  $\delta_{R_D} = f(dE/dt)$ .



Analiza chwilowych zmian rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału dla różnych szybkości skanowania potwierdziła wcześniejsze wnioski, że optymalna szybkość zmian potencjału w czasie stosowana w trakcie pomiarów DEIS powinna wynosić maksymalnie do 20 mV/s. Im niższa wartość  $dE/dt$  tym lepiej, ponieważ przekłada się to bezpośrednio na wyższą jakość uzyskiwanych chwilowych widm impedancyjnych oraz zmniejsza ewentualne błędy pomiarowe. Wszystkie przedstawione w dalszej części pracy wyniki potencjodynamicznych pomiarów DEIS rejestrowano dla szybkości zmian potencjału w czasie równej 2 mV/s.

### VI.2. Dobór elektrody referencyjnej do pomiarów elektrochemicznych w wodnych środowiskach zasadowych

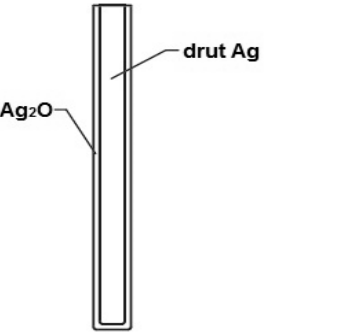
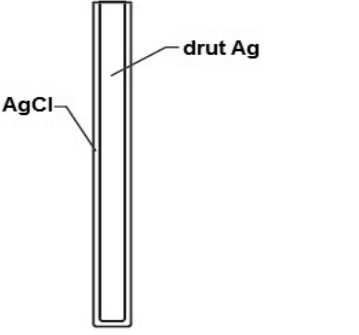
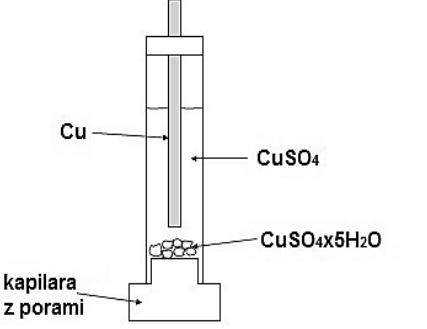
Elektroda referencyjna, zwana również elektrodą odniesienia lub porównawczą, to elektroda, która posiada stabilny i zdefiniowany potencjał. Elektroda referencyjna wykorzystywana jest jako punkt odniesienia w ogniwie elektrochemicznym do monitorowania i pomiaru potencjału elektrody pracującej. Wysoką stabilność potencjału elektrody referencyjnej uzyskuje się zazwyczaj poprzez zastosowanie układu redoks o stałych (zbuforowanych lub nasyconych) stężeniach każdego z uczestników reakcji redoks [625].

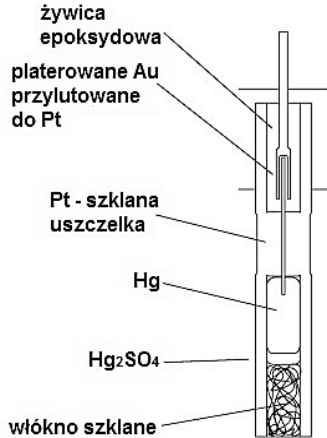
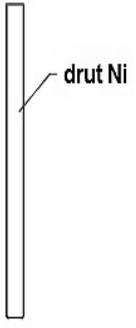
W celu zapewnienia wiarygodnych wyników eksperymentalnych, elektroda referencyjna musi spełniać wiele, częściowo sprzecznych warunków, które w praktyce nie zawsze są możliwe w realizacji. Idealna elektroda referencyjna charakteryzuje się dokładnie znanym potencjałem o stałej wartości, niezależnym od składu środowiska elektrolitycznego. Elektroda referencyjna powinna być trwała i łatwa w montażu, a przede wszystkim zachowywać stałą wartość potencjału podczas przepływu prądu (idealnie niepolaryzowalna elektroda). Dodatkowo, musi ona posiadać niski opór elektryczny, odtwarzalny i niski potencjał dyfuzyjny oraz wysoką szybkość powrotu do stanu równowagi. Wymagane jest, aby reakcje zachodzące na powierzchni elektrody referencyjnej były w pełni odwracalne, ponieważ dzięki temu jej potencjał może być wyznaczony na podstawie równania Nernsta (równanie (17)) [626–628].

Wybór i konstrukcja stosowanej do pomiarów elektrochemicznych elektrody referencyjnej zależy od warunków doświadczalnych lub technicznych, w tym m.in. od charakteru i składu elektrolitu (roztwory wodne, niewodne, mieszaniny, ciecze jonowe, stopione sole) oraz temperatury. W publikacjach naukowych, poświęconych tematyce związanej z procesami korozyjnymi aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych, najczęściej w pomiarach elektrochemicznych używa się elektrody referencyjne, takie jak: nasycona elektroda kalomelowa (NEK) [120,629,630], elektroda tlenkowo-rtęciowa  $Hg|HgO$  [143,144,202,428], elektroda siarczano-rtęciowa  $Hg|Hg_2SO_4$  [631] czy elektroda chloro-srebrowa  $Ag|AgCl$  [165,632].

Na rzecz realizowanej tematyki badawczej podjęto próbę doboru i weryfikacji stabilności elektrody referencyjnej do pomiarów elektrochemicznych w wodnych środowiskach zasadowych. Do badań wytypowano następujące elektrody referencyjne: tlenkowo-srebrną, chloro-srebrową, siarczano-miedziową, siarczano-rtęciową, nasyconą elektrodę kalomelową i siarczano-cynkową. Ich charakterystykę przedstawiono w Tabeli 28.

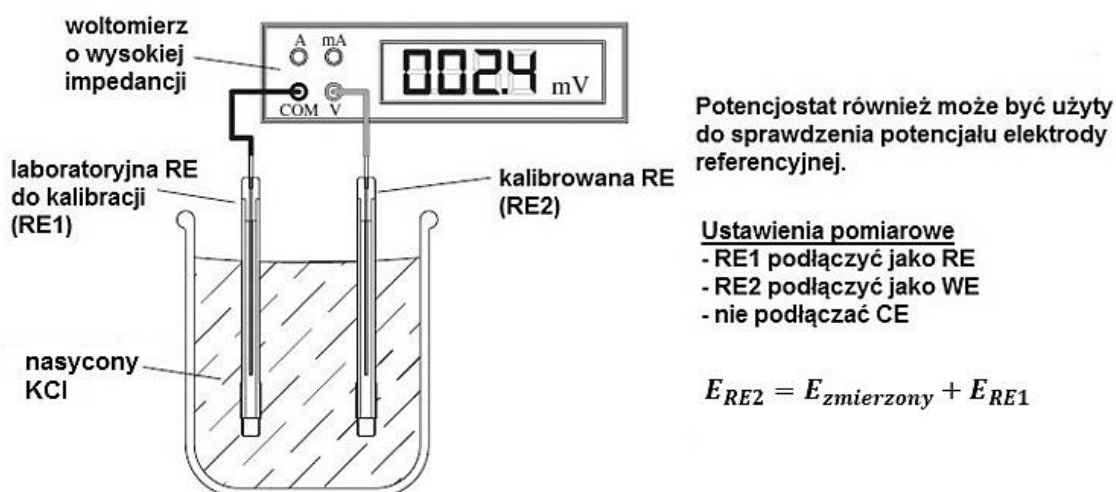
**Tabela 28.** Charakterystyka wytypowanych do badań elektrod referencyjnych. Opracowanie własne na podstawie [626–628,633–635].

Elektroda	Schemat budowy	Reakcja determinująca potencjał elektrody	Potencjał standardowy elektrody vs NEW / V
Elektroda tlenkowo-srebrna Ag Ag <sub>2</sub> O		$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	<p>+0.344</p> <p>potencjał standardowy elektrody Ag Ag<sub>2</sub>O w roztworach o wyższym pH jest bardziej ujemny, ponieważ zależy on od aktywności stężeniowej jonów OH<sup>-</sup>; na jednostkę pH następuje spadek E° o ok. 60 mV w temperaturze pokojowej</p>
Elektroda chloro-srebrna Ag AgCl		$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222
Elektroda siarczano-miedziowa Cu CuSO <sub>4</sub>		$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.316

Elektroda	Schemat budowy	Reakcja determinująca potencjał elektrody	Potencjał standardowy elektrody vs NEW / V
Elektroda siarczano-rtęciowa $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4$	 <p>żywica epoksydowa platerowane Au przylutowane do Pt Pt - szklana uszczelka Hg Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> włókno szklane</p>	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.615
Nasycona elektroda kalomelowa (NEK) $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	schemat budowy NEK zaprezentowano na Rys. 25	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.244
Elektroda niklowa $\text{Ni} \text{Ni}^{2+}$	 <p>druk Ni</p>	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.257

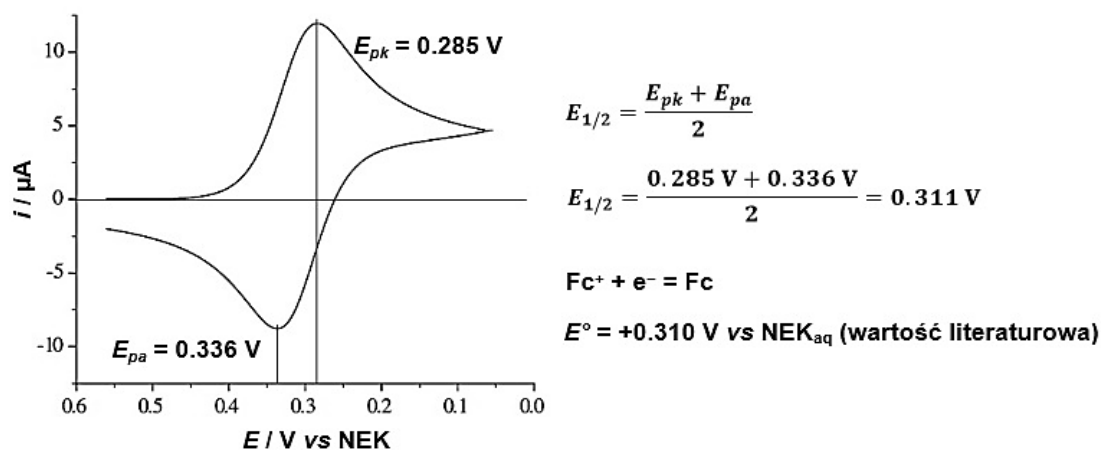
Elektroda	Schemat budowy	Reakcja determinująca potencjał elektrody	Potencjał standardowy elektrody vs NEW / V
Elektroda siarczano-cynkowa $Zn ZnSO_4$		$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.762
Elektroda tlenkowo-rtęciowa $Hg HgO$		$HgO + H_2O + 2e^- = Hg + 2OH^-$	+0.098  potencjał standardowy elektrody $Hg HgO$ w dużym stopniu zależy od aktywności stężeniowej jonów $OH^-$ i cząsteczek $H_2O$ , w $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ $E^\circ$ wynosi $+0.164 \text{ V}$ , a w $1.0 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ ma wartość $+0.140 \text{ V}$

Jedną z podstawowych metod sprawdzenia stabilności stosowanej elektrody referencyjnej jest pomiar jej potencjału względem innej, zdefiniowanej elektrody referencyjnej. Używana w tym celu w laboratorium elektroda odniesienia powinna służyć wyłącznie do kalibracji, co pozwala na wyeliminowanie ewentualnych problemów związanych z jej zanieczyszczeniem lub zatkaniem porów w kapilarze. Pomiar należy wykonywać w środowisku elektrolitycznym o wysokim przewodnictwie i w stałej temperaturze [628,636]. Ideę pomiaru z użyciem drugiej elektrody referencyjnej zaprezentowano w formie schematu na Rys. 50.



Rys. 50. Kalibracja elektrody referencyjnej względem drugiej elektrody referencyjnej [628].

Drugą z metod kalibracji elektrody referencyjnej, która może posłużyć również jako wewnętrzny standard w eksperymentach elektrochemicznych, polega na pomiarze z użyciem pary redoks (Rys. 51).



Rys. 51. Kalibracja elektrody referencyjnej z użyciem zdefiniowanej pary redoks [637].

Referencyjna para redoks musi być stabilna przez cały czas prowadzenia pomiaru i wykazywać powtarzalny potencjał w badanym układzie. Jedną z często stosowanych par redoks w wybranych środowiskach wodnych i niewodnych jest układ ferrocen/ferrocenium  $Fc|Fc^+$

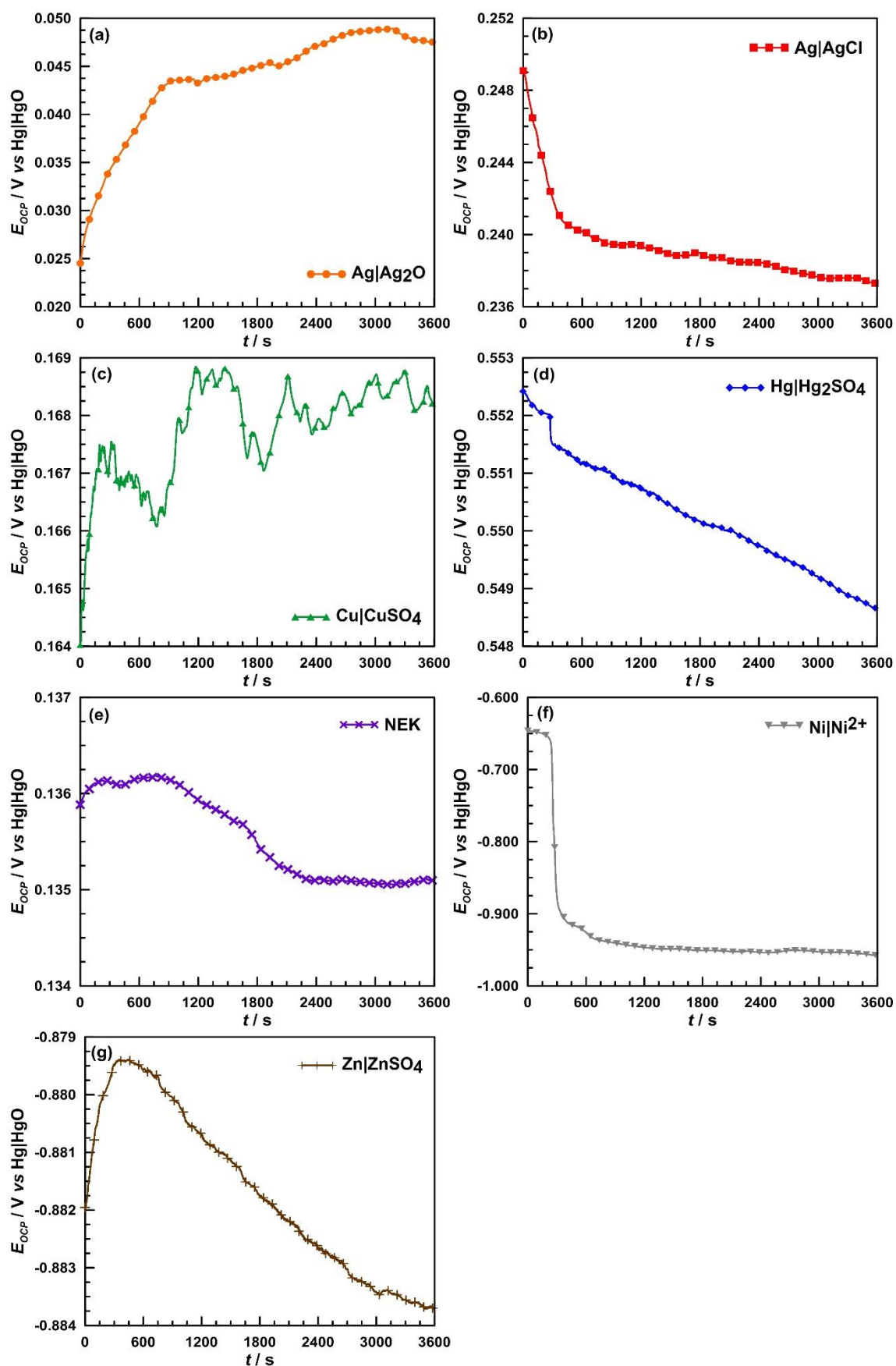
w zakresie stężeń 0.5 – 10.0 mmol/dm<sup>3</sup>. Standardowy potencjał reakcji redukcji Fc|Fc<sup>+</sup> w wodzie wynosi +0.40 V vs NEW [638]. Weryfikacja potencjału elektrody referencyjnej odbywa się poprzez zarejestrowanie cyklicznego woltamogramu i porównanie wyznaczonego na jego podstawie potencjału pół-piku  $E_{1/2}$  z wartością oczekiwaną dla badanej pary redoks, jak pokazano na Rys. 51.

W celu wytypowania odpowiedniej elektrody referencyjnej do pomiarów elektrochemicznych w wodnych środowiskach alkalicznych posłużono się metodą pierwszą. Badania wykonywano w układzie dwóelektrodowym. Jako elektrodę referencyjną do kalibracji (RE1) zastosowano elektrodę tlenkowo-ręciową ( $E^\circ = +0.168$  V vs NEW), zaś elektrodą pracującą były poszczególne elektrody opisane w Tabeli 28. Pomiar polegała na rejestracji zmian potencjału obwodu otwartego  $E_{OCP}$  w funkcji czasu przez okres 1 godziny. Środowiskiem elektrolitycznym, w którym prowadzono badania, był 1 mol/dm<sup>3</sup> roztwór NaOH o pH  $13.53 \pm 0.05$  i przewodnictwie  $154.20 \pm 4.91$  mS/cm.

Zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu dla badanych elektrod zaprezentowano na Rys. 52. Pomiary wykonywano bez wcześniejszego kondycjonowania układu, co umożliwiło dodatkowo na określenie czasu wymaganego do osiągnięcia stanu równowagi. Porównując zmiany  $E_{OCP} = f(t)$  można zauważyć, że w przypadku elektrod siarczano-ręciowej (Rys. 52d) i siarczano-cynkowej (Rys. 52g) nie osiągnięto stabilnego stanu równowagi. Wartość potencjału obwodu otwartego tych elektrod zmienia się w trakcie trwania całego pomiaru. Dla elektrody Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obserwowany jest liniowy spadek  $E_{OCP}$ , zaś dla elektrody Zn|ZnSO<sub>4</sub> potencjał obwodu otwartego początkowo rośnie, a od 600 s pomiaru zaczyna spadać liniowo. Elektroda siarczano-miedziana (Rys. 52c) wykazuje nieznaczne fluktuacje potencjału, które zmniejszają się w czasie. Po 1000 s wynoszą one  $\pm 0.001$  V i są zlokalizowane w obrębie stałej wartości potencjału obwodu otwartego równej +0.168 V vs Hg|HgO. W przypadku pozostałych elektrod, ich potencjały również ustabilizowały się po pewnym czasie. Najszybciej, bo po ok. 600 s trwania pomiaru, stałą wartość  $E_{OCP}$  osiąga elektroda chloro-srebrowa Ag|AgCl (Rys. 52b) i niklowa Ni|Ni<sup>2+</sup> (Rys. 52f). Potencjał obwodu otwartego elektrody tlenkowo-srebrnej Ag|Ag<sub>2</sub>O (Rys. 52a) utrzymuje się na stałym poziomie od ok. 750 s trwania pomiaru. Najdłuższy czas stabilizacji potencjału w 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH posiada NEK (Rys. 52e) – wynosi on 1800 s.

Opierając się jedynie na przedstawionych zmianach potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu można przypuszczać, że do pomiarów elektrochemicznych w wodnych środowiskach zasadowych jako elektrodę referencyjną można zastosować elektrodę siarczano-miedzianą, chloro-srebrową, niklową lub tlenkowo-srebrną. W celu potwierdzenia tej hipotezy, wykonano analizę statystyczną otrzymanych danych pomiarowych oraz porównano je z wartościami literaturowymi. Wyniki zebrano w Tabeli 29.

## VI. BADANIA WSTĘPNE



**Rys. 52.** Zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu  $E_{OCP} = f(t)$  zarejestrowane dla badanych elektrod: (a) Ag|Ag<sub>2</sub>O, (b) Ag|AgCl, (c) Cu|CuSO<sub>4</sub>, (d) Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (e) NEK, (f) Ni|Ni<sup>2+</sup>, (g) Zn|ZnSO<sub>4</sub>. Czas pomiaru: 3600 s. Elektrolit: 1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH.



**Tabela 29.** Wyniki analizy statystycznej danych pomiarowych otrzymanych w trakcie rejestracji zmian potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu dla badanej grupy elektrod referencyjnych oraz porównanie zmierzonych  $E_{OCP}$  z danymi literaturowymi [628,633,634].

	Ag Ag <sub>2</sub> O	Ag AgCl	Cu CuSO <sub>4</sub>	Hg Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NEK	Ni Ni <sup>2+</sup>	Zn ZnSO <sub>4</sub>	
<i>MIN</i> / V	0.025	0.237	0.164	0.549	0.135	-0.957	-0.884	
<i>MAX</i> / V	0.049	0.249	0.169	0.552	0.136	-0.646	-0.879	
<i>MIN/MAX</i>	0.501	0.953	0.971	0.993	0.992	1.482	1.005	
<i>R<sub>R</sub></i> / V	0.024	0.012	0.005	0.004	0.001	0.311	0.005	
<i>D</i> / V	0.037	0.243	0.166	0.551	0.136	-0.802	-0.882	
$\bar{x}_{E_{OCP}}$ / V	0.044	0.239	0.168	0.550	0.136	-0.924	-0.882	
$\sigma_{E_{OCP}}$ / V	0.005	0.002	0.001	0.001	0.001	0.077	0.001	
<i>I<sub>q</sub></i> / V	-1.511	2.510	-1.143	0.259	0.154	3.078	0.130	
$R_R/\bar{x}_{E_{OCP}}$	0.558	0.049	0.029	0.007	0.008	-0.337	-0.005	
$ D - \bar{x}_{E_{OCP}} $ / V	0.007	0.004	0.002	0.001	0	0.122	0	
<i>E<sub>OCP</sub></i> / V vs Hg HgO dla <i>t</i> = 3600 s	0.047	0.237	0.168	0.549	0.135	-0.957	-0.884	
<i>E<sub>OCP</sub></i> / V vs NEW	obliczony	0.215	0.405	0.336	0.717	0.303	-0.789	-0.716
	literaturowy	0.344	0.222	0.316	0.615	0.244	-0.257	-0.762
	różnica*	0.129	-0.183	-0.020	-0.102	-0.059	0.532	-0.046

Wyjaśnienie oznaczeń użytych w Tabeli powyżej: *MIN* – najniższa wartość w obrębie zmiennej  $E_{OCP}$ , *MAX* – najwyższa wartość w obrębie zmiennej  $E_{OCP}$ ,  $R_R$  – rozstęp rozkładu zmiennej  $E_{OCP}$  ( $R = MAX - MIN$ ), *D* – środek rozkładu zmiennej  $E_{OCP}$  ( $D = (MAX + MIN)/2$ ),  $\bar{x}_{E_{OCP}}$  – średnia arytmetyczna ze zmiennej  $E_{OCP}$ ,  $\sigma_{E_{OCP}}$  – odchylenie standardowe ze zmiennej  $E_{OCP}$ , *I<sub>q</sub>* – indeks skośności rozkładu zmiennej  $E_{OCP}$ .

\*Odnosi się do różnicy pomiędzy wartością literaturową  $E_{OCP}$  a zmierzoną i przeliczoną w skali normalnej elektrody wodorowej.

W oparciu o dane zamieszczone w Tabeli 29 możliwe jest określenie charakteru rozkładu zmiennej  $E_{OCP}$ . W statystyce przyjmuje się, że zmienna posiada rozkład Gaussa lub zbliżony do niego, gdy spełnione są dla niej następujące kryteria [639]:

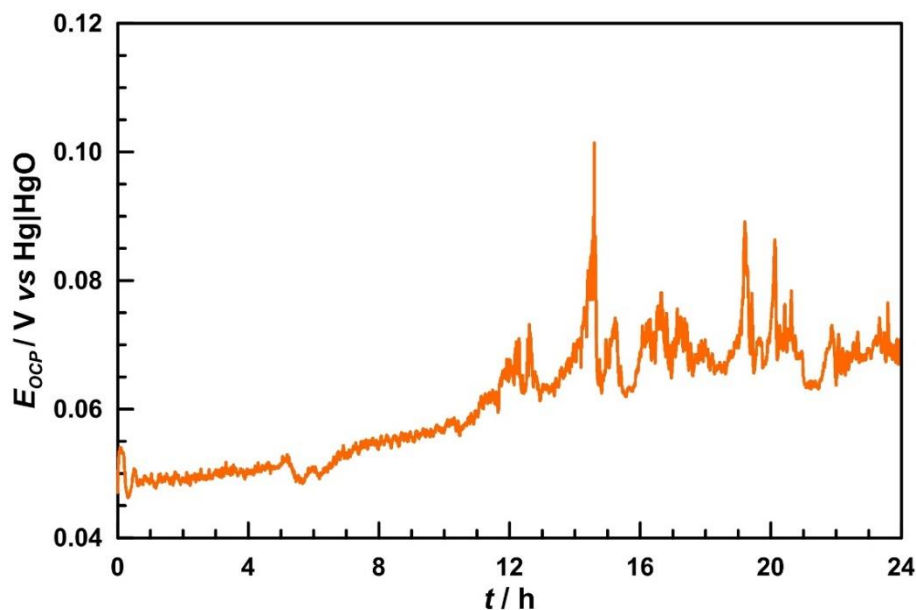
- (1)  $MIN/MAX > 0.1$
- (2)  $|D - \bar{x}| < \sigma$
- (3)  $R_R/\sigma \in <3, 5>$
- (4)  $|I_q| < 2$

Zarejestrowane zmiany potencjału obwodu otwartego dla badanej grupy elektrod spełniają kryterium (1). Stosunek najmniejszej do największej wartości  $E_{OCP}$  we wszystkich przypadkach jest zawsze większy niż wartość krytyczna 0.1. Wartość bezwzględna z różnicy środka rozkładu zmiennej i średniej arytmetycznej jest niższa niż odchylenie standardowe ze zmiennej  $E_{OCP}$  dla elektrod NEK i Zn|Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (kryterium (2)). Potencjały obwodu otwartego dla tych elektrod oraz elektrod Ag|Ag<sub>2</sub>O, Cu|CuSO<sub>4</sub>, Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> charakteryzują się również wartością bezwzględną z indeksu skośności mniejszą niż 2 (kryterium (4)). Zmierzone wartości  $E_{OCP}$  dla żadnej z elektrod nie spełniają kryterium (3). Na tej podstawie można wnioskować, że przedstawione zmiany  $E_{OCP} = f(t)$  nie posiadają rozkładu normalnego. Istnieją dwa możliwe wyjaśnienia tego stanu rzeczy. Po pierwsze, wśród zarejestrowanych wartości zmiennej  $E_{OCP}$  istnieje punkt lub punkty odbiegające. Analizując wykresy przedstawione na Rys. 52 widać jednak, że jest to mało prawdopodobne, ponieważ funkcje są ciągłe i wykazują liniowe zmiany, brak także punktów, które byłyby „podejrzane”. Po drugie, rozkład zmiennej  $E_{OCP}$  jest silnie asymetryczny lub wielomodualny. W odniesieniu do zmierzonych zmian wartości potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu dla badanej grupy elektrod widać, że posiadają one rozkład zbliżony do asymetrycznego, zlokalizowany wokół stałej wartości. W kontekście doboru elektrody referencyjnej jest to pożądana sytuacja i może świadczyć o stabilności jej potencjału.

Ostatecznym czynnikiem decydującym o wyborze elektrody referencyjnej do pomiarów elektrochemicznych w wodnych środowiskach zasadowych jest porównanie zmierzonego dla niej potencjału z wartością literaturową. Na podstawie danych zawartych w Tabeli 29 można zauważyć, że największą różnicę wartości potencjałów w skali normalnej elektrody wodorowej zanotowano dla elektrody niklowej Ni|Ni<sup>2+</sup> – wynosi ona 0.532 V. Dla pozostałych elektrod różnice są dużo mniejsze i mieszczą się w zakresie od 0.020 V (elektroda Cu|CuSO<sub>4</sub>) do 0.183 V (elektroda Ag|AgCl). Nieco dyskusyjna jest wartość potencjału elektrody tlenkowo-srebrnej. Różnica potencjałów pomiędzy wartością literaturową a zmierzoną jest równa 0.129 V. Należy jednak uwzględnić fakt, że potencjał standardowy elektrody tlenkowo-srebrnej w środowiskach elektrolitycznych o wyższym pH w dużym stopniu zależy od aktywności stężeniowej jonów OH<sup>-</sup>. W oparciu o obserwacje doświadczalne wykazano, że potencjał elektrody Ag|Ag<sub>2</sub>O spada o ok. 60 mV na jednostkę pH w temperaturze pokojowej [635]. Sytuacja ta ma miejsce również w tym przypadku.

W celu sprawdzenia stabilności potencjału elektrody tlenkowo-srebrnej poddano ją dodatkowej weryfikacji. Polegała ona na ciągłej rejestracji  $E_{OCP}$  w czasie 24 godzin. Na podstawie zmian  $E_{OCP} = f(t)$  przedstawionych na Rys. 53 widać, że potencjał elektrody

Ag|Ag<sub>2</sub>O utrzymuje się na stałym poziomie przez pierwsze 12 godzin trwania pomiaru. Jego wartość wynosi ok. +0.050 V vs Hg|HgO. Dopiero po czasie 12 godzin obserwuje się nieznaczne wahania wartości  $E_{OCP}$ , które mogą wynikać ze zmian zachodzących na powierzchni badanej elektrody Ag|Ag<sub>2</sub>O, zmian właściwości fizyko-chemicznych środowiska elektrolitycznego (lokalna zmiana aktywności stężeniowej jonów OH<sup>-</sup> spowodowana przez absorpcję CO<sub>2</sub> z powietrza) i/lub zakłóceń zewnętrznych. Po 24 godzinach trwania pomiaru potencjał elektrody tlenkowo-srebrnej osiąga wartość +0.067 V vs Hg|HgO.



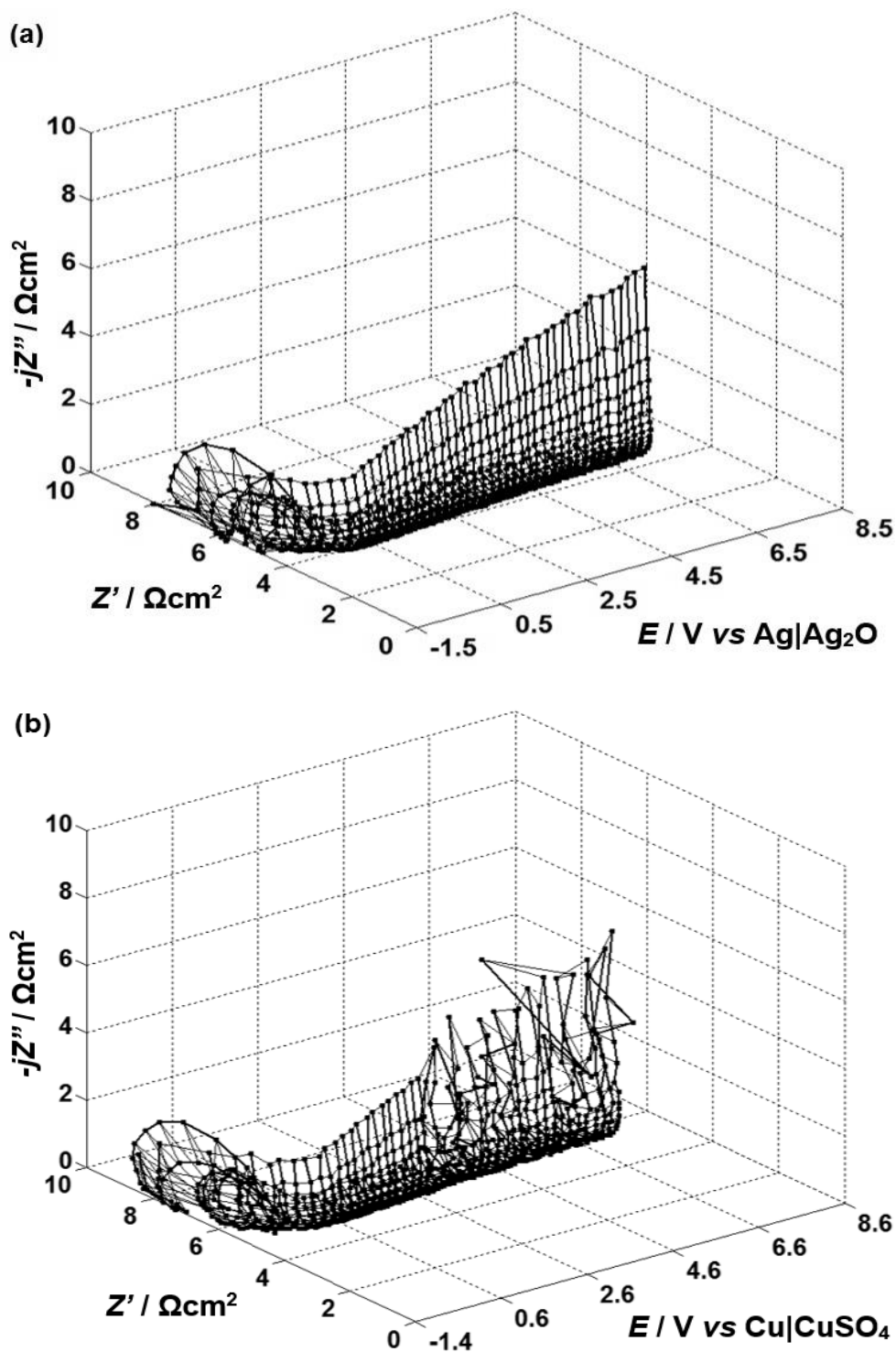
**Rys. 53.** Zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu  $E_{OCP} = f(t)$  zarejestrowane dla elektrody tlenkowo-srebrnej Ag|Ag<sub>2</sub>O. Czas pomiaru: 24 h. Elektrolit: 1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH.

Po pomiarze dokonano oceny wizualnej stanu powierzchni elektrody tlenkowo-srebrnej. Nie zaobserwowano żadnych widocznych zmian. Zmierzono także pH roztworu po badaniach. W porównaniu do pH przed pomiarem, wartość ta była wyższa o 0.05 jednostki, co mieści się w granicach błędu pomiarowego pH-metru CP-401. W związku z tym, najbardziej prawdopodobną przyczyną zaobserwowanych wahań wartości  $E_{OCP}$  były zakłócenia zewnętrzne.

Ostatni etap badań polegał na określeniu wpływu konstrukcji elektrody referencyjnej na wyniki pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym w zakresie potencjałów od  $E_{kor}$  do +8 V względem elektrody referencyjnej. Pomiar realizowano na rzeczywistym układzie elektrochemicznym. Elektroda pracującą był stop aluminium AA1050, zaś wstążkowa elektroda platynowa pełniła rolę przeciw elektrody. Do badań wytypowano dwa rodzaje elektrod referencyjnych: bez szota (elektroda tlenkowo-srebrna Ag|Ag<sub>2</sub>O) i z szotem (elektroda siarczano-miedziana Cu|CuSO<sub>4</sub>). Środowiskiem elektrolitycznym był 1 mol/dm<sup>3</sup> roztwór NaOH.

Na Rys. 54 przedstawiono impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału otrzymane w wyniku potencjodynamicznych pomiarów DEIS z użyciem elektrod referencyjnych Ag|Ag<sub>2</sub>O i Cu|CuSO<sub>4</sub>. Widma DEIS zarejestrowane względem elektrody referencyjnej bez szota (Rys. 54a) są pozbawione zakłóceń w całym zakresie częstotliwości pomiarowych i polaryzacji. W przypadku elektrody z szotem (Rys. 54b), po przekroczeniu wartości potencjału ok. +2.6 V

vs Cu|CuSO<sub>4</sub> obserwowane jest duże zniekształcenie kształtu chwilowych widm impedancyjnych. Może być to spowodowane przez kilka czynników, takich jak m.in. wzrost oporów dyfuzyjnych pomiędzy kapilarą elektrody referencyjnej a środowiskiem elektrolitycznym czy brak warunków *quasi*-stacjonarnych w obrębie okna analizującego.



**Rys. 54.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym z użyciem różnych elektrod referencyjnych: (a) bez szota Ag|Ag<sub>2</sub>O, (b) z szotem Cu|CuSO<sub>4</sub>. Zakres polaryzacji: od  $E_{kor}$  do +8 V względem elektrody referencyjnej. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 7.0 Hz. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s.

Istnieje hipoteza, potwierdzona przez wieloletnie doświadczenie badawcze dr hab. inż. Pawła Ślepskiego, prof. nadzw. PG i jego zespołu zajmującego się rozwojem techniki DEIS, że do dynamicznych pomiarów impedancyjnych należy stosować elektrody referencyjne bez szota. W przypadku „tradycyjnych” zamkniętych elektrod referencyjnych, dostępnych komercyjnie na rynku, podstawowy problem występujący w pomiarach DEIS związany jest z impedancją szota, która stanowi dodatkową składową na chwilowych widmach impedancyjnych lub w skrajnych przypadkach uniemożliwia wykonanie miarodajnych pomiarów, które oddawałyby rzeczywiste zjawiska i procesy zachodzące w badanym układzie. Inną istotną wadą konstrukcji tego typu elektrod referencyjnych są zmiany składu elektrolitu zachodzące w otoczeniu szota (równowaga termodynamiczna na granicy faz nasycony roztwór wewnątrz elektrody referencyjnej/elektrolit na zewnątrz). W przypadku elektrod referencyjnych bez szota, które są eksponowane bezpośrednio w środowisku elektrolitycznym, problem ten nie występuje. W trakcie dynamicznych pomiarów impedancyjnych mogą zachodzić zmiany w właściwościach fizyko-chemicznych elektrolitu (zmiana składu, pH, zawartości tlenu, temperatury itd.), które wpływają na składową sygnału DC, jednak w pomiarach DEIS analizowana jest jedynie składowa AC.

Na podstawie przeprowadzonych badań zdecydowano, że najlepszą elektrodą referencyjną do pomiarów elektrochemicznych w wodnych środowiskach zasadowych jest elektroda tlenkowo-srebrna  $\text{Ag|Ag}_2\text{O}$ . Elektroda ta posiada stabilny i zdefiniowany potencjał standardowy, który jednak w pewnym stopniu zależy od aktywności stężeniowej jonów  $\text{OH}^-$ . W 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH potencjał standardowy elektrody  $\text{Ag|Ag}_2\text{O}$  jest równy +0.215 V vs NEW. W trakcie długotrwałych pomiarów wykazano, że potencjał elektrody tlenkowo-srebrnej utrzymuje się na stałym poziomie przez ok. 12 godzin, a następnie zmienia się nieznacznie. Dodatkowo, dzięki swojej prostej i trwałej konstrukcji oraz braku szota, elektroda  $\text{Ag|Ag}_2\text{O}$  może z powodzeniem być wykorzystywana do dynamicznych pomiarów impedancyjnych.

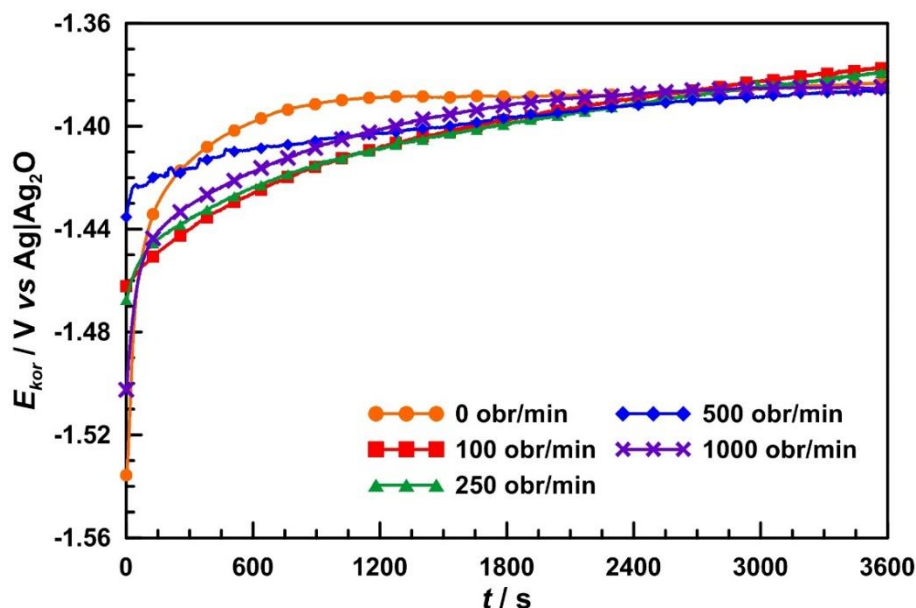
### VI.3. Wpływ mieszania elektrolitu na wyniki pomiarów elektrochemicznych

Właściwości hydrodynamiczne cieczy, które w warunkach laboratoryjnych mogą być utożsamiane z prędkością obrotową mieszania elektrolitu należą do grupy czynników zewnętrznych, determinujących szybkość korozji aluminium i jego stopów w wodnych roztworach alkalicznych. Wpływ mieszania środowiska elektrolitycznego na degradację metalu jest złożony i zależy od szeregu elementów, co opisano szczegółowo w punkcie I.4.3 pracy.

W ramach badań wstępnych podjęto próbę określenia wpływu mieszania elektrolitu na wyniki badań korozyjnych na przykładzie rzeczywistego układu badawczego, przedstawionego w podrozdziale VI.2. Pomiary elektrochemiczne obejmowały rejestrację zmian potencjału korozyjnego w czasie, elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną oraz polaryzację cykliczną. Badania wykonywano przy różnych prędkościach obrotowych mieszania, równych: 0, 100, 250, 500 i 1000 obr/min.

Zmiany potencjału korozyjnego w czasie 1 h trwania pomiaru przy różnych prędkościach mieszania elektrolitu przedstawiono na Rys. 55. Niezależnie od hydrodynamiki procesu

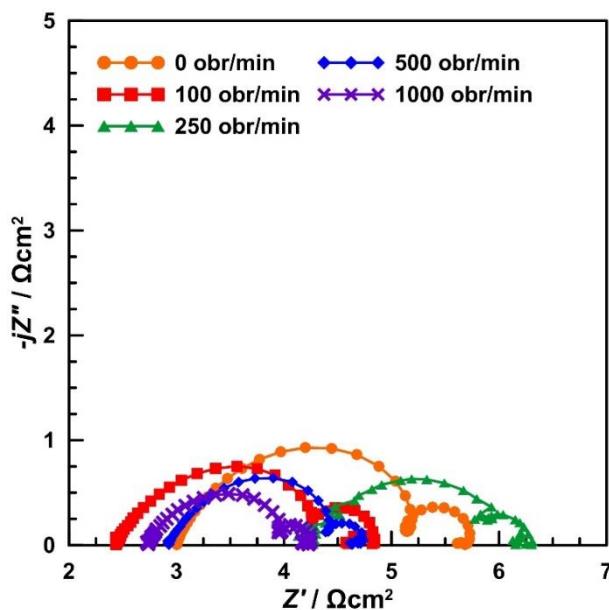
mieszania, we wszystkich przypadkach obserwuje się identyczny trend zmian. Początkowo, po zanurzeniu próbki stopu aluminium AA1050 w 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH bez wcześniejszego kondycjonowania układu, wartość potencjału korozyjnego rośnie, a po ok. 600 s stabilizuje się i osiąga stałą wartość równą -1.38 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Na podstawie uzyskanych charakterystyk  $E_{kor} = f(t)$  widać, że prędkość mieszania środowiska elektrolitycznego w zakresie od 0 do 1000 obr/min nie wpływa w istotny sposób na mierzoną wartość potencjału korozyjnego stopu aluminium AA1050 w środowisku alkalicznym.



**Rys. 55.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA1050 przy różnych prędkościach mieszania środowiska elektrolitycznego w zakresie od 0 do 1000 obr/min. Czas pomiaru: 3600 s. Elektrolit: 1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH.

Widma impedancyjne w projekcji Nyquista, otrzymane w wyniku pomiarów EIS w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego, zaprezentowano na Rys. 56. Dla badanego zakresu częstotliwości pomiarowych sygnału pobudzenia, widma EIS składają się z co najmniej trzech stałych czasowych, w postaci wysoko- i niskoczęstotliwościowej pętli pojemnościowych oraz ujemnej pętli pojemnościowej, występującej w zakresie pośrednich częstotliwości. Sens fizyczny poszczególnych stałych czasowych występujących na widmach impedancyjnych zostanie omówiony w punkcie VII.1 pracy poświęconym mechanizmowi korozji aluminium w środowiskach zasadowych.

Można zauważyć, że wzrost prędkości mieszania elektrolitu przekłada się na spadek impedancji. Najprawdopodobniej związane jest to ze spadkiem odporności korozyjnej stopu aluminium AA1050. W wyniku dynamicznego mieszania elektrolitu, opory dyfuzyjne związane z transportem agresywnych korozyjnie jonów do aktywnej powierzchni metalu są mniejsze, a proces korozji zachodzi szybciej. Wzrost prędkości mieszania środowiska elektrolitycznego może przekładać się również na tworzenie się warstwy produktów korozji o gorszych właściwościach barierowych, jednak w przypadku próbki AA1050 nie zaobserwowano takiej sytuacji.

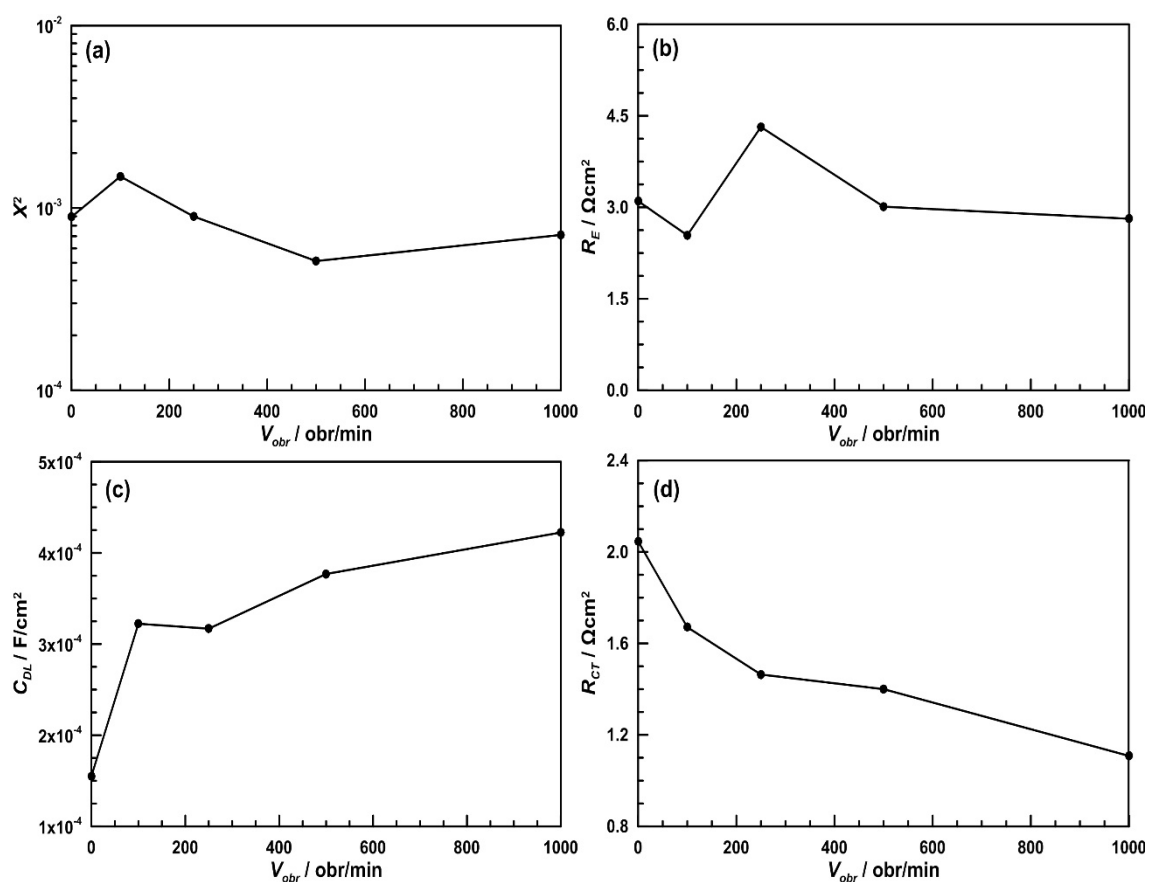


**Rys. 56.** Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopu aluminium AA1050 w 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH przy różnych prędkościach mieszania środowiska elektrolitycznego w zakresie od 0 do 1000 obr/min. Zakres częstotliwości: od 10.0 kHz do 0.1 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 15 mV. Pomiar EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy  $E_{kor} = -1.38$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez 1 h.

Aby potwierdzić hipotezę dotyczącą obniżania się odporności korozyjnej aluminium wraz ze wzrostem prędkości mieszania elektrolitu, wykonano analizę otrzymanych widm EIS. W tym celu ograniczono ich zakres do 1. stałej czasowej (wysokoczęstotliwościowej pętli pojemnościowej), a parametry elektryczne wyznaczono w oparciu o uproszczony elektryczny obwód zastępczy Randlesa w postaci  $R_E(C_{DL}R_{CT})$ , w którym  $R_E$  oznacza rezystancję elektrolitu,  $C_{DL}$  to pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, zaś  $R_{CT}$  reprezentuje rezystancję przeniesienia ładunku na granicy faz metal/elektrolit. Wyniki analizy widm EIS z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(C_{DL}R_{CT})$  zamieszczono na Rys. 57.

Wartość  $\chi^2$  w funkcji prędkości mieszania elektrolitu (Rys. 57a) jest w przybliżeniu stała i utrzymuje się na poziomie  $10^{-3}$ , co świadczy o dobrym dopasowaniu danych eksperymentalnych do modelu wyznaczonego w oparciu o zaproponowany elektryczny obwód zastępczy. Podobna sytuacja ma miejsce także w odniesieniu do rezystancji elektrolitu (Rys. 57b), która wynosi ok.  $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Jedynie w przypadku prędkości mieszania równej 100 obr/min, wartość  $R_E$  jest niższa o  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , zaś dla  $V_{obr} = 250$  obr/min – wyższa o  $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Różnice te mają raczej charakter losowy i nie prezentują konkretnego trendu zmian. Najprawdopodobniej związane są one z występowaniem bezpośrednio przy powierzchni przyelektrodowej obszarów o niższym lub wyższym stężeniu jonów  $\text{OH}^-$ . Wysokoczęstotliwościowa pętla pojemnościowa (1. stała czasowa), opisywana przez parametry  $C_{DL}$  (Rys. 57c) i  $R_{CT}$  (Rys. 57d), reprezentuje właściwości korozyjne stopu aluminium AA1050 w 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH. Wzrost prędkości mieszania elektrolitu przekłada się na wzrost pojemności warstwy podwójnej oraz spadek rezystancji przeniesienia ładunku, co wskazuje na pogorszenie się w tych warunkach hydrodynamicznych odporności korozyjnej metalu. Korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach

zasadowych towarzyszy intensywne wydzielanie się gazowego wodoru [120]. Mieszanie elektrolitu przyczynia się do usuwania powstających w wyniku reakcji katodowej pęcherzy gazu, które w przypadku środowisk stojących gromadzą się na powierzchni metalu i częściowo ograniczają dostęp agresywnego korozyjnie medium. Warto zauważyć, że największe zmiany wartości pojemności podwójnej warstwy elektrycznej i rezystancji przeniesienia ładunku występują pomiędzy układem bez mieszania ( $V_{obr} = 0$  obr/min) i przy najniższej prędkości mieszania, równej 100 obr/min. W przypadku badanego układu i zakresu stosowanych prędkości mieszania, kluczowym czynnikiem jest mieszanie środowiska elektrolitycznego lub jego brak, a nie prędkość z jaką jest ono prowadzone.

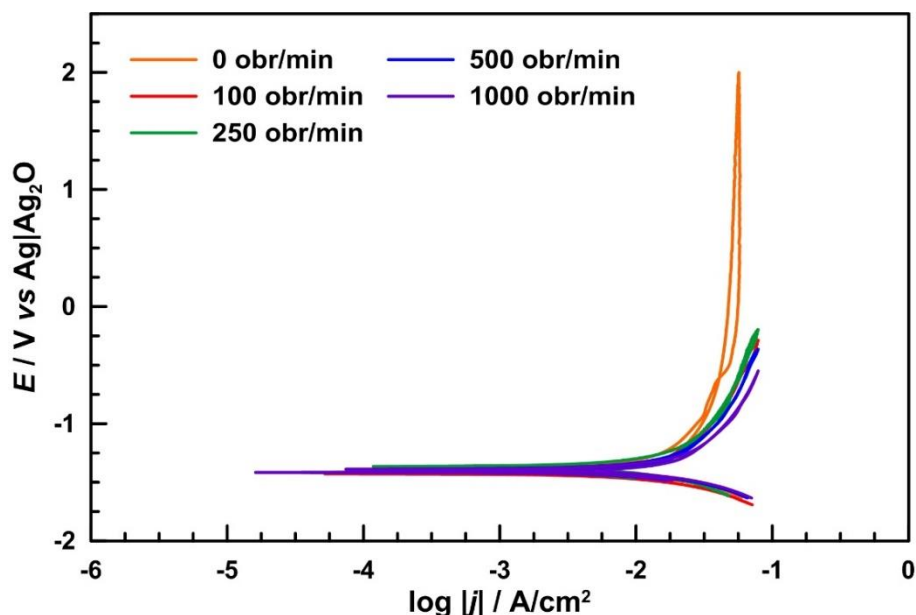


**Rys. 57.** Zmiany (a)  $\chi^2$  i parametrów elektrycznych: (b)  $R_E$ , (c)  $C_{DL}$  i (d)  $R_{CT}$  w funkcji prędkości mieszania środowiska elektrolitycznego dla stopu aluminium AA1050 w 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH wyznaczone na podstawie pomiarów EIS i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego w postaci  $R_E(C_{DL}R_{CT})$ .

Na Rys. 58 przedstawiono krzywe polaryzacyjne z pomiarów stałoprądowych. Stop aluminium AA1050 w 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH, niezależnie od mieszania elektrolitu i jego prędkości, znajduje się w stanie aktywnym i ulega korozji ogólnej. W roztworze bez mieszania w całym zakresie polaryzacji anodowej do +2 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O mierzona gęstość prądu jest niższa od wartości granicznej, wynoszącej 100 mA/cm<sup>2</sup>. W przypadku układów z mieszaniem elektrolitu, graniczna gęstość prądu zostaje osiągnięta przy potencjale równym 0 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Podobnie jak w przypadku interpretacji zmian parametrów elektrycznych wyznaczonych na podstawie analizy widm EIS, również tutaj obserwowany jest mechanizm związany ze zmianą



pola powierzchni płaszczyzny reakcji (obecność pęcherzy gazu na powierzchni metalu). Mieszanie środowiska elektrolitycznego może oddziaływać zarówno na reakcję katodową (usuwanie gazowego wodoru), jak i anodową (transport rozpuszczalnych produktów korozji i agresywnych korozyjnie jonów z i do granicy faz metal/elektrolit), co w efekcie prowadzi będzie do zaburzenia stabilności stanu pasywnego i rejestracji wyższych gęstości prądu wraz ze wzrostem polaryzacji anodowej w porównaniu do roztworu bez mieszania.



**Rys. 58.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA1050 w  $1 \text{ mol/dm}^3$  roztworze NaOH przy różnych prędkościach mieszania środowiska elektrolitycznego w zakresie od 0 do 1000 obr/min. Zakres polaryzacji: od  $-0.25 \text{ V vs } E_{\text{OCP}}$  do  $+2.00 \text{ V vs Ag}|\text{Ag}_2\text{O}$ . Szybkość zmian potencjału w czasie:  $2 \text{ mV/s}$ . Graniczna gęstość prądu:  $100 \text{ mA/cm}^2$ .

Ekstrapolacja prostoliniowych odcinków krzywych polaryzacyjnych w zakresie stosowalności prawa Tafela ( $\pm 0.25 \text{ V vs } E_{\text{OCP}}$ ) pozwala na wyznaczenie podstawowych parametrów korozyjnych, takich jak: potencjał i gęstość prądu korozyjnego oraz szybkość korozji. Wartości te, w odniesieniu do badanego zakresu prędkości mieszania środowiska elektrolitycznego od 0 do 1000 obr/min, są zbliżone i wynoszą:  $E_{\text{kor}} = -1.39 \text{ V vs Ag}|\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $j_{\text{kor}} = 26.08 \text{ mA/cm}^2$  oraz  $V_{\text{kor}} = 362.53 \text{ mm/rok}$ . Ze względu na dużą intensywność procesu korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych, wpływ mieszania elektrolitu jest niewielki i w przedstawionym przypadku może zostać pominięty.

**VII. WYNIKI I Dyskusja**

Badania własne, których wyniki zostały omówione w tym rozdziale rozprawy doktorskiej, dotyczyły dwóch podstawowych celów badawczych. Pierwszy z nich związany był z oceną mechanizmu i kinetyki procesu degradacji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych. W oparciu o szerokie spektrum technik pomiarowych, połączonych z obrazowaniem mikroskopowym zmian topografii oraz spektroskopowymi badaniami jakościowymi i ilościowymi, zaprezentowano szczegółowe studium elektrochemicznego procesu roztwarzania stopu aluminium AA1050 w roztworach o pH w zakresie 14 – 8.5, jak również dokonano analizy porównawczej odporności korozyjnej wybranych stopów aluminium AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020. Dodatkowo, oznaczono wpływ jonów nieorganicznych  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{Cl}^-$  na stabilność warstwy pasywnej na powierzchni stopu aluminium AA2024 w środowisku  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  roztworu NaOH.

Drugie z zamierzeń badawczych dotyczyło próby polepszenia odporności korozyjnej aluminium w środowiskach alkalicznych przy pomocy inhibitorów korozji. Do badań wykorzystano związki organiczne pochodzenia syntetycznego (kwasy mono- i polikarboksylowe), jak również substancje pochodzenia naturalnego (ekstrakty z żurawiny i pyłku pszczelego).

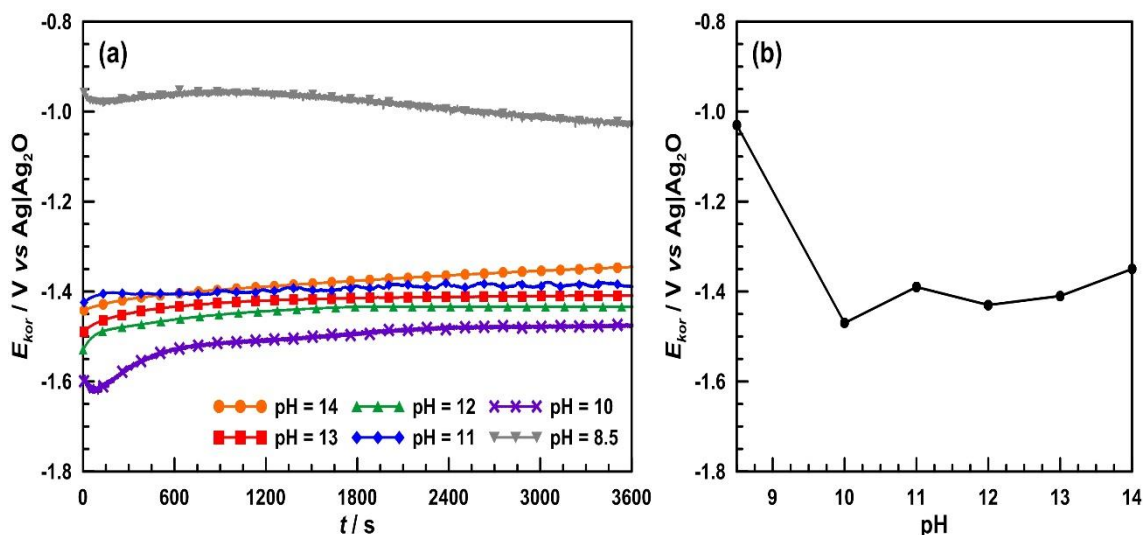
Wartością dodaną przeprowadzonych badań było opracowanie nowej metodyki wyznaczania izoterm adsorpcji, bazującej na pomiarach DEIS w trybie galwanostatycznym w funkcji zmieniającego się liniowo w czasie stężenia inhibitora korozji. Podejście to pozwoliło m.in. na określenie krytycznego stężenia inhibitora korozji, przy którym wykazywał on najwyższą efektywność działania inhibicyjnego.

**VII.1. Elektrochemiczne zachowanie stopu aluminium AA1050 w wodnych środowiskach zasadowych**

Korozja elektrochemiczna aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych przebiega pod kontrolą anodową, a szybkość tego procesu determinowana jest w szczególności przez stężenie jonów hydroksylowych. Z tego względu, w pierwszej kolejności podjęto próbę wyznaczenia pełnej kinetyki procesu roztwarzania metalu w funkcji zmiennej niezależnej – pH od 14 do 8.5. Badania wykonano w szerokim zakresie potencjałów, aby uwzględnić nie tylko zmiany zachodzące w warunkach stacjonarnych, ale również przy głębokiej polaryzacji anodowej do  $+8 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ , co w przyszłości mogłoby pozwolić na użycie aluminium jako materiału anodowego w bateriach i ogniwach paliwowych. Jako przedmiot badań wybrano stop aluminium AA1050, który zawiera minimum 99.5% wag. Al. Przedstawione w podrozdziale VII.1 wyniki badań zostały opublikowane w formie manuskryptu w czasopiśmie *Journal of Electroanalytical Chemistry* [640].

Na Rys. 59a przedstawiono zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu ekspozycji zarejestrowane dla stopu aluminium AA1050. Trend zmian  $E_{kor} = f(t)$  jest reprezentatywny i powtarzalny dla wszystkich z badanych roztworów w zakresie pH od 14 do 8.5. W ciągu pierwszych minut po zanurzeniu próbki AA1050 w elektrolicie zasadowym obserwuje się szybki

wzrost potencjału korozyjnego, który związany jest z utlenianiem się powierzchni aluminium. Stabilizacja wartości  $E_{kor}$  następuje po ok. 600 s trwania pomiaru, a potem fluktuacje nie przekraczają 0.01 V. Uzyskany charakter zmian potencjału korozyjnego w funkcji czasu dla aluminium w środowiskach zasadowych jest zgodny z wynikami doświadczalnymi przedstawionymi w pracach Rashvanda avei i wsp. [249] oraz Koroleva i wsp. [102].



**Rys. 59.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji: (a) czasu, (b) pH elektrolitu dla stopu aluminium AA1050 ekspozowanego w środowiskach zasadowych. Charakterystykę  $E_{kor} = f(\text{pH})$  wyznaczono po 1 h kondycjonowania układu [640].

Porównanie zmian potencjału korozyjnego w funkcji pH elektrolitu dla stopu aluminium AA1050 zamieszczono na Rys. 59b. Dla pH pomiędzy 14 a 10 wartość  $E_{kor}$  mieści się w przedziale od  $-1.35$  V do  $-1.47$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. W tym zakresie pH stop aluminium AA1050 znajduje się w stanie aktywnym i ulega anodowemu roztwarzaniu do jonów tetrahydroksyglinianowych  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Dla  $\text{pH} = 8.5$  potencjał korozyjny jest wyższy o  $+0.40$  V ( $-1.03$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O) w porównaniu do  $E_{kor}$  przy  $\text{pH} = 10$ . Wzrost potencjału korozyjnego w kierunku anodowym wskazuje na tworzenie się na powierzchni stopu aluminium AA1050 w  $\text{pH} = 8.5$  ochronnej warstwy pasywnej zbudowanej z tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Szybkości korozji, wyznaczone z pomiarów grawimetrycznych i LPR, pozwoliły na porównanie kinetyki procesu degradacji stopu aluminium AA1050 w wodnych środowiskach zasadowych o  $\text{pH} 14 - 8.5$  (Rys. 60). Dla każdego z badanego zakresu pH wykonano po 5 pomiarów grawimetrycznych. Próbki AA1050 zważono przed i po 1.5 godziny ekspozycji w agresywnych korozyjnie mediach na wadze analitycznej z dokładnością do 5 cyfr znaczących. Błąd aparatury pomiarowej wynosił  $\pm 0.0001$  g. Na podstawie zmierzonego ubytku masy, obliczono masową szybkość korozji korzystając z równania (74) [641–643]:

$$V_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (74)$$

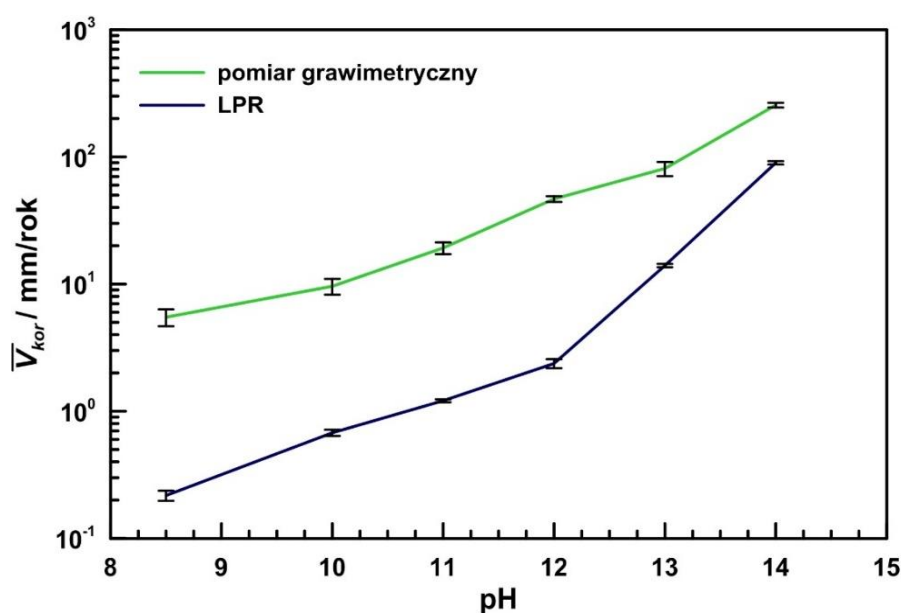
gdzie:  $V_m$  – masowa szybkość korozji [ $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{doba})$ ]

$\Delta m$  – zmiana masy próbki (różnica masy próbki przed i po ekspozycji) [g]

Następnie, masową szybkość korozji przekształcono na liniową szybkość korozji zgodnie ze wzorem (75):

$$V_{kor} = \frac{V_m \cdot 365}{1000 \cdot d} \quad (75)$$

Pomiary LPR miały charakter cykliczny. Dla każdego z pH zarejestrowano po 30 przebiegów  $E = f(j)$ . Gęstość prądu korozyjnego oszacowano przy pomocy równania (44), a liniową szybkość korozji obliczono ze wzoru (39).



**Rys. 60.** Zmiany szybkości korozji w funkcji pH elektrolitu  $\overline{V}_{kor} = f(\text{pH})$  dla stopu aluminium AA1050 wyznaczone na podstawie pomiarów gravimetrycznych (wartość średnia z 5 pomiarów) i LPR (wartość średnia z 30 cykli pomiarowych).

Trend zmian szybkości korozji w funkcji pH elektrolitu dla stopu aluminium AA1050 przedstawiony na Rys. 60, zarówno dla pomiarów gravimetrycznych, jak i LPR, jest taki sam. Spadek wartości pH środowiska elektrolitycznego w zakresie od 14 do 8.5 powoduje spadek szybkości korozji aluminium. Wykresy  $\overline{V}_{kor} = f(\text{pH})$  różnią się jednak dynamiką zmian. Dla pomiarów gravimetrycznych funkcja w przybliżeniu jest prostoliniowa. Na jednostkę pH następuje ok. 2-krotny spadek  $V_{kor}$ . Szybkość korozji wyznaczona na podstawie pomiarów LPR w zakresie pH 14 – 12 maleje 6-krotnie na jednostkę pH, a przy niższych wartościach pH od 12 do 8.5 2-krotnie.

Szybkość korozji stopu aluminium AA1050 dla pH = 14 wynosi 255.30 mm/rok (pomiar gravimetryczny) i 89.77 mm/rok (LPR), zaś dla pH = 8.5 jest równa odpowiednio 5.49 mm/rok i 0.22 mm/rok. Wartości szybkości korozji obliczone na podstawie zmian ubytku masy są zawsze wyższe przy danym pH niż z pomiarów LPR. Różnice te wynikają przede wszystkim ze specyfiki metod pomiarowych. W wyniku pomiarów gravimetrycznych uzyskiwana jest średnia szybkość korozji, która stanowi wartość wypadkową dla stanu początkowego (przed ekspozycją) i końcowego (po ekspozycji). Istotnym czynnikiem jest czas ekspozycji, ponieważ szybkość korozji zmienia się w czasie. W pomiarach LPR oblicza się chwilową szybkość korozji, która

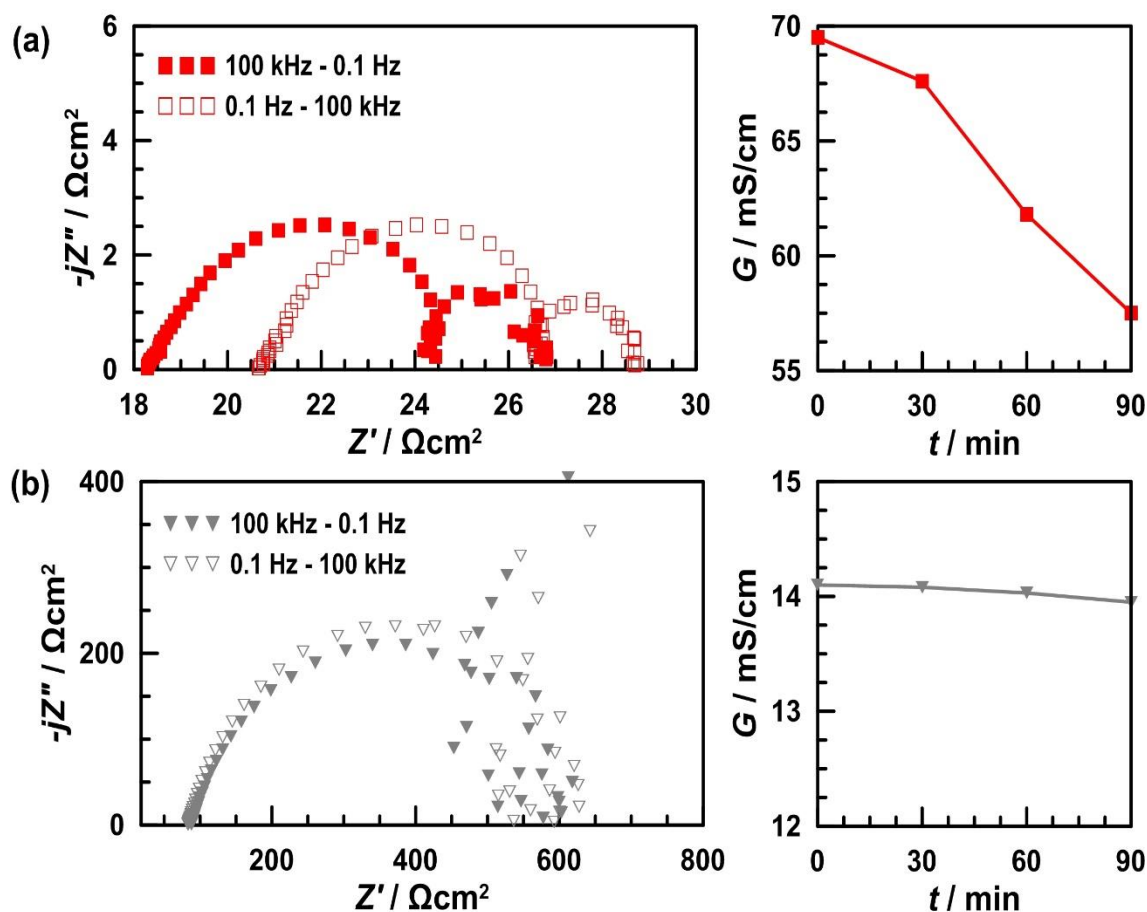
obrazuje intensywność procesu degradacji w czasie rzeczywistym. Dodatkowo, metoda LPR pozwala na zmierzenie bardzo niskich szybkości korozji, co w przypadku pomiarów grawimetrycznych może być niekiedy bardzo trudne lub niemożliwe (problemy z detekcją bardzo małych zmian masy, błędy związane z obecnością produktów korozji na powierzchni metalu).

Podsumowując, zmiany szybkości korozji stopu aluminium AA1050 w funkcji pH elektrolitu nie posiadają ściśle wykładniczego charakteru, jak to powinno mieć miejsce w przypadku wyłącznego wpływu stężenia jonów hydroksylowych  $\text{OH}^-$ , powodujących rozpuszczanie ochronnej warstwy pasywnej i korozję aluminium. Można zatem wysunąć hipotezę, że kinetyka procesu degradacji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych zależy również od stężenia jonów tetrahydroksyglinianowych  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  w zewnętrznej warstwie Helmholtza. Chu i wsp. [121] wysunęli podobne wnioski. Autorzy zauważyli, że szybkość korozji czystego aluminium rośnie wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{OH}^-$  i maleje ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  przy danym pH. Dodatkowo, obserwowany na wykresie  $\overline{V}_{kor} = f(\text{pH})$  na Rys. 60 znacznie mniejszy stosunek  $\Delta\overline{V}_{kor}/\Delta\text{pH}$  wyznaczony z pomiarów LPR w zakresie pH 12 – 10, może sugerować obecność stabilnej warstwy produktów korozji na powierzchni metalu, co przekłada się bezpośrednio na spadek szybkości korozji. Warstwa ta rozpuszcza się w środowiskach elektrolitycznych o pH powyżej 12.

Większość procesów elektrochemicznych zachodzi w warunkach niestacjonarnych. Badanie tych zjawisk przy pomocy klasycznej techniki EIS, w której sygnał pobudzenia ma charakter sekwencyjny „częstotliwość po częstotliwości” jest bardzo utrudnione [587]. W celu weryfikacji możliwości zastosowania klasycznej techniki EIS do badania procesu anodowego roztwarzania stopu aluminium AA1050 w wodnych środowiskach alkalicznych wykonano po dwa pomiary: w malejącej i rosnącej kolejności częstotliwości napięciowego sygnału pobudzenia w zakresie 100.0 kHz – 0.1 Hz. Przykładowe widma impedancyjne w projekcji Nyquista otrzymane klasyczną techniką EIS dla stopu aluminium AA1050 w środowiskach zasadowych o pH 13 i 8.5 przedstawiono na Rys. 61. Kształt widm impedancyjnych jest zgodny z danymi zawartymi w literaturze [143,192,388]. Widma impedancyjne EIS składają się z trzech stałych czasowych. Pierwsza stała czasowa ma postać pętli pojemnościowej i występuje w zakresie wysokich częstotliwości pomiarowych. Druga stała czasowa jest zlokalizowana przy pośrednich częstotliwościach i tworzy ją ujemna pętla pojemnościowa. Trzecia niskoczęstotliwościowa stała czasowa, podobnie jak 1., ma postać pętli pojemnościowej.

Widma impedancyjne EIS dla pH = 13 (Rys. 61a) są przesunięte względem siebie wzdłuż osi X, co związane jest z niestacjonarnością badanego układu w trakcie trwania pomiaru impedancyjnego. Potwierdzają to także zmiany przewodnictwa właściwego środowiska elektrolitycznego. Na początku eksperymentu konduktywność wynosi 69.5 mS/cm, a po jego zakończeniu jest równa 57.5 mS/cm. Podobne zmiany obserwowano również dla pozostałych elektrolitów w zakresie pH 14 – 11. W wyniku korozji aluminium do roztworu przechodzą jony  $\text{Al}^{3+}$ , które następnie reagują z jonami  $\text{OH}^-$  i przekształcają się w  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Proces ten jest na tyle intensywny, że duże stężenie powstających jonów tetrahydroksyglinianowych powoduje obniżanie się przewodnictwa elektrycznego roztworu

w pobliżu powierzchni elektrody, co związane jest ze wzrostem oddziaływań międzycząsteczkowych oraz spadkiem ruchliwości jonów.



**Rys. 61.** Przykładowe reprezentatywne widma impedancyjne w projekcji Nyquista otrzymane klasyczną techniką EIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych: (a) pH = 13, (b) pH = 8.5. Zakres częstotliwości: 100.0 kHz – 0.1 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 10 mV. Pomiar EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy  $E_{kor} = -1.39$  V (pH = 13) i  $-1.10$  V (pH = 8.5) vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Dla każdego z pH wykonano po dwa pomiary EIS: w malejącej i rosnącej kolejności częstotliwości napięciowego sygnału pobudzenia. Po prawej stronie zaprezentowano zmiany przewodnictwa właściwego elektrolitów w trakcie trwania pomiaru EIS  $G = f(t)$  [640].

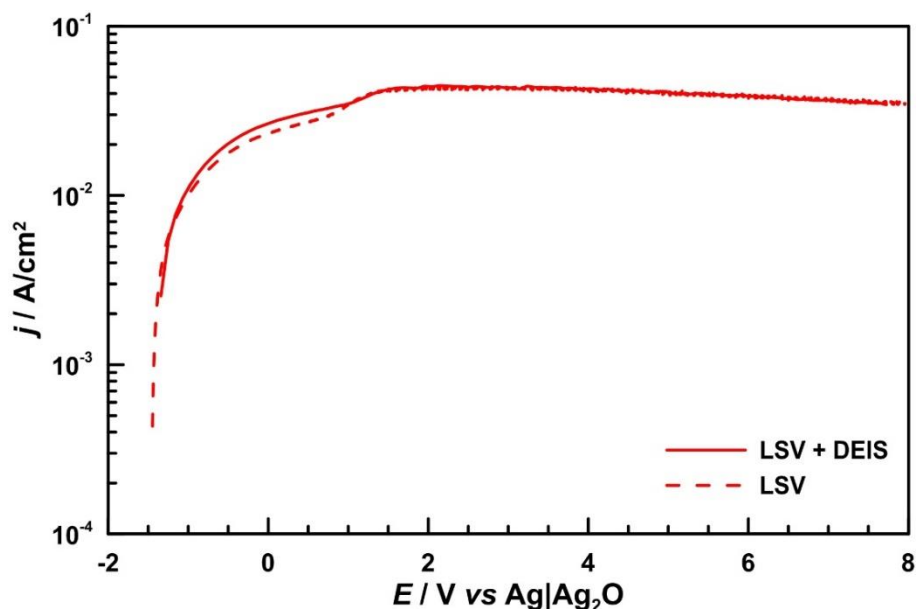
Widma EIS zarejestrowane dla stopu aluminium AA1050 w elektrolitach o pH 10 – 8.5 (Rys. 61b) wykazują ten sam charakter zmian niezależnie od kolejności częstotliwości napięciowego sygnału pobudzenia, jednak w zakresie najniższych częstotliwości pomiarowych 15.0 – 0.1 Hz dane impedancyjne są bardzo rozproszone. Warto zaznaczyć, że odległość pomiędzy elektrodą referencyjną i badaną była stała w trakcie trwania pomiarów EIS.

Przeprowadzone badania dowodzą, że klasyczna technika EIS nie powinna być stosowana do układów korozyjnych charakteryzujących się wysokim poziomem niestacjonarności, takich jak proces anodowego roztwarzania aluminium w wodnych środowiskach zasadowych. W punkcie V.4.5 pracy wspomniano, że w trakcie pomiarów EIS muszą zostać spełnione trzy kardynalne warunki: liniowość, przyczynowość i stacjonarność. Ostatnie kryterium stanowi główne ograniczenie, ponieważ większość procesów korozyjnych

zmienia się dynamicznie w czasie, co jest szczególnie widoczne w zakresie najniższych częstotliwości pomiarowych.

Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna eliminuje większość ograniczeń występujących w pomiarach EIS. Dzięki zastosowaniu multisinusoidalnego sygnału pobudzenia możliwe jest badanie układów niestacjonarnych, w których obserwowane są dynamiczne zmiany potencjału, prądu lub właściwości fizyko-chemicznych środowiska elektrolitycznego w trakcie trwania pomiaru impedancyjnego. Podejście to pozwala na znaczne skrócenie czasu trwania pomiaru, który zależy jedynie od najniższej częstotliwości składowej w paczce pomiarowej. Jak wspomniano w punkcie V.4.6 pracy, pomiar DEIS może być wykonywany jednocześnie z pomiarem prądu stałego np. w trakcie polaryzacji cyklicznej, co umożliwi uzyskanie bardziej szczegółowej charakterystyki badanego układu.

Na Rys. 62 zamieszczono przykładowe krzywe voltamperometryczne uzyskane niezależnych podczas pomiaru LSV oraz jednoczesnych pomiarów LSV + DEIS dla stopu aluminium AA1050 w środowisku elektrolitycznym o pH = 13. Próbkę polaryzowano w zakresie od  $E_{kor}$  do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Eksperyment ten posłużył do weryfikacji poprawności wyznaczania charakterystyk stałoprądowych w wyniku dekompozycji multisinusoidalnego sygnału pobudzenia  $\Delta P$  stosowanego w pomiarach DEIS. Wykresy  $j = f(E)$  prezentują ten sam charakter zmian i są praktycznie identyczne dla obu pomiarów. Potwierdza to, że w trakcie pomiarów DEIS możliwe jest jednoczesne rejestrowanie chwilowych widm impedancyjnych AC i charakterystyk stałoprądowych DC dla badanego układu elektrochemicznego, a multisinusoidalny sygnał pobudzenia nie wpływa na zaburzenie przebiegu zmian  $j = f(E)$ .

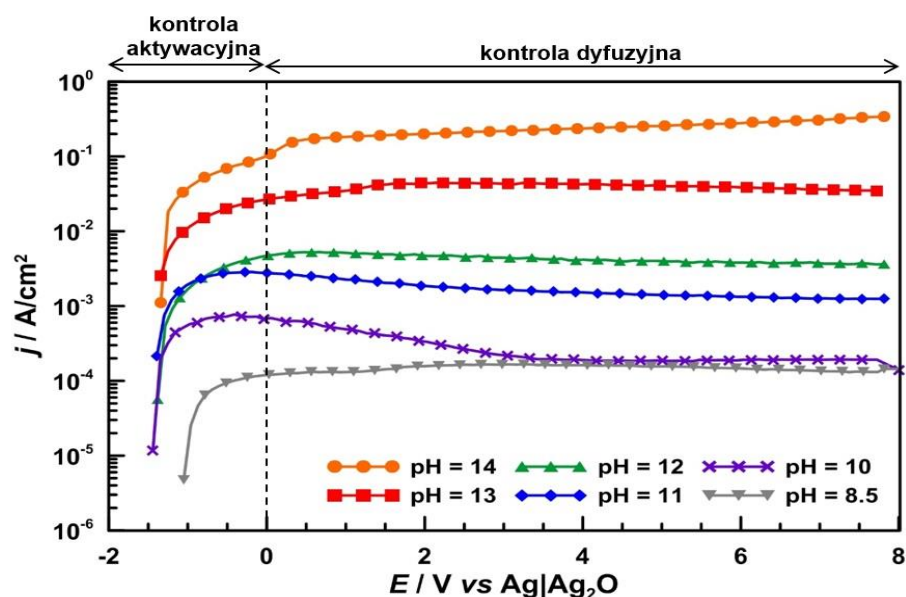


**Rys. 62.** Krzywe voltamperometryczne  $j = f(E)$  wyznaczone na podstawie pomiarów LSV i LSV + DEIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowisku zasadowym o pH = 13. Zakres polaryzacji: od  $E_{kor}$  do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s.

Na Rys. 63 zaprezentowano charakterystyki stałoprądowe  $j = f(E)$  otrzymane w trakcie pomiarów LSV + DEIS w zakresie głębokiej polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Aktywność elektrochemiczna stopu aluminium AA1050 wzrasta wraz ze wzrostem stężenia jonów OH<sup>-</sup>,



co przekłada się bezpośrednio na wyższe gęstości prądu anodowego. Wartość  $j$  rośnie o ok. rząd wielkości wraz ze wzrostem pH o jednostkę.



**Rys. 63.** Krzywe voltamperometryczne  $j = f(E)$  wyznaczone na podstawie pomiarów LSV + DEIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych o pH 14 – 8.5. Zakres polaryzacji: od  $E_{kor}$  do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s [640].

Przebieg krzywych voltamperometrycznych jest podobny w całym badanym zakresie pH 14 – 8.5. Początkowo, do ok. 0 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O wraz ze wzrostem polaryzacji anodowej rośnie również liniowo gęstość prądu. W zakresie potencjałów od  $E_{kor}$  do 0 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O szybkość reakcji korozyjnej kontrolowana jest przez utlenianie aluminium do jonów Al<sup>3+</sup> (kontrola aktywacyjna). Powyżej potencjału równego 0 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O, szybkość korozji kontrolowana jest przez szybkość dyfuzji jonów Al<sup>3+</sup> z płaszczyzny reakcji do objętości elektrolitu. Niekiedy, na powierzchni elektrody mogą powstawać produkty o niskim przewodnictwie elektrycznym, co będzie skutkowało przesyleniem roztworu w warstwie przyelektrodowej, a na krzywych voltamperometrycznych pojawieniem się *plateau* z nieregularnymi oscylacjami prądowymi (kontrola migracyjna). Dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach elektrolitycznych o pH 14 – 8.5 nie zaobserwowano takiej sytuacji.

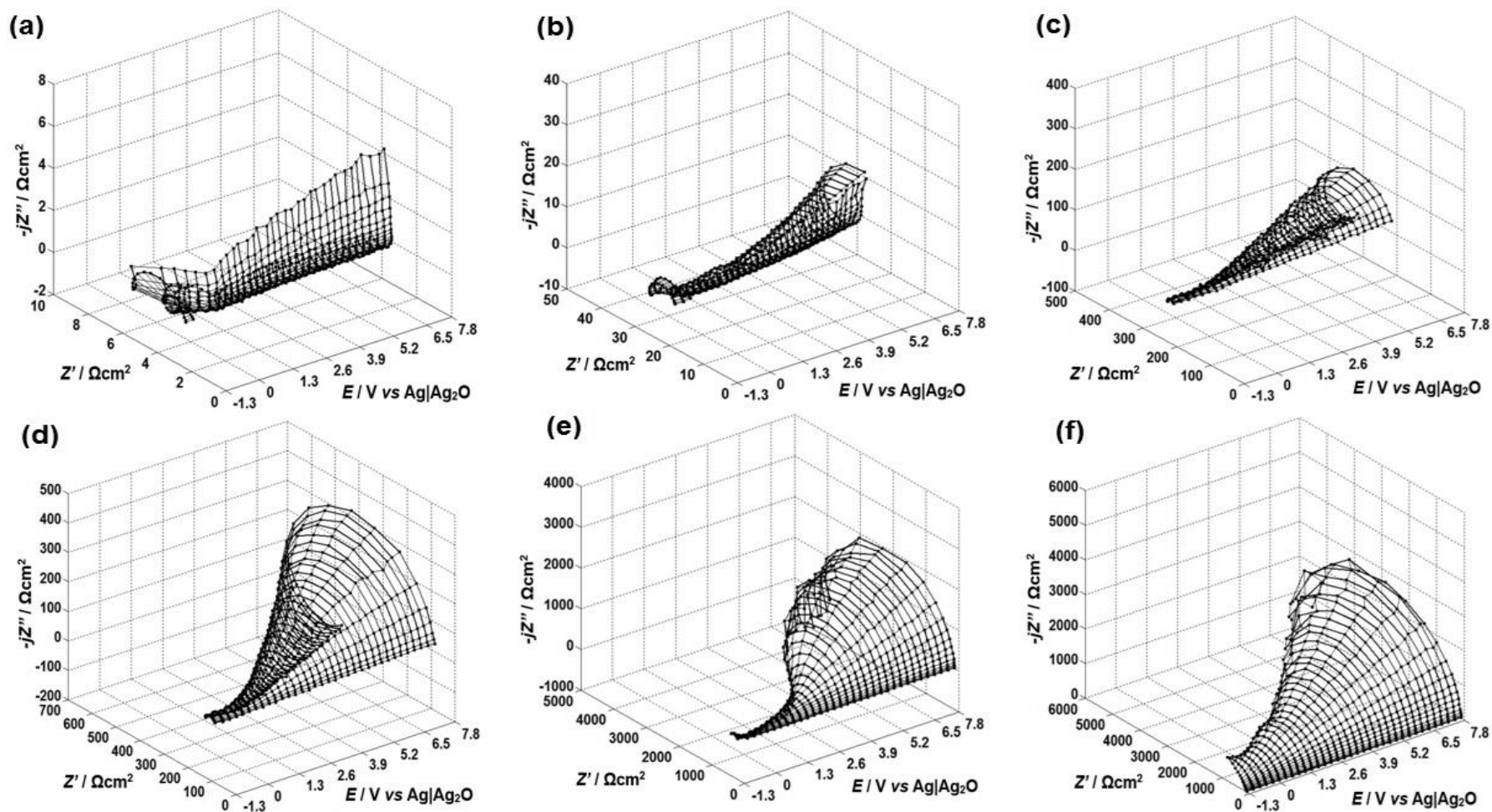
Zastosowanie głębokiej polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O w potencjodynamicznych pomiarach DEIS umożliwiło prześledzenie zmian zachodzących w trakcie degradacji stopu aluminium AA1050 w środowiskach alkalicznych o pH od 14 do 8.5, związanych m.in. ze zmianą kontroli reakcji korozyjnej z aktywacyjnej na dyfuzyjną. W rozdziale II stwierdzono, że aluminium może stanowić atrakcyjny materiał anodowy w bateriach i ogniwach paliwowych, ale wciąż dużym problemem jest jego przyspieszona samo-korozja w elektrolitach zasadowych. Potencjał i prąd, generowane w trakcie pracy ogniwa paliwowego, to kluczowe parametry definiujące moc i gęstość energii. Zastosowanie odpowiedniego modelu matematycznego pozwala na symulowanie charakterystyk elektrycznych baterii w trakcie zmieniających się dynamicznie warunków pracy [406,407]. Yang i wsp. [405] w oparciu o model z wielomianem sześciennym wyznaczyli parametry pracy baterii Al/powietrze z elektrolitem



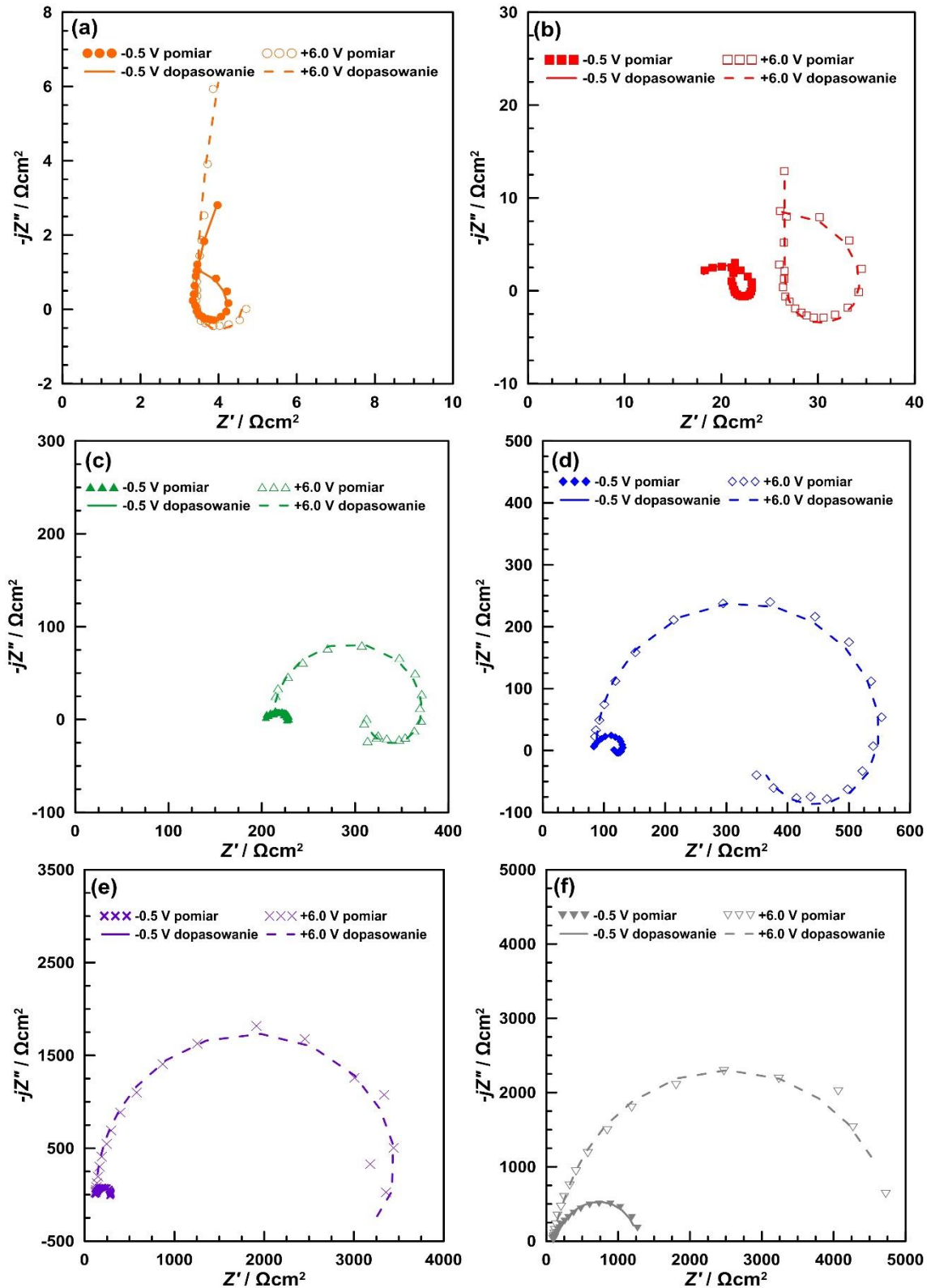
zasadowym ( $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ AlO}_2^- + 4 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ ) dla temperatury  $60^\circ\text{C}$ . Przy potencjale równym  $+1.8 \text{ V}$  gęstość prądu korozyjnego wynosiła  $0.100 \text{ kA/m}^2$ , ale przewiduje się, że wartość tą można obniżyć do  $0.024 \text{ kA/m}^2$  przy  $E = +2.2 \text{ V}$ . Nakahara i wsp. [644] badali wpływ polaryzacji anodowej na parametry pracy baterii Al/PTMA o dużej pojemności elektrycznej. Pojedyncza bateria pracowała w zakresie potencjałów od  $+2.5$  do  $+4.2 \text{ V}$ , a stos złożony z 4 ogniw Al/PTMA w zakresie od  $+8.0$  do  $+16.8 \text{ V}$ . Powyższe prace potwierdzają konieczność prowadzenia badań w szerokim zakresie potencjałów, co pozwoli na oznaczenie anodowego mechanizmu korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych i opracowanie skutecznych metod jej przeciwdziałania.

Impedancjogramy DEIS w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane dla stopu aluminium AA1050 zamieszczono na Rys. 64. Chwilowe widma impedancyjne dla pH od 14 do 8.5 charakteryzują się dynamicznym trendem zmian w funkcji potencjału. Dla badanego zakresu częstotliwości pomiarowych multisinusoidalnego sygnału pobudzenia zastosowanego w pomiarach DEIS, widma impedancyjne składają się z co najmniej dwóch stałych czasowych o charakterze pojemnościowym. Ich natura i ilość zależy od pH środowiska elektrolitycznego.

W celu bardziej przejrzystej prezentacji danych na Rys. 65 przedstawiono chwilowe widma impedancyjne DEIS uzyskane przy wartościach potencjałów polaryzacji anodowej równych  $-0.5$  i  $+6.0 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ , odpowiadających odpowiednio kontroli aktywacyjnej i dyfuzyjnej. Średnice pętli pojemnościowych, reprezentujących na widmach DEIS poszczególne stałe czasowe, rosną wraz ze wzrostem polaryzacji anodowej próbki AA1050 w środowiskach elektrolitycznych o pH 14 – 8.5. Chwilowe widma impedancyjne otrzymane dla pH 14 i 13 (Rys. 65a i b) początkowo składają się z dwóch stałych czasowych, a wzrost potencjału polaryzacji anodowej wpływa na zmianę kinetyki procesu korozji, co przejawia się częściowym zanikiem 1. stałej czasowej i pojawieniem się fragmentu 3. stałej czasowej o charakterze pojemnościowym. W zakresie pH 12 – 10 (Rys. 65c – e) chwilowe widma impedancyjne, niezależnie od potencjału polaryzacji anodowej, zbudowane są z dwóch stałych czasowych. W środowisku elektrolitycznym o najniższym pH = 8.5 (Rys. 65f) na chwilowych widmach impedancyjnych nie występuje ujemna pętla pojemnościowa. Widma te posiadają dwie stałe czasowe o charakterze pojemnościowym, które częściowo nachodzą na siebie. Kształt chwilowych widm impedancyjnych w projekcji Nyquista, uzyskanych na podstawie potencjodynamicznych pomiarów DEIS w zakresie potencjałów od  $E_{kor}$  do  $+8 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ , jest zgodny i spójny z wynikami własnych badań klasyczną techniką EIS oraz wynikami przedstawionymi w literaturze przedmiotu [143,192,388].



**Rys. 64.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych: (a) pH = 14, (b) pH = 13, (c) pH = 12, (d) pH = 11, (e) pH = 10, (f) pH = 8.5. Zakres polaryzacji: od  $E_{kor}$  do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Zakres częstotliwości: od 11.3 kHz do 7.0 Hz. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s [640].



**Rys. 65.** Chwilowe widma impedancyjne w projekcji Nyquista z potencjodynamicznych pomiarów DEIS dla potencjałów polaryzacji anodowej  $-0.5$  i  $+6.0$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych: (a) pH = 14, (b) pH = 13, (c) pH = 12, (d) pH = 11, (e) pH = 10, (f) pH = 8.5. Na przedstawionych wykresach linie reprezentują jakość dopasowania elektrycznego obwodu zastępczego do modelu, natomiast punkty to dane eksperymentalne [640].



Do analizy chwilowych widm impedancyjnych, otrzymanych w wyniku potencjodynamicznych pomiarów DEIS, zastosowano elektryczny obwód zastępczy w postaci  $R_E(C_1(R_1(C_2R_2)))$ . Przy jego wyborze kierowano się wcześniejszymi wynikami badań impedancyjnych związanych z aluminium i jego stopami w środowiskach alkalicznych [246,254,441], kształtem otrzymanych chwilowych widm impedancyjnych oraz próbą wy tłumaczenia sensu fizycznego poszczególnych stałych czasowych. W zaproponowanym elektrycznym obwodzie zastępczym  $R_E$  stanowi rezystancję elektrolitu,  $R_1$  i  $C_1$  to rezystancja przeniesienia ładunku i pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, natomiast  $R_2$  i  $C_2$  w zakresie pośrednich i niskich częstotliwości pomiarowych opisują rezystancję i pojemność warstwy adsorpcyjnej utworzonej przez jony  $Al_{ads}^+$ ,  $Al_{ads}^{3+}$ ,  $OH_{ads}^-$  na powierzchni badanego stopu aluminium AA1050.

Elektryczny obwód zastępczy zawiera ujemną pojemność  $C_2$  i rezystancję  $R_2$ , zamiast parametru związanego z indukcją  $L$ . Wy tłumaczenie sensu fizycznego ujemnej pojemności można znaleźć w pracach Shulmana i wsp. [645] oraz Jonschera i wsp. [646,647]. Ujemna pojemność, opisująca właściwości dielektryczne materiałów, jest szeroko stosowana w wielu dziedzinach nauki, takich jak: fizyka, chemia, biologia, geologia czy elektronika. Do szerokiej grupy materiałów charakteryzujących się ujemną pojemnością należą: krystaliczne i amorficzne urządzenia półprzewodnikowe [648–652], związki organiczne [653–655], materiały kompozytowe i nanomateriały [656–660], ogniwa elektrochemiczne [661,662], próbki geologiczne [663], błony biologiczne [664,665] i inne [666].

Shulman i wsp. [645] wskazują, że ujemna wartość pojemności może występować na granicy faz i/lub w głębi (objętości) materiału. Charakteryzuje się ona następującymi cechami:

- Ujemna pojemność powstaje przy obecności stałego napięcia DC.
- Zależność prąd-potencjał ma charakter superliniowy (w fazie przewodzenia  $1/R_{AC}$  następuje wzrost ujemnej pojemności przy stałej wartości napięcia DC).
- Obserwowana jest silna dyspersja admitancji, która spełnia zależność (76):

$$\frac{1}{R_{AC}} + j\omega C \propto \frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad (76)$$

gdzie:  $R_{AC}$  – rezystancja prądu przemiennego [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]

W układach rzeczywistych ujemna pojemność nie odnosi się do liniowych systemów poniżej częstotliwości mikrofalowych, ponieważ parametr  $\tau$  jest interpretowany jako nośnik o czasie relaksacji  $\ll 10^{-9}$  s, zaś  $\omega C$  jest pomijalnie małe w fazie  $1/R_{AC}$ . Źródłem ujemnej pojemności jest wyłączona faza prądu, która stanowi kombinację napięcia stałego i nieliniowego.

Jonscher [646] zaproponował wy tłumaczenie sensu fizycznego ujemnej pojemności w oparciu o analizę jej zachowania w dziedzinie czasowej z zastosowaniem funkcji skokowej, w której obserwowany jest początkowy wzrost, a następnie spadek napięcia wraz ze wzrostem czasu, aż do osiągnięcia wartości bliskiej zeru. Zachowanie to, w porównaniu z „normalną” relaksacją stałej dielektrycznej, jest dość nietypowe i występuje m.in. w procesach związanych

z transportem ładunku. W normalnych warunkach pracy, części rzeczywiste i urojone stałej dielektrycznej ( $\epsilon'$  i  $j\epsilon''$ ) oraz pojemności ( $C'$  i  $jC''$ ) są wartościami dodatnimi, co oznacza, że polaryzacja/ładowanie w fazie związane jest z przepływem napięcia (pola) i utratą energii przez zachodzący w badanym układzie proces. Części urojone stałej dielektrycznej i pojemności nie mogą być ujemne w układach pasywnych, ponieważ oznaczałoby to wzrost ich energii wraz ze zmianą polaryzacji. Sytuacja ta ma miejsce jedynie w układach aktywnych, gdzie zachodzi inwersja obsadzeń lub ujemny efekt temperaturowy, co stanowi skutek efektywnego transferu energii z „pompującego” źródła do pola (na tej zasadzie działają źródła promieniowania laserowego). Ujemne wartości  $\epsilon'$  i  $C'$  występują w układach z oscylacjami polaryzacji w anafazie wraz z przemieszaniem się pola oraz w układach rezonansowych powyżej częstotliwości rezonansowej.

W kontekście badań korozyjnych, Elkin i wsp. [667] przedstawili rozważania teoretyczne i wyniki badań eksperymentalnych, dotyczące zastosowania ujemnej pojemności do analizy widm impedancyjnych otrzymanych dla żelaza w środowisku kwaśnym o pH = 5.5. Autorzy wykazali, że źródłem niskoczęstotliwościowej ujemnej pojemności jest współwystępowanie dwóch nierównowagowych procesów, które składają się na dwuetapowy proces faradajowski związany z adsorpcją produktów pośrednich w wyniku aktywnego anodowego roztwarzania żelaza. Różniczka z ujemnej pojemności stanowi pochodną z powierzchniowego ładunku elektrody po jej potencjale, obliczoną dla malejącego fragmentu funkcji  $q = f(E)$ .

Użycie parametru elektrycznego reprezentowanego przez indukcyjność  $L$  do analizy danych impedancyjnych implikuje konieczność posiadania przez badany układ zdolności magazynowania energii w polu magnetycznym na powierzchni stałej elektrody. Elektryczny obwód zastępczy składający się z  $RL$  może być stosowany w zakresie wysokich częstotliwości pomiarowych  $\omega \gg R/L$ , gdy spełniona jest następująca zależność [646]:

$$C_{EFF} = -\frac{1}{\omega^2 L} \quad (77)$$

gdzie:  $C_{EFF}$  – pojemność efektywna [F/cm<sup>2</sup>]

Pojemność efektywna  $C_{EFF}$  w równaniu (77) ma wartość ujemną i jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu z częstotliwości.

Istnieje wiele doniesień literaturowych, w których do interpretacji widm impedancyjnych otrzymanych dla aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach alkalicznych stosowany jest parametr elektryczny  $L$  [143,192,388,668,669]. W rzeczywistości, ujemna pojemność reprezentuje to samo co indukcyjność, tyle że jej stosowanie jest bardziej uzasadnione, ponieważ jakakolwiek warstwa formująca się na powierzchni aluminium i jego stopów (warstwa pasywna, adsorpcyjna i/lub produktów korozji) nie posiada właściwości magnetycznych. Parametr elektryczny w postaci ujemnej pojemności może wydawać się nieco abstrakcyjny, ale jest on w pełni słuszny ze względu na sens fizyczny zjawisk, do których się on odnosi.

Elektryczny obwód zastępczy  $R_E(C_1(R_1(C_2R_2)))$  użyto do analizy chwilowych widm impedancyjnych otrzymanych dla pH w zakresie 12 – 8.5. Dla środowiska elektrolitycznego

o najniższym pH, na widmach DEIS nie występuje ujemna pętla pojemnościowa i inny jest też sens fizyczny 2. stałej czasowej. Dodatkowo wartości  $C_2$  i  $R_2$  dla pH = 8.5 opisują właściwości elektryczne warstwy pasywnej na powierzchni stopu aluminium AA1050. W przypadku pH 14 i 13, elektryczny obwód zastępczy został rozszerzony o dodatkową 3. stałą czasową  $R_E(C_1(R_1(C_2(R_2(C_3R_3))))))$ . W wyniku elektrochemicznego rozpuszczania się aluminium w wodnych środowiskach zasadowych na jego powierzchni formuje się warstwa produktów korozji. Zjawisko to na widmach impedancyjnych manifestuje się w postaci 3. stałej czasowej (pętli pojemnościowej) w zakresie najniższych częstotliwości pomiarowych [143,246,322].

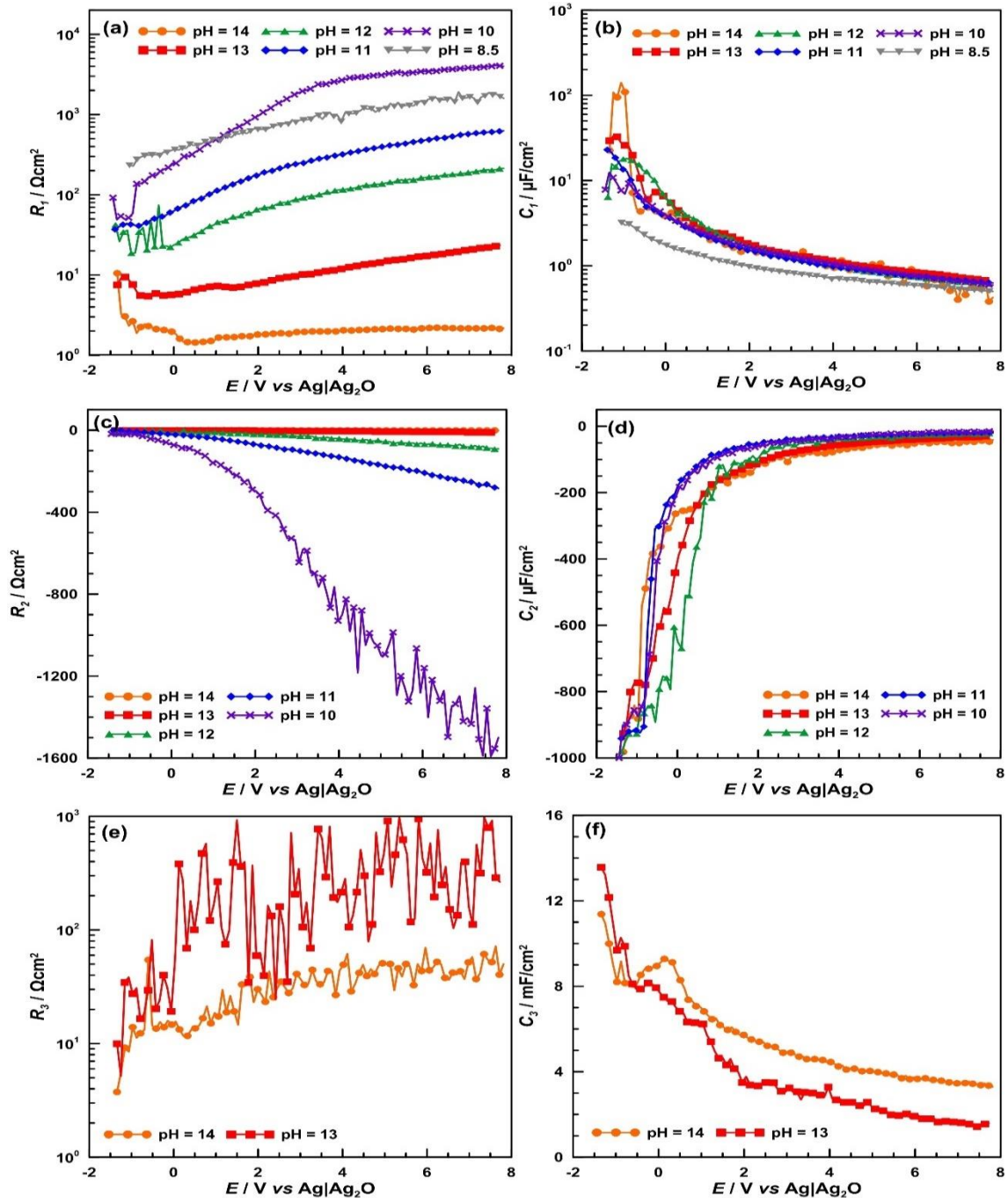
Średnie wartości parametrów  $\chi^2$  i rezystancji elektrolitu przedstawiono w Tabeli 30. Jakość dopasowania chwilowych widm impedancyjnych z potencjodynamicznych pomiarów DEIS do modelu wyznaczonego w oparciu o zaproponowany elektryczny obwód zastępczy jest dobra. Średnia wielkość  $\chi^2$  mieści się w przedziale  $10^{-3} - 10^{-4}$ . Przewodnictwo właściwe środowiska elektrolitycznego wpływa na rezystancję elektrolitu. Przy danej wartości pH, parametr  $R_E$  ma w przybliżeniu stałą wartość. W zakresie pH od 14 do 12 wraz ze spadkiem pH o jednostkę, rezystancja elektrolitu rośnie o rząd wielkości, co jest związane ze spadkiem przewodnictwa właściwego roztworu. Badania w pH 11 – 8.5 prowadzono w roztworach buforowych, aby zapewnić odpowiednią wartość przewodnictwa właściwego środowiska, umożliwiającą wykonanie pomiarów elektrochemicznych. Tłumaczy to, dlaczego w tym przedziale pH, wartości parametru elektrycznego  $R_E$  są podobne.

**Tabela 30.** Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu i średnie wartości rezystancji elektrolitu wyznaczone na podstawie analizy chwilowych widm impedancyjnych z pomiarów DEIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych o pH 14 – 8.5.

	pH = 14	pH = 13	pH = 12	pH = 11	pH = 10	pH = 8.5
$\overline{\chi^2}$	$3.63 \cdot 10^{-4} \pm 1.48 \cdot 10^{-4}$	$2.74 \cdot 10^{-4} \pm 1.84 \cdot 10^{-4}$	$2.71 \cdot 10^{-4} \pm 1.03 \cdot 10^{-4}$	$6.02 \cdot 10^{-4} \pm 2.02 \cdot 10^{-4}$	$2.02 \cdot 10^{-3} \pm 0.67 \cdot 10^{-3}$	$2.17 \cdot 10^{-3} \pm 0.77 \cdot 10^{-3}$
$\overline{R_E} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$2.23 \pm 0.57$	$17.60 \pm 0.24$	$212.00 \pm 3.03$	$85.70 \pm 1.65$	$129.00 \pm 5.44$	$102.00 \pm 1.11$

Chwilowe zmiany parametrów elektrycznych  $R_1$  i  $C_1$  w funkcji potencjału polaryzacji anodowej przedstawiono na Rys. 66a i b. Pierwsza stała czasowa (wysokoczęstotliwościowa pętla pojemnościowa) opisuje reakcje związane z utlenianiem się powierzchni aluminium na granicy faz metal/warstwa. Brett [670] sugeruje, że proces korozji aluminium przebiega z wytworzeniem produktu pośredniego w postaci  $\text{Al}^+$ , który następnie utlenia się do jonów  $\text{Al}^{3+}$ . Parametr  $R_1$  stanowi zatem rezystancję przeniesienia ładunku reakcji jonizacji Al do  $\text{Al}^{3+}$  z produktem pośrednim  $\text{Al}^+$ . Dla każdego z badanych elektrolitów  $R_1$  wykazuje podobny liniowy wzrost wartości w funkcji potencjału polaryzacji anodowej (Rys. 66a). Wzrost rezystancji przeniesienia ładunku można powiązać ze spadkiem gęstości prądu korozyjnego, a tym samym obniżaniem się szybkości korozji stopu aluminium AA1050 w trakcie polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Najwyższe wartości parametru  $R_1$  (powyżej  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) obserwuje się dla pH 10 i 8.5. Kinetyka anodowego roztwarzania aluminium w wodnych środowiskach alkalicznych jest determinowana przez ruchliwość jonów w obszarze granicznym metal/warstwa. Wyniki

te są zgodne z pomiarami DC wskazującymi, że szybkość korozji stopu aluminium AA1050 maleje wraz z obniżaniem się pH środowiska elektrolitycznego w zakresie 14 – 8.5.



**Rys. 66.** Chwilowe zmiany parametrów elektrycznych: (a)  $R_1$ , (b)  $C_1$ , (c)  $R_2$ , (d)  $C_2$ , (e)  $R_3$ , (f)  $C_3$  w funkcji potencjału polaryzacji anodowej wyznaczone na podstawie pomiarów DEIS i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(C_1(R_1(C_2(R_2(C_3R_3))))))$  dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych o pH 14 – 8.5 [640].

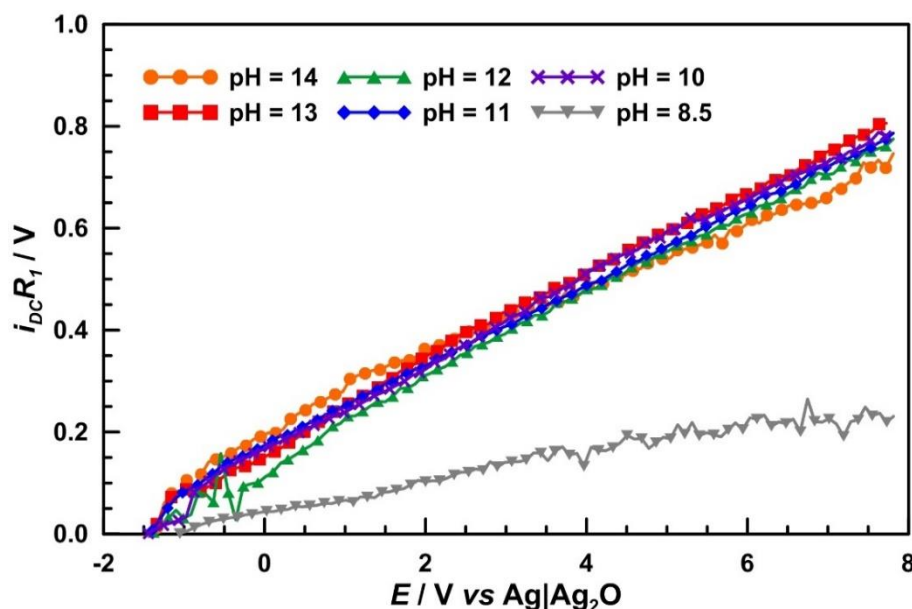
Dla potencjału polaryzacji anodowej do ok. 0 V vs  $Ag|Ag_2O$  obserwuje się monotoniczny spadek parametru  $C_1$ , po czym jego wartość stabilizuje się (Rys. 66b). Pojemność warstwy podwójnej jest odwrotnie proporcjonalna do jej grubości. Na tej podstawie można stwierdzić, że w zakresie potencjałów polaryzacji anodowej, w której dominuje kontrola aktywacyjna, następuje formowanie

się i wzrost grubości warstwy porowatej zbudowanej z  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . W warunkach atmosferycznych na powierzchni aluminium i jego stopów tworzy się samorzutnie ochronna warstwa pasywna. Po zanurzeniu metalu w alkalicznych elektrolitach, warstwa pasywna ulega solubilizacji. Jony  $\text{Al}^{3+}$  dyfundują z powierzchni aluminium do obszaru międzyfazowego metal/warstwa, a jony  $\text{OH}^-$  w przeciwnym kierunku. Jeżeli szybkość dyfuzji jonów  $\text{Al}^{3+}$  jest wyższa niż szybkość dyfuzji jonów  $\text{OH}^-$ , dochodzi do powstawania i wzrostu grubości warstwy składającej się z wodorotlenku glinu.

Na Rys. 67 przedstawiono dodatkowo zależność iloczynu prądu stałego DC i rezystancji przeniesienia ładunku w funkcji potencjału polaryzacji anodowej. Widać, że pomiędzy  $R_1$  a zastosowaną polaryzacją anodową istnieje liniowo zależność. Warto zauważyć także, że nachylenie funkcji  $i_{DC}R_1 = f(E)$  nie zależy od pH środowiska elektrolitycznego, a od stanu elektrochemicznego, w jakim znajduje się stop aluminium AA1050. W zakresie pH 14 – 10 próbka ulega aktywnej korozji (nachylenie funkcji wynosi ok. 0.08), zaś w najniższym pH = 8.5 jest w stanie pasywnym (nachylenie ok. 0.02). Obserwacje te są w dobrej zgodności z badaniami przeprowadzonymi przez Bondarenko i wsp. [671], w których wykazano, że odwrotność z rezystancji przeniesienia ładunku jest równa różniczce z prądu stałego DC po potencjale elektrody:

$$\frac{1}{R_{CT}} = -\frac{di_{DC}}{dE} \quad (78)$$

Z równania (78) wynika, że rezystancja przeniesienia ładunku jest funkcją potencjału. Wzrost potencjału w kierunku anodowym będzie przekładał się na wzrost rezystancji przeniesienia ładunku.



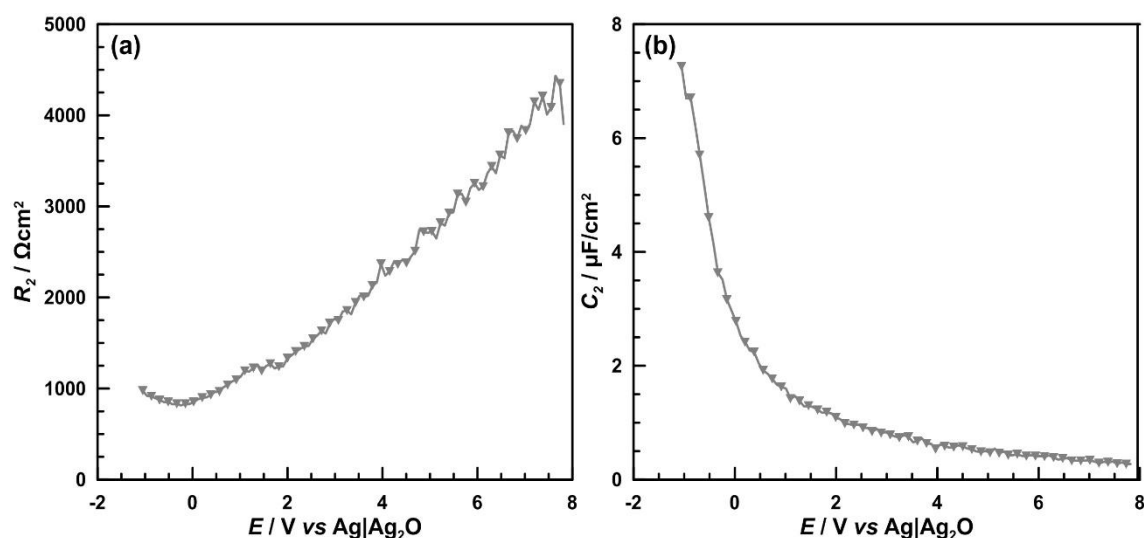
**Rys. 67.** Zmiany iloczynu prądu stałego DC i rezystancji przeniesienia ładunku w funkcji potencjału polaryzacji anodowej  $i_{DC}R_1 = f(E)$  wyznaczone dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych o pH 14 – 8.5.

Parametry  $R_2$  i  $C_2$  zostały przypisane do ujemnej pętli pojemnościowej obecnej na chwilowych widmach impedancyjnych w zakresie pH 14 – 10 (Rys. 66c i d). Emregül i Aksüt



[192] tłumaczą zmiany parametrów elektrycznych opisujących ujemną pętlę pojemnościową wzrostem chropowatości powierzchni aluminium w wyniku chemicznego roztwarzania metalu i elektrochemicznego formowania się  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  oraz adsorpcji jonów  $\text{Al}_{\text{ads}}^+$ ,  $\text{Al}_{\text{ads}}^{3+}$  i  $\text{OH}_{\text{ads}}^-$ . Parametr elektryczny  $R_2$  maleje (Rys. 66c), a  $C_2$  rośnie (Rys. 66d) wraz ze wzrostem potencjału polaryzacji anodowej dla próbki stopu aluminium AA1050. Najmniejsza wartość rezystancji warstwy adsorpcyjnej obserwowana jest dla  $\text{pH} = 10$ . Jest ona o 3 rzędy wielkości niższa w porównaniu do pozostałych  $\text{pH}$ . Spadek parametru  $R_2$  wraz ze wzrostem potencjału polaryzacji anodowej dla badanego zakresu  $\text{pH} 14 - 10$  może wskazywać na pogorszenie się właściwości adhezyjnych warstwy adsorpcyjnej i w konsekwencji obniżenie odporności korozyjnej aluminium. Wzrost wartości parametru  $C_2$  spowodowany jest przez rearanżację ładunku w obrębie warstwy adsorpcyjnej. Największe zmiany ujemnej pojemności  $C_2$  występują w tym samym zakresie potencjałów polaryzacji anodowej, co zmiany parametru  $C_1$ , tym samym dowodząc nierozłączności obu warstw. Wzrost chropowatości powierzchni aluminium zachodzi wraz ze wzrostem  $\text{pH}$  środowiska elektrolitycznego, powodując przesunięcie ujemnej pętli pojemnościowej w kierunku wyższego zakresu częstotliwości pomiarowych (obniżając czas relaksacji). Sytuację tę zaobserwowano w przypadku chwilowych widm impedancyjnych dla  $\text{pH} 14$  i  $13$  (Rys. 64a i b), dla których następował częściowy zanik 1. stałej czasowej. Ujemna pętla pojemnościowa przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości pomiarowych wraz ze wzrostem potencjału polaryzacji anodowej, ponieważ wynika to ze wzrostu szybkości ruchu jonów  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{OH}^-$ .

W przypadku  $\text{pH} = 8.5$  stała czasowa zlokalizowana w zakresie pośrednich częstotliwości pomiarowych nie jest opisana za pomocą ujemnych wartości  $R_2$  i  $C_2$  (Rys. 68). Jest to jedyne z badanych środowisk elektrolitycznych, gdzie zgodnie z diagramem Pourbaix (Rys. 6) aluminium znajduje się w stanie pasywnym. Dodatkowo parametry elektryczne  $R_2$  i  $C_2$  opisują zatem rezystancję i pojemność warstwy pasywnej na powierzchni metalu. Na podstawie chwilowych zmian  $R_2$  i  $C_2$  w funkcji potencjału polaryzacji anodowej dla  $\text{pH} = 8.5$  można stwierdzić, że polaryzacja stopu aluminium AA1050 w kierunku anodowym wpływa na poprawę właściwości barierowych utworzonej warstwy pasywnej. Parametr  $R_2$  rośnie wraz ze wzrostem potencjału polaryzacji anodowej, przy czym zmiany te są największe w przedziale od  $+2$  do  $+8$  V vs  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}$ . W tym zakresie obserwowany jest 5-krotny wzrost rezystancji warstwy pasywnej (Rys. 68a). Największy wzrost grubości warstwy pasywnej następuje w zakresie potencjałów polaryzacji anodowej od  $E_{\text{kor}}$  do  $+2$  V vs  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}$  i przejawia się on monotonicznym spadkiem wartości parametru  $C_2$  (Rys. 68b). Głębsza polaryzacja próbki AA1050 do  $+8$  V vs  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}$  nie wpływa znacznie na zmiany grubości warstwy pasywnej.

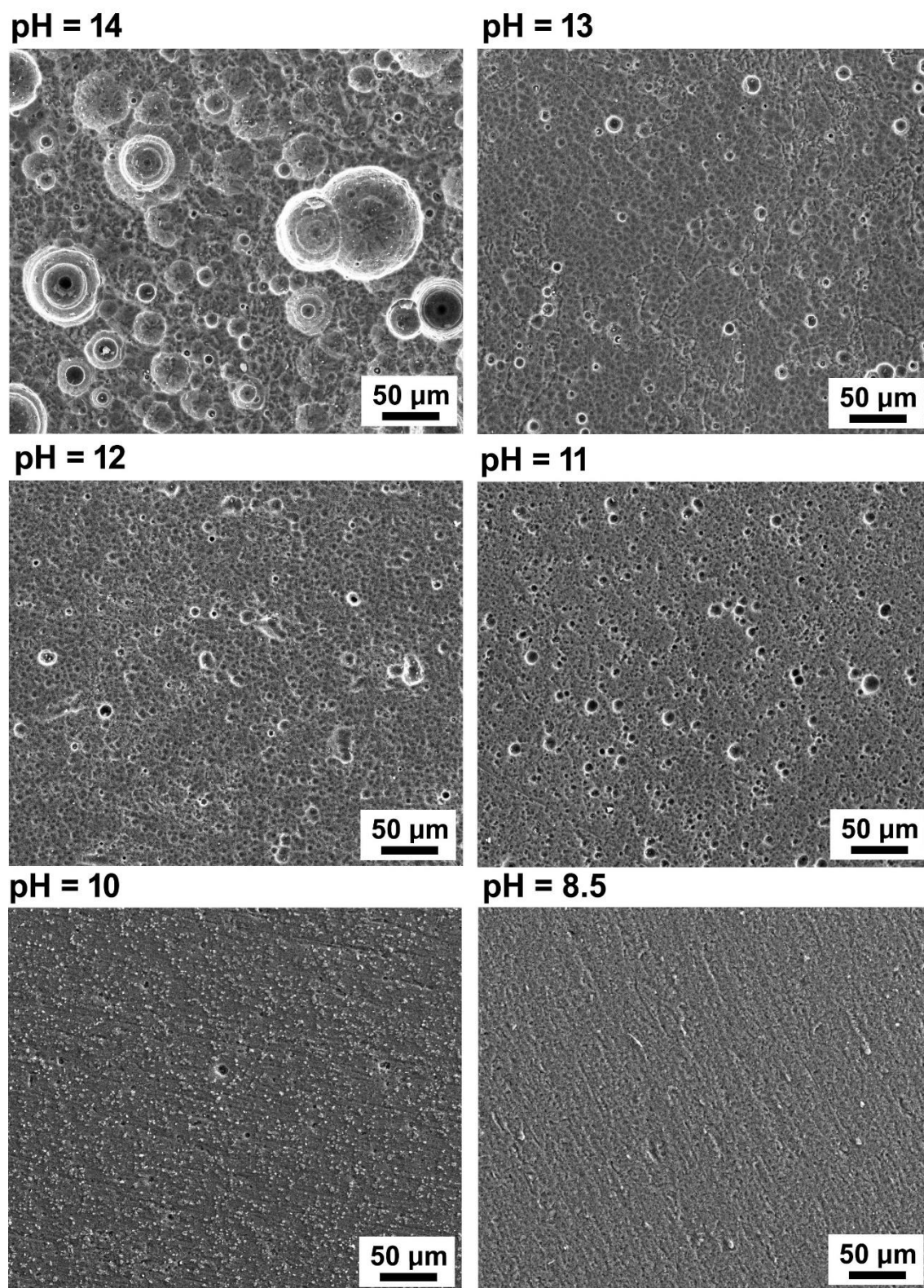


**Rys. 68.** Chwilowe zmiany parametrów elektrycznych: (a)  $R_2$ , (b)  $C_2$  w funkcji potencjału polaryzacji anodowej wyznaczone na podstawie pomiarów DEIS i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(C_1(R_1(C_2R_2)))$  dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowisku zasadowym o  $\text{pH} = 8.5$ .

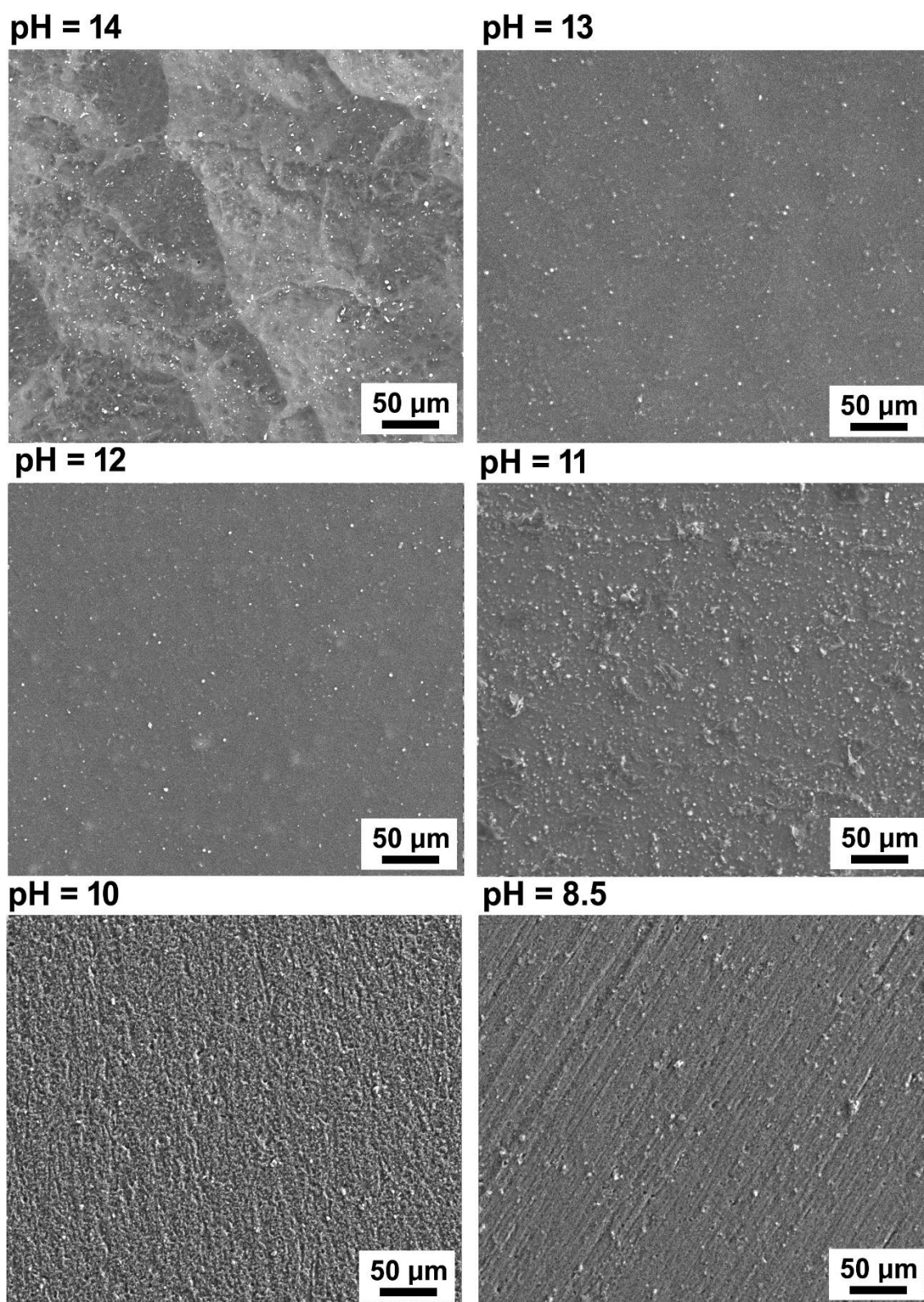
Na chwilowych widmach impedancyjnych dla  $\text{pH} 14$  i  $13$  (Rys. 64a i b) obecna jest dodatkowa, niskoczęstotliwościowa stała czasowa o charakterze pojemnościowym, do której przypisano parametry elektryczne  $R_3$  i  $C_3$ . Zgodnie z danymi literaturowymi [143,246], 3. stała czasowa reprezentuje właściwości elektryczne anodowego procesu roztwarzania aluminium. Rezystancja  $R_3$  jest w przybliżeniu stała, a potencjał polaryzacji anodowej wpływa na jej zmiany w niewielkim stopniu (Rys. 66e). Wartości parametru  $R_3$  są bardzo rozproszone, zwłaszcza przy  $\text{pH} = 13$ , co wynika z ograniczenia akwizycji danych w technice DEIS w zakresie niskich częstotliwości pomiarowych. W podobny sposób należy tłumaczyć brak 3. stałej czasowej na chwilowych widmach impedancyjnych dla niższych wartości  $\text{pH}$  w zakresie  $12 - 8.5$ , w których na powierzchni aluminium tworzyła się stabilna warstwa tlenków i wodorotlenków glinu. Czas relaksacji tego procesu znajdował się poza zasięgiem zakresu częstotliwościowego, stosowanego w pomiarach DEIS. Pojemność  $C_3$  maleje monotonicznie wraz ze wzrostem potencjału polaryzacji anodowej (Rys. 66f). Parametr  $C_3$  posiada również lokalne maksimum zlokalizowane przy potencjale ok.  $0 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ , które może być związane ze zmianami właściwości elektrycznych warstwy.

Zdjęcia mikroskopowe SEM wykonano w celu przedstawienia zmian topografii stopu aluminium AA1050 po 1.5 godziny ekspozycji w środowiskach elektrolitycznych o różnych  $\text{pH}$  w warunkach samo-korozji (bez polaryzacji) oraz po polaryzacji anodowej do  $+8 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ . Zarówno stężenie jonów hydroksylowych, jak i obecność polaryzacji anodowej, miały znaczący wpływ na topografię badanego materiału, jak pokazano na Rys. 69 i 70. Im wyższe  $\text{pH}$  roztworu, tym różnice te są bardziej charakterystyczne. Dla najmniej agresywnych korozyjnie środowisk elektrolitycznych o  $\text{pH} 10$  i  $8.5$ , stopień degradacji powierzchni próbek jest porównywalny i stosunkowo niski. Dla tych  $\text{pH}$  na mikrografiach SEM widoczne są mikronierówności powierzchni i pozostałości po rysach polerskich. Drobne, białe obszary o rozmiarach nieprzekraczających  $10 \mu\text{m}$  to wtrącenia zanieczyszczeń obecnych w osnowie stopu aluminium AA1050 w postaci

żelaza i krzemu. Wzrost chropowatości powierzchni wraz ze wzrostem pH środowiska elektrolitycznego związany jest z aktywną korozją aluminium, co znajduje potwierdzenie w przedstawionych wcześniej wynikach pomiarów elektrochemicznych.



**Rys. 69.** Mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni stopu aluminium AA1050 po 1.5 h ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 14 – 8.5 w warunkach samo-korozji. Powiększenie: 250x [640].

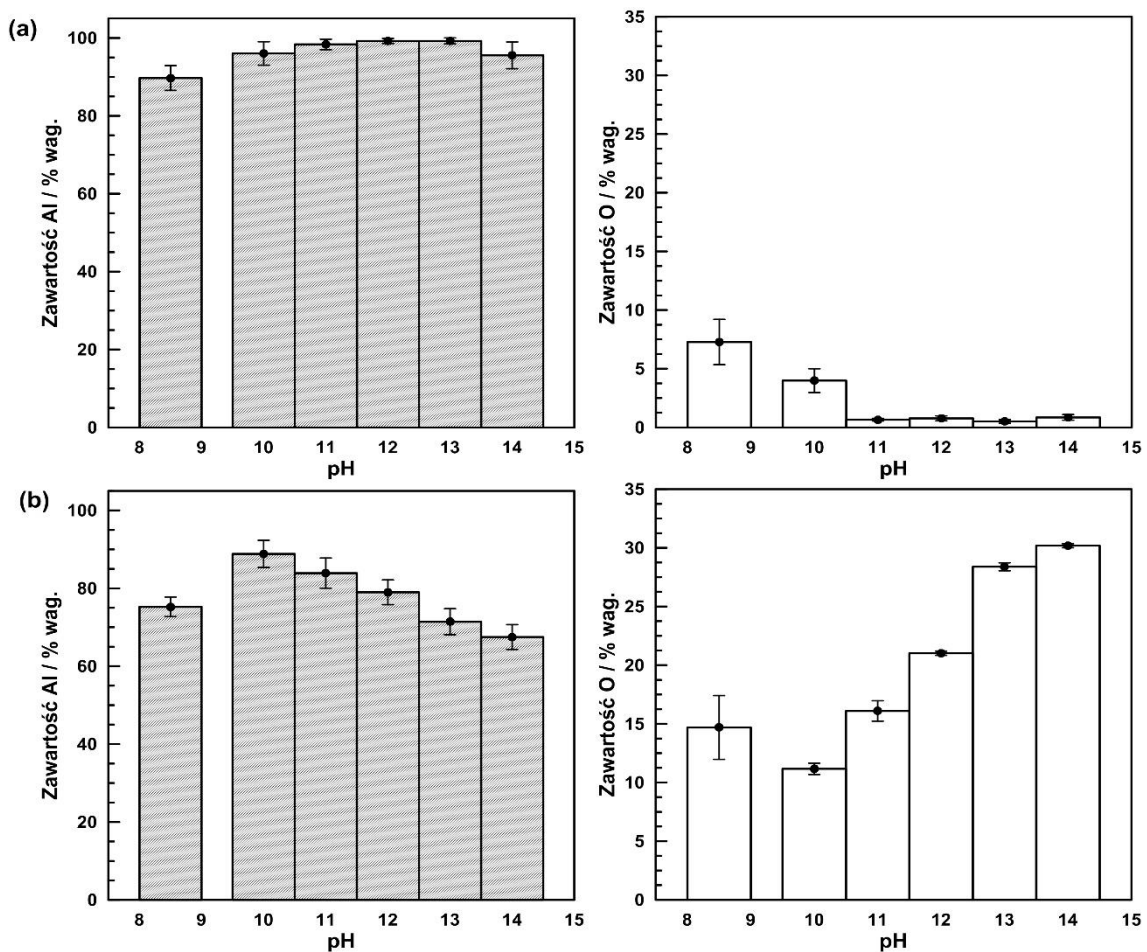


**Rys. 70.** Mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni stopu aluminium AA1050 po polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O stosowanej w trakcie pomiarów LSV + DEIS. Powiększenie: 250x [640].

Powierzchnia próbek AA1050 eksponowanych w środowiskach zasadowych w warunkach samo-korozji i bez polaryzacji pokryta jest charakterystycznymi kawernami o regularnych, okrągłych kształtach i średnicy od 10 µm dla pH = 11 do 80 µm dla pH = 14

(Rys. 69). Ilość i średnica kawern rośnie wraz z pH roztworu. Ich pochodzenie należy wiązać z mikro-obszarami katodowymi, na których zachodzi wydzielanie wodoru towarzyszące aktywnej korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych (reakcja (LI)). Jest to cecha charakterystyczna dla topografii powierzchni próbek ulegających swobodnej korozji i nie występuje ona przy głębokiej polaryzacji anodowej. Szybkość korozji stopu aluminium AA1050 wyznaczona po pomiarach polaryzacyjnych do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O jest ponad 10-krotnie wyższa. Roztworzenie aluminium zachodzi szybciej i intensywniej, w efekcie czego powierzchnia stopu aluminium AA1050 po polaryzacji anodowej jest bardziej jednorodna i sprawia wrażenie wypolerowanej (Rys. 70). W tym przypadku obecność lokalnych mikroogniw korozyjnych ma znikomy wpływ na zmiany geometrii powierzchni. Korozja aluminium w środowiskach alkalicznych ma charakter ogólny i równomierny.

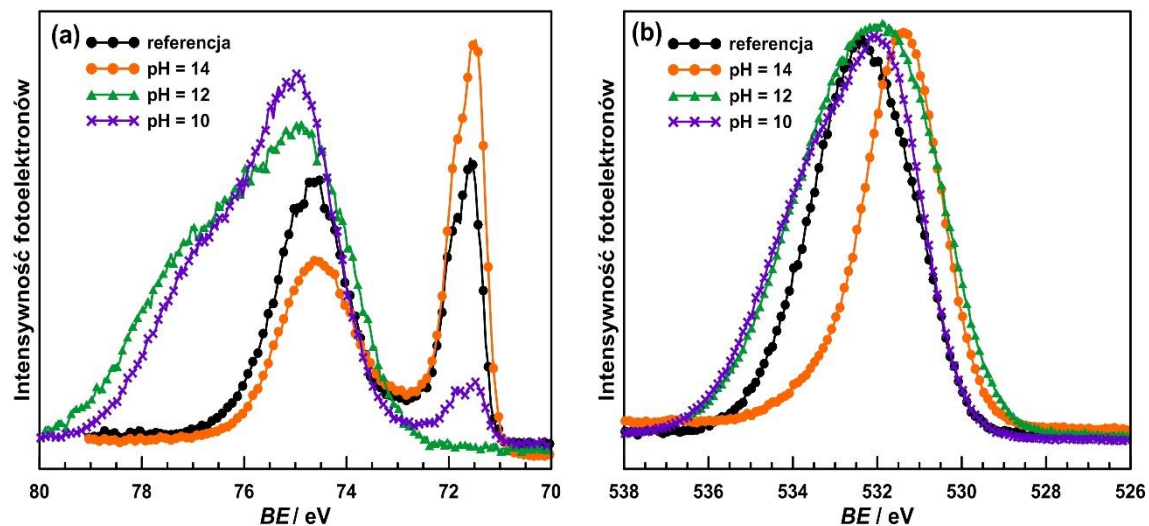
Zmiany składu chemicznego stopu aluminium AA1050 w funkcji pH środowiska elektrolitycznego dla próbek bez i po polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O, wyznaczone na podstawie analizy punktowej EDX, zaprezentowano na Rys. 71. W badanych próbkach zidentyfikowano obecność dwóch głównych pierwiastków chemicznych, w postaci aluminium i tlenu oraz śladowe ilości zanieczyszczeń, w formie żelaza i krzemu, których łączna ilość nie przekracza 0.5% wag.



**Rys. 71.** Wyniki analizy punktowej EDX dla stopu aluminium AA1050: (a) po 1.5 h ekspozycji w warunkach samo-korozji, (b) po polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Przedstawione dane stanowią wartość średnią, wyznaczoną na podstawie 5 pomiarów.

Skład stopu aluminium AA1050 w zakresie pH 14 – 11 po ekspozycji w warunkach samo-korozji (Rys. 71a) jest w przybliżeniu stały. Zawiera on poniżej 1% wag. tlenu i ok. 99% wag. aluminium. Dla najniższych pH 10 i 8.5 w stopie aluminium wzrasta procentowy udział tlenu, odpowiednio o 4 i 8% wag., co związane jest z przejściem ze stanu aktywnego w pasywny i obecnością ochronnej tlenkowej warstwy na powierzchni aluminium. Próbki po polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O (Rys. 71b) charakteryzują się niższą zawartością aluminium i wyższą tlenu przy danym pH w porównaniu do próbek bez polaryzacji. Różnice te spowodowane są przez większą intensywność procesu korozji w warunkach głębokiej polaryzacji anodowej. Inny jest również trend zmian składu chemicznego stopu aluminium AA1050 w funkcji pH. W zakresie pH 14 – 10 obserwowany jest liniowy spadek zawartości tlenu z 30 do 10% wag., a następnie jego niewielki wzrost do 15% wag. przy pH = 8.5. Kontrowersyjna może wydawać się bardzo duża zawartość tlenu przy pH = 14, jednak najprawdopodobniej związane jest to z obecnością na powierzchni stopu aluminium AA1050 warstwy produktów korozji zbudowanej z tlenków i wodorotlenków glinu.

Dodatkowe informacje o powierzchniowym składzie chemicznym stopu aluminium AA1050 po polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O dla wybranych stężeń jonów hydroksylowych (pH = 14, 12 i 10) uzyskano dzięki pomiarom XPS, wykonanym we współpracy z dr hab. inż. Jackiem Rylem, prof. nadzw. PG. Wysokorozdzielczościowe widma XPS, zarejestrowane w zakresie energetycznym pików Al2p i O1s, przedstawiono na Rys. 72. Widma te charakteryzują się dużą różnorodnością składu chemicznego powierzchni.



**Rys. 72.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energetycznym występowania pików: (a) Al2p, (b) O1s dla stopu aluminium AA1050 po polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O (pH = 14, 12 i 10) oraz dla próbki referencyjnej [640].

Z uwagi na to, że aluminium spontanicznie pasywuje się w warunkach atmosferycznych, wyniki zostały skorelowane z próbką referencyjną, która nie była ekspozycja w środowiskach zasadowych i poddawana głębokiej polaryzacji anodowej. Widmo Al2p zarejestrowane dla próbki referencyjnej (Rys. 72a) składa się z dwóch pików dubletowych. Al2p<sub>3/2</sub> przy 72.5 eV przypisany jest do metalicznego aluminium (Al<sub>metal</sub>), natomiast pik przy 75.4 eV jest charakterystyczny dla

tlenku aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ). Wyniki XPS są zgodne z innymi badaniami przedstawionymi w pracy [672]. Analizę ilościową badanych próbek AA1050 podsumowano w Tabeli 31.

**Tabela 31.** Procentowy udział (w % at.) sub-pików  $\text{Al}2p_{3/2}$  i  $\text{O}1s$  dla stopu aluminium AA1050 po polaryzacji anodowej do +8 V vs  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}$  (pH = 14, 12 i 10) oraz dla próbki referencyjnej [640].

	$\text{Al}_{\text{metal}}$	$\text{Al}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\text{Al}_{\text{n.tlenki}}$	O
Próbka referencyjna	23.3	27.1	---	49.6
pH = 14	22.5	24.6	---	52.9
pH = 12	1.7	24.0	14.0	60.3
pH = 10	---	18.8	15.0	66.2

Widmo XPS zmierzone dla próbki stopu aluminium AA1050 po głębokiej polaryzacji anodowej w elektrolicie o najwyższym stężeniu jonów hydroksylowych (pH = 14) posiada taki sam kształt jak widmo dla próbki referencyjnej. Stosunek ilościowy udziałów  $\text{Al}_{\text{metal}}/\text{Al}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  wynosi 0.91:0.86 dla próbki referencyjnej. Zarówno skład chemiczny, jak i grubość warstwy są podobne, co oznacza, że warstwa narasta na powierzchni aluminium tylko w kontakcie z powietrzem po usunięciu próbki z elektrolitu. Z drugiej strony, widma XPS zarejestrowane dla próbek po polaryzacji anodowej w elektrolitach o pH 12 i 10 znacznie się różnią. Przerwa energetyczna pomiędzy pikami  $\text{Al}_{\text{metal}}$  i  $\text{Al}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  wzrasta od 2.9 eV do ponad 3.3 eV, co jest typowe dla wzrostu grubości warstwy tlenkowej [673]. Pojawia się również trzeci pik dubletowy  $\text{Al}2p_{3/2}$  przy 77.7 eV, który nie występuje na widmach XPS zarejestrowanych dla próbek po eskpozycji w wyższych pH. Jego obecność należy wiązać z niestechiometrycznymi tlenkami glinu ( $\text{Al}_{\text{n.tlenki}}$ ), które tworzą warstwę pasywną w trakcie głębokiej polaryzacji anodowej w środowiskach elektrolitycznych o  $\text{pH} \leq 12$ .

Obserwacja ta znajduje potwierdzenie w kształcie pików  $\text{O}1s$  (Rys. 72b), który ujawnia dodatkowy składnik dekonwolucji. Wzrost udziału tlenu z < 50% at. do 66% at. oraz znaczny spadek ilości  $\text{Al}_{\text{metal}}$  o ponad 20% at. jednoznacznie wskazują, że warstwa tlenkowa jest grubsza w niższym zakresie pH, ale jest ona również stabilna przy pH = 12. Wzrost grubości warstwy przy spadku pH środowiska elektrolitycznego został potwierdzony przez zmiany pojemności warstwy adsorpcyjnej  $C_2$  (Rys. 66d). Wyniki XPS są zgodne z wnioskami wyciągniętymi na podstawie zmian szybkości korozji stopu aluminium w funkcji pH (Rys. 60) oraz analizy impedancyjnej.

Do badania procesu korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych wykorzystano szerokie spektrum technik elektrochemicznych, mikro- i spektroskopowych. Na podstawie przedstawionych wyników badań wykazano, że stop aluminium AA1050 znajduje się w stanie aktywnym w zakresie pH 14 – 10 i ulega anodowemu roztwarzaniu do jonów  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Analiza impedancyjna potwierdziła tworzenie się stabilnej warstwy pasywnej na powierzchni metalu w pH = 8.5. Transport jonów  $\text{OH}^-$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  na granicy faz metal/elektrolit stanowi kluczowy element w mechanizmie anodowego roztwarzania aluminium. Jednoczesny wpływ jonów hydroksylowych i tetrahydroksyglinianowych objawia się przez wzrost gęstości prądu korozyjnego aluminium w środowiskach elektrolitycznych o stężeniach poniżej 1 mol/dm<sup>3</sup> KOH [121]. Zatem w badanym zakresie pH oznaczono równoczesny wpływ jonów  $\text{OH}^-$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  na kinetykę anodowego rozpuszczania stopu aluminium AA1050. Zarejestrowane chwilowe widma impedancyjne w badanym zakresie częstotliwości pomiarowych składają się z co najmniej

dwóch stałych czasowych, a ich pochodzenie i ilość zależy od stężenia jonów  $\text{OH}^-$ . Wysokoczęstotliwościowa stała czasowa o charakterze pojemnościowym reprezentuje reakcję utleniania aluminium do jonów  $\text{Al}^{3+}$  z produktem pośrednim w postaci jonów  $\text{Al}^+$ . Ujemna pętla pojemnościowa w zakresie pośrednich i najniższych częstotliwości pomiarowych opisuje właściwości elektryczne warstwy adsorpcyjnej utworzonej przez  $\text{Al}_{\text{ads}}^+$ ,  $\text{Al}_{\text{ads}}^{3+}$  i  $\text{OH}_{\text{ads}}^-$ . Chwilowe widma impedancyjne dla pH 14 i 13 posiadają dodatkową stałą czasową w zakresie najniższych częstotliwości pomiarowych, której obecność łączona jest z równoczesnym procesem formowania się i roztwarzania warstwy produktów korozji na powierzchni badanej elektrody. Trzecia stała czasowa nie występuje na chwilowych widmach impedancyjnych zarejestrowanych dla elektrolitów o niższym pH, co wynika z ograniczeń techniki DEIS. W oparciu o badania elektrochemiczne i analizy XPS wykazano tworzenie się niestechiometrycznej warstwy tlenkowej w pH 12 i 10. Obecność tej warstwy wpływa na wartość szybkości korozji. Elementem dodanym przedstawionych wyników badań jest wykazanie, że dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna stanowi doskonale narzędzie badawcze do monitorowania procesów niestacjonarnych, takich jak korozja aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych.

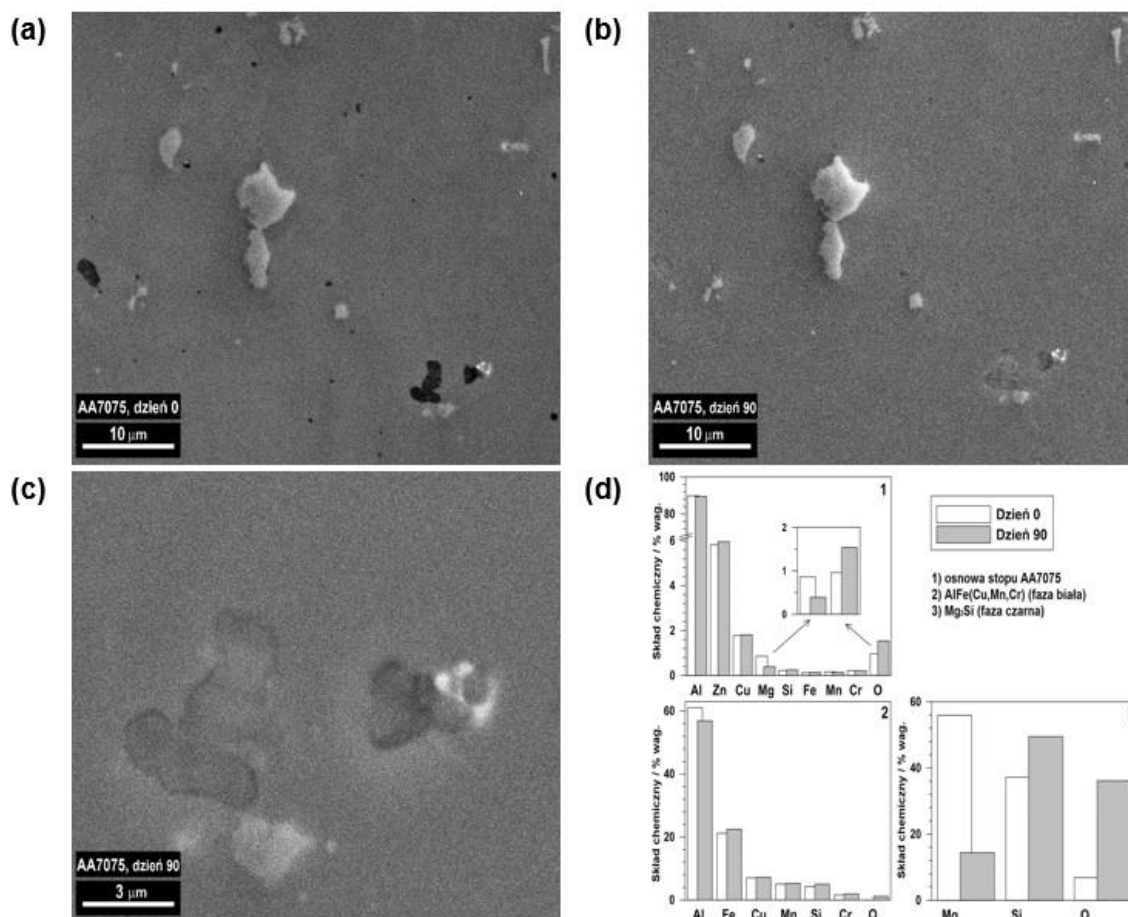
### VII.2. Porównanie odporności korozyjnej stopów aluminium w wodnych środowiskach zasadowych

Ze względu na zróżnicowaną zawartość głównych pierwiastków stopowych oraz ich ograniczoną rozpuszczalność w osnowie, stopy aluminium zawierają liczne wtrącenia międzymetaliczne, takie jak np.:  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ,  $(\text{Al},\text{Cu})_6(\text{Fe},\text{Cu})$ ,  $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ,  $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$ ,  $\text{Al}_8\text{Mg}_5$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [674–677]. Wielofazowa struktura stopów aluminium odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu ich odporności na korozję, ponieważ sytuacja ta sprzyja powstawaniu mikroogniw korozyjnych i inicjuje procesy związane z korozją lokalną [678].

Wpływ wtrąceń międzymetalicznych na procesy korozyjne zależy głównie od różnicy potencjałów elektrochemicznych pomiędzy fazą a osnową stopu aluminium, implikując różne mechanizmy korozyjne [93,679,680]. Liczne badania [681–684] potwierdzają istnienie związku pomiędzy mikrostrukturą stopów aluminium i mechanizmem ich korozji wżerowej. Powszechnie akceptowane są dwa możliwe mechanizmy korozji lokalnej, w zależności od charakteru elektrochemicznego wtrąceń międzymetalicznych. Dla faz stanowiących katodę względem osnowy stopu aluminium, następuje anodowe roztwarzanie osnowy i atak korozji lokalnej zlokalizowany jest na granicy wokół tych wtrąceń. W przypadku faz anodowych, stanowią one bezpośrednie miejsce inicjacji i rozwoju wżerów, ulegając selektywnemu roztwarzaniu [685].

W pracy opublikowanej w czasopiśmie *Corrosion Science* [672], której doktorantka jest współautorką, przedstawiono badania dotyczące roli mikrostruktury w przebiegu zjawisk korozyjnych zachodzących w stopie aluminium AA7075 w wyniku starzenia naturalnego. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej i mikroanalizy rentgenowskiej zobrazowano zmiany zachodzące w topografii i składzie powierzchniowym AA7075 w trakcie ekspozycji w warunkach atmosferycznych trwającej 90 dni (Rys. 73).





**Rys. 73.** Porównanie zmian topografii i składu powierzchniowego stopu aluminium AA7075 w wyniku ekspozycji w warunkach atmosferycznych: (a) powierzchnia próbki przed ekspozycją (powiększenie: 1300x), (b) powierzchnia próbki po 90 dniach ekspozycji (powiększenie: 1300x), (c) faza Mg<sub>2</sub>Si po 90 dniach ekspozycji (powiększenie: 6000x), (d) analiza EDX zmian składu osnowy i poszczególnych faz obecnych w stopie AA7075 [672].

W mikrostrukturze stopu aluminium AA7075 można wyróżnić obecność dwóch głównych wtrąceń międzymetalicznych (Rys. 73a). Widoczna na mikrografiach SEM w kolorze czarnym faza Mg<sub>2</sub>Si, w której skład nie wchodzi aluminium oraz faza składająca się z różnej kombinacji stechiometrycznej pierwiastków AlFe(Cu,Mn,Cr) (faza biała). Fazy te posiadają różną aktywność elektrochemiczną względem osnowy stopu aluminium AA7075. Faza Mg<sub>2</sub>Si jest anodowa, a faza AlFe(Cu,Mn,Cr) ma charakter katodowy. Skład chemiczny osnowy i poszczególnych faz w AA7075 zweryfikowano przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej (Rys. 73d). Osnowa stopu zawiera 90.05% wag. aluminium, 5.82% wag. cynku, 1.78% wag. miedzi oraz 0.98% wag. magnezu. Pozostałe dodatki stopowe są na poziomie poniżej 0.20% wag. Faza AlFe(Cu,Mn,Cr) składa się z 65.17% wag. aluminium, 19.84% wag. żelaza, 4.07% wag. miedzi, 4.03% wag. manganu i 2.42% wag. chromu. Fazę Mg<sub>2</sub>Si tworzy 58.76% wag. magnezu i 37.38% wag. krzemu.

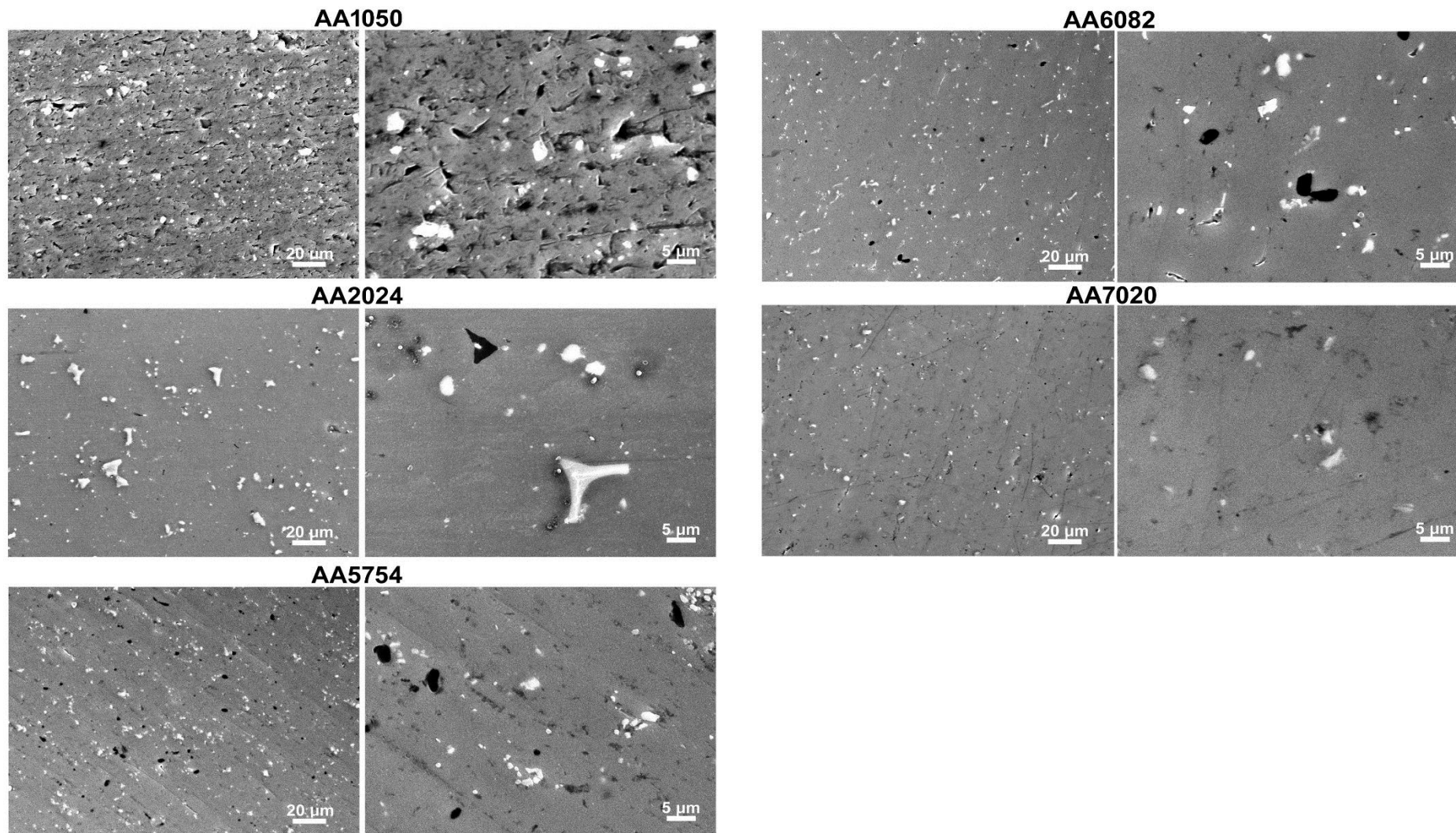
W osnowie i fazie AlFe(Cu,Mn,Cr) (Rys. 73b) po 90 dniach ekspozycji w warunkach atmosferycznych nie zaszły widoczne zmiany, natomiast na powierzchni fazy Mg<sub>2</sub>Si (Rys. 73c) w wyniku starzenia naturalnego utworzył się czop. Analiza EDX potwierdziła, że największe

zmiany składu chemicznego zaszły w obrębie fazy anodowej. Zaobserwowano 4-krotny spadek zawartości magnezu połączony z 4-krotnym wzrostem ilości tlenu. Wyniki pomiarów EDX dowodzą, że pomimo braku warunków sprzyjających zachodzeniu procesów elektrochemicznych, faza  $Mg_2Si$  utlenia się, a widoczny na Rys. 73c czop zbudowany jest z tlenku i/lub wodorotlenku magnezu i krzemu. Magnez, jako pierwiastek bardziej aktywny elektrochemicznie, ulegał selektywnemu roztwarzaniu.

Wyniki badań SEM i EDX, potwierdzone także przez pomiary AFM, XPS i EIS (szczegóły w pracy [672]), wykazały, że wpływ utleniania stopu aluminium AA7075 w warunkach atmosferycznych na odporność korozyjną jest złożony i zależy przede wszystkim od wielkości, rozmieszczenia oraz charakteru elektrochemicznego wtrąceń międzymetalicznych obecnych w osnowie stopu. W wyniku długotrwałej ekspozycji atmosferycznej w stopie AA7075 zachodzą spontaniczne zmiany oraz rośnie jego odporność korozyjna, pomimo bardzo małego wzrostu grubości warstwy pasywnej w czasie. Poprawa odporności korozyjnej związana jest ze zmianami w składzie warstwy pasywnej, które zachodzą w wyniku utleniania się fazy anodowej  $Mg_2Si$ . Faza zawierająca Al, Fe, Cu, Cr i Mn, będąca katodą względem osnowy stopu, nie ulega zauważalnym zmianom. Utlenianie fazy międzymetalicznej  $Mg_2Si$  prowadzi do powstania  $Mg(OH)_2$  i  $SiO_2$ , które są elektrochemicznie obojętne względem osnowy stopu aluminium AA7075. Uformowanie się tych związków prowadzi do znacznego ograniczenia dalszej korozji fazy anodowej. Jednocześnie, tlenki i wodorotlenki magnezu wbudowują się w strukturę warstwy pasywnej, co powoduje poprawę jej właściwości barierowych.

W pracy [672] udowodniono, że mikrostruktura stopów aluminium odgrywa nie tylko kluczową rolę w inicjowaniu procesów związanych z korozją lokalną, które zachodzą w agresywnych korozyjnie środowiskach zawierających jony chlorkowe, ale również wpływa na odporność korozyjną materiału w warunkach ekspozycji atmosferycznej, bez zewnętrznych czynników korozyjnych. Na tej podstawie wysunięto hipotezę badawczą, że wielofazowa mikrostruktura stopów aluminium wpływa również na zachowanie elektrochemiczne aluminium w trakcie jego anodowego roztwarzania w wodnych środowiskach zasadowych.

Do badań wytypowano następujące stopy aluminium: AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020. Ich skład chemiczny zaprezentowano w Tabeli 21 (podrozdział V.1), a mikrostrukturę na mikrografiach SEM na Rys. 74. Pomiary realizowano w środowiskach elektrolitycznych o pH 13 ( $0.10 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ ,  $G = 21.60 \pm 0.08 \text{ mS/cm}$ ), 11 (bufor wodorowęglanowy ( $0.10 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH} + 0.05 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaHCO}_3$ ),  $G = 4.50 \pm 0.01 \text{ mS/cm}$ ) i 9 (bufor węglanowy ( $0.20 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 0.20 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaHCO}_3$ ),  $G = 4.42 \pm 0.03 \text{ mS/cm}$ ). Badania obejmowały pomiary elektrochemiczne (DEIS w trybie galwanostatycznym (g-DEIS), polaryzacja cykliczna), mikroskopowe (SEM) oraz spektroskopowe (EDX i XPS).



**Rys. 74.** Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę badanych stopów aluminium. Powiększenia: 500x (skala 20 μm), 1500x (skala 5 μm).

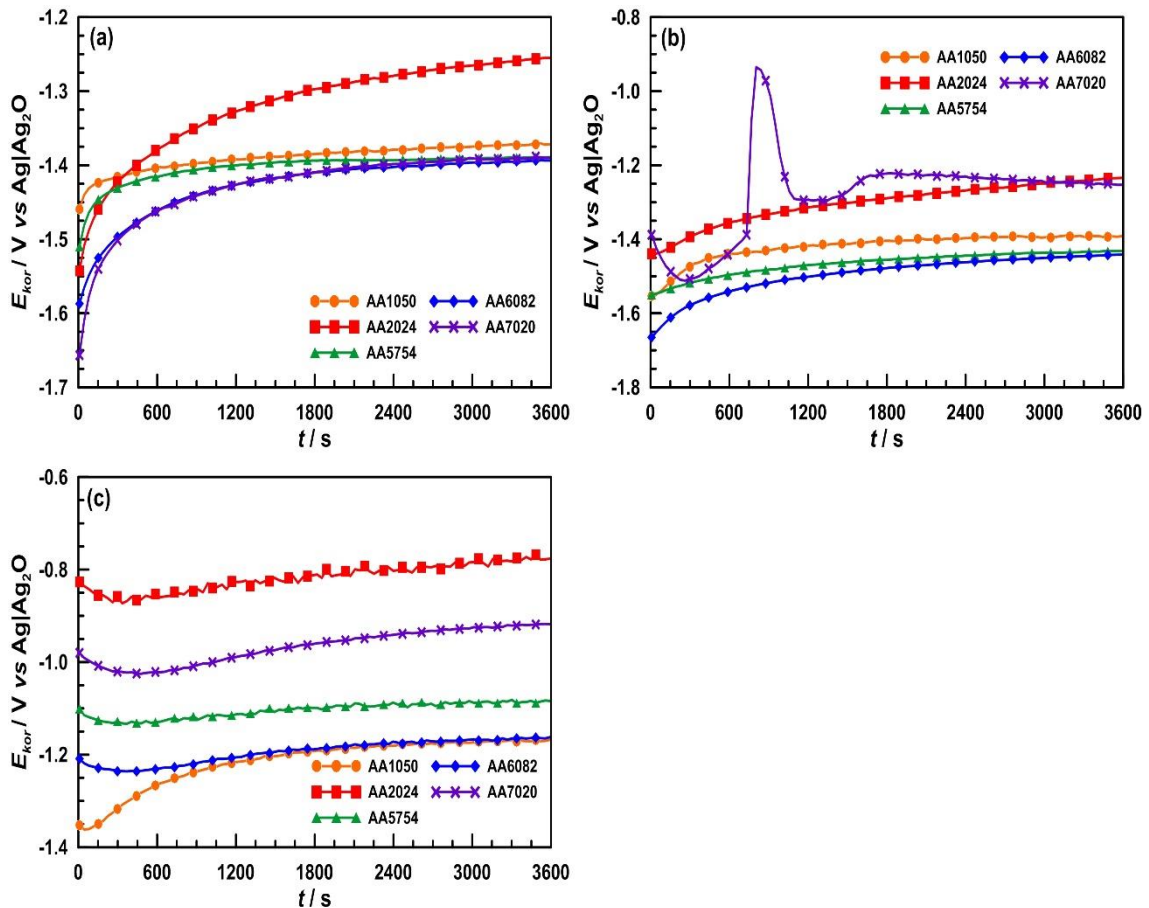
Jak już akcentowano to wielokrotnie, stopy aluminium charakteryzują się zróżnicowaną i wielofazową mikrostrukturą (Rys. 74). Spośród badanej grupy materiałów, najbardziej jednorodny jest stop aluminium AA1050. W jego osnowie obecne są drobne zanieczyszczenia, składające się z żelaza i krzemu. W stopie aluminium AA1050 mogą także występować fazy międzymetaliczne w postaci  $Al_3Fe$  i  $Al_6Fe$ , które są odpowiednio obojętne i katodowe względem osnowy stopu [677]. Stop aluminium AA1050 stanowi właściwie aluminium technicznej czystości i z tego względu w przedstawionych badaniach stanowi on próbkę referencyjną względem pozostałych stopów. Mikrografie SEM powierzchni stopu aluminium AA2024 ujawniają obecność dwóch głównych typów faz międzymetalicznych w postaci dużych, nieregularnych, jasnoszarych wtrąceń oraz mniejszych, kulistych i białych faz. Analiza EDX wykazała, że pierwsze z nich składają się z  $67.65 \pm 0.15\%$  wag. aluminium,  $8.56 \pm 0.11\%$  wag. miedzi,  $10.93 \pm 0.09\%$  wag. żelaza i  $10.13 \pm 0.08\%$  wag. manganu (resztę stanowi magnez), natomiast drugie z  $67.91 \pm 0.16\%$  wag. aluminium,  $27.24 \pm 0.16\%$  wag. miedzi i  $4.56 \pm 0.06\%$  wag. magnezu. Na tej podstawie duże, nieregularne fazy międzymetaliczne zidentyfikowano jako  $Al_6(Cu,Fe,Mn)$ , a małe, kuliste jako mieszaninę związków chemicznych w postaci  $Al_2CuMg$  i  $Al_2Cu$  [676,677]. Dodatkowo, w mikrostrukturze stopu aluminium AA2024 można zaobserwować obecność pojedynczych, czarnych, nieregularnych faz międzymetalicznych, składających się z  $61.52 \pm 0.16\%$  wag. aluminium,  $25.81 \pm 0.11\%$  wag. magnezu i  $12.39 \pm 0.05\%$  wag. krzemu. Jest to najprawdopodobniej faza  $Mg_2Si$ , a obecne w analizie EDX aluminium pochodzi z głębszych warstw materiału, bezpośrednio pod tą fazą. Badania SEM i EDX mikrostruktury stopów aluminium AA5754, AA6082 oraz AA7020 ujawniły występowanie dwóch podstawowych typów wtrąceń międzymetalicznych, które tworzą mikroogniwa galwaniczne z osnową stopu aluminium tj. anodowych faz  $Mg_2Si$  (widocznych na mikroografiach SEM w postaci czarnych faz) oraz katodowych  $AlFe(Mn,Cr)$  i/lub  $AlFe(Cu,Mn,Cr)$  (fazy białe).

W oparciu o zmierzoną wartość potencjału korozyjnego, możliwe jest oszacowanie odporności korozyjnej danego metalu lub stopu. Im wyższy potencjał korozyjny, tym materiał konstrukcyjny jest bardziej szlachetny. Na Rys. 75 przedstawiono zmiany potencjału korozyjnego w czasie dla badanych stopów aluminium. Charakterystyki  $E_{kor} = f(t)$  zostały zarejestrowane jednocześnie w trakcie realizacji pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym.

W środowisku elektrolitycznym o  $pH = 13$  (Rys. 75a) potencjały korozyjne stopów aluminium AA1050, AA5754, AA6082 oraz AA7020 są podobne i stabilizują się przy wartości ok.  $-1.40$  V vs  $Ag|Ag_2O$ . Natomiast potencjał korozyjny stopu aluminium AA2024 jest przesunięty o ponad 100 mV w kierunku bardziej dodatnich wartości. Spowodowane jest to przez dodatek głównego pierwiastka stopowego – miedzi, który jest bardziej szlachetny (mniej aktywny elektrochemicznie) niż aluminium.

Podobny charakter zmian  $E_{kor} = f(t)$  dla badanych stopów aluminium występuje w roztworze zasadowym o  $pH = 11$  (Rys. 75b). Jedyne dla stopu aluminium AA7020 obserwuje się pewne „odstępstwo”. Potencjał korozyjny AA7020 wzrasta gwałtownie przez pierwsze 1000 s trwania pomiaru i osiąga maksimum przy  $-0.94$  V vs  $Ag|Ag_2O$ , a potem spada i stabilizuje się przy wartości  $-1.25$  V vs  $Ag|Ag_2O$ . Początkowo przypuszczano, że jest to błąd pomiarowy,

wywołany przez zakłócenia wewnętrzne lub zewnętrzne. Jednak po powtórzeniu pomiaru dla AA7020 uzyskano ponownie identyczną zależność. Na tej podstawie wysunięto hipotezę, że początkowy wzrost potencjału korozyjnego stopu aluminium AA7020 związany jest z bardzo intensywnym procesem roztwarzania i formowania się warstwy produktów korozji. Szybkość korozji AA7020 spada po ok. 1000 s ekspozycji w środowisku zasadowym o  $\text{pH} = 11$  w wyniku utworzenia się na jego powierzchni szczelnej warstwy produktów korozji o właściwościach barierowych.



**Rys. 75.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym dla badanych stopów aluminium eksponowanych w środowiskach zasadowych: (a)  $\text{pH} = 13$ , (b)  $\text{pH} = 11$ , (c)  $\text{pH} = 9$ . Czas pomiaru: 3600 s.

Środowisko elektrolityczne o  $\text{pH} = 9$ , zgodnie z diagramem Pourbaix (Rys. 6), stanowi granicę pomiędzy stanem aktywnym i pasywnym aluminium. Odnosi się do czystego metalu i ewentualnie stopu aluminium AA1050, który posiada obniżoną zawartość dodatków stopowych. Na podstawie uzyskanych wyników widać, że w przypadku badanych stopów aluminium również obserwuje się przejście ze stanu aktywnego do pasywnego przy  $\text{pH} = 9$  (Rys. 75c). Potencjały korozyjne stopów aluminium w tym elektrolicie są o 200 – 500 mV wyższe w porównaniu do wartości zmierzonych w  $\text{pH} = 13$ . Stop aluminium AA6082 ma identyczną wartość  $E_{kor}$ , jak stop AA1050, zaś pozostałe stopy cechują się wyższymi wartościami potencjałów korozyjnych. Można przypuszczać, że zawarte w nich pierwiastki stopowe promują proces formowania się na powierzchni aluminium warstwy pasywnej.

Przykładowe impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji czasu uzyskane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym dla stopów aluminium AA1050 i AA7020 zaprezentowano na Rys. 76. Chwilowe widma impedancyjne w badanym zakresie częstotliwości pomiarowych od 4.5 kHz do 1.0 Hz składają się z jednej stałej czasowej w postaci pętli pojemnościowej. Średnica pętli pojemnościowej nie zmienia się znacznie w trakcie trwania pomiaru, co wskazuje na stałą dynamikę badanego procesu degradacji aluminium w środowiskach zasadowych w warunkach potencjału obwodu otwartego. Można zauważyć, że impedancja rośnie wraz ze spadkiem pH. W roztworze o pH = 13 wynosi ona poniżej 100  $\Omega/\text{cm}^2$ , a w pH = 9 jest o rząd wielkości wyższa.

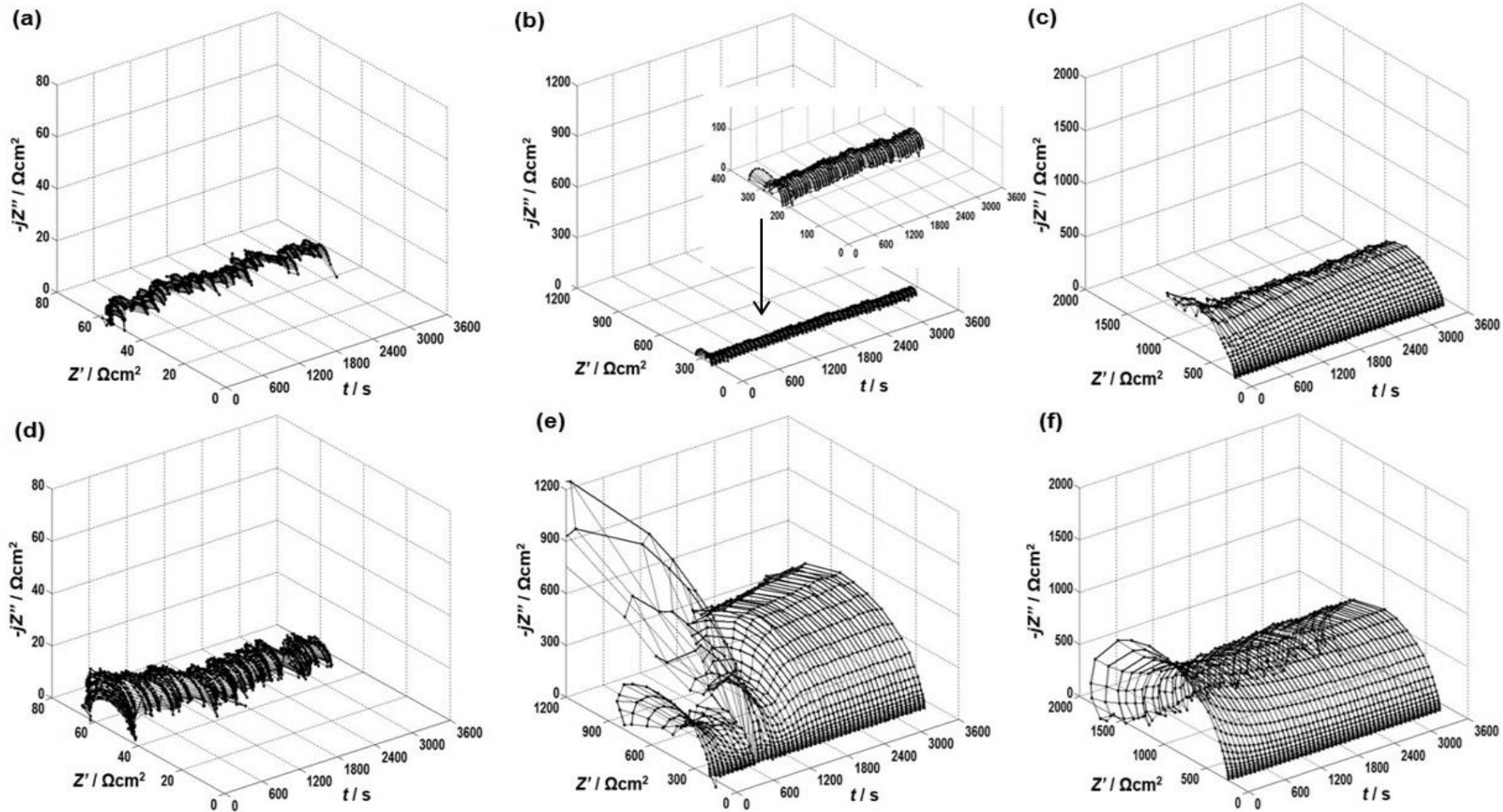
Impedancja stopu aluminium AA1050 przy danym pH (Rys. 76a – c) jest niższa w porównaniu do stopu aluminium AA7020 (Rys. 76d – f). W przypadku pozostałych stopów aluminium AA2024, AA5754 i AA6082, dla których nie przedstawiono impedancjogramów g-DEIS, ich impedancje były zbliżone do wartości zarejestrowanych dla AA1050. Wyższe wartości impedancji w przypadku stopu aluminium AA7020 wskazują na jego dużą odporność korozyjną w wodnych środowiskach zasadowych, co spowodowane jest najprawdopodobniej przez dodatki głównych pierwiastków stopowych w postaci cynku i magnezu.

Do analizy chwilowych widm impedancyjnych g-DEIS zastosowano elektryczny obwód zastępczy  $R_E(C_{DL}R_{CT})$ . Sen fizyczny poszczególnych parametrów elektrycznych zawartych w EEC jest identyczny, jak w przypadku wcześniejszych badań dotyczących mechanizmu korozji stopu aluminium AA1050 w wodnych środowiskach zasadowych.

W Tabeli 32 zaprezentowano zestawienie średnich wartości parametru  $\chi^2$  i  $R_E$  wyznaczonych w oparciu o analizę impedancyjną. Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu jest dobra. Parametr  $\chi^2$  mieści się w przedziale od  $10^{-5}$  do  $10^{-3}$ . Rezystancja elektrolitu w roztworze o pH = 13 wynosi 50 – 60  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , natomiast w środowiskach elektrolitycznych o pH 11 i 9 (roztwory buforowe) jest o rząd wielkości wyższa (~200 – 250  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ).

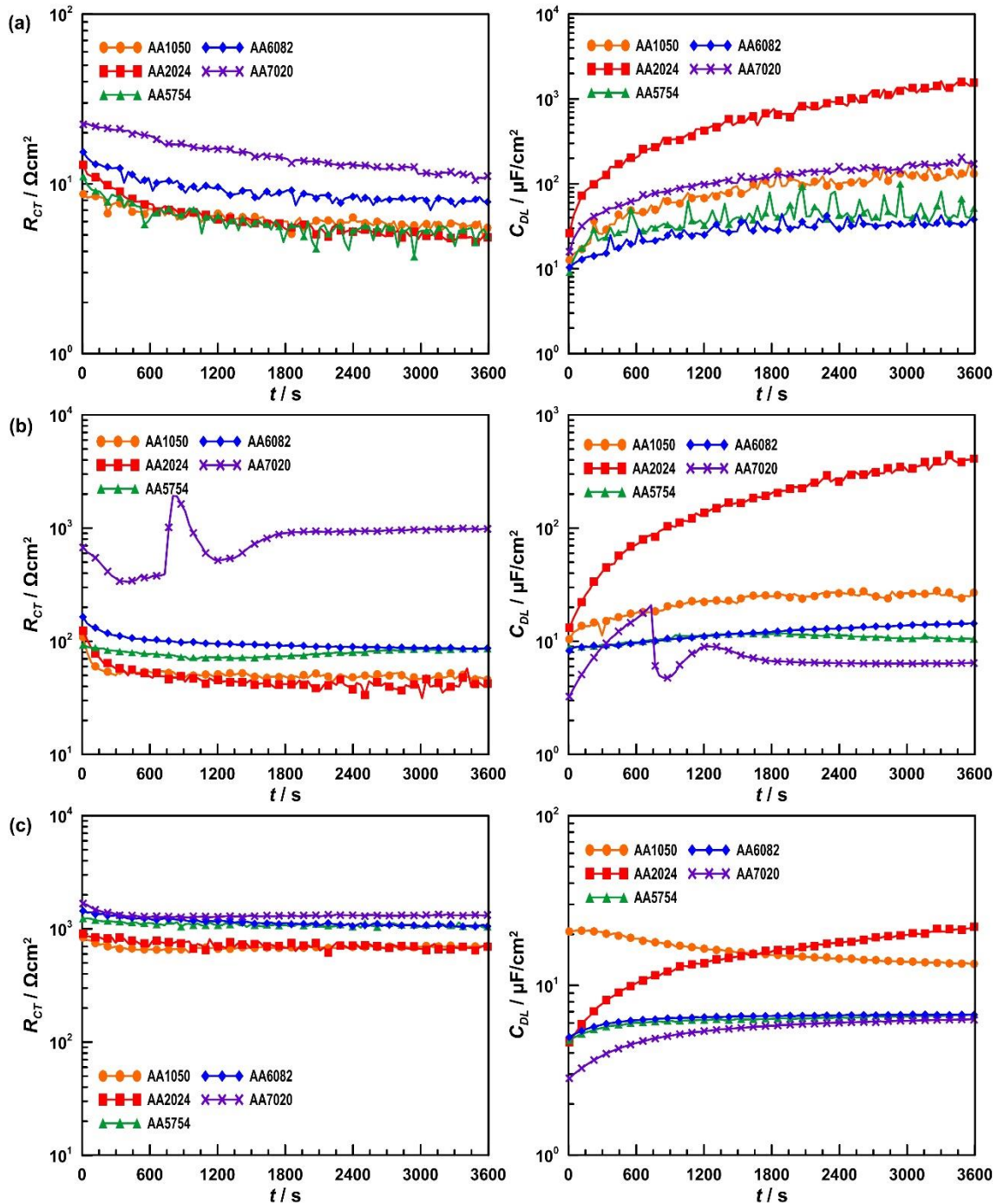
**Tabela 32.** Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu i średnie wartości rezystancji elektrolitu wyznaczone na podstawie analizy chwilowych widm impedancyjnych DEIS w trybie galwanostatycznym dla badanych stopów aluminium eksponowanych w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9.

		AA1050	AA2024	AA5754	AA6082	AA7020
pH = 13	$\chi^2$	$7.41 \cdot 10^{-5} \pm 1.81 \cdot 10^{-5}$	$9.85 \cdot 10^{-5} \pm 2.80 \cdot 10^{-5}$	$8.13 \cdot 10^{-5} \pm 1.38 \cdot 10^{-5}$	$8.25 \cdot 10^{-5} \pm 1.41 \cdot 10^{-5}$	$2.07 \cdot 10^{-5} \pm 0.47 \cdot 10^{-5}$
		$55.14 \pm 2.67$	$56.04 \pm 3.16$	$58.04 \pm 4.30$	$50.36 \pm 2.73$	$53.08 \pm 3.50$
	$\overline{R_E} / \Omega\cdot\text{cm}^2$					
pH = 11	$\chi^2$	$1.80 \cdot 10^{-4} \pm 0.85 \cdot 10^{-4}$	$1.37 \cdot 10^{-4} \pm 0.30 \cdot 10^{-4}$	$1.06 \cdot 10^{-4} \pm 0.28 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-4} \pm 0.85 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-4} \pm 0.83 \cdot 10^{-4}$
		$244.01 \pm 6.31$	$202.93 \pm 5.47$	$247.87 \pm 3.83$	$206.13 \pm 1.51$	$187.45 \pm 0.97$
	$\overline{R_E} / \Omega\cdot\text{cm}^2$					
pH = 9	$\chi^2$	$1.99 \cdot 10^{-3} \pm 0.51 \cdot 10^{-3}$	$1.62 \cdot 10^{-3} \pm 0.64 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-3} \pm 0.33 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-3} \pm 0.20 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-3} \pm 0.22 \cdot 10^{-3}$
		$210.77 \pm 1.35$	$198.52 \pm 0.92$	$222.00 \pm 0.34$	$223.65 \pm 0.60$	$239.79 \pm 0.73$
	$\overline{R_E} / \Omega\cdot\text{cm}^2$					



**Rys. 76.** Przykładowe impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji czasu ekspozycji otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galwanostaticznym dla stopu aluminium AA1050 w: (a) pH = 13, (b) pH = 11, (c) pH = 9 oraz AA7020 w: (d) pH = 13, (e) pH = 11, (f) pH = 9. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 1.0 Hz. Czas pomiaru: 3600 s.

Chwilowe zmiany parametrów elektrycznych  $R_{CT}$  i  $C_{DL}$  w funkcji czasu trwania pomiaru przedstawiono na Rys. 77. Rezystancja przeniesienia ładunku wzrasta o rząd wielkości wraz ze spadkiem pH, co związane jest z obniżaniem się agresywności korozyjnej środowiska elektrolitycznego. W pH = 13 (Rys. 77a)  $R_{CT}$  ma wartość  $10^1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , zaś w pH = 9 (Rys. 77c)  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Odwrotną zależność obserwuje się w przypadku parametru elektrycznego  $C_{DL}$  – spada on o rząd wielkości wraz ze spadkiem pH.



**Rys. 77.** Chwilowe zmiany parametrów elektrycznych  $R_{CT}$  i  $C_{DL}$  w funkcji czasu trwania pomiaru wyznaczone na podstawie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(C_{DL}R_{CT})$  dla badanych stopów aluminium eksponowanych w środowiskach zasadowych: (a) pH = 13, (b) pH = 11, (c) pH = 9.



Analizując chwilowe zmiany parametrów elektrycznych w funkcji czasu dla badanych stopów aluminium przy danym pH widać, że w większości przypadków są one porównywalne. Jedyny wyjątek stanowią zmiany parametru  $R_{CT}$  dla stopu aluminium AA7020 oraz  $C_{DL}$  dla stopu aluminium AA2024. Rezystancja przeniesienia ładunku wyznaczona na podstawie analizy chwilowych widm impedancyjnych g-DEIS dla stopu aluminium AA7020 w pH = 13 jest 2-krotnie wyższa niż dla pozostałych stopów. Nieco wyższą wartość  $R_{CT}$  posiada również stop aluminium AA6082, który zawiera magnez i krzem jako główne dodatki stopowe. W buforze wodorowęglanowym o pH = 11 różnica pomiędzy rezystancją przeniesienia ładunku dla AA7020 i pozostałych stopów jest jeszcze większa i wynosi prawie rząd wielkości. W środowisku elektrolitycznym o pH = 9 badane stopy aluminium posiadają prawie identyczne wartości parametru  $R_{CT}$ . Obserwowane dla stopu aluminium AA7020 różnice potwierdzają wcześniejszą hipotezę, że zawarte w nim dodatki stopowe w postaci cynku i magnezu poprawiają jego odporność korozyjną w wodnych środowiskach zasadowych. Inaczej jest w przypadku stopu aluminium AA2024. W każdym z badanych środowisk elektrolitycznych ma on o ok. rząd wielkości wyższą wartości pojemności podwójnej warstwy elektrycznej niż pozostałe stopy. Zgodnie ze wzorem (79) na pojemność kondensatora płaskiego:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S_k}{d_k} \quad (79)$$

gdzie:  $C$  – pojemność kondensatora płaskiego [F]

$\varepsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni ( $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m)

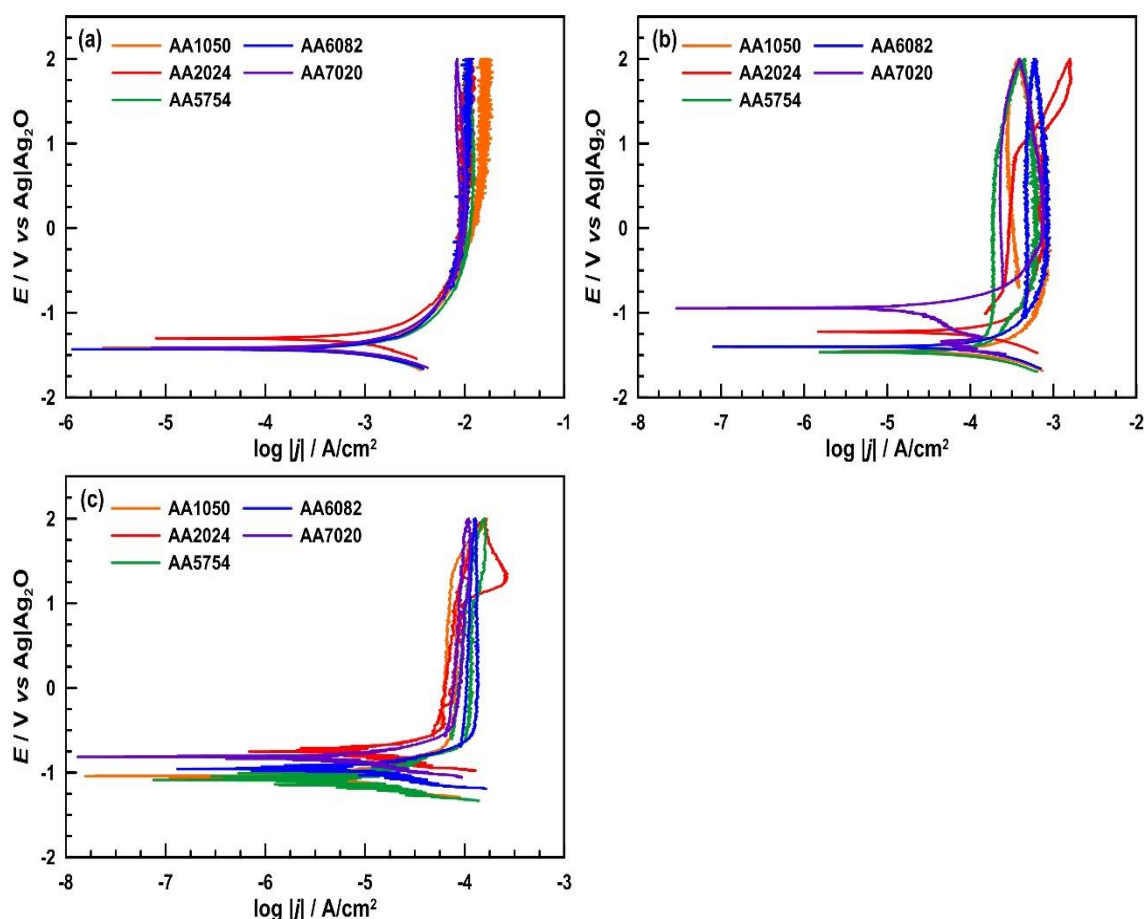
$\varepsilon_r$  – względna przenikalność elektryczna ośrodka (stała dielektryczna)

$S_k$  – powierzchnia jednej okładki kondensatora [m<sup>2</sup>]

$d_k$  – odległość między okładkami kondensatora [m]

widać, że jest ona odwrotnie proporcjonalna do grubości. Można zatem stwierdzić, że grubość warstwy Helmholtza na granicy faz metal/elektrolit dla stopu aluminium AA2024 jest najniższa spośród badanej grupy materiałów. W oparciu o przedstawione dane impedancyjne wynika, że dodatek cynku i magnezu w stopach aluminium podnosi ich odporność korozyjną w wodnych środowiskach zasadowych, natomiast miedzi obniża.

Na Rys. 78 przedstawiono krzywe polaryzacji cyklicznej uzyskane dla badanych stopów aluminium AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020 w środowiskach elektrolitycznych o pH 13, 11 i 9, zaś w Tabeli 33 zestawiono wyznaczone na ich podstawie parametry korozyjne. Wykresy  $E = f(\log |j|)$  wykazują podobny charakter zmian dla każdego z badanych stopów aluminium przy danym pH. Gęstość prądu maleje o rząd wielkości wraz ze spadkiem pH o 2 jednostki. W środowiskach elektrolitycznych o pH 13 i 11, badane stopy aluminium znajdują się w stanie aktywnym i ulegają korozji ogólnej. W roztworze o najniższym pH = 9, stopy aluminium są w stanie pasywnym, co potwierdzają wyznaczone dla nich wartości szybkości korozji, które mieszczą się w przedziale od 0.01 mm/rok (AA1050) do 0.13 mm/rok (AA2024).



**Rys. 78.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla badanych stopów aluminium eksponowanych w środowiskach zasadowych: (a) pH = 13, (b) pH = 11, (c) pH = 9. Zakres polaryzacji: od  $-0.25$  V vs  $E_{OCP}$  do  $+2.00$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Krzywe polaryzacji cyklicznej dla pH = 13 (Rys. 78a) są identyczne. Potencjał korozyjny badanych stopów aluminium w tym środowisku wynosi ok.  $-1.40$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Jedyne w przypadku stopu aluminium AA2024, jego  $E_{kor}$  jest o 10 mV wyższy, co spowodowane jest przez dodatek głównego pierwiastka stopowego – miedzi, który jest mniej aktywny elektrochemicznie niż aluminium. Podobnie jest w przypadku pH 11 (Rys. 78b) i 9 (Rys. 78c). Potencjał korozyjny stopu aluminium AA2024 jest odpowiednio o 20 i 30 mV wyższy w porównaniu do potencjału korozyjnego stopu aluminium AA1050. Dodatkowo, na krzywych polaryzacyjnych dla stopu aluminium AA2024 w środowiskach elektrolitycznych o pH 11 i 9 przy potencjale polaryzacji anodowej ok.  $+1$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O występuje przesunięcie krzywej w kierunku wyższych wartości gęstości prądu. Dla pozostałych stopów nie obserwuje się takiej sytuacji. Najprawdopodobniej związane jest to z przejściem miedzi na wyższy stopień utlenienia, a w środowisku o pH = 9 dodatkowo z przerwaniem ciągłości warstwy pasywnej. W buforze wodorowęglanowym o pH = 11 na gałęzi katodowej krzywej polaryzacyjnej dla stopu aluminium AA7020 obecne są dwa przegięcia przy potencjałach  $-1.45$  i  $-1.00$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O, co może wskazywać na występowanie w tym układzie dwóch reakcji redukcji-utleniania. Pierwsza z nich związana jest z reakcją korozyjną aluminium, zaś druga – cynku.

**Tabela 33.** Parametry korozyjne wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej dla badanych stopów aluminium eksponowanych w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9.

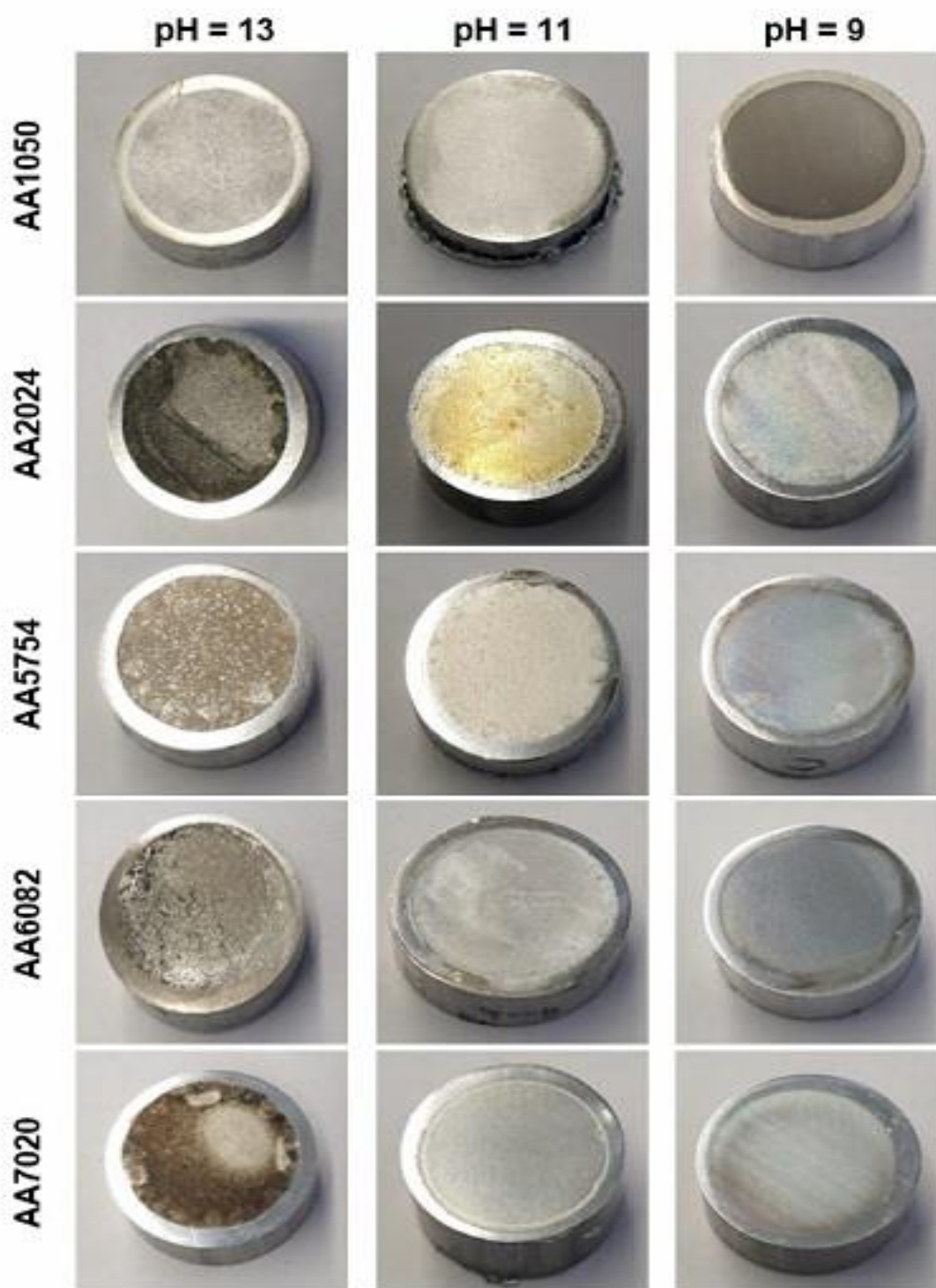
		AA1050	AA2024	AA5754	AA6082	AA7020
pH = 13	$\beta_a$ / mV/dekada	430.00	281.10	736.00	435.10	369.40
	$\beta_k$ / mV/dekada	454.40	298.10	880.50	392.10	233.00
	$j_{kor}$ / $\mu A/cm^2$	$1.11 \cdot 10^3$	670.00	$2.63 \cdot 10^3$	$1.18 \cdot 10^3$	729.00
	$E_{kor}$ / V	-1.41	-1.30	-1.43	-1.43	-1.42
	$V_{kor}$ / mm/rok	24.11	14.14	27.05	25.58	15.37
pH = 11	$\beta_a$ / mV/dekada	337.20	456.30	464.00	110.50	124.60
	$\beta_k$ / mV/dekada	213.10	289.40	198.50	480.40	356.00
	$j_{kor}$ / $\mu A/cm^2$	107.00	136.00	90.90	269.00	4.72
	$E_{kor}$ / V	-1.45	-1.23	-1.47	-1.40	-0.95
	$V_{kor}$ / mm/rok	2.33	2.87	1.99	5.81	0.10
pH = 9	$\beta_a$ / mV/dekada	121.90	179.90	102.40	113.50	102.00
	$\beta_k$ / mV/dekada	107.70	235.10	848.10	109.10	106.10
	$j_{kor}$ / $\mu A/cm^2$	0.53	6.25	0.84	0.54	0.78
	$E_{kor}$ / V	-1.04	-0.74	-1.09	-0.96	-0.81
	$V_{kor}$ / mm/rok	0.01	0.13	0.07	0.03	0.02

Szybkość korozji stopów aluminium maleje wraz z pH, co pokazują dane zawarte w Tabeli 33. Najniższą szybkość korozji posiada stop aluminium AA7020 z cynkiem i magnezem. Z kolei proces degradacji stopów aluminium-magnez (AA5754) i aluminium-magnez-krzem (AA6082) przebiega z największą intensywnością. W porównaniu do szybkości korozji stopu aluminium AA1050, stop AA2024 koroduje wolniej w pH = 13 i szybciej w pozostałych elektrolitach.

Obserwowane różnice w aktywności korozyjnej badanych stopów aluminium spowodowane są przez dodatki głównych pierwiastków stopowych, a konkretnie ich charakter elektrochemiczny i rozmieszczenie w osnowie stopu. Cynk w stopie aluminium AA7020 nie tworzy wydzielań międzymetalicznych, a jest rozpuszczony w osnowie. W środowiskach wodnych o pH = 13 cynk roztwarza się z wytworzeniem rozpuszczalnych produktów korozji w postaci  $HZnO_2^-$ , natomiast w zakresie pH 11 – 9 występuje w stanie pasywnym. Dodatkowo, stosunkowo niska szybkość korozji cynku spowodowana jest przez wysokie nad napięcie wydzielania wodoru na powierzchni metalu. W badanym zakresie pH 13 – 9 trwałą termodynamicznie formą magnezu jest  $Mg(OH)_2$ , zaś dla miedzi –  $Cu_2O$  (oba metale znajdują się w stanie pasywnym). Magnez i miedź, ze względu na ograniczoną rozpuszczalność w osnowie aluminium, tworzą fazy międzymetaliczne. Fazy zawierające magnez są anodowe względem osnowy aluminium i ulegają roztwarzaniu. Wtrącenia międzymetaliczne utworzone przez miedź mają charakter katodowy, a proces korozji zachodzi na ich granicy.

Ważnym czynnikiem, który wpływa na ograniczenie szybkości korozji aluminium i jego stopów w agresywnych korozyjnie środowiskach są właściwości barierowe powstających na ich powierzchni produktów korozji. Pożądane jest, aby produkty korozji tworzyły grube, szczelne, jednorodne i dobrze przylegające do podłoża warstwy, co pozwoli na częściowe lub całkowite zahamowanie procesu degradacji metalu. Po pomiarach elektrochemicznych g-DEIS stan powierzchni badanych stopów aluminium poddano ocenie wizualnej oraz mikroskopowej SEM. Skład chemiczny obecnych na powierzchni próbek produktów korozji oznaczono przy pomocy technik mikroanalizy rentgenowskiej i XPS.

Zdjęcia fotograficzne stanu powierzchni stopów aluminium po 1 h ekspozycji w wodnych roztworach alkalicznych w warunkach samo-korozji przedstawiono na Rys. 79.



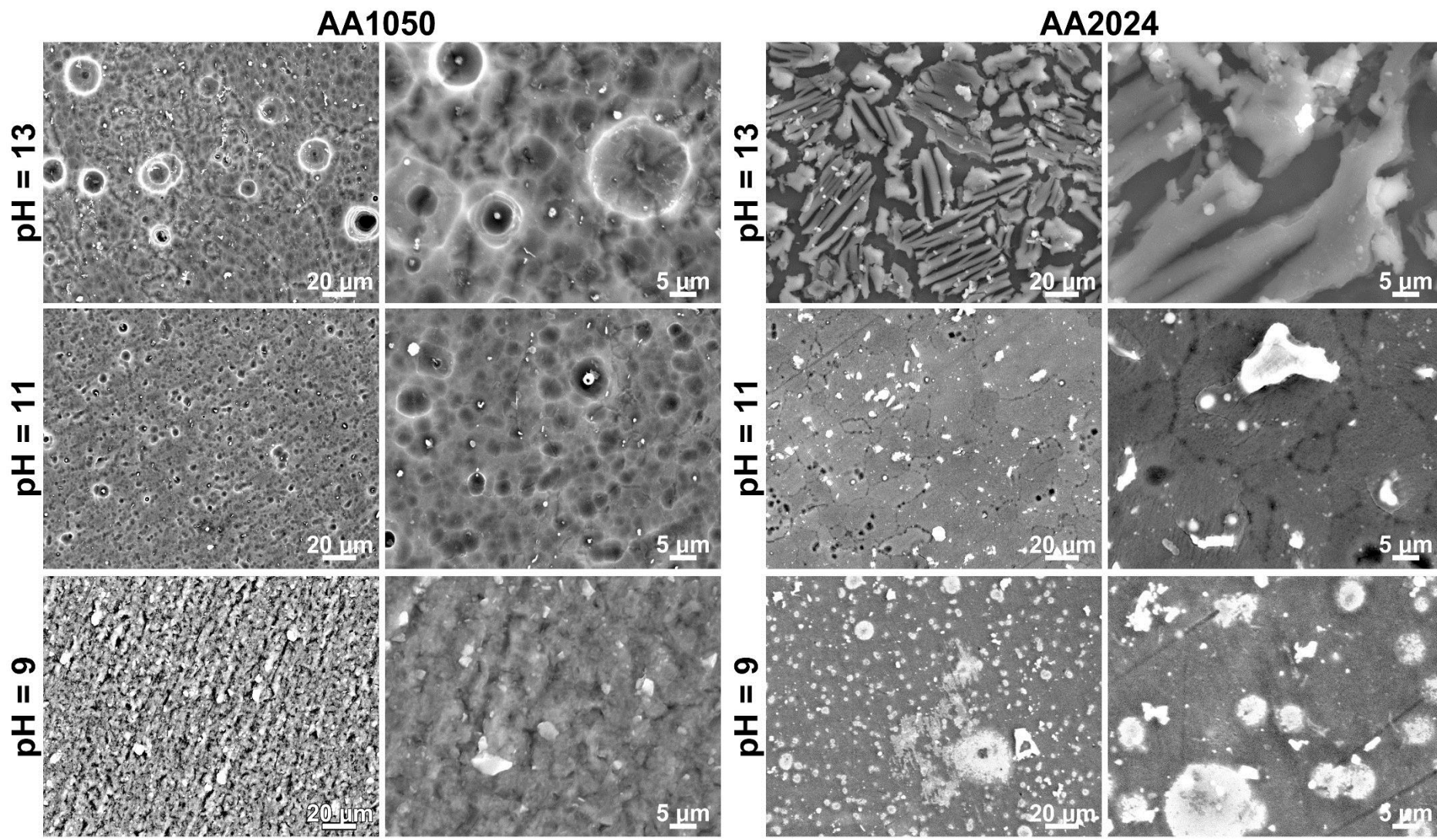
**Rys. 79.** Zdjęcia fotograficzne przedstawiające stan powierzchni badanych stopów aluminium po 1 h ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9 w warunkach samo-korozji.

Na zamieszczonych na Rys. 79 fotografiach można zauważyć, że powstałe w wyniku korozji ogólnej produkty korozji różnią się w zależności od stopu aluminium i pH środowiska

elektrolitycznego. Spowodowane jest to przez dodatki głównych pierwiastków stopowych, które roztwarzają się selektywnie i wbudowują w strukturę osadów. Warstwy produktów korozji obecne na powierzchni stopów aluminium AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020 po ekspozycji w roztworze o  $\text{pH} = 13$  charakteryzują się dużym stopniem niejednorodności, a tym samym gorszymi właściwościami barierowymi. Na przykładzie próbek AA5754 i AA7020 widać, że poza warstwą produktów korozji widoczny jest również materiał podłoża. Obszary pokryte produktami korozji odpowiadają miejscom anodowym, zaś defekty – obszarom katodowym, na których w trakcie aktywnej korozji wydziela się gazowy wodór. Na powierzchni stopu aluminium AA1050, ze względu na niewielką ilość dodatków stopowych, obecna jest jednorodna warstwa produktów korozji.

Stopień degradacji powierzchni badanych stopów aluminium maleje wraz ze spadkiem  $\text{pH}$  środowiska elektrolitycznego. Przekłada się to na wzrost homogeniczności wytworzonych warstw produktów korozji z jednoczesnym spadkiem ich grubości. Dla badanych stopów aluminium obserwuje się także zmianę koloru produktów korozji wraz z  $\text{pH}$  elektrolitu. Na powierzchni AA2024 po ekspozycji w środowisku zasadowym o  $\text{pH} = 13$  powstają czarne produkty korozji, w buforze wodorowęglanowym o  $\text{pH} = 11$  są one złote, natomiast dla  $\text{pH} = 9$  mają jasnoszarą barwę. W oparciu o tabelę rozpuszczalności soli i wodorotlenków dla glinu oraz głównych dodatków stopowych wynika, że wszystkie z osadów, które mogą powstawać w reakcji z jonami  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  powinny być białe (np.  $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ ,  $\text{MgCO}_3\downarrow$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$ ) lub w przypadku miedzi zawartej w stopie AA2024 – niebieskie ( $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ ,  $\text{CuCO}_3\downarrow$ ). W przedstawionym przypadku tak jednak nie jest, co może wynikać z co najmniej dwóch powodów. Powstające w wodnych środowiskach zasadowych produkty korozji stopów aluminium mają postać złożonych związków kompleksowych i/lub związków niestechiometrycznych. Należy również podkreślić, że dane przedstawione w tabelach rozpuszczalności soli i wodorotlenków odnoszą się do prostych związków powstających w wyniku reakcji chemicznych, a nie uwzględniają one procesów elektrochemicznych, które mają miejsce w trakcie degradacji materiału. Proces anodowego roztwarzania aluminium w roztworach alkalicznych obejmuje dwa konkurencyjne względem siebie zjawiska: chemiczne formowanie się warstwy zbudowanej z wodorotlenku glinu oraz jej elektrochemiczne rozpuszczanie do formy jonowej  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . W przypadku stopów aluminium, które zawierają pierwiastki o różnej aktywności elektrochemicznej, procesy te są jeszcze bardziej złożone i skomplikowane.

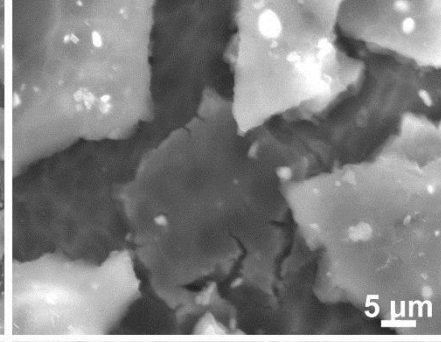
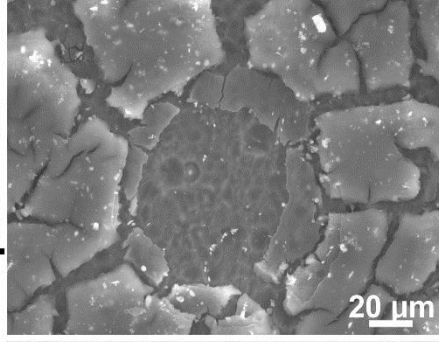
Na Rys. 80 zaprezentowano mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni badanych stopów aluminium po ekspozycji w wodnych środowiskach zasadowych. Zdjęcia mikroskopowe potwierdzają wnioski wysunięte na podstawie oceny wizualnej stanu powierzchni próbek z Rys. 79.



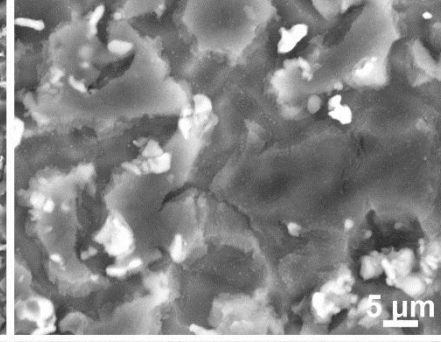
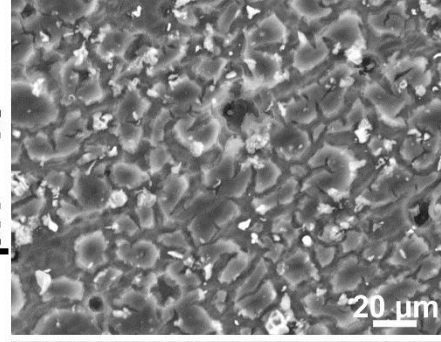
### AA5754

### AA6082

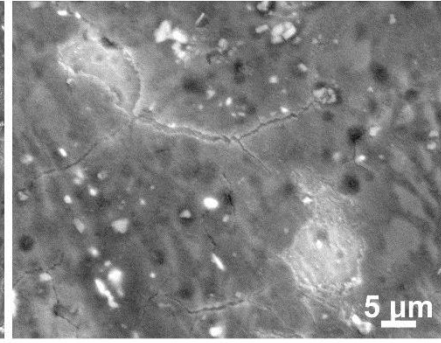
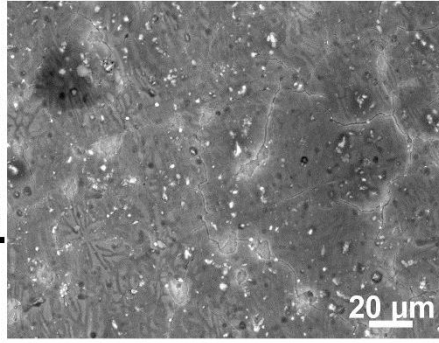
pH = 13



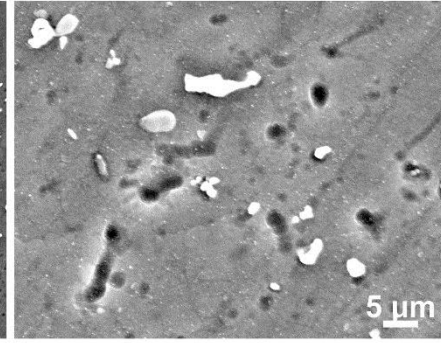
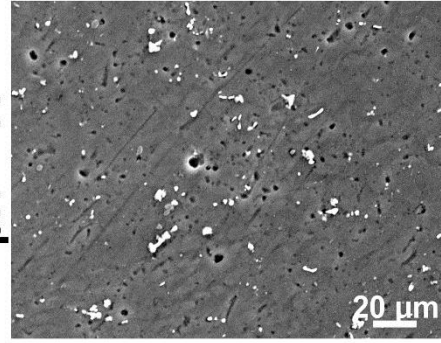
pH = 13



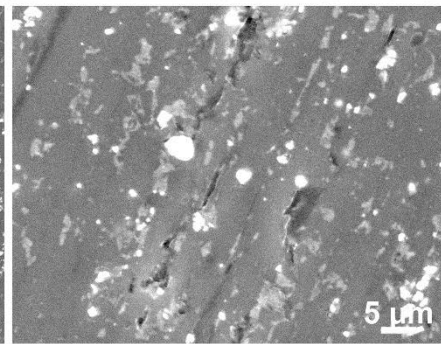
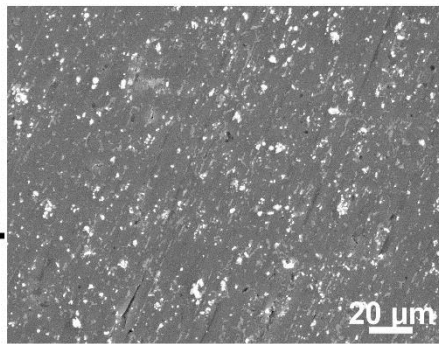
pH = 11



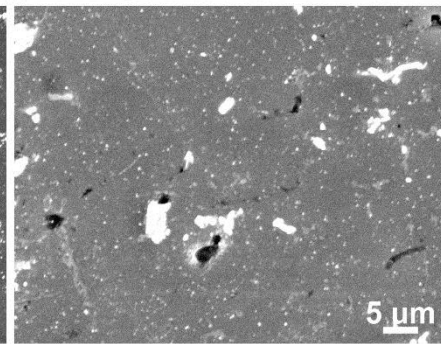
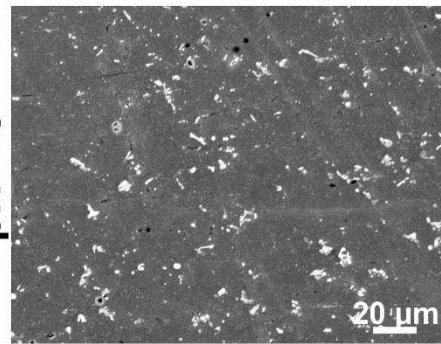
pH = 11



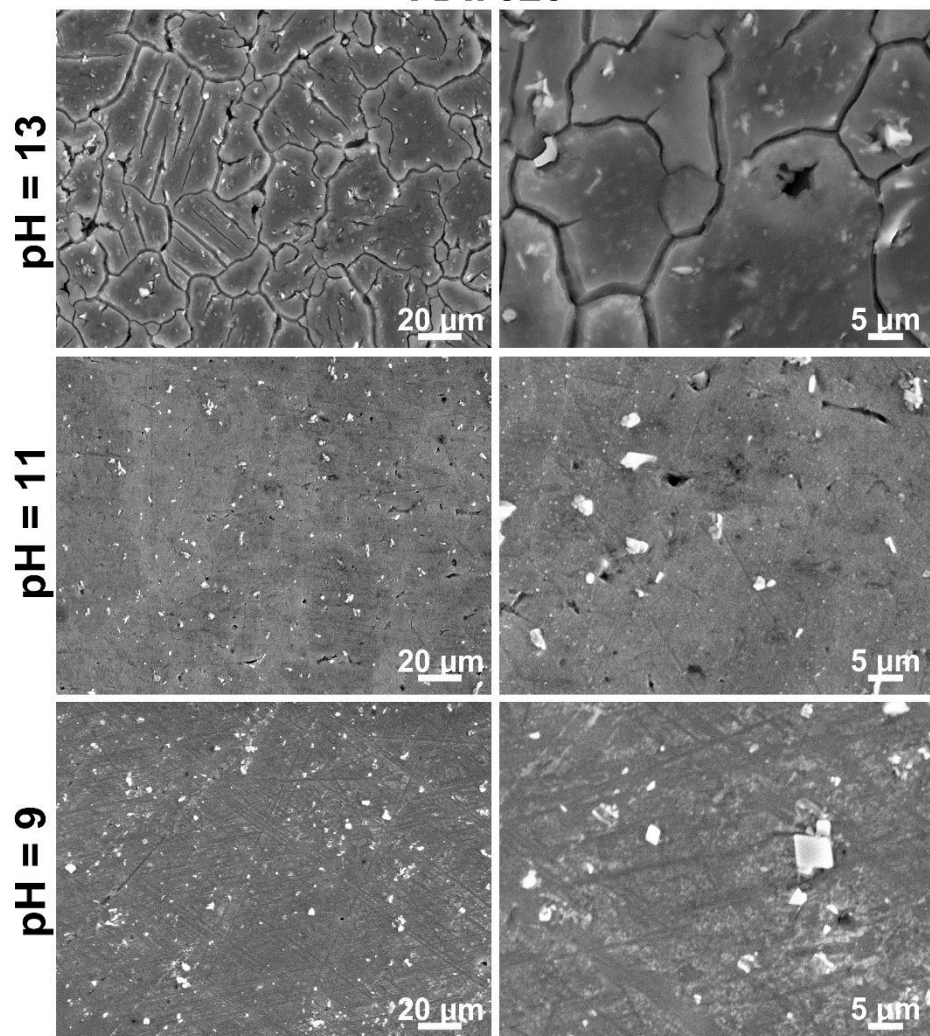
pH = 9



pH = 9



**AA7020**



**Rys. 80.** Mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni badanych stopów aluminium po 1 h ekspozycji w środowiskach zasadowych w warunkach samo-korozji. Powiększenia: 500x (skala 20μm), 1500x (skala 5 μm).



Mikrografie SEM ilustrujące topografię badanych stopów aluminium AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020 po ekspozycji w pH = 13 ukazują warstwy produktów korozji o strukturze płatkowej i zróżnicowanej morfologii. Warstwy są niehomogeniczne oraz posiadają liczne spękania. Jedynie na powierzchni stopu aluminium AA1050 występuje szczelna i gruba warstwa osadów o właściwościach barierowych. Największe różnice w stopniu degradacji powierzchni badanych materiałów obserwuje się na zdjęciach SEM dla pH = 11. Na powierzchni stopów aluminium AA1050 i AA5754 obecne są warstwy utworzone przez produkty korozji. W przypadku AA5754 można zauważyć, że struktura powstałych osadów jest bardziej jednorodna w porównaniu do pH = 13, ale nadal obecne są nieciągłości w warstwie. Dodatkowo, jest ona bardzo cienka i widać pod nią mikrostrukturę badanego stopu. Atak korozyjny zlokalizowany na granicy ziaren widoczny jest na zdjęciach SEM powierzchni stopu aluminium AA2024. Można zauważyć również wykorodowania, w postaci lokalnych ubytków materiału, będące pozostałością po fazach międzymetalicznych, co ma miejsce również w przypadku stopu AA6082. Najmniejszym stopniem degradacji powierzchni po ekspozycji w buforze wodorowęglanowym charakteryzuje się stop aluminium AA7020. Zdjęcia SEM przedstawiają mikrostrukturę stopu oraz pozostałości po rysach polerskich. Po ekspozycji w środowisku elektrolitycznym o pH = 9 nie obserwuje się znaczących zmian topografii stopów aluminium AA1050, AA5754, AA6082 i AA7020. Badane materiały w tym roztworze ulegają pasywacji. Nieco bardziej skomplikowana sytuacja ma miejsce w przypadku stopu aluminium AA2024. Na mikroografiach SEM widoczna jest niezdegradowana osnowa stopu (aluminium), zaś wtrącenia międzymetaliczne (na bazie miedzi) pokryte są punktowo przez produkty korozji.

Mikrografie SEM prezentujące topografię badanych stopów aluminium AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020 po ekspozycji w środowiskach alkalicznych o pH 13, 11 i 9 potwierdzają, że mikrostruktura odgrywa istotną rolę w ich zachowaniu elektrochemicznym. Cynk i magnez to pierwiastki stopowe, które wpływają na wzrost odporności korozyjnej stopów aluminium w wodnych roztworach zasadowych, natomiast miedź powoduje pogorszenie właściwości korozyjnych i promuje zachodzenie zjawisk związanych z korozją mikrogalwaniczną na granicy ziaren.

Wyniki analizy jakościowej i ilościowej EDX składu chemicznego stopów aluminium AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020 po ekspozycji w roztworach alkalicznych przedstawiono w Tabeli 34. Dane te stanowią wartość średnią z 5 pomiarów. Na powierzchni stopów, poza aluminium i dodatkami stopowymi, zidentyfikowano obecność węgla i tlenu, które nie wchodzi w skład badanych materiałów. Pierwiastki te pochodzą z elektrolitów i otoczenia zewnętrznego (powietrza). Powstałe produkty korozji występują w postaci tlenków, wodorotlenków, węglanów i wodorowęglanów. Po ekspozycji w środowiskach zasadowych w każdym ze stopów zmniejszyła się zawartość aluminium w porównaniu do wyjściowego materiału (Tabela 21). Aluminium w środowiskach zasadowych roztwarza się i przechodzi do roztworu w postaci rozpuszczalnych form jonowych  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

**Tabela 34.** Skład chemiczny (w % wag.) badanych stopów aluminium po 1 h ekspozycji w środowiskach zasadowych w warunkach samo-korozji.

		AA1050	AA2024	AA5754	AA6082	AA7020
pH = 13	C	5.03 ± 0.48	4.81 ± 0.45	6.98 ± 0.37	5.61 ± 0.84	8.83 ± 0.89
	O	0.84 ± 0.18	32.04 ± 1.10	39.99 ± 0.86	20.33 ± 0.73	27.99 ± 0.49
	Fe	0.36 ± 0.06	1.09 ± 0.12	1.41 ± 0.09	0.95 ± 0.04	0.88 ± 0.05
	Si	0	0	0.51 ± 0.03	1.54 ± 0.08	0.26 ± 0.03
	Mg	0	4.53 ± 0.58	9.34 ± 0.41	1.68 ± 0.05	2.51 ± 0.07
	Mn	0	4.73 ± 0.30	1.27 ± 0.08	2.19 ± 0.05	0.75 ± 0.01
	Cu	0	23.31 ± 1.79	0.27 ± 0.03	0	0
	Zn	0	0	0.57 ± 0.04	0	17.42 ± 0.28
	Cr	---	0	0.26 ± 0.01	0.08 ± 0.05	0.51 ± 0.01
	Al	93.78 ± 0.65	29.51 ± 3.63	39.39 ± 1.37	67.61 ± 0.34	40.85 ± 0.32
pH = 11	C	3.73 ± 0.52	6.37 ± 0.50	6.91 ± 0.43	4.77 ± 0.58	5.91 ± 0.22
	O	0.66 ± 0.16	15.43 ± 0.59	9.87 ± 0.50	1.41 ± 0.13	1.18 ± 0.08
	Fe	0.20 ± 0.01	0.41 ± 0.07	0.49 ± 0.05	0.40 ± 0.05	0.33 ± 0.03
	Si	0.07 ± 0.03	0	0.31 ± 0.02	0.45 ± 0.03	0
	Mg	0	0.64 ± 0.05	2.16 ± 0.03	0.55 ± 0.03	0.72 ± 0.01
	Mn	0	1.46 ± 0.06	0.37 ± 0.04	0.69 ± 0.02	0.26 ± 0.01
	Cu	0	7.93 ± 0.36	0	0	0
	Zn	0	0	0.21 ± 0.02	0	5.50 ± 0.08
	Cr	0	0	0	0.02 ± 0.01	0.15 ± 0.01
	Al	95.34 ± 0.73	67.77 ± 0.71	79.69 ± 0.49	91.70 ± 0.65	85.95 ± 0.13
pH = 9	C	10.17 ± 0.84	7.41 ± 0.16	9.43 ± 0.27	5.64 ± 0.23	6.85 ± 0.28
	O	7.23 ± 0.17	7.15 ± 0.31	5.47 ± 0.18	2.13 ± 0.19	3.60 ± 0.05
	Fe	0.19 ± 0.01	0.26 ± 0.03	0.38 ± 0.02	0.34 ± 0.01	0.33 ± 0.04
	Si	0.20 ± 0.07	0	0.13 ± 0.05	0.41 ± 0.01	0
	Mg	0	0.35 ± 0.02	1.56 ± 0.04	0.55 ± 0.01	0.64 ± 0.01
	Mn	0	0.90 ± 0.03	0.29 ± 0.03	0.67 ± 0.03	0.25 ± 0.03
	Cu	0	4.73 ± 0.14	0	0	0.12 ± 0.04
	Zn	0	0	0	0	5.45 ± 0.05
	Cr	0	0	0	0	0.17 ± 0.01
	Al	82.20 ± 0.90	79.19 ± 0.49	82.75 ± 0.10	90.26 ± 0.40	82.60 ± 0.20

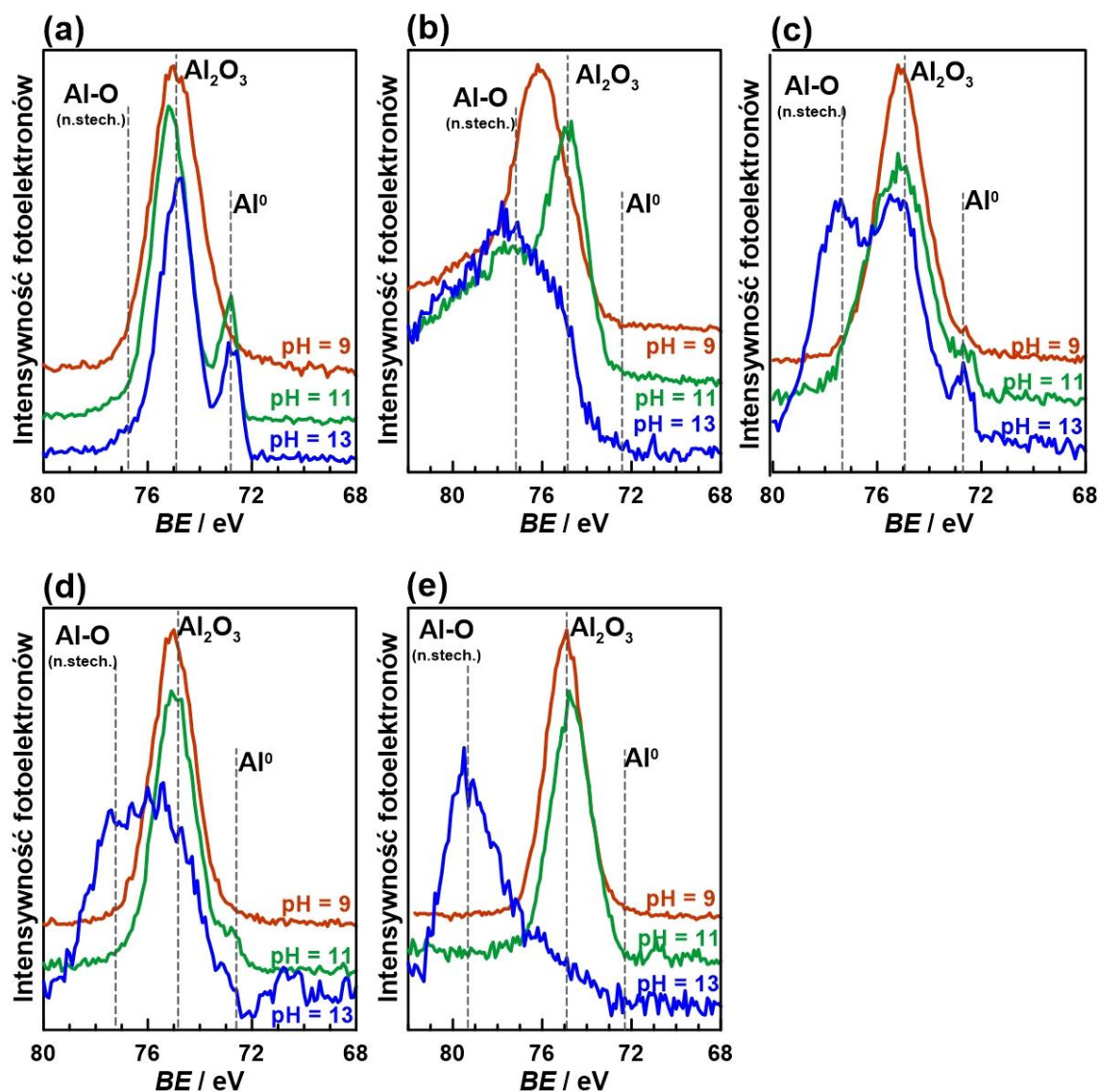
Z drugiej strony, wzrost zawartości głównych pierwiastków stopowych w próbkach po ekspozycji w środowiskach zasadowych, w których zachodzi aktywna korozja ( $\text{pH} = 11$  i  $9$ ) wskazuje, że tworzą one nierozpuszczalne związki i wbudowują się w strukturę produktów korozji. Na przykładzie stopu aluminium AA2024 po ekspozycji w  $\text{pH} = 13$  widać, że zawartość miedzi i magnezu wzrosła 4.5-krotnie, a manganu 10-krotnie w porównaniu jego składu przed ekspozycją. Skład chemiczny badanych stopów aluminium po ekspozycji w środowisku elektrolitycznym o  $\text{pH} = 9$  jest zbliżony do składu materiałów wyjściowych. Dodatkowo, obecność tlenu na powierzchni próbek wskazuje, że w tych warunkach stopy uległy pasywacji, a na ich powierzchni obecna jest ochronna warstwa tlenkowa.

Technika EDX bazuje na analizie promieniowania X powstałego na skutek pobudzenia atomów próbki przez wysokoenergetyczne elektrony. Z tego względu część informacji o składzie chemicznym nie pochodzi wyłącznie z powierzchni, ale również objętości materiału, co w przypadku badania cienkich warstw lub produktów korozji może generować pewne błędy w oznaczaniu ich składu chemicznego. Mikroanaliza rentgenowska zapewnia dokładność analizy pierwiastków ciężkich na poziomie 0.05%, natomiast w przypadku pierwiastków lekkich (bor, węgiel, tlen, azot) dokładność jest mniejsza i nie przekracza 1 – 2%. Z tych powodów, poza analizą EDX, wykonano również pomiary XPS. Technika ta jest bardziej dokładna, jeżeli chodzi o analizę powierzchniową, a dodatkowo dostarcza cennych informacji o stanie chemicznym (rodzaju wiązań chemicznych) w porównaniu do oznaczenia pierwiastkowego w technice EDX.

Analizy z wykorzystaniem techniki pomiarowej XPS, wykonane po zakończeniu ekspozycji badanych stopów aluminium w środowiskach zasadowych, dowodzą zróżnicowanego oddziaływania dodatków stopowych na poszczególne gatunki stopów. W celu ich porównania przeprowadzono modelowanie widm XPS wraz z dekonwolucją pików odpowiadających poszczególnym stanom chemicznym aluminium (Rys. 81). Głównym komponentem obecnym na większości z analizowanych widm XPS jest pik  $\text{Al}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  przy energii wiązania ok.  $75.4 \pm 0.2$  eV, który jest charakterystyczny dla tlenku glinu. Jego obecność należy wiązać z występowaniem stanu pasywnego na powierzchni stopu aluminium, wytworzonego w trakcie ekspozycji w środowisku elektrolitycznym lub wystawienia próbki na działanie powietrza podczas transportu. Z kolei pik  $\text{Al}_{\text{metal}}$  przy energii 72.6 eV jest typowy dla metalicznej postaci tego pierwiastka. Jego obecność powinna wskazywać na niewielką grubość warstwy pasywnej i/lub produktów korozji, gdyż maksymalna głębia ostrości techniki XPS mieści się w granicach 10 nm.

Na widmach XPS na Rys. 81 widoczna jest obecność jeszcze jednego stanu chemicznego, manifestującego się w szczególności w przypadku próbek eksponowanych w elektrolicie o  $\text{pH} = 13$ . Pik  $\text{Al}_{\text{n.tlenki}}$  jest bardzo mocno przesunięty w kierunku wyższych energii wiązania względem  $\text{Al}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , przy energiach od ok. 76.8 eV do nawet 79.5 eV dla stopu aluminium AA7020. Pik ten został przypisany do niestechiometrycznych produktów korozji aluminium o wysokim stopniu uwodnienia. Zgodnie z przedstawionymi wcześniej w podrozdziale VII.1 wynikami badań widać, że dla  $\text{pH} > 12$  powierzchnia stopów aluminium pokrywa się powyższymi formami produktów korozji. Warto zauważyć, że ich obecność jest praktycznie niezauważalna w przypadku stopu aluminium AA1050 o najwyższej czystości. Występowanie produktów korozji

o wysokim stopniu uwodnienia nie blokuje wymiany ładunku na powierzchni stopu, a także utrudnia formowanie się warstwy pasywnej o właściwościach barierowych. Stop aluminium AA1050 jest jedynym spośród badanej grupy materiałów, na którego powierzchni obserwuje się znaczący udział (> 10% at.) aluminium metalicznego, co należy interpretować na dwa sposoby: szybkość korozji tego stopu jest bardzo niska lub powstające na jego powierzchni produkty korozji są w pełni rozpuszczalne w środowisku elektrolitycznym. Wyniki XPS potwierdzają zatem oczekiwaną dla stopu aluminium AA1050 wysoką odporność korozyjną w wodnych środowiskach zasadowych w porównaniu do pozostałych stopów AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020.



**Rys. 81.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energetycznym występowania piku Al2p dla badanych stopów aluminium: (a) AA1050, (b) AA2024, (c) AA5754, (d) AA6082, (e) AA7020 po ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9.

Dodatki głównych pierwiastków stopowych, wchodzących w skład badanych stopów aluminium, powodują zróżnicowane oddziaływanie aluminium z środowiskiem elektrolitycznym (Tabela 35). Drugim po AA1050 najbardziej odpornym stopem aluminium, oceniając

na podstawie najniższego udziału powierzchniowych niestechiometrycznych produktów korozji, jest AA5754. Również w tym przypadku na widmach XPS widoczny jest pik  $Al_{metal}$  dla każdego z badanych pH. Z drugiej strony, stop aluminium AA2024 charakteryzuje się najniższą odpornością korozyjną w środowiskach zasadowych. Na jego powierzchni obecne są niestechiometryczne produkty korozji nawet przy najmniej agresywnym medium o pH = 9. Obserwacja ta jest zgodna z oczekiwaniami, ponieważ dodatek stopowy miedzi wpływa negatywnie na stabilność ochronnej warstwy pasywnej. Pomiędzy stopami aluminium AA6082 i AA7020 nie widać znaczących różnic, co pozwala wnioskować, że cynk i krzem w umiarkowany sposób wpływają na własności korozyjne w badanych środowiskach zasadowych. Znajduje się to jednak w sprzeczności z wynikami badań elektrochemicznych, które wykazały, że stop aluminium AA7020 charakteryzuje się wysoką odpornością korozyjną.

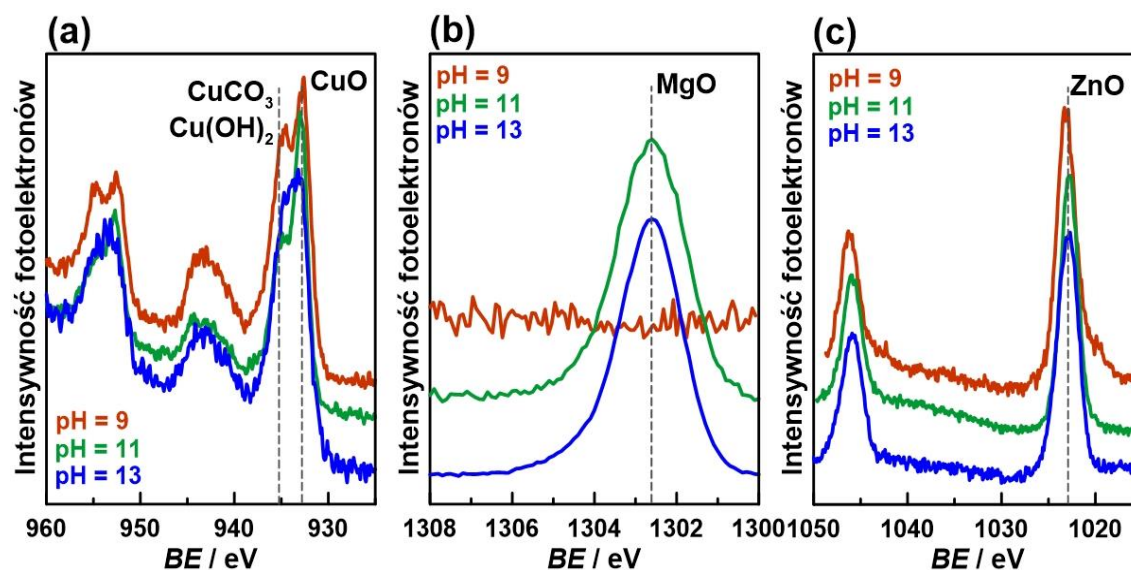
**Tabela 35.** Procentowy udział (w % at.) poszczególnych stanów chemicznych aluminium wyznaczony na podstawie dekonwolucji widm XPS w zakresie energetycznym występowania piku  $Al_{2p_{3/2}}$  dla badanych stopów aluminium po ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9.

		AA1050	AA2024	AA5754	AA6082	AA7020
pH = 13	$Al_{metal}$	12.9	---	5.9	---	---
	$Al_{Al_2O_3}$	87.1	16.4	46.7	30.1	23.1
	$Al_{n.tlenki}$	---	83.6	47.4	69.9	76.9
pH = 11	$Al_{metal}$	12.1	1.0	3.6	3.3	---
	$Al_{Al_2O_3}$	87.9	60.3	88.8	96.7	100.0
	$Al_{n.tlenki}$	---	38.7	7.6	---	---
pH = 9	$Al_{metal}$	2.6	---	2.1	0.8	---
	$Al_{Al_2O_3}$	97.4	20.9	97.9	99.2	100.0
	$Al_{n.tlenki}$	---	79.1	---	---	---

Na Rys. 82 przedstawiono pomocnicze analizy wysokorozdzielczościowe XPS, wykonane dla głównych dodatków stopowych, obecnych w poszczególnych stopach aluminium: miedzi w AA2024, magnezu w AA5754 i cynku w AA7020. Liczbę analiz ograniczono do tych stopów aluminium, które charakteryzowały się najwyższą ilością analizowanych pierwiastków stopowych.

W środowiskach o pH obojętnym i zasadowym miedź utlenia się do tlenku miedzi (II)  $CuO$ , a na skutek dalszej ekspozycji atmosferycznej w kontakcie z  $CO_2$ , do zasadowych wodorowęglanów miedzi (II)  $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$  – patyny. Piki te występują na widmach XPS przy energii wiązania równej odpowiednio 933.5 i 935.1 eV (Rys. 82a). Obydwe wymienione formy miedzi są obecne na wszystkich widmach XPS, bez względu na alkaliczność pH, w którym prowadzono ekspozycję stopu aluminium AA2024. Wynik ten potwierdza wcześniejszą obserwację, zgodnie z którą stop AA2024 ulega korozji już przy pH = 9, a na jego powierzchni formują się niestechiometryczne produkty korozji aluminium.

Co istotne, procentowy udział miedzi względem aluminium nieznacznie zmienia się w przypadku pozostałych elektrolitów o pH 11 i 13. Parametr ten został zmierzony jako suma składowych widma  $Cu_{2p}$  podzielona przez sumę wszystkich komponentów zawartych na widmie  $Al_{2p}$ . Wyniki analizy składu chemicznego w oparciu o widma XPS zestawiono w Tabeli 36.



**Rys. 82.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane dla głównych pierwiastków stopowych obecnych w badanych stopach aluminium: (a) pik  $\text{Cu}2p$  dla AA2024, (b) pik  $\text{Mg}1s$  dla AA5754, (c) pik  $\text{Zn}2p$  dla AA7020 po ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9.

Analiza zawartości magnezu na powierzchni próbki AA5754 również potwierdza, że pierwiastek ten nie stanowi budulca warstwy pasywnej w środowisku elektrolitycznym o pH = 9. Związane jest to z trwałością termodynamiczną metalu, który w pH < 11 roztwarza się do formy jonowej  $\text{Mg}^{2+}$ . Im bardziej zasadowe środowisko, w którym ekspozowany jest stop aluminium AA5754, tym większy udział tlenków i/lub wodorotlenków magnezu. W alkalicznym pH metal ulega pasywacji, co przekłada się na wzrost odporności stopu. Jego udział na powierzchni stopu aluminium AA5754 po ekspozycji w środowisku o pH = 13 jest nieco wyższy niż sumaryczny udział wszystkich form chemicznych aluminium.

**Tabela 36.** Procentowy udział (w % at.) głównych pierwiastków stopowych względem całkowitej zawartości aluminium w badanych stopach aluminium AA2024, AA5754 i AA7020 po ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9.

	Cu w AA2024	Mg w AA5754	Zn w AA7020
pH = 13	12.1	55.9	28.2
pH = 11	11.9	36.7	24.2
pH = 9	6.9	0	7.8

Ostatni z przedstawionych dodatków stopowych cynk, dla każdego z badanych elektrolitów występuje w postaci tlenku cynku  $\text{ZnO}$ . Na widmie XPS obecny jest pik  $\text{Zn}2p$  zlokalizowany przy energii wiązania 1022.3 eV. Zawartość cynku na powierzchni stopu aluminium AA7020 rośnie wraz ze wzrostem zasadowości środowiska elektrolitycznego, tak jak w przypadku pozostałych dodatków stopowych.

Wpływ dodatków stopowych, a tym samym mikrostruktury na odporność korozyjną stopów aluminium w wodnych środowiskach zasadowych jest złożony i znaczący. Badane stopy aluminium posiadają zróżnicowaną dynamikę procesu korozji, co związane jest z właściwościami barierowymi powstającymi na ich powierzchni produktów korozji. W oparciu o przedstawione wyniki badań elektrochemicznych, mikro- i spektroskopowych można je uszeregować

w następującej malejącej kolejności pod względem ich odporności korozyjnej w środowiskach alkalicznych: AA1050 > AA5754 > AA6082 ≈ AA7020 >> AA2024.

Warto podkreślić, że większość prac badawczych dotyczących roli mikrostruktury w odporności korozyjnej materiałów konstrukcyjnych, w tym stopów aluminium, odnosi się do zjawisk związanych z różnymi formami korozji lokalnej. W przedstawionym przypadku, badano procesy zachodzące w trakcie anodowego roztwarzania aluminium o charakterze korozji ogólnej. Zagadnienie to nie zostało w pełni wyczerpane. W kolejnym kroku należałoby zmienić podejście badawcze i ograniczyć skalę pomiarów elektrochemicznych ze skali makro do mikro poprzez zastosowanie narzędzi badawczych bazujących na lokalnych pomiarach, gdzie analizowane są zmiany zachodzące w obrębie pojedynczych wtrąceń międzymetalicznych, a nie całego materiału.

### VII.3. Wpływ jonów nieorganicznych $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ i $\text{Cl}^-$ na zachowanie korozyjne stopu aluminium AA2024

Szybkość anodowego roztwarzania aluminium i jego stopów w wodnych roztworach alkalicznych można zredukować poprzez dodanie do środowiska elektrolitycznego anionów nieorganicznych o właściwościach inhibicyjnych. Ich mechanizm działania polega na konkurencyjnym do jonów  $\text{OH}^-$  procesie adsorpcji na powierzchni chronionego metalu. Wzrost odporności korozyjnej aluminium i jego stopów spowodowany jest przez zmianę składu chemicznego warstwy powierzchniowej, co prowadzi do reorganizacji jej ładunku i wzrostu rezystancji elektrycznej powierzchni aktywnej metalu [686].

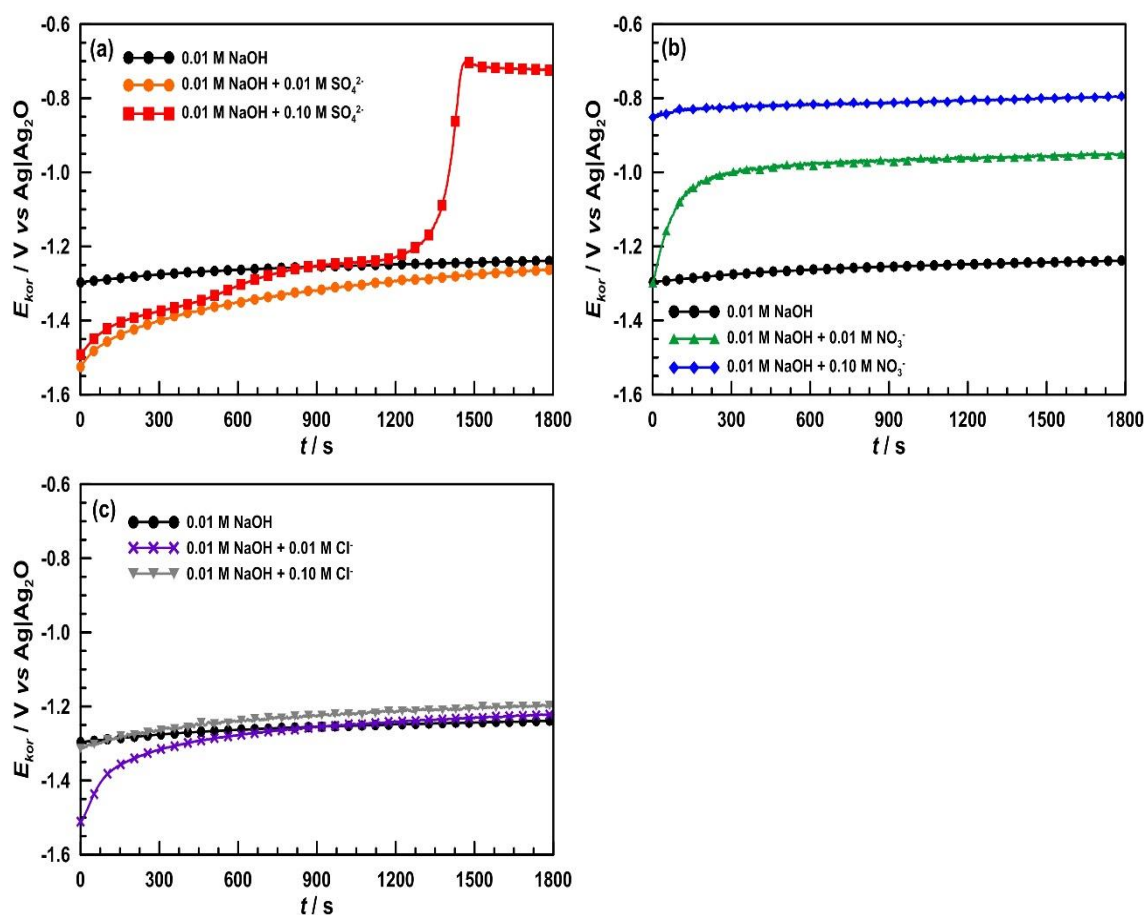
Duży wpływ na działanie inhibicyjne jonów nieorganicznych ma pH środowiska. Wykazano, że niektóre związki chemiczne, które stanowią skuteczne inhibitory korozji aluminium w środowiskach obojętnych, w roztworach zasadowych działają jako aktywatory/stymulatory. Przykładem jest azotan (III) sodu  $\text{NaNO}_2$ , który w roztworach o  $\text{pH} > 5$  stanowi skuteczny inhibitor anodowy (pasywator), a w środowiskach zasadowych wpływa na wzrost szybkości anodowego rozpuszczania aluminium [258].

W licznych pracach [193,687–697] przedstawiono badania dotyczące oddziaływania jonów nieorganicznych na zachowanie korozyjne aluminium w środowiskach kwaśnych i obojętnych. Stwierdzono, że dodatek jonów chlorkowych  $\text{Cl}^-$  powoduje wzrost szybkości korozji aluminium, co związane jest z wbudowywaniem się tych jonów w strukturę warstwy pasywnej i generowaniem dodatkowych nośników ładunku [688] i/lub przez bezpośredni udział agresywnych korozyjnie jonów  $\text{Cl}^-$  w reakcji rozpuszczania metalu [689,690]. Jony azotanowe (V)  $\text{NO}_3^-$  w wyniku kontaktu z metalicznym aluminium lub wodorem powstającym w trakcie reakcji korozyjnej redukują się do amoniaku  $\text{NH}_3$  i tym samym powodują wzrost szybkości reakcji katodowej [691]. Jony siarczanowe (VI)  $\text{SO}_4^{2-}$  reagują z aluminium tworząc związki chemiczne typu  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$  i  $\text{AlSO}_4^+$  [693,694]. Reakcje te zachodzą w  $\text{pH} \leq 7$ .

Wpływ jonów nieorganicznych  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  na anodowe roztwarzanie stopu aluminium AA2024 badano w 0.01 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH ( $\text{pH} = 11.71 \pm 0.07$ ,  $G = 5.68 \pm 0.05$  mS/cm), wykorzystując w tym celu pomiary elektrochemiczne (pomiar potencjału

korozyjnego, EIS w trybie potencjostatycznym i polaryzacja cykliczna). Jony dodawano do elektrolitu bazowego w postaci soli obojętnych  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{NaCl}$  w stężeniach 0.01 i 0.10 mol/dm<sup>3</sup>.

Na Rys. 83 przedstawiono zmiany potencjału korozyjnego w czasie dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w środowisku zasadowym o pH = 12 z dodatkiem jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$ . Potencjał korozyjny AA2024 w 0.01 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH jest stały i wynosi -1.24 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Dodanie do środowiska elektrolitycznego 0.01 mol/dm<sup>3</sup> jonów siarczanowych (VI) nie wpływa na zmianę  $E_{kor}$  (Rys. 83a). Inaczej jest w przypadku roztworu z 0.10 mol/dm<sup>3</sup> jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ . Początkowo potencjał korozyjny stopu aluminium AA2024 utrzymuje się na zbliżonym poziomie, co w środowisku bez dodatku jonów siarczanowych (VI), a po 1200 s gwałtownie rośnie i osiąga wartość -0.73 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Wzrost potencjału w kierunku anodowym może wskazywać na formowanie się na powierzchni AA2024 warstwy produktów korozji, której właściwości barierowe wzrastają w czasie ekspozycji. Pełne utworzenie warstwy następuje po ok. 1500 s trwania pomiaru.



**Rys. 83.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w 0.01 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem jonów: (a)  $\text{SO}_4^{2-}$ , (b)  $\text{NO}_3^-$ , (c)  $\text{Cl}^-$ . Czas pomiaru: 1800 s.

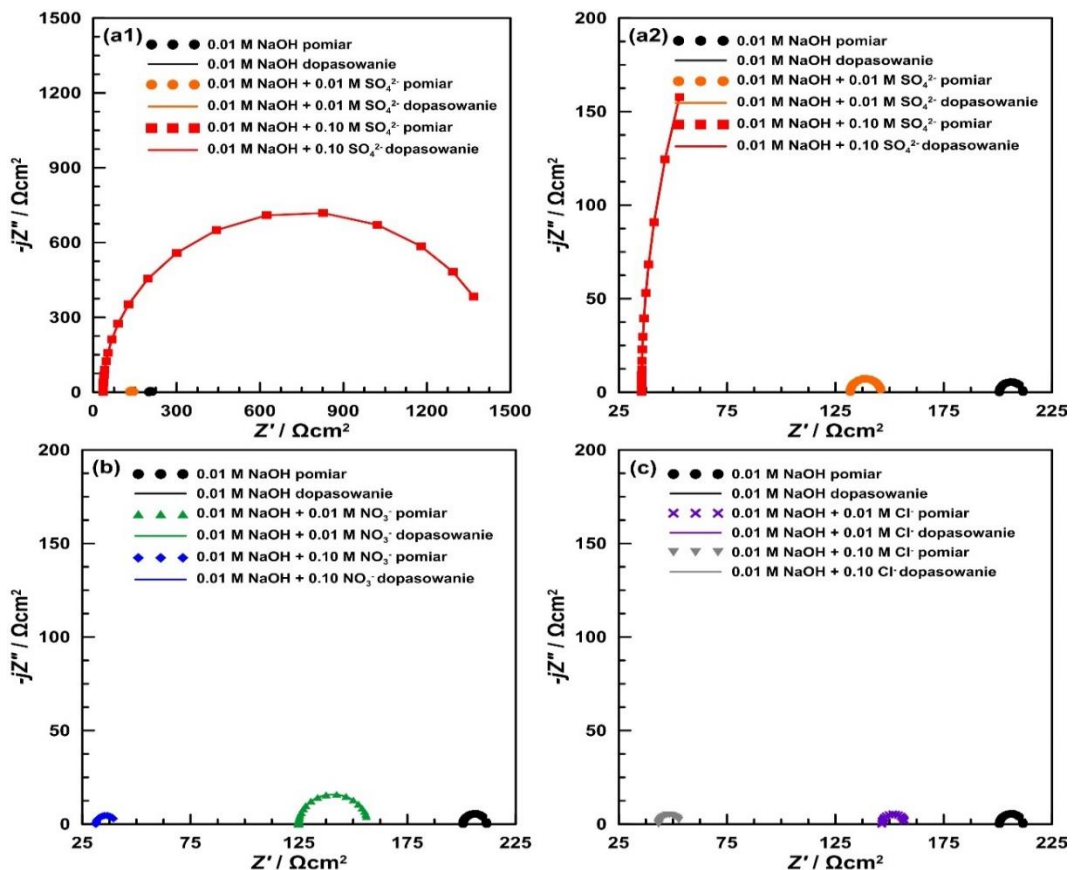
W środowiskach z dodatkiem jonów azotanowych (V) (Rys. 83b) obserwuje się wzrost wartości potencjału korozyjnego w kierunku anodowym wraz ze wzrostem stężenia jonów. W roztworze 0.01 mol/dm<sup>3</sup> NaOH + 0.01 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NO}_3^-$   $E_{kor}$  wynosi -0.95 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O,



a w  $0.01 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH} + 0.10 \text{ mol/dm}^3$  jest równy  $-0.80 \text{ V}$  vs  $\text{Ag|Ag}_2\text{O}$ . Podobnie jak w przypadku jonów siarczanowych (VI), zmiany potencjału korozyjnego w środowisku z dodatkiem jonów azotanowych (V) spowodowane są najprawdopodobniej przez tworzenie się ochronnej warstwy produktów korozji na powierzchni próbki. Proces ten jednak zachodzi szybciej i jest widoczny już przy najniższym stężeniu jonów  $\text{NO}_3^-$ . Jony chlorkowe nie wpływają na zmianę wartości potencjału korozyjnego stopu aluminium AA2024 (Rys. 83c). Niezależnie od stężenia jonów  $\text{Cl}^-$ , stop aluminium AA2024 posiada stałą wartość  $E_{kor} = -1.24 \text{ V}$  vs  $\text{Ag|Ag}_2\text{O}$ . Na wykresach  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowanych w elektrolitach z dodatkiem jonów chlorkowych nie występują charakterystyczne fluktuacje, związane z zachodzeniem procesu korozji wżerowej (powstawanie wżerów i ich repasywacja).

Na podstawie zmian potencjału korozyjnego w czasie można wysunąć hipotezę, że jony siarczanowe (VI) w stężeniu  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  oraz jony azotanowe (V) w stężeniach  $0.01$  i  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  wpływają na poprawę odporności korozyjnej stopu aluminium AA2024 w  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  roztworze NaOH, natomiast jony chlorkowe nie wykazują działania inhibicyjnego.

Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista dla stopu aluminium AA2024 w środowisku  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  roztworu NaOH bez i z dodatkiem badanych jonów nieorganicznych przedstawiono na Rys. 84.



**Rys. 84.** Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  roztworze NaOH z dodatkiem jonów: (a1) i (a2)  $\text{SO}_4^{2-}$ , (b)  $\text{NO}_3^-$ , (c)  $\text{Cl}^-$ . Zakres częstotliwości: od  $10.0 \text{ kHz}$  do  $0.1 \text{ Hz}$ . Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia:  $15 \text{ mV}$ . Pomiar EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez  $1 \text{ h}$ .

Widma EIS składają się z jednej stałej czasowej w postaci pętli pojemnościowej. Charakter zmian widm impedancyjnych jest odmienny dla każdego z badanych jonów, choć we wszystkich przypadkach obserwuje się ich przesunięcie na osi X w kierunku niższych wartości wraz ze wzrostem stężenia dodatku jonów. Spowodowane jest to przez spadek rezystancji elektrolitu, która jest odwrotnie proporcjonalna do przewodnictwa właściwego. Dodatek jonów (nośników ładunku) powoduje wzrost przewodnictwa środowiska elektrolitycznego. Widma EIS zarejestrowane w 0.01 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH bez i z 0.01 mol/dm<sup>3</sup> dodatkiem jonów siarczanowych (VI) są bardzo podobne do siebie, zaś dla wyższego stężenia jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> widoczny jest znaczny wzrost impedancji, która osiąga wartość ok. 1 kΩ·cm<sup>2</sup> (Rys. 84a1 i a2). Jednocześnie jest to najwyższa wartość spośród badanej grupy jonów nieorganicznych i potwierdza wcześniejszą hipotezę, wysuniętą na podstawie analizy zmian potencjału korozyjnego w czasie, że dodatek 0.10 mol/dm<sup>3</sup> jonów siarczanowych (VI) wpływa na ograniczenie szybkości korozji stopu aluminium AA2024 w pH = 12. W roztworze z 0.01 mol/dm<sup>3</sup> dodatkiem jonów azotanowych (V) obserwuje się wzrost średnicy pętli pojemnościowej, zaś przy ich wyższym stężeniu zarejestrowane widmo impedancyjne jest podobne do widma w środowisku bez dodatku jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Rys. 84b). Jony chlorkowe w niewielkim stopniu wpływają na aktywność elektrochemiczną stopu aluminium AA2024 w środowisku zasadowym o pH = 12 (Rys. 84c). Widma EIS są identyczne, poza wspomnianym wcześniej spadkiem rezystancji elektrolitu wraz ze wzrostem stężenia jonów Cl<sup>-</sup>.

Do analizy widm impedancyjnych EIS zamieszczonych na Rys. 84 użyto elektryczny obwód zastępczy w postaci  $R_E(C_{DL}R_{CT})$ . Parametr elektryczny  $R_E$  opisuje rezystancję środowiska elektrolitycznego,  $C_{DL}$  to pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, natomiast  $R_{CT}$  stanowi rezystancję przeniesienia ładunku elektrycznego na granicy faz metal/elektrolit. Wyniki dopasowania modelu do danych eksperymentalnych przedstawiono w Tabeli 37.

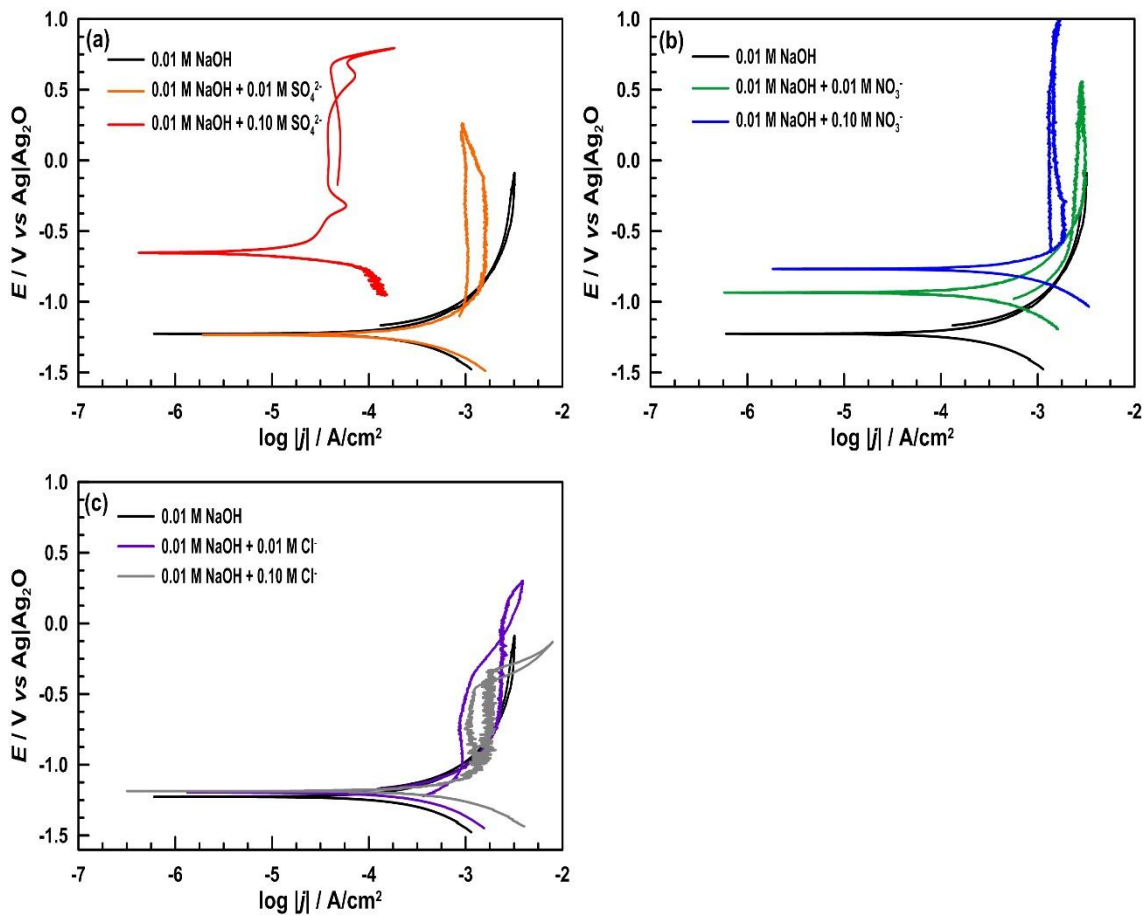
**Tabela 37.** Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu i wartości parametrów elektrycznych wyznaczone na podstawie analizy widm impedancyjnych EIS w trybie potencjostatycznym dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w 0.01 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup>.

	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.01 mol/dm <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.10 mol/dm <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.01 mol/dm <sup>3</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.10 mol/dm <sup>3</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.01 mol/dm <sup>3</sup> Cl <sup>-</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.10 mol/dm <sup>3</sup> Cl <sup>-</sup>
$\chi^2$	2.24·10 <sup>-5</sup>	2.13·10 <sup>-5</sup>	3.40·10 <sup>-5</sup>	5.38·10 <sup>-5</sup>	2.85·10 <sup>-5</sup>	3.48·10 <sup>-5</sup>	2.37·10 <sup>-5</sup>
$R_E / \Omega \cdot \text{cm}^2$	200.70	131.80	35.51	124.80	31.32	146.50	43.38
$C_{DL} / \text{F} / \text{cm}^2$	6.49·10 <sup>-4</sup>	6.64·10 <sup>-4</sup>	3.35·10 <sup>-4</sup>	4.85·10 <sup>-4</sup>	8.40·10 <sup>-4</sup>	7.68·10 <sup>-4</sup>	6.58·10 <sup>-4</sup>
$R_{CT} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	10.87	14.18	1443.00	31.85	9.10	10.72	9.86

Zaproponowany do analizy widm EIS elektryczny obwód zastępczy w bardzo dobrym stopniu opisuje dane eksperymentalne. Parametr  $\chi^2$  jest na poziomie 10<sup>-5</sup>. Wyznaczone wartości rezystancji elektrolitu potwierdzają, że wraz ze wzrostem stężenia dodatku jonów nieorganicznych rośnie także przewodnictwo właściwe środowiska. Spadek pojemności podwójnej warstwy elektrycznej (proporcjonalny do wzrostu jej grubości zgodnie ze wzorem (79))

wraz z jednoczesnym wzrostem rezystancji przeniesienia ładunku świadczy o wzroście odporności korozyjnej. Spośród badanej grupy jonów nieorganicznych sytuacja taka ma miejsce w trzech przypadkach: w środowisku z dodatkiem  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  jonów siarczanowych (VI) oraz w roztworach z  $0.01$  i  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  dodatkiem jonów azotanowych (V). W tych układach można mówić o działaniu inhibicyjnym. Wartości parametrów elektrycznych  $C_{DL}$  i  $R_{CT}$  w  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  roztworze NaOH bez i z dodatkiem jonów chlorkowych są zbliżone do siebie.

Na Rys. 85 zaprezentowano krzywe polaryzacyjne z pomiarów stałoprądowych przedstawiające wpływ jonów nieorganicznych  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  na anodowe roztwarzanie stopu aluminium AA2024 w środowisku zasadowym o  $\text{pH} = 12$ .



**Rys. 85.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  roztworze NaOH z dodatkiem jonów: (a)  $\text{SO}_4^{2-}$ , (b)  $\text{NO}_3^-$ , (c)  $\text{Cl}^-$ . Zakres polaryzacji: od  $-0.25 \text{ V vs } E_{OCP}$  do  $+1.50 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ . Szybkość zmian potencjału w czasie:  $1 \text{ mV/s}$ . Graniczna gęstość prądu:  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

Krzywe polaryzacji cyklicznej otrzymane w środowisku elektrolitycznym bez i z dodatkiem  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  jonów siarczanowych (VI) są prawie identyczne (Rys. 85a). W obu przypadkach stop aluminium AA2024 znajduje się w stanie aktywnym i ulega korozji ogólnej. Przy wyższym stężeniu jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  potencjał korozyjny AA2024 jest przesunięty o ponad  $0.5 \text{ V}$  w kierunku anodowym oraz spada o ok. 2 rzędy wielkości gęstość prądu, co związane jest z przejściem stopu aluminium ze stanu aktywnego w pasywny. W środowiskach elektrolitycznych z dodatkiem jonów azotanowych (V) zachodzi aktywne roztwarzanie stopu (Rys. 85b). Potencjał korozyjny próbki przesuwana się w kierunku wyższych wartości anodowych wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{NO}_3^-$ .

## VII. WYNIKI I DYSKUSJA

Charakter zmian widoczny na wykresach  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowanych w środowiskach elektrolitycznych z dodatkiem jonów chlorkowych jest typowy dla procesu korozji wżerowej (Rys. 85c). W roztworze z dodatkiem  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  jonów  $\text{Cl}^-$  na gałęzi anodowej, jak i powrotnej, obecne są fluktuacje prądowe oraz pętla histerezy.

Ekstrapolacja prostoliniowych odcinków krzywych polaryzacyjnych w zakresie  $\pm 0.25 \text{ V}$  vs  $E_{OCP}$  posłużyła do wyznaczenia podstawowych parametrów korozyjnych, które zebrano w Tabeli 38. Dodatkowo, zamieszczono w niej także efektywności działania inhibicyjnego badanych jonów nieorganicznych, które obliczono na podstawie równania (80):

$$IE = \frac{V_{kor}^0 - V_{kor}^{inh}}{V_{kor}^0} \cdot 100\% \quad (80)$$

gdzie:  $IE$  – efektywność działania inhibicyjnego [%]

$V_{kor}^0$  – szybkość korozji w środowisku bez dodatku inhibitora [mm/rok]

$V_{kor}^{inh}$  – szybkość korozji w środowisku z dodatkiem inhibitora [mm/rok]

**Tabela 38.** Parametry korozyjne i efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  roztworze NaOH z dodatkiem jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$ .

	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.01 mol/dm <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.10 mol/dm <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.01 mol/dm <sup>3</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.10 mol/dm <sup>3</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.01 mol/dm <sup>3</sup> Cl <sup>-</sup>	0.01 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.10 mol/dm <sup>3</sup> Cl <sup>-</sup>
$\beta_a /$ mV/dekada	266.20	404.10	127.70	583.70	488.90	205.00	328.00
$\beta_k /$ mV/dekada	240.30	343.80	174.50	521.70	384.30	191.70	174.20
$j_{kor} /$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	173.00	379.00	25.70	667.00	923.00	147.00	430.00
$E_{kor} / \text{V}$	-1.23	-1.23	-0.65	-0.94	-0.77	-1.20	-1.19
$V_{kor} /$ mm/rok	2.34	5.11	0.35	9.00	12.45	1.99	5.81
$IE / \%$	---	-118.42	85.18	-284.44	-431.68	15.18	-148.05

Analiza danych przedstawionych w Tabeli 38 pokazuje, że badane jony nieorganiczne w środowisku  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  NaOH w większości przypadków wykazują działanie aktywacyjne dla procesu korozji stopu aluminium AA2024. Dla  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  dodatku jonów azotanowych (V) szybkość korozji AA2024 jest ponad 4-krotnie wyższa w porównaniu do roztworu bez anionów. Znaczne ograniczenie szybkości korozji występuje jedynie w przypadku elektrolitu z  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  dodatkiem jonów siarczanowych (VI) ( $IE = 85.18\%$ ). Jony chlorkowe w bardzo niewielkim stopniu wpływają na obniżenie szybkości korozji AA2024 w środowisku o  $\text{pH} = 12$ , a przy wzroście ich stężenia do  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  przyspieszają proces anodowego rozpuszczania aluminium.

W oparciu o przedstawione wyniki badań elektrochemicznych dotyczących wpływu jonów nieorganicznych na zachowanie korozyjne stopu aluminium AA2024 w środowisku zasadowym o  $\text{pH} = 12$  można stwierdzić, że jony siarczanowe (VI) o stężeniu  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  w niewielkim

stopniu ograniczają szybkość korozji aluminium, zaś przy wzroście ich stężenia do  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  wykazują działanie inhibicyjne. Jony azotanowe (V) w warunkach samo-korozji wpływają nieznacznie na polepszenie odporności korozyjnej aluminium w środowiskach alkalicznych, natomiast w trakcie polaryzacji anodowej działają jako aktywatory, a efekt ten rośnie wraz z ich stężeniem. Dodatek jonów chlorkowych w stężeniach  $0.01$  i  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  do  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  roztworu NaOH nie powoduje znaczącego zahamowania lub przyspieszenia procesu degradacji stopu aluminium AA2024. Analiza krzywych polaryzacji cyklicznej wykazała jednak, że przy wyższym stężeniu jonów chlorkowych mogą działać one jako aktywatory procesu korozji. Dodatkowo, w tych warunkach istnieje również zagrożenie występowania korozji wżerowej.

Mechanizm działania inhibicyjnego jonów siarczanowych (VI) polega najprawdopodobniej na formowaniu się na powierzchni aluminium warstwy adsorpcyjnej, która ogranicza dostęp jonów hydroksylowych do powierzchni metalu i tym samym powoduje obniżenie szybkości korozji. Jony azotanowe (V) i chlorkowe również mogą tworzyć na powierzchni aluminium warstwy adsorpcyjne, ale w porównaniu do warstw adsorpcyjnych utworzonych przez jony siarczanowe (VI) charakteryzują się one większym stopniem zdefektowania, co tłumaczyłoby ich gorsze właściwości ochronne. Warto zaznaczyć, że zmiana potencjału korozyjnego stopu aluminium AA2024 w kierunku anodowym w środowiskach zawierających jony azotanowe (V) sugeruje, że pośrednio wpływają one na przebieg reakcji anodowej, która kontroluje proces korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych.

#### **VII.4. Wpływ tlenku cynku na elektrochemiczne zachowanie stopów aluminium AA1050 i AA7075**

Tlenek cynku posiada wiele interesujących właściwości fizyko-chemicznych, dzięki czemu znajduje on szerokie zastosowanie aplikacyjne w różnych gałęziach przemysłu. Związek ten należy do grupy tlenków metali o właściwościach półprzewodnikowych. ZnO charakteryzuje się wysoką stabilnością termomechaniczną, dobrymi właściwościami piezoelektrycznymi, optoelektrycznymi, katalitycznymi i ferromagnetycznymi. Oprócz tego jest nietoksyczny, tani i stabilny chemicznie [698–700].

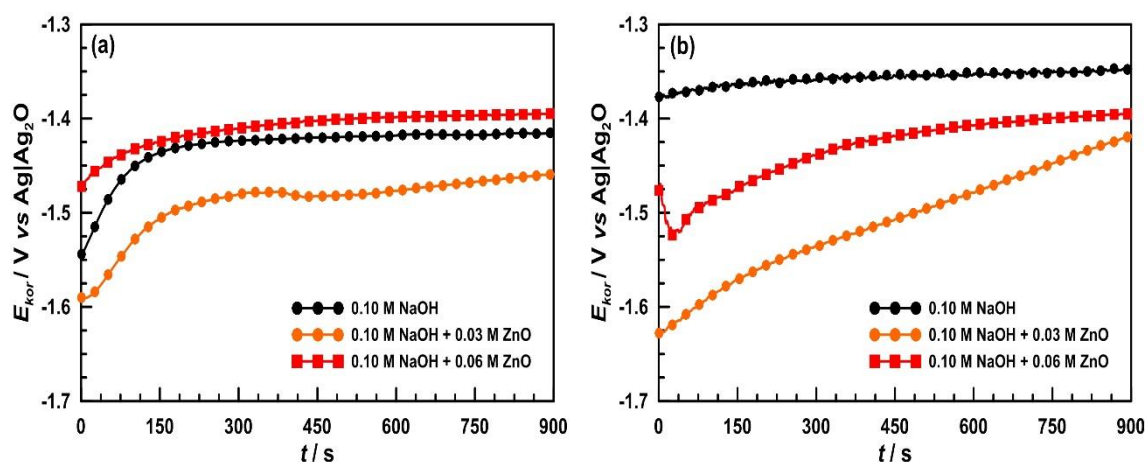
Tlenek cynku znalazł zastosowanie także jako inhibitor korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych [314,326,701]. Mechanizm działania ZnO polega na jego osadzaniu się na powierzchni chronionego metalu i tworzeniu warstw adsorpcyjnych, które zmniejszają powierzchnię aktywną i ograniczają dostęp agresywnych korozyjnie jonów. Często jednak powstające warstwy mają strukturę gąbczastą i wykazują słabą adhezję do podłoża, dlatego tlenek cynku używany jest w połączeniu z innymi związkami chemicznymi, takimi jak: polianilina, celuloza czy dimetyloaminoepoksypropan.

Warto zaznaczyć, że cynk stanowi jeden z najczęściej stosowanych pierwiastków stopowych dodawanych do anod aluminiowych w bateriach Al-powietrze [244,702,703]. Dodatek cynku zmniejsza szybkość samo-korozji i przesunął potencjał elektrody w kierunku bardziej ujemnych wartości w wyniku tworzenia się warstwy pasywnej cynku, która ogranicza przenoszenie ładunku na granicy faz aluminiowa anoda/elektrolit [704–706]. Cynk to główny

dodatek stopowy w stopach aluminium serii 7xxx, które posiadają najwyższe parametry mechaniczne spośród całej grupy stopów aluminium.

Działanie inhibicyjne tlenku cynku w ograniczeniu przyspieszonej degradacji stopów aluminium AA1050 i AA7075 badano w środowisku  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  NaOH ( $\text{pH} = 12.87 \pm 0.08$ ,  $G = 51.23 \pm 1.69 \text{ mS/cm}$ ). Procedura badawcza była identyczna, jak w przypadku badań dotyczących wpływu jonów nieorganicznych na zachowanie elektrochemiczne stopu aluminium AA2024. Pomiary elektrochemiczne obejmowały rejestrację zmian potencjału korozyjnego w czasie, badania impedancyjne techniką EIS w trybie potencjostatycznym oraz badania stałoprądowe, na podstawie których wyznaczono parametry korozyjne oraz obliczono efektywność działania inhibitora. Pomiary wykonywano w roztworach z dodatkiem  $0.03$  i  $0.06 \text{ mol/dm}^3$  tlenku cynku.

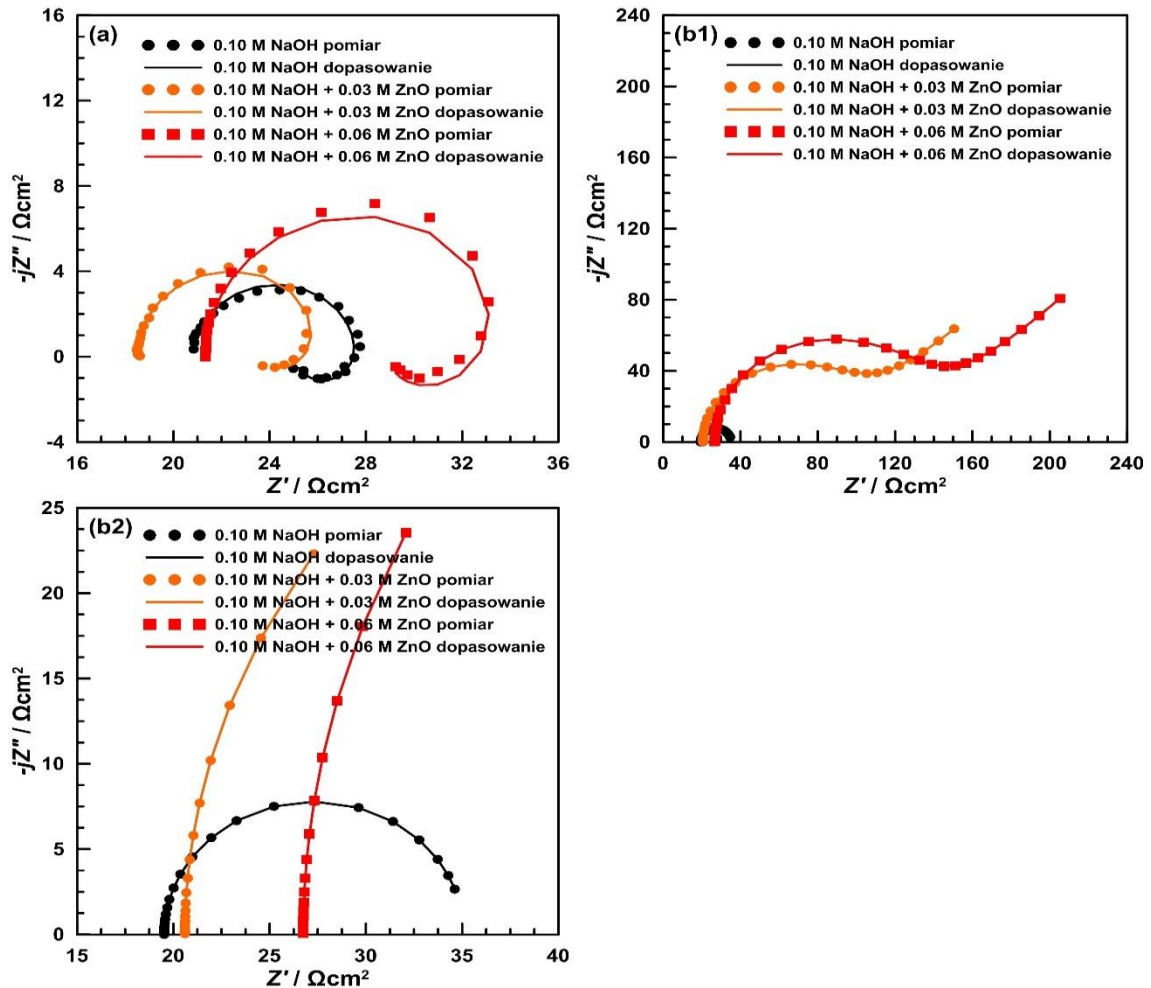
Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu dla badanych stopów aluminium przedstawiono na Rys. 86. Potencjał korozyjny AA1050 w środowisku  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  NaOH osiąga wartość  $-1.41 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$  (Rys. 86a), zaś dla stopu aluminium AA7075 po 900 s trwania pomiaru wynosi  $-1.35 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$  (Rys. 86b). Dla obu stopów w roztworze zasadowym o  $\text{pH} = 13$  z dodatkiem  $0.03 \text{ mol/dm}^3$  tlenku cynku obserwuje się przesunięcie  $E_{kor}$  w kierunku bardziej ujemnych wartości. Zmiana potencjału korozyjnego AA1050 jest równa  $50 \text{ mV}$ , a dla AA7075 wynosi  $70 \text{ mV}$  w porównaniu do środowiska elektrolitycznego bez dodatku ZnO. Odmienne trend zmian potencjału korozyjnego badanych stopów aluminium występuje w roztworze z dodatkiem  $0.06 \text{ mol/dm}^3$  ZnO. Potencjał korozyjny stopu AA1050 jest nieznacznie wyższy ( $-1.39 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ ) niż w środowisku bez inhibitora, natomiast  $E_{kor}$  stopu aluminium AA7075 jest przesunięty o  $40 \text{ mV}$  w kierunku katodowym.



**Rys. 86.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowane dla stopów aluminium: (a) AA1050, (b) AA7075 eksponowanych w  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  roztworze NaOH z dodatkiem  $0.03$  i  $0.06 \text{ mol/dm}^3$  ZnO. Czas pomiaru: 900 s.

W oparciu o przedstawione na Rys. 86 zmiany  $E_{kor} = f(t)$  można zauważyć, że tlenek cynku wykazuje pewien wpływ na elektrochemiczne zachowanie stopów aluminium AA1050 i AA7075 w środowisku  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  NaOH. Największe zmiany potencjału korozyjnego obserwuje się w roztworze z  $0.03 \text{ mol/dm}^3$  ZnO. Działanie inhibicyjne tlenku cynku polega na zmianie kinetyki reakcji katodowej poprzez wzrost nadpotencjału wydzielania wodoru.

Wyniki pomiarów EIS w formie widm impedancyjnych w projekcji Nyquista zaprezentowano na Rys. 87. Widma impedancyjne uzyskane dla stopu aluminium AA1050 w środowisku bez i z dodatkiem tlenku cynku składają się z dwóch stałych czasowych reprezentowanych przez dodatnią i ujemną pętlę pojemnościową (Rys. 87a). Średnica wysokoczęstotliwościowej pętli pojemnościowej rośnie wraz ze wzrostem stężenia ZnO. Widmo EIS zarejestrowane dla stopu aluminium AA7075 w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH w badanym zakresie częstotliwości pomiarowych składa się z jednej stałej czasowej o charakterze pojemnościowym (Rys. 87b2). W nawiązaniu do wcześniejszych wyników badań, przedstawionych w podrozdziale VII.2, można zauważyć, że impedancja stopu AA7075 w elektrolicie zasadowym o pH = 13 jest nieco wyższa niż impedancja stopu AA1050. Dowodzi to, że w warunkach ekspozycji w wodnych środowiskach zasadowych dodatek cynku w stopach aluminium zwiększa ich odporność korozyjną.



**Rys. 87.** Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopów aluminium: (a) AA1050, (b1) i (b2) AA7075 eksponowanych w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm<sup>3</sup> ZnO. Zakres częstotliwości: od 10.0 kHz do 0.1 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 15 mV. Pomiar EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez 30 min.

Na widmach EIS dla stopu aluminium AA7075 w środowiskach elektrolitycznych z dodatkiem tlenku cynku występuje dodatkowy element w postaci linii prostej o nachyleniu 45°

(Rys. 87b1). Wspomniany fragment widma EIS związany jest z występowaniem tzw. impedancji Warburga  $W_i$ , która opisuje proces dyfuzji przez warstwę o nieskończonej grubości [326,707]. Impedancja Warburga zależy od częstotliwości potencjałowego sygnału pobudzenia. Przy wysokich częstotliwościach pomiarowy parametr  $W_i$  jest niewielki, ponieważ dyfundujące reagenty nie poruszają się na zbyt duże odległości. Przy niskich częstotliwościach, jak ma to miejsce na widmach na Rys. 87b1, reagenty muszą dyfundować dalej, co przekłada się na wzrost impedancji Warburga. Warto zaznaczyć, że podobnie jak w przypadku AA1050, również na widmach impedancyjnych stopu aluminium AA7075 obserwuje się wzrost średnicy pętli pojemnościowej wraz ze wzrostem stężenia ZnO w środowisku zasadowym. Wzrost impedancji wskazuje, że tlenek cynku wykazuje działanie inhibicyjne w ograniczeniu szybkości korozji stopów aluminium AA1050 i AA7075 w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH. Z kolei dla AA1050 nawet po dodaniu ZnO do 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworu NaOH obserwowana jest obecność ujemnej pętli pojemnościowej, co sugeruje, że mechanizm procesu korozyjnego zasadniczo nie uległ modyfikacji.

Ze względu na zróżnicowany charakter zaprezentowanych na Rys. 87 widm impedancyjnych, do ich analizy posłużono się trzema elektrycznymi obwodami zastępczymi. Widma EIS zmierzone dla stopu aluminium AA1050 w środowisku bez i z dodatkiem inhibitora analizowano za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego w postaci  $R_E(C_{DL}(R_{CT}(C_{ADS}R_{ADS})))$ . Parametry elektryczne  $C_{ADS}$  i  $R_{ADS}$ , opisujące odpowiednio pojemność i rezystancję warstwy adsorpcyjnej, mają ujemne wartości, a ich sens fizyczny wyjaśniono szczegółowo w podrozdziale VII.1 pracy. Do analizy widma impedancyjnego dla stopu aluminium AA7075 w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH użyto elektryczny obwód zastępczy z jedną stałą czasową  $R_E(C_{DL}R_{CT})$ . Dla widm EIS zarejestrowanych w środowiskach z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm<sup>3</sup> tlenku cynku elektryczny obwód zastępczy rozszerzono o element związany z impedancją Warburga  $R_E(C_{DL}(R_{CT}W_i))$ . Wyniki analizy widm impedancyjnych EIS przedstawiono w Tabeli 39.

**Tabela 39.** Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu i wartości parametrów elektrycznych wyznaczone na podstawie analizy widm impedancyjnych EIS w trybie potencjostatycznym dla stopów aluminium AA1050 i AA7075 eksponowanych w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm<sup>3</sup> ZnO.

		0.10 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	0.10 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.03 mol/dm <sup>3</sup> ZnO	0.10 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.06 mol/dm <sup>3</sup> ZnO
AA1050	$X^2$	$6.68 \cdot 10^{-5}$	$8.74 \cdot 10^{-5}$	$3.67 \cdot 10^{-4}$
	$R_E / \Omega \cdot \text{cm}^2$	20.89	18.49	21.34
	$C_{DL} / \text{F/cm}^2$	$5.35 \cdot 10^{-6}$	$2.91 \cdot 10^{-5}$	$4.05 \cdot 10^{-5}$
	$R_{CT} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	6.74	8.13	13.42
	$C_{ADS} / \text{F/cm}^2$	$-3.50 \cdot 10^{-4}$	$-3.15 \cdot 10^{-4}$	$-2.87 \cdot 10^{-4}$
	$R_{ADS} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	-2.54	-2.77	-5.78
AA7075	$X^2$	$8.86 \cdot 10^{-5}$	$2.08 \cdot 10^{-5}$	$7.34 \cdot 10^{-5}$
	$R_E / \Omega \cdot \text{cm}^2$	19.52	20.60	26.75
	$C_{DL} / \text{F/cm}^2$	$7.57 \cdot 10^{-4}$	$3.62 \cdot 10^{-5}$	$2.02 \cdot 10^{-5}$
	$R_{CT} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	15.57	75.56	104.80
	$W_i / (\text{S} \cdot \text{s}^{0.5})/\text{cm}^2$	---	$4.10 \cdot 10^{-3}$	$3.65 \cdot 10^{-3}$



Jakość dopasowania danych eksperymentalnych z pomiarów EIS do modeli wyznaczonych na podstawie zaproponowanych elektrycznych obwodów zastępczych jest dobra. Parametr  $\chi^2$  mieści się w przedziale  $10^{-5} - 10^{-4}$ . Wartości rezystancji elektrolitu dla stopu aluminium AA1050 w środowisku bez i z dodatkiem tlenku cynku są porównywalne. Parametry elektryczne opisujące pojemność podwójnej warstwy elektrycznej i rezystancję przeniesienia ładunku rosną wraz ze wzrostem stężenia ZnO w roztworze bazowym. Wartość  $C_{DL}$  w  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  NaOH wynosi  $5.35 \cdot 10^{-6} \text{ F/cm}^2$ , a w środowiskach z dodatkiem inhibitora jest o rząd wielkości wyższa. Świadczy to o spadku grubości podwójnej warstwy elektrycznej. Wzrost wartości parametru  $R_{CT}$  wskazuje na poprawę odporności korozyjnej stopu aluminium AA1050 w środowiskach z dodatkiem  $0.03$  i  $0.06 \text{ mol/dm}^3$  tlenku cynku. Również grubość warstwy adsorpcyjnej spada w funkcji stężenia inhibitora (wzrost wartości parametru elektrycznego  $C_{ADS}$ ). Wartość  $R_{ADS}$  maleje wraz ze wzrostem stężenia ZnO. Zmiany te pokazują, że powstająca na powierzchni stopu aluminium AA1050 warstwa adsorpcyjna utworzona przez jony  $\text{Al}_{ads}^+$ ,  $\text{Al}_{ads}^{3+}$ ,  $\text{OH}_{ads}^-$  oraz tlenek cynku charakteryzuje się słabymi właściwościami ochronnymi.

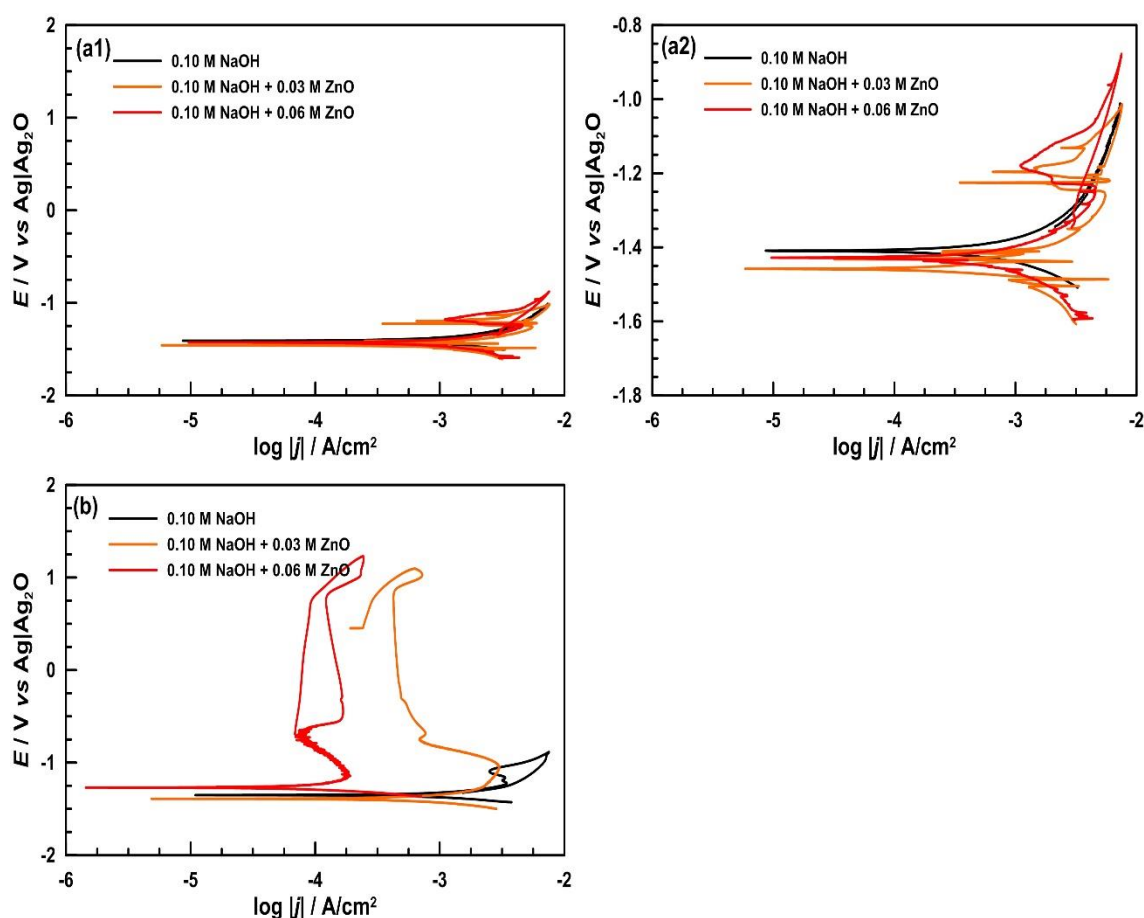
Rezystancja elektrolitu wyznaczona na podstawie analizy widm impedancyjnych EIS dla stopu aluminium AA7075 rośnie nieznacznie wraz ze wzrostem stężenia tlenku cynku. O poprawie odporności korozyjnej stopu AA7075 w środowiskach z dodatkiem ZnO świadczy spadek wartości pojemności podwójnej warstwy elektrycznej i wzrost rezystancji przeniesienia ładunku w funkcji stężenia inhibitora. W przypadku stopu aluminium AA7075 na jego widmach impedancyjnych w badanym zakresie częstotliwości nie zaobserwowano ujemnej pętli pojemnościowej, przypisanej do warstwy adsorpcyjnej. Zamiast tego, pojawia się element związany z impedancją Warburga. Warstwa adsorpcyjna jest niestabilna termodynamicznie, ponieważ w jej obrębie zachodzi dynamiczna wymiana ładunku. Kontrola dyfuzyjna wpływa na zmianę kinetyki reakcji wymiany ładunku i w tych warunkach warstwa adsorpcyjna nie może istnieć. W przypadku kontroli dyfuzyjnej procesem limitującym jest transport reagentów do i z płaszczyzny reakcji. Dla AA7075 obserwuje się nieznaczny spadek wartości parametru elektrycznego  $W_i$  wraz ze wzrostem dodatku tlenku cynku.

Przedstawione w Tabeli 39 dane pokazują, że tlenek cynku wykazuje działanie inhibicyjne w środowisku  $0.10 \text{ mol/dm}^3$  roztworu NaOH. Na podstawie wyznaczonych zmian parametrów elektrycznych widać, że AA7075 charakteryzuje wyższą odpornością korozyjną niż stop aluminium AA1050 w środowiskach bez i z dodatkiem ZnO.

Krzywe polaryzacji cyklicznej zarejestrowane dla badanych stopów aluminium zaprezentowano na Rys. 88. Wykresy  $E = f(\log |j|)$  dla stopu aluminium AA1050 w środowiskach bez i z dodatkiem tlenku cynku są podobne (Rys. 88a1 i a2). W całym zakresie polaryzacji anodowej stop AA1050 znajduje się w stanie aktywnym i ulega korozji ogólnej. Po osiągnięciu granicznej gęstości prądu, równej  $10 \text{ mA/cm}^2$ , krzywa zawraca w kierunku katodowym. W roztworze bazowym oraz z dodatkiem  $0.03 \text{ mol/dm}^3$  ZnO powrót krzywej następuje przy potencjale polaryzacji anodowej równym ok.  $-1.0 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ , a w środowisku z  $0.06 \text{ mol/dm}^3$  ZnO przy wartości  $-0.9 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ . Na gałęzi powrotnej dla roztworów z dodatkiem tlenku

cynku występuje przesunięcie krzywej w kierunku niższych wartości gęstości prądu. Zmiana ta wynosi jeden rząd wielkości (z  $10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup> do  $10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>).

Większe zróżnicowanie w zachowaniu elektrochemicznym w środowiskach bez i z inhibitorem korozji obserwuje się na krzywych polaryzacji cyklicznej uzyskanych dla stopu aluminium AA7075 (Rys. 88b). Charakter zmian zależności  $E = f(\log |j|)$  w roztworze bazowym jest taki sam, jak w przypadku stopu aluminium AA1050. W całym zakresie polaryzacji anodowej do ok.  $-1.0$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O stop AA7075 ulega degradacji. W środowiskach elektrolitycznych z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm<sup>3</sup> tlenku cynku zakres polaryzacji anodowej jest rozszerzony do wartości  $+1.2$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Krzywe polaryzacji cyklicznej w roztworach z ZnO są przesunięte w kierunku niższych gęstości prądu. Dla 0.03 mol/dm<sup>3</sup> ZnO spadek gęstości prądu wynosi jeden rząd wielkości, a dla 0.06 mol/dm<sup>3</sup> ZnO – 2 rzędy wielkości w porównaniu do gęstości prądu zarejestrowanej w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH bez dodatku inhibitora ( $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>).



**Rys. 88.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopów aluminium: (a1) i (a2) AA1050, (b) AA7075 eksponowanych w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm<sup>3</sup> ZnO. Zakres polaryzacji: od  $-0.25$  V vs  $E_{OCP}$  do  $+1.50$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Na podstawie ekstrapolacji prostoliniowych odcinków gałęzi katodowej i anodowej krzywych polaryzacji cyklicznej w zakresie stosowalności prawa Tafela ( $\pm 0.25$  V vs  $E_{OCP}$ ) wyznaczono parametry korozyjne (współczynniki Tafela, gęstość prądu i potencjał korozyjny,

szybkość korozji), które zaprezentowano w Tabeli 40. Efektywność działania inhibicyjnego tlenku cynku w środowisku zasadowym o pH = 13 obliczono zgodnie z równaniem (80).

Dla stopów aluminium AA1050 i AA7075 eksponowanych w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm<sup>3</sup> tlenku cynku obserwuje się nieznaczną poprawę odporności korozyjnej w porównaniu do środowiska alkalicznego bez inhibitora. Dla obu badanych stopów obserwuje się nieznaczny spadek gęstości prądu korozyjnego wraz ze wzrostem stężenia tlenku cynku w roztworze. Jednak wyznaczone na podstawie szybkości korozji efektywności działania inhibicyjnego ZnO są bardzo niskie i mieszczą się w zakresie od 3.42% (dla AA1050 w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z 0.03 mol/dm<sup>3</sup> ZnO) do 13.28% (dla AA7075 w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z 0.06 mol/dm<sup>3</sup> ZnO).

**Tabela 40.** Parametry korozyjne i efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej dla stopów aluminium AA1050 i AA7075 eksponowanych w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm<sup>3</sup> ZnO.

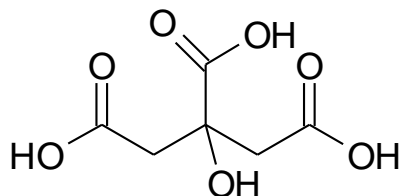
	0.10 mol/dm <sup>3</sup> NaOH	0.10 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.03 mol/dm <sup>3</sup> ZnO	0.10 mol/dm <sup>3</sup> NaOH + 0.06 mol/dm <sup>3</sup> ZnO	
AA1050	$\beta_a$ / mV/dekada	364.10	256.90	201.20
	$\beta_k$ / mV/dekada	252.70	262.10	192.90
	$j_{kor}$ / mA/cm <sup>2</sup>	1.83	1.76	1.68
	$E_{kor}$ / V	-1.41	-1.46	-1.43
	$V_{kor}$ / mm/rok	25.86	24.97	24.20
	IE / %	---	3.42	6.39
AA7075	$\beta_a$ / mV/dekada	204.90	205.40	206.20
	$\beta_k$ / mV/dekada	174.40	180.00	109.30
	$j_{kor}$ / mA/cm <sup>2</sup>	1.41	1.36	1.22
	$E_{kor}$ / V	-1.35	-1.39	-1.27
	$V_{kor}$ / mm/rok	20.73	19.93	17.98
	IE / %	---	3.87	13.28

Badane stopy aluminium AA1050 i AA7075 w środowisku 0.10 mol/dm<sup>3</sup> NaOH różnią się aktywnością elektrochemiczną. Stop AA7075 posiada wyższą odporność korozyjną w wodnych środowiskach zasadowych niż AA1050. Tlenek cynku wykazuje pewne działanie inhibicyjne w ograniczeniu korozji aluminium, ale otrzymane wyniki są niejednoznaczne i wymagają powtórzenia.

### VII.5. Ocena efektywności działania kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji stopów aluminium

Kwas 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylowy, znany potocznie jako kwas cytrynowy, to jeden z najskuteczniejszych inhibitorów korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych (Rys. 89) [708–710]. Związek ten jest całkowicie nietoksyczny i może być pozyskiwany z naturalnych źródeł odnawialnych, takich jak: owoce cytrusowe, ananas, kiwi, maliny, truskawki, czarna i czerwona porzeczka [711,712]. Efektywność działania kwasu cytrynowego w 5.0 mol/dm<sup>3</sup> roztworze wodorotlenku sodu dla czystego aluminium wynosi 99.4%. Inne organiczne inhibitory korozji, jak np.: kwas benzeno-1,2-dikarboksylowy (kwas ftalowy),

kwasy 3-hydroksybenzoesowy czy kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA) w stężeniach poniżej  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  wpływają na wzrost szybkości korozji aluminium w  $3.0 \text{ mol/dm}^3$  roztworze KOH. Kwas cytrynowy nawet w niskich stężeniach wykazuje działanie inhibicyjne, a efekt ten rośnie wraz ze wzrostem stężenia inhibitora [299].



**Rys. 89.** Struktura chemiczna cząsteczki kwasu 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylowego (kwasu cytrynowego).

W literaturze istnieje kilka doniesień prezentujących zachowanie korozyjne aluminium w środowiskach elektrolitycznych zawierających kwas cytrynowy lub jony cytrynianowe. Müller [708] wykazał działanie inhibicyjne kwasu cytrynowego dla pigmentu aluminiowego, stanowiącego element farb wodorozcieńczalnych. Autor zaobserwował, że w roztworach o  $\text{pH} = 8$  wydzielą się więcej wodoru niż w  $\text{pH} = 10$ , co związane jest z punktem izoelektrycznym tlenku glinu ( $\text{pH} = 9$ ) oraz reakcją chemiczną pomiędzy jonami cytrynianowymi i aluminium. Solmaz i wsp. [713] badali właściwości inhibicyjne kwasu cytrynowego w ograniczeniu korozji czystego aluminium (99.9%) w  $2.0 \text{ mol/dm}^3$  roztworze NaCl o  $\text{pH} = 2$ . Efektywność działania kwasu cytrynowego rosła wraz ze wzrostem jego stężenia aż do wartości  $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ . Powyżej stężenia krytycznego inhibitora, jego efektywność działania zaczynała spadać. Podobne badania przeprowadzili Kiyak i Kabasakaloğlu [714], którzy stwierdzili, że elektrochemiczne i chemiczne roztrawianie aluminium i reakcje strącania na powierzchni metalu są względem siebie konkurencyjne i zależą bezpośrednio od  $\text{pH}$  środowiska elektrolitycznego, obecności bufora i szybkości zmian potencjału w czasie w trakcie pomiarów polaryzacyjnych. Aoki i wsp. [715] badali elektrochemiczne zachowanie czystego aluminium w kwasie cytrynowym. Wykazali, że oddziaływanie jonów cytrynianowych z warstwą tlenkową na powierzchni aluminium jest utrudnione i zachodzi bardzo powoli, jeżeli w środowisku obecne są jony chlorkowe. Sarangapani i wsp. [716] zaobserwowali, że dodatek jonów wapnia i cytrynianowych w roztworze wodorotlenku potasu prowadzi do synergistycznego efektu redukcji szybkości wtórnej reakcji korozyjnej aluminium. Ci sami autorzy badali również wpływ dodatków związków nieorganicznych na działanie inhibicyjne jonów cytrynianowych [717]. Wykazali oni, że jedynie tlenki metali, które prowadzą do powstawania anionów, wpływają na wzrost skuteczności działania inhibicyjnego kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych.

Mechanizm działania inhibicyjnego kwasu cytrynowego oparty jest na jego silnych właściwościach kompleksowania jonów  $\text{Al}^{3+}$  [708,718–720]. W strukturze chemicznej cząsteczki kwasu cytrynowego można wyróżnić występowanie czterech potencjalnych miejsc koordynacji: dwóch terminalnych i jednej centralnej grupy karboksylowej oraz jednej grupy hydroksylowej przy centralnym atomie węgla (Rys. 89). Tylko trzy, spośród wymienionych miejsc, mogą być jednocześnie zaangażowane w tworzenie wiązań koordynacyjnych z pojedynczym

jonem metalu, co daje liczne możliwe struktury powstających związków kompleksowych [718,721]. Najbardziej prawdopodobna struktura kompleksu  $[AlLH]^+$  jest układem trójkleszczowym z wiązaniami koordynacyjnymi pochodzącymi od jednej z terminalnych grup karboksylowych oraz grupy karboksylowej i hydroksylowej przy centralnym atomie węgla z utworzeniem (5+6)-członowego układu chelatowego [722]. Istnienie struktury  $[AlLH]^+$  potwierdzono przy pomocy techniki spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR, ang. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*) [723]. W środowiskach obojętnych i lekko zasadowych możliwe jest tworzenie się kompleksów o strukturach  $[AlL_2H_1]^{4-}$  i  $[AlL_2H_2]^{5-}$ . Badania NMR ujawniły również występowanie w środowiskach alkalicznych mononuklearnego kompleksu tris  $[Al(H_1L)_3]^{6-}$ , który jest niezwykle stabilny w wyniku tworzenia się międzyligandowych wiązań wodorowych pomiędzy skoordynowanymi i deprotonowanymi grupami hydroksylowymi i nieskoordynowanymi grupami  $OH^-$  [724,725]. Kompleksy chelatowe, które tworzy kwas cytrynowy z jonami  $Al^{3+}$ , charakteryzują się zazwyczaj wyższą stabilnością niż monokleszczowe związki kompleksowe [726].

Duża ilość organicznych inhibitorów korozji charakteryzowana jest przez tzw. krytyczne stężenie, które odpowiada maksymalnej ochronie zapewnianej przez ten inhibitor. Jego wartość zazwyczaj jest zbliżona do krytycznego stężenia micelizacji (CMC, ang. *critical micelle concentration*), które definiowane jest jako stężenie surfaktanta w roztworze, przy którym jego wolne cząsteczki są w równowadze z formami zagregowanymi [727–729]. Gdy stężenie masowe osiągnie wartość CMC, następuje formowanie się podwójnej warstwy cząsteczek środka powierzchniowo czynnego [726,730,731].

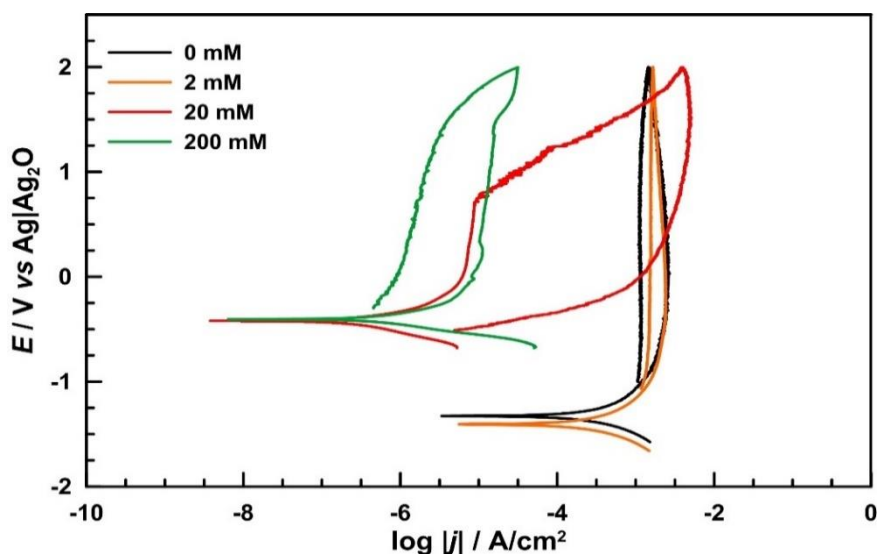
Wysokie stężenie inhibitora w roztworze, który jest zdolny tworzyć kompleksy z jonami aluminium, może powodować rozpuszczanie powstającej na powierzchni metalu warstwy adsorpcyjnej. Efekt ten najprawdopodobniej spowodowany jest przez współzawodnictwo między kompleksami powierzchniowymi a kompleksami obecnymi w objętości roztworu. Zbyt duże stężenie inhibitora często także powoduje rozpuszczanie metalu, ponieważ tworzenie się trwałych związków kompleksowych w elektrolicie jest korzystne energetycznie i przesuwają równowagę w kierunku procesu rozpuszczania [726,732]. Typowe dla tej klasy związków jest to, że początkowo adsorbująca się substancja wykazuje silne powinowactwo do powierzchni, które zmniejsza się wraz ze wzrostem jej stężenia w wyniku zawady sterycznej i efektów elektrostatycznych [718]. Stężenie stosowanego inhibitora korozji, który tworzy kompleksy z jonami chronionego metalu nie powinno być wyższe niż to, które jest potrzebne do zaadsorbowanie się na całej powierzchni i utworzenia monowarstwy.

Powstawanie związków kompleksowych z jonami aluminium zależy nie tylko od stężenia jonów metalu i środka kompleksującego, ale również od pH elektrolitu w objętości roztworu i przy powierzchni metalu [716]. Wartość pH w pobliżu powierzchni metalu zależy od dwóch czynników: procesu roztwarzania aluminium z utworzeniem wodorotlenków, którą prowadzą do obniżenia pH oraz efektu buforującego, związanego z obecnością koniugatów zasad dodanych do środowiska kwasów organicznych, takich jak kwas cytrynowy [710].

Hidber i wsp. [718] wykazali, że przy rosnącym stężeniu dodatku kwasu cytrynowego zmniejsza się zawartość inhibitora zaadsorbowanego na powierzchni aluminium. Większa ilość kwasu cytrynowego pozostaje w objętości roztworu, a zależność procesu adsorpcji od pH staje się bardziej odrębna. Na ogół, adsorpcja kwasu cytrynowego spada wraz ze wzrostem pH. W środowiskach alkalicznych powierzchnia tlenku glinu szybko nasycy się kwasem cytrynowym, zaś w pH kwaśnym ilość zaadsorbowanego kwasu cytrynowego wzrasta liniowo w czasie ekspozycji. Maksymalna ilość zaadsorbowanego kwasu cytrynowego przesuwają się w kierunku niższych wartości pH wraz ze wzrostem jego stężenia, od 0.2% wag. dla pH = 5.4 do 0.6% wag. przy pH = 2.9. Przy wyższym pH zmniejsza się ilość ładunków dodatnich na powierzchni aluminium, a to przekłada się na zahamowanie procesu adsorpcji grup karboksylowych [733]. Zbyt niskie pH również wpływa niekorzystnie na proces adsorpcji ze względu na protonowanie grup karboksylowych. Optymalna wartość pH mieści się w zakresie, w którym grupy karboksylowe są deprotonowane, a na powierzchni tlenku glinu występuje ładunek dodatni [726].

Zaprezentowane w tym podrozdziale wyniki badań dotyczą oceny efektywności działania kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji w wodnych środowiskach zasadowych i podzielono je na dwie części. W pierwszym etapie dokonano wstępnej oceny możliwości zastosowania kwasu cytrynowego w ograniczeniu szybkości korozji stopu aluminium AA1050 w środowisku buforu wodorowęglanowego (pH = 10.95 ± 0.08, G = 14.03 ± 0.04). W tym celu zastosowano klasyczne pomiary stałoprądowe w postaci krzywych polaryzacji cyklicznej. Wykonano także pomiary DEIS w trybie potencjodynamicznym do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O, aby sprawdzić jak zachowuje się inhibitor w warunkach głębokiej polaryzacji anodowej. Pomiary zrealizowano dla trzech stężeń kwasu cytrynowego, równych 2, 20 i 200 mmol/dm<sup>3</sup>.

Krzywe polaryzacji cyklicznej dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowisku zasadowym o pH = 11 bez i z dodatkiem kwasu cytrynowego przedstawiono na Rys. 90.



**Rys. 90.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 2, 20 i 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +2.00 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 10 mA/cm<sup>2</sup>.

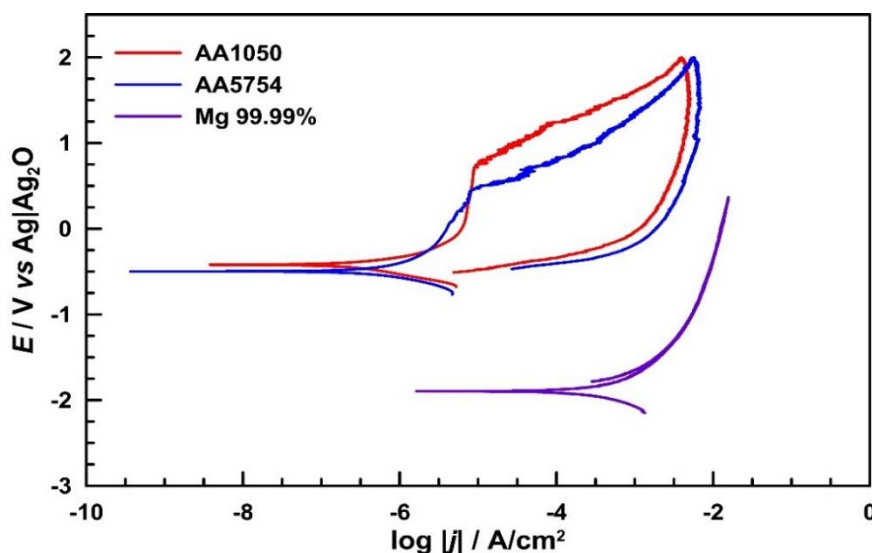
Wykresy  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane w buforze wodorowęglanowym bez i z dodatkiem 2 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego wykazują zbliżony charakter zmian. W roztworze z dodatkiem 20 mmol/dm<sup>3</sup> inhibitora obserwuje się wytworzenie warstwy pasywnej na powierzchni stopu aluminium AA1050. Na krzywej polaryzacji cyklicznej zarejestrowanej w tym elektrolicie następuje także przesunięcie wartości potencjału korozyjnego o ok. 1 V w kierunku dodatnich wartości, co wskazuje, że inhibitor korozji ma charakter anodowy. Warto zauważyć, że wytworzony w tych warunkach stan pasywny jest nietrwały i przy wyższych wartościach polaryzacji anodowej, przy potencjale powyżej +1 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O, ulega rozwarzaniu (stan aktywny). W roztworach z dodatkiem 20 i 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego gęstość prądu korozyjnego jest o ponad 3 rzędy wielkości niższa w porównaniu do wartości zmierzonych w buforze wodorowęglanowym o pH = 11.

Na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej wyznaczono szybkości korozji i obliczono efektywności działania inhibicyjnego kwasu cytrynowego. Wyniki przedstawiono w Tabeli 41. W środowisku zasadowym z dodatkiem 2 mmol/dm<sup>3</sup> inhibitora jego efektywność działania jest równa 45.65%. Dla 20 i 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego wartości  $IE$  są porównywalne i wynoszą ~99.90%, co stanowi satysfakcjonujący wynik.

**Tabela 41.** Szybkości korozji i efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 2, 20 i 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego.

	0 mmol/dm <sup>3</sup>	2 mmol/dm <sup>3</sup>	20 mmol/dm <sup>3</sup>	200 mmol/dm <sup>3</sup>
$V_{kor}$ / mm/rok	10.91	5.93	$5.50 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$
$IE$ / %	---	45.65	99.95	99.88

Analogiczne pomiary stałoprądowe wykonano dla stopu aluminium AA5754 i czystego magnezu (99.99%). Uzyskane krzywe polaryzacji cyklicznej przedstawiono na Rys. 91.



**Rys. 91.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopów aluminium AA1050 i AA5754 oraz czystego magnezu (99.99%) eksponowanych w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 20 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +2.00 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Na podstawie analizy zależności  $E = f(\log |j|)$  widać, że wykresy otrzymane dla stopów aluminium AA1050 i AA5754 są podobne. W tych warunkach oba materiały znajdują się w stanie pasywnym. Czynnikiem różnicującym je jest stabilność wytworzonej warstwy ochronnej, która dla AA1050 jest wyższa niż w przypadku AA5754, co spowodowane jest przez obecność mikroogniwo korozyjnych (wpływ dodatków pierwiastków stopowych). Efektywność działania inhibicyjnego kwasu cytrynowego dla stopu aluminium AA5754 wynosi 99.55%. Dla czystego magnezu (99.99%) w elektrolicie z dodatkiem 20 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego obserwowany jest 3-krotny wzrost szybkości korozji w porównaniu do środowiska bez inhibitora.

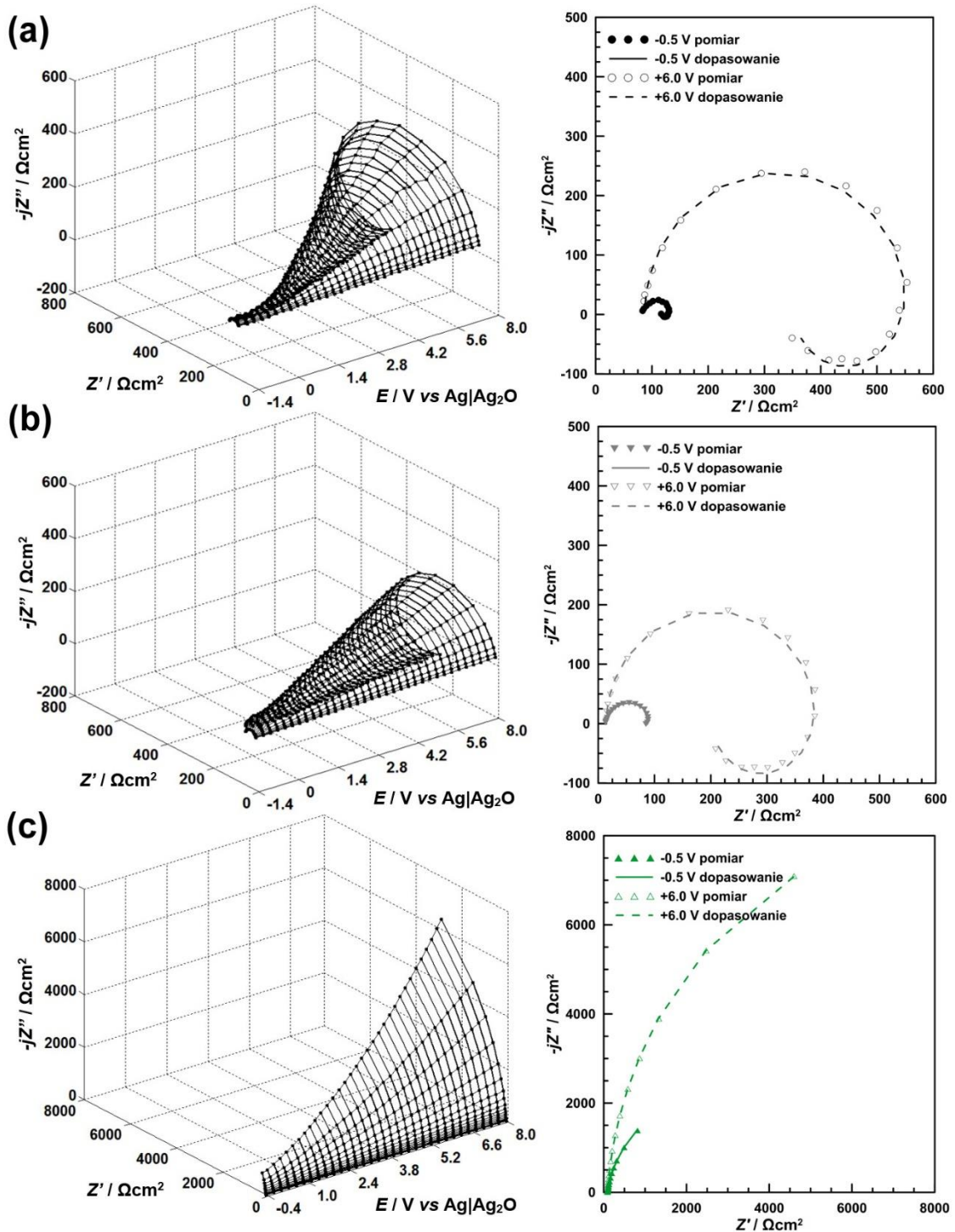
Na Rys. 92 zaprezentowano impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału zarejestrowane w trakcie potencjodynamicznych pomiarów DEIS. Chwilowe widma impedancyjne charakteryzują się dynamicznym trendem zmian w trakcie głębokiej polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Na chwilowych widmach impedancyjnych otrzymanych dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym bez i z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> cytrynianu sodu (Rys. 92a i b) występują co najmniej dwie stałe czasowe o charakterze pojemnościowym. Średnice pętli pojemnościowych powiększają się wraz ze wzrostem polaryzacji anodowej. W elektrolicie z dodatkiem cytrynianu sodu obserwuje się nieznacznie niższe wartości impedancji w porównaniu do samego buforu wodorowęglanowego. Chwilowe widma impedancyjne dla AA1050 w środowisku z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego (Rys. 92c) w badanym zakresie częstotliwości posiadają jedną stałą czasową w postaci pętli pojemnościowej. Jej średnica rośnie wraz ze wzrostem potencjału. Wartość impedancji w środowisku z dodatkiem kwasu cytrynowego jest o rząd wielkości wyższa w porównaniu do pozostałych roztworów.

Do analizy chwilowych widm impedancyjnych użyto dwa elektryczne obwody zastępcze. Do widm impedancyjnych DEIS wyznaczonych dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym bez i z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> cytrynianu sodu (Rys. 92a i b) zastosowano elektryczny obwód zastępczy  $R_E(C_{DL}(R_{CT}(C_{ADS}R_{ADS})))$ , w którym  $R_E$  to rezystancja elektrolitu,  $C_{DL}$  i  $R_{CT}$  to pojemność podwójnej warstwy elektrycznej w stanie aktywnym i rezystancja przeniesienia ładunku, zaś  $C_{ADS}$  i  $R_{ADS}$  opisują pojemność i rezystancję warstwy adsorpcyjnej obecnej na powierzchni aluminium. Zaproponowany EEC był stosowany przez wielu autorów do opisu elektrochemicznego procesu korozji metali w wodnych i niewodnych środowiskach elektrolitycznych [246,254,441,640]. Do analizy chwilowych widm impedancyjnych z jedną stałą czasową (Rys. 92c) zastosowano elektryczny obwód zastępczy w postaci  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$ , gdzie  $Q_{CPE}$  to parametr opisujący element stałofazowy CPE.

Wyznaczone na podstawie analizy chwilowych widm impedancyjnych otrzymanych w buforze wodorowęglanowym z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego wielkości parametrów  $Q_{CPE}$  i  $\alpha$  przeliczono na tzw. pojemność efektywną  $C_{EFF}$  zgodnie z modelem zaproponowanym przez Hirschorna i wsp. [734]. Wartość  $C_{EFF}$  oszacowano na podstawie zależności (81):

$$C_{EFF} = Q^{1/\alpha} \cdot \left( \frac{R_E \cdot R_{CT}}{R_E + R_{CT}} \right)^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (81)$$





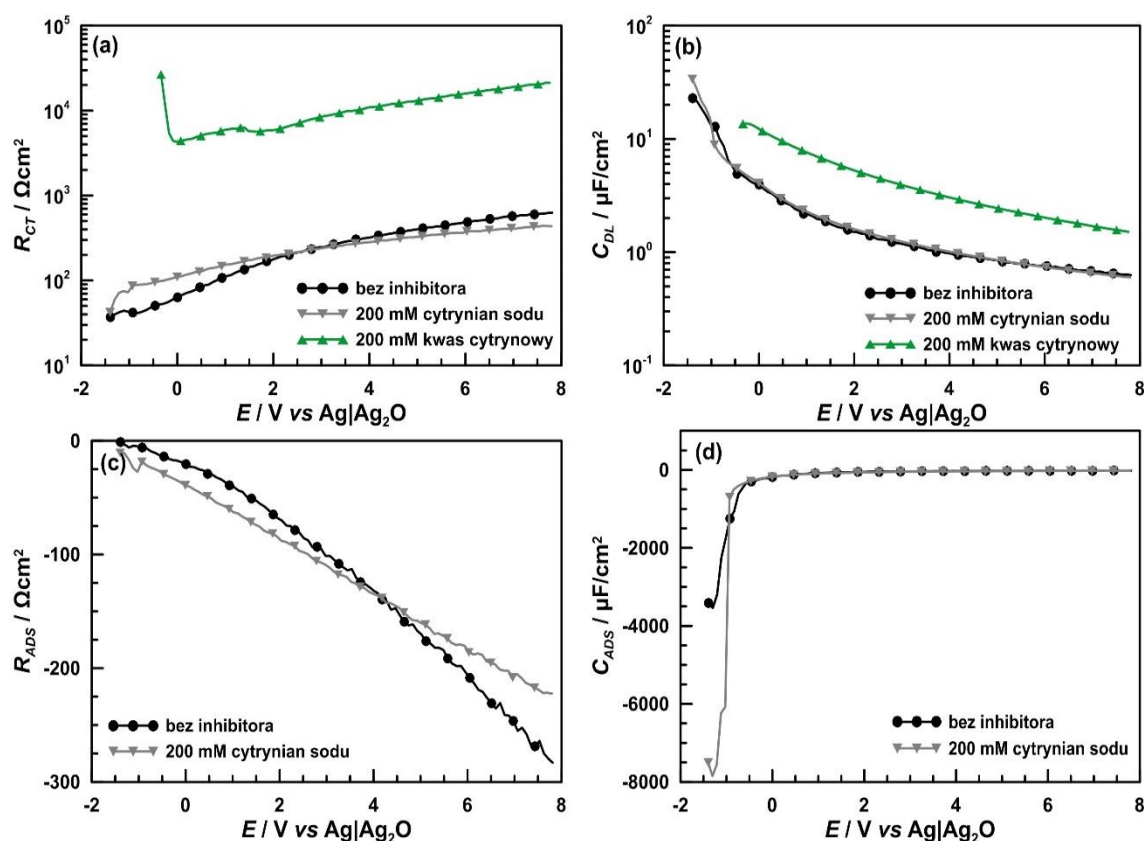
**Rys. 92.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym wraz z przykładowymi chwilowymi widmami impedancyjnymi zarejestrowanymi przy potencjałach  $-0.5$  i  $+6.0$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11): (a) bez dodatku inhibitora, (b) z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> cytrynianu sodu, (c) z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego. Zakres polaryzacji: od  $E_{kor}$  do  $+8$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Zakres częstotliwości: od 11.3 kHz do 7.0 Hz. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s.

W Tabeli 42 i na Rys. 93 przedstawiono zmiany chwilowych parametrów elektrycznych wyznaczonych na podstawie analizy widm impedancyjnych DEIS w trybie potencjodynamicznym.

**Tabela 42.** Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modeli i średnie wartości rezystancji elektrolitu wyznaczone na podstawie analizy chwilowych widm impedancyjnych z pomiarów DEIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> cytrynianu sodu lub kwasu cytrynowego.

	bez inhibitora	200 mmol/dm <sup>3</sup> cytrynian sodu	200 mmol/dm <sup>3</sup> kwas cytrynowy
$\overline{\chi^2}$	$6.02 \cdot 10^{-4} \pm 0.11 \cdot 10^{-4}$	$5.26 \cdot 10^{-4} \pm 0.77 \cdot 10^{-4}$	$2.96 \cdot 10^{-4} \pm 0.35 \cdot 10^{-4}$
$\overline{R_E} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$85.75 \pm 1.64$	$14.07 \pm 0.30$	$91.06 \pm 0.21$

Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modeli wyznaczonych w oparciu o elektryczne obwody zastępcze  $R_E(C_{DL}(R_{CT}(C_{ADS}R_{ADS})))$  i  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  jest zadawalająca. Wartość parametru  $\chi^2$  jest na poziomie  $10^{-4}$ . Każdy z badanych układów charakteryzuje się w przybliżeniu stałą wartością rezystancji elektrolitu w trakcie głębokiej polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Parametr  $R_E$  w buforze wodorowęglanowy bez i z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego wynosi ok. 90  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , a w środowisku elektrolitycznym z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> cytrynianu sodu jest 6-krotnie niższy. Rezystancja elektrolitu jest odwrotnie proporcjonalna do przewodnictwa właściwego. Można stwierdzić, że kwas cytrynowy nie wpływa na zmianę konduktywności elektrolitu, a cytrynian sodu powoduje jej wzrost, a co za tym idzie zwiększa agresywność korozyjną środowiska.



**Rys. 93.** Chwilowe zmiany parametrów elektrycznych: (a)  $R_{CT}$ , (b)  $C_{DL}$ , (c)  $R_{ADS}$ , (d)  $C_{ADS}$  w funkcji potencjału polaryzacji anodowej wyznaczone na podstawie pomiarów DEIS i analizy z użyciem elektrycznych obwodów zastępczych  $R_E(C_{DL}(R_{CT}(C_{ADS}R_{ADS})))$  i  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> cytrynianu sodu lub kwasu cytrynowego.

Chwilowe zmiany poszczególnych parametrów elektrycznych w funkcji potencjału polaryzacji anodowej dla badanych środowisk elektrolitycznych wykazują identyczny trend zmian. Rezystancja przeniesienia ładunku rośnie nieznacznie wraz ze wzrostem potencjału (Rys. 93a). Wartość  $R_{CT}$  w buforze wodorowęglanowym z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego jest o 2 rzędy wielkości wyższa w porównaniu do roztworu bez inhibitora i z 200 mmol/dm<sup>3</sup> cytrynianem sodu. Szybkość korozji stopu aluminium AA1050 w roztworze zawierającym kwas cytrynowy jest najniższa. Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej spada monotonicznie w trakcie głębokiej polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O (Rys. 93b). Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej w stanie aktywnym jest odwrotnie proporcjonalna do jej grubości. W elektrolicie z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego grubość podwójnej warstwy elektrycznej jest niższa niż w pozostałych środowiskach elektrolitycznych. Obecność ujemnej pętli pojemnościowej na chwilowych widmach impedancyjnych związana jest ze zmianą kompozycji chemicznej powierzchni aluminium w wyniku adsorpcji jonów  $Al_{ads}^+$ ,  $Al_{ads}^{3+}$  i  $OH_{ads}^-$  i/lub cząsteczek inhibitora. Rezystancja warstwy adsorpcyjnej spada (Rys. 93c), a jej pojemność początkowo rośnie, a potem utrzymuje się na stałym poziomie ok. -20 μF/cm<sup>2</sup> (Rys. 93d) w trakcie polaryzacji anodowej stopu aluminium AA1050 w buforze wodorowęglanowym bez i z 200 mmol/dm<sup>3</sup> cytrynianem sodu. Zmiany parametru  $R_{ADS}$  świadczą o pogarszaniu się właściwości adhezyjnych warstwy adsorpcyjnej i spadku odporności korozyjnej stopu aluminium AA1050. W przypadku chwilowych zmian pojemności warstwy adsorpcyjnej jej początkowy wzrost wartości związany jest z rearanżacją ładunku w obszarze tejże warstwy.

W zakresie niewielkich nadpotencjałów zależność pomiędzy rezystancją przeniesienia ładunku i prądem korozyjnym ma następującą postać:

$$R_{CT} = \frac{RT}{zFj_{kor}} \quad (82)$$

Z równania (82) wynika, że  $R_{CT} = f(1/j_{kor})$ , zatem efektywność działania inhibitora korozji można wyznaczyć na podstawie zależności (83):

$$IE = \left( \frac{\frac{1}{R_{CT}^0} - \frac{1}{R_{CT}^{inh}}}{\frac{1}{R_{CT}^0}} \right) \cdot 100\% = \left( 1 - \frac{R_{CT}^0}{R_{CT}^{inh}} \right) \cdot 100\% \quad (83)$$

gdzie:  $R_{CT}^0$  – rezystancja przeniesienia ładunku wyznaczona w środowisku bez inhibitora [Ω·cm<sup>2</sup>]

$R_{CT}^{inh}$  – rezystancja przeniesienia ładunku wyznaczona w środowisku z dodatkiem inhibitora [Ω·cm<sup>2</sup>]

W Tabeli 43 przedstawiono wyznaczone w oparciu o równanie (83) efektywności działania inhibicyjnego cytrynianu sodu i kwasu cytrynowego. Cytrynian sodu wykazuje ograniczony wpływ na hamowanie korozji stopu aluminium AA1050 w środowisku zasadowym o pH = 11. Jego efektywność działania obliczona na podstawie rezystancji przeniesienia ładunku przy potencjale korozyjnym wynosi niecałe 13%, zaś przy potencjale równym +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O

działa on jak aktywator. Efektywność działania inhibicyjnego kwasu cytrynowego jest zadawalającą i zarówno na początku, jak i na końcu pomiaru DEIS utrzymuje się powyżej 97%.

**Tabela 43.** Efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie rezystancji przeniesienia ładunku z pomiarów DEIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem  $200 \text{ mmol/dm}^3$  cytrynianu sodu lub kwasu cytrynowego.

	bez inhibitora	$200 \text{ mmol/dm}^3$ cytrynian sodu	$200 \text{ mmol/dm}^3$ kwas cytrynowy
$R_{CT}$ przy $E_{kor} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	36.89	42.26	$2.65 \cdot 10^4$
$IE$ przy $E_{kor} / \%$	---	12.71	99.86
$R_{CT}$ przy $E = +8 \text{ V vs}$ $\text{Ag Ag}_2\text{O} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	629.20	436.30	$2.13 \cdot 10^4$
$IE$ przy $E = +8 \text{ V vs}$ $\text{Ag Ag}_2\text{O} / \%$	---	-44.88	97.05

Podstawowe informacje o interakcji pomiędzy inhibitorem korozji a powierzchnią chronionego metalu można uzyskać na podstawie analizy izoterm adsorpcji prezentującej zmiany stopnia pokrycia powierzchni przez cząsteczki inhibitora. Wiele różnych typów izoterm ma zastosowanie w badaniach korozyjnych, w tym izoterma adsorpcji: Frumkina [730,735], Freundlicha [250,361,736], Temkina [361,736,737], Flory-Hugginsa [736,738] czy model kinetyczno-termodynamiczny [727,736]. Warto zauważyć, że izoterma adsorpcji dostarcza informację o wynikowym efekcie cieplnym wszystkich zachodzących w badanym układzie procesów tzn. sorpcji, hydratacji, rozpuszczania, a jednocześnie nie jest możliwe określenie wpływu indywidualnych składników na proces adsorpcji w złożonym środowisku elektrolitycznym. Bardziej ogólne podejście z zastosowaniem izoterm adsorpcji Langmuira jest najczęściej używane do badania procesów inhibicji i jest stosowane w większości układów metal/inhibitor/elektrolit, nawet jeśli inne rodzaje izoterm zapewniają także dobre dopasowanie [361,591,735,736,739–741].

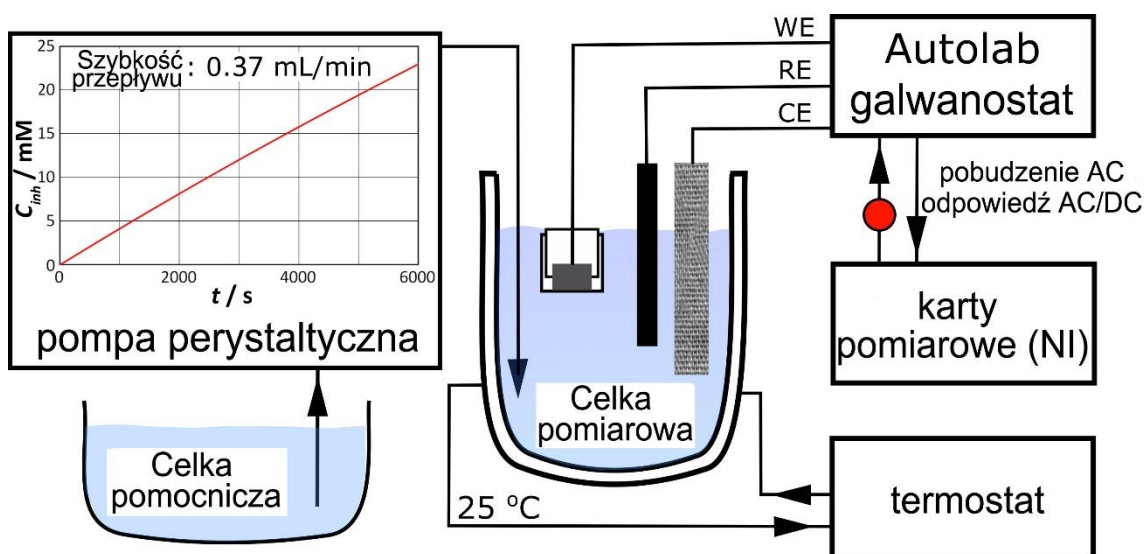
Aplikacja izoterm Langmuira jest możliwa, jeżeli proces adsorpcji spełnia następujące warunki [742]:

- (1) Cząsteczki adsorbentu przyłączają się do aktywnych miejsc na powierzchni adsorbenta.
- (2) Maksymalny możliwy stopień adsorpcji odpowiada utworzeniu monowarstwy.
- (3) Wszystkie miejsca aktywne są równocenne i adsorbujące się cząsteczki nie oddziałują ze sobą, a energia adsorpcji jest stała i nie zależy od stopnia pokrycia powierzchni.

Szczególnie spełnienie (3) warunku jest trudne w praktyce i wymaga pewnego uogólnienia. Powierzchnia metali i ich stopów nie jest jednorodna, a fazy międzymetaliczne, granice ziaren, zanieczyszczenia lub naprężenia wewnętrzne będą tworzyć preferencyjne miejsca adsorpcji. Izoterma adsorpcji Langmuira odnosi się do sytuacji, gdy stężenie inhibitora korozji znajduje się poniżej progu tworzenia się warstwy 3D zaadsorbowanej na powierzchni metalu. Stanowi to dodatkową wadę w klasycznym podejściu do wyznaczania izoterm adsorpcji Langmuira. „Tradycyjne” metody pomiarowe stosowane do badania inhibitorów korozji, takie jak np. krzywe polaryzacji cyklicznej, nie pozwalają na precyzyjne określenie najniższego stężenia inhibitora, przy którym zaadsorbowana warstwa zapewnia pełne pokrycie powierzchni.

Izoterma adsorpcji, przedstawiająca zależność stopnia pokrycia powierzchni w funkcji stężenia inhibitora, może zachowywać *quasi*-liniowy charakter nawet przy wysokich stężeniach inhibitora korozji.

Zawarte w drugiej części tego podrozdziału wyniki badań prezentują nowatorskie podejście do konstruowania izotermy adsorpcji Langmuira w oparciu o pomiary impedancyjne *on-line* w funkcji zmieniającego się liniowo w czasie stężenia inhibitora korozji. Badania korozyjne przeprowadzono na dostępnym komercyjnie stopie aluminium AA5754 i porównano z innymi stopami AA1050, AA2024, AA6082 i AA7020. Zestaw pomiarowy, zaprezentowany na Rys. 94, składał się z dwóch celk elektrochemicznych. Pomiary wykonywano w celce korozyjnej w układzie trójelektrodowym. Elektrolitem był bufor wodorowęglanowy o  $\text{pH} = 11$  z dynamicznie zmieniającym się dodatkiem kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji. Kwas cytrynowy dozowano z drugiej celki za pomocą pompy perystaltycznej PP 1-05 (Zalimp, Polska). W celce tej stężenie inhibitora korozji w buforze wodorowęglanowym wynosiło  $231 \text{ mmol/dm}^3$ . Przez pierwsze 1000 s pomiary wykonywano bez dodatku inhibitora, a następnie pompowano go pomiędzy celkami ze stałą szybkością przepływu  $0.37 \text{ ml/min}$ , do uzyskania końcowego stężenia kwasu cytrynowego równego  $20 \text{ mmol/dm}^3$  po 6000 s pomiaru. Początkowa objętość elektrolitu w celce korozyjnej wynosiła  $350 \text{ cm}^3$  i wzrastała do  $400 \text{ cm}^3$  w trakcie pomiaru. Celkę korozyjną termostatowano w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .

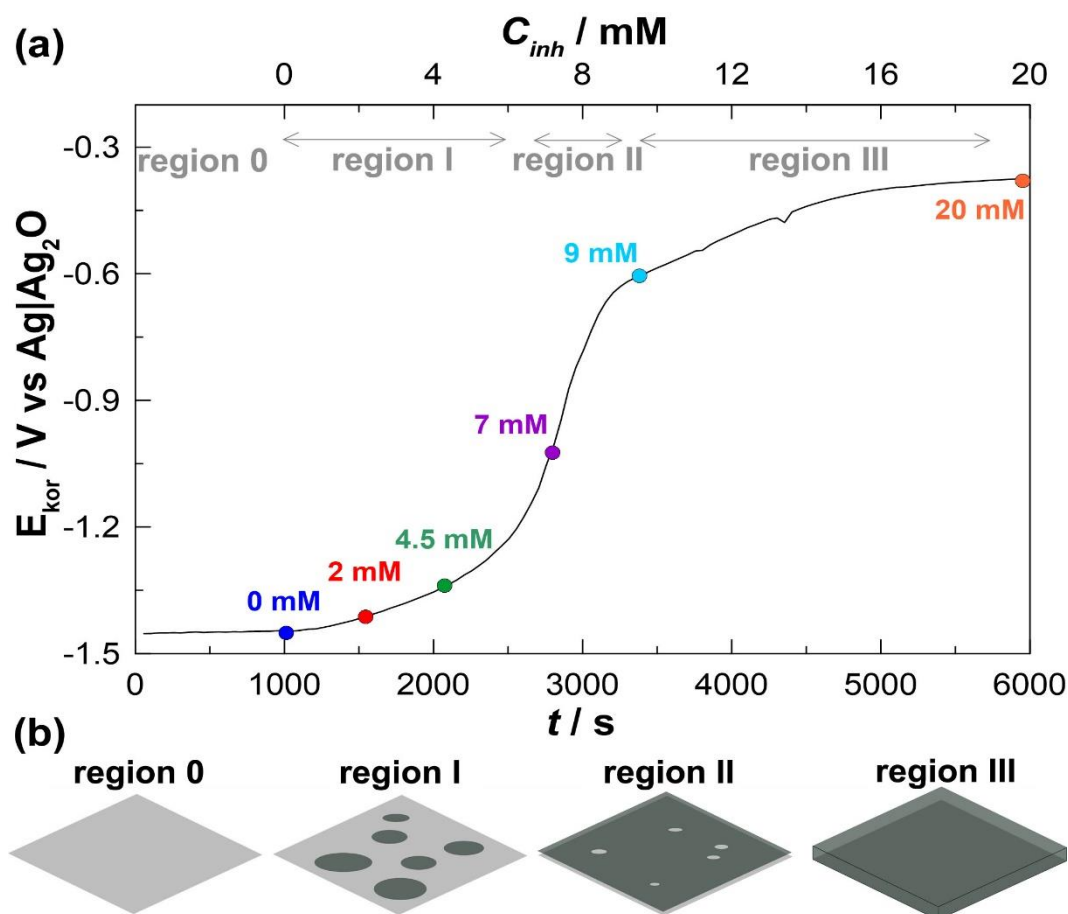


**Rys. 94.** Schemat układu pomiarowego do badań elektrochemicznych w funkcji zmieniającego się liniowo w czasie stężenia inhibitora korozji [743].

Podstawowym narzędziem badawczym była dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Pomiary wykonywano w trybie galwanostatycznym (g-DEIS) w warunkach zerowego prądu, w celu zapewnienia braku polaryzacji elektrody pracującej, związanej ze zmianami jej potencjału korozyjnego pod wpływem nastrzyku inhibitora korozji. Do weryfikacji otrzymanych wyników badań zastosowano klasyczne podejście do wyznaczania izoterm adsorpcji Langmuira w oparciu o pomiary stało- i zmiennoprądowe (polaryzacja cykliczna i EIS w trybie potencjostatycznym). Narzędzia mikro- i spektroskopowe (SEM, EDX, XPS) pozwoliły na oznaczenie mechanizmu oddziaływania kwasu cytrynowego na poziomie

mikrostrukturalnym. Przedstawione wyniki badań opublikowano w czasopiśmie *Electrochimica Acta* [743].

Na Rys. 95a przedstawiono zmiany potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  zarejestrowane w trakcie pomiaru g-DEIS dla stopu aluminium AA5754. Stopniowe dodawanie kwasu cytrynowego do elektrolitu bazowego wpływa na wzrost wartości potencjału korozyjnego. Spowodowane jest to przez anodowy mechanizm działania kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji AA5754 w środowisku zasadowym i formowanie się na powierzchni stopu aluminium ochronnej warstwy adsorpcyjnej utworzonej przez cząsteczki inhibitora.

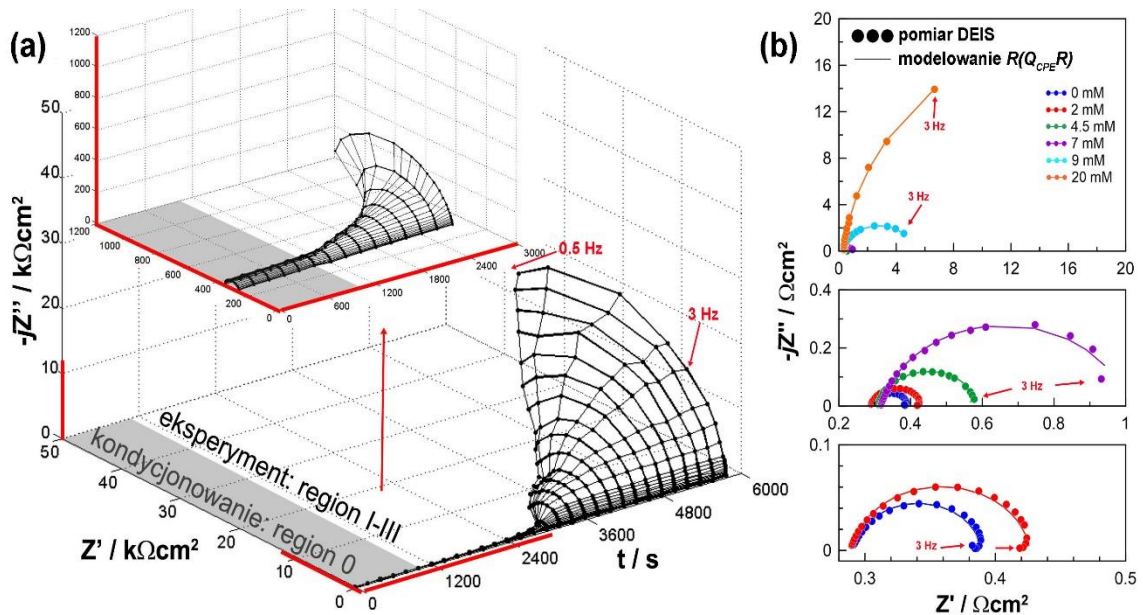


**Rys. 95.** (a) Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowane w trakcie pomiaru DEIS w trybie galwanostaticznym przy zerowej wartości prądu dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) ze zmieniającym się liniowo w czasie stężeniem kwasu cytrynowego. Zaznaczone na wykresie punkty odpowiadają stężeniom kwasu cytrynowego, dla których wykonano również klasyczne badania technikami polaryzacji cyklicznej i EIS. Czas pomiaru: 6000 s, (b) schematyczna reprezentacja poszczególnych etapów adsorpcji kwasu cytrynowego i procesu formowania się warstwy adsorpcyjnej na powierzchni stopu aluminium AA5754 (jasnoszare obszary – powierzchnia metalu bez inhibitora, ciemnoszare obszary – powierzchnia metalu pokryta przez cząsteczki inhibitora) [743].

Zależność  $E_{kor} = f(t)$  prezentuje trzy główne regiony, które zaznaczono na wykresie. Regiony te odpowiadają kolejnym etapom adsorpcji kwasu cytrynowego i tworzenia się warstwy ochronnej na powierzchni stopu AA5754, co schematycznie zobrazowano na Rys. 95b. Podczas początkowych 1000 s trwania eksperymentu, próbka jest kondycjonowana w buforze wodorowęglanowym w nieobecności kwasu cytrynowego (region 0). W zakresie regionu I

dotychczas dodawanie kwasu cytrynowego w niewielkim stopniu wpływa na zmianę wartości potencjału korozyjnego próbki AA5754. Przyjmuje się, że stężenie inhibitora korozji jest niewystarczające do pełnego pokrycia powierzchni chronionego metalu oraz że dochodzi do tworzenia się „wysp” 2D zaadsorbowanego inhibitora. W wyniku tego szybkość korozji nie jest znacząco zredukowana lub nawet może być ona większa przez tworzenie się galwanicznych ogniw aktywno-pasywnych. Region II odpowiada etapowi przejściowemu, w którym następuje szybki wzrost wartości potencjału korozyjnego i formowanie warstwy adsorpcyjnej na powierzchni AA5754. W regionie III wzrost  $E_{kor}$  jest ograniczony i stabilizuje się on przy wartości ok.  $-0.40$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Warstwa adsorpcyjna złożona z cząsteczek kwasu cytrynowego jest w pełni uformowana, co potencjalnie pozwala na zapewnienie dobrej odporności na korozję badanego stopu aluminium w środowisku zasadowym.

Zmiany impedancji występujące w trakcie pomiaru g-DEIS dla stopu aluminium AA5754 przedstawiono na Rys. 96. Chwilowe widma impedancyjne w projekcji Nyquista w funkcji czasu ekspozycji wykazują stopniowy wzrost średnicy pętli pojemnościowej w trakcie pomiaru i dodawania kwasu cytrynowego do układu. Najbardziej wyraźny wzrost średnicy chwilowych widm impedancyjnych jest obserwowany po ok. 2500 s trwania pomiaru, zaś najwyższą wartość impedancji zarejestrowano na końcu eksperymentu.



**Rys. 96.** (a) Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji czasu ekspozycji otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galvanostatycznym przy zerowej wartości prądu dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym ( $pH = 11$ ) ze zmieniającym się liniowo w czasie stężeniem kwasu cytrynowego. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 0.5 Hz. Czas pomiaru: 6000 s, (b) przykładowe chwilowe widma impedancyjne g-DEIS dla wybranych stężeń inhibitora, prezentujące jakość dopasowania elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  do danych eksperymentalnych [743].

W celu uzyskania szczegółowych informacji o kinetyce procesu inhibicji kwasu cytrynowego dla stopu aluminium AA5754 do analizy chwilowych widm impedancyjnych g-DEIS zastosowano odpowiedni elektryczny obwód zastępczy. Wszystkie widma impedancyjne zarejestrowane w trakcie pomiaru g-DEIS posiadają jedną stałą czasową, reprezentowaną przez

pętle pojemnościową. Otrzymany kształt chwilowych widm impedancyjnych jest spodziewany dla zastosowanego zakresu częstotliwości pomiarowych, szczególnie ograniczonego przez najniższe częstotliwości i został on potwierdzony przez wcześniejsze badania DEIS dla stopów aluminium w środowiskach zasadowych [640]. Charakterystykę impedancyjną dla badanego stopu aluminium AA5754 przy częstotliwościach poniżej 1 Hz zarejestrowano za pomocą techniki EIS i przedstawiono w dalszej części podrozdziału.

Na podstawie kształtu chwilowych widm impedancyjnych oraz przeprowadzonego studium literaturowego, do analizy impedancyjnej zastosowano elektryczny obwód zastępczy w postaci  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$ . Jest to odmiana uproszczonego obwodu Randlesa, bez elementu reprezentującego impedancję Warburga (Rys. 97a). W tym przypadku, pojemność podwójnej warstwy elektrycznej została zastąpiona przez element stałofazowy CPE w celu prawidłowego przedstawienia dyspersji pojemnościowej występującej podczas dynamicznie zmieniającego się rozkładu warstwy adsorpcyjnej inhibitora na powierzchni AA5754 i obecności lokalnych obszarów o wysokiej („wyspy” 2D zaadsorbowanego inhibitora korozji) i niskiej rezystancji (aktywnie korodująca, nieinhibitowana powierzchnia stopu).

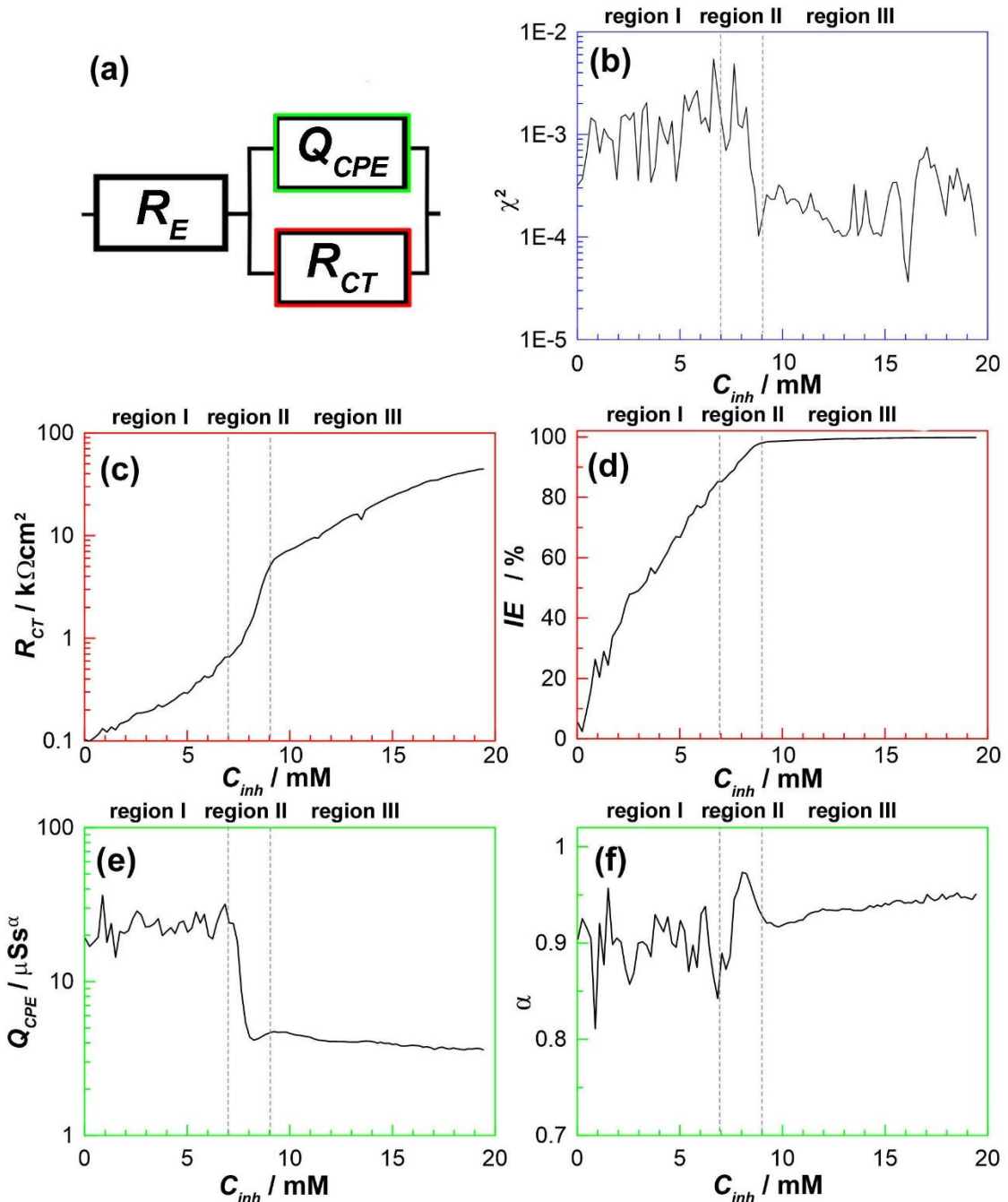
Ocena procesów elektrochemicznych przebiegających w dynamicznie zmieniających się warunkach, takich jak przedstawione tutaj, wymaga pewnego uproszczenia elektrycznego obwodu zastępczego, ponieważ jego elementy muszą być fizycznie wytłumaczalne na wszystkich etapach badania, zarówno w trakcie aktywnej korozji, jak i jej hamowania w wyniku tworzenia się warstwy adsorpcyjnej. Analiza widm impedancyjnych g-DEIS została ograniczona do częstotliwości 3 Hz w celu wyeliminowania udziału niskoczęstotliwościowych stałych czasowych. Ograniczenie częstotliwości w metodologii g-DEIS jest korzystne, ponieważ impedancja przypisana do warstwy barierowej lub transportu dyfuzyjnego obserwowana jest zazwyczaj przy częstotliwościach nie przekraczających 100 Hz. Z drugiej strony, podejście to uniemożliwia analizę elektrochemiczną procesu tworzenia się jonów  $Al(OH)_4^-$  i adsorpcji produktów pośrednich  $Al_{ads}^+$ ,  $Al_{ads}^{3+}$ ,  $OH_{ads}^-$  w trakcie aktywnej korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych, co przejawia się na widmach impedancyjnych w postaci ujemnej pętli pojemnościowej [192,640,667].

Na Rys. 96b przedstawiono przykładowe chwilowe widma impedancyjne g-DEIS dla wybranych stężeń kwasu cytrynowego wraz z dopasowaniem modelu wyznaczonego w oparciu o zaproponowany do analizy elektryczny obwód zastępczy. Błąd procedury dopasowania można prześledzić na podstawie chwilowych zmian parametru  $\chi^2$  na Rys. 97b. Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu dla niższych stężeń kwasu cytrynowego jest dostateczna ( $\chi^2 = 10^{-3}$ ), zaś przy wyższych stężeniach inhibitora korozji ulega polepszeniu ( $\chi^2 = 10^{-4} - 10^{-5}$ ). Efekt ten jest spodziewany, ponieważ w trakcie aktywnego procesu korozji istnienie warunków *quasi*-stacjonarnych jest utrudnione. Ponadto, powyżej stężenia odpowiadającego obecności regionu III postulowane jest osiągnięcie monowarstwy adsorpcyjnej inhibitora korozji, zwiększającej jednorodność układu i tym samym zmniejszenie dyspersji stałej czasowej.

Zaproponowany elektryczny obwód zastępczy reprezentowany jest przez rezystancję elektrolitu  $R_E$  i połączone ze sobą równolegle rezystancję przeniesienia ładunku  $R_{CT}$



z parametrem *quasi*-pojemnościowym  $Q_{CPE}$ . Wartość  $Q_{CPE}$  stanowi sumę pojemności zaadsorbowanej warstwy inhibitora korozji i pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, z których mniejsza będzie miała dominujący wpływ. Podobne podejście w badaniach impedancyjnych prezentowało kilku autorów [591,744–746], także dla aluminium w środowisku kwasu cytrynowego [715]. Wyniki analizy impedancyjnej w oparciu o elektryczny obwód zastępczy  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  zaprezentowano na Rys. 97.



**Rys. 97.** (a) Schemat elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  użytego do analizy chwilowych widm impedancyjnych g-DEIS, (b) jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu na podstawie zmian parametru  $\chi^2$  w funkcji stężenia inhibitora korozji  $\chi^2 = f(C_{inh})$ ; chwilowe zmiany parametrów: (c)  $R_{CT}$ , (e)  $Q_{CPE}$  i (f)  $\alpha$  w wyniku ciągłego nastrzyku kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji oraz (d) zmiany efektywności działania inhibitora wyznaczone na podstawie rezystancji przeniesienia ładunku i równania (83) [743].

Na Rys. 97c przedstawiono chwilowe zmiany rezystancji przeniesienia ładunku, spowodowane przez nastrzyk kwasu cytrynowego, po początkowych 1000 s kondycjonowania układu pomiarowego. Na podstawie wartości parametru elektrycznego  $R_{CT}$  i korzystając z równania (82) oraz zakładając, że układ elektrochemiczny znajduje się w stanie równowagi, a nadpotencjał jest niewielki, można wyznaczyć szybkość korozji. Warunki te są spełnione w trakcie pomiaru g-DEIS przy zerowym prądzie. Nawet niewielki dodatek kwasu cytrynowego powoduje stopniowy, wykładniczy spadek szybkości korozji stopu aluminium AA5754, widoczny jako wzrost rezystancji przeniesienia ładunku. Zachowanie to występuje w regionie I, zaś w regionie II zależność  $R_{CT} = f(C_{inh})$  staje się bardziej stroma i obserwuje się szybsze zmiany jej wartości. Po dodaniu  $9 \text{ mmol/dm}^3$  kwasu cytrynowego, nachylenie funkcji staje się ponownie mniej strome. Końcowe przegięcie na wykresie  $R_{CT} = f(C_{inh})$  może świadczyć o tym, że w badanym środowisku elektrolitycznym znajduje się dostatecznie dużo kwasu cytrynowego, aby pokryć całkowicie powierzchnię stopu AA5754. Dla stężenia  $9 \text{ mmol/dm}^3$  kwas cytrynowy wykazuje imponująco wysoką efektywność działania inhibicyjnego, która przekracza wartość 99%.

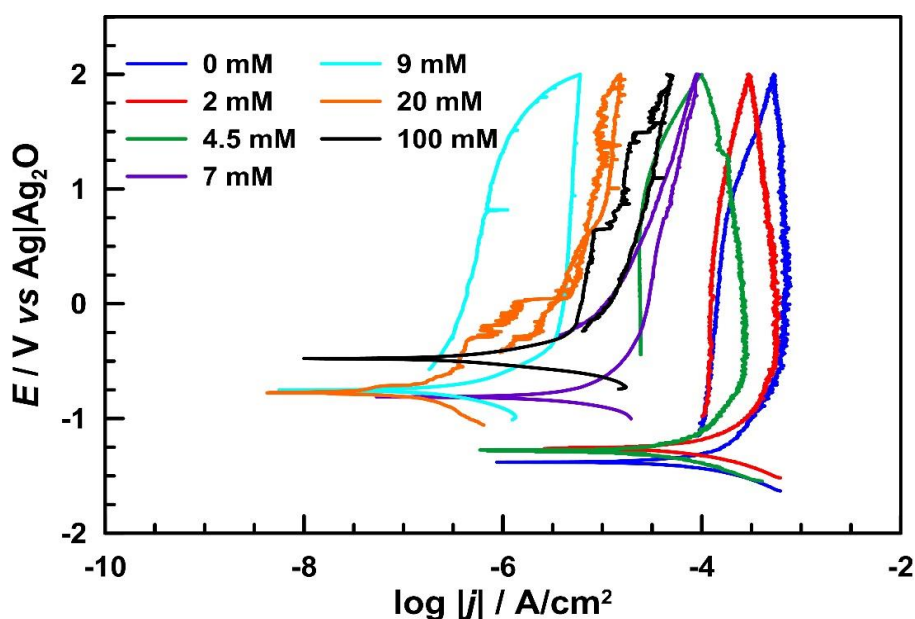
Szybkość korozji, zgodnie z prawem Faraday'a, zależy liniowo od gęstości prądu korozyjnego  $j_{kor}$ , który w zakresie niewielkich nadpotencjałów jest odwrotnie proporcjonalny do rezystancji przeniesienia ładunku  $R_{CT}$ . Skuteczność działania inhibitora korozji  $IE$  można zatem wyznaczyć bezpośrednio z pomiarów g-DEIS korzystając z równania (83). Wartość  $R_{CT}^0$ , niezbędną do określenia efektywności działania inhibicyjnego kwasu cytrynowego, przypisano do rezystancji przeniesienia ładunku nieinhibitowanej próbki stopu aluminium AA5754 w regionie 0. Na Rys. 97d zaprezentowano chwilowe zmiany efektywności działania inhibitora w trakcie pomiarów impedancyjnych g-DEIS, które posłużyły także do wyznaczenia izotermy adsorpcji Langmuira, co przedstawiono w dalszej części podrozdziału. Wartość  $IE$  wzrasta dynamicznie w obszarze występowania regionu I i II, a następnie stabilizuje się na poziomie ~99% w regionie III.

Chwilowe zmiany parametru pojemnościowego  $Q_{CPE}$ , przedstawione na Rys. 97e, wykazują bardzo dynamiczny spadek przy stężeniu kwasu cytrynowego ok.  $7 \text{ mmol/dm}^3$ , występujący w przejściowym regionie II. Wiadomo, że pojemność kondensatora determinowana jest przez stałą dielektryczną badanego materiału, powierzchnię aktywną elektrochemicznie i grubość warstwy. Podczas, gdy zmiana powierzchni jest bardzo ograniczona w krótkim czasie ekspozycji, proces adsorpcji cząsteczek inhibitora korozji prowadzący do pełnego pokrycia powierzchni chronionego stopu aluminium i wytworzenia warstwy 3D w regionie III stanowi najprawdopodobniej przyczynę szybkiego spadku wartości parametru  $Q_{CPE}$  o jeden rząd wielkości [591,747–749].

Zmiany wykładnika  $\alpha$  elementu stałofazowego CPE pokazano na Rys. 97f. Nie jest możliwe określenie rzeczywistej pojemności na podstawie CPE bez znajomości wartości  $\alpha$ . Dyspersja pojemności jest powszechnym zjawiskiem. W pomiarach korozyjnych, związanych z obecnością porowatej powierzchni, wżerów korozyjnych czy kawitacyjnych, zaadsorbowanych warstw produktów korozji i zanieczyszczeń, czynniki te generują heterogeniczność powierzchni

w trakcie procesu przenoszenia ładunku [615,748,750,751]. W przedstawionych wynikach badań g-DEIS w regionie I jest oczekiwane, że wykładnik  $\alpha$  elementu stałofazowego wykazuje duże wahania w krótkich odstępach czasu, co jest spójne z chwilowym tworzeniem się „wysp” 2D zaadsorbowanego inhibitora korozji i zmianą zapewnianego przez nie stopnia pokrycia powierzchni. Powierzchnia stopu aluminium AA5754 pokryta przez „wyspy” 2D zmienia się dynamicznie, generując heterogeniczny rozkład powierzchniowy, na którym przebiegają procesy korozyjne. Gdy warstwa adsorpcyjna inhibitora korozji jest w pełni ukształtowana, wartość  $\alpha$  stabilizuje się, sukcesywnie rośnie i uzyskuje wartość zbliżoną do zachowania pojemnościowego (idealnego kondensatora).

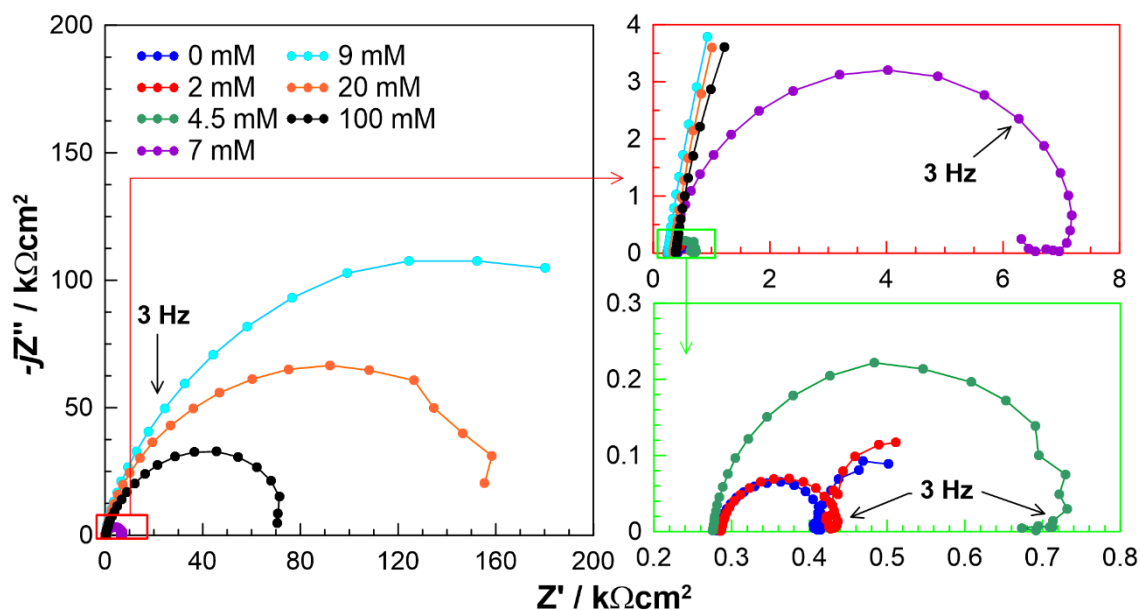
W celu zweryfikowania możliwości wykorzystania techniki g-DEIS do oceny efektywności działania inhibitora korozji, a w szczególności do określania kinetyki i warunków termodynamicznych procesu adsorpcji, przeprowadzono klasyczne pomiary metodą polaryzacji cyklicznej (Rys. 98) i elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną (Rys. 99) dla wybranych stężeń kwasu cytrynowego, odpowiadających poszczególnym regionom występującym w trakcie eksperymentu z użyciem pompy perystaltycznej. Stężenia kwasu cytrynowego wynosiły 0, 2 i 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> (region I), 7 mmol/dm<sup>3</sup> (region II) oraz 9 i 20 mmol/dm<sup>3</sup> (region III), jak zaznaczono na wykresie  $E_{kor} = f(t)$  na Rys. 95a. Pomiary elektrochemiczne wykonano także dla stężenia kwasu cytrynowego równego 100 mmol/dm<sup>3</sup>, w celu określenia wpływu nadmiaru inhibitora korozji (region IV). Porównanie otrzymanych wyników analiz przedstawiono w Tabeli 44.



**Rys. 98.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem różnych stężeń kwasu cytrynowego. Zakres polaryzacji: od  $-0.25 \text{ V vs } E_{OCP}$  do  $+2.00 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ . Szybkość zmian potencjału w czasie:  $1 \text{ mV/s}$ . Graniczna gęstość prądu:  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Każdy pomiar wykonywano po 1000 s wstępnego kondycjonowania próbki w środowisku elektrolitycznym [743].

Pomiar techniką polaryzacji cyklicznej potwierdził niską efektywność działania kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji dla stopu aluminium AA5754 w środowisku buforu

wodorowęglanowego dla stężeń poniżej  $7 \text{ mmol/dm}^3$ , gdzie na krzywych można zauważyć tylko nieznaczne zmiany potencjału i gęstości prądu korozyjnego. Dla wyższych stężeń kwasu cytrynowego obserwowany jest wzrost wartości potencjału korozyjnego o ok.  $600 \text{ mV}$ , co potwierdza wyniki uzyskane z pomiarów galwanostatycznych, przedstawionych na Rys. 96. Ekstrapolacja krzywych Tafela umożliwiła wyznaczenie gęstości prądu korozyjnego i obliczenie szybkości korozji, która spada o 3 rzędy wielkości przy  $20 \text{ mmol/dm}^3$  dodatku kwasu cytrynowego. Dla tego środowiska elektrolitycznego w trakcie całego cyklu polaryzacji zachowany jest także stabilny stan pasywny. Wysokie stężenie kwasu cytrynowego powoduje wtórny wzrost gęstości prądu korozyjnego. Towarzyszą temu wahania, obserwowane na krzywej polaryzacji cyklicznej dla potencjałów powyżej  $E_{kor}$ , a podczas skanowania katodowego występuje pętla histerezy. Obecność takiej pętli wskazuje na brak stabilności warstwy pasywnej i możliwości zagrożenia korozją wżerową. Niezależnie od tego, wartość potencjału korozyjnego stopu aluminium AA5754 w buforze wodorowęglanowym z dodatkiem  $100 \text{ mmol/dm}^3$  kwasu cytrynowego jest wyższa o  $900 \text{ mV}$  w porównaniu do  $E_{kor}$  w środowisku elektrolitycznym bez inhibitora korozji. Podobne fluktuacje gęstości prądu są obserwowane już przy  $20 \text{ mmol/dm}^3$  dodatku kwasu cytrynowego, jednak nie towarzyszą im inne niekorzystne efekty. Wyniki te wskazują, że zbyt duża ilość inhibitora korozji wpływa na pogorszenie jego satysfakcjonującego poziomu ochrony antykorozyjnej.



**Rys. 99.** Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem różnych stężeń kwasu cytrynowego. Zakres częstotliwości: od  $10.0 \text{ kHz}$  do  $0.1 \text{ Hz}$ . Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia:  $15 \text{ mV}$ . Pomiary EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez  $30 \text{ min}$  [743].

Identyczne wnioski można wyciągnąć na podstawie wyników uzyskanych techniką EIS (Rys. 99). W przypadku braku dodatku inhibitora korozji lub dla jego niskich stężeń, stop aluminium AA5754 jest aktywny korozyjnie, a widma impedancyjne składają się z co najmniej trzech stałych czasowych dla badanego zakresu częstotliwości pomiarowych. Szczególnie

obecność ujemnej pętli pojemnościowej, występującej w zakresie umiarkowanie niskich częstotliwości, wskazuje na relaksację zaadsorbowanych na powierzchni stopu produktów pośrednich  $Al_{ads}^+$ ,  $Al_{ads}^{3+}$  i  $OH_{ads}^-$ , jak również anionów cytrynianowych. Dodatek kwasu cytrynowego wpływa na wzrost impedancji i zanik ujemnej pętli pojemnościowej, co generalnie potwierdza ograniczenie aktywnego procesu korozji stopu aluminium AA5754 w środowisku zasadowym. Należy również wspomnieć, że żadna z niskoczęstotliwościowych stałych czasowych nie występuje na chwilowych widmach impedancyjnych g-DEIS (Rys. 96) ze względu na ograniczenia wynikające z mierzonego zakresu częstotliwości w dynamicznych pomiarach impedancyjnych.

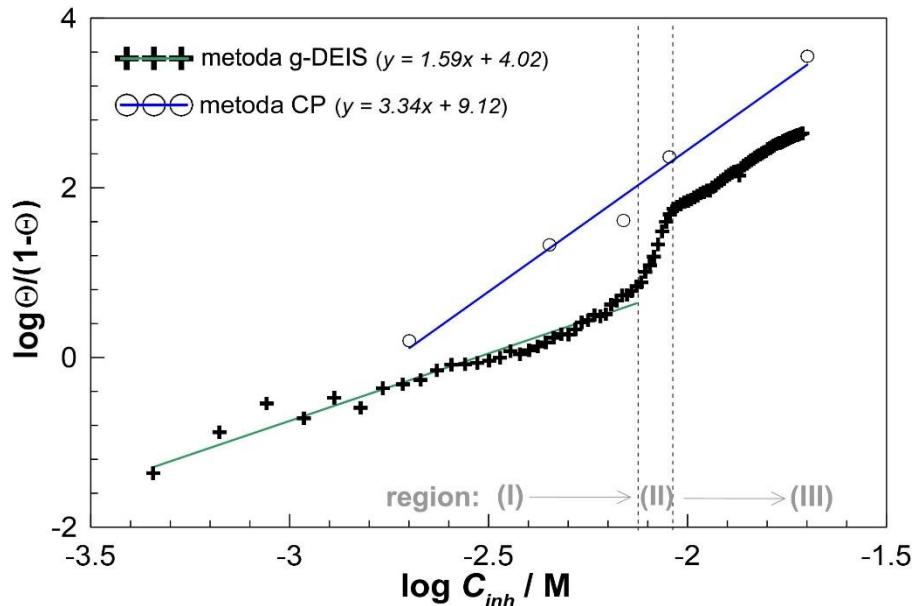
W Tabeli 44 przedstawiono porównanie parametrów odporności korozyjnej wyznaczonych na podstawie pomiarów polaryzacji cyklicznej (CP), elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) i dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w trybie galwanostatycznym (g-DEIS) dla stopu aluminium AA5754 w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z kwasem cytrynowym o różnym stężeniu. Wzrost dodatku inhibitora korozji w środowisku elektrolitycznym przekłada się na wzrost jego efektywności działania. Maksymalne stężenie kwasu cytrynowego, dla którego obserwowana jest najwyższa wartość  $IE$  wynosi  $20 \text{ mmol/dm}^3$  (region III). Można zauważyć, że dla najniższych stężeń kwasu cytrynowego występują pewne rozbieżności, co do wartości jego efektywności działania, wyznaczone na podstawie pomiarów CP, EIS i g-DEIS. Różnice te mogą wynikać z kilku powodów, takich jak np.: niszczący charakter badania CP w porównaniu do technik impedancyjnych EIS i g-DEIS, czułości metody pomiarowej czy też jej dokładności. Dla stężeń powyżej  $9 \text{ mmol/dm}^3$  problem ten nie występuje, a obliczone wartości efektywności działania inhibitora są prawie identyczne, niezależnie od zastosowanej techniki pomiarowej.

**Tabela 44.** Parametry odporności korozyjnej, wyznaczone z pomiarów techniką polaryzacji cyklicznej (CP) i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz porównanie efektywności działania inhibitora, określonej na podstawie pomiarów CP, EIS i g-DEIS. Widma impedancyjne EIS ograniczono do częstotliwości 3 Hz i analizowano z wykorzystaniem elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  [743].

	Region 0	Region I		Region II	Region III		Region IV
	0 mmol/dm <sup>3</sup>	2 mmol/dm <sup>3</sup>	4.5 mmol/dm <sup>3</sup>	7 mmol/dm <sup>3</sup>	9 mmol/dm <sup>3</sup>	20 mmol/dm <sup>3</sup>	100 mmol/dm <sup>3</sup>
$j_{kor} /$ $\mu\text{A/cm}^2$	382.00	148.00	17.20	9.07	1.64	0.11	0.45
$E_{kor} / \text{V vs}$ $\text{Ag Ag}_2\text{O}$	-1.38	-1.26	-1.28	-0.81	-0.75	-0.77	-0.48
$Q_{CPE} /$ $\mu\text{S}\cdot\text{s}^n$	12.00	14.00	7.46	3.85	1.17	1.39	3.03
$\alpha$	0.96	0.93	0.98	0.92	0.95	0.95	0.93
$R_{CT} /$ $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	0.14	0.16	0.45	7.23	150.60	116.50	55.70
$IE^{CP} / \%$	---	61.20	95.50	97.60	99.60	99.97	99.90
$IE^{EIS} / \%$	---	9.20	70.00	98.10	99.30	99.90	99.70
$IE^{g-DEIS} /$ %	---	35.30	63.10	84.40	98.00	99.80	99.80

Wyznaczenie izotermy adsorpcji jest jedną z najczęściej stosowanych procedur badania efektu termodynamicznego interakcji inhibitora korozji z powierzchnią chronionego metalu. Podejście to jest głównie wykorzystywane do badania procesu inhibicji inhibitorów o anodowym i mieszanym mechanizmie działania [393,752,753]. Izotermy adsorpcji można oszacować na podstawie wyników pomiarów elektrochemicznych, zarówno stało-, jak i zmiennoprądowych [393], wolumetrycznych [398] czy badań grawimetrycznych [753,754]. Każda z tych metod posiada swoje wady i zalety, jednak żadna nie pozwala na oszacowanie stężenia inhibitora korozji wystarczającego do pokrycia całej powierzchni metalu i utworzenia monowarstwy oraz nie możliwe jest obliczenie chwilowej zmiany w efektywności działania inhibitora dla szerokiego spektrum jego stężeń. Określenie dynamicznych chwilowych zmian zachodzących w wyniku oddziaływania inhibitora z powierzchnią chronionego metalu w trakcie jego nastrzyku rozwiązuje te problemy.

Informacje uzyskane na podstawie pomiarów g-DEIS umożliwiły wyznaczenie izotermy Langmuira dla procesu adsorpcji kwasu cytrynowego na powierzchni stopu aluminium AA5754. Wykres izotermy przedstawia zależność w skali logarytmicznej zmian stopnia pokrycia powierzchni metalu  $\Theta/(1 - \Theta)$  w funkcji stężenia inhibitora korozji  $C_{inh}$ . Wartość  $\Theta$ -100% przyjmuje się jako równoważną wartości  $IE$ . Na Rys. 100 zaprezentowano izotermy adsorpcji Langmuira wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS w oparciu o chwilowe wartości rezystancji przeniesienia ładunku  $R_{CT}$  i równanie (83) oraz krzywe polaryzacji cyklicznej przy użyciu ekstrapolacji Tafela i prawa elektrolizy Faraday'a.



**Rys. 100.** Izotermy adsorpcji Langmuira dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego wyznaczona na podstawie pomiarów g-DEIS i krzywych polaryzacji cyklicznej [743].

Na podstawie analizy wykresu  $\log(\Theta/(1 - \Theta)) = f(\log C_{inh})$  na Rys. 100 można zauważyć, że każdy z regionów I, II i III charakteryzuje się innym nachyleniem krzywej. W celu właściwego określenia izotermy adsorpcji Langmuira należy uwzględnić jedynie zakres stężenia inhibitora

korozji w regionie I, ponieważ odpowiada on sytuacji aż do maksymalnego możliwego stężenia inhibitora, które odpowiada utworzeniu monowarstwy 2D inhibitora na powierzchni stopu aluminium AA5754 i pełnej ochronie. Graniczne stężenie inhibitora korozji można w łatwy sposób wyznaczyć z pomiarów g-DEIS w oparciu o chwilowe zmiany parametru  $Q_{CPE}$  (Rys. 97e). Powyżej granicznej wartości stężenia inhibitora warstwa adsorpcyjna zaczyna przyrastać 3D, czego efektem jest spadek parametru *quasi*-pojemnościowego. Warto podkreślić, że chociaż kwas cytrynowy nie jest środkiem powierzchniowo czynnym, jego izoterma adsorpcji jest bardzo podobna i składa się również z wielu regionów [713,727]. W przypadku surfaktantów, adsorpcja w regionie I następuje tylko za pomocą mechanizmu wymiany jonowej, co prowadzi do wyższego stężenia na powierzchni i agregacji cząsteczek środka powierzchniowo czynnego w regionie II i III. Region IV, widoczny na izotermie adsorpcji jako *plateau*, odpowiada krytycznemu stężeniu micelizacji i obserwowany jest przy dużym nadmiarze inhibitora korozji. W buforze wodorowęglanowym o pH = 11, w oparciu o metodę bazującą na pomiarze konduktywności środowiska elektrolitycznego [755], krytyczne stężenie kwasu cytrynowego szacowane jest na ok. 9 mmol/dm<sup>3</sup>, co stanowi wyjaśnienie niższych efektywności działania inhibicyjnego przy wyższych stężeniach kwasu cytrynowego.

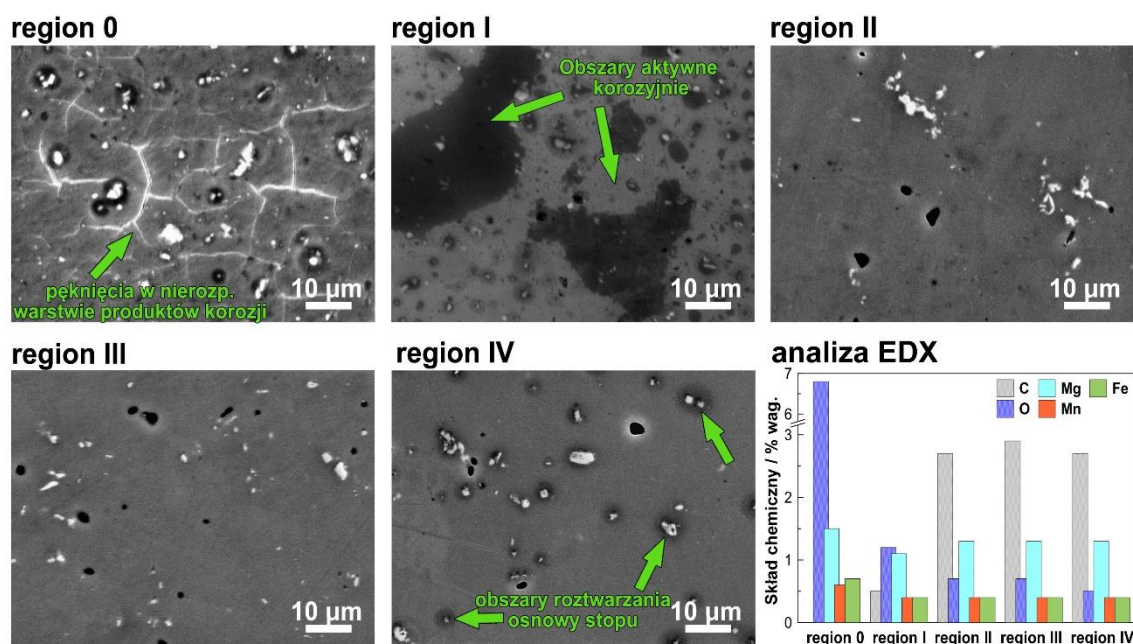
Niewątpliwą zaletą zastosowania techniki g-DEIS jest ilość zebranych danych pomiarowych, które przekładają się na dużą dokładność wyznaczania izotermy adsorpcji Langmuira i zmian efektywności działania inhibitora korozji w czasie. Nachylenie funkcji izotermy adsorpcji Langmuira odpowiada logarytmowi z iloczynu ze stałej równowagi adsorpcji  $K_{ads}$  i stężenia molowego wody  $C_{H_2O}$  i pozwala na wyznaczenie energii swobodnej Gibbsa  $\Delta G$  w oparciu o równanie (84):

$$\Delta G = -RT \ln(K_{ads} \cdot C_{H_2O}) \quad (84)$$

Obliczona na podstawie równania (84) wartość energii swobodnej Gibbsa, równa -19.02 kJ/mol, pozwala przypuszczać, że proces adsorpcji kwasu cytrynowego na powierzchni stopu aluminium AA5754 zachodzi samorzutnie. Jeżeli wartość  $\Delta G$  jest ujemna, to można założyć, że tworząca się na powierzchni stopu warstwa adsorpcyjna inhibitora korozji jest stabilna. Energia swobodna Gibbsa mieści się także w zakresie od -20 do -40 kJ/mol, co jest charakterystyczne dla mechanizmu adsorpcji mieszanej (fizyko-chemicznej). Chociaż globalne nachylenie obu prezentowanych na Rys. 100 izoterm adsorpcji Langmuira jest podobne, to energia swobodna Gibbsa oszacowana na podstawie wyników uzyskanych z pomiarów polaryzacji cyklicznej w szerokim zakresie stężenia kwasu cytrynowego wynosi -29.00 kJ/mol, co stanowi wyższa o ponad 50% wartość w porównaniu do metody opartej na pomiarach g-DEIS.

Równoległe z przedstawionymi wynikami badań elektrochemicznych, drugi zestaw próbek poddano ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego w warunkach samo-korozji (bez polaryzacji) przez 100 min, a następnie wykonano badania mikro- i spektroskopowe. Użyte stężenia kwasu cytrynowego wynosiły: 0 mmol/dm<sup>3</sup> (region 0), 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> (region I), 7 mmol/dm<sup>3</sup> (region II), 20 mmol/dm<sup>3</sup> (region III) oraz 100 mmol/dm<sup>3</sup> (region IV).

Zdjęcia SEM powierzchni próbek stopu aluminium AA5754 po ekspozycji w środowisku zasadowym z dodatkiem inhibitora korozji o różnym stężeniu przedstawiono na Rys. 101. Mikrografie SEM potwierdzają, że w przypadku braku dodatku kwasu cytrynowego, stop aluminium AA5754 w środowisku buforu wodorowęglanowego o  $\text{pH} = 11$  ulega przyspieszonej degradacji w wyniku roztwarzania obecnej na jego powierzchni ochronnej warstwy pasywnej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W trakcie ekspozycji na powierzchni stopu AA5754 tworzy się nierozpuszczalna warstwa produktów korozji, składająca się z niestechiometrycznych tlenków magnezu i glinu. Warstwa ta zapewnia bardzo niską ochronę przed korozją ze względu na niskie opory dyfuzyjne. Uformowanie się grubszej warstwy produktów korozji na powierzchni stopu aluminium AA5754 prowadzi do jej pęknięcia, co jest widoczne na zdjęciach SEM na Rys. 101. Mikrostruktura badanego stopu aluminium odgrywa istotną rolę w procesie aktywnej korozji. Faza międzymetaliczna bogata w magnez, będąca anodą względem osnowy stopu aluminium, jako pierwsza ulega roztwarzaniu. Z drugiej strony, skład chemiczny powstałych produktów korozji odpowiada fazie katodowej, zawierającej dodatki żelaza, miedzi i manganu (widoczne na mikroografiach SEM jako ciemna otoczka wokół białych wtrąceń międzymetalicznych). Obserwacje te są zgodne z ogólnym zachowaniem mikrostruktury stopów aluminium w obecności agresywnie korozyjnych czynników [672,756,757].



**Rys. 101.** Mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni stopu aluminium AA5754 po 100 min ekspozycji w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem kwasu cytrynowego o różnym stężeniu:  $0 \text{ mmol/dm}^3$  (region 0),  $4.5 \text{ mmol/dm}^3$  (region I),  $7 \text{ mmol/dm}^3$  (region II),  $20 \text{ mmol/dm}^3$  (region III) oraz  $100 \text{ mmol/dm}^3$  (region IV) w warunkach samo-korozji oraz wyniki analizy EDX. Powiększenie:  $1500\times$  [743].

Region I jest również bardzo charakterystyczny na mikroografiach SEM. Duże, ciemne obszary, pokryte produktami korozji są nadal widoczne, a część powierzchni stopu aluminium AA5754 jest już chroniona przez warstwę adsorpcyjną uformowaną przez kwas cytrynowy i jony  $\text{Al}^{3+}$ . W regionie I stosowane stężenie inhibitora korozji jest niewystarczające do pełnego pokrycia



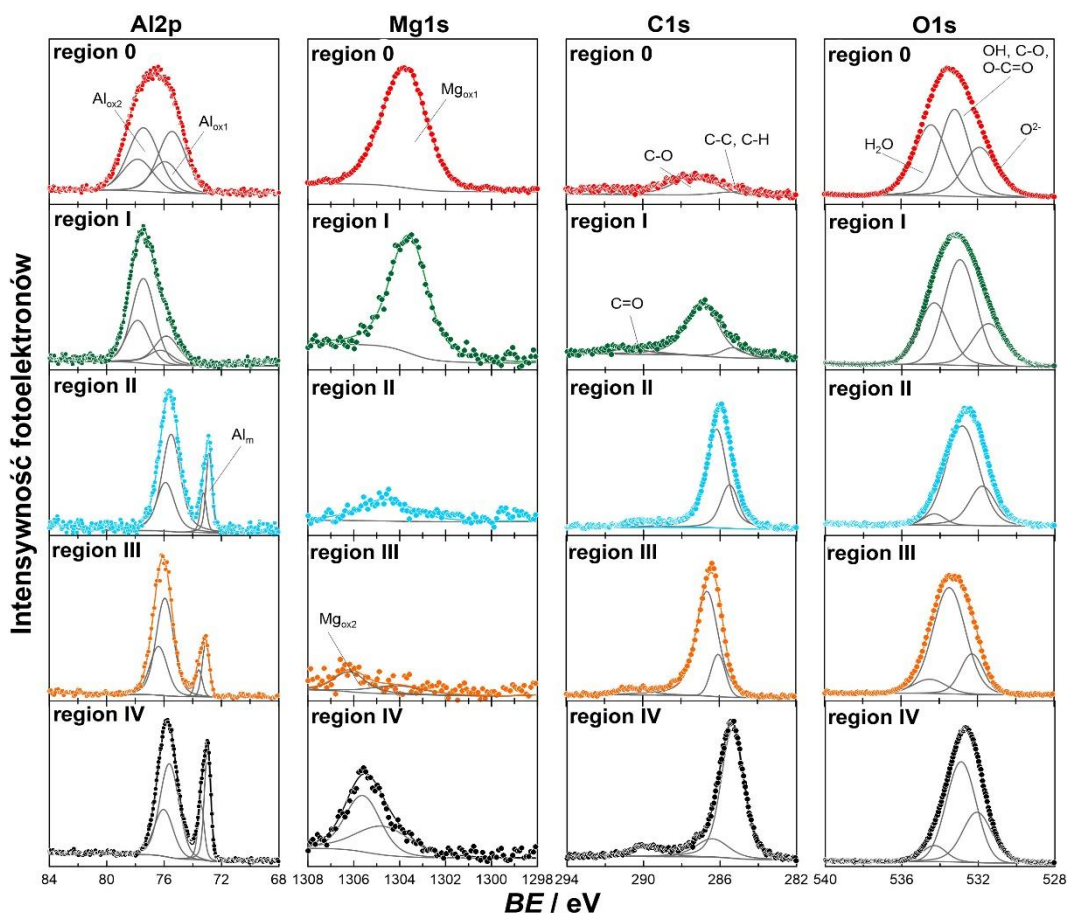
powierzchni metalu przez cząsteczki kwasu cytrynowego. Różne badania wskazują na możliwy efekt katalizujący/aktywujący proces korozji w wyniku powstawania ogniw aktywno-pasywnych pomiędzy różnymi obszarami na powierzchni stopu aluminium, podczas gdy takie zachowanie nie było widoczne w przedstawionych wynikach badań elektrochemicznych. Pomimo łatwo dostrzegalnych obszarów o różnej podatności na korozję, ogólna poprawa wskaźnika  $IE$ , wyznaczonego na podstawie pomiarów g-DEIS oraz CP i EIS, jest już zauważalna.

Mikrografie SEM prezentujące topografię powierzchni AA5754 po ekspozycji w środowisku z dodatkiem  $7 \text{ mmol/dm}^3$  (region II) i  $20 \text{ mmol/dm}^3$  (region III) kwasu cytrynowego są bardzo podobne. Można wyróżnić na nich oba rodzaje faz międzymetalicznych (katodowe i anodowe), które nie są otoczone przez widoczne wcześniej produkty korozji. Stanowi to potwierdzenie najwyższej odporności na korozję stopu aluminium AA5754 w tych środowiskach elektrolitycznych. Podobna sytuacja występuje w roztworze z dodatkiem  $100 \text{ mmol/dm}^3$  kwasu cytrynowego (region IV). Wartość  $IE$  dla tego stężenia inhibitora nadal zapewnia bardzo dobrą ochronę przed korozją, jednak wyniki polaryzacji cyklicznej i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przewidują pogorszenie właściwości ochronnych warstwy adsorpcyjnej inhibitora i początek ponownego roztwarzania stopu aluminium AA5754. Gęstość prądu korozyjnego jest stosunkowo niska ( $0.45 \mu\text{A/cm}^2$ ), dlatego należy spodziewać się wysokiej odporności na korozję. Jednakże na mikrografii SEM widoczne są zdegradowane obszary, zlokalizowane w osnowie stopu aluminium, będące wynikiem obecności ogniw mikrogalwanicznych w bliskości faz katodowych. Fazy anodowe bogate w magnez również uległy rozтворzeniu, co potwierdzają wyniki mikroanalizy rentgenowskiej. Podobne zachowanie stopów aluminium w innych środowiskach elektrolitycznych zaprezentowano w pracach [672,756].

Wysokorozdzielczościowe badania z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X, wykonane przez dr hab. inż. Jacka Ryla, prof. nadzw. PG, przeprowadzono bezpośrednio po analizie mikroskopowej SEM. Widma XPS zarejestrowano w zakresie energetycznym występowania pików Al2p, Mg1s, C1s oraz O1s, a wyniki przedstawiono na Rys. 102. Analiza składu chemicznego pozwoliła na zaobserwowanie zróżnicowania chemizmu różnych typów oddziaływań kwasu cytrynowego z powierzchnią stopu aluminium AA5754. Wyniki analizy składu chemicznego XPS zestawiono w Tabelach 45 i 46.

Na podstawie przeprowadzonych badań XPS można wyróżnić trzy podstawowe typy oddziaływań metal/inhibitor: przy braku lub niskim stężeniu kwasu cytrynowego (region 0 i I), przy stężeniu zapewniającym częściowe lub całkowite pokrycie powierzchni stopu aluminium przez zaadsorbowaną warstwę inhibitora (region II i III) oraz przy nadmiarze kwasu cytrynowego, powyżej CMC w objętości elektrolitu (region IV). W wyniku dekonwolucji pików Al2p dla nieinhibitowanej próbki AA5754 zidentyfikowano obecność dwóch różnych stanów chemicznych, oznaczonych jako  $\text{Al}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  i  $\text{Al}_{\text{n.tlenki}}$ . Pik dubletowy  $\text{Al}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ma energię wiązania  $75.6 \pm 0.1 \text{ eV}$  i jest charakterystyczny dla tlenku glinu. Drugi z pików dubletowych,  $\text{Al}_{\text{n.tlenki}}$  jest przesunięty względem pierwszego o  $+1.9 \text{ eV}$  [640,758,759]. Podobne zmiany w położeniu pików na widmach XPS występowały w przypadku obecności niestechiometrycznych warstw produktów korozji

utworzonych na powierzchni aluminium w środowiskach zasadowych o  $\text{pH} > 12$ , co opisano w podrozdziałach VII.1 i VII.2. Jednocześnie na widmach XPS występuje wyraźny pik singletowy  $\text{Mg}1s$ , oznaczony jako  $\text{Mg}_{\text{n.tlenki}}$ , przy energii wiązania  $1303.8 \text{ eV}$ , co również przypisuje się do niestechiometrycznych produktów korozji magnezu w postaci tlenków. Przy wyższych stężeniach kwasu cytrynowego, odpowiadających zakresowi występowania regionu II i III, piki od wyżej wymienionych niestechiometrycznych produktów korozji  $\text{Al}_{\text{n.tlenki}}$  i  $\text{Mg}_{\text{n.tlenki}}$  zanikają oraz pojawia się pik dubletowy  $\text{Al}_{\text{metal}}$  przy energii wiązania  $72.6 \pm 0.1 \text{ eV}$ . Jest to energia charakterystyczna dla aluminium metalicznego, a wcześniejszy brak tego piku należy tłumaczyć dużą grubością warstwy produktów korozji przy braku lub niskim stężeniu inhibitora korozji. W zakresie regionu IV nie obserwuje się istotnych różnic stanu chemicznego aluminium, podczas gdy wtórnie wzrasta stężenie analizowanego magnezu, jednak o zmienionym pochodzeniu i wartości energii wiązania ( $\text{Mg}_{\text{tlenki}}$ ). Pik ten jest przesunięty o  $+2.2 \text{ eV}$ , a jego wartość jest zbliżona z doniesieniami literaturowymi dla tlenku i wodorotlenku magnezu  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  [672,760]. W literaturze można również znaleźć powiązanie pomiędzy pogorszeniem się własności pasywnych magnezu a pojawieniem się piku  $\text{Mg}_{\text{tlenki}}$  w analizie XPS [761].



**Rys. 102.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energetycznym występowania pików  $\text{Al}2p$ ,  $\text{Mg}1s$ ,  $\text{C}1s$  i  $\text{O}1s$  dla stopu aluminium AA5754 po 100 min ekspozycji w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem kwasu cytrynowego o różnym stężeniu:  $0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  (region 0),  $4.5 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  (region I),  $7 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  (region II),  $20 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  (region III) oraz  $100 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  (region IV) w warunkach samo-korozji. Na widmach XPS nałożono piki odpowiadające różnym stanom chemicznym, używane w trakcie dekonwolucji [743].

Analiza widma XPS w zakresie energetycznym pików C1s umożliwia wyznaczenie chemizmu zaadsorbowanej warstwy utworzonej przez cząsteczki kwasu cytrynowego. W przypadku, gdy inhibitor korozji zapewnia dostateczną ochronę dla aluminium, powierzchnia analizowanego stopu AA5754 wyróżnia się bardzo wysokim udziałem wiązań C-O (ponad 30% at.) o energii  $286.8 \pm 0.3$  eV oraz mniejszym udziałem wiązań C=O (do 3% at.) o energii  $290.7 \pm 0.3$  eV [762]. Trzeci i ostatni komponent, wykorzystany w trakcie dekonwolucji widm XPS, to udział wiązań C-C i C-H (do 10% at.). W przypadku nadmiaru kwasu cytrynowego, chemizm powstającej warstwy adsorpcyjnej ulega mocnej modyfikacji, a stosunek wiązań C-C do C-O zmienia się z 1:3 do nawet 2:1. Zaobserwowane zmiany należy wiązać ze słabszą efektywnością działania inhibitora korozji w regionie IV. Niewielki udział węgla w postaci zaadsorbowanych gazów resztkowych (ang. *adventitious carbon*) w regionie 0, przy braku dodatku kwasu cytrynowego w roztworze, wynika z ekspozycji próbki na działanie powietrza [617].

**Tabela 45.** Procentowy udział (w % at.) poszczególnych stanów chemicznych wyznaczony na podstawie dekonwolucji widm XPS w zakresie energetycznym występowania pików Al2p, Mg1s, C1s i O1s dla stopu aluminium AA5754 po 100 min ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego o różnym stężeniu: 0 mmol/dm<sup>3</sup> (region 0), 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> (region I), 7 mmol/dm<sup>3</sup> (region II), 20 mmol/dm<sup>3</sup> (region III) i 100 mmol/dm<sup>3</sup> (region IV) w warunkach samo-korozji [743].

Pik	Stan chemiczny	BE / eV	Skład chemiczny / % at.				
			Region 0	Region I	Region II	Region III	Region IV
Al2p	Al <sub>metal</sub>	72.6	---	---	4.9	4.1	10.4
	Al <sub>Al2O3</sub>	75.6	10.5	6.1	18.8	18.9	24.5
	Al <sub>n.tlenki</sub>	77.5	11.1	15.2	---	---	---
Mg1s	Mg <sub>n.tlenki</sub>	1303.8	6.8	0.9	0.5	0.1	0.3
	Mg <sub>tlenki</sub>	1306.0	---	---	---	0.2	0.3
C1s	C-C	285.0	0.5	0.2	12.0	9.3	15.9
	C-O	286.8	1.6	17.5	30.5	32.9	7.1
	C=O	290.7	---	5.2	2.9	2.7	2.1
O1s	O <sup>2-</sup>	531.4	18.0	11.6	7.5	6.3	12.6
	OH/CO*	532.9	27.1	27.3	21.3	21.8	23.6
	H <sub>2</sub> O	534.2	24.4	16.0	1.6	3.7	3.2

\*W celu dokładnego rozróżnienia wiązań O-H i C-O zastosowano model matematyczny zaproponowany przez McCafferty'ego i Wightmana [763], a uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 46.

Podczas dekonwolucji i analizy widm XPS w zakresie energetycznym występowania pików O1s użyto trzech sub-pików. Główny komponent (OH/CO), zlokalizowany przy energii wiązania  $532.9 \pm 0.3$  eV, jest charakterystyczny zarówno dla grup hydroksylowych O-H, jak i karboksylowych/estrowych C-O, co znacznie utrudnia dalszą analizę [763–765]. Dodatkowo, obecność wiązań C-O jest spodziewana w przypadku adsorpcji kwasu cytrynowego na powierzchni stopu aluminium AA5754, ale przy nieco niższych energiach na poziomie  $532.0 \pm 0.2$  eV. W przypadku analizy XPS metali, występuje niewielka separacja pików hydroksylowych od pików tlenków metali (O<sup>2-</sup>), która mieści się w przedziale 1.1 – 1.5 eV [765,766]. Podobna sytuacja ma również miejsce w przedstawionych wynikach badań XPS. Ostatni z sub-pików O1s odpowiada chemisorbowanym cząsteczkom wody. Pik ten występuje zwykle przy wysokich wartościach energii wiązania, tutaj jest przesunięty o +2.8 eV [763,767].

Należy zauważyć, że intensywność pików związanych z chemisorpcją cząsteczek wody jest ponad 10-krotnie wyższa w przypadku próbek AA5754 ulegających aktywnej korozji (region 0 i I) i niemal nie widoczna w zakresie skutecznej ochrony zapewnianej przez inhibitor korozji. Obecność tego pików na widmach XPS należy wiązać z wyższym uwodnieniem niestechiometrycznej warstwy produktów korozji. W przypadku skutecznej ochrony, zapewnianej przez warstwę adsorpcyjną utworzoną przez cząsteczki kwasu cytrynowego, udział pików przypisanego do tlenków metali także jest niewielki i wzrasta on ponownie w regionie IV, co stanowi niezbitą dowód na wzrost podatności stopu aluminium AA5754 na korozję przy zbyt wysokim stężeniu inhibitora korozji.

Dalsze rozróżnienie grup karboksylowych i hydroksylowych w pomiarach XPS było możliwe dzięki zastosowaniu modelu matematycznego zaproponowanego przez McCafferty'ego i Wightmana [763]. Zgodnie z tym modelem, udział grup hydroksylowych O-H w pikach O1s określa zależność (85):

$$I_{OH}^{O1s} = I_{OH/CO}^{O1s} - (I_{C-O}^{O1s} + I_{C=O}^{O1s}) \quad (85)$$

gdzie:  $I_{OH}^{O1s}$  – udział grup hydroksylowych

$I_{OH/CO}^{O1s}$  – sumaryczny udział grup hydroksylowych i karboksylowych

$I_{C-O}^{O1s}$  – udział węgla organicznego z wiązania C-O

$I_{C=O}^{O1s}$  – udział węgla organicznego z wiązania C=O

Udział węgla organicznego z wiązań C-O i C=O można wyznaczyć w oparciu o równania (86) – (89):

$$I_{C-O}^{O1s} = x_{C-O} \cdot \left( \frac{\% \text{ at. C}}{\% \text{ at. O}} \right) \cdot I_{OH/CO}^{O1s} \quad (86)$$

$$I_{C=O}^{O1s} = x_{C=O} \cdot \left( \frac{\% \text{ at. C}}{\% \text{ at. O}} \right) \cdot I_{OH/CO}^{O1s} \quad (87)$$

gdzie:  $x_{C-O}$  – udział atomowy tlenu w wiązaniach C-O zmierzony na podstawie intensywności pików C1s

$x_{C=O}$  – udział atomowy tlenu w wiązaniach C=O zmierzony na podstawie intensywności pików C1s

$$x_{C-O} = \frac{I_{C-O}^{C1s}}{I_{C-C}^{C1s} + I_{C-O}^{C1s} + I_{C=O}^{C1s}} \quad (88)$$

$$x_{C=O} = \frac{I_{C=O}^{C1s}}{I_{C-C}^{C1s} + I_{C-O}^{C1s} + I_{C=O}^{C1s}} \quad (89)$$

Poprawione udziały dla poszczególnych wiązań chemicznych utworzonych z tlenem zestawiono w Tabeli 46. Widać, że użyty model matematyczny McCafferty'ego i Wightmana pozwolił na poprawne przedstawienie procesu tworzenia się na powierzchni stopu aluminium AA5754 warstwy adsorpcyjnej cząsteczek inhibitora, która składa się głównie z wiązań C-O.

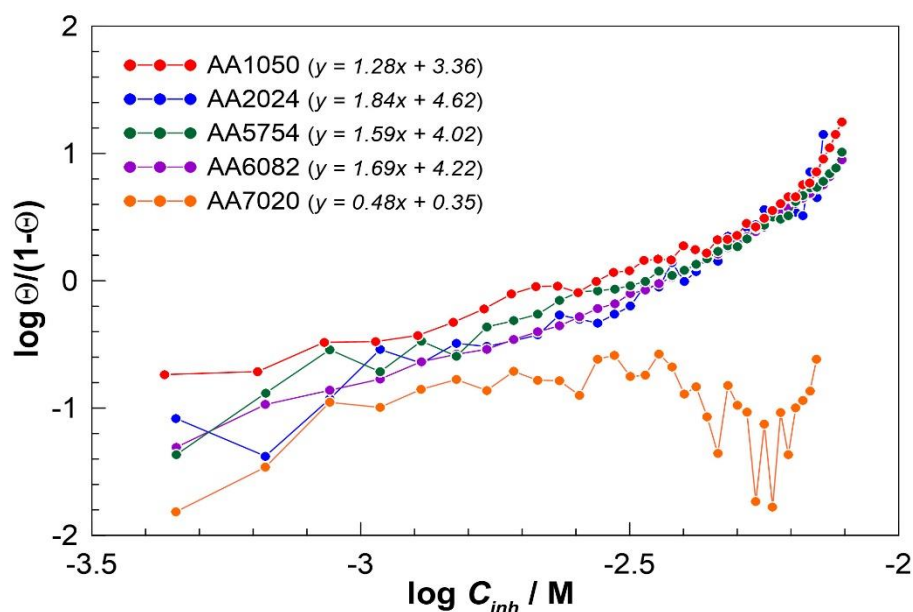
Podczas formowania się warstwy 2D inhibitora (region I), powierzchnia AA5754 pokryta jest częściowo przez ochronną warstwę, gdy pozostała jej część jest wciąż wysoce podatna na korozję. Na powierzchni stopu aluminium wyraźny jest udział grup hydroksylowych. Zjawisko to pojawia się w sposób wtórny przy stężeniach kwasu cytrynowego charakterystycznych dla regionu IV. Na podstawie wyników badań elektrochemicznych wiadomym jest, że zaadsorbowany inhibitor korozji wciąż zapewnia wysokie własności ochronne, przy zmienionym chemizmie wytworzonej warstwy. Desorpcja warstwy ochronnej w środowiskach o obojętnym pH i przy wysokich stężeniach kwasu cytrynowego została potwierdzona przez Aoki i wsp. [715] z wykorzystaniem spektroskopii Ramana. W obydwu przypadkach, rozpuszczanie ochronnej warstwy zachodzi w wyniku oddziaływania jonów  $H^+$ , które zwiększają szybkość desorpcji adsorbenta.

**Tabela 46.** Udział składowych (w % at.) O-H, C-O i C=O w ramach pików O1s (OH/CO) oszacowany na podstawie modelu matematycznego McCafferty'ego i Wightmana (równania (85) – (89)) [743].

Stan chemiczny	Skład chemiczny / % at.				
	Region 0	Region I	Region II	Region III	Region IV
O-H	26.5	16.0	~0	~0	18.1
C-O	0.6	8.7	19.5	20.2	4.3
C=O	0	2.6	1.8	1.6	1.3

Izotermy adsorpcji Langmuira dla AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020, wyznaczone na podstawie opisanej wcześniej metodologii pomiarów g-DEIS, zaprezentowano na Rys. 103. Wybrane do badań stopy aluminium charakteryzują się zróżnicowanym rodzajem i ilością dodatków stopowych. Różnice w odporności korozyjnej tych materiałów wynikają zasadniczo z obecności mikroogniw galwanicznych tworzących się pomiędzy osnową stopu i wtrąceniami międzymetalicznymi oraz różną tendencją do spontanicznej pasywacji w zakresie neutralnego pH. Szersze omówienie zachowania elektrochemicznego stopów aluminium w wodnych środowiskach zasadowych zaprezentowano w podrozdziale VII.2 pracy.

Analiza izoterm adsorpcji Langmuira dla badanych stopów aluminium wykazuje podobieństwo w kinetyce tworzenia się ochronnej warstwy inhibitora korozji, co można wywnioskować na podstawie liniowego charakteru zmian funkcji  $\log(\Theta/(1 - \Theta)) = f(\log C_{inh})$  (Rys. 103). Dodatki stopowe w postaci miedzi, magnezu i krzemu w znikomy sposób wpływają na powstawanie warstwy adsorpcyjnej pod względem warunków termodynamicznych i fizyko-chemii procesu. Zaskakujące jest to, że jedynie dodatek cynku w stopie aluminium AA7020 wykazuje duży wpływ na kinetykę procesu adsorpcji, przejawiający się w kształcie izotermy Langmuira. Funkcja traci swój liniowy charakter, co najprawdopodobniej wynika z niezależnego oddziaływania inhibitora korozji (kwasu cytrynowego) i cynku, co przedstawiono w pracy [768].



**Rys. 103.** Izotermi adsorpcji Langmuira dla badanych stopów aluminium AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020 eksponowanych w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS [743].

Szczegółowa i złożona analiza wpływu mikrostruktury stopów aluminium na odporność korozyjną zapewnianą przez zaadsorbowaną warstwę inhibitora korozji jest wymagana do poparcia tej hipotezy. Wartości energii swobodnej Gibbsa dla oddziaływania kwasu cytrynowego z powierzchnią badanych stopów aluminium, obliczone na podstawie równania (84), podsumowano w Tabeli 47.

**Tabela 47.** Wartości energii swobodnej Gibbsa  $\Delta G$  wyznaczone na podstawie równania (84) dla procesu adsorpcji kwasu cytrynowego na powierzchni stopów aluminium AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020 [743].

	AA1050	AA2024	AA5754	AA6082	AA7020
$\Delta G / \text{kJ/mol}$	-17.27	-20.44	-19.02	-19.61	-12.70

Badania elektrochemiczne, mikro- i spektroskopowe niezależnie zweryfikowały i potwierdziły wyniki uzyskane techniką g-DEIS oraz pozwoliły na rozróżnienie czterech różnych typów oddziaływań kwasu cytrynowego z powierzchnią stopu aluminium AA5754. W przypadku braku dodatku inhibitora korozji, a także przy jego bardzo niskich stężeniach, powierzchnia (lub jej część) pokryta jest warstwą antykorozyjną niestechiometrycznych produktów korozji w postaci tlenków glinu i magnezu, cechujących się słabymi właściwościami barierowymi. Jednakże nawet przy niskich stężeniach kwasu cytrynowego, wykazuje on częściową skuteczność działania inhibicyjnego. Najwyższą efektywność działania kwasu cytrynowego w buforze wodorowęglanowym o pH = 11 osiągnięto przy stężeniu 9 mmol/dm<sup>3</sup>, poprzedzonym łatwym do odróżnienia krótkim regionem przejściowym. Stężenie to jest wystarczające do utworzenia szczelnej warstwy adsorpcyjnej, która pokrywa całą powierzchnię chronionego metalu. Dodatek 9 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego stanowi krytyczne stężenie micelizacji (CMC). Przy dużym nadmiarze kwasu cytrynowego, chemizm zaadsorbowanej warstwy wpływa na zmianę

efektywności działania inhibitora oraz powoduje niebezpieczeństwo związane z występowaniem korozji wżerowej. Ta cecha charakterystyczna kwasu cytrynowego bardzo przypomina ochronę przed korozją dostarczaną przez surfaktanty. Jednakże, nawet obniżona efektywność działania dla 100 mmol/dm<sup>3</sup> dodatku kwasu cytrynowego nadal wynosi ok. 99%.

Przedstawione wyniki badań wykazały również, że podobny mechanizm powstawania warstwy adsorpcyjnej ma miejsce także w przypadku innych stopów aluminium, niezależnie od ich mikrostruktury. Wśród badanej grupy materiałów, tylko dodatek stopowy cynku w AA7020 znacząco wpływał na zmianę termodynamiki procesu adsorpcji kwasu cytrynowego.

Stwierdzono, że narzędzie pomiarowe g-DEIS jest wartościowe i skuteczne w monitorowaniu poprawy odporności korozyjnej dostarczanej przez kwas cytrynowy, a także może służyć do wyznaczania izoterm Langmuira i określenia warunków termodynamicznych procesu adsorpcji. Warto podkreślić, że g-DEIS przewyższa klasyczne narzędzia stosowane do wyznaczania izoterm adsorpcji w badaniach korozyjnych, pozwalając na wyraźne i proste zidentyfikowanie stężenia inhibitora, które jest niezbędne do utworzenia warstwy 3D. *Quasi*-liniowy charakter izoterm adsorpcji można zaobserwować nawet dla wysokich stężeń inhibitora korozji, dla których nie są spełnione podstawowe warunki teorii Langmuira, co zmniejsza dokładność badań prowadzonych klasycznymi metodami pomiarowymi. Ponadto, g-DEIS oferuje znacznie większy zbiór danych w krótszym czasie pomiaru. Główne ograniczenie prezentowanego podejścia konstruowania izoterm adsorpcji Langmuira dotyczy związków chemicznych, które oddziałują powoli i tworzą ochronną warstwę adsorpcyjną dopiero po dłuższym czasie ekspozycji.

#### **VII.6. Ocena efektywności działania kwasów karboksylowych jako inhibitorów korozji stopu aluminium AA5754**

Wśród szerokiej grupy związków organicznych, kwas cytrynowy stanowi jeden z najbardziej efektywnych inhibitorów korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych [708–710]. Redukcja szybkości korozji aluminium następuje w wyniku kompleksowania jonów Al<sup>3+</sup> przez kwas cytrynowy i tworzenia wielokleszczowych związków chelatowych [708,718–720]. Wraz ze wzrostem stężenia inhibitora korozji następuje wzrost ilości wydzielającego się wodoru, co wynika bezpośrednio z reakcji tworzenia się związku kompleksowego Al<sup>3+</sup>-kwas cytrynowy.

Oddziaływanie kwasu cytrynowego z powierzchnią aluminium, prowadzące do utworzenia związku kompleksowego, zachodzi przy udziale grup karboksylowych i grupy hydroksylowej. Na tej podstawie można przypuszczać, że również inne związki, zaliczane do kwasów karboksylowych i ich pochodnych, powinny wykazywać działanie inhibicyjne.

Yurt i wsp. [769] wykonali kwantowe obliczenia chemiczne skuteczności inhibicyjnej sześciu aminokwasów (glicyny, kwasu asparaginowego, waliny, alaniny, fenyloalaniny i kwasu glutaminowego) w pH = 5 i sześciu kwasów hydroksykarboksylowych (kwasu glikolowego, kwasu jabłkowego, kwasu mlekowego, kwasu migdałowego, kwasu benzyłowego i kwasu cytrynowego) w pH = 8. Autorzy badali korelację pomiędzy uzyskanymi doświadczalnie wynikami badań

dotyczącymi efektywności działania inhibitorów dla korozji wżerowej stopu aluminium AA7075 w roztworze NaCl a parametrami wyznaczonymi teoretycznie, takimi jak: gęstość ładunku elektrycznego na centrach aktywnych, moment dipolowy czy energia najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (HOMO, ang. *highest occupied molecular orbital*) i najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego (LUMO, ang. *lowest unoccupied molecular orbital*). W pracy wykazano, że fizyczny i chemiczny mechanizm adsorpcji odgrywa kluczową rolę w hamowaniu korozji wżerowej stopu aluminium AA7075 przez badane inhibitory korozji. Na podstawie wykonanych obliczeń kwantowych zaobserwowano, że w procesie adsorpcji kwasy hydroksykarboksyłowe są donorami, a aminokwasy stanowią akceptory wolnych par elektronowych.

Moussa i wsp. [770] ocenili wpływ kwasów karboksylowych na zachowanie korozyjne aluminium w środowiskach kwaśnych i zasadowych. Badane związki organiczne podzielono na dwie grupy: aromatyczne (mono- i polikarboksyłowe) i alifatyczne kwasy karboksylowe. Autorzy wykazali związek pomiędzy budową kwasu karboksylowego a efektywnością jego działania jako inhibitora korozji. W przypadku aromatycznych kwasów karboksylowych, ich właściwości inhibicyjne zależą od liczby i położenia grup karboksylowych oraz obecności innych podstawników przy pierścieniu aromatycznym. Efektywność działania alifatycznych kwasów karboksylowych rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego. Moussa i wsp. zaobserwowali także, że kwasy karboksylowe wykazują wyższą efektywność działania jako inhibitory korozji aluminium w roztworach wodorotlenku sodu niż w kwasie solnym.

W pracy Brito i Sequeira [710] przedstawiono elektrochemiczne zachowanie czystego aluminium (99.99%) w silnie zasadowych środowiskach elektrolitycznych z dodatkiem rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych (kwasów karboksylowych, aminokwasów i amin czwartorzędowych), stanowiących potencjalne inhibitory korozji. Z badanej grupy związków, większość z nich wykazywała działanie inhibicyjne. Efekt inhibicyjny wzrastał wraz ze wzrostem stężenia inhibitora. Na podstawie globalnej analizy uzyskanych wyników badań, autorzy sklasyfikowali badane związki organiczne pod kątem malejącej efektywności działania inhibicyjnego: aminy czwartorzędowe > aminokwasy > kwasy karboksylowe. W przypadku kwasów karboksylowych, ich efektywność działania rośnie wraz ze wzrostem ilości grup karboksylowych, choć kwas mlekowy (kwas monokarboksylowy) oraz kwas jabłkowy (kwas dikarboksylowy) w badanych warunkach nie wykazywały wpływu hamującego na proces korozji aluminium w środowiskach alkalicznych.

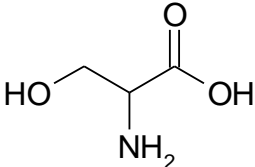
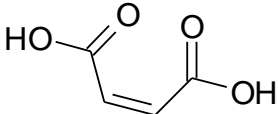
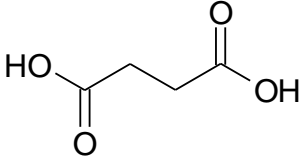
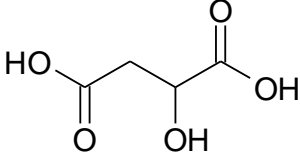
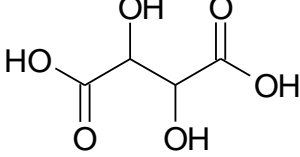
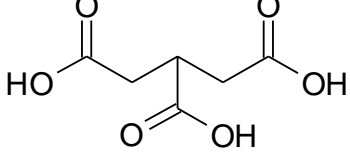
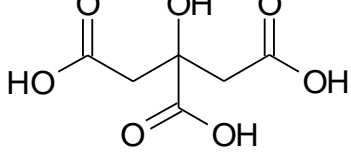
Przedstawione w tej części pracy wyniki badań dotyczą oceny efektywności działania kwasów organicznych jako inhibitorów korozji stopu aluminium AA5754 w buforze wodorowęglanowym o pH = 11. Badania korozyjne przeprowadzono na grupie wybranych kwasów tri- i dikarboksylowych oraz serynie, z których każdy miał podobny wzór strukturalny. Głównym celem takiego doboru związków organicznych było odkrycie bezpośredniego wpływu, jaki różne grupy funkcyjne posiadają w procesie inhibicji korozji aluminium w środowiskach zasadowych. Z tego względu wykorzystano związki mające różną liczbę grup karboksylowych,



hydroksylowych i aminowych. W badaniach użyto także kwas cytrynowy, ponieważ wykazuje on doskonałe działanie inhibicyjne, co wykazano w poprzednim podrozdziale.

Pełną listę badanych związków organicznych wraz z ich akronimami przedstawiono w Tabeli 48. Akronimy te są stosowane w dalszej części tego podrozdziału do oznaczania badanych związków inhibitorów korozji. Ich ogólna struktura ma postać NAZWA(XY), gdzie X oznacza liczbę grup karboksylowych, zaś Y to liczba grup hydroksylowych obecnych w cząsteczce badanego związku organicznego.

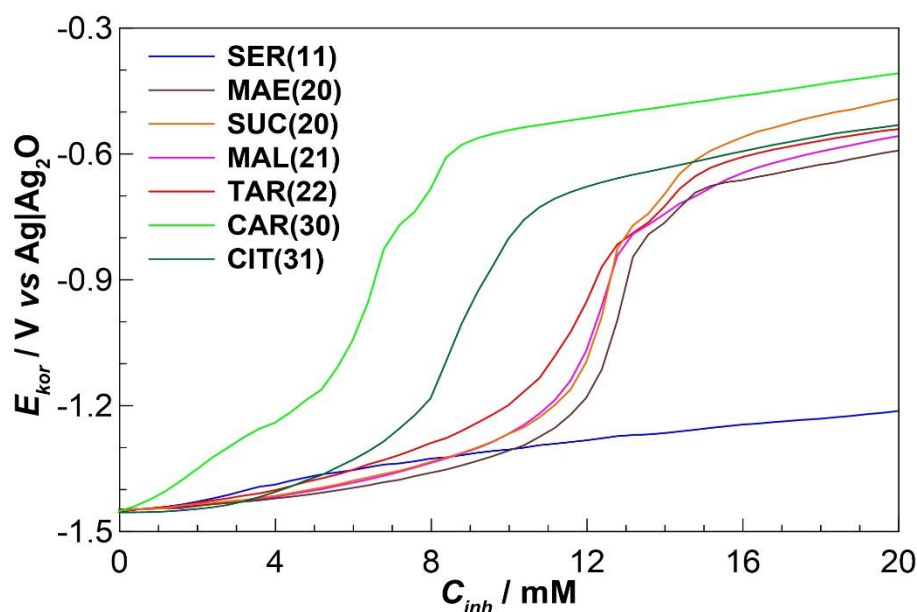
**Tabela 48.** Struktury chemiczne i akronimy użytych do badań kwasów karboksylowych i seryny [771].

Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa	Akronim	Wzór strukturalny
Kwas ( <i>DL</i> )-2-amino-3-hydroksypropionowy	Seryna	SER(11)	
Kwas <i>cis</i> -butenodiowy	Kwas maleinowy	MAE(20)	
Kwas butanodiowy	Kwas bursztynowy	SUC(20)	
Kwas ( <i>DL</i> )-2-hydroksybutano-1,4-diowy	Kwas jabłkowy	MAL(21)	
Kwas ( <i>DL</i> )-2,3-dihydroksybutanodiowy	Kwas winowy	TAR(22)	
Kwas propano-1,2,3-trikarboksylowy	Kwas trikarboallilowy	CAR(30)	
Kwas 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylowy	Kwas cytrynowy	CIT(31)	

Wykorzystanie pomiarów DEIS w trybie galwanostaticznym pozwoliło na określenie termodynamiki procesu adsorpcji badanych związków organicznych na powierzchni stopu aluminium AA5754 przy pomocy analizy danych impedancyjnych w dziedzinie czasu ekspozycji z rosnącym liniowo stężeniem inhibitora korozji jako zmienną niezależną. Wyznaczenie izoterm

adsorpcji Langmuira bazowało na przedstawionej w podrozdziale VII.5 metodologii i opierało się na oszacowaniu efektywności działania inhibicyjnego na podstawie monitorowania chwilowych zmian rezystancji przeniesienia ładunku w odniesienia do wartości referencyjnej dla układu bez dodatku inhibitora korozji (równanie (83)). Monitorowanie chwilowych zmian impedancji dało unikalną możliwość odróżnienia nawet subtelnych zmian w zachowaniu elektrochemicznym badanego stopu aluminium AA5754.

Podstawową przeszkodą występującą w trakcie pomiarów DEIS jest zmiana wartości potencjału korozyjnego spowodowana przez nastrzyk inhibitora korozji do badanego układu. Wiadomo, że w przypadku anodowych inhibitorów korozji, gdy efekt hamujący zapewniany jest przez bezpośredni lub pośredni proces pasywacji,  $E_{kor}$  przesuwa się w kierunku bardziej dodatnich wartości. Zjawisko to przedstawiono na Rys.104 dla każdego z badanych związków inhibitorów korozji. Stężenie inhibitora, które zapewnia najwyższą skuteczność jego działania, można z grubsza oszacować na podstawie zmian potencjału korozyjnego, uwzględniając znaną szybkość nastrzyku inhibitora korozji, która w przedstawionych badaniach wynosiła 0.37 ml/min.

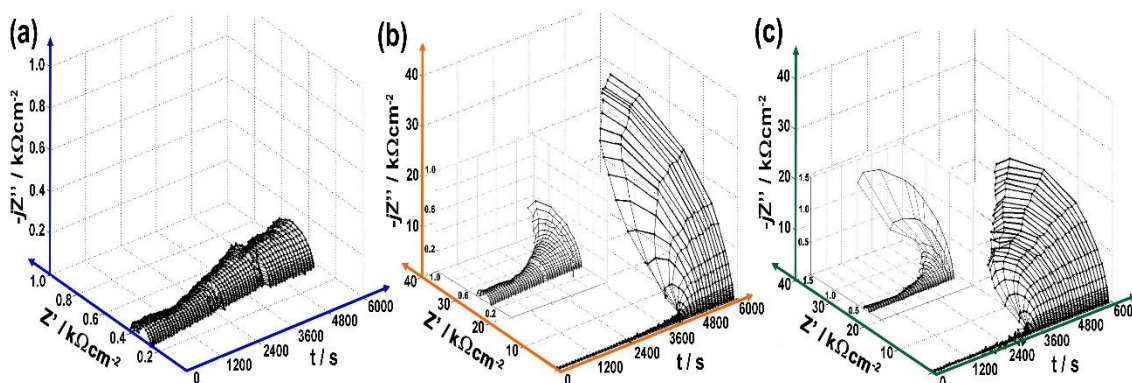


**Rys. 104.** Zmiany potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) w trakcie nastrzyku badanych związków inhibitorów korozji. Pomiar przeprowadzono po 1000 s wstępnego kondycjonowania układu pomiarowego w roztworze bazowym bez dodatku inhibitora korozji. Średnia szybkość nastrzyku inhibitora korozji wynosiła 0.37 ml/min [771].

Zmiany wartości  $E_{kor}$  wymusiły przeprowadzenie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym w warunkach zerowego prądu, w celu wyeliminowania nakładania się dodatkowych składowych polaryzacyjnych na badany układ pomiarowy. W innym przypadku zostałby złamany warunek kardynalny przyczynowości pomiarów impedancyjnych, co utrudniłoby prawidłowe porównanie badanych związków inhibitorów korozji. Podobne podejście zostało z powodzeniem zastosowane w badaniach dotyczących działania inhibicyjnego kwasu cytrynowego, co zaprezentowano w podrozdziale VII.5.

Badania elektrochemiczne wykonywano w układzie pomiarowym złożonym z dwóch celek i pompy perystaltycznej, co również opisano szczegółowo w podrozdziale VII.5. Poza głównym narzędziem pomiarowym, bazującym na technice g-DEIS, do weryfikacji krzyżowej zastosowano pomocnicze badania korozyjne, obejmujące polaryzację cykliczną i elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną w trybie potencjostatycznym. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroanalizy rentgenowskiej, spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X i elipsometrii przeprowadzono badania fizyko-chemiczne skuteczności hamowania korozji stopu aluminium AA5754 przez kwasy karboksylowe i serynę, a także różnych form oddziaływań pomiędzy stopem i inhibitorami korozji. Przedstawione wyniki badań opublikowano w czasopiśmie *Electrochimica Acta* [771].

Seria pomiarów g-DEIS została wykonana w trakcie nastrzyku inhibitorów korozji i pozwoliła na monitorowanie zmian zachodzących w wyniku oddziaływania cząsteczek badanych związków z powierzchnią stopu aluminium AA5754. Przykładowe chwilowe widma impedancyjne w projekcji Nyquista dla seryny (aminokwas), kwasu bursztynowego (kwas dikarboksylowy) oraz kwasu cytrynowego (kwas trikarboksylowy) przedstawiono na Rys. 105. Na każdym z impedancjogramów na osi Z znajduje się czas trwania ekspozycji. W trakcie pierwszych 1000 s pomiaru próbka była wstępnie kondycjonowana w buforze wodorowęglanowym (pH = 11), a następnie rozpoczęto dozowanie inhibitora korozji z celki wtórnej.

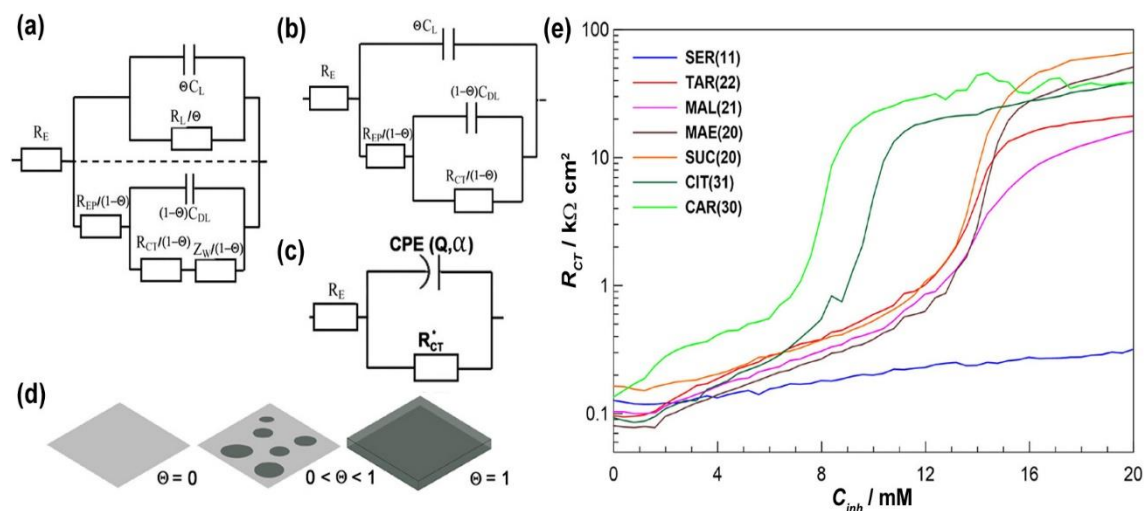


**Rys. 105.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji czasu ekspozycji otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym przy zerowej wartości prądu dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) ze zmieniającym się liniowo w czasie stężeniem inhibitora korozji: (a) seryny, (b) kwasu bursztynowego, (c) kwasu cytrynowego. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 0.5 Hz. Czas pomiaru: 6000 s [771].

Kształt chwilowych widm impedancyjnych otrzymanych dla seryny (Rys. 105a) zmienia się nieznacznie, co związane jest z niewielką skutecznością hamowania korozji AA5754 przez ten związek w badanym zakresie stężeń. Z drugiej strony, widma impedancyjne g-DEIS zarejestrowane w buforze wodorowęglanowym z dodatkiem kwasu bursztynowego (Rys. 105b) lub kwasu cytrynowego (Rys. 105c) charakteryzują się znacznym wzrostem średnicy pętli pojemnościowej w czasie w zakresie od 3000 do 4500 s trwania eksperymentu (od 2000 do 3500 s po rozpoczęciu nastrzyku inhibitora korozji do badanego układu).

Wiedza na temat chwilowej wartości stężenia inhibitora korozji i przyporządkowanie odpowiadającego mu w czasie chwilowego widma impedancyjnego pozwala na precyzyjne

określenie interakcji metal/inhibitor. W celu przeprowadzenia takiej analizy niezbędne jest dopasowanie danych impedancyjnych do elektrycznego obwodu zastępczego. Zadanie to jest szczególnie trudne biorąc pod uwagę dynamiczne zmiany równowagi, zachodzące na powierzchni stopu aluminium AA5754 i konieczność uwzględnienia obu przypadków granicznych (aktywnej korozji metalu w nieobecności inhibitora oraz występowania ochronnej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni metalu w obecności inhibitora) za pomocą tego samego elektrycznego obwodu zastępczego. EEC musi również odzwierciedlać prawdziwe wartości (i ich zmiany) rzeczywistych elementów wchodzących w jego skład. Najbardziej odpowiedni dla badanego zjawiska elektryczny obwód zastępczy zaprezentowano na Rys. 106a. Składa się on z dwóch połączonych równolegle sub-obwodów. Pierwszy z nich charakteryzuje właściwości elektryczne zaadsorbowanej warstwy ochronnej utworzonej przez cząsteczki inhibitora korozji, podczas gdy drugi sub-obwód opisuje procesy elektrochemiczne zachodzące na powierzchni aktywnej stopu aluminium AA5754. Stopień pokrycia powierzchni reprezentowany jest przez  $\Theta$ , a obszar aktywny jest równy  $(1 - \Theta)$ .



**Rys. 106.** (a) Elektryczny obwód zastępczy, (b) i (c) uproszczenie i ostateczna postać elektrycznego obwodu zastępczego użytego do analizy danych impedancyjnych z pomiarów g-DEIS, (d) schemat zmian stopnia pokrycia powierzchni chronionego metalu i tworzenia się zaadsorbowanej warstwy cząsteczek inhibitora korozji, (e) chwilowe zmiany rezystancji przeniesienia ładunku w funkcji stężenia inhibitora korozji  $R_{CT} = f(C_{inh})$  wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem badanych inhibitorów korozji [771].

Przedstawiony elektryczny obwód zastępczy został z powodzeniem zastosowany przez Jüttnera i wsp. [772] oraz Mansfelda [773] do analizy mechanizmu korozji wżerowej aluminium. Jego zastosowanie do zaprezentowanych tutaj wyników badań jest ograniczone z dwóch powodów: dynamicznej zmiany parametru  $\Theta$  i ograniczonego zakresu częstotliwości stosowanego w pomiarach g-DEIS [587]. Ponadto, ze względu na dielektryczny charakter zaadsorbowanej warstwy inhibitora korozji, jego rezystancja elektryczna jest stosunkowo wysoka i nie jest zaangażowana w proces przenoszenia ładunku, a zatem może zostać pominięta. Ograniczenie zakresu częstotliwości pomiarowych do  $\sim 1$  Hz również wpływa na eliminację

zjawisk związanych z transportem dyfuzyjnym, reprezentowanym przez impedancję Warburga. Zwykle ograniczenie chwilowych widm impedancyjnych w dziedzinie częstotliwości stanowi wadę technik pomiarowych opartych na dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pozwala to jednak na dalsze uproszczenie elektrycznego obwodu zastępczego do postaci przedstawionej na Rys. 106b.

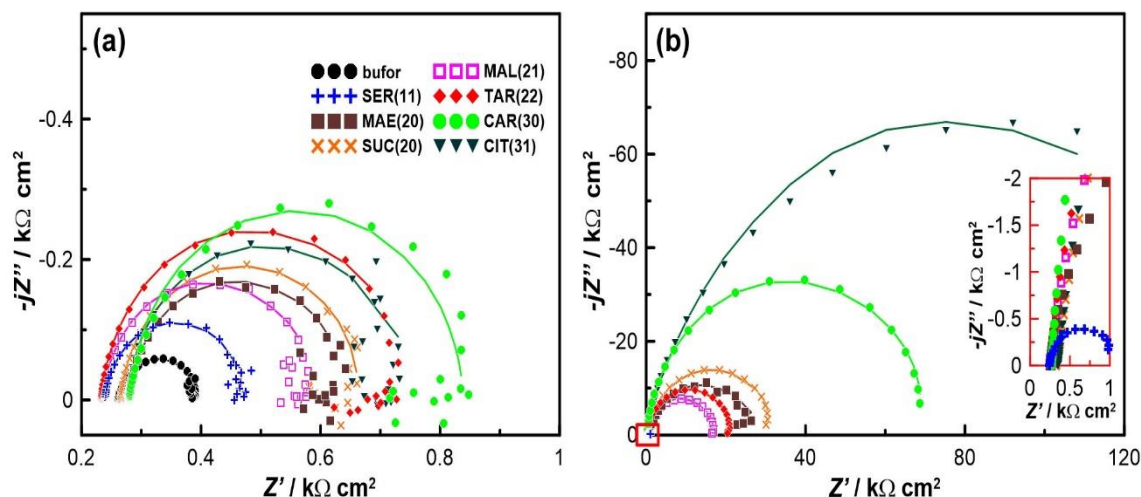
Rzeczywisty kształt widm impedancyjnych g-DEIS na Rys. 105 pokazuje częściowe nachodzenie się na siebie dwóch stałych czasowych w dziedzinie częstotliwości. Zjawisko to powoduje wzrost dyspersji pojemnościowej, która opisuje model rozkładu powierzchni, reprezentujący obszary o różnych właściwościach elektrycznych na metalicznej powierzchni aluminium. Głównym czynnikiem odpowiedzialnym za występowanie dyspersji pojemnościowej jest dynamicznie zmieniający się w czasie stopień pokrycia powierzchni stopu aluminium AA5754 przez cząsteczki badanych związków inhibitorów korozji, jak pokazano na Rys. 106d. W związku z tym, ze względu na nachodzenie się stałych czasowych, elektryczny obwód zastępczy można dodatkowo uprościć do postaci z jedną stałą czasową (Rys. 106c). Dodatkowo, zamiast parametru elektrycznego  $C$ , w elektrycznym obwodzie zastępczym należy uwzględnić tzw. element stałofazowy CPE, w celu właściwego opisanie współczynnika dyspersji pojemnościowej. Elektryczny obwód zastępczy w postaci  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  był często stosowany w podobnych badaniach korozyjnych [592,744–747].

Impedancja elementu stałofazowego, będąca kombinacją pojemności zaadsorbowanej warstwy inhibitora i pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, definiowana jest przez parametry  $Q_{CPE}$  i  $\alpha$ . Warto zauważyć, że wykładnik  $\alpha$  jest miarą niejednorodności powierzchni. Dla idealnego kondensatora  $\alpha = 1$ . W takim przypadku jego zachowanie będzie w dużej mierze zależę od stopnia pokrycia powierzchni metalu (Rys. 106d), co przedstawiono w dalszej części pracy.

Na Rys. 106e przedstawiono chwilowe zmiany rezystancji przeniesienia ładunku  $R_{CT}$  na granicy faz metal/elektrolit, wyznaczone na podstawie chwilowych widm impedancyjnych g-DEIS, które analizowano za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$ . Zastosowanie techniki g-DEIS pozwala na dokładne określenie skuteczności hamowania korozji dla dowolnego stężenia inhibitora korozji w danym zakresie pomiarowym w trakcie monitorowania zmian tego parametru. W tym celu na wykresie na Rys. 106e na osi X naniesiono wartości stężenia inhibitora korozji, wyznaczone na podstawie czasu i szybkości przepływu inhibitora z celki wtórnej (0.37 ml/min). Dane zaprezentowane na Rys. 106e potwierdziły, że w przypadku obu kwasów trikarboksylowych CAR(30) i CIT(31), stężenie wymagane do osiągnięcia wyraźnego wzrostu rezystancji przeniesienia ładunku na granicy faz metal/elektrolit jest najniższe wśród badanej grupy związków organicznych. Oba kwasy trikarboksylowe wykazują wzrost wartości  $R_{CT}$  o prawie 3 rzędy wielkości dla stężeń poniżej 10 mmol/dm<sup>3</sup>, zaś wszystkie kwasy dikarboksylowe mają podobny charakter zmian parametru  $R_{CT}$  w zakresie stężeń do ok. 15 mmol/dm<sup>3</sup>. Wzrost wartości rezystancji przeniesienia ładunku dla kwasów bursztynowego i maleinowego jest znacznie wyższy niż dla kwasów jabłkowego i winowego, co prawdopodobnie związane jest z brakiem grup hydroksylowych w strukturze cząsteczek

tych związków. Najniższą efektywność działania inhibicyjnego posiada seryna, która jest aminokwasem z jedną grupą karboksylową. W trakcie nastrzyku seryny do układu, obserwuje się powolny, ale ciągły wzrost  $R_{CT}$ . Na tej podstawie można wysunąć wniosek, że związki inhibitorów korozji o tej samej liczbie grup karboksylowych działają podobnie, natomiast wpływ związany z obecnością grup hydroksylowych w strukturze cząsteczki jest subtelny i niewielki.

W celu weryfikacji wyników otrzymanych z pomiarów g-DEIS zastosowano klasyczne narzędzia pomiarowe, obejmujące elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną i pomiary stałoprądowe. Żadnego z nich nie można przeprowadzić w dynamicznie zmieniających się warunkach elektrolitycznych, dlatego do celów porównawczych zastosowano dwa wybrane stężenia inhibitorów korozji, równe 4.5 i 20 mmol/dm<sup>3</sup>. Wyniki pomiarów EIS i polaryzacji cyklicznej przedstawiono odpowiednio na Rys. 107 i 108. Analizę widm impedancyjnych EIS i g-DEIS przeprowadzono przy użyciu tego samego elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  w tym samym zakresie częstotliwości pomiarowych (4.5 kHz – 0.5 Hz).

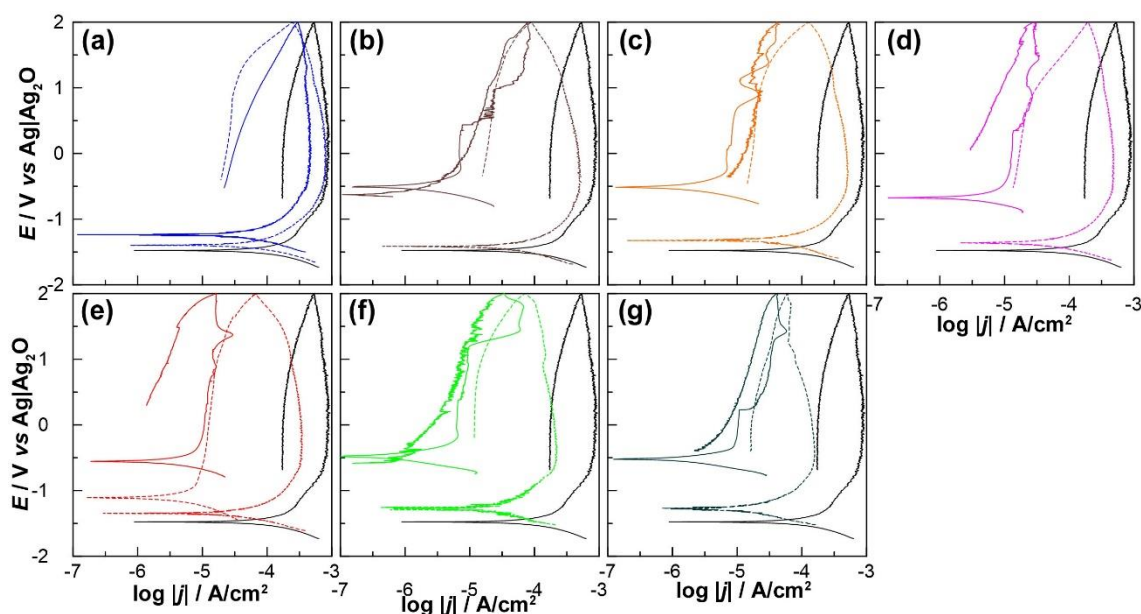


**Rys. 107.** Klasyczne widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem: (a) 4.5 mmol/dm<sup>3</sup>, (b) 20 mmol/dm<sup>3</sup> badanych związków inhibitorów korozji. Punkty reprezentują dane eksperymentalne, natomiast linie ciągłe to dopasowanie za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$ . Zakres częstotliwości pomiarowej: od 100.0 kHz do 0.5 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 15 mV. Pomiary EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez 30 min [771].

Wyniki pomiarów EIS charakteryzują się znacznie wyższym poziomem rozproszenia punktów pomiarowych w zakresie najniższych częstotliwości ze względu na warunki niestacjonarne w trakcie aktywnej korozji stopu aluminium AA5754 przy stężeniu inhibitora korozji równego 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> (Rys. 107a). Zachowanie to zostało opisane wcześniej w literaturze [640,747]. Niemniej jednak, najwyższa efektywność działania inhibicyjnego kwasów trikarboksylowych, przejawiająca się największą średnicą widm impedancyjnych EIS przy  $C_{inh} = 4.5$  mmol/dm<sup>3</sup> potwierdza, że już bardzo niskie stężenia tych związków są wystarczające do zmniejszenia szybkości korozji aluminium w środowisku zasadowym. Przy wyższych stężeniach ( $C_{inh} = 20$  mmol/dm<sup>3</sup>), oba kwasy trikarboksylowe również wykazują najlepsze działanie inhibicyjne, natomiast wpływ seryny na elektrochemiczne zachowanie stopu aluminium AA5754 w środowisku buforu wodorowęglanowego (pH = 11) jest znikomy (Rys. 107b). Wartości

parametrów wyznaczonych na podstawie analizy widm impedancyjnych i efektywności działania badanych inhibitorów korozji z pomiarów EIS i g-DEIS dla stężeń 4.5 i 20 mmol/dm<sup>3</sup> przedstawiono w Tabeli 49.

Krzywe polaryzacji cyklicznej (Rys. 108) przedstawiają zmiany potencjału w funkcji logarytmu dziesiętnego z gęstości prądu dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) bez i z dodatkiem badanych związków inhibitorów korozji dla  $C_{inh} = 4.5$  i 20 mmol/dm<sup>3</sup>.



**Rys. 108.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem inhibitorów korozji: (a) SER(11), (b) MAE(20), (c) SUC(20), (d) MAL(21), (e) TAR(22), (f) CAR(30), (g) CIT(31). Linia ciągła w kolorze czarnym reprezentuje próbkę referencyjną (bufor wodorowęglanowy bez dodatku inhibitora korozji), linia przerywana: 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> dodatek inhibitora korozji, linia ciągła: 20 mmol/dm<sup>3</sup> dodatek inhibitora korozji. Zakres polaryzacji: od  $-0.25$  V vs  $E_{OCP}$  do  $+2.00$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 20 mA/cm<sup>2</sup> [771].

W przypadku pomiarów elektrochemicznych bez dodatku inhibitorów korozji, gęstość prądu stabilizuje się przy wartości 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup> po początkowym aktywnym roztwarzaniu się stopu aluminium AA5754. Stabilizacja  $j$  związana jest z tworzeniem się na powierzchni AA5754 warstwy produktów korozji, o czym świadczy obniżanie się gęstości prądu wraz ze wzrostem potencjału polaryzacji anodowej. Krzywe polaryzacji cyklicznej zarejestrowane w środowiskach elektrolitycznych z dodatkiem badanych związków inhibitorów korozji charakteryzują się niższymi gęstościami prądu w zakresie występowania stanu pasywnego. Związki z dwiema grupami karboksylowymi w strukturze cząsteczki wykazują mniejszą zmianę gęstości prądu w stanie pasywnym w porównaniu do związków z trzema grupami karboksylowymi. Seryna w stężeniu 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> ma bardzo niską efektywność działania inhibicyjnego. Procesy związane z formowaniem się warstwy produktów korozji i zaadsorbowanej warstwy cząsteczek inhibitora są względem siebie konkurencyjne w zakresie niskich stężeń inhibitora korozji, co potwierdzono na podstawie badań SEM i XPS związanych z oceną efektywności działania kwasu cytrynowego w podrozdziale VII.5. Energetyczna niejednorodność powierzchni, związana z obecnością „wysp”

korozyjnych przy niskim stężeniu adsorbentu, zwykle przedkłada się na silniejszą adsorpcję cząsteczek inhibitora. Można założyć, że obecność warstwy produktów korozji pozytywnie wpływa na tworzenie się ochronnej warstwy adsorpcyjnej.

Wzrost stężenia inhibitora korozji do 20 mmol/dm<sup>3</sup> przekłada się na znaczne obniżenie szybkości korozji stopu aluminium AA5754 dla każdego z badanych kwasów tri- i dikarboksyliwych. Gęstość prądu w stanie pasywnym wynosi poniżej 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>, a wartość tego parametru ponownie jest najniższa dla kwasów trikarboksylowych. Efektywność działania inhibicyjnego *IE* na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej obliczono za pomocą procedury ekstrapolacji Tafela [176,273–275]. Uzyskane wartości *IE* wzrastają wraz ze wzrostem stężenia inhibitora korozji z ok. 60% do ponad 97% (Tabela 49).

**Tabela 49.** Efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie pomiarów CP, EIS i g-DEIS dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 4.5 i 20 mmol/dm<sup>3</sup> badanych związków inhibitorów korozji [771].

Inhibitor korozji	$C_{inh} / \text{mmol/dm}^3$	CP		EIS		g-DEIS	
		$j_{kor} / \mu\text{A/cm}^2$	$IE^{CP} / \%$	$R_{CT} / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$IE^{EIS} / \%$	$R_{CT} / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$IE^{g-DEIS} / \%$
Bufor	0	111.0	---	0.13	---	0.12	---
SER(11)	4.5	47.4	57.3	0.23	43.5	0.15	20.0
	20	37.3	66.4	0.36	63.9	0.31	61.3
MAE(20)	4.5	38.7	65.1	0.36	63.9	0.16	25.0
	20	1.5	98.6	25.90	99.5	50.80	99.8
SUC(20)	4.5	46.6	58.0	0.41	68.3	0.23	47.8
	20	1.8	98.4	32.20	99.6	65.90	99.8
MAL(21)	4.5	45.6	58.9	0.35	62.9	0.18	33.3
	20	3.8	96.6	16.90	99.2	16.10	99.3
TAR(22)	4.5	34.3	69.1	0.51	74.5	0.22	45.5
	20	2.7	97.6	21.20	99.8	21.10	99.4
CAR(30)	4.5	16.0	85.6	0.59	77.5	0.48	75.0
	20	0.5	99.5	70.90	99.9	38.30	99.7
CIT(31)	4.5	17.2	84.5	0.46	71.7	0.20	40.0
	20	0.1	99.9	161.00	99.9	38.80	99.7

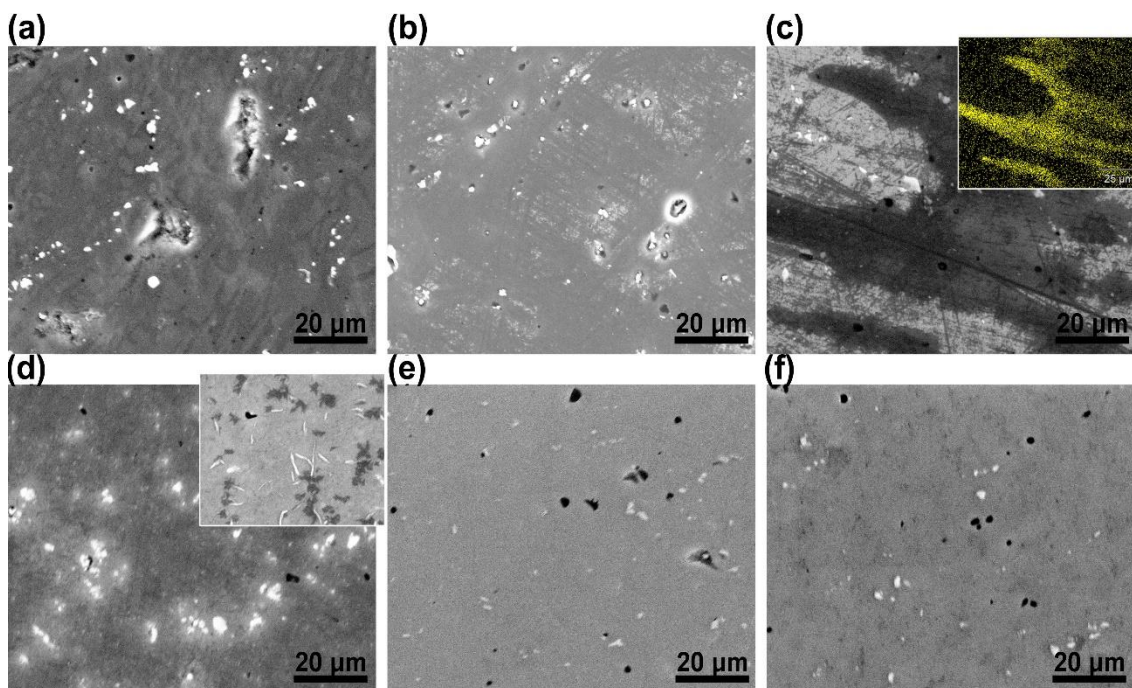
W Tabeli 49 przedstawiono zestawienie efektywności działania inhibicyjnego badanych kwasów karboksylowych i seryny, które wyznaczono na podstawie trzech różnych technik pomiarowych (CP, EIS i g-DEIS). Różnice wartości *IE* obliczone za pomocą każdej z technik pomiarowych są szczególnie zauważalne przy niskim stężeniu 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> inhibitora (warunki niestacjonarne) i prawie nieistotne przy wysokim stężeniu 20 mmol/dm<sup>3</sup>. Różnice pomiędzy przedstawionymi wynikami badań korozyjnych technikami g-DEIS, EIS i CP należy przypisać różnym formom zaburzeń i podatności na warunki niestacjonarne. Ponadto, polaryzacja cykliczna nie dostarcza bezpośrednich informacji o procesie elektrochemicznym zachodzącym na granicy faz metal/elektrolit, podczas gdy szybkość korozji można oszacować jedynie przy użyciu podejścia opartego na ekstrapolacji Tafela, stanowiącego uproszczenie równania Butlera-Volmera. Dodatkowo, w obecności warstwy adsorpcyjnej i/lub pasywnej wzrasta błąd pomiarowy [774,775]. Technika EIS w niektórych przypadkach umożliwia ocenę zarówno mechanizmu, jak i kinetyki procesu korozyjnego. Analiza impedancyjna wymaga zachowania warunków stacjonarnych oraz liniowej zależności prądu od potencjału w trakcie trwania pomiaru,



inaczej spowoduje to zniekształcenie kształtu widma impedancyjnego. Ponadto, podobnie jak w pomiarach g-DEIS, dane impedancyjne należy analizować za pomocą odpowiedniego elektrycznego obwodu zastępczego.

Metoda g-DEIS, jak już wspomniano, również wymaga procedury dopasowania EEC, ale pozwala mierzyć zmiany wartości chwilowych parametrów elektrycznych z częstotliwością do 1 Hz i jest realizowana w warunkach *quasi*-stacjonarnych. Główną wadą techniki g-DEIS jest ograniczony zakres częstotliwości, w którym trudno scharakteryzować procesy o bardzo dużych czasach relaksacji, takich jak dyfuzja lub proces przeniesienia ładunku przez powłoki organiczne [776]. W trakcie kondycjonowania próbki w środowisku elektrolitycznym możliwe jest formowanie się na jej powierzchni produktów korozji, gdy stosowana jest proponowana procedura pomiarowa. Zjawisko to może wpływać na mechanizm procesu adsorpcji. W celu jego zminimalizowania zalecane jest ograniczenie czasu kondycjonowania próbki w elektrolicie.

Badania mikroskopowe SEM potwierdziły różnorodność form degradacji powierzchni stopu aluminium AA5754 po ekspozycji w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem badanych kwasów karboksylowych i seryny. Zdjęcia topografii wykazały również podobny charakter zmian dla związków o tej samej liczbie grup karboksylowych. Z tego względu na Rys. 109 przedstawiono wybrane i reprezentatywne dla danej grupy związków mikrografie SEM powierzchni AA5754 po 6000 s ekspozycji w buforze wodorowęglanowym z dodatkiem 4.5 i 20  $\text{mmol/dm}^3$  inhibitora korozji.



**Rys. 109.** Mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni stopu aluminium AA5754 po 6000 s ekspozycji w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem: (a) 4.5  $\text{mmol/dm}^3$  i (d) 20  $\text{mmol/dm}^3$  seryny, (b) 4.5  $\text{mmol/dm}^3$  i (e) 20  $\text{mmol/dm}^3$  kwasu bursztynowego, (c) 4.5  $\text{mmol/dm}^3$  i (f) 20  $\text{mmol/dm}^3$  kwasu cytrynowego w warunkach samo-korozji. Miniaturka w podpunkcie (c) przedstawia mapę chemiczną EDX węgla dla badanego obszaru, zaś w (d) zaprezentowano powierzchnię AA5754 po ekspozycji w środowisku z dodatkiem 100  $\text{mmol/dm}^3$  seryny. Powiększenie: 1000x [771].

Zgodnie z oczekiwaniami wysuniętymi na podstawie wyników badań impedancyjnych, niższe stężenie inhibitora korozji ( $4.5 \text{ mmol/dm}^3$ ) jest niewystarczające do pełnego pokrycia powierzchni stopu aluminium AA5754 przez warstwę adsorpcyjną utworzoną przez cząsteczki inhibitora. Jednocześnie uszkodzenia korozyjne są niewielkie i zlokalizowane przeważnie w bezpośrednim sąsiedztwie wtrąceń międzymetalicznych  $\text{AlFe}(\text{Cr},\text{Mn})$ , która są katodowe względem osnowy stopu (Rys. 109 a i b). Dużo większy stopień degradacji powierzchni AA5754 w porównaniu do kwasów di- i trikarboksylowych obserwuje się w obecności seryny (Rys. 109a). Warto również zauważyć, że w przypadku kwasów dikarboksylowych najmniejsze ubytki powierzchniowe występują po ekspozycji w roztworze buforowym z dodatkiem  $4.5 \text{ mmol/dm}^3$  kwasu bursztynowego. Z drugiej strony, po ekspozycji nie widać istotnych zmian w obrębie fazy anodowej  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , co prawdopodobnie wynika z termodynamicznej stabilności  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  w środowiskach alkalicznych, co przekłada się na przesunięcie potencjału korozyjnego fazy  $\text{Mg}_2\text{Si}$  w kierunku bardziej katodowych wartości [777]. Wysoka zawartość magnezu w tej fazie została potwierdzona za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej. Podobny wpływ mikrostruktury na zachowanie korozyjne stopów aluminium jest dobrze udokumentowany dla różnych środowisk o niskiej agresywności korozyjnej [672,678,756,778].

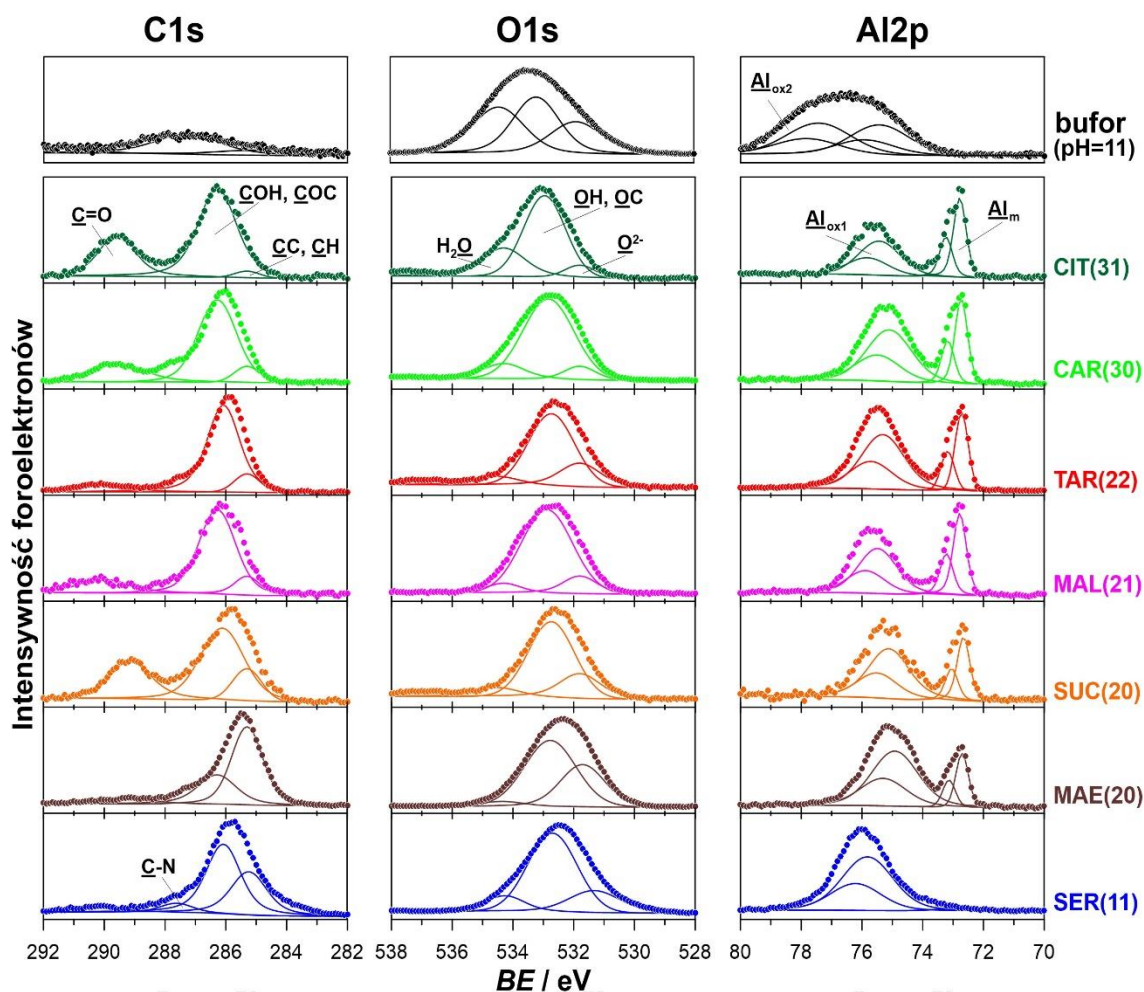
W przypadku obu kwasów trikarboksylowych, reprezentowanych przez kwas cytrynowy na Rys. 109c, lokalna korozja wtrąceń międzymetalicznych obecnych w stopie aluminium AA5754 jest znikoma. Jednocześnie w przypadku tych związków widoczny jest znacznie większy stopień pokrycia powierzchni chronionego materiału, co wyraźnie widać na mikrografiach SEM w postaci dużych, ciemnych obszarów. Ich charakter potwierdzono przy pomocy analizy EDX (mapa chemiczna EDX węgla w miniaturce na Rys. 109c), a następnie XPS. Szereg badań ujawnił możliwość działania katalitycznego przy niskich stężeniach anodowych inhibitorów korozji w wyniku tworzenia się mikroogniw galwanicznych aktywno-pasywnych pomiędzy obszarami bez i z warstwą adsorpcyjną i/lub warstwą pasywną [672,779,780]. Nie zaobserwowano takiej sytuacji dla badanych związków kwasów karboksylowych, co potwierdzono w pomiarach g-DEIS, gdzie wysoka efektywność działania inhibicyjnego była zauważalna już przy niskich stężeniach inhibitora korozji.

Obrazy mikroskopowe SEM topografii powierzchni stopu aluminium AA5754 po ekspozycji w buforze wodorowęglanowym z dodatkiem  $20 \text{ mmol/dm}^3$  kwasów di- i trikarboksylowych nie wykazują żadnych uszkodzeń korozyjnych (w postaci lokalnej lub ogólnej), ani oznak występowania korozji mikrogalwanicznej w obszarach wtrąceń międzymetalicznych (Rys. 109e i f). Zarówno faza anodowa  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , jak i katodowa  $\text{AlFe}(\text{Cr},\text{Mn})$  nie uległy degradacji. Potwierdza to tym samym wcześniejsze badania korozyjne, że dodatek  $20 \text{ mmol/dm}^3$  stanowi wystarczające stężenie inhibitora korozji do zapewnienia pełnej ochrony przed degradacją aluminium w wodnych środowiskach alkalicznych. Inaczej jest w przypadku seryny (Rys. 109d), gdzie proces korozji ogólnej został ograniczony, ale zmienił się znacznie chemizm i topografia faz międzymetalicznych. Seryna wykazuje częściową skuteczność działania inhibicyjnego, ale jest ona znacznie niższa niż w przypadku kwasów di- i trikarboksylowych. Dla każdego z badanych kwasów dikarboksylowych stężenie inhibitora korozji potrzebne

do utworzenia monowarstwy adsorpcyjnej jest wyższe niż stężenie kwasów trikarboksylowych. Na tej podstawie zakłada się, że w przypadku seryny (aminokwasu z jedną grupą karboksylową) jej krytyczne stężenie może być wyższe niż dla pozostałych badanych związków organicznych. W celu sprawdzenia tej hipotezy wykonano eksperyment dla stężenia seryny równego 100 mmol/dm<sup>3</sup>. Wyznaczona efektywność działania aminokwasu nie uległa znaczącej poprawie. Na powierzchni stopu aluminium AA5754 po ekspozycji w buforze wodorowęglanowym z dodatkiem 100 mmol/dm<sup>3</sup> seryny występują różne formy zaglomerowanych osadów, co widać w miniaturce na Rys. 109d. Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem tych obserwacji jest efekt zachodzący w środkach powierzchniowo czynnych i związany z krytycznym (maksymalnym) stężeniem inhibitora, które nie może przekroczyć tzw. krytycznego stężenia micelizacji [727–729]. Można założyć, że seryna nie jest w stanie wydajnie tworzyć ochronnej warstwy adsorpcyjnej w szerokim zakresie stosowanych stężeń i/lub że tworząca się na powierzchni stopu aluminium AA5754 warstwa nie posiada właściwości barierowych.

Wysokorozdzielczościowe widma XPS mierzono w zakresie energii wiązania pików C1s, O1s, Al2p i Mg1s w celu określenia typów interakcji pomiędzy badanymi związkami inhibitorów korozji i powierzchnią stopu aluminium AA5754. Analizę XPS przeprowadzono po ekspozycji próbek w elektrolicie zawierającym dodatek 20 mmol/dm<sup>3</sup> inhibitora korozji, analogicznie jak w przypadku badań mikroskopowych techniką SEM. Pomiary XPS miały na celu porównanie jakościowe i ilościowe różnych związków chemicznych obecnych na granicy faz metal/elektrolit i określenie mechanizmu ich inhibicji. Wyniki XPS przedstawiono na Rys. 110 i w Tabeli 50. Pomiary XPS zostały wykonane przez dr hab. inż. Jacka Ryla, prof. nadz. PG.

Dekonwolucję widm XPS w zakresie energii wiązania dla pików C1s przeprowadzono za pomocą trzech sub-pików w celu rozróżnienia charakterystyki chemicznej organicznych inhibitorów korozji. Podstawowy sub-pik, obecny przy energii wiązania 286.2 ± 0.2 eV, jest charakterystyczny dla wiązań C-O. Drugi sub-pik, najbardziej widoczny na widmach XPS dla kwasów trikarboksylowych i kwasu bursztynowego, jest mocno przesunięty w kierunku wyższych BE, w zakresie od +2.9 do +4.2 eV, co jest typowe dla wiązań C=O w grupach estrowych, karbonylowych i karboksylowych. Ostatni sub-pik, przypisany do wiązań alifatycznych C-C/C-H, zlokalizowany jest przy energii wiązania 285.1 eV. Utworzona na powierzchni stopu aluminium AA5754 przez badane związki inhibitorów korozji warstwa adsorpcyjna składa się głównie z wiązań C-O, których udział jest zróżnicowany (Tabela 50). W przypadku kwasów trikarboksylowych i kwasu bursztynowego udział wiązań C-O jest najwyższy i przekracza 25% at. Dla pozostałych kwasów dikarboksylowych, z wyjątkiem kwasu maleinowego, udział wiązań C-O jest na stosunkowo wysokim poziomie 19% at. W przeciwieństwie do seryny, duża zawartość alifatycznych wiązań C-O w kwasie maleinowym nie przekłada się na niską efektywność działania inhibicyjnego. Analiza XPS powierzchni stopu aluminium AA5754 po ekspozycji w środowisku elektrolitycznym z dodatkiem 20 mmol/dm<sup>3</sup> seryny wykazuje obecność małego pików przy 287.7 eV, który odpowiada wiązaniom C-N występującym w grupach aminowych.



**Rys. 110.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energetycznym występowania pików (od lewej): C1s, O1s i Al2p dla stopu aluminium AA5754 po 6000 s ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 20 mmol/dm<sup>3</sup> badanych związków inhibitorów korozji w warunkach samo-korozji. Na widmach XPS nałożono piki odpowiadające różnym stanom chemicznym, używane w trakcie dekonwolucji [771].

Wysokorozdzielczościowe widma XPS mierzone w zakresie energii pików O1s również składają się z trzech sub-pików, których obecność często obserwuje się w przypadku badań powierzchni próbek metalowych [763,765,780,781]. Główny sub-pik, zidentyfikowany jako OH/CO, znajduje się przy energii wiązania  $532.8 \pm 0.2$  eV. Najczęściej przypisywany jest on obecności powierzchniowych grup hydroksylowych na aluminium, a także tlenowi z grup karbonylowych lub estrowych tworzących warstwę adsorpcyjną. Dalsze rozróżnienie pomiędzy różnymi gatunkami wiązań chemicznych występujących w obrębie pików O1s (OH/CO) jest możliwe dzięki zastosowaniu modelu matematycznego zaproponowanego przez McCafferty'ego i Wightmana [763], który opisano szczegółowo w poprzednim podrozdziale.

Wyniki oszacowania opartego na modelu McCafferty'ego i Wightmana przedstawiono w Tabeli 50. Widać wyraźnie, że zgodnie z sugerowanym mechanizmem inhibicji dostarczanym przez badane kwasy karboksylowe, najwyższa efektywność działania inhibicyjnego przekłada się na najwyższy udział wiązań C-O i C=O. Dla obu kwasów trikarboksylowych ich łączna ilość przekracza 26% at. Trzecią najwyższą ilość zaadsorbowanych związków opartych na wiązaniach

C-O i C=O posiada kwas bursztynowy, co także jest w dobrej zgodności z wyznaczoną dla niego efektywnością działania inhibicyjnego. W przypadku kwasu maleinowego wysoki udział grup hydroksylowych powinien być związany z elektrofilową addycją cząsteczek wody do wiązań podwójnych w obecności jonów  $H^+$ . Zgodnie z oczekiwaniami, najmniejszą powierzchnię pików O1s, przypisanego do wiązań C-O i C=O, obserwuje się dla seryny (aminokwasu z jedną grupą karboksylową). W tym przypadku należy uwzględnić także niewielki 1% at. udział azotu w grupach aminowych ( $BE$  równa 400.2 eV dla pików N1s [782]). Analizy XPS potwierdzają wyniki badań dotyczących zastosowania inhibitorów korozji na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych w środowiskach zasadowych, łączące ich efektywność działania inhibicyjnego z adsorpcją grup karbonylowych/karboksylowych na powierzchni aluminium [770]. Ponadto, im niższa efektywność działania inhibitora, tym wyższy jest udział wodorotlenku glinu na powierzchni analizowanej próbki AA5754, co stanowi bezpośredni dowód na niższą odporność korozyjną w obecności danego związku organicznego.

Pozostałe dwa sub-piki powstałe w wyniku dekonwolucji pików O1s są charakterystyczne dla tlenku metalu  $O^{2-}$ , przesuniętego o  $-1.1$  eV, oraz chemisorpcji cząsteczek wody w warstwie adsorpcyjnej, przesuniętego o  $+1.6$  eV względem głównego pików OH/CO. Zgodnie z danymi literaturowymi [763,765] przesunięcie pików grup  $O^{2-}$  i chemisorbowanej wody mieści się w zakresie od 1.1 do 1.5 eV. W badaniach dotyczących oceny efektywności działania kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji stopów aluminium w wodnych środowiskach zasadowych wykazano, że ilość chemisorbowanej wody jest najwyższa dla aktywnej korozji aluminium w porównaniu do próbek chronionych przez inhibitor korozji. Obserwacja ta wynikała z wyższego stopnia uwodnienia niestechiometrycznych produktów korozji. Podobnie jest tutaj w oparciu o porównanie z wynikami uzyskanymi dla próbki referencyjnej eksponowanej w środowisku samego buforu wodorowęglanowego ( $pH = 11$ ) bez dodatku inhibitora korozji. Spadek ilości chemisorbowanej wody na powierzchni stopu aluminium AA5754 jest w dobrej zgodności z mechanizmem adsorpcji opartym na wymianie ligandów [719,732]. Ilość zaadsorbowanej chemicznie wody jest różna dla badanych inhibitorów korozji (od 1.6 do 4.7% at.), jednak nie jest ona najwyższa dla seryny, jak można by tego oczekiwać na podstawie badań korozyjnych. Z drugiej strony, najniższą ilość tlenków metali odnotowują się dla obu kwasów trikarboksylowych, który wykazują najwyższą efektywność działania inhibicyjnego, co potwierdza wyniki wcześniejszych badań z kwasem cytrynowym.

**Tabela 50.** Procentowy udział (w % at.) poszczególnych stanów chemicznych wyznaczonych na podstawie dekonwolucji widm XPS w zakresie energetycznym występowania pików C1s, O1s, Al2p i Mg1s dla stopu aluminium AA5754 po 6000 s ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 20 mmol/dm<sup>3</sup> badanych związków inhibitorów korozji w warunkach samo-korozji [771].

Pik	Stan chemiczny	BE / eV	Bufor	SER(11)*	MAE(20)	SUC(20)	MAL(21)	TAR(22)	CAR(30)	CIT(31)
C1s	C-C	285.1	0.5	5.9	23.0	4.6	2.8	1.0	1.5	0.8
	C-O	286.2	1.6	9.1	11.6	26.0	19.9	19.0	26.7	26.6
	C=O	289.3	---	0.8	2.9	13.7	4.6	2.3	6.7	9.9
O1s	O <sup>2-</sup>	531.7	18.0	11.5	13.9	9.5	5.2	10.7	4.0	2.6
	H <sub>2</sub> O	534.4	24.4	3.9	1.6	3.5	2.7	2.6	4.1	4.7
	OH/CO**	532.8	27.1	41.3	24.2	27.2	30.9	26.5	31.3	29.5
		OH	26.5	34.0	15.4	0.4	11.4	12.3	4.8	0.3
		C-O	0.6	6.7	7.1	17.5	15.8	12.7	21.3	21.3
C=O	---	0.6	1.7	9.3	3.7	1.5	5.3	7.9		
Al2p <sub>3/2</sub>	Al <sub>metal</sub>	72.7	---	1.3	4.5	4.4	11.0	10.8	8.1	9.2
	Al <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	75.3	21.6	23.1	17.6	11.1	19.6	26.4	17.2	16.7
Mg1s	Mg <sub>tlenki</sub>	***	6.8	0.8	0.8	---	3.4	0.7	0.4	---

\*Na powierzchni próbek AA5754 eksponowanych w serynie występują dodatkowe wiązania chemiczne w postaci C-N w ilości 1.2% at.

\*\*Dekonwolucję pików OH/CO na poszczególne udziały grup OH, C-O i C=O wykonano zgodnie z modelem matematycznym zaproponowanym przez McCafferty'ego i Wightmana [763].

\*\*\*Pozycja pików Mg1s jest różna dla badanych związków i mieści się w zakresie od 1304.3 do 1305.8 eV.

Dla badanych związków kwasów tri- i dikarboksylowych nie stwierdza się znaczących różnic w chemizmie pików Al<sub>2p</sub>. Każdy z nich składa się z dwóch dubletów sub-pików przy energii wiązania 72.8 i 75.3 ± 0.1 eV. Piki dubletowe są charakterystyczne dla metalicznej formy aluminium Al<sub>metal</sub> oraz postaci tlenkowej Al<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>. Obecność pików Al<sub>metal</sub> wskazuje na małą grubość utworzonej warstwy adsorpcyjnej, która nie przekracza 10 nm ze względu na ograniczoną głębokość pozyskiwania sygnału w analizie XPS. Stosunek powierzchni pików Al<sub>metal</sub>/Al<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> dla badanych związków kwasów tri- i dikarboksylowych jest podobny i mieści się w zakresie od 0.3 do 0.6, co sugeruje nieznaczne różnice w grubości warstwy. Inne zachowanie obserwuje się w przypadku seryny. Na widmach XPS nie występuje pik Al<sub>metal</sub>, a pik Al<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> jest przesunięty o +0.8 eV, co świadczy o występowaniu niestechiometrycznych produktów korozji na powierzchni stopu aluminium AA5754 w wyniku ekspozycji w środowisku alkalicznym i jest kolejnym dowodem na niską efektywność działania inhibicyjnego seryny. Dla grubszych warstw, powyżej 10 nm, na widmach XPS nie jest widoczny pik dla aluminium metalicznego. Rozszerzenie i dodatnie przesunięcie energii wiązania pików tlenkowych dla niestechiometrycznej warstwy produktów korozji (Al<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) wraz z ukrytym udziałem Al<sub>metal</sub> potwierdzają również wyniki XPS uzyskane dla próbki referencyjnej.

Prawdopodobne błędy obecne w analizie XPS wynikają z kontaktu badanych próbek stopu aluminium AA5754 z powietrzem atmosferycznym, w wyniku czego następuje samorzutne formowanie się na ich powierzchni naturalnej warstwy pasywnej, jak również z kontaktu z zanieczyszczeniami atmosferycznymi (węgiel) [672,783]. W celu ograniczenia/wyeliminowania tych negatywnych czynników, próbki pomiędzy badaniami korozyjnymi i pomiarami XPS przechowywano przez bardzo krótki czas. Trawienie próbek przed analizą XPS było niemożliwe ze względu na bardzo małą grubość badanych warstw adsorpcyjnych inhibitorów korozji.

Jednym z podstawowych warunków wymaganych do skonstruowania izotermy adsorpcji Langmuira jest to, że maksymalne stosowane stężenie inhibitora korozji nie powinno przekraczać wartości, dla której zaadsorbowane cząsteczki pokrywają całą powierzchnię chronionego metalu i tworzą na niej monowarstwę [742]. Kryterium to jest szczególnie trudne do spełnienia w przypadku stosowania klasycznych badań korozyjnych, takich jak pomiary grawimetryczne czy polaryzacja cykliczna. W trakcie wcześniejszych badań nad kwasem cytrynowym wykazano, że metoda g-DEIS przewyższa klasyczne narzędzia analizy stosowane w tym zakresie, ponieważ umożliwia dokładne wyznaczenie stężenia inhibitora korozji koniecznego do utworzenia zaadsorbowanej warstwy 3D, dzięki monitorowaniu chwilowych zmian pojemności.

Zgodnie z mikrografiami SEM na Rys. 109, żadna z badanych próbek AA5754 po ekspozycji w buforze wodorowęglanowym z dodatkiem inhibitorów korozji nie wykazywała znacznej zmiany pola powierzchni w wyniku procesu degradacji. Duży ubytek materiału obserwowano jedynie w przypadku seryny. Ze względu na fakt, że wartość stałej dielektrycznej dla cienkich warstw adsorpcyjnych jest bardzo zbliżona do warstw tworzących się w środowisku buforu wodorowęglanowego i badanych kwasów karboksylowych, głównym czynnikiem wpływającym na zmianę pojemności warstwy jest jej grubość. Bezpośrednie określenie stałych

optycznych dla warstw dielektrycznych na podstawie pomiarów elipsometrycznych nie jest możliwe dla bardzo cienkich warstw o grubości  $< 10$  nm [784].

W przedstawionych badaniach, ze względu na przestrzenną niejednorodność powierzchni elektrody przez cały czas trwania ekspozycji w roztworze elektrolitu, pojemność elektryczna warstwy podwójnej reprezentowana jest przez element stałofazowy CPE. Wykładnik  $\alpha$  elementu stałofazowego jest miarą niejednorodności powierzchni. W przypadku elektrod stałych eksponowanych w środowiskach wodnych, wartość wykładnika  $\alpha$  mieści się w przedziale 0.7 – 0.9 w zależności od szeregu czynników, takich jak: chropowatość i porowatość powierzchni, obecność wtrąceń międzymetalicznych, formowanie się warstwy adsorpcyjnej itp. [589,785,786]. W celu wyznaczenia stężenia inhibitora korozji, które jest wystarczające do utworzenia zaadsorbowanej monowarstwy 3D ( $C_{inh3D}$ ), należy oszacować pojemność efektywną  $C_{EFF}$  w oparciu o wyznaczone parametry CPE ( $Q_{CPE}$  i  $\alpha$ ). Hirschorn i wsp. [734] zaproponowali model rozkładu powierzchniowego stałych czasowych. Na jego podstawie można obliczyć pojemność efektywną zgodnie z równaniem (81).

Zakłada się, że monitorowanie zmian pojemności jest wystarczające do określenia wartości  $C_{inh3D}$ . Aby potwierdzić to założenie, przeprowadzono pomiary z użyciem elipsometrii monochromatycznej, które realizowano *in-situ* jednocześnie z pomiarami g-DEIS w trakcie nastrzyku inhibitora korozji przez pompę perystaltyczną do celki korozyjnej. Pomiary elipsometryczne, wykonane przez dr hab. inż. Jacka Ryla, prof. nadzw. PG i mgr inż. Mateusza Cieślaka, umożliwiły weryfikację krzyżową obu technik badawczych.

Określenie grubości warstwy na podstawie pomiarów elipsometrycznych wymaga zwykle przeprowadzenia procedury dopasowania z użyciem zmierzonych kątów elipsometrycznych  $\Delta$  i  $\Psi$  [594,787]. Jednak w przypadku cienkich warstw, grubości kilku angstromów, takich jak na polerowanych powierzchniach metali, wzrost ich grubości można w łatwy sposób oszacować *on-line* stosując przybliżenie Drude'a [784,788]. Zakłada ono, że zmiana kąta elipsometrycznego  $\Delta$  jest proporcjonalna do grubości badanej warstwy, co wyraża równanie (90):

$$\delta\Delta^\circ = \Delta^\circ - \Delta = C_\Delta d_w \quad (90)$$

gdzie:  $\Delta^\circ$  – kąt elipsometryczny wyznaczony dla powierzchni próbki bez warstwy [ $^\circ$ ]

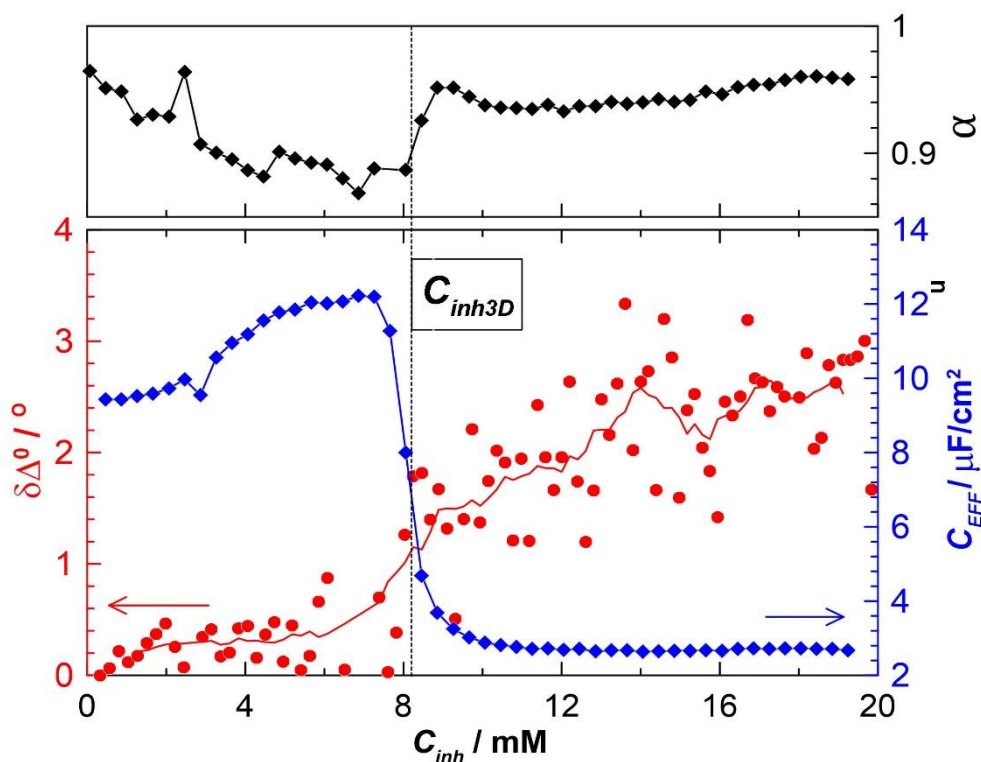
$C_\Delta$  – stała proporcjonalności [ $^\circ/m$ ]

$d_w$  – grubość warstwy [m]

W przypadku warstw o grubości zaledwie kilku angstromów zakłada się, że zmiana parametru  $\Delta$  jest ważniejsza niż jej wartość bezwzględna [784]. Można zatem przyjąć, że wartość  $\Delta$  zmierzona na początku eksperymentu na powierzchni stopu aluminium AA5754 po ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) stanowi przybliżoną wartość  $\Delta^\circ$ , ponieważ tlenek glinu w tym zakresie pH nie jest stabilny termodynamicznie.

Na Rys. 111 przedstawiono chwilowe zmiany pojemności efektywnej obliczone na podstawie danych impedancyjnych z pomiarów g-DEIS oraz zmiany  $\delta\Delta^\circ$  wyznaczone za pomocą elipsometrii monochromatycznej dla kwasu cytrynowego.





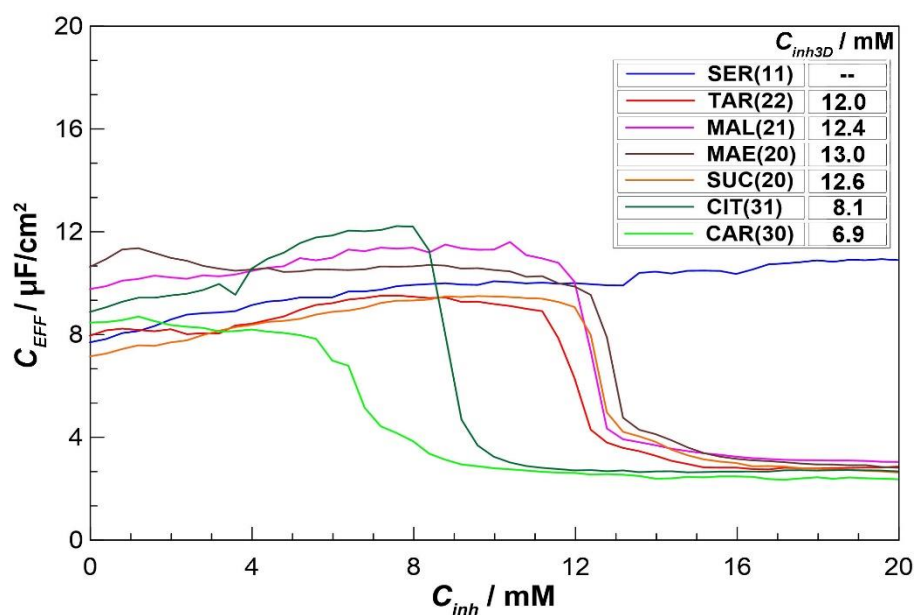
**Rys. 111.** Chwilowe zmiany parametru  $C_{EFF}$  i wykładnika  $\alpha$  wyznaczone w oparciu o pomiary g-DEIS oraz  $\delta\Delta^\circ$  z pomiarów elipsometrycznych w funkcji stężenia inhibitora korozji dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego [771].

Chwilowe wartości parametru  $C_{EFF}$  zmieniają się nieznacznie w zakresie stężeń kwasu cytrynowego do 7.5 mmol/dm<sup>3</sup>, a po przekroczeniu tej wartości gwałtownie zaczynają spadać. Wcześniej spekulowano, że zaobserwowany spadek pojemności efektywnej skorelowany jest ze wzrostem grubości tworzącej się na powierzchni AA5754 warstwy adsorpcyjnej cząsteczek inhibitora korozji (równanie (79)). Hipotezę tę potwierdzają zmiany  $\delta\Delta^\circ$ . Ze względu na bardzo wysoką czułość pomiarów elipsometrycznych można stwierdzić, że na początku eksperymentu nie obserwuje się wzrostu grubości warstwy. Niewielkie zmiany  $\delta\Delta^\circ$  związane są z tworzeniem się monowarstwy 2D inhibitora korozji na powierzchni stopu aluminium AA5754 i reakcji redukcji wodoru na bardzo wczesnym etapie eksperymentu. Ponadto stopniowy, ale znaczny wzrost  $\delta\Delta^\circ$  pokrywa się dokładnie ze spadkiem wartości pojemności efektywnej. Wniosek ten jest zgodny również z obserwowanymi zmianami wykładnika  $\alpha$  elementu stałofazowego CPE (wykres na górze na Rys. 111), który początkowo charakteryzuje się dużą zmiennością ze względu na natychmiastowe tworzenie się „wysp” 2D złożonych z zaadsorbowanych cząsteczek inhibitora korozji oraz dynamicznymi zmianami ich rozmiaru i stabilności. W chwili, gdy cząsteczki inhibitora korozji całkowicie pokrywają powierzchnię chronionego metalu i uformuje się monowarstwa, przekłada się to na wzrost jednorodności elektrochemicznej powierzchni, co skutkuje stabilizacją i wzrostem wartości wykładnika  $\alpha$ . Obserwacja ta jest szczególnie ważna, ponieważ pokazuje, że dynamiczne pomiary impedancyjne pozwalają na wyznaczenie zmian w jednorodności powierzchni towarzyszące badanemu procesowi.

Podobne podejście badawcze zastosowano dla pozostałych inhibitorów korozji w celu oszacowania ich krytycznego stężenia, które jest wystarczające do utworzenia zaadsorbowanej

monowarstwy 3D na powierzchni stopu aluminium AA5754. Chwilowe zmiany parametru  $C_{EFF}$  w funkcji stężenia inhibitora zaprezentowano na Rys. 112, a wyznaczone na ich podstawie wartości  $C_{inh3D}$  podsumowano w miniaturce na tym samym Rys.

Do opisu stężenia inhibitora korozji, wystarczającego do znacznego zwiększenia jego efektywności działania, zaproponowano stosowanie terminu „wydajność inhibicji”, którą w tym przypadku należy wiązać z całkowitym pokryciem powierzchni chronionego stopu aluminium przez zaadsorbowaną warstwę cząsteczek inhibitora. Optymalne stężenie inhibitora korozji często związane jest także z krytycznym stężeniem micelizacji (CMC) [726,730]. Dla obu kwasów trikarboksylowych stężenie wymagane do utworzenia zaadsorbowanej monowarstwy jest najniższe spośród badanej grupy związków organicznych i nie przekracza  $8 \text{ mmol/dm}^3$ . W przypadku kwasów dikarboksylowych wartości  $C_{inh3D}$  są podobne i mieszczą się w zakresie  $12 - 13 \text{ mmol/dm}^3$ . Można zatem wnioskować, że kwasy trikarboksylowe nie tylko mają wyższą efektywność działania inhibicyjnego (na podstawie wyznaczonych wartości rezystancji przeniesienia ładunku i ekstrapolacji Tafela), ale również charakteryzują się wyższą wydajnością inhibicji (wyższą zdolnością do tworzenia zaadsorbowanej monowarstwy przy niższych stężeniach inhibitora korozji).



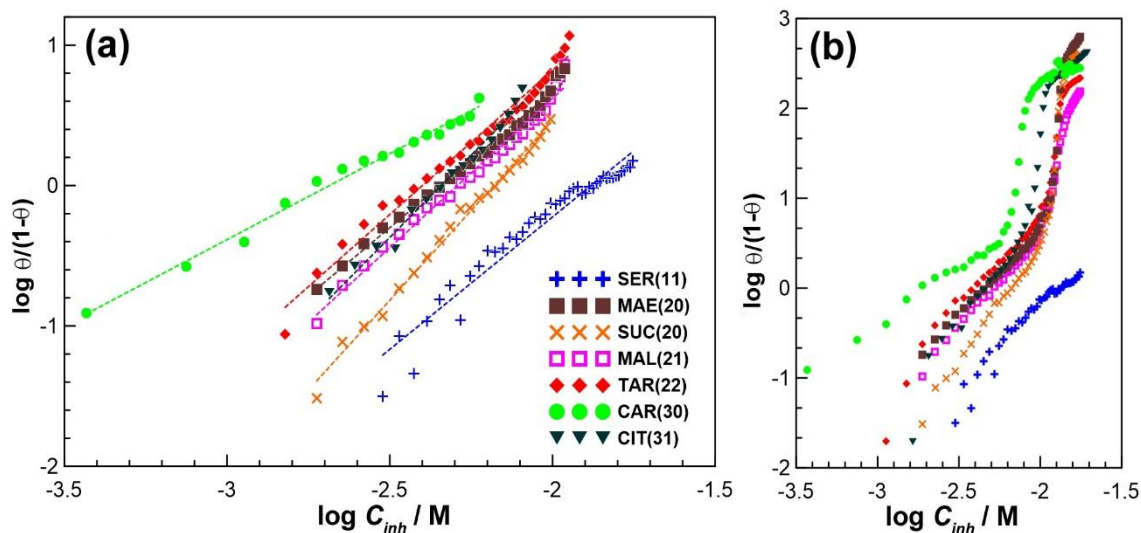
**Rys. 112.** Chwilowe zmiany pojemności efektywnej w funkcji stężenia inhibitora korozji  $C_{EFF} = f(C_{inh})$  wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS i modelu Hirschorna i wsp. [734] dla rozkładu powierzchniowego dyspersji pojemności dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem badanych związków inhibitorów korozji. Do analizy chwilowych widm impedancyjnych użyto elektryczny obwód zastępczy w postaci  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$ . W miniaturce (w prawym górnym rogu) zamieszczono wartości stężeń inhibitorów korozji wymagane do utworzenia zaadsorbowanej monowarstwy na powierzchni chronionego stopu aluminium AA5754 [771].

Dla bardzo niskich stężeń inhibitora korozji poniżej  $C_{inh3D}$ , zachowanie każdego z badanych kwasów karboksylowych jest bardzo podobne i charakteryzuje się stabilną wartością pojemności efektywnej lub jej niewielkim wzrostem. Cecha ta najprawdopodobniej związana jest ze stopniową zmianą względnej przenikalności dielektrycznej podwójnej warstwy elektrycznej, niewielkimi różnicami w pojemności podwójnej warstwy elektrycznej dla badanych próbek

i w mniejszym stopniu zmianą temperatury środowiska elektrolitycznego ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Z drugiej strony, gdy zaadsorbowana monowarstwa jest już utworzona, wpływ stężenia inhibitora korozji na pojemność efektywną jest nieistotny, co sugeruje istnienie nieznacznych różnic w jej strukturze.

Spośród wielu różnych typów izoterm adsorpcji stosowanych w badaniach inhibitorów korozji, model izoterm Langmuira jest najczęściej używany w odniesieniu do procesów inhibicji aluminium i jego stopów [361,735,736,739,741]. Szerszy opis dotyczący modelu izoterm adsorpcji Langmuira przedstawiono w podrozdziale VII.5.

Izoterm adsorpcji Langmuira dla badanych związków inhibitorów korozji skonstruowane na podstawie chwilowych zmian rezystancji przeniesienia ładunku wyznaczonych z pomiarów g-DEIS zaprezentowano na Rys. 113a. Izoterm wyznaczone w zakresie stężeń inhibitorów, które nie przekraczają ich stężeń, dla którego zachodzi formowanie się zaadsorbowanej monowarstwy  $C_{inh} \leq C_{inh3D}$  (tabelka na Rys. 112). Wartości te różniły się w zależności od badanego związku organicznego. Liniowe zmiany stopnia pokrycia powierzchni metalu w funkcji zmian stężenia inhibitora korozji  $\log(\Theta/(1-\Theta)) = f(\log C_{inh})$  potwierdzają, że badane związki organiczne, wchodzące w interakcję z powierzchnią stopu aluminium AA5754 adsorbują się zgodnie z modelem izoterm Langmuira. Co więcej, duża ilość danych pomiarowych do wykreślenia izoterm adsorpcji, uzyskana dzięki pomiarom g-DEIS, zapewnia lepszą dokładność w procesie wyznaczania ogólnego równania izoterm. Na Rys. 113b przedstawiono te same wyniki uzyskane przy użyciu identycznego podejścia, jednak bez uwzględnienia warunku granicznego związanego z maksymalnym stężeniem inhibitora korozji  $C_{inh3D}$ .



**Rys. 113.** Izoterm adsorpcji Langmuira wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem badanych związków inhibitorów korozji: (a) wizualizacja wyników przy stężeniu inhibitora  $C_{inh} \leq C_{inh3D}$  i (b) dla całego zakresu badanych stężeń [771].

Nachylenie funkcji liniowych otrzymanych na Rys. 113a odpowiada logarytmowi ze stałej równowagi  $\log(K_{ads}C_{H_2O})$ , a tym samym pozwala na wyznaczenie energii swobodnej Gibbsa przy

użyciu równania (84). Uzyskane wartości  $\Delta G$  dla każdego z badanych związków inhibitorów korozji zestawiono w Tabeli 51.

**Tabela 51.** Wartości energii swobodnej Gibbsa oszacowane na podstawie izoterm adsorpcji z zastosowaniem modelu Langmuira i pomiarów g-DEIS dla badanych związków inhibitorów korozji dla stopu aluminium AA5754 [771].

	SER(11)	MAE(20)	SUC(20)	MAL(21)	TAR(22)	CAR(30)	CIT(31)
$\Delta G /$ kJ/mol	-20.71	-21.00	-24.62	-21.86	-20.44	-16.85	-20.51

Ujemne wartości  $\Delta G$  pozwalają stwierdzić, że dla każdego ze związków organicznych oddziaływanie z powierzchnią chronionego stopu aluminium AA5754 w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) ma charakter spontaniczny. Należy podkreślić, że mechanizm adsorpcji dla badanych inhibitorów korozji jest podobny, o czym świadczy mała zmienność wartości  $\Delta G$ . Energia swobodna Gibbsa na poziomie ok.  $-20$  kJ/mol jest charakterystyczna dla fizycznego mechanizmu adsorpcji, w którym siły wiążące są czysto elektrostatyczne. Bardziej ujemne wartości energii swobodnej Gibbsa są typowe dla chemisorpcji i tworzenia się wiązań chemicznych pomiędzy zapełnionymi orbitalami  $\pi$  w atomach tlenu i niezapełnionymi orbitalami  $\pi$  w metalach bloku d. W tym konkretnym przypadku trudno jest jednoznacznie rozróżnić dwa mechanizmy adsorpcji. Z powodu nadmiaru ładunku ujemnego na powierzchni aluminium, adsorpcja fizyczna pomiędzy elektronem i donorem grupy karbonylowej, połączonej z ujemnie naładowanym atomem tlenu, jest wysoce nieprawdopodobna. Czysta chemisorpcja także jest mało prawdopodobna ze względu na dużą elektrododatność i brak orbitali d w aluminium, zaangażowanych w tworzenie wiązań chemicznych z cząsteczkami inhibitora korozji. Ograniczenie szybkości korozji aluminium w środowiskach zasadowych przez kwasy karboksylowe można opisać za pomocą modelu wymiany ligandów i spowodowane jest przez tworzenie się związków koordynacyjnych, adsorbujących się na uwodnionej warstwie tlenków na powierzchni metalu. Związek koordynacyjny tworzy się pomiędzy anionami kwasu organicznego, obecnymi w środowisku elektrolitycznym i kationami  $Al^{3+}$  generowanymi w trakcie roztwarzania się metalu. Mechanizm chemisorpcji może występować tylko na zaadsorbowanej warstwie tlenków metali, a nie bezpośrednio na powierzchni metalu. Warto zauważyć, że nagły wzrost nachylenia izoterm po utworzeniu na powierzchni stopu aluminium AA5754 monowarstwy (Rys. 113b) wskazuje na wzrost efektu chemisorpcji i tworzenie się grubszej warstwy o lepszych właściwościach barierowych [789], co dodatkowo potwierdzają badania elipsometryczne (Rys. 111). Wyznaczone efektywności działania inhibicyjnego w dużym stopniu zależą od sekwestracji kationów  $Al^{3+}$ . Opisany mechanizm adsorpcji ma również zastosowanie w odniesieniu do seryny ( $\Delta G = -20.71$  kJ/mol). Proces adsorpcji jest możliwy z termodynamicznego punktu widzenia i został potwierdzony przez wyniki analizy XPS. Grupy aminowe są elektrofilowe, dzięki czemu mogą adsorbować się chemicznie i fizycznie na powierzchni AA5754. Proces adsorpcji aminokwasów (grup aminowych i karboksylowych) także może zachodzić według modelu wymiany ligandów. Jednak w tym przypadku wymiana ligandów w obrębie grupy aminowej jest bardzo niewydajna, co zaobserwowano w badaniach elektrochemicznych i XPS.

Badane związki organiczne można uszeregować w następującej kolejności zgodnie z ich malejącą wydajnością inhibicji:

$$\text{CAR}(30) > \text{CIT}(31) > \text{TAR}(22) \approx \text{MAL}(21) \approx \text{SUC}(20) \approx \text{MAE}(20) > \text{SER}(11)$$

Wydajność hamowania korozji zmienia się wraz ze stężeniem inhibitora korozji i zmiana ta jest największa w stężeniach nieprzekraczających  $C_{inh3d}$ . Zaobserwowano, że zarówno wydajność inhibicji, jak i efektywność działania inhibicyjnego, związane są głównie z adsorpcją grup karbonylowych C=O na powierzchni stopu aluminium AA5754 i znacząco rosną wraz ze wzrostem liczby grup karboksylowych w cząsteczce inhibitora korozji. Najwyższa efektywność działania inhibicyjnego zapewniana jest przez kwasy trikarboksylowe, nawet przy niskich stężeniach. Różnice w  $IE$  mogą wynikać z gęstości elektronowej grup karboksylowych, a także wielkości cząsteczek [306,770]. Wyniki te potwierdzają badania Sarangapani i wsp. [716] na kwasie cytrynowym, bursztynowym, jabłkowym i mlekowym.

W przeciwieństwie do grup karboksylowych, obecność i ilość grup hydroksylowych w cząsteczce inhibitora korozji nie zmienia znacząco ani efektywności działania przy wysokich stężeniach inhibitora, ani jego wydajności inhibicji. Kwas trikarboallilowy, który nie zawiera grup hydroksylowych, charakteryzuje się nieco niższą wartością  $C_{inh3D}$ , podczas gdy jego wydajność inhibicji w stężeniach przekraczających  $C_{inh3D}$  jest prawie taka sama. W porównaniu do kwasu trikarboallilowego, obecność grupy hydroksylowej w kwasie cytrynowym przesuwają punkt izoelektryczny tlenku glinu o prawie jedną jednostkę pH niżej, wpływając tym samym na pH w pobliżu powierzchni aluminium, jak również zmniejszając ruchliwość cząsteczek. Wydajności hamowania wszystkich analizowanych kwasów dikarboksylowych są zbliżone. Najwyższą efektywność działania inhibicyjnego przy stężeniach przekraczających  $C_{inh3D}$  obserwuje się dla kwasu bursztynowego, który nie zawiera grup hydroksylowych.

Wykazano, że wzrost efektywności działania inhibicyjnego kwasów karboksylowych związany jest głównie z ilością grup karboksylowych w cząsteczce inhibitora korozji. Stop aluminium AA5754 w środowisku elektrolitycznym z dodatkiem kwasów trikarboksylowych (kwas trikarboallilowy, kwas cytrynowy) charakteryzował się najwyższymi zmierzonymi wartościami rezystancji przeniesienia ładunku.

Obliczone na podstawie izoterm adsorpcji Langmuira dla każdego z badanych związków organicznych wartości energii swobodnej Gibbsa były podobne i mieściły się w zakresie od -21 do -17 kJ/mol. Postulowano, że mechanizm inhibicji korozji stopu aluminium AA5754 w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasów karboksylowych i seryny opiera się na modelu wymiany ligandów. Podobieństwo w strukturze i grubości warstw adsorpcyjnych utworzonych przez kwasy tri- i dikarboksylowe również zostało potwierdzone przez monitorowanie zmian pojemności efektywnej, badania XPS i pomiary elipsometryczne przy wysokich stężeniach inhibitora korozji. Warstwy adsorpcyjne zawierały głównie wiązania C-O, co ujawniła analiza XPS. Z drugiej strony, warstwy utworzone przez inhibitory korozji, zapewniające wyższą odporność korozyjną chronionego stopu aluminium, charakteryzowały się znacznym udziałem grup karboksylowych i karbonylowych, obecnych w ich strukturze. Stwierdzono również, że tworzenie się zaadsorbowanej warstwy poprzedzone jest

zmniejszeniem się ilości chemisorbowanej wody na powierzchni metalu. To odkrycie stanowi dowód na zaproponowany mechanizm adsorpcji oparty na wymianie ligandów, który wpływa na właściwości barierowe, oferowane przez warstwę.

Im większa liczba grup karboksylowych, tym lepsze działanie antykorozyjne. Jednakże, większa liczba grup karboksylowych miała również wpływ na wydajność inhibicji, pozwalając na bardziej skuteczne tworzenie się zaadsorbowanej monowarstwy przy niższych stężeniach inhibitora z powodu sekwestracji jonów  $Al^{3+}$ . Krytyczne stężenie inhibitora, które jest wystarczające do pełnego pokrycia powierzchni zaadsorbowaną monowarstwą, było najniższe dla kwasu trikarboallilowego (ok.  $6.5 \text{ mmol/dm}^3$ ) oraz kwasu cytrynowego (ok.  $8.0 \text{ mmol/dm}^3$ ). Wartości te były dwa razy niższe niż w przypadku kwasów dikarboksylowych.

Seryna (aminokwas z jedną grupą karboksylową) zapewniała najniższą efektywność działania inhibicyjnego w badanym zakresie stężeń inhibitora. Podczas, gdy termodynamika procesu adsorpcji seryny była podobna do pozostałych z badanej grupy związków organicznych, zaadsorbowana warstwa seryny nie zapewniała porównywalnych właściwości barierowych i wydajności inhibicji. Obecność tylko jednej grupy karboksylowej w cząsteczce seryny jest najbardziej prawdopodobną przyczyną tych obserwacji. Grupa aminowa w serynie nie wpływała na poprawę właściwości kompleksotwórczych i tworzenie się związków chelatowych.

Wpływ związany z obecnością i liczbą grup hydroksylowych w cząsteczce inhibitora korozji jest drugorzędny w porównaniu do wkładu grup karboksylowych. Jednak badania XPS wykazały, że najskuteczniejsze inhibitory korozji miały najniższy udział grup hydroksylowych na powierzchni chronionego stopu aluminium AA5754. Zaobserwowano także, że kwas bursztynowy i maleinowy, które nie mają grup hydroksylowych w strukturze cząsteczki, wykazywały lepszą efektywność działania inhibicyjnego niż kwas jabłkowy i winowy. Ponadto, kwas cytrynowy posiadał niższą wydajność inhibicji w porównaniu do kwasu trikarboallilowego. Jedyną różnicą pomiędzy tymi dwoma kwasami karboksylowymi jest brak grupy hydroksylowej w kwasie trikarboallilowym. Ta subtelna zmienność struktury cząsteczki inhibitora korozji nie wpływała na jego efektywność działania inhibicyjnego przy stężeniach powyżej  $10 \text{ mmol/dm}^3$ . Dla każdego z badanych inhibitorów korozji wzrost jego stężenia w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) przekładał się na poprawę efektywności działania inhibicyjnego. Ta zależność nie zawsze ma miejsce w przypadku anodowych inhibitorów korozji, w których obecność aktywnych korozyjnie mikroogniw galwanicznych może powodować wzrost szybkości korozji chronionego metalu przy niskich stężeniach inhibitora.

### **VII.7. Ocena efektywności działania zielonych inhibitorów korozji aluminium na przykładzie ekstraktów z żurawiny i produktów pszczelich**

Większość dostępnych komercyjnie syntetycznych inhibitorów korozji jest droga i wykazuje negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne. Z tego względu, w ciągu ostatnich lat, obserwuje się wzrost zainteresowania możliwością wykorzystania produktów pochodzenia naturalnego jako zielonych inhibitorów korozji, które cechują się niskim kosztem wytwarzania, dużą dostępnością oraz są ekologiczne i biodegradowalne. Ekstrakty roślinne stanowią bogate

źródło związków chemicznych o działaniu inhibicyjnym, takich jak np.: alkaloidy, flawonoidy, taniny, celuloza i związki wielopierścieniowe.

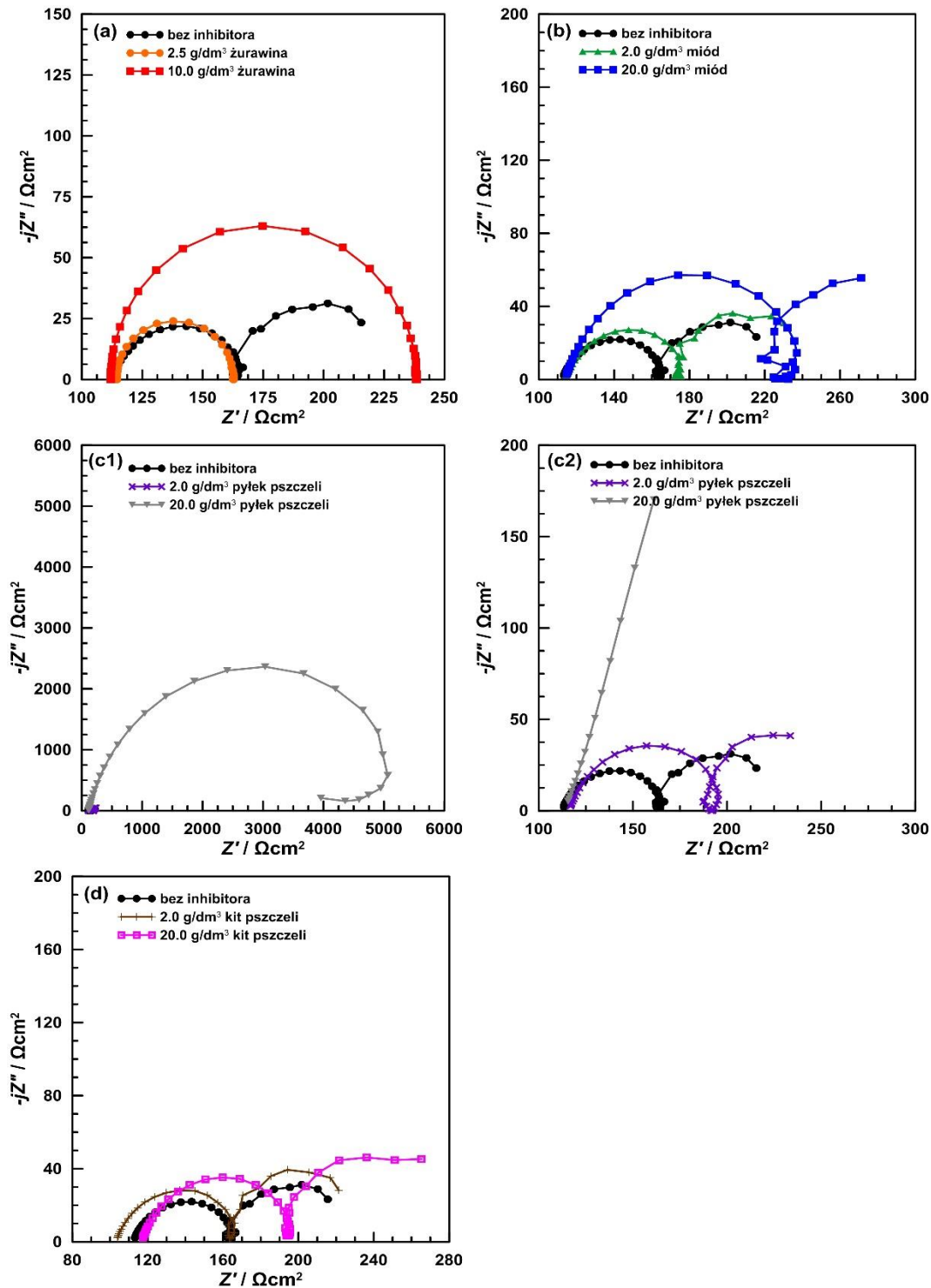
Zielone inhibitory korozji posiadają właściwości podobne do syntetycznych związków chemicznych. Ich mechanizm działania w większości przypadków polega na tworzeniu warstw adsorpcyjnych na powierzchni chronionego metalu. W temperaturze pokojowej adsorpcja ma charakter fizyczny lub chemiczny, zaś w podwyższonych temperaturach dominuje proces oparty na chemisorpcji.

Główną wadą, a zarazem ograniczeniem, w stosowaniu zielonych inhibitorów korozji jest ich złożony skład chemiczny. Substancje aktywne pochodzenia naturalnego zawarte w ekstrakcie mogą wzmacniać lub hamować swoje działania inhibicyjne. Istotny jest również skład środowiska elektrolitycznego (np. obecność halogenków), który również będzie oddziaływać na właściwości inhibicyjne zielonych inhibitorów korozji. Więcej informacji na temat zielonych inhibitorów korozji można znaleźć w punkcie I.5.3 pracy.

Ostatni etap pracy badawczej polegał na oznaczeniu możliwości zastosowania produktów pochodzenia naturalnego jako zielonych inhibitorów korozji stopu aluminium AA5754 w środowisku buforu wodorowęglanowego o  $\text{pH} = 11$ . Do badań wytypowano żurawinę oraz produkty pochodzenia pszczelego: miód, pyłek i kit (propolis). Miód i pyłek stosowano w nieprzetworzonej postaci, natomiast żurawinę i kit, ze względu na ich ograniczoną rozpuszczalność w elektrolicie bazowym, w formie alkoholowych ekstraktów.

Na Rys. 114 przedstawiono widma impedancyjne EIS otrzymane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym z dodatkiem badanych zielonych inhibitorów korozji. Ich kształt jest typowy dla procesu aktywnej korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych. Widma EIS dla próbek AA5754 eksponowanych w roztworach z dodatkiem 2.5 i 10.0 g/dm<sup>3</sup> ekstraktu z żurawiny (Rys. 114a) dla badanego zakresu częstotliwości pomiarowych składają się z jednej stałej czasowej w postaci pętli pojemnościowej. Dla pozostałych układów na widmach impedancyjnych obecne są dwie i fragment 3. stałej czasowej. Ich sens fizyczny przedyskutowano w podrozdziale VII.1.

O poprawie odporności korozyjnej stopu aluminium w buforze wodorowęglanowym o  $\text{pH} = 11$  z dodatkiem badanych zielonych inhibitorów korozji świadczą zmiany występujące w obrębie wysokoczęstotliwościowej stałej czasowej. Największy wzrost średnicy pętli pojemnościowej obserwuje się dla 20.0 g/dm<sup>3</sup> dodatku pyłku pszczelego (Rys. 114c1 i c2). Zarejestrowana wartość impedancji jest o rząd wielkości wyższa w porównaniu do środowiska elektrolitycznego bez inhibitora korozji. Dla pozostałych zielonych inhibitorów korozji także widoczny jest wzrost średnicy pętli pojemnościowej, ale zmiany te nie są już tak duże.



**Rys. 114.** Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem zielonych inhibitorów korozji: (a) ekstraktu z żurawiny, (b) miodu, (c1) i (c2) pyłku pszczelego, (d) ekstraktu z kitu pszczelego. Zakres częstotliwości: od 10.0 kHz do 0.1 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 15 mV. Pomiary EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez 30 min.

W celu wyznaczenia efektywności działania inhibicyjnego ekstraktu z żurawiny i produktów pszczelich, zakres widm impedancyjnych EIS ograniczono do 1. stałej czasowej (do 3 Hz) i wykonano ich analizę za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(C_{DL}R_{CT})$ .



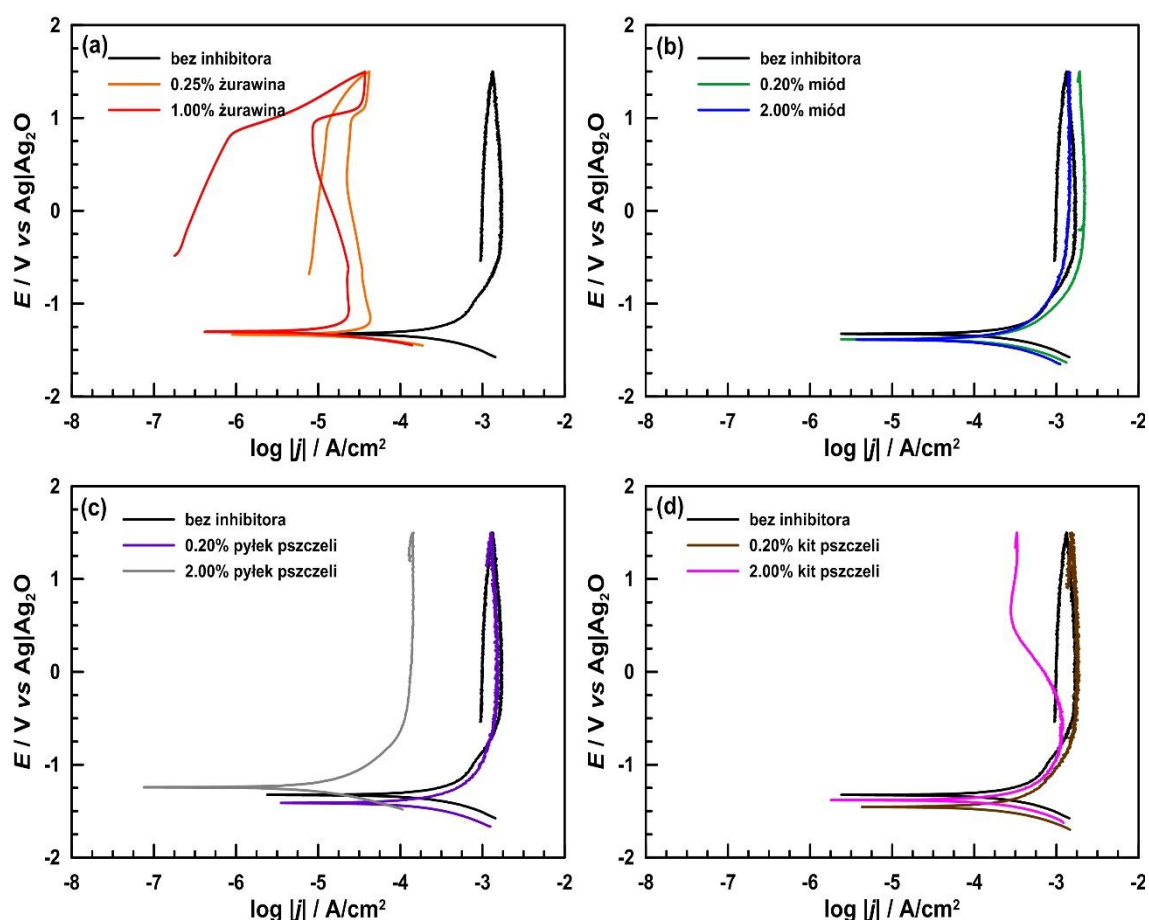
W oparciu o wyznaczone wartości rezystancji przeniesienia ładunku i korzystając z równania (83) obliczono  $IE$ . Wyniki zaprezentowano w Tabeli 52.

**Tabela 52.** Efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie pomiarów EIS i CP dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem badanych zielonych inhibitorów korozji.

Inhibitor korozji	$C_{inh} / \text{g/dm}^3$	EIS		CP	
		$R_{CT} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$IE^{EIS} / \%$	$j_{kor} / \mu\text{A/cm}^2$	$IE^{CP} / \%$
Bufor	---	48.45	---	168.00	---
Żurawina	2.5	48.25	-0.41	123.60	26.43
	10.0	126.45	61.69	108.90	35.18
Miód	2.0	58.30	16.90	172.00	-2.32
	20.0	118.90	59.25	148.00	11.90
Pyłek pszczeleli	2.0	75.49	35.82	160.00	4.76
	20.0	4766.00	98.98	17.50	89.58
Kit pszczeleli	2.0	59.90	19.12	183.00	-8.93
	20.0	75.06	35.45	178.00	-5.95

Na podstawie danych zawartych w Tabeli 52 widać, że każdy z badanych zielonych inhibitorów korozji wpływa na ograniczenie szybkości korozji stopu aluminium AA5754 w buforze wodorowęglanowym (pH = 11). Jedynie w przypadku 2.5 g/dm<sup>3</sup> dodatku ekstraktu z żurawiny wartość  $IE$  jest ujemna (-0.41%), co świadczy o nieznacznym wzroście szybkości korozji AA5754 w tym środowisku. Efektywność działania inhibicyjnego rośnie wraz ze wzrostem stężenia zielonych inhibitorów korozji. Spośród badanej grupy produktów pochodzenia naturalnego, pyłek pszczeleli wykazuje najwyższe działanie inhibicyjne w ograniczeniu procesu degradacji stopu aluminium AA5754 w buforze wodorowęglanowym o pH = 11. Przy stężeniu 2.0 g/dm<sup>3</sup> jego  $IE$  wynosi ~36%, a dla 20.0 g/dm<sup>3</sup> jest równa ~99%.

Wpływ zielonych inhibitorów korozji na przebieg krzywych polaryzacji cyklicznej dla stopu aluminium AA5754 w buforze wodorowęglanowym o pH = 11 zaprezentowano na Rys. 115. Wykresy  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane w środowiskach elektrolitycznych z dodatkiem miodu, 2.0 g/dm<sup>3</sup> pyłku pszczelego i ekstraktu z kitu pszczelego (Rys. 115b – d) posiadają identyczny charakter zmian jak w elektrolicie bez inhibitora korozji. Stop aluminium AA5754 w całym zakresie polaryzacji anodowej znajduje się w stanie aktywnym i ulega degradacji. W przypadku ekstraktu z żurawiny (Rys. 115a) i 20.0 g/dm<sup>3</sup> dodatku pyłku pszczelego na krzywych polaryzacji cyklicznej obserwuje się obecność stanu pasywnego (gęstość prądu na poziomie 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>). Dla ekstraktu z żurawiny stan pasywny jest stabilny do ok. +1.0 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O, natomiast dla 20.0 g/dm<sup>3</sup> dodatku pyłku pszczelego utrzymuje się on w całym zakresie polaryzacji anodowej do +1.5 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Dodatkowo, w Tabeli 52 zamieszczono wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej gęstości prądu korozyjnego i efektywności działania inhibicyjnego. Ponownie, najwyższą wartość  $IE$  (~90%) ma 20.0 g/dm<sup>3</sup> dodatek pyłku pszczelego.



**Rys. 115.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem zielonych inhibitorów korozji: (a) ekstraktu z żurawiny, (b) miodu, (c) pyłku pszczelego, (d) ekstraktu z kitu pszczelego. Zakres polaryzacji: od  $-0.25 \text{ V vs } E_{\text{OCP}}$  do  $+1.50 \text{ V vs Ag|Ag}_2\text{O}$ . Szybkość zmian potencjału w czasie:  $1 \text{ mV/s}$ . Graniczna gęstość prądu:  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

W literaturze naukowej istnieje wiele doniesień dotyczących efektywności działania inhibicyjnego zapewnianej przez produkty pszczele. Pod kątem stopnia złożoności mieszanin związków aktywnych obecnych w ekstraktach naturalnych, produkty pszczele stanowią nie lada wyzwanie [790–794]. Według pracy Janoskova i wsp. [795] w ich skład wchodzi ponad 300 substancji należących do różnych grup związków chemicznych, takich jak: węglowodory, alkohole, ketony, kwasy organiczne, terpeny czy pochodne benzenu. Produkty pszczele zakwalifikowano również jako zielone inhibitory korozji aluminium [382,383,591]. Ich efektywność działania w środowisku wody morskiej wynosi nawet 82%, a mechanizm inhibicji powiązany jest z obecnością cienkiej warstwy adsorpcyjnej utworzonej na powierzchni chronionego metalu. Na podstawie badań techniką spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR, ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*) wykazano, że w/w warstwę adsorpcyjną tworzą oddziaływania grup funkcyjnych C-O, C=O, C=C, -OH i -NH, zaś mechanizm adsorpcji jest zgodny z założeniami modelu Langmuira [382,383].

W składzie miodów i pyłków pszczelich wykryto obecność licznych alifatycznych kwasów di- i trikarboksylowych, co potencjalnie wskazuje na możliwość zastosowania tych produktów jako inhibitorów korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych [796,797]. Dalsza część

tego podrozdziału poświęcona jest ograniczeniu procesu korozji aluminium w roztworach alkalicznych przez ekstrakty z pyłku pszczelego, który we wstępnych badaniach charakteryzował się najwyższą efektywnością działania inhibicyjnego spośród badanej grupy produktów pszczelich. Wyniki prac poświęconych oznaczeniu mechanizmu oddziaływania związków aktywnych zawartych w pyłku pszczelim opublikowano w czasopiśmie *Electrochimica Acta* [798].

Jak już przedstawiono to w punkcie 1.5.3 pracy, ekstrakty pochodzenia naturalnego często cechują się bardzo wysoką efektywnością działania jako inhibitory korozji. Ekstrakcja zielonych związków nie zawsze jednak spełnia założenia zielonej chemii, ze względu chociażby na konieczność stosowania dużych ilości rozpuszczalników organicznych w trakcie procesu oraz znacznych nakładów czasowych i energetycznych. Główne ograniczenie wynikające ze stosowania ekstraktów naturalnych wiąże się jednak ze stabilnością fizyko-chemiczną tych związków w warunkach eksploatacji [346,799]. Prowadzenie procesu ekstrakcji w podwyższonych temperaturach może prowadzić do denaturacji związków aktywnych i tym samym wpływać na obniżenie ich efektywności działania inhibicyjnego. W związku z powyższym istnieje konieczność projektowania bardziej efektywnych metod ekstrakcji, opartych na jednoetapowych procedurach czy asyście niekonwencjonalnych źródeł energii, takich jak ultradźwięki czy promieniowanie mikrofalowe [342–345].

Na potrzeby realizacji zamierzenia badawczego zdecydowano się na wykorzystanie nowatorskiej w aspekcie badań korozyjnych ekstrakcji techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC, ang. *high-performance liquid chromatography*). Podejście to umożliwiło uzyskanie ekstraktów bogatych w różne frakcje związków organicznych i miało na celu zróżnicowanie efektywności działania zielonego inhibitora korozji w zależności od składu chemicznego ekstraktu. W trakcie procedury ekstrakcji, przeprowadzonej przez dr Pawła Niedziałkowskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, stosowano różne rozpuszczalniki, opisane w Tabeli 53. Szczegółowy opis dotyczący realizacji procedury ekstrakcji zamieszczono w pracy [798]. W Tabeli 53 zestawiono również uzyskaną dla danych rozpuszczalników wydajność ekstrakcji. Otrzymana dla frakcji INH3 niska wydajność ekstrakcji wynika z wpływu na rozpuszczalność oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczaną i sugeruje znacznie niższy udział związków polarnych obecnych w tej frakcji.

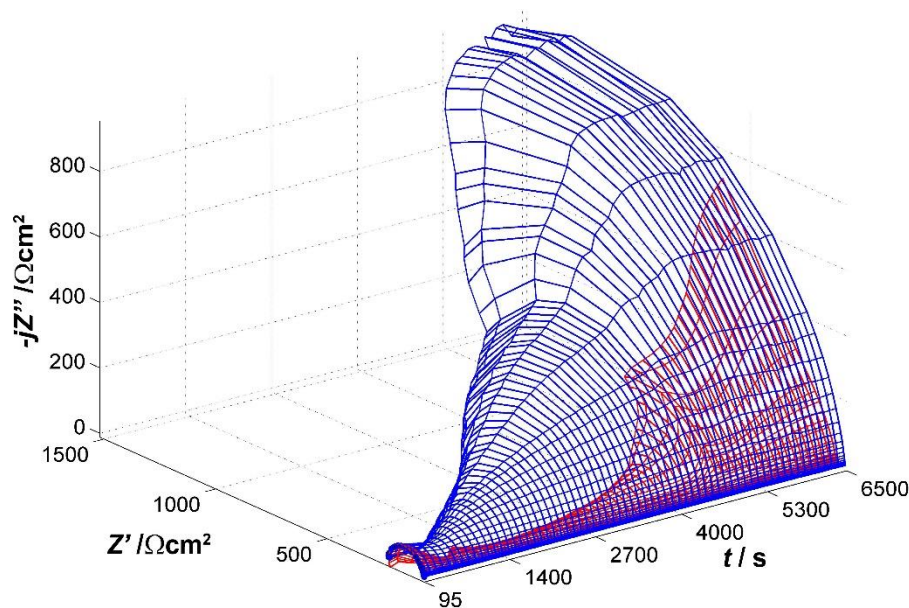
**Tabela 53.** Charakterystyka stosowanych do badań korozyjnych ekstraktów z pyłku pszczelego.

Źródło ekstraktu	Akronim	Rozpuszczalnik stosowane w procesie ekstrakcji	Wydajność ekstrakcji / %
pyłek pszczeli	INH1	woda-etanol	94.93
frakcja INH1	INH2	woda	84.06
frakcja INH1	INH3	dichlorometan	2.87

Podobnie jak w przypadku wcześniejszych badań, pomiary wykonano dla stopu aluminium AA5754. Warunki przygotowania próbek oraz elektrolitu również nie uległy zmianie. W badaniach stosowano tą samą naważkę każdego z ekstraktów, bez względu na ich wydajność w trakcie procesu ekstrakcji.

Zróznicowanie badanych ekstraktów pod kątem ich parametrów fizyko-chemicznych dokonano na podstawie analiz z wykorzystaniem chromatografii cieczowej HPLC, spektroskopii w zakresie podczerwieni FTIR oraz spektrometrii masowej z desorpcją/ionizacją laserem wspomagana matrycą i z pomiarem czasu przelotu jonów (MALDI-TOF-MS, ang. *matrix-assisted laser desorption/ionization – time of flight – mass spectrometry*). Badania te wykonane zostały przez dr Pawła Niedziałkowskiego. Spektrometria masowa wykazała, że dla każdego z badanych ekstraktów masa atomowa jego składników nie przekracza 1000. Jest to ważna obserwacja, eliminująca możliwość oddziaływania z powierzchnią stopu aluminium AA5754 związków wielkocząsteczkowych, takich jak: peptydy, oligosacharydy czy fragmenty kwasów nukleinowych. Analiza HPLC potwierdziła wcześniejsze przypuszczenia na temat wyższej liczby związków o charakterze niepolarnym w ekstrakcie INH3, co związane jest z wybraną metodą separacji. Badania techniką FTIR potwierdziły obecność w ekstraktach prostych węglowodanów, kwasów karboksylowych, ketonów, aldehydów i/lub estrów, jak również fosfolipidów.

Na Rys. 116 zaprezentowano przykładowe widma impedancyjne g-DEIS otrzymane podczas eksperymentu z nastrzykiem ekstraktu inhibitorów korozji za pomocą pompy perystaltycznej. Na podstawie charakteru zmian chwilowych widm impedancyjnych widać, że INH2 posiada wyższą efektywność działania inhibicyjnego niż INH3, wyekstrahowany z użyciem rozpuszczalnika organicznego. Efekt ten jest szczególnie dostrzegalny na początku trwania ekspozycji, przy niskich stężeniach ekstraktu w środowisku elektrolitycznym. Można zaobserwować, że już dla najniższych stężeń wodnego ekstraktu INH2 następuje stopniowy wzrost rezystancji przeniesienia ładunku na granicy faz metal/elektrolit. Z kolei w przypadku niskich stężeń ekstraktu INH3, średnice półokręgów zmniejszają się, co sugeruje katalityczny wpływ związków aktywnych zawartych w ekstrakcie i powodujących wzrost szybkości korozji.



**Rys. 116.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji czasu ekspozycji otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym przy zerowej wartości prądu dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) ze zmieniającym się liniowo w czasie stężeniem ekstraktu: INH2 (linia niebieska), INH3 (linia czerwona). Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 1.0 Hz. Czas pomiaru: 6500 s [798].

Dalsza analiza wymagała przeprowadzenia modelowania chwilowych widm impedancyjnych. W tym celu zdecydowano się ponownie wykorzystać elektryczny obwód zastępczy  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$ . Jego sens fizyczny jest tożsamy do opisywanego w poprzednich podrozdziałach. Wyznaczenie chwilowych wartości rezystancji przeniesienia ładunku pozwoliło na oznaczenie efektywności działania inhibicyjnego i tym samym stopnia pokrycia powierzchni elektrody w funkcji zmieniającego się w czasie stężenia ekstraktu w środowisku elektrolitycznym. Następnie na podstawie w/w danych skonstruowano izotermę adsorpcji Langmuira. Zgodnie z modelem izotermi adsorpcji Langmuira stałą równowagi adsorpcji  $K_{ads}$  opisuje równanie (91):

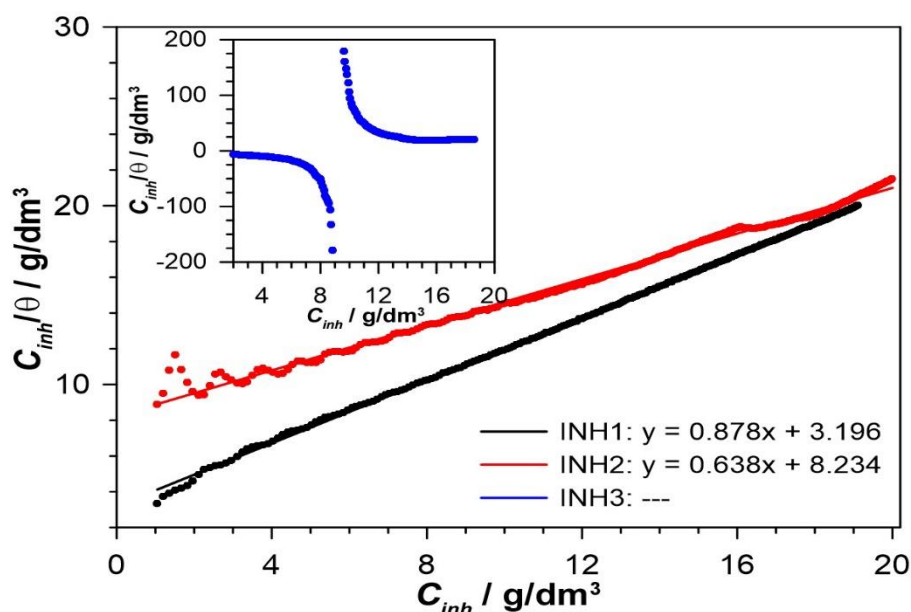
$$K_{ads} \cdot C_{inh} = \left( \frac{\theta}{1 - \theta} \right) \quad (91)$$

Równanie (91) można przekształcić do postaci liniowej [383,800]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (92)$$

Równanie (92) przedstawione w tej formie jest szczególnie pomocne w przypadku opisu inhibitorów korozji złożonych z ekstraktów wieloskładnikowych, gdzie nie możliwe jest bezpośrednie wyznaczenie masy molowej inhibitora [669,801–803]. Sytuacja ta ma miejsce w powyższym przypadku.

Izotermi adsorpcji Langmuira wyznaczone dla każdego z badanych ekstraktów zaprezentowano na Rys. 117. Wyniki przedstawiono w całym spektrum badanych stężeń inhibitorów ze względu na fakt, iż wykresy zmian parametru *quasi*-pojemnościowego  $Q_{CPE}$  w funkcji ich stężenia nie wykazywały obecności przegięć, charakterystycznych dla wysycenia powierzchni i uformowania się monowarstwy inhibitora, jak miało to miejsce w przypadku badanych wcześniej kwasów karboksylowych.



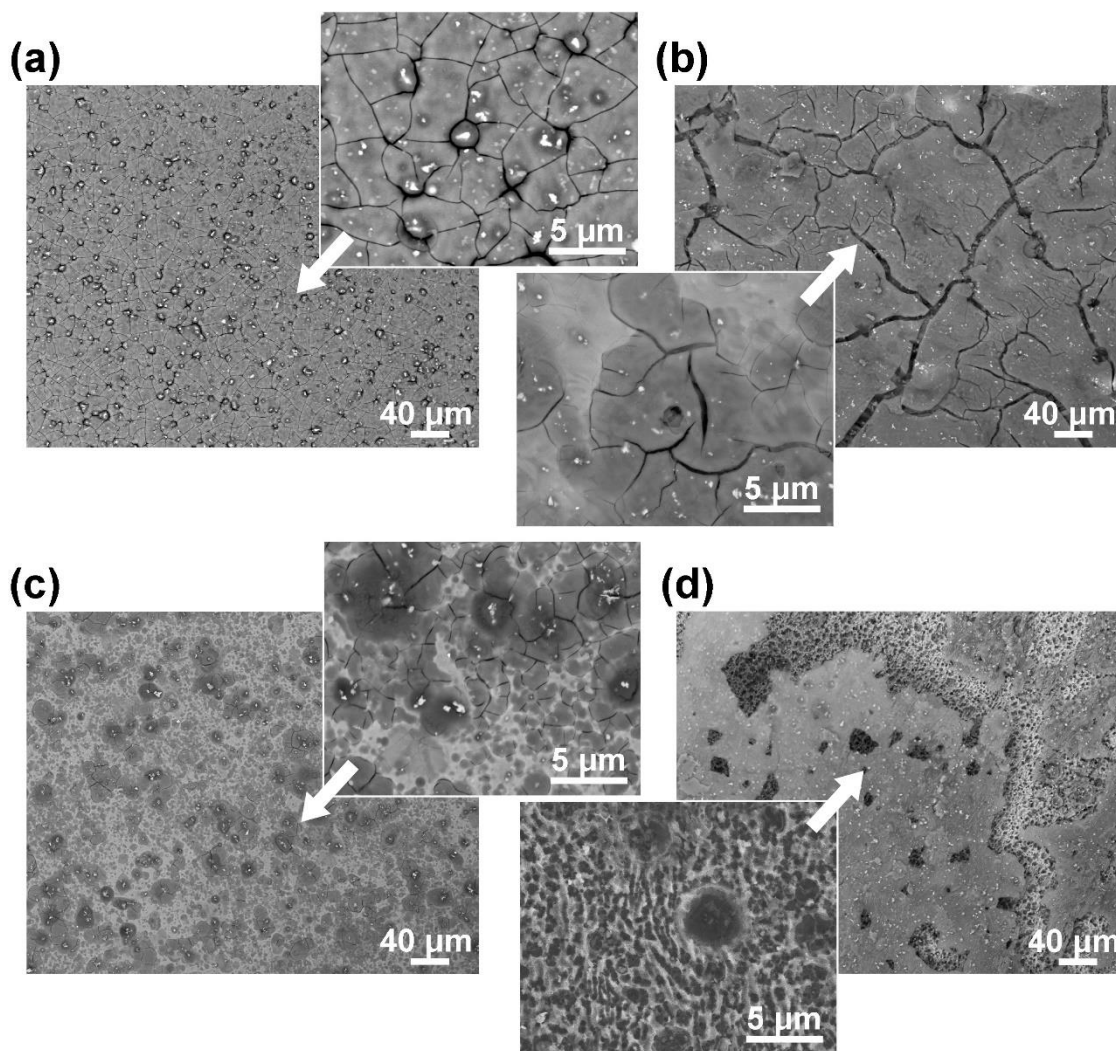
**Rys. 117.** Izotermi adsorpcji Langmuira wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem badanych ekstraktów inhibitorów korozji [798].

Analizując wykresy  $C_{inh}/\Theta = f(C_{inh})$  zamieszczone na Rys. 117 bez trudu można zauważyć wysokie podobieństwo pomiędzy izotermami adsorpcji wyznaczonymi dla ekstraktów INH1 i INH2. Jest ono dostrzegalne w całym zakresie badanych stężeń. Całkowicie odmiennym przebiegiem charakteryzuje się proces formowania się warstwy adsorpcyjnej tworzonej przez cząsteczki zawarte w ekstrakcie INH3. Mechanizm adsorpcji nie spełnia założeń modelu Langmuira, natomiast asymptotyczny charakter zmian funkcji z równania (92) wynika z faktu, że dla niskich stężeń obecność INH3 wpływa na wzrost szybkości korozji aluminium, zamiast ją hamować. Zjawisko to wynika z powstawania ogniw aktywno-pasywnych przy zbyt niskim stężeniu inhibitora korozji i jest powszechnie opisywane w badaniach inhibitorów anodowych.

W przypadku ekstraktów INH1 i INH2, izotermy adsorpcji Langmuira posłużyły dodatkowo do wyznaczenia wartości energii swobodnej Gibbsa, zgodnie z zależnością (84). Bardzo zbliżone wartości  $\Delta G$ , równe  $-5.93$  kJ/mol dla INH1 i  $-4.66$  kJ/mol dla INH2, potwierdzają podobny mechanizm oddziaływania związków aktywnych z powierzchnią badanego stopu aluminium AA5754 w buforze wodorowęglanowym o  $\text{pH} = 11$ . Ujemna wartość energii swobodnej Gibbsa wskazuje na samorzutny charakter procesu adsorpcji, nawet dla niskich stężeń ekstraktu. Wartość  $\Delta G$  nie przekraczająca  $-20$  kJ/mol świadczy o fizycznym mechanizmie procesu adsorpcji opartym na oddziaływaniach elektrostatycznych.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że związki aktywne, odpowiedzialne za wysoką efektywność działania inhibicyjnego pyłku pszczelego, występują w znacznie wyższych stężeniach w ekstrakcie INH2, tym samym najprawdopodobniej mają one charakter polarny. Z kolei związki zawarte w ekstrakcie INH3 wymagają znacznie wyższych stężeń w celu zapewnienia ich skutecznego działania inhibicyjnego. W stężeniach do  $\sim 20$  g/dm<sup>3</sup> efektywność działania inhibicyjnego zawartych w ekstraktach związków aktywnych jest na podobnym poziomie.

Na Rys. 118 przedstawiono mikrografie SEM wykonane po 18 godzinach ekspozycji próbek ze stopu aluminium AA5754 w środowisku buforu wodorowęglanowego ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem 10 g/dm<sup>3</sup> ekstraktów inhibitorów korozji. Na zdjęciach trudno dostrzec mikrostrukturę wypolerowanych próbek, widoczne są jedynie fazy o charakterze katodowym względem osnowy stopu aluminium w postaci jasnych punktów. Wtrącenia te składają się z glinu, żelaza, chromu, manganu i krzemu o zróżnicowanej stechiometrii [678,804,805]. Podczas ekspozycji w agresywnym korozyjnie środowisku elektrolitycznym, zainicjowana zostaje korozja osnowy stopu aluminium AA5754 wokół wtrąceń katodowych na skutek obecności mikroogniw galwanicznych. Efekt ten można zaobserwować na mikroografiach SEM w trybie BSE w postaci ciemnej obwódki. W szczątkowym obrazie mikrostruktury nie widać obecności faz anodowych, które uległy rozтворzeniu. Bogate w magnez wtrącenia międzymetaliczne ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ ) łatwo ulegają utlenianiu, co prowadzi do utworzenia wodorotlenków i wodorowęglanów magnezu oraz osadów w postaci uwodnionych tlenków krzemu, które mogą częściowo ograniczać procesy dyfuzyjne [678].



**Rys. 118.** Mikrografie SEM, zarejestrowane w trybie elektronów wstecznie rozproszonych BSE, przedstawiające topografię powierzchni stopu aluminium AA5754 po 18 h ekspozycji (a) w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) oraz z dodatkiem  $10 \text{ g/dm}^3$  ekstraktów inhibitorów korozji: (b) INH1, (c) INH2, (d) INH3 w warunkach samo-korozji. Powiększenia: 200x (skala  $40 \mu\text{m}$ ) i 1000x (skala  $5 \mu\text{m}$ ) [798].

Powierzchnia próbki AA5754 po ekspozycji wyłącznie w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) (Rys. 118a) pokryta jest gęstą siatką mikropęknięć. Jej obecność potwierdza powstawanie na powierzchni stopu aluminium nierozpuszczalnych produktów korozji, podczas gdy spękania wynikają z próżniowego charakteru badań SEM, prowadzonych na częściowo uwodnionej warstwie. W przypadku ekspozycji w środowisku elektrolitycznym z dodatkiem ekstraktu INH1 (Rys. 118b) warstwa ta jest znacząco grubsza, a pojedyncze widoczne spękania są większe. Na podstawie analiz mikroskopowych można zaobserwować, że proces korozji w najmniejszym stopniu prowadzi do degradacji powierzchni próbki eksponowanej w roztworze zawierającym INH2 (Rys. 118c), gdzie mikrospeknięcia mają bardzo lokalny charakter, zorientowany wokół katodowych wtrąceń międzymetalicznych. Ograniczona liczba pęknięć wskazuje na niższy stopień uwodnienia badanej warstwy i przypuszczalnie jej mniejszą grubość.

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku badań elektrochemicznych, powierzchnia próbki AA5754 eksponowanej w buforze wodorowęglanowym z dodatkiem  $10 \text{ g/dm}^3$

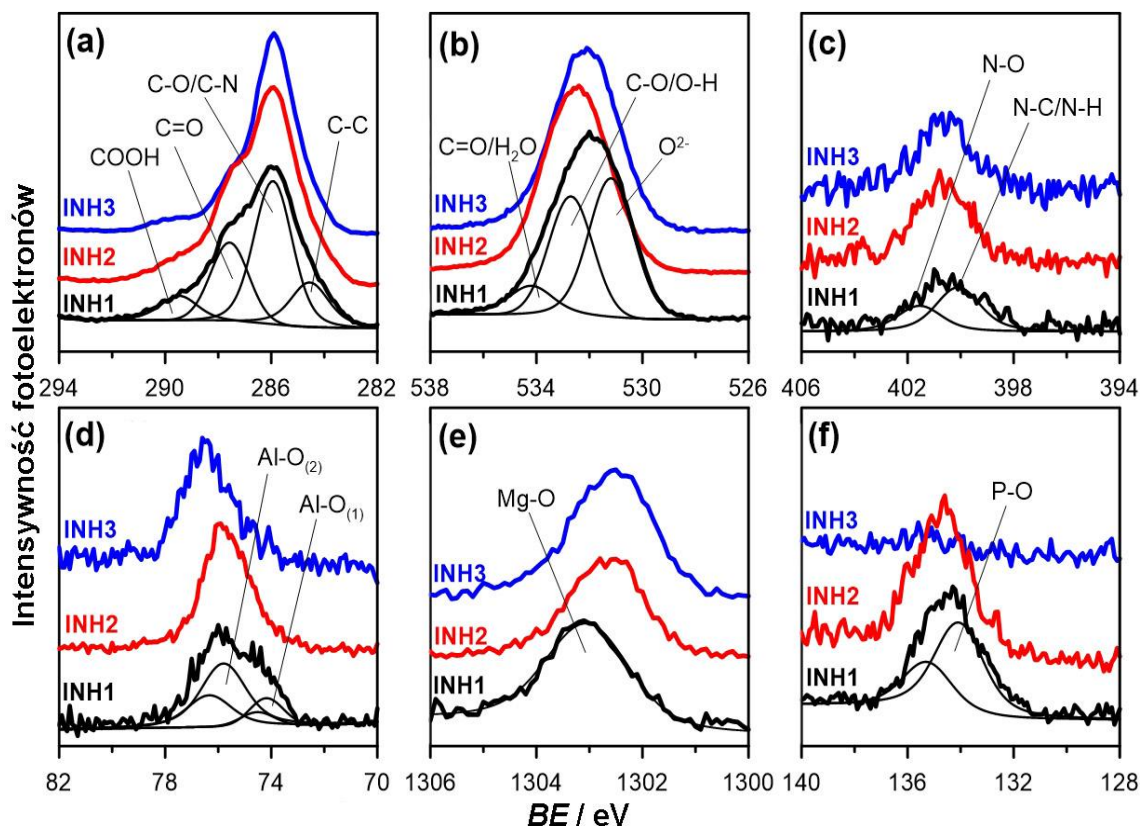
organicznego ekstraktu INH3 (Rys. 118d) znacząco różni się od pozostałych. Na powierzchni stopu aluminium obecna jest gruba warstwa produktów korozji, która ulega częściowej delaminacji. Może prowadzić to do powstawania opisanych wcześniej ogniw aktywno-pasywnych. Warstwa produktów korozji nie wpływa w istotny sposób na ograniczenie procesów dyfuzyjnych. Powierzchnia pod warstwą produktów korozji wykazuje znaczny stopień zdegradowania. Kawerny, o rozmiarach 5 – 10  $\mu\text{m}$ , prawdopodobnie powstały na skutek odrywania się wtrąceń katodowych, na których wydzieliał się gazowy wodór. Na podstawie mikrografii SEM można wysunąć hipotezę, że związki chemiczne zawarte w ekstrakcie INH3 zwiększają rozpuszczalność warstwy produktów korozji wytworzonej na powierzchni aluminium w wyniku korozji w wodnych środowiskach zasadowych.

Powierzchniowy skład chemiczny stopu aluminium AA5754 po ekspozycji w buforze wodorowęglanowym ( $\text{pH} = 11$ ) z dodatkiem badanych ekstraktów inhibitorów korozji został oznaczony na podstawie analiz wysokorozdzielczościowych widm XPS, zarejestrowanych w zakresie energetycznym występowania pików dla glinu i magnezu (głównego dodatku stopowego) oraz innych pierwiastków, których obecność należałoby wiązać z adsorpcją związków aktywnych zawartych w badanych ekstraktach (Rys. 119).

Opis grup funkcyjnych występujących na powierzchni stopu aluminium AA5754 jest charakterystyczny dla procesu korozji aluminium i formowania się warstwy produktów korozji w wodnych środowiskach alkalicznych. Dostrzegalna jest też znacząca obecność węgla i tlenu przy energiach wiązania odpowiadających grupom hydroksylowym, a także karbonylowym i karboksylowym. Należy zauważyć, że zawartość karboksylowych grup funkcyjnych na powierzchni stopu AA5754 dla ekstraktów INH1 i INH2 stanowi niemal 40% at. całkowitego udziału węgla, podczas gdy dla INH3 jest ona niższa i liczy zaledwie 25% at. (Tabela 54). Jest to istotna obserwacja, biorąc pod uwagę wysoką odporność korozyjną zapewnianą przez kwasy karboksylowe w środowiskach zasadowych.

Kolejna znacząca różnica pomiędzy ekstraktami INH1/INH2 a INH3 wynika z obecności na widmie XPS pików dla fosforu P2p. Pik P2p<sub>3/2</sub> znajduje się przy energii wiązania 134.2 eV, która jest charakterystyczna m.in. dla fosfolipidów. Również w literaturze naukowej można znaleźć doniesienia o wysokiej efektywności działania inhibicyjnego dla korozji aluminium zapewnianej przez grupy fosforanowe [728,806–809]. Dla próbki stopu aluminium AA5754 eksponowanego w INH3 wspomniany pik nie występuje. Obecność fosfolipidów może zatem prowadzić do synergicznego oddziaływania z grupami karboksylowymi w warstwie adsorpcyjnej. Podobny wniosek można również wysunąć na podstawie analizy pików Al2p, który dla ekstraktu INH3 jest znacząco przesunięty w kierunku wyższych energii wiązania. Tak jak w przypadku wcześniejszych badań, efekt ten związany jest z wyższą zawartością niestechiometrycznych, uwodnionych produktów korozji aluminium. Z kolei na podstawie analizy widma XPS dla pików N1s uznano, że związki bogate w azot nie mają znaczącego wpływu na formowanie się warstwy adsorpcyjnej. Nie znaleziono istotnych różnic pomiędzy widmami N1s dla badanych próbek zarówno pod kątem jakościowym, jak i ilościowym.





**Rys. 119.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energetycznym występowania pików: (a) C1s, (b) O1s, (c) N1s, (d) Al2p, (e) Mg1s, (f) P2p dla stopu aluminium AA5754 po 18 h ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 10 g/dm<sup>3</sup> badanych ekstraktów inhibitorów korozji w warunkach samo-korozji. Na widmach XPS nałożono piki odpowiadające różnym stanom chemicznym, używanym w trakcie dekonwolucji [798].

Szczegółowe zestawienie wyników dekonwolucji poszczególnych pików zaprezentowano w Tabeli 54.

**Tabela 54.** Procentowy udział (w % at.) poszczególnych stanów chemicznych wyznaczonych na podstawie dekonwolucji widm XPS w zakresie energetycznym występowania pików C1s, O1s, N1s, Al2p<sub>3/2</sub>, Mg1s i P2p<sub>3/2</sub> dla stopu aluminium AA5754 po 18 h ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 10 g/dm<sup>3</sup> badanych ekstraktów inhibitorów korozji w warunkach samo-korozji [798].

Pik	Stan chemiczny	BE / eV	INH1	INH2	INH3
C1s	C-C	284.6	7.8	8.8	11.9
	C-O/CN	286.0	22.6	25.7	44.1
	C=O	287.5	12.0	16.8	14.6
	OC=O	289.4	4.4	3.9	3.9
O1s	O <sup>2-</sup>	531.3	17.1	11.5	9.2
	CO/OH	532.7	17.4	19.1	9.0
	C=O/H <sub>2</sub> O	534.2	4.4	4.6	1.9
Al2p <sub>3/2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74.3	1.2	0.2	---
	Al <sub>n</sub> .tlenki	76.0	4.3	4.7	2.4
N1s	CN/CH	400.2	0.9	1.0	0.7
	NO	401.7	1.5	0.6	0.7
Mg1s	Mg <sub>t</sub> lenki	1302.7	2.3	1.3	1.6
P2p <sub>3/2</sub>	P-O	134.2	4.1	1.8	---

Użyte do badań korozyjnych ekstrakty z pyłku pszczelego zostały przygotowane przy pomocy różnych rozpuszczalników, takich jak: woda/etanol (INH1), woda (INH2) oraz dichlorometan (INH3). Na podstawie przeprowadzonych pomiarów elektrochemicznych i analiz mikro- i spektroskopowych wykazano, że ekstrakty te posiadają zróżnicowaną aktywność inhibicyjną w hamowaniu procesu korozji stopu aluminium AA5754 w środowisku buforu wodorowęglanowego o  $\text{pH} = 11$ . Wodny ekstrakt INH2 przejawia podobną skuteczność hamowania korozji jak ekstrakt otrzymany z oryginalnego materiału INH1, natomiast organiczny ekstrakt INH3 charakteryzuje się niską efektywnością działania, która przy najniższych stężeniach inhibitora jest nawet ujemna.

Dzięki zastosowaniu metodyki badawczej opartej na pomiarach g-DEIS w funkcji zmieniającego się liniowo w czasie stężenia inhibitora korozji, dozowanego do celki korozyjnej za pomocą pompy perystaltycznej, wyznaczono dokładną wartość energii swobodnej Gibbsa i wykazano, że proces adsorpcji cząsteczek związków aktywnych zawartych w badanych ekstraktach zachodzi samorzutnie. Dodatkowo, adsorpcja INH1 i INH2 przebiega zgodnie z modelem Langmuira, zaś dla INH3 nie są spełnione jego założenia. Określono także mechanizm adsorpcji, który ma charakter fizyczny i zachodzi w wyniku oddziaływań elektrostatycznych. Odmierna natura interakcji ekstraktu INH3 może wynikać z innego mechanizmu jego działania, opartego np. na tworzeniu związków kompleksowych przez zawarte w nim związki aktywne.

Badania XPS powierzchni stopu aluminium AA5754 po ekspozycji w środowisku bufora wodorowęglanowego z dodatkiem badanych ekstraktów inhibitorów korozji w warunkach samo-korozji potwierdziły znacznie silniejsze oddziaływanie związków zawierających grupy funkcyjne karboksylowe i karbonylowe, obecnych w ekstraktach INH1 i INH2, z powierzchnią chronionego metalu. Próbką eksponowana w roztworze elektrolitycznym z dodatkiem  $10 \text{ g/dm}^3$  ekstraktu INH3 jako jedyna na widmach XPS nie posiadała piku charakterystycznego dla grup fosforanowych.

## VIII. ZNACZENIE APLIKACYJNE WYNIKÓW BADAŃ

Przedstawiona w rozprawie doktorskiej tematyka badawcza, dotycząca charakterystyki elektrochemicznej odporności korozyjnej aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych, jest niezwykle ważna i rokująca na przyszłość. Uzyskane wyniki badań mogą przyczynić się do rozszerzenia potencjału aplikacyjnego tych materiałów, jak również częściowo wyeliminować istniejące obecnie problemy, związane z przyspieszoną degradacją aluminium w elektrolitach alkalicznych.

Zastosowanie dynamicznych pomiarów impedancyjnych w zakresie głębokiej polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O umożliwiło oznaczenie mechanizmu korozji aluminium w zakresie pH 14 – 8.5. Działanie to pozwoli na wykorzystanie aluminium i jego stopów jako materiałów anodowych w bateriach i ogniwach paliwowych, pracujących w szerokim zakresie potencjałów. Zaproponowana metodyka badawcza może stanowić narzędzie diagnostyczne pracy urządzeń do magazynowania energii. Monitorowanie *on-line* zmian parametrów elektrycznych, wyznaczonych w oparciu o analizę chwilowych widm impedancyjnych za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego, pozwoli na uzyskanie kompleksowej charakterystyki impedancyjnej pracy urządzenia oraz umożliwi wykrycie ewentualnych nieprawidłowości, wynikających z uszkodzenia danego komponentu wchodzącego w skład ogniwa paliwowego lub baterii.

Na podstawie badań porównawczych określono wpływ mikrostruktury stopów aluminium na ich zachowanie elektrochemiczne. Miedź jako główny dodatek stopowy obniża odporność korozyjną aluminium w roztworach alkalicznych, natomiast magnez i cynk poprawiają właściwości korozyjne. Wyniki te wskazują trend projektowania składu chemicznego stopów aluminium przeznaczonych do użytku w wodnych środowiskach zasadowych.

Dużym wyzwaniem jest przeciwdziałanie przyspieszonej degradacji aluminium i jego stopów. W pracy udowodniono, że kwas cytrynowy oraz inne kwasy karboksylowe stanowią skuteczne inhibitory korozji aluminium w środowiskach zasadowych. Ich efektywność działania inhibicyjnego uzależniona jest od ilości grup karboksylowych w cząsteczce i dla kwasów trikarboksylowych wynosi nawet 99%. Wykazanie skuteczności działania kwasu cytrynowego i jego pochodnych jako inhibitorów korozji przypuszczalnie przełoży się na wzrost zapotrzebowania na te związki, a tym samym rozwój nowych metod ich produkcji, zgodnych z zasadami zielonej chemii. W literaturze naukowej [810,811] istnieją doniesienia, że kwas cytrynowy może być pozyskiwany na drodze fermentacji z udziałem odpowiednich pleśni z różnego rodzaju surowców odpadowych, takich jak: melasa z przerobu buraków cukrowych, serwatka z produktów mlecznych, faza glicerolowa z produkcji biopaliw, otręby z przetwarzania ziaren pszenicy. Wykorzystanie odpadów spożywczych jest uzasadnione ze względów ekonomicznych, ale nie opracowano jeszcze metod, które byłyby stosowane w skali przemysłowej. Wyselekcjonowanie najwydajniejszych inhibicyjnie naturalnych pochodnych kwasu cytrynowego pozwoli na stosowanie ich w preparatach myjących do usuwania uciążliwych zanieczyszczeń z powierzchni aluminiowych i pokrytych powłokami ochronnymi.

W badaniach korozyjnych, dotyczących oceny skuteczności działania inhibitorów korozji, zaproponowano nowatorską metodę konstruowania izoterm adsorpcji, opartą na pomiarach DEIS

w trybie galwanostatycznym (g-DEIS) w funkcji zmieniającego się liniowo w czasie stężenia inhibitora dozowanego do celki korozyjnej za pomocą pompy perystaltycznej. Zaproponowane podejście badawcze zweryfikowano za pomocą „klasycznych” narzędzi pomiarowych i tym samym udowodniono jego skuteczność. Technika ta może mieć zastosowanie aplikacyjne, ponieważ jest miarodajna i stosunkowo szybka w porównaniu do innych metod oraz pozwala na dokładne wyznaczenie krytycznego stężenia inhibitora korozji, przy którym następuje formowanie się monowarstwy adsorpcyjnej na powierzchni chronionego metalu. Jest to bardzo ważne, gdyż krytyczne stężenie inhibitora korozji jest tożsame z jego maksymalną efektywnością działania inhibicyjnego, a także uzasadnione ekonomicznie w przypadku stosowania inhibitorów korozji w układach rzeczywistych np. instalacjach przemysłowych.

## IX. KIERUNKI ROZWOJOWE DALSZYCH BADAŃ

W dalszym etapie planowane jest kontynuowanie prac badawczych związanych z tematyką przedstawioną w rozprawie doktorskiej. Wciąż istnieje wiele pytań odnośnie mechanizmu anodowego roztwarzania aluminium i ograniczenia procesu korozji metalu, zapewnianego przez syntetyczne i zielone inhibitory korozji.

W celu uzyskania pełnego obrazu zjawisk zachodzących na granicy faz metal/elektrolit w trakcie procesu degradacji i inhibicji w zasadowych środowiskach elektrolitycznych zamierza się rozszerzyć warsztat badawczy o nowe narzędzia pomiarowe, takie jak: wolumetria, emisja akustyczna, elektrochemiczna nanowaga kwarcowa i spektroskopia Ramana, sprzężone z pomiarami stało- i zmiennoprądowymi, realizowanymi w czasie rzeczywistym. Planowane jest również rozwijanie zaproponowanej w pracy metodyki badawczej, opartej na dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w trybie galwanostatycznym (g-DEIS) w funkcji zmieniającego się liniowo w czasie stężenia inhibitora.

W przypadku badań dotyczących korozji stopów aluminium i roli jaką odgrywa mikrostruktura w tym procesie, należałoby zmienić podejście badawcze i ograniczyć skalę pomiarów elektrochemicznych z makro do mikro, dzięki zastosowaniu narzędzi badawczych o charakterze lokalnym. Podejście to pozwoli na oznaczenie zmian zachodzących na poziomie mikrostrukturalnym, w obrębie pojedynczych wtrąceń międzymetalicznych, a nie tak jak dotychczas w całym materiale.

Elementem dodanym do badań nad wpływem jonów nieorganicznych  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$  na zachowanie korozyjne stopu aluminium AA2024 w środowisku  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  NaOH będzie uzupełnienie ich o pomiary mikro- i spektroskopowe, obejmujące analizy SEM, EDX i XPS. W pracy postulowano, że mechanizm ograniczenia korozji stopu aluminium przez jony siarczanowe (VI) związany jest z procesem formowania przez nie ochronnej warstwy, która ogranicza procesy dyfuzyjne. Należałoby zweryfikować tę hipotezę. Wskazane jest również rozszerzenie badań o inne stopy aluminium i środowiska elektrolityczne.

Badania związane z oceną efektywności działania inhibicyjnego syntetycznych i zielonych inhibitorów korozji zostaną rozszerzone o pomiary temperaturowe, które pozwolą na uzyskanie dodatkowych informacji o naturze procesu adsorpcji. W wyniku długotrwałej ekspozycji w agresywnym korozyjnie środowisku elektrolitycznym zmieniać się może efektywność działania inhibitora korozji, co spowodowane jest np. przez dekompozycję warstwy adsorpcyjnej. Poza pomiarami temperaturowymi, planowane jest także wykonanie długoterminowych badań ekspozycyjnych, mających na celu ocenę wpływu czasu na skuteczność działania i stabilność wybranych inhibitorów korozji. Zastosowanie spektroskopii Ramana i elektrochemicznej nanowagi kwarcowej w połączeniu z pomiarami g-DEIS umożliwi badanie procesu formowania się warstwy adsorpcyjnej na powierzchni chronionego metalu w czasie rzeczywistym.

W pracy udowodniono, że inhibitory korozji pozyskiwane z odnawialnych źródeł naturalnych mogą stanowić alternatywę dla toksycznych i drogich syntetycznych związków chemicznych. Główny problem związany ze stosowaniem zielonych inhibitorów korozji polega

na braku wiedzy o związku/związkach aktywnych odpowiedzialnych za ich działanie inhibicyjne ze względu na złożony skład ekstraktów. W przypadku przedstawionych wyników badań z użyciem ekstraktów z pyłku pszczelego następny sugerowany krok będzie polegał na próbie rozdzielania, krystalizacji i charakterystyki zawartych w nim związków. Należy mieć świadomość, że pozyskiwane z produktów naturalnych ekstrakty nie są powtarzalne pod względem składu chemicznego. To generuje kolejny problem i wyzwanie, które trzeba rozwiązać. Ważnym krokiem będzie próba opracowania klasyfikatorów, które pozwoliłyby na ujednoczenie procedury ekstrakcji zielonych inhibitorów korozji i zapewniłyby porównywalne efektywności ich działania inhibicyjnego.

Ostatnie z planowanych zamierzeń badawczych ma na celu weryfikację otrzymanych wyników badań i próbę stworzenia układu baterijnego, w którym aluminium lub wybrany stop stanowiłyby materiał anodowy, a całość pracowałaby w elektrolicie alkalicznym. Dodatkowo, należałoby sprawdzić, jak dodatki inhibitorów korozji wpływają na parametry pracy baterii.

## X. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone symulacje oraz eksperymentalne badania wstępne zachowania układów elektrycznych i elektrochemicznych podczas ich polaryzacji wykazały, że optymalna szybkość zmian potencjału w czasie, stosowana w trakcie potencjodynamicznych pomiarach DEIS, powinna mieścić się w zakresie od 2 do 20 mV/s. Dla wyższych wartości skanowania uzyskiwane chwilowe widma impedancyjne charakteryzują się wysoką dyspersją punktów pomiarowych, a ich analiza obarczona jest dużym błędem. Do pomiarów elektrochemicznych w wodnych środowiskach zasadowych jako elektrodę referencyjną wytypowano elektrodę tlenkowo-srebrną Ag|Ag<sub>2</sub>O. Elektroda ta posiada stabilny i zdefiniowany potencjał ( $E^\circ = +0.215$  V vs NEK), a dzięki swojej otwartej konstrukcji (brak szota) może być stosowana w dynamicznych pomiarach impedancyjnych. Mieszanie środowiska elektrolitycznego w niewielkim stopniu wpływa na samo-korozję aluminium w badanych roztworach.

Podczas badań eksperymentalnych korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych wykorzystano szerokie spektrum technik elektrochemicznych, mikro- i spektroskopowych. Badania potwierdziły, że w zakresie pH 14 – 10 czysty technicznie stop aluminium AA1050 znajduje się w stanie aktywnym, ulegając anodowemu roztwarzaniu do jonów Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, zaś w pH = 8.5 na jego powierzchni formuje się termodynamicznie trwała warstwa pasywna. Mechanizm korozji aluminium w środowiskach zasadowych w sposób kluczowy zależy od szybkości transportu jonów OH<sup>-</sup> i Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> w płaszczyźnie przyelektrodowej.

Zarejestrowane chwilowe widma impedancyjne w badanym zakresie częstotliwości pomiarowych składają się z co najmniej dwóch stałych czasowych, a ich pochodzenie i ilość zależy od stężenia jonów hydroksylowych. W pracy zidentyfikowano pochodzenie każdej ze wspomnianych stałych czasowych. Na uwagę zasługuje fakt występowania na chwilowych widmach impedancyjnych w zakresie pośrednich i niskich częstotliwości pomiarowych ujemnej pętli pojemnościowej, zależnej od własności elektrycznych warstwy adsorpcyjnej utworzonej przez nietrwale formy pośrednie Al<sub>ads</sub><sup>+</sup>, Al<sub>ads</sub><sup>3+</sup> i OH<sub>ads</sub><sup>-</sup>. W oparciu o badania elektrochemiczne i analizy XPS wykazano tworzenie się niestechiometrycznej warstwy produktów korozji przy pH ≤ 12. Elementem dodanym przedstawionych badań jest wykazanie, że dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna stanowi doskonałe narzędzie badawcze do monitorowania procesów niestacjonarnych, zachodzących również w bardzo szerokim zakresie polaryzacji anodowej.

Następnie, zbadano wpływ dodatków głównych pierwiastków stopowych i powstających na skutek ich obecności zmian mikrostrukturalnych, które definiują odporność korozyjną stopów aluminium. Oddziaływanie to jest złożone i posiada znaczący charakter. W oparciu o przedstawione wyniki badań elektrochemicznych, mikro- i spektroskopowych, spadek odporności korozyjnej badanych stopów aluminium można uszeregować w następującej kolejności malejącej: AA1050 > AA5754 > AA6082 ≈ AA7020 >> AA2024. Warto podkreślić, że większość prac badawczych dotyczących roli mikrostruktury w odporności korozyjnej materiałów konstrukcyjnych, w tym stopów aluminium, odnosi się do zjawisk związanych

z różnymi formami korozji lokalnej. W przedstawionym przypadku, badano procesy zachodzące w trakcie anodowego roztwarzania aluminium o charakterze korozji ogólnej.

W kolejnych etapach pracy badano wpływ modyfikacji środowiska elektrolitycznego na mechanizm i kinetykę procesów korozyjnych aluminium. W pierwszej kolejności określono rolę anionów nieorganicznych na przykładzie siarczanów (VI), azotanów (V) i chlorków. W oparciu o przedstawione wyniki badań dotyczących wpływu jonów nieorganicznych na zachowanie korozyjne stopu aluminium AA2024 w środowisku zasadowym o  $\text{pH} = 12$  można stwierdzić, że jony siarczanowe (VI) wykazują działania inhibicyjne wyłącznie przy wysokich stężeniach ( $0.10 \text{ mol/dm}^3$ ). Mechanizm działania inhibicyjnego polega najprawdopodobniej na formowaniu się na powierzchni aluminium warstwy adsorpcyjnej, która ogranicza dostęp agresywnych korozyjnie jonów hydroksylowych do powierzchni metalu. Z kolei jony azotanowe (V) wpływają nieznacznie na polepszenie odporności korozyjnej aluminium dla każdego z badanych stężeń, jednak w trakcie polaryzacji anodowej działają jako aktywatory. Efekt aktywacji rośnie wraz ze stężeniem jonów  $\text{NO}_3^-$ . Dodatek jonów chlorkowych w badanych stężeniach nie powoduje istotnego wpływu na proces degradacji stopu aluminium AA2024. Jony azotanowe (V) i chlorkowe również mogą tworzyć na powierzchni aluminium warstwy adsorpcyjne, lecz charakteryzują się one większym stopniem zdefektowania i gorszymi właściwościami barierowymi.

W pracy wykazano również, że dodatek tlenku cynku do  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  roztworu NaOH może wpływać na ograniczenie procesów korozyjnych stopów aluminium. Kinetyka procesu zależy jednak w dużym stopniu od obecności dodatków stopowych, a stop aluminium AA7075 zawierający cynk jako główny dodatek stopowy cechuje się wyższą odpornością niż technicznie czysty stop AA1050.

Znaczną część pracy poświęcono badaniom elektrochemicznym i fizyko-chemicznym wpływu związków organicznych na kinetykę procesu korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych. Skupiono się w szczególności na istotnej roli alifatycznych kwasów karboksylowych jako potencjalnych inhibitorów korozji. Przedstawione wyniki badań jednoznacznie wykazują, że kwas cytrynowy stanowi doskonały inhibitor korozji w buforze wodorowęglanowym o  $\text{pH} = 11$ . Jego efektywność działania inhibicyjnego rośnie wraz ze wzrostem stężenia inhibitora i w roztworze z dodatkiem  $20 \text{ mmol/dm}^3$  efekt ochronny wynosi  $99.95\%$ . Również w tym przypadku swój wpływ ujawniła mikrostruktura stopów aluminium. Obniżony zakres stabilności warstwy adsorpcyjnej dla stopu aluminium AA5754 tłumaczony jest aktywacją procesu korozji magnezu przez kwas cytrynowy. Zauważono także, że cytrynian sodu wykazuje znikomy wpływ na ograniczenie szybkości anodowego roztwarzania stopów aluminium w elektrolitach alkalicznych.

W drugim etapie badań nad kwasem cytrynowym rozróżniono istnienie czterech typów oddziaływań inhibitora korozji z powierzchnią stopu aluminium. Przy bardzo niskich stężeniach inhibitora część powierzchni stopu pokrywa się niestechiometrycznymi produktami korozji w postaci tlenków glinu i magnezu o słabych właściwościach barierowych. Najwyższą efektywność działania kwasu cytrynowego w buforze wodorowęglanowym o  $\text{pH} = 11$  osiągnięto przy stężeniu  $9 \text{ mmol/dm}^3$ , poprzedzonym łatwym do odróżnienia krótkim regionem



przejściowym. Stężenie to jest wystarczające do utworzenia w pełni kryjącej monowarstwy adsorpcyjnej. Powyżej wartości  $9 \text{ mmol/dm}^3$ , dalszy dodatek kwasu cytrynowego przekracza tzw. krytyczne stężenie micelizacji (CMC). Przy dużym nadmiarze inhibitora, chemizm zaadsorbowanej warstwy wpływa na zmianę jego efektywności działania oraz powoduje niebezpieczeństwo związane z występowaniem korozji wżerowej. Jednakże, nawet obniżona efektywność działania inhibicyjnego dla  $100 \text{ mmol/dm}^3$  dodatku kwasu cytrynowego nadal wynosi ok. 99%. Wśród badanej grupy materiałów, tylko dodatek cynku w stopach serii 7xxx znacząco wpływał na zmianę termodynamiki procesu adsorpcji kwasu cytrynowego.

W realizowanych badaniach zaproponowano, wdrożono i potwierdzono zastosowanie nowatorskiego narzędzia do wyznaczania izoterm adsorpcji w oparciu o dynamiczną elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną realizowaną w trybie galwanostatycznym. Warto podkreślić, że technika g-DEIS przewyższa klasyczne narzędzia stosowane do wyznaczania izoterm adsorpcji Langmuira w badaniach korozyjnych pod kątem wielkości zbioru uzyskiwanych danych pomiarowych i czasu pomiaru, co przekłada się na większą dokładność oraz pozwala na wyraźne i proste zidentyfikowanie stężenia inhibitora korozji, które jest niezbędne do utworzenia monowarstwy na powierzchni chronionego metalu. Główne ograniczenie prezentowanego podejścia konstruowania izoterm adsorpcji dotyczy związków chemicznych, które oddziałują powoli i tworzą ochronną warstwę adsorpcyjną po dłuższym czasie ekspozycji.

Dowodzono, że adsorpcja kwasu cytrynowego na powierzchni aluminium spełnia warunki modelu Langmuira. Podobne badania wykonano także dla innych kwasów karboksylowych. Celem tego etapu prac było oznaczenie różnic w mechanizmie ochronnym, wynikających z rodzaju i liczby grup funkcyjnych występujących w cząsteczce inhibitora korozji. Stwierdzono, że tworzenie się zaadsorbowanej warstwy inhibitora poprzedzone jest zmniejszeniem się ilości chemisorbowanej wody na powierzchni metalu. To odkrycie stanowi dowód na zaproponowany mechanizm adsorpcji oparty na wymianie ligandów, który stanowi źródło właściwości barierowych oferowanych przez warstwę. Udowodniono, że im większa liczba grup karboksylowych, tym lepsze działania antykorozyjne. Większa liczba grup karboksylowych w cząsteczce miała również wpływ na wydajność inhibicji, pozwalając na bardziej skuteczne tworzenie się zaadsorbowanej monowarstwy przy niższych stężeniach inhibitora korozji z powodu sekwestracji jonów  $\text{Al}^{3+}$ . Krytyczne stężenie inhibitora, które jest wystarczające do pełnego pokrycia powierzchni przez zaadsorbowaną monowarstwę, było najniższe dla kwasu trikarboallilowego ( $\sim 6.5 \text{ mmol/dm}^3$ ) oraz kwasu cytrynowego ( $\sim 8.0 \text{ mmol/dm}^3$ ). Wartości te były dwa razy niższe niż w przypadku kwasów dikarboksylowych. Z kolei seryna, aminokwas z jedną grupą karboksylową, zapewniała najniższą efektywność działania inhibicyjnego, mimo zachowania zbliżonego mechanizmu adsorpcji. Grupa aminowa w serynie nie wpływała na poprawę właściwości kompleksotwórczych i tworzenie związków chelatowych. Ostatecznie, prace wykazały na subtelny, lecz istniejącą zależność pomiędzy liczbą grup hydroksylowych w strukturze cząsteczki, a efektywnością ochronną. Związki nie posiadające w/w grupy cechowały się nieznacznie wyższą efektywnością działania inhibicyjnego, jednakże wyłącznie w zakresie niskich stężeń.

Na podstawie serii przeprowadzonych badań eksperymentalnych z wykorzystaniem narzędzia g-DEIS dowiedziono, że zapewnia ono efektywne różnicowanie nawet subtelnych różnic w mechanizmie procesu adsorpcji. Własność tą zdecydowano się wykorzystać w badaniach złożonych naturalnych ekstraktów zielonych inhibitorów korozji. Zastosowane do badań ekstrakty z pyłku pszczelego zostały przygotowane przy pomocy różnych rozpuszczalników, pozwalając tym samym na zróżnicowanie ich składu chemicznego. Celem powyższego działania było oznaczenie, który spośród wielu związków zawartych w ekstrakcie, zapewnia wysoką efektywność działania inhibicyjnego. Ekstrakt wodny przejawiał podobną skuteczność hamowania korozji jak ekstrakt bazowy, natomiast organiczny ekstrakt charakteryzował się niską efektywnością działania, która dla najniższych stężeń inhibitora była nawet ujemna. Na podstawie badań fizyko-chemicznych udowodniono, że ekstrakt ten cechuje znacznie niższa zawartość związków polarnych.

Dzięki zastosowaniu zaproponowanej metodyki badawczej wyznaczono dokładną wartość energii swobodnej Gibbsa i wykazano, że proces adsorpcji cząsteczek związków aktywnych zawartych w badanych ekstraktach zachodzi samorzutnie. Dodatkowo wykryto, że wyłącznie adsorpcja związków aktywnych zawartych w ekstraktach wodnym i bazowym spełnia założenia modelu Langmuira. Adsorpcja ma charakter fizyczny i zachodzi w wyniku oddziaływań elektrostatycznych. Odmienne natura interakcji ekstraktu organicznego może wynikać z innego mechanizmu działania, opartego np. na tworzeniu związków kompleksowych przez zawarte w nim substancje aktywne. Badania XPS dowiodły jednak, że na powierzchni stopu aluminium AA5754 po ekspozycji w środowisku elektrolitycznym z dodatkiem ekstraktu organicznego występuje znacznie niższy udział grup karboksylowych i brak grup fosforanowych w warstwie adsorpcyjnej.

## XI. BADANIA POBOCZNE

Badania realizowane w ramach podjętej tematyki pracy doktorskiej opublikowano w formie czterech manuskryptów w czasopiśmie z listy filadelfijskiej [640,743,771,798]. Poza głównym nurtem badawczym, dotyczącym elektrochemicznej charakterystyki procesów korozyjnych i inhibicji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach alkalicznych, doktorantka brała czynny udział również w innych projektach pobocznych.

Większość z realizowanych projektów pobocznych skupiała się na badaniach procesów degradacji różnych materiałów konstrukcyjnych w warunkach laboratoryjnych, jak również w środowiskach przemysłowych. Charakter badań przemysłowych mają w szczególności prace [812] i [813]. Celem pracy [812] było opisanie studium przypadku korozji międzykrystalicznej stali austenitycznej AISI 321, zachodzącej przy znacznie niższej temperaturze uczulania (ok. 250°C) w warunkach długotrwałej ekspozycji w atmosferze oparów asfaltu, bogatej w lekkie węglowodory. Zjawisko to było szczególnie istotnym, biorąc pod uwagę zarówno niską temperaturę uczulania, jak i sam gatunek stali, w którym dodatek stopowy tytanu ma za zadanie uniemożliwić powstawanie wydzielań węglików chromu. Z kolei praca [813] skupiała się na opisie perforacji elementów instalacji wodociągowych, zbudowanych ze stali wysokostopowej AISI 304. W publikacji wykazano, że przyspieszona degradacja rurociągów wynikała z tzw. „gnicia spoinowego”, czyli współdziałania skutków korozji wżerowej oraz korozji międzykrystalicznej. Uczulenie stali nastąpiło w strefie wpływu ciepła na skutek niewłaściwie prowadzonego procesu spawania, który poskutkowało obecnością strefy zubożonej w chrom. W badaniach tych rolę doktorantki było przeprowadzenie pomiarów mikroskopowych SEM i spektroskopowych EDX.

Wiele spośród prowadzonych prac pobocznych skupiało się na opisie zjawisk odpowiedzialnych za inicjację procesów korozji lokalnej, wynikających z obecności niejednorodności w strukturze badanych materiałów. Przykład takich badań stanowi publikacja [672], która zawiera omówienie wyników pomiarowych uzyskanych w ramach realizacji pracy magisterskiej. Badania opisane w powyższej pracy dotyczyły wpływu struktury fazowej stopu aluminium AA7075 na jego odporność korozyjną. W artykule udowodniono, że z czasem ekspozycji w warunkach atmosferycznych obniża się podatność korozyjna stopu, co wynika z aktywnego utleniania obecnej w nim fazy anodowej  $Mg_2Si$ . Formowanie się produktów korozji w postaci  $Mg(OH)_2$  i  $SiO_2$  pozytywnie wpływa na własności barierowe wewnętrznej warstwy pasywnej. Wspomnianą publikację częściowo opisano w podrozdziale VII.2.

W latach 2015 – 2016 doktorantka uczestniczyła w pracach prowadzonych przez dr hab. inż. Jacka Ryla, prof. nadzw. PG i dr hab. inż. Pawła Ślepskiego, prof. nadzw. PG, związanych z wykorzystaniem galwanostatycznego narzędzia chwilowych pomiarów widm impedancyjnych do monitorowania degradacji wybranych stopów konstrukcyjnych na skutek erozji-korozji kawitacyjnej [615]. W pracy udowodniono możliwość wykorzystania parametru *quasi*-pojemnościowego do oceny kinetyki zmian geometrii elektrod na skutek ich degradacji. Do głównych zadań doktorantki należało oznaczenie mechanizmu procesu degradacji stopu aluminium AA7075 oraz opis lokalnego charakteru zmian z wykorzystaniem mikroskopii SEM.

W pracy [758], realizowanej we współpracy z grupą badawczą prof. Mohammeda Amina z Taif University w Arabii Saudyjskiej, określono mechanizm generacji wodoru przez stopy aluminium z tlenkami tytanu z proszków spiekanych. W pracy udowodniono m.in. że dodatek  $\text{TiO}_2$  dodatkowo wpływa na efektywność wydzielania wodoru. Do zadań doktorantki należał udział w opisie mechanizmów aktywnej korozji aluminium w środowiskach kwaśnych oraz analizy mikrograficzne SEM i spektroskopowe EDX.

Współpraca z grupą badawczą prof. Amina przełożyła się w dalszym czasie na cztery kolejne prace [764,814–816], w których podejmowane problemy badawcze dotyczyły charakterystyki kinetyki i mechanizmów procesów elektrodowych. Autorzy pochyliłi się między innymi nad opisem dodatków stopowych glinu [814] i kobaltu [815] w stopach z grupy tzw. pamiętających kształt (z ang. *shape memory alloys*). Znaczącym efektem dodanym w/w prac jest wnikliwy opis wpływu mikrostruktury stopów na zachodzące procesy, zrealizowany z wykorzystaniem narzędzi elektrochemicznych i fizyko-chemicznych. Dla przykładu udowodniono, że dodatek stopowy glinu w stopie kobaltu z niklem i galem obniża własności stanu pasywnego, promując korozję wżerową w obecności jonów  $\text{Cl}^-$  i zwiększając tym samym aktywność elektrokatalityczną stopu. Z kolei dodatek stopowy kobaltu w stopach niklu z tytanem podnosi odporność na ten typ korozji lokalnej w środowisku wody morskiej. W prowadzonych na potrzeby pracy badaniach, obok narzędzi fizyko-chemicznych, wykorzystano monitoring impedancyjny w trakcie ekspozycji na działanie  $\text{NaCl}$ .

Badania realizowane w ramach pracy [764] dotyczyły oznaczenia zmian mikrostrukturalnych zachodzących w stalach węglowych i wysokostopowych na skutek oddziaływania fosforanów *p*-nitrofenylu jako inhibitorów korozji. W pracy wykazano, że hydroliza badanych soli prowadzi do wzmożonej efektywności inhibicji poprzez synergistyczne oddziaływanie jej produktów: *p*-nitrofenolu jako pasywatora bezpośredniego i fosforanów, będących pasywatorami pośrednimi. Do zakresu obowiązków doktorantki należało współprowadzenie pomiarów korozyjnych oraz opisanie mechanizmu ochronnego na podstawie uzyskanych wyników analiz fizyko-chemicznych.

Podczas trwania studium doktoranckiego doktorantka prowadziła również badania nie powiązane z problematyką korozyjną, czego przykładem jest praca [817], której celem była funkcjonalizacja powierzchni elektrody diamentowej domieszkowej borem BDD na potrzeby elektrochemiczne. W pracy tej zadaniem doktorantki było zobrazowanie struktury badanych elektrod oraz oznaczenie efektywności przeprowadzonych funkcjonalizacji z wykorzystaniem narzędzi spektroskopowych.

W marcu 2019 roku doktorantka rozpoczęła pracę w projekcie badawczym POWROTY, dotyczącym opracowania urządzenia hybrydowego do magazynowania energii wykonanego z materiałów kompozytowych do zastosowań o dużej mocy. Kierownikiem projektu jest dr inż. Monika Wilamowska-Zawłocka i jest on realizowany w Katedrze Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Zadanie doktorantki polega na opracowaniu, syntezie i charakterystyce elektrochemicznej materiałów elektrodowych na bazie materiałów węglowych i polimeru przewodzącego.

## LITERATURA

- [1] A. Drozdov, A. Meshcheryakov, 13AL Thirteenth element Encyclopedia, Rusal, Moscow, 2007.
- [2] E.E. Rich, C.H. Wilson, eds., *The Cambridge Economic History of Europe*, Repr, Univ. Press, Cambridge, 1978.
- [3] K.M. Setton, *The papacy and the Levant (1204-1571)*. Vol. 2: *The fifteenth century*, Reprinted, American Philosophical Soc, Philadelphia, 1997.
- [4] G.I. Éskin, *Physical metallurgy of direct chill casting of aluminum alloys*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2008.
- [5] A.R. Butler, C. Glidewell, S.E. Pritchard, *Aluminium Objects from a Jin Dynasty Tomb – Can They Be Authentic?*, *Interdiscip. Sci. Rev.* 11 (1986) 88–94. doi:10.1179/isr.1986.11.1.88.
- [6] J.W. Richards, *Aluminium: Its history, occurrence, properties, metallurgy and applications, including its alloys*, 3 ed., H. C. Baird & co, Philadelphia, 1896.
- [7] E. Schatzberg, *Symbolic Culture and Technological Change: The Cultural History of Aluminum as an Industrial Material*, *Enterp. Soc.* 4 (2003) 226–271. doi:10.1017/S1467222700012234.
- [8] *Abundance in the Universe for all the elements in the Periodic Table*: <http://periodictable.com/Properties/A/UniverseAbundance.v.log.html> (dostęp on-line: 01.05.2018).
- [9] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2nd ed, Butterworth-Heinemann, Oxford ; Boston, 1997.
- [10] Z. Chen, C.-Y. Huang, M. Zhao, W. Yan, C.-W. Chien, M. Chen, H. Yang, H. Machiyama, S. Lin, *Characteristics and possible origin of native aluminum in cold seep sediments from the northeastern South China Sea*, *J. Asian Earth Sci.* 40 (2011) 363–370. doi:10.1016/j.jseas.2010.06.006.
- [11] A.J. Downs, ed., *Chemistry of aluminium, gallium, indium, and thallium*, 1st ed, Blackie Academic & Professional, London ; New York, 1993.
- [12] W. Ryka, A. Maliszewska, *Słownik petrograficzny*, Wyd. Geolog, Warszawa, 1982.
- [13] J.M. Guilbert, C.F. Park, C.F. Park, *The geology of ore deposits*, W.H. Freeman, New York, 1986.
- [14] A.R. Hind, S.K. Bhargava, S.C. Grocott, *The surface chemistry of Bayer process solids: a review*, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 146 (1999) 359–374. doi:10.1016/S0927-7757(98)00798-5.
- [15] E. Balomenos, D. Pantias, I. Paspaliaris, *Energy and Exergy Analysis of the Primary Aluminum Production Processes: A Review on Current and Future Sustainability*, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 32 (2011) 69–89. doi:10.1080/08827508.2010.530721.
- [16] L.K. Hudson, C. Misra, A.J. Perrotta, K. Wefers, F.S. Williams, *Aluminum Oxide*, (2000). doi:10.1002/14356007.a01\_557.
- [17] O.-A. Lorentsen, *125 years of the Hall-Héroult Process-What Made It a Success?*, in: M. Gaune-Escard, G.M. Haarberg (Eds.), *Molten Salts Chem. Technol.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2014: pp. 103–112. doi:10.1002/9781118448847.ch1k.
- [18] J. Thonstad, ed., *Aluminium electrolysis: fundamentals of the Hall Héroult process*, 3. ed, Aluminium-Verl, Düsseldorf, 2001.
- [19] W.E. Haupin, *Electrochemistry of the Hall-Heroult process for aluminum smelting*, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 279–282. doi:10.1021/ed060p279.
- [20] W.B. Frank, W.E. Haupin, H. Vogt, M. Bruno, J. Thonstad, R.K. Dawless, H. Kvande, O.A. Taiwo, *Aluminum*, in: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009. doi:10.1002/14356007.a01\_459.pub2.
- [21] G.E. Totten, D.S. Mackenzie, *Handbook of aluminum*. Volume 2, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.  
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=87870> (dostęp on-line: 03.05.2018).
- [22] J. Emsley, *Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements*, New ed., completely rev. and updated, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2011.
- [23] G.N. Kannan, P.S. Desikan, *A critical appraisal and review of aluminium chloride electrolysis for the production of aluminium*, *Bull. Electrochem.* 1 483–488.
- [24] J.A.S. Green, *Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2007.
- [25] E. Balomenos, D. Pantias, I. Paspaliaris, B. Friedrich, B. Jaroni, *Carbothermic reduction of alumina: a review of developed processes and novel concepts*, in: *European Metallurgical Conference, 2011*: pp. 729–743.
- [26] M.A. Rhamdhani, M.A. Dewan, G.A. Brooks, B.J. Monaghan, L. Prentice, *Alternative Al production methods*, *Miner. Process. Extr. Metall.* 122 (2013) 87–104. doi:10.1179/1743285513y.0000000036.

- [27] H. Puga, J. Barbosa, D. Soares, F. Silva, S. Ribeiro, Recycling of aluminium swarf by direct incorporation in aluminium melts, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 5195–5203. doi:10.1016/j.jmatprotec.2009.03.007.
- [28] J.B. Fogagnolo, E.M. Ruiz-Navas, M.A. Simón, M.A. Martinez, Recycling of aluminium alloy and aluminium matrix composite chips by pressing and hot extrusion, *J. Mater. Process. Technol.* 143–144 (2003) 792–795. doi:10.1016/S0924-0136(03)00380-7.
- [29] J. Gronostajski, H. Marciniak, A. Matuszak, New methods of aluminium and aluminium-alloy chips recycling, *J. Mater. Process. Technol.* 106 (2000) 34–39. doi:10.1016/S0924-0136(00)00634-8.
- [30] Metal Stocks in Society: Scientific Synthesis, International Resource Panel, UNEP, 2010. <http://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/8438> (dostęp on-line: 03.05.2018).
- [31] L.F. Mondolfo, *Aluminum alloys: structure and properties*, Butterworths, London, 1979.
- [32] R.E. Sanders, Updated by Staff, *Aluminum and Aluminum Alloys*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (2012). doi:<https://doi.org/10.1002/0471238961.0112211319200112.a01.pub3>.
- [33] D.R. Lide, Chemical Rubber Company, eds., *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 90. ed., 2009–2010, CRC Press, Boca Raton, FL., 2009.
- [34] J.E. Hatch, Aluminum Association, American Society for Metals, eds., *Aluminum: properties and physical metallurgy*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1984.
- [35] R. Cobden, *Aluminium: Physical Properties, Characteristics and Alloy*, EAA, 1994. <https://pl.scribd.com/document/21293980/TALAT-Lecture-1501-Properties-Characteristics-and-Alloys-of-Aluminium>.
- [36] W. Jurczak, K. Dudzik, Odporność korozyjno-naprężeniowa i zmęczeniowo-korozyjna okrętowych stopów aluminium i ich spawalność, *Zesz. Nauk. Akad. Mar. Wojennej.* 53 (2012) 63–76.
- [37] Resources and Energy Quarterly 2017, Australian Government, Department of Industry, Innovation and Science, <https://www.industry.gov.au/Office-of-the-Chief-Economist/Publications/Pages/Resources-and-energy-quarterly.aspx> (dostęp on-line: 05.05.2018).
- [38] Transport and Aluminium, International Aluminium Institute, [http://www.world-aluminium.org/media/filer\\_public/2013/01/15/fl0000172.pdf](http://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2013/01/15/fl0000172.pdf) (dostęp on-line: 06.05.2018).
- [39] M. Lamberti, F. Escher, Aluminium Foil as a Food Packaging Material in Comparison with Other Materials, *Food Rev. Int.* 23 (2007) 407–433. doi:10.1080/87559120701593830.
- [40] Aluminium in Building and Construction, European Aluminium Association, [http://aluminiumcentrum.nl/aluminiumcentrum.nl/files/Doc/EAA/EAA\\_Building\\_Fact\\_Sheet.pdf](http://aluminiumcentrum.nl/aluminiumcentrum.nl/files/Doc/EAA/EAA_Building_Fact_Sheet.pdf) (dostęp on-line: 06.05.2018).
- [41] E. Csanyi, Aluminium and its Alloy used in Electrical Engineering, *Electr. Eng. Portal*. <http://electrical-engineering-portal.com/aluminium-and-its-alloys-used-in-electrical-engineering> (dostęp on-line: 06.05.2018).
- [42] S. Das, W. Yin, Trends in the global aluminum fabrication industry, *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc.* 59 (2007) 83–87. doi:10.1007/s11837-007-0027-2.
- [43] Primary Aluminium Production, International Aluminium Institute, <http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/#data> (dostęp on-line: 07.05.2018).
- [44] The world's leading primary aluminum producing companies in 2016, based on production output (in million metric tons), *Stat. Portal*. <https://www.statista.com/statistics/280920/largest-aluminum-companies-worldwide/> (dostęp on-line: 07.05.2018).
- [45] J.G. Kaufman, *Introduction to aluminum alloys and tempers*, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [46] J. Baszkiewicz, M. Kamiński, *Korozja materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2006.
- [47] PN-EN 1706:2011: Aluminium i stopy aluminium. Odlewy. Skład chemiczny i własności mechaniczne.
- [48] PN-EN 573-3:2010: Aluminium i stopy aluminium. Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerabianych plastycznie. Część 3: Skład chemiczny i rodzaje wyrobów.
- [49] L.A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo: materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa; Gliwice, 2002.
- [50] M.C. Reboul, B. Baroux, Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys, *Mater. Corros.* 62 (2011) 215–233. doi:10.1002/maco.201005650.

- [51] J.R. Davis, ed., Corrosion of aluminum and aluminum alloys, ASM International, Materials Park, OH, 1999.
- [52] International Alloy Designations and Chemical Compositions Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys, The Aluminum Association, USA, 2015. [http://www.aluminum.org/sites/default/files/TEAL\\_1\\_OL\\_2015.pdf](http://www.aluminum.org/sites/default/files/TEAL_1_OL_2015.pdf) (dostęp on-line: 10.05.2018).
- [53] E. Ghali, Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing, John Wiley, Hoboken, N.J, 2010.
- [54] B. Surowska, Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją, (2009). <http://bc.pollub.pl/publication/290> (dostęp on-line: 12.05.2018).
- [55] C. Vargel, Corrosion of aluminium, 1st ed, Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2004.
- [56] P.A. Schweitzer, ed., Corrosion engineering handbook, M. Dekker, New York, 1996.
- [57] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Dunod, Paris, 2002.
- [58] A. Biało-brzeski, E. Czekaj, M. Heller, Corrosion properties of aluminum magnesium alloys processed by die casting technology, Arch. Foundry. 2 (2002) 294–313.
- [59] J.W. Gibbs, A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces, Trans. Conn. Acad. Arts Sci. 2. (1873) 382–404.
- [60] M.K. Brachman, Fermi Level, Chemical Potential, and Gibbs Free Energy, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1152–1152. doi:10.1063/1.1740312.
- [61] P.W. Atkins, L. Jones, Chemical Principles, Corrected., W H Freeman & Co, 2007.
- [62] P.W. Atkins, J. de Paula, Physical chemistry, Oxford University Press, Oxford; New York, 2006.
- [63] S. Hino, T. Ichikawa, Y. Kojima, Thermodynamic properties of metal amides determined by ammonia pressure-composition isotherms, J. Chem. Thermodyn. 42 (2010) 140–143. doi:10.1016/j.jct.2009.07.024.
- [64] P.W. Atkins, D. Jamróz, Chemia fizyczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
- [65] L.S. Lerner, Physics for scientists and engineers, Jones and Bartlett, Boston, 1996.
- [66] J.T. Stock, M.V. Orna, American Chemical Society, American Chemical Society, American Chemical Society, eds., Electrochemistry, past and present, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
- [67] D. Wahl, A short history of electrochemistry, Galvanotechnik. 96 (2005) 1820–1828.
- [68] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions., Nat'L Assoc. Of Corrosion, Place of publication not identified, 1974.
- [69] P.R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, 2nd ed, New York, McGraw-Hill, 2012.
- [70] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Réimpr. corr, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2003.
- [71] J.C. Scully, The fundamentals of corrosion, 3rd ed, Pergamon Press, Oxford ; New York, 1990.
- [72] P. Marcus, ed., Corrosion mechanisms in theory and practice, 3rd ed, CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [73] K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of aluminum, Alcoa Laboratories, 1987.
- [74] E.A. Gulbransen, W.S. Wysong, Thin Oxide Films on Aluminum., J. Phys. Colloid Chem. 51 (1947) 1087–1103. doi:10.1021/j150455a004.
- [75] N.F. Mott, A theory of the formation of protective oxide films on metals, Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 1175–1177. doi:10.1039/tf9393501175.
- [76] N. Cabrera, Sur l'oxydation de l'Aluminium à basse température, Rev. Métallurgie. 45 (1948) 86–92. doi:10.1051/metal/194845030086.
- [77] G. Tolley, The oxide film on aluminum. Consideration of experimental facts., Met. Ind. 77 (1950) 255–258.
- [78] M.S. Hunter, P. Fowle, Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum, J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 482–485. doi:10.1149/1.2430389.
- [79] C.E. Moffitt, D.M. Wieliczka, H.K. Yasuda, An XPS study of the elemental enrichment on aluminum alloy surfaces from chemical cleaning, Surf. Coat. Technol. 137 (2001) 188–196. doi:10.1016/S0257-8972(00)01121-X.
- [80] W.W. Smeltzer, Principles Applicable to the Oxidation And Corrosion of Metals and Alloys, CORROSION. 11 (1955) 18–26. doi:10.5006/0010-9312-11.9.18.
- [81] X. Zhao, Y. Zuo, J. Zhao, J. Xiong, Y. Tang, A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6846–6853. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.10.031.
- [82] A. Girginov, A. Popova, I. Kanazirski, A. Zahariev, Characterization of complex anodic alumina films by electrochemical impedance spectroscopy, Thin Solid Films. 515 (2006) 1548–1551. doi:10.1016/j.tsf.2006.04.050.

- [83] P.G. Sheasby, R. Pinner, The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys. Vol. 2: by Peter G. Sheasby and R. Pinner, 6. ed, ASM International, Metals Park, Ohio, 2001.
- [84] A. Zahariev, A. Girginov, Formation of complex anodic films on porous alumina matrices, *Bull. Mater. Sci.* 26 (2003) 349–353. doi:10.1007/BF02707458.
- [85] A. Dekker, A. Middelhoek, Transport Numbers and the Structure of Porous Anodic Films on Aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 440–448. doi:10.1149/1.2407539.
- [86] M. Machkova, E. Klein, A. Girginov, S. Ikonopisov, Pore filling and attendant breakdown of thick anodic films on aluminium, *Surf. Technol.* 22 (1984) 21–28. doi:10.1016/0376-4583(84)90025-6.
- [87] A. Girginov, A. Zahariev, E. Klein, Electronic conductivity of the (+)aluminum/complex anodic film/electrolyte system, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 13 (2002) 543–548. doi:10.1023/A:1019621613234.
- [88] V. López, E. Otero, A. Bautista, J.A. González, Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths, *Surf. Coat. Technol.* 124 (2000) 76–84. doi:10.1016/S0257-8972(99)00626-X.
- [89] Y. Zuo, P.-H. Zhao, J.-M. Zhao, The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions, *Surf. Coat. Technol.* 166 (2003) 237–242. doi:10.1016/S0257-8972(02)00779-X.
- [90] Ma.J. Bartolomé, J.F. del Río, E. Escudero, S. Feliu, V. López, E. Otero, J.A. González, Behaviour of different bare and anodised aluminium alloys in the atmosphere, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2783–2793. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.10.019.
- [91] M. Orman, A. Golian, *Korozja aluminium i jego stopów*, Wydawnictwo Śląsk, 1963.
- [92] A.B. McKee, R.H. Brown, Resistance of Aluminum to Corrosion in Solutions Containing Various Anions and Cations, *CORROSION.* 3 (1947) 595–612. doi:10.5006/0010-9312-3.12.595.
- [93] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1743–1767. doi:10.1016/S0010-938X(99)00012-8.
- [94] K. Videm, Corrosion of aluminium alloys in high temperature water — a survey, *J. Nucl. Mater.* 1 (1959) 145–153. doi:10.1016/0022-3115(59)90048-0.
- [95] W. Henry, Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 93 (1803) 29–274. doi:10.1098/rstl.1803.0004.
- [96] R.W. Revie, H.H. Uhlig, eds., *Uhlig's corrosion handbook*, 3rd ed, Wiley, Hoboken, N.J, 2011.
- [97] R. Baboian, ed., *Corrosion tests and standards: application and interpretation*, 2nd ed, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.
- [98] K. Nisancioglu, R. Tusvik, Corrosion of Stripo-cast aluminium alloys, *Aluminium.* 64 (1988) 407–410.
- [99] G. Mrówka-Nowotnik, J. Sieniawski, Influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of 6005 and 6082 aluminium alloys, *J. Mater. Process. Technol.* 162–163 (2005) 367–372. doi:10.1016/j.jmatprotec.2005.02.115.
- [100] Principes a` observer en vue d'ameliorer les conditions de resistance a` la corrosion de l'aluminium, *Rev. L'Aluminium.* 77 (1936) 36–37.
- [101] O. Lunder, K. Nisancioglu, The Effect of Alkaline-Etch Pretreatment on the Pitting Corrosion of Wrought Aluminum, *CORROSION.* 44 (1988) 414–422. doi:10.5006/1.3583956.
- [102] E. v Koroleva, G. e Thompson, G. Holtrigl, M. Bloeck, Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution:, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1475–1495. doi:10.1016/S0010-938X(98)00188-7.
- [103] A.S. Haselhuhn, M.W. Buhr, B. Wijnen, P.G. Sanders, J.M. Pearce, Structure-property relationships of common aluminum weld alloys utilized as feedstock for GMAW-based 3-D metal printing, *Mater. Sci. Eng. A.* 673 (2016) 511–523. doi:10.1016/j.msea.2016.07.099.
- [104] A.S. Haselhuhn, E.J. Gooding, A.G. Glover, G.C. Anzalone, B. Wijnen, P.G. Sanders, J.M. Pearce, Substrate Release Mechanisms for Gas Metal Arc Weld 3D Aluminum Metal Printing, *3D Print. Addit. Manuf.* 1 (2014) 204–209. doi:10.1089/3dp.2014.0015.
- [105] Parametry spawania MIG / MAG – podstawy, <http://spawara.pl/parametry-spawania-mig-mag-podstawy/> (dostęp on-line: 24.06.2018).
- [106] A. O'Brien, American Welding Society, eds., *Welding handbook*. Vol. 2: Welding processes, part 1, 9. ed., 2. print, American Welding Soc, Miami, Fla, 2007.
- [107] Spawanie TIG – wprowadzenie, <http://spawara.pl/spawanie-tig-wprowadzenie/> (dostęp on-line: 24.06.2018).
- [108] Spawanie aluminium TIG – balans prądu przemiennego, [http://spawara.pl/spawanie\\_aluminium\\_balans\\_ac/](http://spawara.pl/spawanie_aluminium_balans_ac/) (dostęp on-line: 24.06.2018).



- [109] P.B. Srinivasan, W. Dietzel, R. Zettler, J.F. dos Santos, V. Sivan, Effects of inhibitors on corrosion behaviour of dissimilar aluminium alloy friction stir weldment, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 42 (2007) 161–167. doi:10.1179/174327807X159916.
- [110] S. Maddox, Review of fatigue assessment procedures for welded aluminium structures, *Int. J. Fatigue.* 25 (2003) 1359–1378. doi:10.1016/S0142-1123(03)00063-X.
- [111] R.B. Mears, R.H. Brown, Designing to Prevent Corrosion, *CORROSION.* 3 (1947) 97–120. doi:10.5006/0010-9312-3.3.97.
- [112] K.L. Raymond, Principles of Design for Corrosion Prevention, SAE International, Warrendale, PA, 1962. doi:10.4271/620229.
- [113] R.W. Elkington, Design considerations for minimizing the corrosion of aluminium alloys, *Alum. Ind.* 5 (1986) 19–30.
- [114] I.L. Rosenfeld, Crevice Corrosion of metals and alloys, NACE, Houston, 1974.
- [115] M.C. Reboul, Galvanic Corrosion of Aluminum, *CORROSION.* 35 (1979) 423–428. doi:10.5006/0010-9312-35.9.423.
- [116] J. Idrac, G. Mankowski, G. Thompson, P. Skeldon, Y. Kihn, C. Blanc, Galvanic corrosion of aluminium–copper model alloys, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7626–7633. doi:10.1016/j.electacta.2007.05.056.
- [117] R.J. Gest, A.R. Troiano, Stress Corrosion and Hydrogen Embrittlement in an Aluminum Alloy, *CORROSION.* 30 (1974) 274–279. doi:10.5006/0010-9312-30.8.274.
- [118] A.C.U. Rao, V. Vasu, M. Govindaraju, K.V.S. Srinadh, Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 26 (2016) 1447–1471. doi:10.1016/S1003-6326(16)64220-6.
- [119] Thermal Aluminum Care & Maintenance Guide, <https://www.arcadiacustom.com/technical/downloads/Arcadia-Custom-Thermal-Aluminum-Care-Maintenance.pdf> (dostęp on-line: 26.06.2018).
- [120] S.-I. Pyun, S.-M. Moon, Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.* 4 (2000) 267–272. doi:10.1007/s100080050203.
- [121] D. Chu, R.F. Savinell, Experimental data on aluminum dissolution in KOH electrolytes, *Electrochim. Acta.* 36 (1991) 1631–1638. doi:10.1016/0013-4686(91)85017-2.
- [122] O.R. Brown, J.S. Whitley, Electrochemical behaviour of aluminium in aqueous caustic solutions, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 545–556. doi:10.1016/0013-4686(87)87040-8.
- [123] L. Bockstie, D. Trevethan, S. Zaromb, Control of Al Corrosion in Caustic Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 267–271. doi:10.1149/1.2425727.
- [124] J. Zhang, M. Klasky, B.C. Letellier, The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 175–189. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.11.009.
- [125] E.G. Mahin, D.C. Ingraham, O.J. Stewart, THE CONSTITUTION OF ALUMINATES, *J. Am. Chem. Soc.* 35 (1913) 30–39. doi:10.1021/ja02190a002.
- [126] William. Blum, THE CONSTITUTION OF ALUMINATES, *J. Am. Chem. Soc.* 35 (1913) 1499–1505. doi:10.1021/ja02199a011.
- [127] R. Fricke, Aktive Zustände der festen Materie und ihre Bedeutung für die anorganische Chemie 33. Mitt. über aktive Stoffe, *Angew. Chem.* 51 (1938) 863–872. doi:10.1002/ange.19380514902.
- [128] R. Fricke, P. Jucaitis, Untersuchungen über die Gleichgewichte in den Systemen  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 191 (1930) 129–149. doi:10.1002/zaac.19301910117.
- [129] E. Herrmann, Beitrag zur Kinetik der Abscheidung von Hydrargillit aus Natriumaluminatlösungen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 274 (1953) 81–104. doi:10.1002/zaac.19532740108.
- [130] N.R. Dhar, S. Ghosh, Peptisation and Bildung von komplexen Ionen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 152 (1926) 405–412. doi:10.1002/zaac.19261520143.
- [131] N. Brown, A quantitative study of new crystal formation in seeded caustic aluminate solutions, *J. Cryst. Growth.* 29 (1975) 309–315. doi:10.1016/0022-0248(75)90177-3.
- [132] P. Sipos, G. Hefter, P.M. May, A Hydrogen Electrode Study of Concentrated Alkaline Aluminate Solutions, *Aust. J. Chem.* 51 (1998) 445–454. doi:10.1071/C97220.
- [133] P. Sipos, P.M. May, G.T. Hefter, Carbonate removal from concentrated hydroxide solutions, *The Analyst.* 125 (2000) 955–958. doi:10.1039/a910335j.
- [134] J.R. Glastonbury, Nature of sodium aluminate solutions, *Chem. Ind.* 5 (1969) 121.
- [135] N.I. Eremin, Y.A. Volokhov, V.E. Mironov, Structure and Behaviour of Aluminate Ions in Solution, *Russ. Chem. Rev.* 43 (1974) 92–106. doi:10.1070/RC1974v043n02ABEH001792.

- [136] W.S. Peterson, R.E. Miller, Light Metals Committee of the Metallurgical Society of AIME, eds., Light Metals: 1986; Pres. at the 115. Annual Meeting of the Metallurgical Society of AIME. 2: Proceedings of the technical sessions, Metallurgical Soc, Warrendale, Pa, 1986.
- [137] G. Sposito, ed., The environmental chemistry of aluminum, 2nd ed, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1996.
- [138] A.R. Gerson, J.A. Counter, D.J. Cookson, Influence of solution constituents, solution conditioning and seeding on the crystalline phase of aluminium hydroxide using in situ X-ray diffraction, *J. Cryst. Growth.* 160 (1996) 346–354. doi:10.1016/0022-0248(95)00902-7.
- [139] D. Langmuir, *Aqueous environmental geochemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J, 1997.
- [140] D.D. Macdonald, S. Real, S.I. Smedley, M. Urquidi-Macdonald, Evaluation of Alloy Anodes for Aluminum-Air Batteries. IV. Electrochemical Impedance Analysis of Pure Aluminum in 4M KOH at 25°C, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2410–2414. doi:10.1149/1.2095348.
- [141] S.-M. Moon, S.-I. Pyun, The corrosion of pure aluminium during cathodic polarization in aqueous solutions, *Corros. Sci.* 39 (1997) 399–408. doi:10.1016/S0010-938X(97)83354-9.
- [142] S.-M. Moon, S.-I. Pyun, Effects of applied anodic potential and pH on the repassivation kinetics of pure aluminium in aqueous alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 104–110. doi:10.1007/s100080050135.
- [143] H.B. Shao, J.M. Wang, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Electrochemical impedance spectroscopy analysis on the electrochemical dissolution of aluminum in an alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 145–150. doi:10.1016/S0022-0728(03)00266-3.
- [144] M.L. Doche, J.J. Rameau, R. Durand, F. Novel-Cattin, Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions, *Corros. Sci.* 41 (1999) 805–826. doi:10.1016/S0010-938X(98)00107-3.
- [145] R. Greef, C.F.W. Norman, Ellipsometry of the Growth and Dissolution of Anodic Oxide Films on Aluminum in Alkaline Solution, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2362–2369. doi:10.1149/1.2113578.
- [146] M.R.G. de Chialvo, A.C. Chialvo, Hydrogen evolution reaction: Analysis of the Volmer-Heyrovsky-Tafel mechanism with a generalized adsorption model, *J. Electroanal. Chem.* 372 (1994) 209–223. doi:10.1016/0022-0728(93)03043-O.
- [147] S.A. Vilekar, I. Fishtik, R. Datta, Kinetics of the Hydrogen Electrode Reaction, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1040–B1050. doi:10.1149/1.3385391.
- [148] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area*, Plenum Press, New York, 1970.
- [149] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, eds., *The CRC handbook of solid state electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, Fla, 1997.
- [150] R.C. Plumb, J.W. Swaine, Oxide-Coated Electrodes. II. Aluminum in Alkaline Solutions and the Nature of the Aluminate Ion, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2057–2064. doi:10.1021/j100790a006.
- [151] R.D. Armstrong, V.J. Braham, The mechanism of aluminium corrosion in alkaline solutions, *Corros. Sci.* 38 (1996) 1463–1471. doi:10.1016/0010-938X(96)00037-6.
- [152] H.-B. Dai, G.-L. Ma, H.-J. Xia, P. Wang, Reaction of aluminium with alkaline sodium stannate solution as a controlled source of hydrogen, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2206–2212. doi:10.1039/c1ee00014d.
- [153] G.G. Perrault, The Role of Hydrides in the Equilibrium of Aluminum in Aqueous Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 199–204. doi:10.1149/1.2129005.
- [154] S. Adhikari, J. Lee, K.R. Hebert, Formation of Aluminum Hydride during Alkaline Dissolution of Aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C16–C21. doi:10.1149/1.2800770.
- [155] S. Adhikari, K.R. Hebert, Factors controlling the time evolution of the corrosion potential of aluminum in alkaline solutions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1414–1421. doi:10.1016/j.corsci.2008.01.001.
- [156] A.R. Despić, D.M. Dražić, J. Balakšina, Lj. Gajić-Krstajić, R.M. Stevanović, Investigation of oxidation potentials of substances accumulated during cathodic polarization of aluminium, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1747–1755. doi:10.1016/0013-4686(90)87075-D.
- [157] J. Radošević, M. Kliškić, P. Dabić, R. Stevanović, A. Despić, Processes on aluminium on the negative side of the open-circuit potential, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 277 (1990) 105–119. doi:10.1016/0022-0728(90)85094-L.
- [158] S. Tanaka, M. Aonuma, N. Hirose, T. Tanaki, The Preparation of Porous TiO<sub>2</sub> by Immersing Ti in NaOH Solution, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) D167–D171. doi:10.1149/1.1512672.
- [159] S. Tanaka, T. Iwatani, N. Hirose, T. Tanaki, Effect of Hydrogen on the Formation of Porous TiO<sub>2</sub> in Alkaline Solution, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) F186–F190. doi:10.1149/1.1518989.

- [160] S. Tanaka, N. Hirose, T. Tanaki, Effect of the Temperature and Concentration of NaOH on the Formation of Porous TiO<sub>2</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C789–C794. doi:10.1149/1.2073207.
- [161] M.R. Tabrizi, S.B. Lyon, G.E. Thompson, J.M. Ferguson, The long-term corrosion of aluminium in alkaline media, *Corros. Sci.* 32 (1991) 733–742. doi:10.1016/0010-938X(91)90087-6.
- [162] A.Y. Chatalov, Effect du pH sur le comportement electrochimique des métaux et leur résistance à la corrosion, *Dokl Akad Nauk SSSR.* 86 (1952) 775–777.
- [163] V. Vujčić, B. Lovreček, A Study of the influence of pH on the corrosion rate of aluminium, *Surf. Technol.* 25 (1985) 49–57. doi:10.1016/0376-4583(85)90047-0.
- [164] J. Hunter, The anodic behaviour of aluminium alloys in alkaline electrolytes, PhD thesis, University of Oxford, 1989.
- [165] S. Adhikari, K.R. Hebert, Participation of Aluminum Hydride in the Anodic Dissolution of Aluminum in Alkaline Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C189–C195. doi:10.1149/1.2883827.
- [166] Aluminum Alloys for Handling High-Purity Water, Continental Group Inc., 1982.
- [167] F. Balbaud-Célièrier, F. Barbier, Investigation of models to predict the corrosion of steels in flowing liquid lead alloys, *J. Nucl. Mater.* 289 (2001) 227–242. doi:10.1016/S0022-3115(01)00431-7.
- [168] F. Caupin, E. Herbert, Cavitation in water: a review, *Comptes Rendus Phys.* 7 (2006) 1000–1017. doi:10.1016/j.cry.2006.10.015.
- [169] W. Wong, Asset integrity: learning about the cause and symptoms of age and decay and the need for maintenance to avoid catastrophic failures, in: *Risk Manag. Saf. Dependability*, Elsevier, 2010: pp. 188–225. doi:10.1533/9781845699383.188.
- [170] R.G. Wellman, Methods for studying erosion–corrosion, in: *Tribocorrosion Passive Met. Coat.*, Elsevier, 2011: pp. 239–264. doi:10.1533/9780857093738.2.239.
- [171] F.Y. Cheng, Erosion-accelerated corrosion in flow systems: the behavior of aluminum alloys in automotive cooling systems, in: *Tribocorrosion Passive Met. Coat.*, Elsevier, 2011: pp. 475–500. doi:10.1533/9780857093738.3.475.
- [172] M.M. Stack, B.D. Jana, S.M. Abdelrahman, Models and mechanisms of erosion–corrosion in metals, in: *Tribocorrosion Passive Met. Coat.*, Elsevier, 2011: pp. 153–187. doi:10.1533/9780857093738.1.153.
- [173] J. Bernard, M. Chatenet, F. Dalard, Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques: Part I. Rotating ring-disk study, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 86–93. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.076.
- [174] S. Real, M. Urquidi-Macdonald, D.D. Macdonald, Evaluation of Alloy Anodes for Aluminum-Air Batteries. II. Delineation of Anodic and Cathodic Partial Reactions, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1633–1636. doi:10.1149/1.2096073.
- [175] M. Boinet, J. Bernard, M. Chatenet, F. Dalard, S. Maximovitch, Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques: Part II: Acoustic emission study, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 3454–3463. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.038.
- [176] C. Andrade, C. Alonso, Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 315–328. doi:10.1016/0950-0618(95)00044-5.
- [177] M. Gong, W. Zhou, M.-C. Tsai, J. Zhou, M. Guan, M.-C. Lin, B. Zhang, Y. Hu, D.-Y. Wang, J. Yang, S.J. Pennycook, B.-J. Hwang, H. Dai, Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4695-1-4695–6.
- [178] W. Hu, Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy.* 25 (2000) 111–118. doi:10.1016/S0360-3199(99)00024-5.
- [179] L.H. Mascaro, M.C. Santos, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Voltammetric and rotating ring-disk studies of the influence of anions in the underpotential deposition of zinc on platinum, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 529–534. doi:10.1590/S0103-50532002000400019.
- [180] I. Ledezma-Yanez, O. Díaz-Morales, M.C. Figueiredo, M.T.M. Koper, Hydrogen Oxidation and Hydrogen Evolution on a Platinum Electrode in Acetonitrile, *ChemElectroChem.* 2 (2015) 1612–1622. doi:10.1002/celec.201500341.
- [181] F.C. Strong, Faraday's laws in one equation, *J. Chem. Educ.* 38 (1961) 98. doi:10.1021/ed038p98.
- [182] B. Bhattacharyya, Electrochemical Machining, in: *Electrochem. Micromach. Nanofabrication MEMS Nanotechnol.*, Elsevier, 2015: pp. 25–52. doi:10.1016/B978-0-323-32737-4.00002-5.
- [183] E. Clapeyron, Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur, *J. L'École Polytech.* XIV (1834) 153–190.
- [184] B. Lei, M. Li, Z. Zhao, L. Wang, Y. Li, F. Wang, Corrosion mechanism of an Al–BN abrasible seal coating system in chloride solution, *Corros. Sci.* 79 (2014) 198–205. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.007.

- [185] J. Ryl, L. Gawel, M. Cieslik, H. Gerengi, G. Lentka, P. Slepski, Instantaneous Impedance Analysis of Non-Stationary Corrosion Process: a Case Study of Carbon Steel in 1M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2017) 6908–6919. doi:10.20964/2017.07.15.
- [186] ASTM G102-89:2015: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- [187] L.P. Williams, *Experimental Researches in Electricity: Michael Faraday, Science.* 150 (1965) 598–599. doi:10.1126/science.150.3696.598-b.
- [188] C. Wagner, Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures, *Corros. Sci.* 5 (1965) 751–764. doi:10.1016/S0010-938X(65)80003-8.
- [189] R.W. Revie, H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008. doi:10.1002/9780470277270.
- [190] R.P. Frankenthal, On the Passivity of Iron-Chromium Alloys. I. Reversible Primary Passivation and Secondary Film Formation, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 542–547. doi:10.1149/1.2426646.
- [191] D.R. Egan, C. Ponce de León, R.J.K. Wood, R.L. Jones, K.R. Stokes, F.C. Walsh, Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium–air batteries, *J. Power Sources.* 236 (2013) 293–310. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.141.
- [192] K.C. Emregül, A.A. Aksüt, The behavior of aluminum in alkaline media, *Corros. Sci.* 42 (2000) 2051–2067. doi:10.1016/S0010-938X(00)00055-X.
- [193] I. Boukerche, S. Djerad, L. Benmansour, L. Tifouti, K. Saleh, Degradability of aluminum in acidic and alkaline solutions, *Corros. Sci.* 78 (2014) 343–352. doi:10.1016/j.corsci.2013.10.019.
- [194] R.S. Alwitt, L.C. Archibald, Some observations on the hydrous oxide film on aluminium immersed in warm water, *Corros. Sci.* 13 (1973) 687–688. doi:10.1016/S0010-938X(73)80039-3.
- [195] B.C. Bunker, G.C. Nelson, K.R. Zavadil, J.C. Barbour, F.D. Wall, J.P. Sullivan, C.F. Windisch, M.H. Engelhardt, D.R. Baer, Hydration of Passive Oxide Films on Aluminum, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 4705–4713. doi:10.1021/jp013246e.
- [196] K.-D. Kreuer, Proton Conductivity: Materials and Applications, *Chem. Mater.* 8 (1996) 610–641. doi:10.1021/cm950192a.
- [197] J.-B. Wang, J.-M. Wang, H.-B. Shao, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, The corrosion and electrochemical behaviour of pure aluminium in alkaline methanol solutions, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 753–758. doi:10.1007/s10800-007-9310-8.
- [198] T. Hurlen, A.T. Haug, Corrosion and passive behaviour of aluminium in weakly alkaline solution, *Electrochim. Acta.* 29 (1984) 1133–1138. doi:10.1016/0013-4686(84)87167-4.
- [199] T. Hurlen, A.T. Haug, G. Salomonsen, Backscattering spectrometry of oxide films formed on aluminium in weakly alkaline solutions, *Electrochim. Acta.* 29 (1984) 1161–1162. doi:10.1016/0013-4686(84)87170-4.
- [200] A.M. Arjona, J.J. Fripiat, Proton mobility in solids. Part 2.—Dielectric and diffusion measurements in boehmite, *Trans Faraday Soc.* 63 (1967) 2936–2944. doi:10.1039/TF9676302936.
- [201] R.A. Horne, *Water and aqueous solutions: structure, thermodynamics, and transport processes*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [202] H.B. Shao, J.M. Wang, X.Y. Wang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 6–9. doi:10.1016/j.elecom.2003.10.007.
- [203] D.D. Macdonald, S. Real, M. Urquidi-Macdonald, Development and evaluation of anode alloys for Al-Air batteries. Abstract No. 135, in: *Electrochem Soc, 172nd Fall Meeting, Honolulu, 1987*: pp. 194–195.
- [204] D.D. Macdonald, S. Real, M. Urquidi-Macdonald, Evaluation of Alloy Anodes for Aluminum-Air Batteries. III. Mechanisms of Activation, Passivation, and Hydrogen Evolution, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2397–2409. doi:10.1149/1.2095347.
- [205] H.W. Pickering, C. Wagner, Electrolytic Dissolution of Binary Alloys Containing a Noble Metal, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 698–706. doi:10.1149/1.2426709.
- [206] H.W. Pickering, P.J. Byrne, On Preferential Anodic Dissolution of Alloys in the Low-Current Region and the Nature of the Critical Potential, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 209–215. doi:10.1149/1.2407969.
- [207] M.C. Reboul, M.C. Delatte, Activation mechanism for sacrificial AlZnHg anodes, *Mater Perf.* 19 (1980) 35–40.
- [208] M.C. Reboul, P. Gimenez, J.J. Rameau, A Proposed Activation Mechanism for Al Anodes, *CORROSION.* 40 (1984) 366–371. doi:10.5006/1.3593939.

- [209] M.R. Arshadi, M. Lashgari, Gh.A. Parsafar, Cluster approach to corrosion inhibition problems: interaction studies, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 311–314. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.03.028.
- [210] R.G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press ; Clarendon Press, New York : Oxford [England], 1989.
- [211] M. Lashgari, M.R. Arshadi, G.A. Parsafar, V.S. Sastri, Cluster/Polarized Continuum Models for Density Functional Theory Investigations of Benzimidazole Corrosion Inhibitors at Metal/Solution Interface, *CORROSION*. 62 (2006) 199–206. doi:10.5006/1.3278266.
- [212] M. Lashgari, M.R. Arshadi, V.S. Sastri, Quantum Electrochemical Approaches to Corrosion Inhibition Properties of Some Aniline Derivatives in Acidic Media, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) P93–P100. doi:10.1149/1.2747323.
- [213] M. Lashgari, M.R. Arshadi, M. Biglar, Experimental and theoretical studies of media effects on copper corrosion in acidic environments containing 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole, *J. Iran. Chem. Soc.* 7 (2010) 478–486. doi:10.1007/BF03246035.
- [214] M. Lashgari, A.M. Malek, Fundamental studies of aluminum corrosion in acidic and basic environments: Theoretical predictions and experimental observations, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 5253–5257. doi:10.1016/j.electacta.2010.04.054.
- [215] M. Lashgari, M.R. Arshadi, DFT studies of pyridine corrosion inhibitors in electrical double layer: solvent, substrate, and electric field effects, *Chem. Phys.* 299 (2004) 131–137. doi:10.1016/j.chemphys.2003.12.019.
- [216] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 919–925. doi:10.1016/j.apsusc.2006.01.026.
- [217] B. Chatterjee, R.W. Thomas, The Chemical Etching of Aluminium in Caustic Soda Solutions, *Trans. IMF.* 54 (1976) 17–24. doi:10.1080/00202967.1976.11870366.
- [218] J.N. Gregory, N. Hodge, J.V.J. Iredale, *Static Corrosion of Nickel and Other Materials in Molten Caustic Soda*, Atomic Energy Research Establishment Harwell, England, 1956.
- [219] B.F. Dmitruk, O.G. Zarutbitskii, N.N. Babich, Kinetics of aluminium corrosion in a hydrated alkaline melt, *Ukr. Khim Zh.* 49 (1983) 690–693.
- [220] S.A. Awad, K.H.M. Kamel, A. Kassab, Corrosion behaviour of aluminium in NaOH solutions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 105 (1979) 291–294. doi:10.1016/S0022-0728(79)80123-0.
- [221] C.B. Porciúncula, N.R. Marcilio, I.C. Tessaro, M. Gerchmann, Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH, *Braz. J. Chem. Eng.* 29 (2012) 337–348. doi:10.1590/s0104-66322012000200014.
- [222] K. John, *Corrosion Handbook*, Dechema, 1988.
- [223] G.H. Bailey, Rate of corrosion of aluminium, *Ind Soc Chem Ind.* 39 (1920) 118.
- [224] Y. Takatani, K. Yamakawa, S. Yoshizawa, Corrosion Behavior of Aluminum Alloys in Saturated Calcium Hydroxide Solution, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* 32 (1983) 1218–1222.
- [225] S. Kanehira, S. Kanamori, K. Nagashima, T. Saeki, H. Visbal, T. Fukui, K. Hirao, Controllable hydrogen release via aluminum powder corrosion in calcium hydroxide solutions, *J. Asian Ceram. Soc.* 1 (2013) 296–303. doi:10.1016/j.jascer.2013.08.001.
- [226] T. Fujino, K. Okumura, H. Noguchi, Anodization of aluminum in barium hydroxide alkaline baths., *J. Jpn. Inst. Light Met.* 47 (1997) 500–505. doi:10.2464/jilm.47.500.
- [227] K.L. Tsejtlin, Yu.I. Sorokin, A.A. Balashova, S.M. Babitzkaya, Ya.S. Levin, A.T. Konyuschenko, R.V. Golovkin, B.S. Ladyzhenski, High temperature corrosion of metals in gaseous ammonia, *Zashchita Met.* 6 (1970) 451–454.
- [228] D.B. Bird, R.W. Flournoy, Refinery experience and testing of aluminium condenser tubes, *Mater. Prot.* 3 (1964) 56.
- [229] National Association of Corrosion Engineers, ed., *Corrosion data survey: metals section*, 6th ed, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Tex, 1985.
- [230] D.F. Wilson, M. Howell, J.H. DeVan, *Materials corrosion in ammonia/solid heat pump working media*, ORNL, 1992.
- [231] D.A. Jones, B.E. Wilde, Corrosion Performance of Some Metals and Alloys in Liquid Ammonia, *CORROSION*. 33 (1977) 46–50. doi:10.5006/0010-9312-33.2.46.
- [232] G.A. Antaki, *Piping and pipeline engineering: design, construction, maintenance, integrity, and repair*, Marcel Dekker, New York, 2003. <http://www.crcnetbase.com/isbn/9780824709648> (dostęp on-line: 30.07.2018).

- [233] R. Blenkin, J.K. Werdale, Storage vessels, design, fabrication and use, *Chem. Process Eng.* (1963) 344.
- [234] H.K. Kohl, The corrosion of steel and aluminium in calcium chloride/ammonia, magnesium chloride/methylamine and magnesium chloride/methylamine/decane, *Mater. Corros. Korros.* 30 (1979) 469–476. doi:10.1002/maco.19790300702.
- [235] M. Schütze, D. Wieser, R. Bender, Dechema, eds., *Corrosion resistance of aluminium and aluminium alloys: corrosive agents and their interaction with aluminium and its alloys*, [Wiley-VCH for] DECHEMA, Frankfurt (Main), Germany, 2010.
- [236] P.G. Waldrep, D.M. Trayer, Effects of monoethylenhydrazine on cryopanel materials for space simulation chamber propulsion test, AEDC, 1968.
- [237] E.M. Van der Wall, J.K. Studer, R.L. Beegle, J.A. Cabeal, Propellant/material compatibility study, AFRPL, 1970.
- [238] P. Gilbreath, M.J. Adamson, The stress-corrosion susceptibility of several alloys in hydrazine fuels, NASA, 1974.
- [239] A. Nemcova, E. Novotna, B. Pacal, J. Tulka, Corrosion resistance of aluminium alloy in the aqueous solution of urea, in: Vienna, Austria, UE, 2011: pp. 713–714.
- [240] M. Starostin, G.E. Shter, G.S. Grader, Corrosion of aluminum alloys Al 6061 and Al 2024 in ammonium nitrate-urea solution: Corrosion of aluminum alloys Al 6061 and Al 2024 in ANU, *Mater. Corros.* 67 (2016) 387–395. doi:10.1002/maco.201508552.
- [241] O. Geckili, H. Bilhan, T. Bilgin, J.A. von Fraunhofer, The effect of urea on the corrosion behavior of different dental alloys, *Indian J Dent Res.* 23 (2012) 75–79.
- [242] Das Periodensystem der Elemente online, <http://www.periodensystem-online.de/index.php?show=list&id=acid&prop=pKb-Werte&sel=oz&el=92> (dostęp on-line: 30.07.2018).
- [243] D.D. Macdonald, K.H. Lee, A. Moccari, D. Harrington, Evaluation of Alloy Anodes for Aluminum-Air Batteries: Corrosion Studies, *CORROSION.* 44 (1988) 652–657. doi:10.5006/1.3584979.
- [244] M. Paramasivam, M. Jayachandran, S. Venkatakrishna Iyer, Influence of alloying additives on the performance of commercial grade aluminium as galvanic anode in alkaline zincate solution for use in primary alkaline batteries, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 303–309. doi:https://doi.org/10.1023/A:1024141918663.
- [245] M. Paramasivam, S.V. Venkatakrishna Iyer, Influence of alloying additives on corrosion and hydrogen permeation through commercial aluminium in alkaline solution, *J Appl Electrochem.* 31 (2001) 115–119. doi:https://doi.org/10.1023/A:1004194832336.
- [246] J.B. Wang, J.M. Wang, H.B. Shao, X.T. Chang, L. Wang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, The corrosion and electrochemical behavior of pure aluminum in additive-containing alkaline methanol-water mixed solutions, *Mater. Corros.* 60 (2009) 269–273. doi:10.1002/maco.200805074.
- [247] S.Z. El Abedin, A.O. Saleh, Characterization of some aluminium alloys for application as anodes in alkaline batteries, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 331–335. doi:10.1023/B:JACH.0000015611.65219.64.
- [248] Y. Tang, L. Lu, H.W. Roesky, L. Wang, B. Huang, The effect of zinc on the aluminum anode of the aluminum–air battery, *J. Power Sources.* 138 (2004) 313–318. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.06.043.
- [249] M. Rashvand avei, M. Jafarian, H. Moghanni Bavil Olyaei, F. Gobal, S.M. Hosseini, M.G. Mahjani, Study of the alloying additives and alkaline zincate solution effects on the commercial aluminum as galvanic anode for use in alkaline batteries, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2013) 133–142. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.08.035.
- [250] E.E. Oguzie, Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1527–1539. doi:10.1016/j.corsci.2006.08.009.
- [251] K. Khanari, M. Finšgar, M. Knez Hrncič, U. Maver, Ž. Knez, B. Seiti, Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review, *RSC Adv.* 7 (2017) 27299–27330. doi:10.1039/C7RA03944A.
- [252] O.K. Abiola, J.O.E. Otaigbe, O.J. Kio, *Gossypium hirsutum* L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1879–1881. doi:10.1016/j.corsci.2009.04.016.
- [253] O.K. Abiola, J.O.E. Otaigbe, The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2790–2793. doi:10.1016/j.corsci.2009.07.006.
- [254] M.A. Amin, S.S.A. El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, O.A. Hazzazi, M.N. Abbas, Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions. Part I: Weight loss, polarization,

- impedance EFM and EDX studies, *Corros. Sci.* 51 (2009) 658–667. doi:10.1016/j.corsci.2008.12.008.
- [255] H.N. Soliman, Influence of 8-hydroxyquinoline addition on the corrosion behavior of commercial Al and Al-HO411 alloys in NaOH aqueous media, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2994–3006. doi:10.1016/j.corsci.2011.05.045.
- [256] I.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannik, C.V. King, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, Oxford, 1960. <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2427917> (dostęp on-line: 04.08.2018).
- [257] H. Rohrig, Additions which reduce the attack of solutions on aluminium, *Aluminium*. 17 (1935) 559–562.
- [258] Z. Szklarska-Śmiałowska, *Ochrona przed korozją. Inhibitory korozji metali*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1971.
- [259] B.D. Oakes, Historical review inhibitors mechanisms, *NACE Corros.* (1981).
- [260] M.A. Veloz, I. González, Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H<sub>2</sub>S, *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 135–144. doi:10.1016/S0013-4686(02)00549-2.
- [261] G.S. Frankel, R.L. McCreery, Inhibition of Al Alloy Corrosion by Chromates, *Electrochem. Soc. Interface.* (2001) 34–38.
- [262] A.M. Shams El Din, L. Wang, Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate, *Desalination*. 107 (1996) 29–43. doi:10.1016/0011-9164(96)00148-8.
- [263] Z. Szklarska-Smiałowska, J. Mańkowski, Cathodic inhibition of the corrosion of mild steel in phosphate, tungstate, arsenate and silicate solutions containing Ca<sup>2+</sup> ions, *Br. Corros. J.* 4 (1969) 271–275. doi:10.1179/bcj.1969.4.5.271.
- [264] F. Kandemirli, S. Sagdinc, Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2118–2130. doi:10.1016/j.corsci.2006.10.026.
- [265] N. Shaigan, S.N. Ashrafizadeh, A highly stabilized–inhibited nitric acid/ferric nitrate-based solder stripping solution, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 1043–1049. doi:10.1007/s10800-006-9157-4.
- [266] O.L. Riggs Jr, *Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition*, NACE, Houston, 1973.
- [267] A. Igual Muñoz, J. García Antón, J.L. Guifón, V. Pérez Herranz, Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3200–3225. doi:10.1016/j.corsci.2007.03.002.
- [268] E. Chyżewski, U.R. Evans, The Classification of Anodic and Cathodic Inhibitors, *Trans. Electrochem. Soc.* 76 (1939) 215–230. doi:10.1149/1.3500263.
- [269] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184. doi:10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [270] S. Papavinasam, *Corrosion Inhibitors*, in: R.W. Revie (Ed.), *Uhlig's Corros. Handb.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011: pp. 1021–1032. doi:10.1002/9780470872864.ch71.
- [271] ASTM G170-06:2012: Standard guide for evaluating and qualifying oilfield and refinery corrosion inhibitors in the laboratory.
- [272] F. Mansfeld, Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3178–3186. doi:10.1016/j.corsci.2005.04.012.
- [273] A.D. King, N. Birbilis, J.R. Scully, Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study, *Electrochim. Acta.* 121 (2014) 394–406. doi:10.1016/j.electacta.2013.12.124.
- [274] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods, *Corros. Sci.* 21 (1981) 647–672. doi:10.1016/0010-938X(81)90015-9.
- [275] M. Curioni, F. Scenini, T. Monetta, F. Bellucci, Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging, *Electrochim. Acta.* 166 (2015) 372–384. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.050.
- [276] M.S. Morad, An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1307–1326. doi:10.1016/S0010-938X(99)00138-9.
- [277] K.F. Khaled, N. Hackerman, Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5 M hydrochloric acid, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 485–495. doi:10.1016/j.electacta.2003.09.005.
- [278] A. Naguib, F. Mansfeld, Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA, *Corros. Sci.* 43 (2001) 2147–2171. doi:10.1016/S0010-938X(01)00006-3.
- [279] D.A. Harrington, P. van den Driessche, Stability and electrochemical impedance of mechanisms with a single adsorbed species, *J. Electroanal. Chem.* 501 (2001) 222–234. doi:10.1016/S0022-0728(00)00532-5.

- [280] D.D. Macdonald, C. English, Development of anodes for aluminium/air batteries solution phase inhibition of corrosion, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 405–417. doi:10.1007/BF01076049.
- [281] V. Kapali, S. Venkatakrishna Iyer, V. Balaramachandran, K.B. Sarangapani, M. Ganesan, M. Anbu Kulandainathan, A. Sheik Mideen, Studies on the best alkaline electrolyte for aluminium/air batteries, *J. Power Sources.* 39 (1992) 263–269. doi:10.1016/0378-7753(92)80147-4.
- [282] D.S. Stoychev, E.A. Stoyanova, St. Rashkov, Deposition of thin tin coatings on aluminium alloys, *Surf. Technol.* 23 (1984) 127–141. doi:10.1016/0376-4583(84)90119-5.
- [283] S.A. Awad, Kh.M. Kamel, A. Kassab, Effect of anions on the corrosion of aluminium in sodium, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 127 (1981) 203–209. doi:10.1016/S0022-0728(81)80479-2.
- [284] Kh.M. Kamel, S.A. Awad, A. Kassab, Non-corrosive action of the tertiary phosphate ion on aluminium, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 127 (1981) 195–202. doi:10.1016/S0022-0728(81)80478-0.
- [285] D. Ho, N. Brack, J. Scully, T. Markley, M. Forsyth, B. Hinton, Cerium Dibutylphosphate as a Corrosion Inhibitor for AA2024-T3 Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B392–B401. doi:10.1149/1.2217260.
- [286] S.J. Garcia, T.A. Markley, J.M.C. Mol, A.E. Hughes, Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM–EDS, *Corros. Sci.* 69 (2013) 346–358. doi:10.1016/j.corsci.2012.12.018.
- [287] S.J. Garcia, T.H. Muster, ö. Özkanat, N. Sherman, A.E. Hughes, H. Terryn, J.H.W. de Wit, J.M.C. Mol, The influence of pH on corrosion inhibitor selection for 2024-T3 aluminium alloy assessed by high-throughput multielectrode and potentiodynamic testing, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 2457–2465. doi:10.1016/j.electacta.2009.12.013.
- [288] M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3368–3383. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.040.
- [289] W. Liu, A. Singh, Y. Lin, E.E. Ebenso, L. Zhou, B. Huang, 8-Hydroxyquinoline as an effective corrosion inhibitor for 7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution, *Int J Electrochem Sci.* 9 (2014) 5574–5584.
- [290] S. Marcelin, N. Pébère, Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy: A local electrochemical impedance approach, *Corros. Sci.* 101 (2015) 66–74. doi:10.1016/j.corsci.2015.09.002.
- [291] A.C. Balaskas, M. Curioni, G.E. Thompson, Effectiveness of 2-mercaptobenzothiazole, 8-hydroxyquinoline and benzotriazole as corrosion inhibitors on AA 2024-T3 assessed by electrochemical methods, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 1029–1039. doi:10.1002/sia.5810.
- [292] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7231–7247. doi:10.1016/j.electacta.2007.05.058.
- [293] T.G. Harvey, S.G. Hardin, A.E. Hughes, T.H. Muster, P.A. White, T.A. Markley, P.A. Corrigan, J. Mardel, S.J. Garcia, J.M.C. Mol, A.M. Glenn, The effect of inhibitor structure on the corrosion of AA2024 and AA7075, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2184–2190. doi:10.1016/j.corsci.2011.02.040.
- [294] E.S.M. Sherif, Effects of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol on the inhibition of pure aluminum corrosion in aerated stagnant 3.5 wt.% NaCl solution as a corrosion inhibitor, *Int J Electrochem Sci.* 7 (2012) 4847–4859.
- [295] W.B.W. Nik, O. Sulaiman, S.G.E. Giap, R. Rosliza, Assessment of Sodium Benzoate Corrosion Inhibitor on AA6063 in Wate, *Biosci. Biotechnol. Res. Asia.* 10 (2013) 637–643. doi:10.13005/bbra/1175.
- [296] J.D. Talati, D.K. Gandhi, N-heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 23 (1983) 1315–1332. doi:10.1016/0010-938X(83)90081-1.
- [297] B. Müller, S. Kubitzki, Heterocyclic corrosion inhibitors for aluminium and zinc pigments, *Pigment Resin Technol.* 29 (2000) 268–272. doi:10.1108/03699420010353519.
- [298] M. Oki, K. Oki, J. Otaigbe, S. Otikor, Corrosion Inhibition of Aluminium in HCl by Amine Modified Epoxy Resin, *J. Mater.* 2013 (2013) 1–5. doi:10.1155/2013/479728.
- [299] A.A. Al-Suhybani, Y.H. Sultan, W.A. Hamid, Corrosion of aluminium in alkaline solutions, *Mater. Werkst.* 22 (1991) 301–307. doi:10.1002/mawe.19910220805.
- [300] M.A. Streicher, Dissolution of Aluminum in Sodium Hydroxide Solutions - Effect of Gelatin and Potassium Permanganate, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 818–819. doi:10.1021/ie50472a033.



- [301] J.D. Talati, N.H. Joshi, Corrosion of 3 S Aluminium by Mixtures of Alkalis and its inhibition by oxo-anions, *Mater. Corros. Korros.* 31 (1980) 290–296. doi:10.1002/maco.19800310407.
- [302] J.F.J. Thomas, INHIBITION OF CORROSION OF ALUMINUM AND OTHER METALS IN SODA ASH SOLUTIONS, *Can. J. Res.* 21b (1943) 43–53. doi:10.1139/cjr43b-006.
- [303] G. Daufin, J.P. Labre, J. Pagetti, Corrosion inhibition of an aluminium-silicon-magnesium alloy in alkaline media, *Corros. Sci.* 17 (1977) 901–912. doi:10.1016/0010-938X(77)90096-8.
- [304] A.S. Fouda, A.A. Elasmay, Efficiency of some phenylthiosemicarbazide derivatives in retarding the dissolution of Al in NaOH solution, *Monatshefte Chem. Chem. Mon.* 118 (1987) 709–716. doi:10.1007/BF00809220.
- [305] M. Krishnan, N. Subramanyan, The influence of some aldehydes on the corrosion and anodic behaviour of aluminium in sodium hydroxide solution, *Corros. Sci.* 17 (1977) 893–900. doi:10.1016/0010-938X(77)90095-6.
- [306] S.M. Hassan, M.N. Moussa, M.M. El-Tagoury, A.A. Radi, Aromatic acid derivatives as corrosion inhibitors for aluminium in acidic and alkaline solutions, *Anti-Corros. Methods Mater.* 37 (1990) 8–11. doi:10.1108/eb007261.
- [307] H. Scholl, M.M. Davila Jimenez, The application of 1-hydroxyimidazole-3-N-oxides as aluminium corrosion inhibitors in alkaline solutions, *Corros. Sci.* 33 (1992) 1967–1978. doi:10.1016/0010-938X(92)90195-9.
- [308] V.V. Dhayabaran, J.P. Merlin, I.S. Lydia, R. Shanthi, R. Sivaraj, Inhibition of corrosion of aluminium in presence of fluorescein in basic medium, *Ionics.* 10 (2004) 288–290. doi:10.1007/BF02382831.
- [309] N.A.F. Al-Rawashdeh, A.K. Maayta, Cationic surfactant as corrosion inhibitor for aluminum in acidic and basic solutions, *Anti-Corros. Methods Mater.* 52 (2005) 160–166. doi:10.1108/00035590510595157.
- [310] E.E. Oguzie, B.N. Okolue, C.E. Ogukwe, C. Unaegbu, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of bismark brown dye on aluminium in sodium hydroxide solution, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3376–3378. doi:10.1016/j.matlet.2006.03.018.
- [311] S.S. Al-Juaid, Mono Azo Dyes Compounds as Corrosion Inhibitors for Dissolution of Aluminium in Sodium Hydroxide Solutions, *Port. Electrochim. Acta.* 25 (2007) 363–373.
- [312] S.A. Umoren, E.E. Ebenso, P.C. Okafor, U.J. Ekpe, O. Ogbobe, Effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in alkaline medium using polyvinyl alcohol, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 2810–2816. doi:10.1002/app.25446.
- [313] B.J. Vasanthi, L. Ravikumar, A. Selvaraj, Corrosion control of phenylthiourea polymers on aluminium in alkaline medium, *Mater. Corros.* 59 (2008) 14–20. doi:10.1002/maco.200704076.
- [314] A. Elango, V.M. Periasamy, M. Paramasivam, Study on polyaniline-ZnO used as corrosion inhibitors of 57S aluminium in 2 M NaOH solution, *Anti-Corros. Methods Mater.* 56 (2009) 266–270. doi:10.1108/00035590910989561.
- [315] S. Edrah, S.K. Hasan, Studies on Thiourea Derivatives as Corrosion Inhibitor for Aluminum in Sodium Hydroxide Solution, *J. Appl. Sci. Res.* 6 (2010) 1045–1049.
- [316] M. Lashgari, Theoretical challenges in understanding the inhibition mechanism of aluminum corrosion in basic media in the presence of some p-phenol derivatives, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 3322–3327. doi:10.1016/j.electacta.2011.01.021.
- [317] P.D.R. Kumari, J. Nayak, A.N. Shetty, 3-Methyl-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole as corrosion inhibitor for 6061 Al alloy in 0.5 M sodium hydroxide solution, *J. Coat. Technol. Res.* 8 (2011) 685–695. doi:10.1007/s11998-011-9341-2.
- [318] T. Hirai, J. Yamaki, T. Okada, A. Yamaji, Inhibiting effects of Al corrosion by polymer ammonium chlorides in alkaline electrolyte, *Electrochim. Acta.* 30 (1985) 61–67. doi:10.1016/0013-4686(85)80059-1.
- [319] A.I. Onuchukwu, Corrosion inhibition of aluminum in alkaline medium. I: Influence of hard bases, *Mater. Chem. Phys.* 20 (1988) 323–332. doi:10.1016/0254-0584(88)90072-7.
- [320] A.I. Onuchukwu, The inhibition of aluminium corrosion in an alkaline medium II: Influence of hard bases, *Mater. Chem. Phys.* 24 (1990) 337–341. doi:10.1016/0254-0584(90)90097-T.
- [321] A. Mukherjee, I.N. Basumallick, Complex behaviour of aluminium dissolution in alkaline aqueous 2-propanol solution, *J. Power Sources.* 58 (1996) 183–187. doi:10.1016/S0378-7753(96)02388-9.
- [322] H.B. Shao, J.M. Wang, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Inhibition Effect of Calcium Tartrate on the Corrosion of Pure Aluminium in an Alkaline Solution, *CORROSION.* 57 (2001) 577–581. doi:10.5006/1.3290384.

- [323] E.E. Oguzie, C.O. Akalezi, C.K. Enenebeaku, J.N. Aneke, CORROSION INHIBITION AND ADSORPTION BEHAVIOR OF MALACHITE GREEN DYE ON ALUMINUM CORROSION, *Chem. Eng. Commun.* 198 (2010) 46–60. doi:10.1080/00986445.2010.493118.
- [324] E.E. Oguzie, B.N. Okolue, C.E. Ogukwe, A.I. Onuchukwu, C. Unaegbu, Inhibition of corrosion of aluminum in alkaline solution by methylene blue, *Bull. Electrochem.* 20 (2004) 421–425.
- [325] E.E. Oguzie, G.N. Onuoha, A.I. Onuchukwu, The inhibition of aluminium corrosion in potassium hydroxide by “Congo Red” dye, and synergistic action with halide ions, *Anti-Corros. Methods Mater.* 52 (2005) 293–298. doi:10.1108/00035590510615794.
- [326] X.Y. Wang, J.M. Wang, H.B. Shao, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Influences of zinc oxide and an organic additive on the electrochemical behavior of pure aluminum in an alkaline solution, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 213–216. doi:10.1007/s10800-004-6204-x.
- [327] E.E. Oguzie, Inhibiting effect of crystal violet dye on aluminum corrosion in acids and alkaline media, *Chem. Eng. Commun.* 196 (2008) 591–601. doi:10.1080/00986440802483848.
- [328] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review, *Mater. Lett.* 62 (2008) 113–116. doi:10.1016/j.matlet.2007.04.079.
- [329] A.Y. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves, *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 578–583. doi:10.1016/j.jcis.2007.05.077.
- [330] C.B. Pradeep Kumar, K.N. Mohana, Phytochemical screening and corrosion inhibitive behavior of *Pterolobium hexapetalum* and *Celosia argentea* plant extracts on mild steel in industrial water medium, *Egypt. J. Pet.* 23 (2014) 201–211. doi:10.1016/j.ejpe.2014.05.007.
- [331] E.E. Oguzie, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by methylene blue dye, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1076–1079. doi:10.1016/j.matlet.2004.12.009.
- [332] T.J. Haley, Pharmacology and Toxicology of the Rare Earth Elements, *J. Pharm. Sci.* 54 (1965) 663–670. doi:10.1002/jps.2600540502.
- [333] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodríguez-Chacón, Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1803–1819. doi:10.1016/S0010-938X(98)00077-8.
- [334] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardaş, Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2902–2913. doi:10.1016/j.corsci.2011.05.027.
- [335] W. Chen, H.Q. Luo, N.B. Li, Inhibition effects of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole on the corrosion of mild steel in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3356–3365. doi:10.1016/j.corsci.2011.06.013.
- [336] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow, *Corros. Sci.* 78 (2014) 138–150. doi:10.1016/j.corsci.2013.09.009.
- [337] H. Ju, Z.-P. Kai, Y. Li, Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation, *Corros. Sci.* 50 (2008) 865–871. doi:10.1016/j.corsci.2007.10.009.
- [338] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 933–942. doi:10.1016/j.corsci.2009.11.016.
- [339] R. Solmaz, E. Altunbaş, G. Kardaş, Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 796–801. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.09.056.
- [340] M.M. El-Naggar, Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by some sulfa drugs compounds, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2226–2236. doi:10.1016/j.corsci.2006.10.039.
- [341] G. Gece, Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3873–3898. doi:10.1016/j.corsci.2011.08.006.
- [342] A. Dömling, Recent Developments in Isocyanide Based Multicomponent Reactions in Applied Chemistry, *Chem. Rev.* 106 (2006) 17–89. doi:10.1021/cr0505728.
- [343] M.S. Singh, S. Chowdhury, Recent developments in solvent-free multicomponent reactions: a perfect synergy for eco-compatible organic synthesis, *RSC Adv.* 2 (2012) 4547–4592. doi:10.1039/c2ra01056a.
- [344] R.C. Cioc, E. Ruijter, R.V.A. Orru, Multicomponent reactions: advanced tools for sustainable organic synthesis, *Green Chem.* 16 (2014) 2958–2975. doi:10.1039/C4GC00013G.

- [345] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents, *Green Chem.* 9 (2007) 927–934. doi:10.1039/b617536h.
- [346] M. Aliofkhaezai, *Developments in corrosion protection*, INTECH, Rijeka, Croatia, 2014.
- [347] A.S. Fouda, A.A. Al-Sarawy, F.Sh. Ahmed, H.M. El-Abbasy, Corrosion inhibition of aluminum 6063 using some pharmaceutical compounds, *Corros. Sci.* 51 (2009) 485–492. doi:10.1016/j.corsci.2008.10.012.
- [348] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Inhibition of Aluminium Corrosion in Hydrochloric Acid Using Nizoral and the Effect of Iodide Ion Addition, *E-J. Chem.* 7 (2010) 837–843. doi:10.1155/2010/345168.
- [349] M. Abdallah, B.A. Al Jahdaly, Gentamicin, Kanamycin and Amikacin Drugs as Non -Toxic Inhibitors for Corrosion of Aluminum in 1.0 M Hydrochloric Acid, *Int J Electrochem Sci.* 10 (2015) 9808–9823.
- [350] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1M HCl, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1868–1875. doi:10.1016/j.corsci.2009.05.017.
- [351] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Fluconazole as an inhibitor for aluminium corrosion in 0.1M HCl, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 330 (2008) 207–212. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.07.058.
- [352] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, E.E. Ebenso, ADSORPTION AND KINETIC STUDIES ON THE INHIBITION POTENTIAL OF FLUCONAZOLE FOR THE CORROSION OF Al IN HCl SOLUTION, *Chem. Eng. Commun.* 198 (2011) 711–725. doi:10.1080/00986445.2011.532746.
- [353] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Adsorption Characteristics and Corrosion Inhibitive Properties of Clotrimazole for Aluminium Corrosion in Hydrochloric Acid, *Int J Electrochem Sci.* 4 (2009) 863–877.
- [354] J. Ishwara Bhat, V.D.P. Alva, A Study of Aluminium Corrosion Inhibition in Acid Medium by an Antiemetic Drug, *Trans. Indian Inst. Met.* 64 (2011) 377–384. doi:10.1007/s12666-011-0102-9.
- [355] M. Abdallah, I. Zaafarany, S.O. Al-Karane, A.A. Abd El-Fattah, Antihypertensive drugs as an inhibitors for corrosion of aluminum and aluminum silicon alloys in aqueous solutions, *Arab. J. Chem.* 5 (2012) 225–234. doi:10.1016/j.arabjc.2010.08.017.
- [356] S. Goswami, S. Naik, Natural gums and its pharmaceutical application, *J. Sci. Innov. Res.* 3 (2014) 112–121.
- [357] A. Peter, I.B. Obot, S.K. Sharma, Use of natural gums as green corrosion inhibitors: an overview, *Int. J. Ind. Chem.* 6 (2015) 153–164. doi:10.1007/s40090-015-0040-1.
- [358] V.D. Prajapati, G.K. Jani, N.G. Moradiya, N.P. Randeria, Pharmaceutical applications of various natural gums, mucilages and their modified forms, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 1685–1699. doi:10.1016/j.carbpol.2012.11.021.
- [359] H. Panda, *The Complete Book on Gums and Stabilizers for Food Industry*, ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc., 2010.
- [360] N.O. Eddy, P. Ameh, C.E. Gimba, E.E. Ebenso, GCMS Studies On Anogessus Leocarpus (Al) Gum and Their Corrosion Inhibition Potential for Mild Steel in 0.1 M HCl, *Int J Electrochem Sci.* 6 (2011) 5815–5829.
- [361] S.A. Umoren, E.E. Ebenso, Studies of the anti-corrosive effect of Raphia hookeri exudate gum-halide mixtures for aluminium corrosion in acidic medium, *Pigment Resin Technol.* 37 (2008) 173–182. doi:10.1108/03699420810871020.
- [362] S.A. Umoren, I.B. Obot, E.E. Ebenso, P.C. Okafor, O. Ogbobe, E.E. Oguzie, Gum arabic as a potential corrosion inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics, *Anti-Corros. Methods Mater.* 53 (2006) 277–282. doi:10.1108/00035590610692554.
- [363] I.O. Arukalam, N.T. Ijomah, S.C. Nwanonyi, H.C. Obasi, B.C. Aharanwa, P.I. Anyanwu, Studies on acid corrosion of aluminium by a naturally occurring polymer (Xanthan gum), *Int. J. Sci. Eng. Res.* 5 (2014) 663–673.
- [364] N.O. Eddy, U.J. Ibok, P.O. Ameh, N.O. Alobi, M.M. Sambo, ADSORPTION AND QUANTUM CHEMICAL STUDIES ON THE INHIBITION OF THE CORROSION OF ALUMINUM IN HCL BY GLORIOSA SUPERBA (GS) GUM, *Chem. Eng. Commun.* 201 (2014) 1360–1383. doi:10.1080/00986445.2013.809000.
- [365] N.O. Eddy, P.O. Ameh, A.O. Odiogenyi, Physicochemical Characterization and Corrosion Inhibition Potential of Ficus Benjamina (FB) Gum for Aluminum in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Port. Electrochim. Acta.* 32 (2014) 183–197. doi:10.4152/pea.201403183.
- [366] S.A. Umoren, Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using Gum Arabic, *Cellulose.* 15 (2008) 751–761. doi:10.1007/s10570-008-9226-4.
- [367] P.O. Ameh, Physicochemical characterization and inhibitive performance evaluation of Commiphora keatingii gum exudate in acidic medium, *Int. J. Phys. Sci.* 9 (2014) 184–198. doi:10.5897/IJPS2014.4116.

- [368] S.A. Umoren, I.B. Obot, E.E. Ebenso, N.O. Obi-Egbedi, Studies on the Inhibitive Effect of Exudate Gum from *Dacryodes edulis* on the Acid Corrosion of Aluminium, *Port. Electrochimica Acta.* 26 (2008) 199–209. doi:10.4152/pea.200802199.
- [369] N.O. Eddy, P.O. Ameh, I.J. Gwarzo, I.J. Okop, S.N. Dodo, Physicochemical Study and Corrosion Inhibition Potential of *Ficus tricopoda* for Aluminium in Acidic Medium, *Port. Electrochim. Acta.* 31 (2013) 79–93. doi:10.4152/pea.201302079.
- [370] A. Capuzzo, M. Maffei, A. Occhipinti, Supercritical Fluid Extraction of Plant Flavors and Fragrances, *Molecules.* 18 (2013) 7194–7238. doi:10.3390/molecules18067194.
- [371] M. Abdullah Dar, A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media, *Ind. Lubr. Tribol.* 63 (2011) 227–233. doi:10.1108/00368791111140431.
- [372] M. Abdallah, I. Zaafarany, K.S. Khairou, Y. Emad, Natural oils as corrosion inhibitors for stainless steel in sodium hydroxide solutions, *Chem. Technol. Fuels Oils.* 48 (2012) 234–245. doi:10.1007/s10553-012-0364-x.
- [373] M. Abdallah, I.A. Zaafarany, S. Abd El Wanees, R. Assi, Corrosion Behavior of Nickel Electrode in NaOH Solution and Its Inhibition by Some Natural Oils, *Int J Electrochem Sci.* 9 (2014) 1071–1086.
- [374] S. Houbairi, M. Essahli, A. Lamiri, Inhibition of Copper Corrosion in 2 M HNO<sub>3</sub> by the Essential Oil of Thyme Morocco, *Port. Electrochim. Acta.* 31 (2013) 221–233. doi:10.4152/pea.201304221.
- [375] A.P.I. Popoola, O.S.I. Fayomi, M. Abdulwahab, Degradation Behaviour of Aluminium in 2M HCl/HNO<sub>3</sub> in the Presence of *Arachis hypogaea* Natural Oil, *Int J Electrochem Sci.* 7 (2012) 5817–5827.
- [376] J. Halambek, M. Cvjetko Bubalo, I. Radojic Redovnikovic, K. Berkovic, Corrosion Behaviour of Aluminium and AA5754 Alloy in 1% Acetic Acid Solution in Presence of Laurel Oil, *Int J Electrochem Sci.* 9 (2014) 5496–5506.
- [377] O.S.I. Fayomi, A.P.I. Popoola, The Inhibitory Effect and Adsorption Mechanism of Roasted *Elaeis guineensis* as Green Inhibitor on the Corrosion Process of Extruded AA6063 Al-Mg-Si Alloy in Simulated Solution, *Silicon.* 6 (2014) 137–143. doi:10.1007/s12633-014-9177-3.
- [378] J. Halambek, A. Žutinić, K. Berkovic, *Ocimum basilicum* L. Oil as Corrosion Inhibitor for Aluminium in Hydrochloric Acid Solution, *Int J Electrochem Sci.* 8 (2013) 11202–11214.
- [379] J. Halambek, K. Berkovic, Inhibitive Action of *Anethum graveolens* L. oil on Aluminium Corrosion in Acidic Media, *Int J Electrochem Sci.* 7 (2012) 8356–8368.
- [380] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, *Laurus nobilis* L. oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2013) 788–795. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.09.066.
- [381] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3978–3983. doi:10.1016/j.corosci.2010.08.012.
- [382] R. Rosliza, W.B. Wan Nik, S. Izman, Y. Prawoto, Anti-corrosive properties of natural honey on Al-Mg-Si alloy in seawater, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 923–929. doi:10.1016/j.cap.2009.11.074.
- [383] S. Gudić, L. Vrsalović, M. Kliškić, I. Jerković, A. Radonić, M. Zekić, Corrosion Inhibition of AA 5052 Aluminium Alloy in NaCl Solution by Different Types of Honey, *Int J Electrochem Sci.* 11 (2016) 998–1011.
- [384] M. Abdallah, E.M. Kamar, S. Eid, A.Y. El-Etre, Animal glue as green inhibitor for corrosion of aluminum and aluminum-silicon alloys in sodium hydroxide solutions, *J. Mol. Liq.* 220 (2016) 755–761. doi:10.1016/j.molliq.2016.04.062.
- [385] F. Mansfeld, ed., *Corrosion mechanisms*, M. Dekker, New York, 1987.
- [386] A.A. El Hosary, R.M. Saleh, A.M. Shams El Din, Corrosion inhibition by naturally occurring substances—I. The effect of *Hibiscus subdariffa* (karkade) extract on the dissolution of Al and Zn, *Corros. Sci.* 12 (1972) 897–904. doi:10.1016/S0010-938X(72)80098-2.
- [387] F.A. Ayeni, V.S. Aigbodion, S.A. Yaro, Non-Toxic Plant Extract as Corrosion Inhibitor for Chill Cast Al-Zn-Mg Alloy in Caustic Soda Solution, *Eurasian Chem Tech J.* 9 (2007) 91–96.
- [388] A.M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-EIDahab, Sh. Adeel, Inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions using natural compound, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 297–305. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.11.038.
- [389] S.A. Umoren, I.B. Obot, L.E. Akpabio, S.E. Etuk, Adsorption and corrosive inhibitive properties of *Vigna unguiculata* in alkaline and acidic media, *Pigment Resin Technol.* 37 (2008) 98–105. doi:10.1108/03699420810860455.
- [390] S. Rajendran, J. Jeyasundari, P. Usha, J.A. Selvi, B. Narayanasamy, A.P.P. Regis, P. Rengan, Corrosion Behaviour of Aluminium in the Presence of an Aqueous Extract of *Hibiscus Rosa-sinensis*, *Port. Electrochim. Acta.* 27 (2009) 153–164. doi:10.4152/pea.200902153.

- [391] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Ipomoea Involcrata as an Ecofriendly Inhibitor for Aluminium in Alkaline Medium, *Port. Electrochim. Acta.* 27 (2009) 517–524. doi:10.4152/pea.200904517.
- [392] R. Rajalakshmi, S. Subhashini, M. Nanthini, M. Srimathi, Inhibiting effect of seed extract of *Abrus precatorius* on corrosion of aluminium in sodium hydroxide, *Orient. J. Chem.* 25 (2009) 313–318.
- [393] A.M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-Eldahab, Sh. Adeel, Novel package for inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 773–779. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.07.059.
- [394] A. Singh, M.A. Quraishi, Pipali (*Piper longum*) and Brahmi (*Bacopa monnieri*) extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution, *J. Chem. Pharm. Res.* 4 (2012) 322–325.
- [395] K. Lakshmi Prabha, S. Rajam, A. Subramania, The effect of aqueous extract of *Adathoda vasica* leaves on corrosion inhibition of aluminium in alkaline solution, *J. Chem. Pharm. Res.* 4 (2012) 337–347.
- [396] K. Lakshmi Prabha, S. Rajam, B.R. Venkatraman, The effect of aegle marmelos leaves extract on corrosion inhibition of aluminium in alkaline solution, *Pelagia Res. Libr.* 3 (2012) 114–123.
- [397] M.K. Irshedat, E.M. Nawafleh, T.T. Bataineh, R. Muhaidat, M.A. Al-Qudaha, A.A. Alomary, Investigations of the Inhibition of Aluminum Corrosion in 1 M NaOH Solution by *Lupinus varius* L. Extract, *Port. Electrochim. Acta.* 31 (2013) 1–10. doi:10.4152/pea.201301001.
- [398] E.E. Oguzie, A.I. Onuchukwu, P.C. Okafor, E.E. Ebenso, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of *Ocimum basilicum* extract on aluminium, *Pigment Resin Technol.* 35 (2006) 63–70. doi:10.1108/03699420610652340.
- [399] E.E. Oguzie, G.N. Onuoha, E.N. Ejike, Effect of *Gongronema latifolium* extract on aluminium corrosion in acidic and alkaline media, *Pigment Resin Technol.* 36 (2007) 44–49. doi:10.1108/03699420710718751.
- [400] E.A. Noor, A. Al-Moubaraki, R. Alghanmi, Anti-Corrosive Behavior of Senna Aqueous Extract to Aluminum in Alkaline Solutions, *Pharma Chem.* 9 (2017) 51–59.
- [401] L.A. Nnanna, I.U. Anozie, C.S. Akoma, I.M. Mejeha, K.B. Okeoma, K.I. Mejeh, Corrosion Control of Aluminium Alloy in Alkaline Solution Using Some Leave Extracts, *Am. J. Mater. Sci.* 1 (2012) 76–80. doi:10.5923/j.materials.20110102.12.
- [402] L.A. Nnanna, J. Wisdom O., N. Onyinyechi, Corrosion Inhibition Study of Aluminium Alloy AA3003 in Alkaline Medium by *Palisota hirsute* extract, *Int. J. Eng. Res. Rev.* 2 (2014) 113–118.
- [403] N. Chaubey, V.K. Singh, M.A. Quraishi, Effect of some peel extracts on the corrosion behavior of aluminum alloy in alkaline medium, *Int. J. Ind. Chem.* 6 (2015) 317–328. doi:10.1007/s40090-015-0054-8.
- [404] S.A. Umoren, Synergistic Influence of Gum Arabic and Iodide Ion on the Corrosion Inhibition of Aluminium in Alkaline Medium, *Port. Electrochim. Acta.* 27 (2009) 565–577. doi:10.4152/pea.200905565.
- [405] S. Yang, H. Knickle, Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles, *J. Power Sources.* 112 (2002) 162–173. doi:10.1016/S0378-7753(02)00370-1.
- [406] S.H. Yang, H. Knickle, Modeling the performance of an aluminum–air cell, *J. Power Sources.* 124 (2003) 572–585. doi:10.1016/S0378-7753(03)00811-5.
- [407] X. Zhang, S.H. Yang, H. Knickle, Novel operation and control of an electric vehicle aluminum/air battery system, *J. Power Sources.* 128 (2004) 331–342. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.058.
- [408] L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate, *J. Power Sources.* 192 (2009) 21–26. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.11.009.
- [409] L. Soler, A.M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, Hydrogen generation by aluminum corrosion in seawater promoted by suspensions of aluminum hydroxide, *Int. J. Hydrog. Energy.* 34 (2009) 8511–8518. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.008.
- [410] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni, A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 845–853. doi:10.1016/j.rser.2008.02.009.
- [411] A.A. Mohamad, Electrochemical properties of aluminum anodes in gel electrolyte-based aluminum-air batteries, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3475–3479. doi:10.1016/j.corsci.2008.09.001.
- [412] Q. Li, N.J. Bjerrum, Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *J. Power Sources.* 110 (2002) 1–10. doi:10.1016/S0378-7753(01)01014-X.
- [413] M. Nestoridi, D. Pletcher, R.J.K. Wood, S. Wang, R.L. Jones, K.R. Stokes, I. Wilcock, The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes, *J. Power Sources.* 178 (2008) 445–455. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.108.

- [414] S. Zaromb, The Use and Behavior of Aluminum Anodes in Alkaline Primary Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 1125–1130. doi:10.1149/1.2425257.
- [415] J.F. Cooper, R.V. Homsey, J.H. Landrum, The aluminum-air battery for electric vehicle propulsion, in: American Institute of Aeronautics and Astronautics, New York, 1980: pp. 1487–1495.
- [416] C.D. Tuck, ed., *Modern battery technology*, Ellis Horwood, New York, 1991.
- [417] T. Valand, O. Mollesad, G. Nilsson, Al-air cells-potential small electric generators for field use, in: 1980: pp. 523–533.
- [418] B.M.L. Rao, G.M. Scamans, *Advances in aluminium-air batteries*, in: Deerfield Beach, Florida, 1993.
- [419] K. Cameron, V. Kowalenko, *Portable Unmanned Aircraft System Concept Investigation*, Defence Science and Technology Organisation Aeronautical and Maritime Research Laboratory Australia, Australia, 1995. <http://dspace.dsto.defence.gov.au/dspace/handle/1947/4266> (dostęp on-line: 04.11.2018).
- [420] J.M. Vegh, J.J. Alonso, *Design and Optimization of Short-Range Aluminum-air Powered Aircraft*, in: AIAA SciTech Forum, Stanford University, 2016.
- [421] Y. Liu, Q. Sun, W. Li, K.R. Adair, J. Li, X. Sun, A comprehensive review on recent progress in aluminum-air batteries, *Green Energy Environ.* 2 (2017) 246–277. doi:10.1016/j.gee.2017.06.006.
- [422] D.R.P. Egan, C.T.J. Low, F.C. Walsh, Electrodeposited nanostructured lead dioxide as a thin film electrode for a lightweight lead-acid battery, *J. Power Sources.* 196 (2011) 5725–5730. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.008.
- [423] J.T. Reding, J.J. Newport, INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS ON ALUMINUM ANODES IN SEA WATER, *Mater. Prot.* 5 (1966) 15.
- [424] P.W. Jeffrey, W. Halliop, F.N. Smith, Aluminium anode alloy, United States Patent 4,751,086.
- [425] R.J. Coin, C.W.B. Jr., J.M. Noscail, Metal hydroxide crystalliser and filter, United States Patent 4,994,332.
- [426] J.A. Hunter, G.M. Scamans, W.B. O'Callaghan, P.A. Wycliffe, Aluminium batteries, United States Patent 5,004,654.
- [427] G.M. Scamans, S.P. Lapp, S.M. Warner, D. Holmes, Further development of the aluminum-air telecommunications reserve power source, in: IEEE, 1992: pp. 413–417. doi:10.1109/INTLEC.1992.268410.
- [428] M.L. Doche, F. Novel-Cattin, R. Durand, J.J. Rameau, Characterization of different grades of aluminum anodes for aluminum/air batteries, *J. Power Sources.* 65 (1997) 197–205. doi:10.1016/S0378-7753(97)02473-7.
- [429] W.H. Hartt, E.J. Lemieux, K.E. Lucas, A Critical Review of Aluminum Anode Activation, Dissolution Mechanisms, and Performance, NACE International (2001).
- [430] A.D. Kay, *Novel Aluminium Air Batteries for Ultralight Micro-aircraft*, Master of Philosophy, University of Southampton, 2005.
- [431] E.I. Shkolnikov, A.Z. Zhuk, M.S. Vlaskin, Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4611–4623. doi:10.1016/j.rser.2011.07.091.
- [432] R.K. Morris, G.A. Ottewill, B.D. Barker, F.C. Walsh, The aluminium-air cell: A hands-on approach to the teaching of electrochemical technology, *Int. J. Eng. Educ.* 18 (2002) 379–388.
- [433] M. Gálvová, Electrodeposition of aluminium from organic aprotic solvents, *Surf. Technol.* 11 (1980) 357–369. doi:10.1016/0376-4583(80)90053-9.
- [434] S. Zein El Abedin, E.M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres, Electrodeposition of Nano- and Microcrystalline Aluminium in Three Different Air and Water Stable Ionic Liquids, *ChemPhysChem.* 7 (2006) 1535–1543. doi:10.1002/cphc.200600095.
- [435] A. Venugopal, V.S. Raja, AC impedance study on the activation mechanism of aluminium by indium and zinc in 3.5% NaCl medium, *Corros. Sci.* 39 (1997) 2053–2065. doi:10.1016/S0010-938X(97)00082-6.
- [436] A. Venugopal, V.S. Raja, The self-regulating nature of In on the potential of Al in 3.5% NaCl solution, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1285–1289. doi:10.1016/S0010-938X(97)00028-0.
- [437] J. Tan, K. Nisancioglu, Effect of small amounts of alloyed tin on the electrochemical behaviour of aluminium in sodium chloride solution, *Corros. Sci.* 76 (2013) 219–230. doi:10.1016/j.corsci.2013.06.045.
- [438] S.-M. Moon, S.-I. Pyun, The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminium in alkaline solution, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 2445–2454. doi:10.1016/S0013-4686(98)00368-5.
- [439] K.V. Rybalka, L.A. Beketaeva, Anodic dissolution of aluminium in nonaqueous electrolytes, *J. Power Sources.* 42 (1993) 377–380. doi:10.1016/0378-7753(93)90004-K.

- [440] B. Markovsky, F. Amalraj, H.E. Gottlieb, Y. Gofer, S.K. Martha, D. Aurbach, On the Electrochemical Behavior of Aluminum Electrodes in Nonaqueous Electrolyte Solutions of Lithium Salts, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A423–A429. doi:10.1149/1.3294774.
- [441] S.S. Zhang, T.R. Jow, Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery, *J. Power Sources.* 109 (2002) 458–464. doi:10.1016/S0378-7753(02)00110-6.
- [442] S.L. Licht, C.L. Marsh, Aluminum permanganate battery, US 5,549,991A.
- [443] S. Licht, Aluminum/Sulfur Battery Discharge in the High Current Domain, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L133–L136. doi:10.1149/1.1837700.
- [444] M. Paramasivam, G. Suresh, B. Muthuramalingam, S. Venkatakrishna Iyer, V. Kapali, Different commercial grades of aluminium as galvanic anodes in alkaline zincate solutions, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 452–456. doi:10.1007/BF01024584.
- [445] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards Meeting Hydrogen-Powered Vehicle Requirements. *Catalysis Today, Catal. Today.* 120 (2007) 246–256. doi:10.1016/j.cattod.2006.09.022.
- [446] P. Wang, X. Kang, Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage, *Dalton Trans.* (2008) 5400–5413. doi:10.1039/b807162d.
- [447] U.B. Demirci, P. Miele, Sodium borohydride versus ammonia borane, in hydrogen storage and direct fuel cell applications, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 627–637. doi:10.1039/b900595a.
- [448] H.-L. Jiang, S.K. Singh, J.-M. Yan, X.-B. Zhang, Q. Xu, Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage: Catalytic Hydrogen Generation under Ambient Conditions, *ChemSusChem.* 3 (2010) 541–549. doi:10.1002/cssc.201000023.
- [449] P.J. Roach, W.H. Woodward, A.W. Castleman, A.C. Reber, S.N. Khanna, Complementary Active Sites Cause Size-Selective Reactivity of Aluminum Cluster Anions with Water, *Science.* 323 (2009) 492–495. doi:10.1126/science.1165884.
- [450] F. Shimojo, S. Ohmura, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, Molecular Dynamics Simulations of Rapid Hydrogen Production from Water Using Aluminum Clusters as Catalysts, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 126102-1-126102-4. doi:10.1103/PhysRevLett.104.126102.
- [451] J. Li, T.-K. Zhong, M.E. Wadsworth, Application of mixed potential theory in hydrometallurgy, *Hydrometallurgy.* 29 (1992) 47–60. doi:10.1016/0304-386X(92)90005-K.
- [452] D.M. Dražić, J.P. Popić, Corrosion rates and negative difference effects for Al and some Al alloys, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 43–50. doi:https://doi.org/10.1023/A:1003447018115.
- [453] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature.* 414 (2001) 353–358. doi:10.1038/35104634.
- [454] Surowce - notowania online. Aluminium, <https://www.money.pl/gielda/surowce/dane,aluminium,4.html> (dostęp on-line: 27.11.2018).
- [455] C.R. Jung, A. Kundu, B. Ku, J.H. Gil, H.R. Lee, J.H. Jang, Hydrogen from aluminium in a flow reactor for fuel cell applications, *J. Power Sources.* 175 (2008) 490–494. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.064.
- [456] T. Hiraki, M. Takeuchi, M. Hisa, T. Akiyama, Hydrogen Production from Waste Aluminum at Different Temperatures, with LCA, *Mater. Trans.* 46 (2005) 1052–1057. doi:10.2320/matertrans.46.1052.
- [457] D. Belitskus, Reaction of Aluminum with Sodium Hydroxide Solution as a Source of Hydrogen, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 1097–1099. doi:10.1149/1.2407730.
- [458] D.C. Bradley, ed., Alkoxo and aryloxo derivatives of metals, Academic Press, San Diego, 2001.
- [459] G.F. Brindley, Composition of matter for generating hydrogen, US909536A, 1909.
- [460] G.F. Brindley, Composition of matter for manufacturing hydrogen gas, US Patent 934036, 1909.
- [461] E.R. Andersen, E.J. Andersen, Method for producing hydrogen, US6638493B2, 2003.
- [462] H. Hu, M. Qiao, Y. Pei, K. Fan, H. Li, B. Zong, X. Zhang, Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenched Ni–Al alloy, *Appl. Catal. Gen.* 252 (2003) 173–183. doi:10.1016/S0926-860X(03)00416-2.
- [463] A.Z. Zhuk, A.E. Sheindlin, B.V. Klymenov, E.I. Shkolnikov, M.Yu. Lopatin, Use of low-cost aluminum in electric energy production, *J. Power Sources.* 157 (2006) 921–926. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.097.
- [464] D. Strockburger, J.H. Stannard, B.M.L. Rao, W. Kobasz, C.D. Tuck, On-line hydrogen generation from aluminum in an alkaline solution, *Proc Electrochem Soc.* 92 (1992) 431–444.
- [465] Y.A. Aleksandrov, E.I. Tsyganova, A.L. Pisarev, Reaction of Aluminum with Dilute Aqueous NaOH Solutions, *Russ. J. Gen. Chem.* 73 (2003) 689–694. doi:10.1023/A:1026114331597.

- [466] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications, *J. Power Sources*. 169 (2007) 144–149. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.01.080.
- [467] S.S. Martínez, W. López Benites, A.A. Álvarez Gallegos, P.J. Sebastián, Recycling of aluminum to produce green energy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 88 (2005) 237–243. doi:10.1016/j.solmat.2004.09.022.
- [468] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, Hydrogen Generation From Aluminum In A Non-Consumable Potassium Hydroxide Solution, in: Istanbul, Turkey, 2005: pp. 1–7.
- [469] T. Hiraki, S. Yamauchi, M. Iida, H. Uesugi, T. Akiyama, Process for Recycling Waste Aluminum with Generation of High-Pressure Hydrogen, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4454–4457. doi:10.1021/es062883l.
- [470] L. Soler, J. Macanas, M. Munoz, J. Casado, Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions, *Int. J. Hydrog. Energy*. 32 (2007) 4702–4710. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.06.019.
- [471] Z.-Y. Deng, Y.-B. Tang, L.-L. Zhu, Y. Sakka, J. Ye, Effect of different modification agents on hydrogen-generation by the reaction of Al with water, *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 9561–9568. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.027.
- [472] J. Skrovan, A. Alfantazi, T. Troczynski, Enhancing aluminum corrosion in water, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1695–1702. doi:10.1007/s10800-009-9862-x.
- [473] K. Mahmoodi, B. Alinejad, Enhancement of hydrogen generation rate in reaction of aluminum with water, *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 5227–5232. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.016.
- [474] A.V. Parmuzina, O.V. Kravchenko, Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water, *Int. J. Hydrog. Energy*. 33 (2008) 3073–3076. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.02.025.
- [475] M. Fan, F. Xu, L. Sun, Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water, *Int. J. Hydrog. Energy*. 32 (2007) 2809–2815. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.12.020.
- [476] W. Wang, D.M. Chen, K. Yang, Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys, *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 12011–12019. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.089.
- [477] C.H. Delegard, M.R. Elmore, K.J. Geelhood, M.A. Lilga, W.G. Luscher, G.T. MacLean, J.K. Magnuson, R.T. Pagh, S.G. Pitman, R.S. Wittman, Final Report - Evaluation of Chemical Effects Phenomena in Post-LOCA Coolant, 2009.
- [478] M. Klasky, M. Ding, J. Zhang, B.C. Letelier, D. Chen, Integrated chemical effects tests: Data analysis report and literature review, Report to Los Alamos National Laboratory, 2005.
- [479] J. Piipo, P. Sirkia, T. Laitinen, Corrosion Behavior of Zinc and Aluminum in Simulated Nuclear Accident Environments, Report to the Finnish Center for Radiation and Nuclear Safety, 1997.
- [480] J.C. Griess, A.L. Bacarella, Design of Reactor Containment Spray Systems – Part III: the Corrosion of Materials in Spray Solutions, Report to Oak Ridge National Laboratory, 1969.
- [481] K.K. Niyogi, R.R. Lunt, J.S. Mackenzie, Corrosion of Aluminum and Zinc in Containment Following a LOCA and Potential for Precipitation of Corrosion Products in the Sump, 1982.
- [482] V. Jain, L. Yang, K.T. Chiang, Chemical Speciation, Using Thermodynamic Modeling, During a Representative Loss-of-coolant Accident Event, Report to the nuclear Regulatory Commission, 2004.
- [483] V. Jain, X. He, Y.M. Pan, Corrosion Rate Measurements and Chemical Speciation of Corrosion Products using Thermodynamic Modeling of Debris Components to Support GSI-191, 2005.
- [484] A.C. Vermeulen, J.W. Geus, R.J. Stol, P.L. De Bruyn, Hydrolysis-precipitation studies of aluminum (III) solutions. I. Titration of acidified aluminum nitrate solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 51 (1975) 449–458. doi:10.1016/0021-9797(75)90142-3.
- [485] C.B. Bahn, K.E. Kasza, W.J. Shack, K. Natesan, P. Klein, Evaluation of precipitates used in strainer head loss testing: Part III. Long-term aluminum hydroxide precipitation tests in borated water, *Nucl. Eng. Des.* 241 (2011) 1914–1925. doi:10.1016/j.nucengdes.2010.10.013.
- [486] P.A. Torres, Peer Review of GSI-191 Chemical Effects Research Program, 2006.
- [487] J. Li, J. Wang, Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: A review, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 443–448. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.053.
- [488] M.I. Ojovan, ed., Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies, Woodhead Pub, Cambridge, UK ; Philadelphia, PA, 2011.
- [489] M. Atkins, F.P. Glasser, Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization, *Waste Manag.* 12 (1992) 105–131. doi:10.1016/0956-053X(92)90044-J.



- [490] C. Cau Dit Coumes, D. Lambertin, H. Lahalle, P. Antonucci, C. Cannes, S. Delpech, Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal, *J. Nucl. Mater.* 453 (2014) 31–40. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.06.032.
- [491] A. Covill, N.C. Hyatt, J. Hill, N.C. Collier, Development of magnesium phosphate cements for encapsulation of radioactive waste, *Adv. Appl. Ceram.* 110 (2011) 151–156. doi:10.1179/1743676110Y.0000000008.
- [492] T. Matsuo, T. Nishi, M. Matsuda, T. Izumida, LiNO<sub>3</sub> Addition to Prevent Hydrogen Gas Generation from Cement-Solidified Aluminum Wastes, *J. Nucl. Sci. Technol.* 32 (1995) 912–920. doi:10.1080/18811248.1995.9731793.
- [493] Metoda preparatyki polerowania powierzchni stopów aluminium, broszura informacyjna.
- [494] X.G. Zhang, Corrosion Potential and Corrosion Current, in: *Corros. Electrochem. Zinc*, Springer US, Boston, MA, 1996: pp. 125–156. doi:10.1007/978-1-4757-9877-7\_5.
- [495] S. Hiromoto, Corrosion of metallic biomaterials, in: *Met. Biomed. Devices*, Elsevier, 2010: pp. 99–121. doi:10.1533/9781845699246.2.99.
- [496] ASTM G215-17: Standard Guide for Electrode Potential Measurement.
- [497] ASTM G69-12: Standard Test Method for Measurement of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys.
- [498] ASTM C876-15: Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.
- [499] ASTM F746-04:2014: Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials.
- [500] ASTM F2129-17b: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices.
- [501] ASTM F3044-14: Test Method for Standard Test Method for Evaluating the Potential for Galvanic Corrosion for Medical Implants.
- [502] ASTM G3-14: Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- [503] ASTM G5-14e1: Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [504] ASTM G59-97:2014: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- [505] ASTM G61-86:2018: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.
- [506] ASTM G71-81:2014: Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes.
- [507] ASTM G82-98:2014: Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance.
- [508] ASTM G96-90:2018: Standard Guide for Online Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods).
- [509] ASTM G97-97:2013: Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications.
- [510] ASTM G106-89:2015: Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.
- [511] ASTM G150-18: Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels and Related Alloys.
- [512] NACE TM0101-2012: Measurement Techniques Related to Criteria for Cathodic Protection of Underground Storage Tank Systems.
- [513] NACE TM0113-2013: Evaluating the Accuracy of Field Grade Reference Electrode.
- [514] NACE TM0190-2012: Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum Alloy Anodes.
- [515] NACE TM0211-2011: Durability Test for Copper/Copper Sulfate Permanent Reference Electrodes for Direct Burial Applications.
- [516] NACE TM0497-2012: Measurement Techniques Related to Criteria for Cathodic Protection on Underground or Submerged Metallic Piping Systems.
- [517] J. Tafel, Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung, *Z. Für Phys. Chem.* 50 (1905) 641–712. doi:10.1515/zpch-1905-5043.
- [518] J.A.V. Butler, Studies in heterogeneous equilibria. Part II.—The kinetic interpretation of the nernst theory of electromotive force, *Trans Faraday Soc.* 19 (1924) 729–733. doi:10.1039/TF9241900729.
- [519] T. Erdey-Grúz, M. Volmer, Zur Theorie der Wasserstoff Überspannung, *Z. Für Phys. Chem.* 150A (1930) 203–213. doi:10.1515/zpch-1930-15020.

- [520] Podstawy elektrochemii i korozji. Ćwiczenie 5: Korozja. Diagramy Pourbaix. Krzywe polaryzacyjne. Wyznaczanie parametrów procesów korozyjnych., <http://www.chemia.uni.lodz.pl/elektrochemia/Cwiczenia/Cwiczenie%205.pdf> (dostęp on-line: 13.12.2018).
- [521] G.A. Marsh, E. Schaschl, The Difference Effect and the Chunk Effect, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 960–965. doi:10.1149/1.2427579.
- [522] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56–63. doi:10.1149/1.2428496.
- [523] R.A. Buchanan, E.E. Stansbury, Electrochemical Corrosion, in: *Handb. Environ. Degrad. Mater.*, Elsevier, 2012: pp. 87–125. doi:10.1016/B978-1-4377-3455-3.00004-3.
- [524] E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [525] O. Heaviside, *Electrical papers. Volume I*, Macmillan and co. and London, New York, 1892.
- [526] O. Heaviside, *Electrical papers. Volume II*, Macmillan and co. and London, New York, 1894.
- [527] W. Nernst, Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten, *Zeitschrift für Elektrochem.* 14 (1894) 622–663.
- [528] J. Hopkinson, E. Wilson, On the Capacity and Residual Charge of Dielectrics as Affected by Temperature and Time, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 189 (1897) 109–135. doi:10.1098/rsta.1897.0004.
- [529] J. Dewar, J.A. Fleming, A Note on Some Further Determinations of the Dielectric Constants of Organic Bodies and Electrolytes at Very Low Temperatures, *Proc. R. Soc. Lond.* 62 (1898) 250–266.
- [530] C.H. Ayres, Measurement of the Internal Resistance of Galvanic Cells, *Phys. Rev. Ser. I.* 14 (1902) 17–37.
- [531] A. Finkelstein, Über Passives Eisen, *Z. Physik. Chem.* 39 (1902) 91–110.
- [532] E. Warburg, Über das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom, *Ann. Phys. Chem.* 67 (1899) 493–499.
- [533] E. Warburg, Über die Polarisationscapacität des Platins, *Ann. Phys.* 6 (1901) 125–135.
- [534] A. Fick, Über Diffusion, *Ann. Phys.* 170 (1855) 59–86.
- [535] F. Kruger, Über Polarisationskapazität, *Z. F. U. R. Phys. Chem.* 39 (1902) 91–110.
- [536] H. Fricke, XXXIII. The theory of electrolytic polarization, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 14 (1932) 310–318. doi:10.1080/14786443209462064.
- [537] K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341–351. doi:10.1063/1.1750906.
- [538] A. Frumkin, Part II.—(A) Electrokinetic equations. The study of the double layer at the metal-solution interface by electrokinetic and electrochemical methods, *Trans Faraday Soc.* 35 (1940) 117–127. doi:10.1039/TF9403500117.
- [539] D.C. Grahame, Die elektrische Doppelschicht, *Z. Elektrochem.* 59 (1955) 773–778. doi:https://doi.org/10.1002/bbpc.19550590734.
- [540] D.C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity., *Chem. Rev.* 41 (1947) 441–501. doi:10.1021/cr60130a002.
- [541] P.I. Dolin, B.V. Ershler, Kinetics of Processes on the Platinum Electrode: I. The Kinetics of the Ionization of Hydrogen Adsorbed on a Platinum Electrode, *Acta Physicochim. URSS.* 13 (1940) 747–778.
- [542] J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discuss. Faraday Soc.* 1 (1947) 11. doi:10.1039/df9470100011.
- [543] I. Epelboin, G. Loric, Sur un phénomène de résonance observé en basse fréquence au cours des électrolyses accompagnées d'une forte surtension anodique, *J. Phys. Radium.* 21 (1960) 74–76. doi:10.1051/jphysrad:0196000210107401.
- [544] P. Delahay, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering: Vol. 6: Electrochemistry*, Wiley-Interscience, 1967.
- [545] J. Newman, Frequency Dispersion in Capacity Measurements at a Disk Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 198–203. doi:10.1149/1.2407464.
- [546] E. Levart, D. Schuhmann, Sur la détermination générale de l'impédance de concentration (diffusion convective et réaction chimique) pour une électrode à disque tournant, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 53 (1974) 77–94.
- [547] R.D. Armstrong, R.E. Firman, H.R. Thirsk, The a.c. impedance of complex electrochemical reactions, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 56 (1973) 244–263. doi:10.1039/dc9735600244.

- [548] I. Epelboin, M. Keddam, J.C. Lestrade, Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 56 (1973) 264–275. doi:10.1039/dc9735600264.
- [549] J.R. Macdonald, J.A. Garber, Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1022–1030. doi:10.1149/1.2133473.
- [550] J.R. Macdonald, J. Schoonman, A.P. Lehnen, Applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 131 (1982) 77–95. doi:10.1016/0022-0728(82)87062-9.
- [551] B. Boukamp, A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ion.* 20 (1986) 31–44. doi:10.1016/0167-2738(86)90031-7.
- [552] A.A. Aksüt, W.J. Lorenz, F. Mansfeld, The determination of corrosion rates by electrochemical d.c. and a.c. methods — II. Systems with discontinuous steady state polarization behavior, *Corros. Sci.* 22 (1982) 611–619. doi:10.1016/0010-938X(82)90042-7.
- [553] F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, Corrosion kinetics in low conductivity media—I. Iron in natural waters, *Corros. Sci.* 22 (1982) 455–471. doi:10.1016/0010-938X(82)90021-X.
- [554] W.H. Smyrl, L.L. Stephenson, Digital Impedance for Faradaic Analysis, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1563–1567. doi:10.1149/1.2114165.
- [555] C. Gabrielli, B. Tribollet, A Transfer Function Approach for a Generalized Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1147–1157. doi:10.1149/1.2054888.
- [556] C. Deslouis, I. Epelboin, C. Gabrielli, B. Tribollet, Impédance électromécanique obtenue au courant limite de diffusion à partir d'une modulation sinusoidale de la vitesse de rotation d'une électrode à disque, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 82 (1977) 251–269. doi:10.1016/S0022-0728(77)80261-1.
- [557] C. Deslouis, I. Epelboin, C. Gabrielli, Ph.S.-R. Fanchine, B. Tribollet, Relationship between the electrochemical impedance and the electrohydrodynamical impedances measured using a rotating disc electrode, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 107 (1980) 193–195. doi:10.1016/S0022-0728(79)80019-4.
- [558] R. Hulthén, Kramers–Kronig relations generalized: on dispersion relations for finite frequency intervals A spectrum-restoring filter, *J. Opt. Soc. Am.* 72 (1982) 794–803. doi:10.1364/JOSA.72.000794.
- [559] D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2316–2319. doi:10.1149/1.2113570.
- [560] P. Agarwal, M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio, Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1917–1927. doi:10.1149/1.2069522.
- [561] A. Miszczyk, K. Darowicki, Accelerated ageing of organic coating systems by thermal treatment, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1337–1343. doi:10.1016/S0010-938X(00)00156-6.
- [562] J. Bordziłowski, K. Darowicki, S. Krakowiak, A. Królikowska, Impedance measurements of coating properties on bridge structures, *Prog. Org. Coat.* 46 (2003) 216–219. doi:10.1016/S0300-9440(02)00193-5.
- [563] K. Darowicki, J. Orlikowski, S. Cebulski, S. Krakowiak, Conducting coatings as anodes in cathodic protection, *Prog. Org. Coat.* 46 (2003) 191–196. doi:10.1016/S0300-9440(03)00003-1.
- [564] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, Ch. Wimmer, T. Soczka-Guth, D.U. Sauer, Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation, *J. Power Sources.* 196 (2011) 5334–5341. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.102.
- [565] P. Singh, R. Vinjamuri, X. Wang, D. Reisner, Fuzzy logic modeling of EIS measurements on lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1673–1679. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.143.
- [566] K. Jüttner, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1501–1508. doi:10.1016/0013-4686(90)80004-8.
- [567] D.V. Ribeiro, J.C.C. Abrantes, Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach, *Constr. Build. Mater.* 111 (2016) 98–104. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.047.
- [568] N. Dinodi, A. Nityananda Shetty, Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of magnesium alloy ZE41 in a combined medium of chloride and sulphate, *J. Magnes. Alloys.* 1 (2013) 201–209. doi:10.1016/j.jma.2013.08.003.
- [569] P. Preethi Kumari, P. Shetty, S.A. Rao, Electrochemical measurements for the corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by using an aromatic hydrazide derivative, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 653–663. doi:10.1016/j.arabjc.2014.09.005.

- [570] A.S. Patel, V.A. Panchal, G.V. Mudaliar, N.K. Shah, Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of Al-Pure by organic Schiff base in hydrochloric acid, *J. Saudi Chem. Soc.* 17 (2013) 53–59. doi:10.1016/j.jscs.2011.06.003.
- [571] Y. Chen, T. Hong, M. Gopal, W.P. Jepson, EIS studies of a corrosion inhibitor behavior under multiphase flow conditions, *Corros. Sci.* 42 (2000) 979–990. doi:10.1016/S0010-938X(99)00127-4.
- [572] E. Fontananova, W. Zhang, I. Nicotera, C. Simari, W. van Baak, G. Di Profio, E. Curcio, E. Drioli, Probing membrane and interface properties in concentrated electrolyte solutions, *J. Membr. Sci.* 459 (2014) 177–189. doi:10.1016/j.memsci.2014.01.057.
- [573] E. Fontananova, D. Messana, R.A. Tufa, I. Nicotera, V. Kosma, E. Curcio, W. van Baak, E. Drioli, G. Di Profio, Effect of solution concentration and composition on the electrochemical properties of ion exchange membranes for energy conversion, *J. Power Sources.* 340 (2017) 282–293. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.075.
- [574] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation, *J. Chem. Educ.* 84 (2007) 685–688. doi:10.1021/ed084p685.
- [575] A.C. Meng, K. Tang, M.R. Braun, L. Zhang, P.C. McIntyre, Electrochemical impedance spectroscopy for quantitative interface state characterization of planar and nanostructured semiconductor-dielectric interfaces, *Nanotechnology.* 28 (2017) 415704. doi:10.1088/1361-6528/aa842b.
- [576] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (dostęp on-line: 08.02.2019).
- [577] K. Darowicki, Wpływ amplitudy sygnału pobudzenia na immitancję procesu elektrodowego, rozprawa habilitacyjna, Politechnika Gdańska, 1995.
- [578] Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 6 – Measuring raw signals in EIS, [http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab\\_Application\\_Note\\_EIS06.pdf](http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_EIS06.pdf) (dostęp on-line: 14.02.2019).
- [579] P. Ślepski, Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna niestacjonarnych procesów elektrodowych, rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2004.
- [580] K. Darowicki, Theoretical description of the measuring method of instantaneous impedance spectra, *J. Electroanal. Chem.* 486 (2000) 101–105. doi:10.1016/S0022-0728(00)00110-8.
- [581] K. Darowicki, P. Ślepski, Dynamic electrochemical impedance spectroscopy of the first order electrode reaction, *J. Electroanal. Chem.* 547 (2003) 1–8. doi:10.1016/S0022-0728(03)00154-2.
- [582] K. Darowicki, P. Ślepski, Instantaneous electrochemical impedance spectroscopy of electrode reactions, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 763–772. doi:10.1016/j.electacta.2003.09.030.
- [583] A. Arutunow, Instantaneous impedance evaluation of dissolution of AISI 304 stainless steel during intergranular corrosion, *Anti-Corros. Methods Mater.* 59 (2012) 220–224. doi:10.1108/00035591211265451.
- [584] A. Arutunow, K. Darowicki, DEIS evaluation of the relative effective surface area of AISI 304 stainless steel dissolution process in conditions of intergranular corrosion, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1034–1041. doi:10.1016/j.electacta.2008.08.045.
- [585] K. Darowicki, J. Orlikowski, Impedance analysis of Portevin-Le Chatelier effect on aluminium alloy, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4043–4052. doi:10.1016/j.electacta.2006.11.022.
- [586] S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Ślepski, Impedance investigation of passive 304 stainless steel in the pit pre-initiation state, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2699–2704. doi:10.1016/j.electacta.2004.11.015.
- [587] J. Orlikowski, J. Ryl, M. Jarzynka, S. Krakowiak, K. Darowicki, Instantaneous Impedance Monitoring of Aluminum Alloy 7075 Corrosion in Borate Buffer with Admixed Chloride Ions, *CORROSION.* 71 (2015) 828–838. doi:10.5006/1546.
- [588] J. Orlikowski, K. Darowicki, Investigations of pitting corrosion of magnesium by means of DEIS and acoustic emission, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 7880–7884. doi:10.1016/j.electacta.2010.12.021.
- [589] J. Ryl, K. Darowicki, P. Ślepski, Evaluation of cavitation erosion–corrosion degradation of mild steel by means of dynamic impedance spectroscopy in galvanostatic mode, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1873–1879. doi:10.1016/j.corsci.2011.02.004.
- [590] H. Gerengi, M. Mielniczek, G. Gece, M.M. Solomon, Experimental and Quantum Chemical Evaluation of 8-Hydroxyquinoline as a Corrosion Inhibitor for Copper in 0.1 M HCl, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 9614–9624. doi:10.1021/acs.iecr.6b02414.
- [591] H. Gerengi, H. Goksu, P. Ślepski, The inhibition effect of mad Honey on corrosion of 2007-type aluminium alloy in 3.5% NaCl solution, *Mater. Res.* 17 (2013) 255–264. doi:10.1590/S1516-14392013005000174.

- [592] H. Gerengi, K. Darowicki, P. Slepski, G. Bereket, J. Ryl, Investigation effect of benzotriazole on the corrosion of brass-MM55 alloy in artificial seawater by dynamic EIS, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 897–902. doi:10.1007/s10008-009-0923-1.
- [593] K. Darowicki, J. Kawula, Impedance characterization of the process of polyaniline first redox transformation after aniline electropolymerization, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4829–4839. doi:10.1016/j.electacta.2004.05.035.
- [594] R. Bogdanowicz, J. Ryl, K. Darowicki, B.B. Kosmowski, Ellipsometric study of oxide formation on Cu electrode in 0.1 M NaOH, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2008) 1639–1644. doi:10.1007/s10008-008-0650-z.
- [595] P. Slepski, E. Janicka, A comprehensive analysis of impedance of the electrochemical cell, *Russ. J. Electrochem.* 50 (2014) 379–384. doi:10.1134/S1023193513090103.
- [596] P. Slepski, K. Darowicki, K. Andrearczyk, On-line measurement of cell impedance during charging and discharging process, *J. Electroanal. Chem.* 633 (2009) 121–126. doi:10.1016/j.jelechem.2009.05.002.
- [597] J. Ryl, R. Bogdanowicz, P. Slepski, M. Sobaszek, K. Darowicki, Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) as a Tool for Analyzing Surface Oxidation Processes on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H359–H364. doi:10.1149/2.016406jes.
- [598] J. Orlikowski, Wpływ mechanicznych naprężeń statycznych i dynamicznych na trwałość i właściwości antykorozyjne warstw pasywnych, rozprawa habilitacyjna, Politechnika Gdańska, 2009.
- [599] J. Ryl, Elektrochemiczna analiza degradacji kawitacyjnej metali i stopów konstrukcyjnych, rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2010.
- [600] J. Williams, Laplace transforms, Allen & Unwin, London, 1973.
- [601] R.N. Bracewell, The Fourier transform and its applications, 3. ed., McGraw Hill, Boston, Mass., 2000.
- [602] J. Allen, Short term spectral analysis, synthesis, and modification by discrete Fourier transform, *IEEE Trans. Acoust. Speech Signal Process.* 25 (1977) 235–238. doi:10.1109/TASSP.1977.1162950.
- [603] D. Stokes, Royal Microscopical Society, Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM), Wiley, Chichester, U.K., 2008.
- [604] M. Knoll, Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper, *Z. Für Tech. Phys.* 16 (1935) 467–475.
- [605] M. von Ardenne, Das Elektronen-Rastermikroskop: Theoretische Grundlagen, *Z. Für Phys.* 109 (1938) 553–572. doi:10.1007/BF01341584.
- [606] C.W. Oatley, W.C. Nixon, R.F.W. Pease, Scanning Electron Microscopy, in: *Adv. Electron. Electron Phys.*, Elsevier, 1966: pp. 181–247. doi:10.1016/S0065-2539(08)61010-0.
- [607] J. Goldstein, ed., Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis, 3rd ed, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.
- [608] H. Hertz, Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung, *Ann. Phys. Chem.* 267 (1887) 983–1000. doi:10.1002/andp.18872670827.
- [609] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann. Phys.* 322 (1905) 132–148. doi:10.1002/andp.19053220607.
- [610] K. Siegbahn, K. Edvarson,  $\beta$ -Ray spectroscopy in the precision range of 1 : 105, *Nucl. Phys.* 1 (1956) 137–159. doi:10.1016/S0029-5582(56)80022-9.
- [611] K. Górz, Spektroskopia fotoelektronów, <https://slideplayer.pl/slide/57544/> (dostęp on-line: 04.03.2019).
- [612] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003. <http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3099335> (dostęp on-line: 04.03.2019).
- [613] J.F. Watts, J. Wolstenholme, An introduction to surface analysis by XPS and AES, J. Wiley, Chichester, West Sussex, England ; New York, 2003.
- [614] J. Ryl, K. Darowicki, Impedance Monitoring of Carbon Steel Cavitation Erosion under the Influence of Corrosive Factors, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) P44–P49. doi:10.1149/1.2840619.
- [615] J. Ryl, J. Wysocka, P. Slepski, K. Darowicki, Instantaneous impedance monitoring of synergistic effect between cavitation erosion and corrosion processes, *Electrochimica Acta.* 203 (2016) 388–395. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.216.
- [616] Thermo Scientific XPS: Carbon, <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php> (dostęp on-line: 04.03.2019).

- [617] D.J. Miller, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Interactions of CO<sub>2</sub> and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: one possible mechanism for surface contamination?, *Surf. Interface Anal.* 33 (2002) 299–305. doi:10.1002/sia.1188.
- [618] Thermo Scientific XPS: Aluminium, <https://xpssimplified.com/elements/aluminum.php> (dostęp on-line: 04.03.2019).
- [619] S.B. Kaplan, Asymmetric conductance and coherence effects in mesoscopic Si metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 7558–7567. doi:10.1103/PhysRevB.38.7558.
- [620] L.W. Turner, *Electronics Engineer's Reference Book*, Elsevier Science, Kent, 2014. <http://qut.eblib.com.au/patron/FullRecord.aspx?p=1829054> (dostęp on-line: 14.03.2019).
- [621] Introduction to Diodes And Rectifiers Chapter 3 - Diodes and Rectifiers, <https://www.allaboutcircuits.com/textbook/semiconductors/chpt-3/introduction-to-diodes-and-rectifiers/> (dostęp on-line: 14.03.2019).
- [622] Diody: Charakterystyka diody, <https://ea.elportal.pl/diody.html> (dostęp on-line: 15.03.2019).
- [623] P.E. Greenwood, M.S. Nikulin, *A guide to chi-squared testing*, Wiley, New York, 1996.
- [624] M.L. McHugh, The Chi-square test of independence, *Biochem. Medica.* (2013) 143–149. doi:10.11613/BM.2013.018.
- [625] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed, Wiley, New York, 2001.
- [626] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer, New York, 2010.
- [627] G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz, eds., *Handbook of Reference Electrodes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-36188-3.
- [628] T.J. Smith, K.J. Stevenson, Reference Electrodes, in: *Handb. Electrochem.*, Elsevier, 2007: pp. 73–110. doi:10.1016/B978-044451958-0.50005-7.
- [629] S.-M. Moon, S.-I. Pyun, Growth mechanism of anodic oxide films on pure aluminium in aqueous acidic and alkaline solutions, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 156–161. doi:10.1007/s100080050081.
- [630] W.-J. Lee, S.-I. Pyun, Effects of hydroxide ion addition on anodic dissolution of pure aluminium in chloride ion-containing solution, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 4041–4049. doi:10.1016/S0013-4686(99)00164-4.
- [631] A.B. Cook, R.C. Newman, S. Turgoose, N.J.H. Holroyd, A Mechanism Describing Salt Film Formation on Aluminium during Anodic Polarization in Alkaline Lithium-Salt Solution, <https://www.electrochem.org/dl/ma/2011/pdfs/0316.pdf> (dostęp on-line: 19.03.2019).
- [632] E. Rondero-Daniel, L.F. Diaz-Ballote, L. Maldonado-Lopez, A. Contreras, Aluminum and stainless steel corrosion in ethanol and KOH solutions, *Rev. Mex. Fis. S.* 55 (2009) 72–75.
- [633] S. Szabó, I. Bakos, Reference Electrodes in Metal Corrosion, *Int. J. Corros.* 2010 (2010) 1–20. doi:10.1155/2010/756950.
- [634] D. Harvey, *Modern analytical chemistry*, McGraw-Hill, Boston, 2000.
- [635] L.G. Austin, H. Lerner, Review of fundamental investigations of silver oxide electrodes, The Pennsylvania State University, College of Mineral Industries, Pennsylvania, 1965.
- [636] F. Scholz, A.M. Bond, eds., *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications*, 2nd, rev. and extended ed., Springer, Heidelberg ; New York, 2010.
- [637] R.D. Williams, *Simulated data*, University of Texas, Austin.
- [638] A. Togni, T. Hayashi, eds., *Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science*, VCH, Weinheim, 1995.
- [639] T. Laskowski, J. Mazerski, *Chemometria w praktyce. Ćwiczenia laboratoryjne*, Politechnika Gdańska, Gdańsk.
- [640] J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl, K. Darowicki, Investigation of the electrochemical behaviour of AA1050 aluminium alloy in aqueous alkaline solutions using Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 778 (2016) 126–136. doi:10.1016/j.jelechem.2016.08.028.
- [641] ASTM G1-03:2017: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- [642] ASTM D2688-05: Standard Test Methods for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Methods).
- [643] S. Fajardo, G.S. Frankel, Gravimetric Method for Hydrogen Evolution Measurements on Dissolving Magnesium, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) C693–C701. doi:10.1149/2.0241514jes.

- [644] K. Nakahara, J. Iriyama, S. Iwasa, M. Suguro, M. Satoh, E.J. Cairns, Al-laminated film packaged organic radical battery for high-power applications, *J. Power Sources*. 163 (2007) 1110–1113. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.10.003.
- [645] J. Shulman, Y.Y. Xue, S. Tsui, F. Chen, C.W. Chu, General mechanism for negative capacitance phenomena, *Phys. Rev. B*. 80 (2009) 134202–134206. doi:10.1103/PhysRevB.80.134202.
- [646] A.K. Jonscher, The physical origin of negative capacitance, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. 82 (1986) 75–81. doi:10.1039/f29868200075.
- [647] M. Ershov, H.C. Liu, L. Li, M. Buchanan, Z.R. Wasilewski, A.K. Jonscher, Negative capacitance effect in semiconductor devices, *IEEE Trans. Electron Devices*. 45 (1998) 2196–2206. doi:10.1109/16.725254.
- [648] C.D. Wang, C.Y. Zhu, G.Y. Zhang, J. Shen, L. Li, Accurate electrical characterization of forward AC behavior of real semiconductor diode: giant negative capacitance and nonlinear interfacial layer, *IEEE Trans. Electron Devices*. 50 (2003) 1145–1148. doi:10.1109/TED.2003.812480.
- [649] C.Y. Zhu, C.D. Wang, L.F. Feng, G.Y. Zhang, L.S. Yu, J. Shen, A novel method of electrical characterization of a semiconductor diode at forward bias, *Solid-State Electron*. 50 (2006) 821–825. doi:10.1016/j.sse.2006.04.022.
- [650] S.T. Mahmoud, H. Ghamlouche, N. Qamhie, S. Ahmed, Capacitance–voltage characteristics of In<sub>0.3</sub>Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films, *J. Non-Cryst. Solids*. 354 (2008) 1976–1980. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.11.014.
- [651] A.G.U. Perera, W.Z. Shen, M. Ershov, H.C. Liu, M. Buchanan, W.J. Schaff, Negative capacitance of GaAs homojunction far-infrared detectors, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3167–3169. doi:10.1063/1.124169.
- [652] M. Matsumura, Y. Hirose, Negative-Capacitance Effect in Forward-Biased Metal Oxide Semiconductor Tunnel Diodes (MOSTD), *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L123–L125. doi:10.1143/JJAP.39.L123.
- [653] L.S.C. Pingree, M.T. Russell, T.J. Marks, M.C. Hersam, Field dependent negative capacitance in small-molecule organic light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 044502-1-044502–10. doi:10.1063/1.2234544.
- [654] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Á. Pitarch, H.J. Bolink, Negative capacitance caused by electron injection through interfacial states in organic light-emitting diodes, *Chem. Phys. Lett.* 422 (2006) 184–191. doi:10.1016/j.cplett.2006.02.060.
- [655] L.S.C. Pingree, B.J. Scott, M.T. Russell, T.J. Marks, M.C. Hersam, Negative capacitance in organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 073509. doi:10.1063/1.1865346.
- [656] C. Godet, J.P. Kleider, A.S. Gudovskikh, Electric field-controlled sign of the capacitance in metal–carbon nitride–metal devices, *J. Non-Cryst. Solids*. 354 (2008) 2637–2640. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.09.113.
- [657] W. Huang, J. Peng, L. Wang, J. Wang, Y. Cao, Impedance spectroscopy investigation of electron transport in solar cells based on blend film of polymer and nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 013308-013308–3. doi:10.1063/1.2831661.
- [658] J. Shulman, S. Tsui, F. Chen, Y.Y. Xue, C.W. Chu, Plasmlike negative capacitance in nanocolloids, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 032902. doi:10.1063/1.2431782.
- [659] L. Bakueva, G. Konstantatos, S. Musikhin, H.E. Ruda, A. Shik, Negative capacitance in polymer–nanocrystal composites, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3567–3569. doi:10.1063/1.1807947.
- [660] I. Mora-Seró, J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, G. Zoppi, K. Durose, Y. Proskuryakov, I. Oja, A. Belaidi, T. Dittrich, R. Tena-Zaera, A. Katty, C. Lévy-Clément, V. Barrioz, S.J.C. Irvine, Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells, *Nano Lett.* 6 (2006) 640–650. doi:10.1021/nl052295q.
- [661] F. Hajbolouri, B. Andreas, G.G. Scherer, A. Wokaun, CO Tolerance of Commercial Pt and PtRu Gas Diffusion Electrodes in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Fuel Cells*. 4 (2004) 160–168. doi:10.1002/face.200400021.
- [662] Z. Hens, W.P. Gomes, The Electrochemical Impedance of One-Equivalent Electrode Processes at Dark Semiconductor/Redox Electrodes Involving Charge Transfer through Surface States. 2. The n-GaAs/Fe<sup>3+</sup> System as an Experimental Example, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 130–138. doi:10.1021/jp9827678.
- [663] G.R. Olhoeft, Low-frequency electrical properties, *GEOPHYSICS*. 50 (1985) 2492–2503. doi:10.1190/1.1441880.
- [664] J.M. Ferrier, J. Dainty, S.M. Ross, Theory of negative capacitance in membrane impedance measurements, *J. Membr. Biol.* 85 (1985) 245–249. doi:10.1007/BF01871519.

- [665] S.M. Ross, J.M. Ferrier, J. Dainty, Frequency-dependent membrane impedance in *Chara corallina* estimated by Fourier analysis, *J. Membr. Biol.* 85 (1985) 233–243. doi:10.1007/BF01871518.
- [666] E.F. Owede, A.K. Jonscher, Time- and Frequency-Dependent Surface Transport on Humid Insulators, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1757–1765. doi:10.1149/1.2096114.
- [667] V.V. Elkin, A.I. Marshakov, A.A. Rybkina, M.A. Maleeva, Interpretation of the impedance comprising negative capacitance and constant phase elements on iron electrode in weakly acidic media, *Russ. J. Electrochem.* 47 (2011) 136–146. doi:10.1134/S1023193511020054.
- [668] J.M. Wang, J.B. Wang, H.B. Shao, X.X. Zeng, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Corrosion and electrochemical behaviors of pure aluminum in novel KOH-ionic liquid-water solutions, *Mater. Corros.* 60 (2009) 977–981. doi:10.1002/maco.200905238.
- [669] E.A. Noor, Potential of aqueous extract of *Hibiscus sabdariffa* leaves for inhibiting the corrosion of aluminum in alkaline solutions, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1465–1475. doi:10.1007/s10800-009-9826-1.
- [670] C.M.A. Brett, On the electrochemical behaviour of aluminium in acidic chloride solution, *Corros. Sci.* 33 (1992) 203–210. doi:10.1016/0010-938X(92)90145-S.
- [671] A.S. Bondarenko, I.E.L. Stephens, H.A. Hansen, F.J. Pérez-Alonso, V. Tripkovic, T.P. Johansson, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff, The Pt(111)/Electrolyte Interface under Oxygen Reduction Reaction Conditions: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study, *Langmuir.* 27 (2011) 2058–2066. doi:10.1021/la1042475.
- [672] J. Ryl, J. Wysocka, M. Jarzynka, A. Zielinski, J. Orlikowski, K. Darowicki, Effect of native air-formed oxidation on the corrosion behavior of AA 7075 aluminum alloys, *Corros. Sci.* 87 (2014) 150–155. doi:10.1016/j.corsci.2014.06.022.
- [673] P. Tsakirooulos, J.F. Watts, J.E. Castle, T.J. Carney, Oxidation and surface segregation in rapidly solidified Al alloy powders, *Int J Rapid Solidif.* 5 (1990) 189–217.
- [674] P.S. Pao, C.R. Feng, S.J. Gill, Corrosion Fatigue Crack Initiation in Aluminum Alloys 7075 and 7050, *CORROSION.* 56 (2000) 1022–1031. doi:10.5006/1.3294379.
- [675] X.M. Li, M.J. Starink, Effect of compositional variations on characteristics of coarse intermetallic particles in overaged 7000 aluminium alloys, *Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 1324–1328. doi:10.1179/026708301101509449.
- [676] A.E. Hughes, R. Parvizi, M. Forsyth, Microstructure and corrosion of AA2024, *Corros. Rev.* 33 (2015) 1–30. doi:10.1515/correv-2014-0039.
- [677] L. Kwiatkowski, Podatność na korozję i skuteczność aktualnych metod ochrony przed korozją stopów aluminium stosowanych w budownictwie, *Inż. Powierzchni.* 4 (2009) 24–33.
- [678] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7651–7659. doi:10.1016/j.electacta.2006.12.072.
- [679] S.K. Maloney, K. Hono, I.J. Polmear, S.P. Ringer, The chemistry of precipitates in an aged Al-2.1Zn-1.7Mg at.% alloy, *Scr. Mater.* 41 (1999) 1031–1038. doi:10.1016/S1359-6462(99)00253-5.
- [680] A.S. El-Amoush, Intergranular corrosion behavior of the 7075-T6 aluminum alloy under different annealing conditions, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 607–613. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.01.010.
- [681] S. Vuelvas, S. Valdez, J.G. Gonzalez-Rodriguez, Effect of Mg and Sn addition on the corrosion behavior of an Al-Mn alloy in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Int J Electrochem Sci.* 7 (2012) 4171–4181.
- [682] C. Blanc, G. Mankowski, Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 39 (1997) 949–959. doi:10.1016/S0010-938X(97)81160-2.
- [683] R.G. Buchheit, A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3994–3996. doi:10.1149/1.2048447.
- [684] R.G. Buchheit, J.P. Moran, G.E. Stoner, Localized Corrosion Behavior of Alloy 2090—The Role of Microstructural Heterogeneity, *CORROSION.* 46 (1990) 610–617. doi:10.5006/1.3585156.
- [685] J.F. Li, Z.Q. Zheng, S.C. Li, W.J. Chen, W.D. Ren, X.S. Zhao, Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2436–2449. doi:10.1016/j.corsci.2006.12.002.
- [686] S.-I. Pyun, S.-M. Moon, S.-H. Ahn, S.-S. Kim, Effects of Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution, *Corros. Sci.* 41 (1999) 653–667. doi:10.1016/S0010-938X(98)00132-2.
- [687] F. Branzoi, V. Branzoi, M.V. Popa, F. Golgovici, The influence of different aggressive anions on the electrochemical behaviour of aluminium in sodium nitrate aqueous solutions, *Mater. Corros.* 51 (2000) 635–641. doi:10.1002/1521-4176(200009)51:9<635::AID-MACO635>3.0.CO;2-4.



- [688] L.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald, A Point Defect Model for Anodic Passive Films. II. Chemical Breakdown and Pit Initiation, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1194–1198. doi:10.1149/1.2127592.
- [689] R. Ambat, E.S. Dwarakadasa, Studies on the influence of chloride ion and pH on the electrochemical behaviour of aluminium alloys 8090 and 2014, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 911–916. doi:10.1007/BF00348781.
- [690] S.-I. Pyun, E.-J. Lee, Effect of halide ion and applied potential on repassivation behaviour of Al-1 wt.%Si-0.5 wt.%Cu alloy, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 1963–1970. doi:10.1016/0013-4686(94)00309-O.
- [691] T.H. Nguyen, R.T. Foley, The Chemical Nature of Aluminum Corrosion. III. The Dissolution Mechanism of Aluminum Oxide and Aluminum Powder in Various Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2563–2566. doi:10.1149/1.2129520.
- [692] T.H. Nguyen, R.T. Foley, The Chemical Nature of Aluminum Corrosion, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 27–32. doi:10.1149/1.2123768.
- [693] R.T. Foley, T.H. Nguyen, The Chemical Nature of Aluminum Corrosion. V. Energy Transfer in Aluminum Dissolution, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 464–467. doi:10.1149/1.2123881.
- [694] A.M. Beccaria, G. Poggi, Aluminum Corrosion in Slightly Alkaline Sodium Sulfate Solutions at Different Hydrostatic Pressures, *CORROSION.* 43 (1987) 153–158. doi:10.5006/1.3583128.
- [695] N. Khalil, F. Mahgoub, B. Abd-El-Nabey, A. Abdel-Aziz, Corrosion of aluminium in perchloric acid in presence of various inorganic additives, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 38 (2003) 205–210. doi:10.1179/147842203770226933.
- [696] K.-H. Na, S.-I. Pyun, Effects of sulphate, nitrate and phosphate on pit initiation of pure aluminium in HCl-based solution, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2663–2675. doi:10.1016/j.corosci.2006.12.012.
- [697] S.S.A. Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, Corrosion and corrosion inhibition of Al and some alloys in sulphate solutions containing halide ions investigated by an impedance technique, *Appl. Surf. Sci.* 187 (2002) 279–290. doi:10.1016/S0169-4332(01)01042-X.
- [698] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301. doi:10.1063/1.1992666.
- [699] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review, *Materials.* 7 (2014) 2833–2881. doi:10.3390/ma7042833.
- [700] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seenii, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K.M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism, *Nano-Micro Lett.* 7 (2015) 219–242. doi:10.1007/s40820-015-0040-x.
- [701] J. Liu, D. Wang, D. Zhang, L. Gao, T. Lin, Synergistic effects of carboxymethyl cellulose and ZnO as alkaline electrolyte additives for aluminium anodes with a view towards Al-air batteries, *J. Power Sources.* 335 (2016) 1–11. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.09.060.
- [702] I.-J. Park, S.-R. Choi, J.-G. Kim, Aluminum anode for aluminum-air battery – Part II: Influence of In addition on the electrochemical characteristics of Al-Zn alloy in alkaline solution, *J. Power Sources.* 357 (2017) 47–55. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.04.097.
- [703] H.A. El Shayeb, F.M. Abd El Wahab, S. Zein El Abedin, Electrochemical behaviour of Al, Al–Sn, Al–Zn and Al–Zn–Sn alloys in chloride solutions containing stannous ions, *Corros. Sci.* 43 (2001) 655–669. doi:10.1016/S0010-938X(00)00101-3.
- [704] D.D. Macdonald, K.M. Ismail, E. Sikorska, Characterization of the Passive State on Zinc, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3141–3149. doi:10.1149/1.1838777.
- [705] M. Mokaddem, P. Volovitch, K. Ogle, The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. I. Oxide formation on electrogalvanized steel, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7867–7875. doi:10.1016/j.electacta.2010.02.020.
- [706] T.N. Vu, M. Mokaddem, P. Volovitch, K. Ogle, The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. II. Al and Zn partial dissolution from 5% Al–Zn coatings, *Electrochim. Acta.* 74 (2012) 130–138. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.037.
- [707] D.A. Dornbusch, R. Hilton, M.J. Gordon, G.J. Suppes, Effects of Sonication on EIS Results for Zinc Alkaline Batteries, *ECS Electrochem. Lett.* 2 (2013) A89–A92. doi:10.1149/2.006309eel.
- [708] B. Müller, Citric acid as corrosion inhibitor for aluminium pigment, *Corros. Sci.* 46 (2004) 159–167. doi:10.1016/S0010-938X(03)00191-4.
- [709] B. Müller, K. Franze, D. Mebarek, Corrosion Inhibition of Aluminum Pigments in Aqueous Alkaline Media at Different pH Values, *CORROSION.* 51 (1995) 625–630. doi:10.5006/1.3293623.
- [710] P.S.D. Brito, C.A.C. Sequeira, Organic Inhibitors of the Anode Self-Corrosion in Aluminum-Air Batteries, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 11 (2013) 011008. doi:10.1115/1.4025534.

- [711] C.R. Soccol, L.P.S. Vandenberghe, C. Rodrigues, A. Pandey, New perspectives for citric acid production and application, *Food Technol. Biotechnol.* 44 (2006) 141–149.
- [712] M. Berovic, M. Legisa, Citric acid production, in: *Biotechnol. Annu. Rev.*, Elsevier, 2007: pp. 303–343. doi:10.1016/S1387-2656(07)13011-8.
- [713] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 43 (2008) 186–191. doi:10.1179/174327807X214770.
- [714] T. Kiyak, M. Kabasakaloğlu, The anodic behaviour of cathodically pretreated aluminum electrodes in 0.1 M NaCl solution containing citrate ion, *Appl. Surf. Sci.* 140 (1999) 24–32. doi:10.1016/S0169-4332(98)00339-0.
- [715] I.V. Aoki, M.-C. Bernard, S.I.C. de Torresi, C. Deslouis, H.G. de Melo, S. Joiret, B. Tribollet, Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 1871–1878. doi:10.1016/S0013-4686(01)00431-5.
- [716] K.B. Sarangapani, V. Balaramachandran, V. Kapali, S. Venkatakrisna Iyer, M.G. Potdar, Aluminium as the anode in primary alkaline batteries, *Surf. Technol.* 26 (1985) 67–76. doi:10.1016/0376-4583(85)90112-8.
- [717] K.B. Sarangapani, V. Balaramachandran, V. Kapali, S.V. Iyer, M.G. Potdar, K.S. Rajagopalan, Aluminium as anode in primary alkaline batteries. Influence of additives on the corrosion and anodic behaviour of 2S aluminium in alkaline citrate solution, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 475–480. doi:10.1007/BF00610812.
- [718] P.C. Hidber, T.J. Graule, L.J. Gauckler, Citric Acid-A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1857–1867. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08006.x.
- [719] M. Kato, Influence of chelating agent (citric acid) and F<sup>-</sup> on corrosion of Al, *Corros. Sci.* 8 (1968) 423–431. doi:10.1016/S0010-938X(68)90084-X.
- [720] A.K. Powell, S.L. Heath, X-ray structural analysis of biologically relevant aluminium(III) complexes, *Coord. Chem. Rev.* 149 (1996) 59–80. doi:10.1016/S0010-8545(96)90012-0.
- [721] P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin, T. Kiss, Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) with small biomolecules, *Coord. Chem. Rev.* 228 (2002) 137–152. doi:10.1016/S0010-8545(01)00467-2.
- [722] G.E. Jackson, Studies on the chelation of aluminium for biological application: Part 1: Citric acid, *South Afr. J. Chem.* 35 (1982) 89–92.
- [723] A. Lakatos, I. Bányai, P. Decock, T. Kiss, Time-Dependent Solution Speciation of the Al III–Citrate System: Potentiometric and NMR Studies, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001 (2001) 461–469. doi:10.1002/1099-0682(200102)2001:2<461::AID-EJIC461>3.0.CO;2-E.
- [724] F.R. Venema, J.A. Peters, H. van Bekkum, Multinuclear magnetic resonance study of the coordination of aluminium(III) with tartaric acid in aqueous solution, *Inorganica Chim. Acta.* 191 (1992) 261–270. doi:10.1016/S0020-1693(00)93469-8.
- [725] F.R. Venema, J.A. Peters, H. van Bekkum, Multinuclear magnetic resonance study of the interaction of aluminium(III)—(+)-tartrate complexes with additional metal ions in aqueous solution, *Inorganica Chim. Acta.* 197 (1992) 1–8. doi:10.1016/S0020-1693(00)85511-5.
- [726] P. Karlsson, A.E.C. Palmqvist, K. Holmberg, Surface modification for aluminium pigment inhibition, *Adv. Colloid Interface Sci.* 128–130 (2006) 121–134. doi:10.1016/j.cis.2006.11.010.
- [727] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2765–2779. doi:10.1016/j.corsci.2005.09.017.
- [728] K. Khanari, M. Finšgar, Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review, *Arab. J. Chem.* (2016). doi:10.1016/j.arabjc.2016.08.009.
- [729] M. Elachouri, M.S. Hajji, M. Salem, S. Kertit, J. Aride, R. Coudert, E. Essassi, Some Nonionic Surfactants as Inhibitors of the Corrosion of Iron in Acid Chloride Solutions, *CORROSION.* 52 (1996) 103–108. doi:10.5006/1.3292100.
- [730] V. Branzoi, F. Golgovici, F. Branzoi, Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 122–131. doi:10.1016/S0254-0584(02)00222-5.
- [731] K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 2nd ed, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ, 2003.
- [732] R. Kummert, W. Stumm, The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Colloid Interface Sci.* 75 (1980) 373–385. doi:10.1016/0021-9797(80)90462-2.

- [733] M.R. Das, O.P. Sahu, P.C. Borthakur, S. Mahiuddin, Kinetics and adsorption behaviour of salicylate on  $\alpha$ -alumina in aqueous medium, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 237 (2004) 23–31. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.02.010.
- [734] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6218–6227. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.065.
- [735] H. Ashassi-Sorkhabi, Z. Ghasemi, D. Seifzadeh, The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1M HCl+1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 408–418. doi:10.1016/j.apsusc.2004.12.016.
- [736] I.M. Mejeha, M.C. Nwandu, K.B. Okeoma, L.A. Nnanna, M.A. Chidiebere, F.C. Eze, E.E. Oguzie, Experimental and theoretical assessment of the inhibiting action of *Aspilia africana* extract on corrosion aluminium alloy AA3003 in hydrochloric acid, *J. Mater. Sci.* 47 (2011) 2559–2572. doi:10.1007/s10853-011-6079-2.
- [737] A. Yurt, B. Duran, H. Dal, An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface, *Arab. J. Chem.* 7 (2014) 732–740. doi:10.1016/j.arabjc.2010.12.010.
- [738] E.E. Ebenso, Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using 2-acetylphenothiazine, *Mater. Chem. Phys.* 79 (2003) 58–70. doi:10.1016/S0254-0584(02)00446-7.
- [739] A.F.S. Abdul Rahiman, S. Sethumanickam, Corrosion inhibition, adsorption and thermodynamic properties of poly(vinyl alcohol-cysteine) in molar HCl, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3358–S3366. doi:10.1016/j.arabjc.2014.01.016.
- [740] A.Y. El-Etre, Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2485–2495. doi:10.1016/S0010-938X(03)00066-0.
- [741] D. Wang, L. Gao, D. Zhang, D. Yang, H. Wang, T. Lin, Experimental and theoretical investigation on corrosion inhibition of AA5052 aluminium alloy by L-cysteine in alkaline solution, *Mater. Chem. Phys.* 169 (2016) 142–151. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.11.041.
- [742] R.I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, Wiley, New York, 1996.
- [743] J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl, Evaluation of citric acid corrosion inhibition efficiency and passivation kinetics for aluminium alloys in alkaline media by means of dynamic impedance monitoring, *Electrochim. Acta.* 258 (2017) 1463–1475. doi:10.1016/j.electacta.2017.12.017.
- [744] J.B. Bessone, D.R. Salinas, C.E. Mayer, M. Ebert, W.J. Lorenz, An EIS study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media, *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 2283–2290. doi:10.1016/0013-4686(92)85124-4.
- [745] J.H.W. de Wit, H.J.W. Lenderink, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 1111–1119. doi:10.1016/0013-4686(95)00462-9.
- [746] S. Gudić, J. Radošević, M. Kliškić, Impedance and transient study of aluminium barrier-type oxide films, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1027–1035. doi:10.1007/BF00242197.
- [747] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.034.
- [748] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L.O.S. Bulhões, Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 452 (1998) 229–234. doi:10.1016/S0022-0728(98)00115-6.
- [749] L. Hamadou, L. Aïnouche, A. Kadri, S.A.A. Yahia, N. Benbrahim, Electrochemical impedance spectroscopy study of thermally grown oxides exhibiting constant phase element behaviour, *Electrochim. Acta.* 113 (2013) 99–108. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.054.
- [750] Z. Kerner, T. Pajkossy, On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes, *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 207–211. doi:10.1016/S0013-4686(00)00574-0.
- [751] T. Pajkossy, Capacitance dispersion on solid electrodes: anion adsorption studies on gold single crystal electrodes, *Solid State Ion.* 94 (1997) 123–129. doi:10.1016/S0167-2738(96)00507-3.
- [752] N. Chaubey, V.K. Singh, M.A. Quraishi, Electrochemical approach of Kalmegh leaf extract on the corrosion behavior of aluminium alloy in alkaline solution, *Int. J. Ind. Chem.* 8 (2017) 75–82. doi:10.1007/s40090-016-0103-y.
- [753] A. Singh, I. Ahmad, M.A. Quraishi, Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S1584–S1589. doi:10.1016/j.arabjc.2012.04.029.

- [754] N. Chaubey, V.K. Singh, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, Corrosion Inhibition of Aluminium Alloy in Alkaline Media by Neolamarkia Cadamba Bark Extract as a Green Inhibitor, *Int J Electrochem Sci.* 10 (2015) 504–518.
- [755] T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. Ghosh, The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium, *Arab. J. Chem.* 4 (2011) 265–270. doi:10.1016/j.arabjc.2010.06.045.
- [756] N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B140–B151. doi:10.1149/1.1869984.
- [757] N. Birbilis, M.K. Cavanaugh, R.G. Buchheit, Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe particles in aluminum alloy 7075-T651, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4202–4215. doi:10.1016/j.corsci.2006.02.007.
- [758] M.A. Amin, E.M. Ahmed, N.Y. Mostafa, M.M. Alotibi, G. Darabdhara, M.R. Das, J. Wysocka, J. Ryl, S.S. Abd El-Rehim, Aluminum Titania Nanoparticle Composites as Nonprecious Catalysts for Efficient Electrochemical Generation of H<sub>2</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 23655–23667. doi:10.1021/acsami.6b05630.
- [759] L. Kobotiatas, N. Pebere, P.G. Koutsoukos, Study of the electrochemical behaviour of the 7075 aluminum alloy in the presence of sodium oxalate, *Corros. Sci.* 41 (1999) 941–957. doi:10.1016/S0010-938X(98)00164-4.
- [760] I.J.T. Jensen, A. Thøgersen, O.M. Løvvik, H. Schreuders, B. Dam, S. Diplas, X-ray photoelectron spectroscopy investigation of magnetron sputtered Mg–Ti–H thin films, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 10704–10715. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.142.
- [761] G.-L. Song, ed., *Corrosion of magnesium alloys*, Woodhead Publishing, Oxford; Philadelphia, PA, 2011.
- [762] I. Djordjevic, N.R. Choudhury, N.K. Dutta, S. Kumar, Synthesis and characterization of novel citric acid-based polyester elastomers, *Polymer.* 50 (2009) 1682–1691. doi:10.1016/j.polymer.2009.01.045.
- [763] E. McCafferty, J.P. Wightman, Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method, *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 549–564. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8<549::AID-SIA396>3.0.CO;2-Q.
- [764] M.A. Amin, M. Saracoglu, N. El-Bagoury, T. Sharshar, M.M. Ibrahim, J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl, Microstructure and Corrosion Behaviour of Carbon Steel and Ferritic and Austenitic Stainless Steels in NaCl Solutions and the Effect of p-Nitrophenyl Phosphate Disodium Salt, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2016) 10029–10052. doi:10.20964/2016.12.17.
- [765] M. Giza, P. Thissen, G. Grundmeier, Adsorption Kinetics of Organophosphonic Acids on Plasma-Modified Oxide-Covered Aluminum Surfaces, *Langmuir.* 24 (2008) 8688–8694. doi:10.1021/la8000619.
- [766] D. Briggs, M.P. Seah, eds., *Practical surface analysis*, 2nd ed, Wiley; Salle + Sauerländer, Chichester; New York: Aarau, 1990.
- [767] Q. Liu, X. Tong, G. Zhou, H<sub>2</sub>O Dissociation-Induced Aluminum Oxide Growth on Oxidized Al(111) Surfaces, *Langmuir.* 31 (2015) 13117–13126. doi:10.1021/acs.langmuir.5b02769.
- [768] B. Müller, W. Kläger, G. Kubitzki, Metal chelates of citric acid as corrosion inhibitors for zinc pigment, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1481–1485. doi:10.1016/S0010-938X(97)00061-9.
- [769] A. Yurt, G. Bereket, C. Oğretir, Quantum chemical studies on inhibition effect of amino acids and hydroxy carboxylic acids on pitting corrosion of aluminium alloy 7075 in NaCl solution, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 725 (2005) 215–221. doi:10.1016/j.theochem.2005.01.048.
- [770] M.N. Moussa, M.M. El-Tagoury, A.A. Radi, S.M. Hassan, Carboxylic acids as corrosion inhibitors for aluminium in acidic and alkaline solutions, *Anti-Corros. Methods Mater.* 37 (1990) 4–8. doi:10.1108/eb007262.
- [771] J. Wysocka, M. Cieslik, S. Krakowiak, J. Ryl, Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media, *Electrochim. Acta.* 289 (2018) 175–192. doi:10.1016/j.electacta.2018.08.070.
- [772] K. Jüttner, W.J. Lorenz, M.W. Kending, F. Mansfeld, Electrochemical Impedance Spectroscopy on 3-D Inhomogeneous Surfaces, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 332–339. doi:10.1149/1.2095610.
- [773] F. Mansfeld, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1533–1544. doi:10.1016/0013-4686(90)80007-B.
- [774] A.V. Sokirko, F.H. Bark, Diffusion-migration transport in a system with butler-volmer kinetics, an exact solution, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 1983–1996. doi:10.1016/0013-4686(94)00359-9.

- [775] E. Leiva, P. Meyer, W. Schmickler, Electron transfer through passive films: Role of localized electronic states, *Corros. Sci.* 29 (1989) 225–236. doi:10.1016/0010-938X(89)90032-2.
- [776] K. Darowicki, P. Ślepski, M. Szociński, Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings, *Prog. Org. Coat.* 52 (2005) 306–310. doi:10.1016/j.porgcoat.2004.06.007.
- [777] M. Pourbaix, R.W. Staehle, *Lectures on Electrochemical Corrosion*, Springer US, Boston, MA, 1973. doi:10.1007/978-1-4684-1806-4.
- [778] F. Zeng, Z. Wei, J. Li, C. Li, X. Tan, Z. Zhang, Z. Zheng, Corrosion mechanism associated with Mg<sub>2</sub>Si and Si particles in Al–Mg–Si alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 21 (2011) 2559–2567. doi:10.1016/S1003-6326(11)61092-3.
- [779] A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch, Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles, *Corros. Sci.* 53 (2011) 17–26. doi:10.1016/j.corsci.2010.09.009.
- [780] D.S. Kharitonov, C. Örnek, P.M. Claesson, J. Sommertune, I.M. Zharskii, I.I. Kurilo, J. Pan, Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy AA6063-T5 by Vanadates: Microstructure Characterization and Corrosion Analysis, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) C116–C126. doi:10.1149/2.0341803jes.
- [781] G. Yoganandan, J.N. Balaraju, Synergistic effect of V and Mn oxyanions for the corrosion protection of anodized aerospace aluminum alloy, *Surf. Coat. Technol.* 252 (2014) 35–47. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.04.062.
- [782] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W.E.S. Unger, XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2849–2860. doi:10.1016/j.susc.2009.07.029.
- [783] S. Evans, Correction for the effects of adventitious carbon overlayers in quantitative XPS analysis, *Surf. Interface Anal.* 25 (1997) 924–930. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199711)25:12<924::AID-SIA317>3.0.CO;2-2.
- [784] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*, Wiley, New York, 1999.
- [785] C.-H. Kim, S.-I. Pyun, J.-H. Kim, An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 3455–3463. doi:10.1016/S0013-4686(03)00464-X.
- [786] J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1473–1479. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.128.
- [787] L.M.M. de Souza, F.P. Kong, F.R. McLarnon, R.H. Muller, Spectroscopic ellipsometry study of nickel oxidation in alkaline solution, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 1253–1267. doi:10.1016/S0013-4686(96)00298-8.
- [788] A.N. Saxena, Changes in the Phase and Amplitude of Polarized Light Reflected from a Film-Covered Surface and Their Relations with the Film Thickness, *J. Opt. Soc. Am.* 55 (1965) 1061. doi:10.1364/JOSA.55.001061.
- [789] K.B. Yatsimirskii, V.P. Vasil'ev, *Instability Constants of Complex Compounds*, Springer US, Boston, MA, 1995. doi:10.1007/978-1-4684-8404-5.
- [790] M.V. Baroni, M.L. Nores, M.D.P. Díaz, G.A. Chiabrando, J.P. Fassano, C. Costa, D.A. Wunderlin, Determination of Volatile Organic Compound Patterns Characteristic of Five Unifloral Honey by Solid-Phase Microextraction–Gas Chromatography–Mass Spectrometry Coupled to Chemometrics, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 7235–7241. doi:10.1021/jf061080e.
- [791] L. Yaoa, Y. Jiang, R. Singanusong, N. Datta, K. Raymont, Phenolic acids in Australian Melaleuca, Guioa, Lophostemon, Banksia and Helianthus honeys and their potential for floral authentication, *Food Res. Int.* 38 (2005) 651–658. doi:10.1016/j.foodres.2005.01.002.
- [792] F.A. Tomás-Barberán, I. Martos, F. Ferreres, B.S. Radovic, E. Anklam, HPLC flavonoid profiles as markers for the botanical origin of European unifloral honeys: HPLC flavonoid profiles as unifloral honey markers, *J. Sci. Food Agric.* 81 (2001) 485–496. doi:10.1002/jsfa.836.
- [793] G. Bergamo, S.K. Tischer Seraglio, L.V. Gonzaga, R. Fett, A.C.O. Costa, Mineral profile as a potential parameter for verifying the authenticity of bracinga honeydew honeys, *LWT.* 97 (2018) 390–395. doi:10.1016/j.lwt.2018.07.028.
- [794] L. Fearnley, D.R. Greenwood, M. Schmitz, J.M. Stephens, R.C. Schlothauer, K.M. Loomes, Compositional analysis of manuka honeys by high-resolution mass spectrometry: Identification of a manuka-enriched archetypal molecule, *Food Chem.* 132 (2012) 948–953. doi:10.1016/j.foodchem.2011.11.074.
- [795] N. Janoskova, O. Vyviurska, I. Špánik, Identification of volatile organic compounds in honeydew honeys using comprehensive gas chromatography, *J. Food Nutr. Res.* 53 (2014) 353–362.

- [796] Echigo T., Takenaka T., Production of Organic Acids in Honey by Honeybees, *J. Agric. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1974) 225–230. doi:10.1271/nogeikagaku1924.48.225.
- [797] A.L. Wilkins, Y. Lu, Extractives from New Zealand Honey. 5. Aliphatic Dicarboxylic Acids in New Zealand Rewarewa (*Knigthea excelsa*) Honey, *J. Agric. Food Chem.* 43 (1995) 3021–3025. doi:10.1021/jf00060a006.
- [798] J. Ryl, J. Wysocka, M. Cieslik, H. Gerengi, T. Ossowski, S. Krakowiak, P. Niedzialkowski, Understanding the origin of high corrosion inhibition efficiency of bee products towards aluminium alloys in alkaline environments, *Electrochim. Acta.* 304 (2019) 263–274. doi:10.1016/j.electacta.2019.03.012.
- [799] A.K. Maayta, N.A.F. Al-Rawashdeh, Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1129–1140. doi:10.1016/j.corsci.2003.09.009.
- [800] A.A. Khadom, A.S. Yaro, A.A.H. Kadhum, ADSORPTION MECHANISM OF BENZOTRIAZOLE FOR CORROSION INHIBITION OF COPPER-NICKEL ALLOY IN HYDROCHLORIC ACID, *J. Chil. Chem. Soc.* 55 (2010). doi:10.4067/S0717-97072010000100035.
- [801] L.R. Chauhan, G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1143–1161. doi:10.1016/j.corsci.2006.08.012.
- [802] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2848–2856. doi:10.1016/j.corsci.2009.08.016.
- [803] I.B. Obot, S.A. Umoren, N.O. Obi-Egbedi, Corrosion inhibition and adsorption behaviour for aluminium by extract of *Anigeria robusta* in HCl solution: Synergistic effect of iodide ions, *J. Mater. Environ. Sci.* 2 (2011) 60–71.
- [804] R. Goswami, G. Spanos, P.S. Pao, R.L. Holtz, Precipitation behavior of the  $\beta$  phase in Al-5083, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 1089–1095. doi:10.1016/j.msea.2009.10.007.
- [805] A. Afseth, J.H. Nordlien, G.M. Scamans, K. Nisancioglu, Influence of heat treatment and surface conditioning on filiform corrosion of aluminium alloys AA3005 and AA5754, *Corros. Sci.* 43 (2001) 2359–2377. doi:10.1016/S0010-938X(01)00019-1.
- [806] J. Qu, G. Chen, H. Wang, D. Nie, Effect of water content on corrosion inhibition behavior of self-assembled TDPA on aluminum alloy surface, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 23 (2013) 3137–3144. doi:10.1016/S1003-6326(13)62844-7.
- [807] K. Wapner, M. Stratmann, G. Grundmeier, Structure and stability of adhesion promoting aminopropyl phosphonate layers at polymer/aluminium oxide interfaces, *Int. J. Adhes. Adhes.* 28 (2008) 59–70. doi:10.1016/j.ijadhadh.2007.05.001.
- [808] H. Allal, Y. Belhocine, E. Zouaoui, Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors, *J. Mol. Liq.* 265 (2018) 668–678. doi:10.1016/j.molliq.2018.05.099.
- [809] Y.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 6 (2017). doi:10.17675/2305-6894-2017-6-4-3.
- [810] G. Singh Dhillon, S. Kaur Brar, M. Verma, R.D. Tyagi, Recent Advances in Citric Acid Bio-production and Recovery, *Food Bioprocess Technol.* 4 (2011) 505–529. doi:10.1007/s11947-010-0399-0.
- [811] H.S. Grewal, K.L. Kalra, Fungal production of citric acid, *Biotechnol. Adv.* 13 (1995) 209–234. doi:10.1016/0734-9750(95)00002-8.
- [812] J. Ryl, A. Arutunow, M. T. Tobiszewski, J. Wysocka, Aspects of intergranular corrosion of AISI 321 stainless steel in high-carbon-containing environments, *Anti-Corros. Methods Mater.* 61 (2014) 328–333. doi:10.1108/ACMM-04-2013-1260.
- [813] J. Ryl, J. Wysocka, K. Darowicki, Determination of causes of accelerated local corrosion of austenitic steels in water supply systems, *Constr. Build. Mater.* 64 (2014) 246–252. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.058.
- [814] M.A. Amin, N. El-Bagoury, M.H.H. Mahmoud, M.M. Hessien, S.S. Abd El-Rehim, J. Wysocka, J. Ryl, Catalytic impact of alloyed Al on the corrosion behavior of Co50Ni23Ga26Al1.0 magnetic shape memory alloy and catalysis applications for efficient electrochemical H<sub>2</sub> generation, *RSC Adv.* 7 (2017) 3635–3649. doi:10.1039/C6RA25384A.
- [815] N.D. Alqarni, J. Wysocka, N. El-Bagoury, J. Ryl, M.A. Amin, R. Boukherroub, Effect of cobalt addition on the corrosion behavior of near equiatomic NiTi shape memory alloy in normal saline solution: electrochemical and XPS studies, *RSC Adv.* 8 (2018) 19289–19300. doi:10.1039/C8RA02031K.
- [816] N. El-Bagoury, S.I. Ahmed, O. Ahmed Abu Ali, S. El-Hadad, A.M. Fallatah, G.A.M. Mersal, M.M. Ibrahim, J. Wysocka, J. Ryl, R. Boukherroub, M. A. Amin, The Influence of Microstructure on the

- Passive Layer Chemistry and Corrosion Resistance for Some Titanium-Based Alloys, *Materials*. 12 (2019) 1233. doi:10.3390/ma12081233.
- [817] P. Niedziałkowski, R. Bogdanowicz, P. Zięba, J. Wysocka, J. Ryl, M. Sobaszek, T. Ossowski, Melamine-modified Boron-doped Diamond towards Enhanced Detection of Adenine, Guanine and Caffeine, *Electroanalysis*. 28 (2016) 211–221. doi:10.1002/elan.201500528.

## WYKAZ RYSUNKÓW

<b>Rys. 1.</b> Schemat blokowy procesu Bayera produkcji tlenku glinu $Al_2O_3$ z boksytu. Opracowanie własne na podstawie [14].	39
<b>Rys. 2.</b> Konstrukcja anod stosowanych w procesie Halla-Héroulta: (a) anoda Söderberga (samospiekająca), (b) anoda wstępnie spieczona [19].	43
<b>Rys. 3.</b> Światowa struktura konsumpcji aluminium według przekroju sektorów w 2017 roku (w tysiącach ton aluminium). Opracowanie własne na podstawie [37].	47
<b>Rys. 4.</b> Światowa produkcja aluminium pierwotnego w latach 1973 – 2017. Opracowanie własne na podstawie [43].	49
<b>Rys. 5.</b> Fragment typowego wykresu równowagi stopów aluminium z zaznaczeniem zakresów stężeń stopów do obróbki plastycznej umacnianych zgniotowo lub utwardzanych wydzieleniowo oraz stopów odlewniczych [49].	51
<b>Rys. 6.</b> Diagram Pourbaix dla aluminium w środowisku wodnym w temperaturze 25°C. Stężenia form jonowych są równe ich aktywności stężeniowej i wynoszą $aAl^{3+} = aAl(OH)_4^- = 10^{-6}$ mol/dm <sup>3</sup> [68].	62
<b>Rys. 7.</b> Struktura warstwy pasywnej na powierzchni aluminium i jego stopów [53].	64
<b>Rys. 8.</b> Struktura anodowych warstw pasywnych wytwarzanych na powierzchni aluminium i jego stopów: (a) warstwa porowata, (b) warstwa złożona (kompleksowa). $D_B$ – grubość warstwy barierowej, $D_P$ – grubość warstwy porowatej [82].	66
<b>Rys. 9.</b> Wpływ głównych pierwiastków stopowych na potencjał korozyjny aluminium [56,96].	69
<b>Rys. 10.</b> Podstawowe zasady projektowania – przykłady [55].	72
<b>Rys. 11.</b> Struktura warstwowa gibbsytu i bajerytu [137].	74
<b>Rys. 12.</b> Rozpuszczalność: (a) amorficznego $Al(OH)_3$ , (b) gibbsytu w funkcji pH w temperaturze 25°C [139].	77
<b>Rys. 13.</b> Diagram przedstawiający mechanizm korozji aluminium w wodnych środowiskach zasadowych [152].	79
<b>Rys. 14.</b> Wpływ prędkości przepływu środowiska na szybkość korozji materiałów metalicznych [167].	83
<b>Rys. 15.</b> Struktura duplexowa warstwy pasywnej formującej się na powierzchni aluminium w środowiskach zasadowych [192].	86
<b>Rys. 16.</b> Schemat mechanizmu aktywacji/pasywacji stopów aluminium w środowiskach zasadowych w trakcie pomiarów polaryzacyjnych [204].	90
<b>Rys. 17.</b> Schematyczny model klastrowy atomu aluminium $Al_{31}(19,12)$ wraz z jego sub-klastrami $Al_{10}(7,3)$ , $Al_5(4,1)$ , $Al_9(6,3)$ i $Al_7(6,1)$ . Oznaczenia: O – miejsca adsorpcji na szczycie/górze, B – mostkowe miejsca adsorpcji, $H_1$ , $H_2$ – puste miejsca adsorpcji [214].	91
<b>Rys. 18.</b> Adsorpcja jonów hydroksylowych i cząsteczek wody na powierzchni $Al_{31}(19,12)$ [214].	92
<b>Rys. 19.</b> Związki organiczne stosowane jako inhibitory korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych i zawierających jony chlorkowe. Opracowanie własne.	105
<b>Rys. 20.</b> Dystrybucja prac badawczych, opublikowanych w ciągu ostatnich dwóch dekad, dotyczących zielonych inhibitorów korozji aluminium i jego stopów [251].	118
<b>Rys. 21.</b> Schemat konstrukcji baterii aluminium-powietrze z 3-warstwową gazową elektrodą dyfuzyjną i czystym aluminium jako anodą z warstwą pasywną z wodorotlenku glinu w elektrolicie zasadowym [191].	133
<b>Rys. 22.</b> Przykład zasadowej korozji aluminium w przemyśle: (a) fotografia uszkodzenia korozyjnego skraplacza w wyniku kontaktu aluminium z preparatem myjącym o charakterze silnie zasadowym (autor zdjęcia: dr hab. inż. Stefan Krakowiak, prof. nadzw. PG), (b) mikrografia SEM przedstawiająca fragment powierzchni skraplacza pokrytej produktami solnymi i pozostałościami warstwy pasywnej, pod którą widoczny jest skorodowany materiał. Powiększenie: 300x (autor zdjęcia: dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. nadzw. PG).	140
<b>Rys. 23.</b> Konstrukcja próbek stosowanych do badań elektrochemicznych: (a) i (b) zatapianych w żywicy chemoutwardzalnej, (c) i (d) montowanych w uchwytach z teflonu.	146
<b>Rys. 24.</b> Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu $E_{kor} = f(t)$ , gdy: (a) potencjał staje się coraz bardziej dodatni (pasywacja metalu/stopu), (b) potencjał staje się bardziej ujemny (roztwarzanie warstwy pasywnej), (c) potencjał spada, a następnie wzrasta (aktywna korozja metalu, a następnie jego pasywacja), (d) potencjał rośnie, a później spada (zmiany zachodzące w obrębie warstwy pasywnej) [55].	148
<b>Rys. 25.</b> Schemat układu badawczego do pomiaru potencjału korozyjnego z nasyconą elektrodą kalomelową (NEK) jako elektrodą referencyjną [55].	150



<b>Rys. 26.</b> Wykres zmian potencjału w funkcji logarytmu dziesiętnego z gęstości prądu $E = f(\log  j )$ (wykres Tafela) oraz graficzna metoda ekstrapolacji prostoliniowych odcinków spełniających prawo Tafela [520].	151
<b>Rys. 27.</b> Wykres zmian potencjału w funkcji gęstości prądu $E = f(j)$ zarejestrowany w trakcie pomiaru LPR [523].	153
<b>Rys. 28.</b> Anodowa krzywa polaryzacji cyklicznej zarejestrowana dla metalu ulegającego korozji wżerowej [524].	155
<b>Rys. 29.</b> Prądowa odpowiedź układu na sinusoidalne pobudzenie napięciowe w warunkach liniowych ( $\varphi$ – przesunięcie fazowe, $\Delta E$ – amplituda napięciowego sygnału pobudzenia, $\Delta i$ – amplituda odpowiedzi prądowej) [576].	159
<b>Rys. 30.</b> Wektor impedancji na płaszczyźnie zespolonej [576].	160
<b>Rys. 31.</b> Wykres zależności prądu w funkcji potencjału $i = f(E)$ ilustrujący warunek pseudo-liniowości wymagany w trakcie realizacji pomiarów EIS [576].	161
<b>Rys. 32.</b> Pochodzenie figur Lissajous [576].	161
<b>Rys. 33.</b> Kształt figur Lissajous dla warunków: (a) liniowych, (b) nieliniowych [578].	162
<b>Rys. 34.</b> Przykładowe widma impedancyjne EIS w prezentacji: (a) Nyquista, (b) Bode'go ( $\square -  Z $ , $\diamond - \varphi$ ) [579].	162
<b>Rys. 35.</b> Schemat powstawania multisinusoidalnego napięciowego sygnału pobudzenia $P_{AC}$ [579,599].	169
<b>Rys. 36.</b> Schemat powstawania charakterystyki czasowo-częstotliwościowej przy użyciu transformacji STFT [579,599].	170
<b>Rys. 37.</b> Porównanie rozdzielczości STFT w przypadku: (a) wyższej rozdzielczości czasowej, (b) wyższej rozdzielczości częstotliwościowej.	171
<b>Rys. 38.</b> Sygnały emitowane z różnych głębokości badanej próbki w wyniku oddziaływania z wysokoenergetyczną wiązką elektronów [607].	173
<b>Rys. 39.</b> Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego [607].	174
<b>Rys. 40.</b> Schemat powstawania promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez próbkę w trakcie pomiaru EDX [607].	176
<b>Rys. 41.</b> Schemat systemu pomiarowego spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego [611].	180
<b>Rys. 42.</b> Modelowy układ elektryczny złożony z kondensatora i połączonych z nim równolegle 10 diod.	184
<b>Rys. 43.</b> Charakterystyka prądowo-napięciowa modelowego układu elektrycznego: (●) – dane pomiarowe, (–) – dopasowanie funkcji liniowej. Zakres polaryzacji: od 0 do +8 V. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s. W miniaturce zaprezentowano fragment wykresu $\ln i_D = f(E)$ , dla którego spełnione jest równanie (71).	186
<b>Rys. 44.</b> Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym dla modelowego układu elektrycznego. Zakres polaryzacji: (a) od 0 do +8 V, (b) od +5 do +8 V. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 7.0 Hz. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s.	187
<b>Rys. 45.</b> Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym dla modelowego układu elektrycznego przy różnych szybkościach zmian potencjału w czasie: (a) 5 mV/s, (b) 10 mV/s, (c) 20 mV/s, (d) 50 mV/s, (e) 100 mV/s, (f) 200 mV/s. Zakres polaryzacji: od +5 do +8 V. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 7.0 Hz.	188
<b>Rys. 46.</b> Elektryczny obwód zastępczy użyty do analizy chwilowych widm impedancyjnych otrzymanych z potencjodynamicznych pomiarów DEIS: $C$ – pojemność kondensatora, $R_D$ – rezystancja dynamiczna diody.	190
<b>Rys. 47.</b> Jakość dopasowania danych eksperymentalnych z potencjodynamicznych pomiarów DEIS do wartości modelowych, wyznaczonych w oparciu o elektryczny obwód zastępczy ( $CR_D$ ), na podstawie średniej arytmetycznej z parametru $\chi^2$ w funkcji zmian szybkości potencjału w czasie $\chi^2 = f(dE/dt)$ .	191
<b>Rys. 48.</b> Chwilowe zmiany pojemności elektrycznej w funkcji potencjału polaryzacji anodowej $C = f(E)$ dla badanego modelowego układu elektrycznego uzyskane na podstawie pomiarów DEIS i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego ( $CR_D$ ) dla różnych szybkości zmian potencjału w czasie.	191
<b>Rys. 49.</b> Chwilowe zmiany rezystancji dynamicznej w funkcji potencjału polaryzacji anodowej $R_D = f(E)$ dla badanego modelowego układu elektrycznego wyznaczone na podstawie równania (73) (pomiar LSV) oraz analizy chwilowych widm impedancyjnych przy użyciu elektrycznego obwodu zastępczego ( $CR_D$ ) (pomiar DEIS) dla różnych szybkości zmian potencjału w czasie: (a) 2 mV/s, (b) 5 mV/s, (c) 10 mV/s, (d) 20 mV/s, (e) 50 mV/s, (f) 100 mV/s, (g) 200 mV/s oraz (h) przedstawienie zmian średniej arytmetycznej z błędami względnymi dla wyznaczonych z pomiarów LSV i DEIS wartości rezystancji dynamicznej w funkcji szybkości zmian potencjału w czasie $\delta RD = f(dE/dt)$ .	193

**Rys. 50.** Kalibracja elektrody referencyjnej względem drugiej elektrody referencyjnej [628]. ..... 198

**Rys. 51.** Kalibracja elektrody referencyjnej z użyciem zdefiniowanej pary redoks [637]. ..... 198

**Rys. 52.** Zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu  $E_{OCP} = f(t)$  zarejestrowane dla badanych elektrod: (a) Ag|Ag<sub>2</sub>O, (b) Ag|AgCl, (c) Cu|CuSO<sub>4</sub>, (d) Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (e) NEK, (f) Ni|Ni<sup>2+</sup>, (g) Zn|ZnSO<sub>4</sub>. Czas pomiaru: 3600 s. Elektrolit: 1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH. .... 200

**Rys. 53.** Zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu  $E_{OCP} = f(t)$  zarejestrowane dla elektrody tlenkowo-srebrnej Ag|Ag<sub>2</sub>O. Czas pomiaru: 24 h. Elektrolit: 1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH. .... 203

**Rys. 54.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym z użyciem różnych elektrod referencyjnych: (a) bez szota Ag|Ag<sub>2</sub>O, (b) z szotem Cu|CuSO<sub>4</sub>. Zakres polaryzacji: od  $E_{kor}$  do +8 V względem elektrody referencyjnej. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 7.0 Hz. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s. .... 204

**Rys. 55.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA1050 przy różnych prędkościach mieszania środowiska elektrolitycznego w zakresie od 0 do 1000 obr/min. Czas pomiaru: 3600 s. Elektrolit: 1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH. .... 206

**Rys. 56.** Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopu aluminium AA1050 w 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH przy różnych prędkościach mieszania środowiska elektrolitycznego w zakresie od 0 do 1000 obr/min. Zakres częstotliwości: od 10.0 kHz do 0.1 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 15 mV. Pomiar EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy  $E_{kor} = -1.38$  V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez 1 h. .... 207

**Rys. 57.** Zmiany (a)  $\chi^2$  i parametrów elektrycznych: (b)  $R_E$ , (c)  $C_{DL}$  i (d)  $R_{CT}$  w funkcji prędkości mieszania środowiska elektrolitycznego dla stopu aluminium AA1050 w 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH wyznaczone na podstawie pomiarów EIS i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego w postaci  $R_E(C_{DL}R_{CT})$ . .... 208

**Rys. 58.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA1050 w 1 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH przy różnych prędkościach mieszania środowiska elektrolitycznego w zakresie od 0 do 1000 obr/min. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +2.00 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 100 mA/cm<sup>2</sup>. .... 209

**Rys. 59.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji: (a) czasu, (b) pH elektrolitu dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych. Charakterystykę  $E_{kor} = f(\text{pH})$  wyznaczono po 1 h kondycjonowania układu [640]. .... 211

**Rys. 60.** Zmiany szybkości korozji w funkcji pH elektrolitu  $V_{kor} = f(\text{pH})$  dla stopu aluminium AA1050 wyznaczone na podstawie pomiarów grawimetrycznych (wartość średnia z 5 pomiarów) i LPR (wartość średnia z 30 cykli pomiarowych). .... 212

**Rys. 61.** Przykładowe reprezentatywne widma impedancyjne w projekcji Nyquista otrzymane klasyczną techniką EIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych: (a) pH = 13, (b) pH = 8.5. Zakres częstotliwości: 100.0 kHz – 0.1 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 10 mV. Pomiar EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy  $E_{kor} = -1.39$  V (pH = 13) i -1.10 V (pH = 8.5) vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Dla każdego z pH wykonano po dwa pomiary EIS: w malejącej i rosnącej kolejności częstotliwości napięciowego sygnału pobudzenia. Po prawej stronie zaprezentowano zmiany przewodnictwa właściwego elektrolitów w trakcie trwania pomiaru EIS  $G = f(t)$  [640]. .... 214

**Rys. 62.** Krzywe voltamperometryczne  $j = f(E)$  wyznaczone na podstawie pomiarów LSV i LSV + DEIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowisku zasadowym o pH = 13. Zakres polaryzacji: od  $E_{kor}$  do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s. .... 215

**Rys. 63.** Krzywe voltamperometryczne  $j = f(E)$  wyznaczone na podstawie pomiarów LSV + DEIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych o pH 14 – 8.5. Zakres polaryzacji: od  $E_{kor}$  do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s [640]. .... 216

**Rys. 64.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych: (a) pH = 14, (b) pH = 13, (c) pH = 12, (d) pH = 11, (e) pH = 10, (f) pH = 8.5. Zakres polaryzacji: od  $E_{kor}$  do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Zakres częstotliwości: od 11.3 kHz do 7.0 Hz. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s [640]. .... 218

**Rys. 65.** Chwilowe widma impedancyjne w projekcji Nyquista z potencjodynamicznych pomiarów DEIS dla potencjałów polaryzacji anodowej -0.5 i +6.0 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych: (a) pH = 14, (b) pH = 13, (c) pH = 12, (d) pH = 11, (e) pH = 10, (f) pH = 8.5. Na przedstawionych wykresach linie reprezentują jakość dopasowania elektrycznego obwodu zastępczego do modelu, natomiast punkty to dane eksperymentalne [640]. .... 219

- Rys. 66.** Chwilowe zmiany parametrów elektrycznych: (a)  $R_1$ , (b)  $C_1$ , (c)  $R_2$ , (d)  $C_2$ , (e)  $R_3$ , (f)  $C_3$  w funkcji potencjału polaryzacji anodowej wyznaczone na podstawie pomiarów DEIS i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(C_1(R_1(C_2(R_2(C_3R_3))))))$  dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych o pH 14 – 8.5 [640]. ..... 223
- Rys. 67.** Zmiany iloczynu prądu stałego DC i rezystancji przeniesienia ładunku w funkcji potencjału polaryzacji anodowej  $i_{DC}R_1 = f(E)$  wyznaczone dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych o pH 14 – 8.5. .... 224
- Rys. 68.** Chwilowe zmiany parametrów elektrycznych: (a)  $R_2$ , (b)  $C_2$  w funkcji potencjału polaryzacji anodowej wyznaczone na podstawie pomiarów DEIS i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(C_1(R_1(C_2R_2)))$  dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowisku zasadowym o pH = 8.5..... 226
- Rys. 69.** Mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni stopu aluminium AA1050 po 1.5 h ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 14 – 8.5 w warunkach samo-korozji. Powiększenie: 250x [640]. ..... 227
- Rys. 70.** Mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni stopu aluminium AA1050 po polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O stosowanej w trakcie pomiarów LSV + DEIS. Powiększenie: 250x [640]. 228
- Rys. 71.** Wyniki analizy punktowej EDX dla stopu aluminium AA1050: (a) po 1.5 h ekspozycji w warunkach samo-korozji, (b) po polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Przedstawione dane stanowią wartość średnią, wyznaczoną na podstawie 5 pomiarów. .... 229
- Rys. 72.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energetycznym występowania pików: (a) Al2p, (b) O1s dla stopu aluminium AA1050 po polaryzacji anodowej do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O (pH = 14, 12 i 10) oraz dla próbki referencyjnej [640]...... 230
- Rys. 73.** Porównanie zmian topografii i składu powierzchniowego stopu aluminium AA7075 w wyniku ekspozycji w warunkach atmosferycznych: (a) powierzchnia próbki przed ekspozycją (powiększenie: 1300x), (b) powierzchnia próbki po 90 dniach ekspozycji (powiększenie: 1300x), (c) faza Mg<sub>2</sub>Si po 90 dniach ekspozycji (powiększenie: 6000x), (d) analiza EDX zmian składu osnowy i poszczególnych faz obecnych w stopie AA7075 [672]. ..... 233
- Rys. 74.** Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę badanych stopów aluminium. Powiększenia: 500x (skala 20 μm), 1500x (skala 5 μm). ..... 235
- Rys. 75.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym dla badanych stopów aluminium eksponowanych w środowiskach zasadowych: (a) pH = 13, (b) pH = 11, (c) pH = 9. Czas pomiaru: 3600 s. .... 237
- Rys. 76.** Przykładowe impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji czasu ekspozycji otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym dla stopu aluminium AA1050 w: (a) pH = 13, (b) pH = 11, (c) pH = 9 oraz AA7020 w: (d) pH = 13, (e) pH = 11, (f) pH = 9. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 1.0 Hz. Czas pomiaru: 3600 s. .... 239
- Rys. 77.** Chwilowe zmiany parametrów elektrycznych  $R_{CT}$  i  $C_{DL}$  w funkcji czasu trwania pomiaru wyznaczone na podstawie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(C_{DL}R_{CT})$  dla badanych stopów aluminium eksponowanych w środowiskach zasadowych: (a) pH = 13, (b) pH = 11, (c) pH = 9. .... 240
- Rys. 78.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla badanych stopów aluminium eksponowanych w środowiskach zasadowych: (a) pH = 13, (b) pH = 11, (c) pH = 9. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +2.00 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 20 mA/cm<sup>2</sup>. ..... 242
- Rys. 79.** Zdjęcia fotograficzne przedstawiające stan powierzchni badanych stopów aluminium po 1 h ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9 w warunkach samo-korozji..... 244
- Rys. 80.** Mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni badanych stopów aluminium po 1 h ekspozycji w środowiskach zasadowych w warunkach samo-korozji. Powiększenia: 500x (skala 20 μm), 1500x (skala 5 μm). ..... 248
- Rys. 81.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energetycznym występowania pików Al2p dla badanych stopów aluminium: (a) AA1050, (b) AA2024, (c) AA5754, (d) AA6082, (e) AA7020 po ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9. .... 252
- Rys. 82.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane dla głównych pierwiastków stopowych obecnych w badanych stopach aluminium: (a) pik Cu2p dla AA2024, (b) pik Mg1s dla AA5754, (c) pik Zn2p dla AA7020 po ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9. .... 254
- Rys. 83.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w 0.01 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem jonów: (a) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (b) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (c) Cl<sup>-</sup>. Czas pomiaru: 1800 s. .... 256

- Rys. 84.** Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w 0.01 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem jonów: (a1) i (a2) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (b) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (c) Cl<sup>-</sup>. Zakres częstotliwości: od 10.0 kHz do 0.1 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 15 mV. Pomiar EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez 1 h. .... 257
- Rys. 85.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w 0.01 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem jonów: (a) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (b) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (c) Cl<sup>-</sup>. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +1.50 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 10 mA/cm<sup>2</sup>. .... 259
- Rys. 86.** Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowane dla stopów aluminium: (a) AA1050, (b) AA7075 eksponowanych w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm<sup>3</sup> ZnO. Czas pomiaru: 900 s. .... 262
- Rys. 87.** Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopów aluminium: (a) AA1050, (b1) i (b2) AA7075 eksponowanych w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm<sup>3</sup> ZnO. Zakres częstotliwości: od 10.0 kHz do 0.1 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 15 mV. Pomiar EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez 30 min. .... 263
- Rys. 88.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopów aluminium: (a1) i (a2) AA1050, (b) AA7075 eksponowanych w 0.10 mol/dm<sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm<sup>3</sup> ZnO. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +1.50 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 10 mA/cm<sup>2</sup>. .... 266
- Rys. 89.** Struktura chemiczna cząsteczki kwasu 2-hydroksypropano-1,2,3-trikarboksylowego (kwasu cytrynowego). .... 268
- Rys. 90.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 2, 20 i 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +2.00 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 10 mA/cm<sup>2</sup>. .... 270
- Rys. 91.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopów aluminium AA1050 i AA5754 oraz czystego magnezu (99.99%) eksponowanych w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 20 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +2.00 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 10 mA/cm<sup>2</sup>. .... 271
- Rys. 92.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji potencjału polaryzacji anodowej otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie potencjodynamicznym wraz z przykładowymi chwilowymi widmami impedancyjnymi zarejestrowanymi przy potencjałach -0.5 i +6.0 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11): (a) bez dodatku inhibitora, (b) z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> cytrynianu sodu, (c) z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego. Zakres polaryzacji: od  $E_{kor}$  do +8 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Zakres częstotliwości: od 11.3 kHz do 7.0 Hz. Szybkość zmian potencjału w czasie: 2 mV/s. .... 273
- Rys. 93.** Chwilowe zmiany parametrów elektrycznych: (a)  $R_{CT}$ , (b)  $C_{DL}$ , (c)  $R_{ADS}$ , (d)  $C_{ADS}$  w funkcji potencjału polaryzacji anodowej wyznaczone na podstawie pomiarów DEIS i analizy z użyciem elektrycznych obwodów zastępczych  $R_E(C_{DL}(R_{CT}(C_{ADS}R_{ADS})))$  i  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 200 mmol/dm<sup>3</sup> cytrynianu sodu lub kwasu cytrynowego. .... 274
- Rys. 94.** Schemat układu pomiarowego do badań elektrochemicznych w funkcji zmieniającego się liniowo w czasie stężenia inhibitora korozji [743]. .... 277
- Rys. 95.** (a) Zmiany potencjału korozyjnego w funkcji czasu  $E_{kor} = f(t)$  zarejestrowane w trakcie pomiaru DEIS w trybie galwanostatycznym przy zerowej wartości prądu dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) ze zmieniającym się liniowo w czasie stężeniem kwasu cytrynowego. Zaznaczone na wykresie punkty odpowiadają stężeniom kwasu cytrynowego, dla których wykonano również klasyczne badania technikami polaryzacji cyklicznej i EIS. Czas pomiaru: 6000 s, (b) schematyczna reprezentacja poszczególnych etapów adsorpcji kwasu cytrynowego i procesu formowania się warstwy adsorpcyjnej na powierzchni stopu aluminium AA5754 (jasnoszare obszary – powierzchnia metalu bez inhibitora, ciemnoszare obszary – powierzchnia metalu pokryta przez cząsteczki inhibitora) [743]. .... 278
- Rys. 96.** (a) Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji czasu ekspozycji otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym przy zerowej wartości prądu dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) ze zmieniającym się liniowo w czasie stężeniem kwasu cytrynowego. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 0.5 Hz. Czas pomiaru: 6000 s, (b) przykładowe

- chwilowe widma impedancyjne g-DEIS dla wybranych stężeń inhibitora, prezentujące jakość dopasowania elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  do danych eksperymentalnych [743]. ..... 279
- Rys. 97.** (a) Schemat elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  użytego do analizy chwilowych widm impedancyjnych g-DEIS, (b) jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu na podstawie zmian parametru  $\chi^2$  w funkcji stężenia inhibitora korozji  $\chi^2 = f(C_{inh})$ ; chwilowe zmiany parametrów: (c)  $R_{CT}$ , (e)  $Q_{CPE}$  i (f)  $\alpha$  w wyniku ciągłego nastrzyku kwasu cytrynowego jako inhibitora korozji oraz (d) zmiany efektywności działania inhibitora wyznaczone na podstawie rezystancji przeniesienia ładunku i równania (83) [743]. ..... 281
- Rys. 98.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |I|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem różnych stężeń kwasu cytrynowego. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +2.00 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 10 mA/cm<sup>2</sup>. Każdy pomiar wykonywano po 1000 s wstępnego kondycjonowania próbki w środowisku elektrolitycznym [743]. ..... 283
- Rys. 99.** Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem różnych stężeń kwasu cytrynowego. Zakres częstotliwości: od 10.0 kHz do 0.1 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 15 mV. Pomiar EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez 30 min [743]. ..... 284
- Rys. 100.** Izotermie adsorpcji Langmuira dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego wyznaczona na podstawie pomiarów g-DEIS i krzywych polaryzacji cyklicznej [743]. ..... 286
- Rys. 101.** Mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni stopu aluminium AA5754 po 100 min ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego o różnym stężeniu: 0 mmol/dm<sup>3</sup> (region 0), 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> (region I), 7 mmol/dm<sup>3</sup> (region II), 20 mmol/dm<sup>3</sup> (region III) oraz 100 mmol/dm<sup>3</sup> (region IV) w warunkach samo-korozji oraz wyniki analizy EDX. Powiększenie: 1500x [743]. 288
- Rys. 102.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energetycznym występowania pików Al2p, Mg1s, C1s i O1s dla stopu aluminium AA5754 po 100 min ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego o różnym stężeniu: 0 mmol/dm<sup>3</sup> (region 0), 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> (region I), 7 mmol/dm<sup>3</sup> (region II), 20 mmol/dm<sup>3</sup> (region III) oraz 100 mmol/dm<sup>3</sup> (region IV) w warunkach samo-korozji. Na widmach XPS nałożono piki odpowiadające różnym stanom chemicznym, używane w trakcie dekonwolucji [743]. ..... 290
- Rys. 103.** Izotermie adsorpcji Langmuira dla badanych stopów aluminium AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020 eksponowanych w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS [743]. ..... 294
- Rys. 104.** Zmiany potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) w trakcie nastrzyku badanych związków inhibitorów korozji. Pomiar przeprowadzono po 1000 s wstępnego kondycjonowania układu pomiarowego w roztworze bazowym bez dodatku inhibitora korozji. Średnia szybkość nastrzyku inhibitora korozji wynosiła 0.37 ml/min [771]. ..... 298
- Rys. 105.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji czasu ekspozycji otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym przy zerowej wartości prądu dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) ze zmieniającym się liniowo w czasie stężeniem inhibitora korozji: (a) seryny, (b) kwasu bursztynowego, (c) kwasu cytrynowego. Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 0.5 Hz. Czas pomiaru: 6000 s [771]. ..... 299
- Rys. 106.** (a) Elektryczny obwód zastępczy, (b) i (c) uproszczenie i ostateczna postać elektrycznego obwodu zastępczego użytego do analizy danych impedancyjnych z pomiarów g-DEIS, (d) schemat zmian stopnia pokrycia powierzchni chronionego metalu i tworzenia się zaadsorbowanej warstwy cząsteczek inhibitora korozji, (e) chwilowe zmiany rezystancji przeniesienia ładunku w funkcji stężenia inhibitora korozji  $R_{CT} = f(C_{inh})$  wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS i analizy z użyciem elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$  dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem badanych inhibitorów korozji [771]. ..... 300
- Rys. 107.** Klasyczne widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem: (a) 4.5 mmol/dm<sup>3</sup>, (b) 20 mmol/dm<sup>3</sup> badanych związków inhibitorów korozji. Punkty reprezentują dane eksperymentalne, natomiast linie ciągłe to dopasowanie za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego  $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$ . Zakres częstotliwości pomiarowej: od 100.0 kHz do 0.5 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 15 mV. Pomiar EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez 30 min [771]. ..... 302

- Rys. 108.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem inhibitorów korozji: (a) SER(11), (b) MAE(20), (c) SUC(20), (d) MAL(21), (e) TAR(22), (f) CAR(30), (g) CIT(31). Linia ciągła w kolorze czarnym reprezentuje próbkę referencyjną (bufor wodorowęglanowy bez dodatku inhibitora korozji), linia przerywana: 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> dodatek inhibitora korozji, linia ciągła: 20 mmol/dm<sup>3</sup> dodatek inhibitora korozji. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +2.00 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 20 mA/cm<sup>2</sup> [771]. ..... 303
- Rys. 109.** Mikrografie SEM przedstawiające topografię powierzchni stopu aluminium AA5754 po 6000 s ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem: (a) 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> i (d) 20 mmol/dm<sup>3</sup> seryny, (b) 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> i (e) 20 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu bursztynowego, (c) 4.5 mmol/dm<sup>3</sup> i (f) 20 mmol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego w warunkach samo-korozji. Miniaturka w podpunkcie (c) przedstawia mapę chemiczną EDX węgla dla badanego obszaru, zaś w (d) zaprezentowano powierzchnię AA5754 po ekspozycji w środowisku z dodatkiem 100 mmol/dm<sup>3</sup> seryny. Powiększenie: 1000x [771]. ..... 305
- Rys. 110.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energetycznym występowania pików (od lewej): C1s, O1s i Al2p dla stopu aluminium AA5754 po 6000 s ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 20 mmol/dm<sup>3</sup> badanych związków inhibitorów korozji w warunkach samo-korozji. Na widmach XPS nałożono piki odpowiadające różnym stanom chemicznym, używane w trakcie dekonwolucji [771]. ..... 308
- Rys. 111.** Chwilowe zmiany parametru  $C_{EFF}$  i wykładnika  $\alpha$  wyznaczone w oparciu o pomiary g-DEIS oraz  $\delta\Delta^\circ$  z pomiarów elipsometrycznych w funkcji stężenie inhibitora korozji dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego [771]. ..... 313
- Rys. 112.** Chwilowe zmiany pojemności efektywnej w funkcji stężenia inhibitora korozji  $C_{EFF} = f(C_{inh})$  wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS i modelu Hirschorna i wsp. [734] dla rozkładu powierzchniowego dyspersji pojemności dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem badanych związków inhibitorów korozji. Do analizy chwilowych widm impedancyjnych użyto elektryczny obwód zastępczy w postaci  $RE(QCPE R_{CT})$ . W miniaturce (w prawym górnym rogu) zamieszczono wartości stężeń inhibitorów korozji wymagane do utworzenia zaadsorbowanej monowarstwy na powierzchni chronionego stopu aluminium AA5754 [771]. ..... 314
- Rys. 113.** Izotermi adsorpcji Langmuira wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem badanych związków inhibitorów korozji: (a) wizualizacja wyników przy stężeniu inhibitora  $C_{inh} \leq C_{inh3D}$  i (b) dla całego zakresu badanych stężeń [771]. ..... 315
- Rys. 114.** Widma impedancyjne EIS w projekcji Nyquista zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem zielonych inhibitorów korozji: (a) ekstraktu z żurawiny, (b) miodu, (c1) i (c2) pyłku pszczelego, (d) ekstraktu z kitu pszczelego. Zakres częstotliwości: od 10.0 kHz do 0.1 Hz. Amplituda pik-pik sygnału pobudzenia: 15 mV. Pomiary EIS realizowano w trybie potencjostatycznym przy ustabilizowanej wartości potencjału korozyjnego. Układ przed pomiarem kondycjonowano przez 30 min. ..... 320
- Rys. 115.** Krzywe polaryzacji cyklicznej  $E = f(\log |j|)$  zarejestrowane dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem zielonych inhibitorów korozji: (a) ekstraktu z żurawiny, (b) miodu, (c) pyłku pszczelego, (d) ekstraktu z kitu pszczelego. Zakres polaryzacji: od -0.25 V vs  $E_{OCP}$  do +1.50 V vs Ag|Ag<sub>2</sub>O. Szybkość zmian potencjału w czasie: 1 mV/s. Graniczna gęstość prądu: 10 mA/cm<sup>2</sup>. ..... 322
- Rys. 116.** Impedancjogramy w projekcji Nyquista w funkcji czasu ekspozycji otrzymane w trakcie pomiarów DEIS w trybie galwanostatycznym przy zerowej wartości prądu dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) ze zmieniającym się liniowo w czasie stężeniem ekstraktu: INH2 (linia niebieska), INH3 (linia czerwona). Zakres częstotliwości: od 4.5 kHz do 1.0 Hz. Czas pomiaru: 6500 s [798]. ..... 324
- Rys. 117.** Izotermi adsorpcji Langmuira wyznaczone na podstawie pomiarów g-DEIS dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem badanych ekstraktów inhibitorów korozji [798]. ..... 325
- Rys. 118.** Mikrografie SEM, zarejestrowane w trybie elektronów wstecznie rozproszonych BSE, przedstawiające topografię powierzchni stopu aluminium AA5754 po 18 h ekspozycji (a) w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) oraz z dodatkiem 10 g/dm<sup>3</sup> ekstraktów inhibitorów korozji: (b) INH1, (c) INH2, (d) INH3 w warunkach samo-korozji. Powiększenia: 200x (skala 40  $\mu$ m) i 1000x (skala 5  $\mu$ m) [798]. ..... 327
- Rys. 119.** Wysokorozdzielczościowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energetycznym występowania pików: (a) C1s, (b) O1s, (c) N1s, (d) Al2p, (e) Mg1s, (f) P2p dla stopu aluminium AA5754 po 18 h ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 10 g/dm<sup>3</sup> badanych ekstraktów inhibitorów korozji w

warunkach samo-korozji. Na widmach XPS nałożono piki odpowiadające różnym stanom chemicznym, używanym w trakcie dekonwolucji [798]..... 329

## WYKAZ TABEL

<b>Tabela 1.</b> Historia aluminium w latach 1808 – 2015. Opracowanie własne na podstawie [6,7].....	31
<b>Tabela 2.</b> Powszechnie występujące minerały zawierające glin. Opracowanie własne na podstawie [12].	36
<b>Tabela 3.</b> Skład elektrolitu stosowanego w procesie Halla-Héroulta. Opracowanie własne na podstawie [17,18].	41
<b>Tabela 4.</b> Właściwości fizyko-chemiczne aluminium. Opracowanie własne na podstawie [32,33].....	45
<b>Tabela 5.</b> Najwięksi światowi producenci aluminium pierwotnego w 2016 roku. Opracowanie własne na podstawie [44].	49
<b>Tabela 6.</b> Serie stopów aluminium do obróbki plastycznej. Opracowanie własne na podstawie [45].	52
<b>Tabela 7.</b> Serie odlewniczych stopów aluminium. Opracowanie własne na podstawie [53].	52
<b>Tabela 8.</b> Wpływ pierwiastków stopowych na właściwości aluminium. Opracowanie własne na podstawie [51,55].	53
<b>Tabela 9.</b> Zmiany standardowej energii swobodnej Gibbsa $\Delta G^\circ$ dla najważniejszych związków chemicznych występujących w układzie aluminium-woda. Opracowanie własne na podstawie [70].	60
<b>Tabela 10.</b> Odmiany alotropowe tlenku glinu występujące w warstwie pasywnej na powierzchni aluminium i jego stopów. Opracowanie własne na podstawie [53,55].	64
<b>Tabela 11.</b> Podstawowe czynniki zewnętrzne, wewnętrzne i eksploatacyjne, które wpływają na odporność korozyjną aluminium i jego stopów. Opracowanie własne na podstawie [55].	67
<b>Tabela 12.</b> Szybkość korozji aluminium w stojących roztworach zasadowych [92,161–163].	82
<b>Tabela 13.</b> Parametry adsorpcji agresywnych korozyjnie czynników (jonów $\text{Cl}^-$ i $\text{OH}^-$ ) i cząsteczek wody na powierzchni $\text{Al}_{31}(19,12)$ [214].	92
<b>Tabela 14.</b> Charakterystyka oraz działanie korozyjne na aluminium wybranych zasad nieorganicznych i mocznika. Opracowanie własne na podstawie [217–242].	94
<b>Tabela 15.</b> Podział inhibitorów korozji w oparciu o wybrane kryteria klasyfikacji [258].	101
<b>Tabela 16.</b> Porównanie adsorpcji fizycznej i chemisorpcji. Opracowanie własne na podstawie [269,270].	102
<b>Tabela 17.</b> Syntetyczne inhibitory korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych. Opracowanie własne na podstawie [214,255,283,300–327].	107
<b>Tabela 18.</b> Zielone inhibitory korozji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych. Opracowanie własne na podstawie [250,252,253,362,384,386–404].	121
<b>Tabela 19.</b> Historia rozwoju baterii aluminium-powietrze na przestrzeni ostatnich 50 lat. Opracowanie własne na podstawie [412–419,423–431].	132
<b>Tabela 20.</b> Badania dotyczące wytwarzania wodoru w wyniku reakcji aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych [456,457,462,465–470].	137
<b>Tabela 21.</b> Skład chemiczny (w % wag.) badanych stopów aluminium do obróbki plastycznej.	144
<b>Tabela 22.</b> Wartości gęstości ( $d$ ) i równoważników masowych ( $ER$ ) dla badanych stopów aluminium do obróbki plastycznej.	145
<b>Tabela 23.</b> Metoda preparatyki polerowania powierzchni stopów aluminium do obróbki plastycznej [493].	145
<b>Tabela 24.</b> Odczynniki chemiczne stosowane do sporządzania roztworów używanych w badaniach korozyjnych.....	147
<b>Tabela 25.</b> Właściwości fizyko-chemiczne roztworów bazowych używanych do badań korozyjnych.....	147
<b>Tabela 26.</b> Normy i standardy związane z pomiarem potencjału korozyjnego. Opracowanie własne na podstawie [186,496–516].	149
<b>Tabela 27.</b> Podstawowe elementy elektryczne stosowane w elektrycznych obwodach zastępczych do analizy danych impedancyjnych. Opracowanie własne.	164
<b>Tabela 28.</b> Charakterystyka wytypowanych do badań elektrod referencyjnych. Opracowanie własne na podstawie [626–628,633–635].	195
<b>Tabela 29.</b> Wyniki analizy statystycznej danych pomiarowych otrzymanych w trakcie rejestracji zmian potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu dla badanej grupy elektrod referencyjnych oraz porównanie zmierzonych $E_{OCP}$ z danymi literaturowymi [628,633,634].	201
<b>Tabela 30.</b> Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu i średnie wartości rezystancji elektrolitu wyznaczone na podstawie analizy chwilowych widm impedancyjnych z pomiarów DEIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w środowiskach zasadowych o pH 14 – 8.5.	222
<b>Tabela 31.</b> Procentowy udział (w % at.) sub-pików $\text{Al}2p_{3/2}$ i $\text{O}1s$ dla stopu aluminium AA1050 po polaryzacji anodowej do +8 V vs $\text{Ag} \text{Ag}_2\text{O}$ (pH = 14, 12 i 10) oraz dla próbki referencyjnej [640].	231



<b>Tabela 32.</b> Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu i średnie wartości rezystancji elektrolitu wyznaczone na podstawie analizy chwilowych widm impedancyjnych DEIS w trybie galwanostatycznym dla badanych stopów aluminium eksponowanych w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9. ....	238
<b>Tabela 33.</b> Parametry korozyjne wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej dla badanych stopów aluminium eksponowanych w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9. ....	243
<b>Tabela 34.</b> Skład chemiczny (w % wag.) badanych stopów aluminium po 1 h ekspozycji w środowiskach zasadowych w warunkach samo-korozyji. ....	250
<b>Tabela 35.</b> Procentowy udział (w % at.) poszczególnych stanów chemicznych aluminium wyznaczony na podstawie dekonwolucji widm XPS w zakresie energetycznym występowania pików Al <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> dla badanych stopów aluminium po ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9. ....	253
<b>Tabela 36.</b> Procentowy udział (w % at.) głównych pierwiastków stopowych względem całkowitej zawartości aluminium w badanych stopach aluminium AA2024, AA5754 i AA7020 po ekspozycji w środowiskach zasadowych o pH 13, 11 i 9. ....	254
<b>Tabela 37.</b> Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu i wartości parametrów elektrycznych wyznaczone na podstawie analizy widm impedancyjnych EIS w trybie potencjostatycznym dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w 0.01 mol/dm <sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem jonów SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> i Cl <sup>-</sup> . ....	258
<b>Tabela 38.</b> Parametry korozyjne i efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej dla stopu aluminium AA2024 eksponowanego w 0.01 mol/dm <sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem jonów SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> i Cl <sup>-</sup> . ....	260
<b>Tabela 39.</b> Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modelu i wartości parametrów elektrycznych wyznaczone na podstawie analizy widm impedancyjnych EIS w trybie potencjostatycznym dla stopów aluminium AA1050 i AA7075 eksponowanych w 0.10 mol/dm <sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm <sup>3</sup> ZnO. ....	264
<b>Tabela 40.</b> Parametry korozyjne i efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej dla stopów aluminium AA1050 i AA7075 eksponowanych w 0.10 mol/dm <sup>3</sup> roztworze NaOH z dodatkiem 0.03 i 0.06 mol/dm <sup>3</sup> ZnO. ....	267
<b>Tabela 41.</b> Szybkości korozyji i efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacji cyklicznej dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 2, 20 i 200 mmol/dm <sup>3</sup> kwasu cytrynowego. ....	271
<b>Tabela 42.</b> Jakość dopasowania danych eksperymentalnych do modeli i średnie wartości rezystancji elektrolitu wyznaczone na podstawie analizy chwilowych widm impedancyjnych z pomiarów DEIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 200 mmol/dm <sup>3</sup> cytrynianu sodu lub kwasu cytrynowego. ....	274
<b>Tabela 43.</b> Efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie rezystancji przeniesienia ładunku z pomiarów DEIS dla stopu aluminium AA1050 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 200 mmol/dm <sup>3</sup> cytrynianu sodu lub kwasu cytrynowego. ....	276
<b>Tabela 44.</b> Parametry odporności korozyjnej, wyznaczone z pomiarów techniką polaryzacji cyklicznej (CP) i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz porównanie efektywności działania inhibitora, określonej na podstawie pomiarów CP, EIS i g-DEIS. Widma impedancyjne EIS ograniczono do częstotliwości 3 Hz i analizowano z wykorzystaniem elektrycznego obwodu zastępczego $R_E(Q_{CPE}R_{CT})$ [743]. ....	285
<b>Tabela 45.</b> Procentowy udział (w % at.) poszczególnych stanów chemicznych wyznaczony na podstawie dekonwolucji widm XPS w zakresie energetycznym występowania pików Al <sub>2p</sub> , Mg <sub>1s</sub> , C <sub>1s</sub> i O <sub>1s</sub> dla stopu aluminium AA5754 po 100 min ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem kwasu cytrynowego o różnym stężeniu: 0 mmol/dm <sup>3</sup> (region 0), 4.5 mmol/dm <sup>3</sup> (region I), 7 mmol/dm <sup>3</sup> (region II), 20 mmol/dm <sup>3</sup> (region III) i 100 mmol/dm <sup>3</sup> (region IV) w warunkach samo-korozyji [743]. ....	291
<b>Tabela 46.</b> Udział składowych (w % at.) O-H, C-O i C=O w ramach pików O <sub>1s</sub> (OH/CO) oszacowany na podstawie modelu matematycznego McCafferty'ego i Wightmana (równania (85) – (89)) [743]. ....	293
<b>Tabela 47.</b> Wartości energii swobodnej Gibbsa $\Delta G$ wyznaczone na podstawie równania (84) dla procesu adsorpcji kwasu cytrynowego na powierzchni stopów aluminium AA1050, AA2024, AA5754, AA6082 i AA7020 [743]. ....	294
<b>Tabela 48.</b> Struktury chemiczne i akronimy użytych do badań kwasów karboksylowych i seryny [771]. .	297
<b>Tabela 49.</b> Efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie pomiarów CP, EIS i g-DEIS dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 4.5 i 20 mmol/dm <sup>3</sup> badanych związków inhibitorów korozyji [771]. ....	304

<b>Tabela 50.</b> Procentowy udział (w % at.) poszczególnych stanów chemicznych wyznaczonych na podstawie dekonwolucji widm XPS w zakresie energetycznym występowania pików C1s, O1s, Al2p i Mg1s dla stopu aluminium AA5754 po 6000 s ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 20 mmol/dm <sup>3</sup> badanych związków inhibitorów korozji w warunkach samo-korozji [771]. .....	310
<b>Tabela 51.</b> Wartości energii swobodnej Gibbsa oszacowane na podstawie izoterm adsorpcji z zastosowaniem modelu Langmuira i pomiarów g-DEIS dla badanych związków inhibitorów korozji dla stopu aluminium AA5754 [771]. .....	316
<b>Tabela 52.</b> Efektywności działania inhibicyjnego wyznaczone na podstawie pomiarów EIS i CP dla stopu aluminium AA5754 eksponowanego w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem badanych zielonych inhibitorów korozji. ....	321
<b>Tabela 53.</b> Charakterystyka stosowanych do badań korozyjnych ekstraktów z pyłku pszczelego.....	323
<b>Tabela 54.</b> Procentowy udział (w % at.) poszczególnych stanów chemicznych wyznaczonych na podstawie dekonwolucji widm XPS w zakresie energetycznym występowania pików C1s, O1s, N1s, Al2p <sub>3/2</sub> , Mg1s i P2p <sub>3/2</sub> dla stopu aluminium AA5754 po 18 h ekspozycji w buforze wodorowęglanowym (pH = 11) z dodatkiem 10 g/dm <sup>3</sup> badanych ekstraktów inhibitorów korozji w warunkach samo-korozji [798].....	329



## WYKAZ DOROBKU NAUKOWO-TECHNOLOGICZNEGO

## Publikacje

1. J. Ryl, **J. Wysocka**, M. Cieslik, H. Gerengi, T. Ossowski, S. Krakowiak, P. Niedzialkowski, Understanding the origin of high corrosion inhibition efficiency of bee products towards aluminium alloys in alkaline environments, *Electrochim. Acta* 304 (2019) 263-274. doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.012  
IF = 5.116 (Q1)
2. N. El-Bagoury, S.I. Ahmed, O. Ahmed Abu Ali, S. El-Hadad, A.M. Fallatah, G.A.M. Mersal, M.M. Ibrahim, **J. Wysocka**, J. Ryl, R. Boukherroub, M.A. Amin, The influence of microstructure on the passive layer chemistry and corrosion resistance for some titanium-based alloys, *Materials* 12 (2019) 1233. doi: 10.3390/ma12081233  
IF = 2.467 (Q2)
3. **J. Wysocka**, M. Cieslik, S. Krakowiak, J. Ryl, Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media, *Electrochim. Acta* 289 (2018) 175-192. doi: 10.1016/j.electacta.2018.08.070  
IF = 5.116 (Q1)
4. N.D. Alqarni, **J. Wysocka**, N. El-Bagoury, J. Ryl, M.A. Amin, R. Boukherroub, Effect of cobalt addition on the corrosion behavior of near equiatomic NiTi shape memory alloy in normal saline solution: electrochemical and XPS studies, *RSC Adv.* 8 (2018) 19289-19300. doi: 10.1039/C8RA02031K  
IF = 2.936 (Q2)
5. **J. Wysocka**, S. Krakowiak, J. Ryl, Evaluation of citric acid corrosion inhibition efficiency and passivation kinetics for aluminium alloys in alkaline media by means of dynamic impedance monitoring, *Electrochim. Acta* 258 (2017) 1463-1475. doi: 10.1016/j.electacta.2017.12.017  
IF = 5.116 (Q1)
6. M.A. Amin, N. El-Bagoury, M.H.H. Mahmoud, M.M. Hessien, S.S. Abd El-Rehim, **J. Wysocka**, J. Ryl, Catalytic impact of alloyed Al on the corrosion behavior of  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{26}\text{Al}_{1.0}$  magnetic shape memory alloy and catalysis applications for efficient electrochemical  $\text{H}_2$  generation, *RSC Adv.* 7 (2017) 3635-3649. doi: 10.1039/C6RA25384A  
IF = 2.936 (Q2)
7. M.A. Amin, M. Saracoglu, N. El-Bagoury, T. Sharshar, M.M. Ibrahim, **J. Wysocka**, S. Krakowiak, J. Ryl, Microstructure and corrosion behaviour of carbon steel and ferritic and austenitic stainless steels in NaCl solutions and the effect of p-nitrophenyl phosphate disodium salt, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 10029-10052. doi: 10.20964/2016.12.17  
IF = 1.369 (Q4)
8. **J. Wysocka**, S. Krakowiak, J. Ryl, K. Darowicki, Investigation of the electrochemical behaviour of AA1050 aluminium alloy in aqueous alkaline solutions using dynamic electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 778 (2016) 126-136. doi: 10.1016/j.jelechem.2016.08.028  
IF = 3.235 (Q1)
9. M.A. Amin, E.M. Ahmed, N.Y. Mostafa, M.M. Alotibi, G. Darabdhara, M.R. Das, **J. Wysocka**, J. Ryl, S.S. Abd El-Rehim, Aluminum-titania nanoparticle composites as nonprecious catalysts for efficient electrochemical generation of  $\text{H}_2$ , *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 23655-23667. doi: 10.1021/acsami.6b05630  
IF = 8.097 (Q1)
10. J. Ryl, **J. Wysocka**, P. Slepski, K. Darowicki, Instantaneous impedance monitoring of synergistic effect between cavitation erosion and corrosion processes, *Electrochim. Acta* 203 (2016) 388-395. doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.216  
IF = 5.116 (Q1)

11. P. Niedziałkowski, R. Bogdanowicz, P. Zięba, **J. Wysocka**, J. Ryl, M. Sobaszek, T. Ossowski, Melamine-modified boron-doped diamond towards enhanced detection of adenine, guanine and caffeine, *Electroanal.* 28 (2016) 211-221. doi: 10.1002/elan.201500528  
IF = 2.851 (Q2)
12. J. Ryl, **J. Wysocka**, M. Jarzynka, A. Zielinski, J. Orlikowski, K. Darowicki, Effect of native air-formed oxidation on the corrosion behavior of AA 7075 aluminum alloys, *Corros. Sci.* 87 (2014) 150-155. doi: 10.1016/j.corsci.2014.06.022  
IF = 4.862 (Q1)
13. J. Ryl, **J. Wysocka**, K. Darowicki, Determination of causes of accelerated local corrosion of austenitic steels in water supply systems, *Constr. Build. Mater.* 64 (2014) 246-252. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.058  
IF = 3.485 (Q1)
14. J. Ryl, A. Arutunow, M.T. Tobiszewski, **J. Wysocka**, Aspects of intergranular corrosion of AISI 321 stainless steel in high-carbon-containing environments, *Anti-Corros. Methods Mater.* 61 (2014) 328-333. doi: 10.1108/ACMM-04-2013-1260  
IF = 0.460 (Q4)

Sumaryczny IF: 53.162

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science: 124 / 98 (bez autocytowań)

Indeks Hirscha według bazy Web of Science: 7

### **Doniesienia konferencyjne**

1. J. Ryl, **J. Wysocka**, M. Cieslik, S. Krakowiak, Efficient adsorption isotherm construction for corrosion studies based on galvanostatic impedance measurements, *Corrosion 2019*, Warszawa, Polska, 2019 (poster).
2. A. Cymann, D. Knozowski, M. Leśniewski, **J. Wysocka**, M. Wilamowska-Zawłocka, Hybrid energy storage devices based on composite materials for high power application, 3<sup>rd</sup> Interdisciplinary FNP Conference, Warszawa, Polska, 2019 (poster).
3. J. Ryl, **J. Wysocka**, P. Niedziałkowski, M. Cieslik, T. Ossowski, S. Krakowiak, Dynamic impedance measurements in galvanostatic mode as an efficient tool towards construction of adsorption isotherm in corrosion inhibitor studies, *EMCR 2018*, Cambridge, Wielka Brytania, 2018 (poster).
4. J. Ryl, **J. Wysocka**, S. Krakowiak, Examples of XPS analysis in corrosion studies, *Thermo-Scientific XPS Workshop 2017*, Warszawa, Polska, 2017 (prezentacja).
5. J. Ryl, **J. Wysocka**, S. Krakowiak, K. Darowicki, Influence of cavitation erosion on passive layer degradation and corrosion susceptibility of SS 304 in artificial seawater, 7<sup>th</sup> Kurt Schwabe Symposium, Mittweida, Niemcy, 2016 (poster).
6. **J. Wysocka**, S. Krakowiak, J. Ryl, K. Darowicki, Citric acid as corrosion inhibitor for aluminium alloys in aqueous alkaline environments, 7<sup>th</sup> Kurt Schwabe Symposium, Mittweida, Niemcy, 2016 (poster).
7. **J. Wysocka**, S. Krakowiak, K. Darowicki, Elektrochemiczne zachowanie stopów aluminium w wodnych środowiskach alkalicznych, 58. Zjazd Naukowy PTChem, Gdańsk, Polska, 2015 (prezentacja).

### **Udział w projektach naukowych**

1. Urządzenia hybrydowe do magazynowania energii wykonane z materiałów kompozytowych do zastosowań o dużej mocy, grant nr POIR.04.04.00-00-4582/17-00 realizowany w ramach programu POWROTY Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Działania 4.4 Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014 – 2020. Kierownik projektu: dr inż. Monika Wilamowska-Zawłocka. Okres realizacji projektu: 01.06.2018 – 31.05.2020. Charakter pracy w projekcie: wykonawca.



2. Studium wpływu zielonych inhibitorów na proces korozji stopów aluminium, grant nr IP2015 06574 realizowany w ramach programu IUVENSTUS PLUS, finansowany ze środków MNiSW. Kierownik projektu: dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. nadzw. PG. Okres realizacji projektu: 18.10.2016 – 17.08.2019. Charakter pracy w projekcie: wykonawca.

### Nagrody i stypendia naukowe

1. Stypendium Rektora PG dla najlepszych doktorantów (01.10.2016 – 30.06.2017, 01.10.2014 – 30.06.2015).
2. Stypendium w ramach projektu InterPhD „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii”, współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – Program Operacyjny Kapitał Ludzki (01.10.2014 – 31.07.2015).
3. Stypendium pro jakościowe Prorektora ds. nauki PG z dotacji podmiotowej na dofinansowanie zadań pro jakościowych (01.10.2014 – 30.09.2015).
4. Złota Odznaka Absolwenta Politechniki Gdańskiej (2013).

### Staż naukowy

1. Wyjazd szkoleniowy w ramach programu Erasmus+ do Düzce University w Turcji w okresie 23 – 29.04.2019.

### Raporty z działalności technologiczno-wdrożeniowej

1. K. Darowicki, S. Krakowiak, **J. Wysocka**, Ocena przyczyn zniszczenia powłoki ChemLine na zbiorniku 1300T2. Zleceniodawca: Grupa LOTOS, 2018.
2. J. Ryl, **J. Wysocka**, K. Darowicki, Analiza składu chemicznego produktów korozji wraz z określeniem przyczyn ich powstania. Zleceniodawca: Voestalpine Signaling, 2017.
3. J. Ryl, **J. Wysocka**, Ł. Burczyk, K. Darowicki, Realizacja projektu RBI w grupie LOTOS S.A. – instalacja 520. Zleceniodawca: Grupa LOTOS, 2017.
4. J. Ryl, **J. Wysocka**, K. Darowicki, Badanie składu chemicznego wraz z obrazowaniem powierzchni próbek przy użyciu SEM/EDX. Zleceniodawca: Federal-Mogul Bimet, 2016.
5. **J. Wysocka**, Ekspertyza dotycząca przyczyn powstawania korozji ram aluminiowych okien uchylnych. Zleceniodawca: Rawicka Fabryka Wyposażenia Wagonów RAWAG, 2016.
6. J. Orlikowski, J. Ryl, **J. Wysocka**, K. Darowicki, Wykonanie auditu monitorowania korozji na instalacjach 520 i 1300. Zleceniodawca: Grupa LOTOS, 2015.
7. J. Ryl, **J. Wysocka**, K. Darowicki, Badanie stali wysokostopowych po obróbce strumieniowości. Zleceniodawca: Remontowa Shipbuilding, 2015.
8. J. Ryl, M. Tobiszewski, **J. Wysocka**, K. Darowicki, Wykonanie badań szybkości korozji i oceny materiałowej pięciu typów stali pod kątem odporności na działanie związków zawartych w oparach asfaltu. Zleceniodawca: Grupa LOTOS, 2015.
9. J. Ryl, **J. Wysocka**, K. Darowicki, Badanie stali wysokostopowych po obróbce strumieniowości. Zleceniodawca: Remontowa Shipbuilding, 2014.
10. J. Ryl, **J. Wysocka**, K. Darowicki, Badania stanu fizykochemicznego stali 304. Zleceniodawca: Zbiko Konstrukcje-Serwis, 2014.
11. J. Ryl, **J. Wysocka**, K. Darowicki, Opinia dotycząca rodzaju zanieczyszczeń obecnych w komorach płyty PCA. Zleceniodawca: Mercor, 2014.
12. J. Ryl, **J. Wysocka**, K. Darowicki, Analiza działania substancji chemicznej na elementy sprzętu elektronicznego. Zleceniodawca: Eksperti Nemu, 2014.
13. K. Darowicki, J. Orlikowski, **J. Wysocka**, Ł. Gawęł, T. Sonneck, Ocena przyczyn korozji tanków fermentacyjnych w browarze Tychy. Zleceniodawca: Kompania Piwowarska, 2014.
14. K. Darowicki, S. Krakowiak, **J. Wysocka**, T. Sonneck, Evaluation of causes of plate heat-exchanger corrosion. Zleceniodawca: Remontowa Shipbuilding, 2013.