

# Utjecaj legirnih elemenata na koroziju bakra

---

**Radeljić, Ana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:055570>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-05**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ LEGIRNIH ELEMENATA NA KOROZIJU BAKRA**  
**DIPLOMSKI RAD**

Ana Radeljić  
Matični broj: 179  
Split, listopad 2018.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**ZAŠTITA OKOLIŠA**

**UTJECAJ LEGIRNIH ELEMENATA NA KOROZIJU BAKRA**

**DIPLOMSKI RAD**

Ana Radeljić  
Matični broj: 179  
Split, listopad 2018.

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

THE INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS ON THE COPPER  
CORROSION

**DIPLOMA THESIS**

Ana Radeljić  
Parent number: 179  
Split, October 2018.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Diplomski studij kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 29. studenog 2017. godine.

**Mentor:** prof. dr. sc. Senka Gudić

**Pomoć pri izradi:**

### UTJECAJ LEGIRNIH ELEMENATA NA KOROZIJU BAKRA

Ana Radeljić, 179

#### Sažetak:

Korozijsko ponašanje Cu i različitih legura Cu (Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Mn-Ni) u 0.5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl otopini ispitano je praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga te primjenom potenciodinamičke polarizacije metode i elektrokemijske imperancijske spektroskopije. Oštećenja na površini nastala polarizacijom potvrđena su pretražnim elektronskim mikroskopom, dok je elementarni sastav korozijskih produkata na površini pojedinog uzorka određen EDS analizom.

Ustanovljeno je da legirni element nema neki značajniji utjecaj na mehanizam otapanja bakra. Za sve uzorke, anodna reakcija otapanja Cu kontrolirana je difuzijom topljivog CuCl<sub>2</sub> u masu otopine (što rezultira u anodnom Tafelovom nagibu od ≈ 60 mV/dec), dok je katodna reakcija izlučivanje kisika.

Korozijska otpornost ispitivanih uzoraka posljedica je formiranja površinskog sloja čija svojstva prvenstveno ovise o kemijskom sastavu osnovnog metala, tj. o vrsti i sadržaju pojedinih legirnih elemenata u uzorku. Legirni elementi kao što su Al, Ni i Mn utječu pozitivno na pasivaciju bakra, te su svojstva površinskog filma bolja (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura).

Ustanovljeno je da korozijska otpornost ispitivanih uzoraka raste redom: Cu < Cu-Al < Cu-Al-Ni < Cu-Al-Mn < Cu-Al-Mn-Ni. Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor te kompaktnost i debljina površinskog sloja.

SEM i EDS analiza ukazala je na ravnomjerno otapanje čistog Cu, dok je na ispitivanim legurama ustanovljeno prisustvo površinskog oksidnog sloja koji se sastoji od smjese odgovarajućih legirnih elemenata.

**Ključne riječi:** legure s prisjetljivosti oblika, legure bakra, korozija, elektrokemijske metode, SEM/EDS analiza

**Rad sadrži:** 54 stranice, 40 slika, 3 tablice i 63 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

predsjednik

2. izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol

član

3. prof. dr. sc. Senka Gudić

član-mentor

#### Datum obrane:

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

## BASIC DOCUMENT CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Study:** Graduated Study of Chemical Technology

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. III., November 29, 2017.

**Mentor:** Ph.D. Senka Gudić, Full Professor

**Technical assistance:**

### THE INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS ON THE COPPER CORROSION

Ana Radeljić, 179

#### Abstract:

The corrosion behavior of Cu and various Cu alloys (Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Mn-Ni) in 0.5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl solution was investigated using open circuit potential measurements, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. The polarization surface damages were verified by scanning electron microscopy, while the elemental composition of corrosion products on the surface of each sample was determined by EDS analysis.

It has been found that the alloying element has no significant influence on the copper dissolution mechanism. For all samples, the anodic reaction of Cu dissolution is controlled by the diffusion of soluble CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> species from the electrode surface into bulk solution (which results in an apparent anodic Tafel slope of  $\approx 60$  mV/dec), while the cathode reaction is oxygen evolution.

The corrosion resistance of the tested samples is a consequence of the surface layer formation whose properties primarily depend on the chemical composition of the based metal, i.e. the type and content of the individual alloying elements in the investigated samples. Alloying elements like Al, Ni, Mn facilitates passivation of the copper, and improve surface film properties (higher resistance and thickness, more compact structure).

It has been found that the corrosion resistance of the tested samples growing in the order: Cu < Cu-Al < Cu-Al-Ni < Cu-Al-Mn < Cu-Al-Mn-Ni. Namely, the corrosion current decreases in same order, while the polarization resistance and the compactness and thickness of the surface layer increase.

SEM and EDS analysis showed a uniform dissolution of pure Cu while the presence of a surface oxide layer consisting of a mixture of corresponding alloying elements was found on the tested alloys.

**Keywords:** shape memory alloy, copper alloys, corrosion, electrochemical methods, SEM/EDS analysis

**Thesis contains:** 54 pages, 40 pictures, 3 tables and 63 references

**Origin in:** Croatian

#### Defence committee:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Vesna Sokol, Associate Professor   | member       |
| 3. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor        | supervisor   |

**Defence date:**

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

*Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-3405.*

*Diplomski rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala,  
Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Senke Gudić  
u razdoblju od srpnja do rujna 2018. godine.*

*Prije svega željela bih se još jednom zahvaliti prof. dr. sc. Senki Gudić i prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na nesebičnoj pomoći i susretljivosti prilikom izrade diplomskog rada te roditeljima, dečku i prijateljima koji su mi uvijek davali dodatnu motivaciju i bili podrška tijekom cijelog fakultetskog obrazovanja. Također se želim zahvaliti i prof. dr. sc. Mirku Gojiću, voditelju projekta IP-2014-09-3405 na pomoći i susretljivosti pri realizaciji ispitivanja površine uzoraka SEM/EDS analizom, koja su se izvodila na Metalurškom Fakultetu u Sisku. Zahvaljujem se i svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog i Metalurškog fakulteta koji su na bilo koji način pomogli pri realizaciji ovih ispitivanja.*



## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti uzorke čistog bakra te različitih legura bakra (Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ni) radne površine  $0.5 \text{ cm}^2$ . Radnu površinu svakog uzorka prije mjerenja mehanički i kemijski obraditi. Mehaničku obradu provesti brušenjem brusnim papirima različite finoće, a kemijsku odmašćivanjem u etanolu pomoću ultrazvučne kupelji.
2. Promatrati vremensku promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) bakra i legura bakra u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini u vremenu od 60 minuta. Vrijednosti potencijala bilježiti svakih 30 sekundi.
3. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitati ponašanje bakra i legura bakra u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini. Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Polarizacijske krivulje snimiti u području potencijala od od  $-0.25 \text{ V vs. } E_{OC}$  do  $1.1 \text{ V}$  uz brzinu promjene potencijala od  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ .
4. Mjerenjem impedancije ispitati utjecaj legirnog elementa na električna svojstva granice faza ispitivani uzorak/NaCl otopina. Nakon 60 minutne stabilizacije pojedinog uzorka na  $E_{OC}$ -u snimiti impedancijske spektre u području frekvencija od  $50 \text{ kHz}$  do  $30 \text{ mHz}$  uz amplitudu izmjeničnog signala od  $10 \text{ mV}$ . Mjerenja također provesti na  $E_{OC}$ -u.
5. Po završetku potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja SEM/EDS analizom utvrditi stanje površine svakog pojedinog uzorka.

## SAŽETAK RADA

Korozijsko ponašanje Cu i različitih legura Cu (Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Mn-Ni) u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini ispitano je praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga te primjenom potenciodinamičke polarizacije metode i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Oštećenja na površini nastala polarizacijom potvrđena su pretražnim elektronskim mikroskopom, dok je elementarni sastav korozijskih produkata na površini pojedinog uzorka određen EDS analizom.

Ustanovljeno je da legirni element nema neki značajniji utjecaj na mehanizam otapanja bakra. Za sve uzorke, anodna reakcija otapanja Cu kontrolirana je difuzijom topljivog  $\text{CuCl}_2^-$  u masu otopine (što rezultira u anodnom Tafelovom nagibu od  $\approx 60 \text{ mV/dec}$ ), dok je katodna reakcija izlučivanje kisika.

Korozijska otpornost ispitivanih uzoraka posljedica je formiranja površinskog sloja čija svojstva prvenstveno ovise o kemijskom sastavu osnovnog metala, tj. o vrsti i sadržaju pojedinih legirnih elemenata u uzorku. Legirni elementi kao što su Al, Ni i Mn utječu pozitivno na pasivaciju bakra, te su svojstva površinskog filma bolja (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura).

Ustanovljeno je da korozijska otpornost ispitivanih uzoraka raste redom:  $\text{Cu} < \text{Cu-Al} < \text{Cu-Al-Ni} < \text{Cu-Al-Mn} < \text{Cu-Al-Mn-Ni}$ . Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor te kompaktnost i debljina površinskog sloja.

SEM/EDS analiza ukazala je na ravnomjerno otapanje čistog Cu, dok je na ispitivanim legurama ustanovljeno prisustvo površinskog oksidnog sloja koji se sastoji od smjese odgovarajućih legirnih elemenata.

**Ključne riječi:** legure s prisjetljivosti oblika, legure bakra, korozija, elektrokemijske metode, SEM/EDS analiza

## ABSTRACT

The corrosion behavior of Cu and various Cu alloys (Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Mn-Ni) in  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl solution was investigated using open circuit potential measurements, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. The polarization surface damages were verified by scanning electron microscopy, while the elemental composition of corrosion products on the surface of each sample was determined by EDS analysis.

It has been found that the alloying element has no significant influence on the copper dissolution mechanism. For all samples, the anodic reaction of Cu dissolution is controlled by the diffusion of soluble  $\text{CuCl}_2^-$  species from the electrode surface into bulk solution (which results in an apparent anodic Tafel slope of  $\approx 60 \text{ mV/dec}$ ), while the cathode reaction is oxygen evolution.

The corrosion resistance of the tested samples is a consequence of the surface layer formation whose properties primarily depend on the chemical composition of the based metal, i.e. the type and content of the individual alloying elements in the investigated samples. Alloying elements like Al, Ni, Mn facilitates passivation of the copper, and improve surface film properties (higher resistance and thickness, more compact structure).

It has been found that the corrosion resistance of the tested samples growing in the order:  $\text{Cu} < \text{Cu-Al} < \text{Cu-Al-Ni} < \text{Cu-Al-Mn} < \text{Cu-Al-Mn-Ni}$ . Namely, the corrosion current decreases in same order, while the polarization resistance and the compactness and thickness of the surface layer increase.

SEM/EDS analysis showed a uniform dissolution of pure Cu while the presence of a surface oxide layer consisting of a mixture of corresponding alloying elements was found on the tested alloys.

**Keywords:** shape memory alloys, copper alloys, corrosion, electrochemical methods, SEM/EDS analysis

## SADRŽAJ:

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. Bakar.....	2
1.2. Legure bakra.....	3
1.3. Legure s prisjetljivosti oblika (SMA).....	4
1.4. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika.....	8
1.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra.....	10
1.6. Korozija metala.....	11
1.7. Podjela korozije obzirom na geometrijski izgled korozijskog napada.....	12
1.8. Korozija bakra i njegovih legura.....	14
1.9. Metode ispitivanja korozijskih procesa.....	16
1.10. Elektrokemijske metode.....	18
1.11. Pretražna elektronska mikroskopija.....	24
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
2.1. Aparatura.....	26
2.2. Elektrokemijska ćelija.....	26
2.3. Metode mjerenja.....	28
3. REZULTATI.....	30
3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ).....	30
3.2. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja.....	31
3.3. Mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....	32
3.4. Ispitivanje stanja površine uzorka SEM/EDS analizom.....	33
4. RASPRAVA.....	40
4.1. Rezultati potencijal otvorenog strujnog kruga.....	40
4.2. Rezultati polarizacijskih mjerenja.....	41
4.3. Rezultati impedancijskih mjerenja.....	44

4.4. Rezultati SEM/EDS analize površine uzorka .....	47
5. ZAKLJUČCI.....	52
6. LITERATURA.....	53

## UVOD

Od samih početaka uspostave civilizacije, njen napredak usko je povezan s otkrivanjem, dobivanjem, preradom i oblikovanjem materijala u svrhu njihova korištenja. Tijekom korištenja materijala i njegove izloženosti okolišu, dolazi do nenamjernih korozijskih procesa koji uzrokuju degradaciju materijala čime se smanjuje njegova uporabna vrijednost. Sam proces degradacije obuhvaća kemijske, fizikalne i biološke faktore. Procese korozije nije moguće zaustaviti, moguće ga je jedino usporiti. Odvija se zbog prirodne težnje konstrukcijskog materijala da se vrati u prirodni oblik iz kojeg je dobiven (rudače). Niti jedan materijal nije potpuno inertan, a posljedice korozije mogu biti katastrofalne po ljudski život, kvalitetu života i stanje okoliša. Zbog velike električne i toplinske vodljivosti, korozija metala se promatra zasebno u odnosu na degradaciju ostalih konstrukcijskih materijala te je u pravilu elektrokemijske prirode.<sup>1</sup>

Zbog dobrih mehaničkih, električnih i toplinskih svojstava, bakar i njegove legure su materijali pogodni za proizvodnju elektrotehničkih dijelova, izmjenjivača topline, kotlova u prehrambenoj industriji, električnih vodiča itd. Posebno mjesto bakrovih legura zauzimaju legure s prisjetljivosti oblika (*engl.* Shape Memory Alloy, SMA) čija je osnovna karakteristika pamćenje i zadržavanje prethodnog oblika nakon podvrgavanja legure određenom djelovanju poput magnetske ili termomehaničke sile. Legura se prvo plastično deformira na relativno niskoj temperaturi, nakon čega se postupkom zagrijavanja vraća u svoje početno stanje. Cjelokupna promjena jest posljedica postojanja dviju faza u materijalu: austenitne i martenzitne faze.<sup>2</sup> Zbog navedenih svojstava i tzv. „rubber-like“ efekta, ovi materijali našli su široku primjenu u automobilskoj industriji, elektrotehnici, stomatologiji, astronomiji i robotici. Da bi se odredila njihova cijena i kvaliteta potrebno im je ispitati i korozivna svojstva, te vidjeti u kojoj mjeri primjese poput Al, Mn, Ni pospješuju ili narušavaju njihov mehanički integritet.

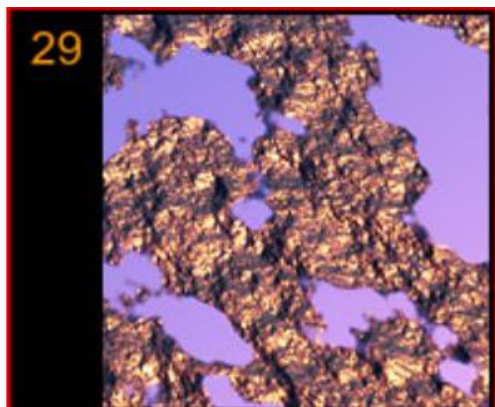
U ovom radu je ispitano korozijsko ponašanje Cu, Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Mn-Ni legura u NaCl otopini praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga te primjenom potenciodinamičke polarizacijske metode i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Oštećenja na površini potvrđena su SEM i EDS analizom.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Bakar

Poslije srebra, bakar je najbolji vodič topline i elektriciteta koji se u elementarnom stanju može naći kao raspršen među stijenkama u obliku zrna, pločica, grančica ili mahovinasto isprepletenih niti.<sup>3</sup> Najviše ga ima u sulfidnim rudama (halkopirit, kovelit, halkozin i bornit), zatim u oksidnim (kuprit) i u karbonatnim rudama (malahit i azurit).<sup>3</sup> Predstavlja metal crvenkasto-smeđe boje koji je u antičko doba dolazio uglavnom sa Cipra, pa je nosio naziv „aes cyprium“ (ciparska ruda) ili u kraćem obliku „cyprium“ iz čega je izveden latinski naziv i simbol u periodnom sustavu elemenata: *cuprum*, Cu.<sup>4</sup>

U elementarnom stanju (slika 1) je mekan i lako obradiv metal koji je pogodan za procese izvlačenja i valjanja. Otporan je na vodu, procese korozije i relativno je postojan na zraku. U razrijeđenim kiselinama se ne otapa, dok na zraku prelazi u bakrove sulfide koji uzrokuju njegovo tamnjenje. Izložen atmosferijama podliježe nastanku prirodne patine karakteristične plavo-zelene boje (slika 2), koja predstavlja prirodnu zaštitu i sprječava daljnje napredovanje oksidacijskih procesa.



Slika 1. Elementarni bakar<sup>5</sup>



Slika 2. Patina na bakrenom novcu<sup>6</sup>

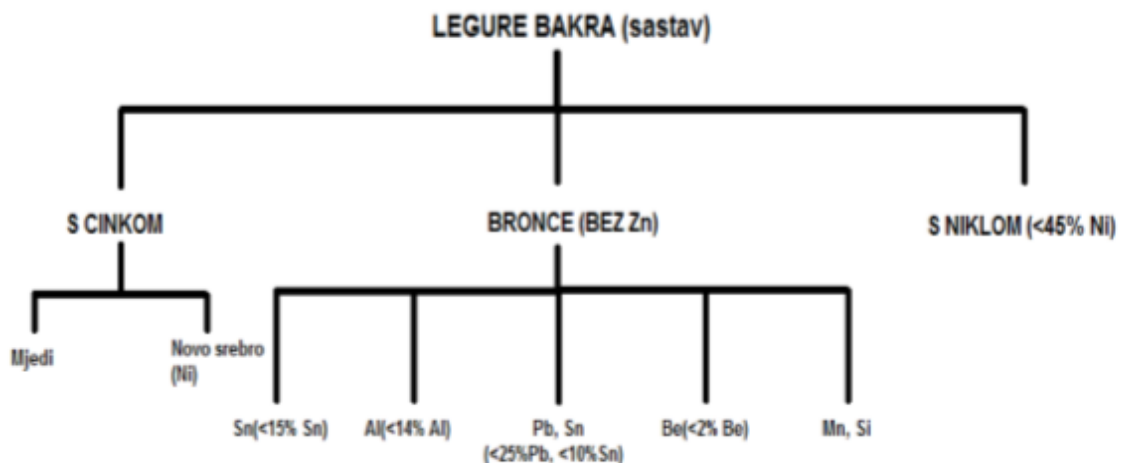
Karakteristike bakra mijenjaju se s količinom i vrstom primjesa koje su prisutne u bakru u vidu krutih otopina (Ni, Fe, Sb, P, As) ili neotopljenih naslaga (S, Te, Bi, Pb, Se). Dok As, Sb i Fe poboljšavaju električnu otpornost i mehaničke osobine bakra, tako S, Se i Te štetno utječu na mehaničku otpornost.

## 1.2. Legure bakra

Samo nekoliko kovina se može koristiti u prirodnom čistom obliku, no zbog poboljšavanja svojstava njihova struktura se modificira različitim primjesama čineći tako slitine ili legure tih metala. Time se omogućava poboljšanje mehaničkih ili kemijskih svojstava metala što se očituje u povećanju čvrstoće, lakšoj obradivosti ili smanjenju podložnosti koroziji. U legurama se zapravo javlja nekoliko vrsta kristala i to:<sup>8</sup>

- Kristali mješanci kod kojih atomi primjese ulaze u kristalnu rešetku osnovnog materijala na dva načina: supstitucijski i intersticijski,
- Kristali intermetalnog spoja kod kojih atomi metala tvore kemijski spoj s novom kristalnom rešetkom,
- Kristali kemijskog spoja kod kojih je jedna komponenta (primjesa) nemetal te s metalom tvori kristale kemijskog spoja,
- Miješani kristali kod kojih nije moguć nastanak kristala mješanaca zbog razlike u atomskoj veličini, pa stoga nastaje smjesa dvaju ili više kristala.

Legure bakra su tehnički važni materijali odličnih mehaničkih svojstava, a klasificiraju se obzirom na vrstu primjese (slika 3). Glavne vrste legura poznate su pod nazivom bronce i mjedi.



Slika 3. Klasifikacija bakrenih legura<sup>7</sup>



*Mjed ili mesing* je legura bakra sa cinkom kojeg ima od 20 do 40%, te mali postotak olova. Osim klasičnih mjedi postoje i specijalizirane vrste koje sadrže Al (do 2 %), Sn (do 1.3 %), Ni (do 2 %), Fe (do 1.5 %), Mn (do 3 %), Si (do 0.8 %) itd. Mesinzi su tvrdi od običnog bakra i cinka, te otporniji na koroziju pa su podložni različitim procesima obrade poput poliranja, lijevanja i tokarenja. U prošlosti su bili pogodni za proizvodnju različitih čahura streljiva, no danas se uglavnom koriste pri proizvodnji instrumenata, ukrasnih predmeta, za izradu cjevovoda, slavina, različitih vijaka i limova.<sup>7</sup>

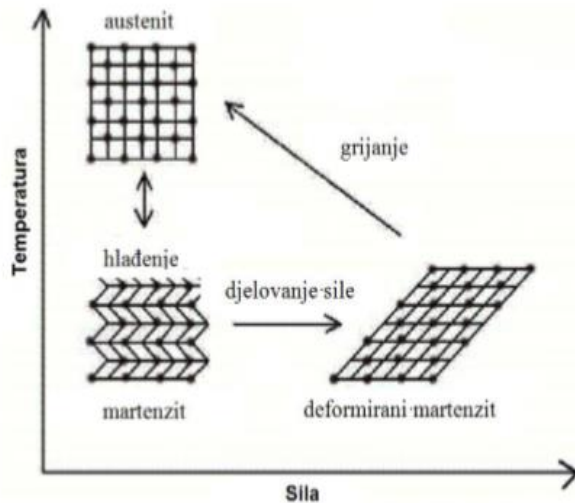
*Bronce* su općenito sve bakrene legure koje sadrže 60% bakra u kojima glavna primjesa nije cink. Najčešće se kao legirani materijal dodaje kositar. Određene su velikom tvrdoćom i čvrstoćom, te su pogodne za procese taljenja i lijevanja. Veliku primjenu nalaze pri proizvodnji ventila, zupčanika, dijelova pumpi i ležajeva itd. Od novijih materijala na bazi bakra poznato je „novo srebro“ te legure s prisjetljivosti oblika (*eng.* Shape Memory Alloy, SMA).

### **1.3. Legure s prisjetljivosti oblika (SMA)**

Efekt prisjetljivosti oblika prvi put je uočio švedski istraživač Olander 1932. godine na leguri Au-Cd, te se od tada intenzivno istražuju na područjima njihove konkretne primjene. Međutim, komercijalnu primjenu našle su tek 70 godina nakon otkrića, uglavnom u aeronautičkoj, automobilskoj, biotehnološkoj i biomedicinskoj industriji te u robotici. Primjenjuju se i u klimatskim uređajima, kao ventili ili aktuatori, senzori i mikroelektronski čipovi, filtera krvotoka, te kao implantanti.

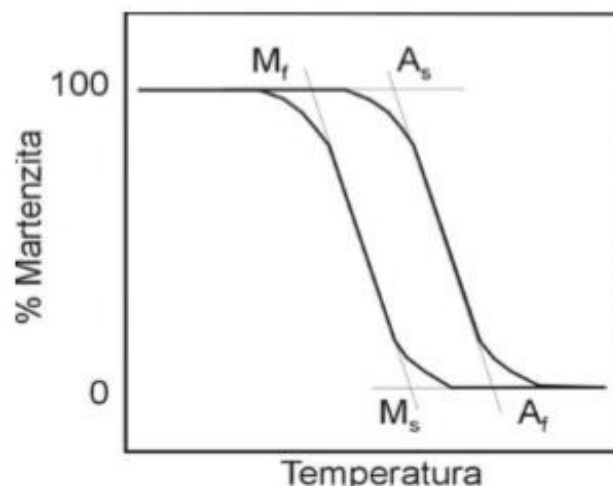
Legure koje imaju mogućnost efekta prisjetljivosti oblika plastično se deformiraju pri relativno niskim temperaturama, te se izlaganjem višim temperaturama vraćaju u prvobitni oblik (koji su imale prije toplinske deformacije). Ova promjena može uzrokovati pomak ili silu. Ciklus promjene oblika legure prikazan je na slici 4. Djelovanje topline odgovara mjenjanjem položaja i oblika te se može savijati, stisnuti, širiti i povlačiti.<sup>9</sup> Sam postupak promjene oblika omogućava postojanje dviju osnovnih faza:

- Austenitna faza ( stabilna na višim temperaturama),
- Martenzitna faza (stabilna na nižim temperaturama).



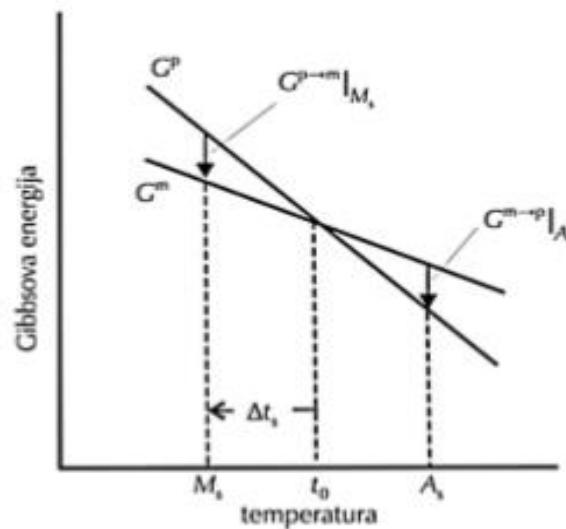
Slika 4. Ciklus promjene strukture SMA legure<sup>9</sup>

Cjelokupni ciklus austenitno-martenzitne transformacije određuju sljedeće temperature:  $A_s$  – temperatura početka austenitne transformacije,  $A_f$  – temperatura završetka austenitne transformacije,  $M_s$  – temperatura početka martenzitne transformacije i  $M_f$  – temperatura završetka martenzitne transformacije.<sup>2</sup> Vrijednosti temperatura karakterizira način toplinske obrade, kemijski sastav legure, veličina zrna i brzina hlađenja te broj transformacijskih ciklusa. Zbog nepreklapanja karakterističnih temperatura kod cikličkog procesa, dolazi do pojave histereze koja je vezana za martenzitnu transformaciju. Histereza je posljedica pokretanja atoma na samoj granici martenzitne faze.



Slika 5. Shematski prikaz temperaturne histereze i temperatura karakterističnih za martenzitnu transformaciju<sup>11</sup>

Određivanje temperatura transformacije ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ) obično se obavlja praćenjem promjena fizikalnih svojstava u funkciji temperature, jer promjene na mikroskopskoj razini su zapravo promjene uzrokovane nekom vanjskom procesnom varijablom (tlak ili temperatura). Pokretačka sila nukleacije martenzita jest razlika Gibbsove slobodne energije između martenzitne i austenitne faze. Do nukleacije dolazi u trenutku kada je slobodna energija martenzitne faze manja od slobodne energije austenitne faze pri temperaturama manjim od  $T_0$ , koja se definira kao temperatura termodinamičke ravnoteže. Pri temperaturi  $T_0$ , slobodne energije obje faze su jednake.<sup>12</sup>

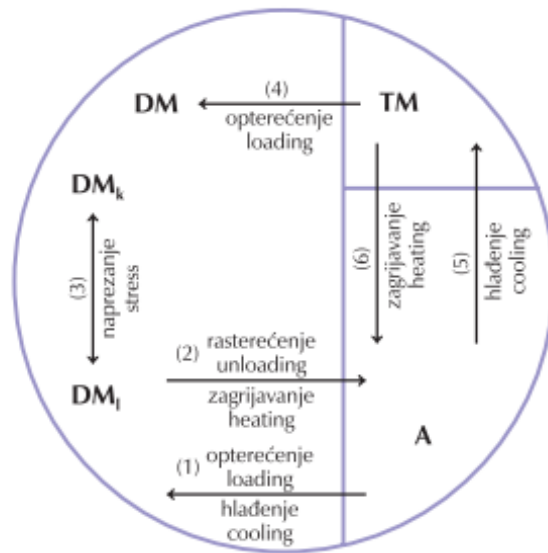


**Slika 6.** Shematski prikaz promjene Gibbsove slobodne energije austenitne i martenzitne faze<sup>12</sup>

Prilikom transformacije moguće je šest različitih prijelaza (slika 7):<sup>11</sup>

- Austenit naprežanjem prelazi u inducirani martenzit ( $A \rightarrow DM$ ),
- Rasterećenjem naprežanja na visokim temperaturama inducirani martenzit se ponovno vraća u austenit ( $DM \rightarrow A$ ),
- Povratak induciranog martenzita varijante k, dodatnim naprežanjem u inducirani martenzit varijante l ( $DM_k \rightarrow DM_l$ ),
- Transformacija naprežanjem samoprilagođavajućeg martenzita u inducirani martenzit ( $TM \rightarrow DM$ ),

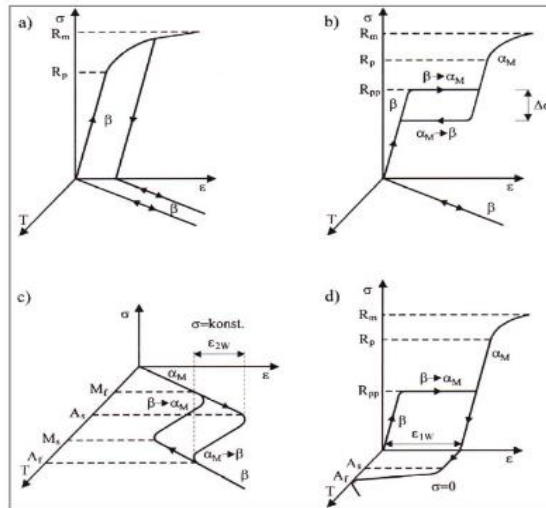
- Transformacija naprežanjem austenita u naprežanjem iduciranog martenzita ( $A \rightarrow DM$ ),
- Transformacija procesom zagrijavanja samoprilagođavajućeg martenzita u austenit ( $TM \rightarrow A$ )



**Slika 7.** Shematski prikaz šest faznih transformacija slitina s prisjetljivosti oblika, gdje su: A–austenit, TM–samoprilagođavajući martenzit, DM–naprežanjem inducirani martenzit, DM<sub>k</sub>–naprežanjem inducirani martenzit (varijanta k) i DM<sub>l</sub>–naprežanjem inducirani martenzit (varijanta l)<sup>11</sup>

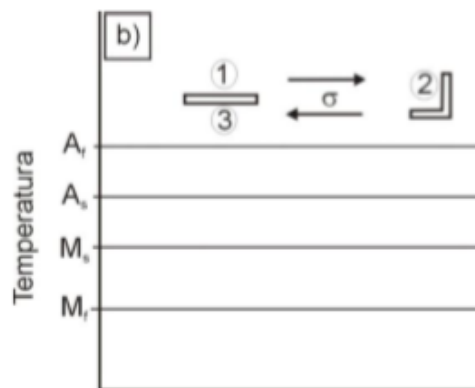
## 1.4. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

Kod SMA moguća je pojava jednosmjernog i dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika te pseudoelastičnosti (slika 8).



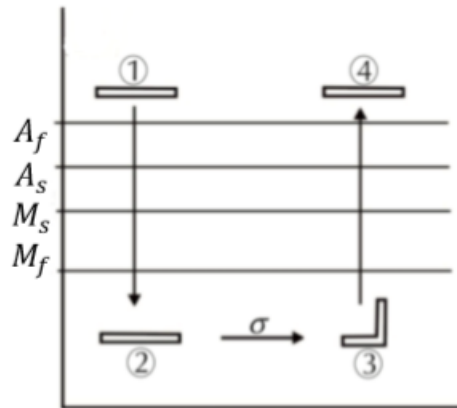
**Slika 8.** Ponašanje SMA materijala u uvjetima napreznja, deformacije i temperature a) ponašanje konvencionalnog materijala; b) pseudoelastičnost; c) dvosmjerni efekt; d) jednosmjerni efekt (pseudoplastičnost)<sup>13</sup>

Pseudoelastičnost je efekt vezan za promjenu austenitne transformacije u inducirani martenzit pri izotermnim uvjetima (slika 9). Tijekom opterećenja dolazi do napreznja u materijalu, a prestankom opterećenja materijal se oporavlja. Efekt se javlja iznad temperature  $A_f$  gdje je austenitna faza stabilna. Pod opterećenjem materijala lagano se razvija inducirana martenzita faza, koja po prestanku djelovanja opterećenja lagano iščezava te se materijal ponovno vraća u austenitnu fazu.<sup>14</sup>



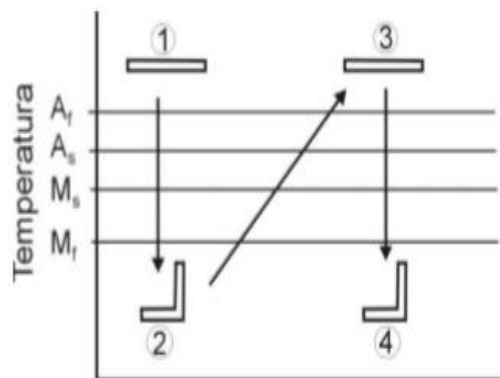
**Slika 9.** Shematski prikaz pseudoelastičnosti<sup>15</sup>

Jednosmjerni efekt je pojava kod koje materijal pamti samo austenitnu fazu (slika 10). Tijekom procesa opterećenje-rasterećenje legura zadržava određeni oblik uzrokovan njenim zaostalim naprezanjem. Zaostalo opterećenje moguće je ukloniti zagrijavanjem materijala.



**Slika 10.** Shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika<sup>15</sup>

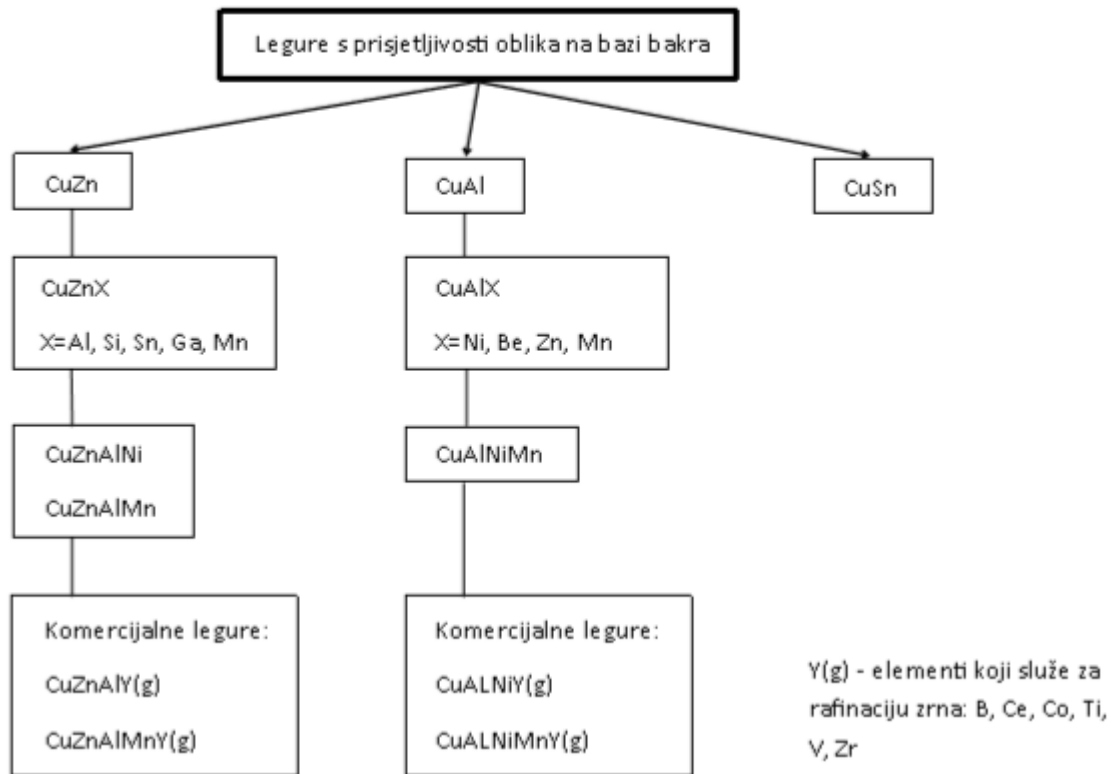
Dvosmjerni efekt uključuje pamćenje i austenitne i martenzitne faze što zahtjeva i tzv. „treening“ legure ukoliko je unutarnje naprezanje stabilno (slika 11). Unutarnjim naprezanjem u materijalu se razvija martenzitna faza kod koje dolazi do promjene u mikrostrukтури, a uz to je i pokretačka sila dvosmjernog efekta. Materijal se podvrgava zagrijavanju i hlađenju u području niskotemperaturnog i visokotemperaturnog oblika.<sup>10</sup>



**Slika 11.** Shematski prikaz dvosmjernog efekta s prisjetljivosti oblika<sup>15</sup>

### 1.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

U proizvodnji, primjeni i razvoju materijala jedno od značajnih svojstava jest i ekonomičnost materijala. Obzirom da su SMA na bazi Ni-Ti legure dosta skupe, istraživanja Cu legura razvijala su se prvenstveno iz ekonomskih razloga. Osnovna podjela Cu legura s prisjetljivosti oblika je na legure sastava Cu-Zn, Cu-Al i Cu-Sn koje se mogu dodatno modificirati s još jednim ili dva elementa čineći pri tome trokomponente ili četverokomponentne legure. Najpoznatije trokomponentne legure su Cu-Al-Ni i Cu-Zn-Al, dok četverokomponente uključuju još elemenata kao što su Mn, B, Zr, Co, Ti, V ili Fe, a svrha im je poboljšavanje mikrostrukture. Na slici 12 prikazana je podjela legura Cu s prisjetljivosti oblika.



Slika 12. Shematski prikaz legura bakra s mogućim potencijalom prisjetljivosti oblika<sup>16</sup>

U odnosu na Ni-Ti legure, ove legure su relativno jeftine, dobri su električni i toplinski vodiči, te se mogu proizvoditi konvencionalnim metodama.

## 1.6. Korozijski procesi

S termodinamičke točke gledišta, korozijski proces je prelazak metala u stabilnije stanje. Prilikom dobivanja metala iz rude, ruda se podvrgava različitim industrijskim procesima koji uzrokuju povećanje unutarnje energije samog materijala. Višak energije se tijekom korištenja materijala polagano otpušta pri čemu nastaju korozijski produkti. Čimbenici koji uvjetuju korozijski proces mogu se podijeliti na:

- Kemijske čimbenike (otopljeni plinovi, sadržaj soli, udio karbonata, pH vrijednost),
- Fizikalne čimbenike (temperatura, tlak, brzina strujanja medija, pojava mjehurića),
- Biološke čimbenike (potrošnja kisika i ugljikova dioksida, obrastanje),
- Električne čimbenike (stvaranje galvanskih članaka pri kontaktu dvaju ili više različitih materijala).

Podjela korozijskih procesa (slika 13) napravljena je obzirom na:

- Mehanizam djelovanja,
- Geometrijski oblik korozijskog napada,
- Korozivni medij.



Slika 13. Klasifikacija korozijskih procesa



Prema mehanizmu djelovanja procesi korozije dijele se na kemijsku i elektrokemijsku koroziju.

Kemijska korozija je posljedica kemijske reakcije između metala i okoliša, a odvija se u neelektrolitima i suhim plinovima. Brzina joj ovisi o različitim čimbenicima među kojima su najznačajniji: svojstva metala koji korodira, agresivna okolina koja ga okružuje (temperatura, sastav, koncentracija, brzina gibanja u odnosu na metal), korozijski produkt itd. Najčešće se javlja kod ispušnih ventila, na spojnica zavarenog čelika i kod uređaja koji rade pri visokim temperaturama. Također se javlja i kod tekućih neelektrolitnih organskih tekućina.

Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala. Ona nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline i predstavlja redukcijsko-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. U elektrokemijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije (oksidacija i redukcija) koje međusobno ne utječu jedna na drugu ali su povezane.

### **1.7. Podjela korozije obzirom na geometrijski izgled korozijskog napada**

*Opća korozija* je najčešći i najmanje opasan oblik korozijskog napada koji ravnomjerno zahvaća cijelu površinu metala. Nastali korozijski produkti usporavaju daljnje odvijanje korozijskih procesa.

*Lokalna korozija* zahvaća samo pojedine dijelove metala, a može biti:

- Točkasta ili jamičasta, tzv. pitting korozija je jedan od najopasnijih oblika korozije. Djeluje jako destruktivno jer prodire duboko u masu metala, a perforacija samo jednog "pita" može dovesti do pucanja konstrukcije. To je visokolokalizirana korozija pri kojoj su zahvaćeni jako mali dijelovi metalne površine, dok ostali dio površine ostaje neoštećen (kombinacija mala anoda, velika katoda). Ovoj vrsti korozije podliježu brojni metali kao što su Fe, Ni, Al, Zn, Mg te njihove slitine i to najčešće u kloridnim elektrolitima.

- Pjegasta korozija zahvaća plitko samo anodna mjesta te na metalnoj površini ostavlja karakteristične pjege ružnog izgleda.
- Napetosna korozija je posljedica statičkog ili dinamičnog vlačnog naprezanja u korozijskoj sredini. Javlja se uglavnom kod zavarenih mjesta gdje su prisutna zaostala naprezanja.
- Korozija u procjepu ili pukotinska kontaktna korozija posljedica je diferencijalne aeracije na mjestima spoja dvaju metala ili pak metala i nemetala u otopini elektrolita.
- Potpovršinska ili slojevita korozija raširena je na valjanim materijalima koji su u kontaktu s morskom vodom ili kiselinom (kišnica). Razlikuju se dva procesa: bubrenje kod kojeg korozijski produkti imaju veći volumen od uništenog materijala i listanje koje je posljedica širenja pittinga u dubinu materijala.
- Galvanska kontaktna korozija nastaje kada se dva različita metala nađu u kontaktu u elektrolitnoj sredini pri čemu se formira galvanski članak. Plemenitiji metal u potpunosti ili djelomično postaje katoda, dok manje plemeniti predstavlja anodu i mjesto nastanka korozijskih produkata.

*Selektivna korozija* nastaje na samo jednoj fazi višefaznog materijala. Klasični primjer jest grafitizacija sivog lijeva ili decinkacija mjedi.

*Međukristalna ili intekristalna korozija* javlja se kod metala u senzibiliziranom stanju. Pojavljuje se na granicama kristala i vrlo je opasna jer može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Konačna posljedica ove korozije je lom konstrukcije.

*Erozijska korozija* javlja se u turbulentim strujanjima ionskog medija, a često može biti popraćena i kavitacijskom erozijom čiji je uzrok nastanak mjehurića zraka koji prilikom pucanja u kontaktu s metalom uzrokuju mikropukotine na zaštitnim slojevima metala.

Važno je naglasiti da su koroziji također podložni i nemetali na način da dolazi do starenja materijala, gubljenja mehaničke čvrstoće, drobljenja i mrvljenja, te samog raspada kompaktnog materijala. Skup ovih pojava naziva se degradacijom materijala i proučava se odvojeno od korozije metala.

## 1.8. Korozija bakra i njegovih legura

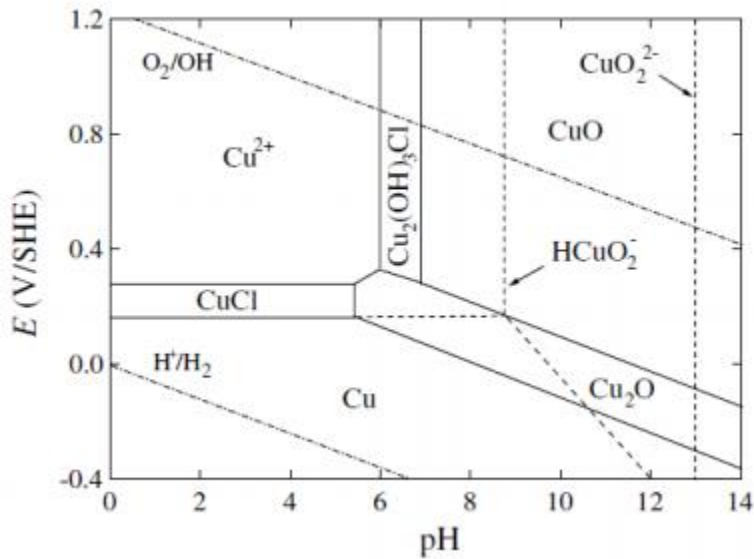
Standardni elektrodni potencijal sustava  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  i  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  iznose +0.337 V i +0.520 V pa se bakar ubraja u otporne materijale jer u neoksidirajućim sredinama ne dolazi do razvijanja vodika. U različitim sredinama korozija bakra i njegovih legura odvija se sporo, a razlog tome su korozijski produkti koji se formiraju na površini i imaju zaštitnu ulogu. Mehanizmi nastajanja tih filmova dosta su složeni, a neki od njih još nisu razjašnjeni. U vodenim otopinama, glavni površinski produkt je  $\text{Cu}_2\text{O}$  koji usporava daljnji proces korozije. U kiselinama niskih koncentracija poput kloridne, sulfatne, octene, fluoridne i sl. bakar korodira prilično jednolično, dok je u jakim oksidirajućim sredinama moguće i njegovo brzo otapanje ili stvaranje kompleksa. Otapanje bakra u kiselim sredinama prikazano je parcijalnim reakcijama:



Način i intenzitet korozije bakra u vodenim sredinama znatno ovisi o količini otopljenog kisika koji djeluje depolarizacijski na bakar.<sup>7,12</sup> Mehanizmi korozije znatno ovise i o pH vrijednosti, što se može vidjeti iz Pourbaixovog dijagrama (slika 14). Važno je naglasiti da utjecaj kloridnih iona znatno pospješuje koroziju bakra i njegovih legura. Predložena su tri mehanizma otapanja bakra u kiselom i neutralnom mediju koji sadrži kloridne ione. Prva dva mehanizma podrazumijevaju direktno stvaranje bakrovih kompleksa, dok treći mehanizam uključuje najprije formiranje bakrova iona koji naknadno reagira sa ionima klora:<sup>17</sup>



U slučaju kada je bakar konstantno uronjen u morsku vodu brzina njegove korozije iznosi  $0.02-0.07 \text{ mm god}^{-1}$ , dok je kod periodičnog uranjanja brzina korozije  $0.02-0.1 \text{ mm god}^{-1}$ . Brzina korozije bakra u slatkim vodama obično se kreće u granicama od  $1 \text{ do } 10 \mu\text{m god}^{-1}$  (pri temperaturama od  $10 \text{ do } 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>17</sup>



Slika 14. Pourbaixov dijagram za bakar u morskoj vodi saliniteta 35 ‰ pri 25 °C<sup>18</sup>

Pourbaixov dijagram omogućava brzu i efikasnu identifikaciju nastanka potencijalne ionske vrste u ovisnosti o pH vrijednosti medija. Na temelju njega moguće je odrediti područje pasivacije, korozije i imuniteta materijala, što omogućuje primjenu najpogodnije metode zaštite materijala. Obično se radi o katodnoj ili anodnoj zaštiti. Ukoliko se narinuti potencijal na materijalu nalazi iznad korozijskog područja, radi se o zoni anodne zaštite, dok je katodna zaštita vezana za područje ispod korozijskog područja i karakterizira ga snižavanje potencijala samog materijala.<sup>19</sup>

## 1.9. Metode ispitivanja korozijskih procesa

Korozijska ispitivanja provode se u svrhu izbora konstrukcijskog materijala za određenu namjenu i određivanja njegovog uporabnog vijeka, zatim razvoja novih materijala, određivanja agresivnosti medija, dijagnostike oštećenja, izbora zaštitnih metoda i materijala, utvrđivanja korozijskog mehanizma i brzine napredovanja samog procesa i sl. U ovu svrhu razvilo se nekoliko metoda koje uključuju:<sup>20</sup>

- Vizualni pregled površine,
- Gravimetrijske metode,
- Volumetrijske metode,
- Analitičke metode,
- Konduktometrijska metoda,
- Ubrzane metode,
- Elektrokemijske metode.

*Kontrola površine materijala* uključuje vizualni pregled materijala zahvaćenog korozijom uz mogućnost korištenja mikroskopa. Ovom metodom moguće je odrediti oblik korozijskog napada, količinu razvijenih korozivnih produkata, njihovu boju, postotak površine zahvaćene korozijom i sl. U ovu kategoriju mogu se smjestiti i defektoskopske metode koje ne uključuju razaranje materijala, već omogućavaju određivanje teško uočljivih grešaka, njihovog položaja i veličine. Ispitivanje bez razaranja isključuje mogućnost određivanja mehaničkih svojstava materijala. Identifikacija korozijskih produkata moguća je metodama: kemijske analize, Röntgenske difrakcije, infracrvene difrakcije, Auger-ove spektroskopije, NMR (nuklearne magnetske rezonancije) te elektronskim mikroanalizatorima pomoću mikrosondi.

*Gravimetrijske metode* podrazumjevaju mjerenje prirasta ili gubitka mase prije i poslije izlaganja uzorka agresivnom mediju. Brzina korozije se u ovom slučaju računa korištenjem jednadžbe:

$$v = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad (9)$$

gdje je  $\Delta m$ -prirast ili gubitak mase;  $S$ - površina uzorka;  $\Delta t$ - vrijeme ispitivanja

*Volumetrijske metode* obuhvaćaju mjerenje volumena oslobođenog vodika pri izlaganja uzorka agresivnom mediju ili mjerenje kisika utrošenog za oksidaciju uzorka (slika 15).

Mjerenje volumena razvijenog vodika:



Količina razvijenog vodika računa se iz opće plinske jednačbe:

$$pV = nRT \quad (12)$$

Mjerenje volumena potrošenog kisika:



**Slika 15.** Aparatura za mjerenje volumena razvijenog vodika<sup>20</sup>

*Analiččke metode* obuhvaćaju volumetriju, spektrofotometriju, kolorimetriju, polarografsku i druge metode, a sve u svrhu praćenja promjene koncentracije elektrolitnog medija kojem je uzorak izložen.

*Konduktometrijska metoda* predstavlja najstariji oblik elektrokemijskih ispitivanja brzine korozije. Princip mjerenja zasniva se na mjerenju električnog otpora ispitivanog uzorka prije i poslije izlaganja korozivnom mediju, a do razlike otpora dolazi uslijed smanjenja provodnosti materijala zbog nastanka produkata korozije. Prednost ove metode jest mogućnost kontinuiranog praćenja cjelokupnog procesa.

*Ubrzane metode* obuhvaćaju ispitivanja u specijaliziranim komorama koje rade u širokom temperaturnom intervalu, a služe za simuliranje i ubrzavanje, uglavnom atmosferske korozije. Neke od komora koje su danas u uporabi su: termostatsko-higroskopna klima komora, industrijska (Kesternichova) komora i slana komora.

## 1.10. Elektrokemijske metode

### Metode linearne promjene potencijala

Elektrokemijske reakcije su tipične heterogene reakcije koje se odvijaju na granici faza kruto/tekuće, pri čemu obuhvaćaju sve pojave karakteristične za heterogene procese. Prijelaz elektrona odvija se u vrlo tankom sloju elektrolita u kontaktu s elektrodom.<sup>21-23</sup>

Polazeći od teorije prijelaznog stanja dobivaju se izrazi koji povezuje ovisnost parcijalne katodne i anodne gustoće struje,  $i_k$ ,  $i_a$ , o prenaponu elektrode, ( $\eta$  predstavlja odstupanje stvarnog potencijala elektrode,  $E_i$ , od ravnotežnog potencijala,  $E_r$ ;  $\eta = E_i - E_r$ ).<sup>21-23</sup>

$$i_k = i_0 \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT} \eta\right) \quad (14)$$

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{(1-\beta)zF}{RT} \eta\right) \quad (15)$$

U gornjim izrazima  $i_0$  je gustoća struje izmjene,  $\beta$  koeficijent prijelaza,  $z$  broj izmijenjenih elektrona,  $F$  Faradayeva konstanta,  $R$  opća plinska konstanta, a  $T$  temperatura.

Logaritmiranjem jednadžbe (14) dobivamo izraz:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\beta z F} \log i_0 - \frac{2.3RT}{\beta z F} \log i_k \quad (16)$$

Jednadžba (16) je jedan oblik Tafelove jednadžbe,

$$\eta = a + b \log i \quad (17)$$

dobivene eksperimentalnim putem za proces katodnog izlučivanja vodika, pri čemu su Tafelove konstante:

$$a = \frac{2.3RT}{\beta z F} \log i_0 \quad (18) \quad b = -\frac{2.3RT}{\beta z F} \quad (19)$$

Analogno ovome, logaritmiranjem jednadžbe (15) dobivamo izraz:

$$\eta = \frac{2.3RT}{(1-\beta)zF} \log i_0 + \frac{2.3RT}{(1-\beta)zF} \log i_a \quad (20)$$

Jednadžbe (14) i (15) tj. jednadžbe (16) i (20) od osnovnog su značaja u teorijskom i praktičnom ispitivanju elektrokemijskih reakcija. One pokazuju da između potencijala, odnosno prenapona elektrode, i gustoće parcijalne struje postoji strogo logaritamska ovisnost. Na ravnotežnom potencijalu uspostavljena je jednakost parcijalnih struje te je

određena gustoćom struje izmjene. Kada elektrodu izvedemo iz ravnotežnog potencijala, narušava se jednakost suprotnih procesa, a razlika u gustoćama struje pri ostvarenom potencijalu je ukupna vanjska struja, koju možemo registrirati u strujnom krugu:

$$i = i_a - i_k \quad (21)$$

Zamjenom odgovarajućih izraza za parcijalne struje i sređivanjem, dobiva se izraz:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\beta)zF}{RT} \eta \right] - \exp \left[ -\frac{\beta zF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (22)$$

koji povezuje ukupnu, vanjsku struju kroz strujni krug i prenapon elektrode. Ova jednadžba, poznata kao Butler-Volmerova jednadžba, predstavlja osnovnu jednadžbu elektrodne kinetike.<sup>21-23</sup> Wagneer i Traud, kao i Mansfeld pokazali su da se i za korozijski proces - ako su anodna i katodna reakcija kontrolirane prijenosom naboja - može primijeniti jednadžba:

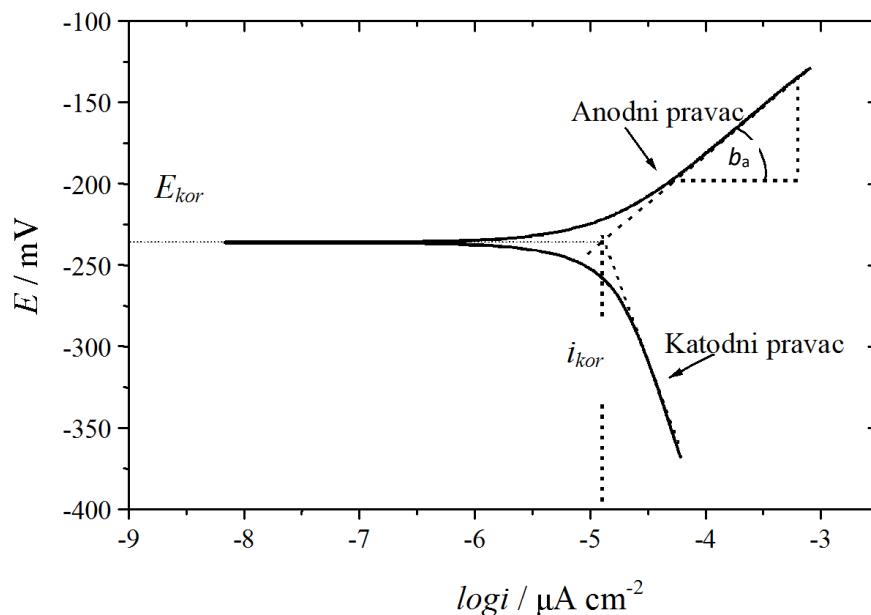
$$i = i_{kor} \left\{ \exp \left[ \frac{2.3(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[ -\frac{2.3(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (23)$$

koja je po svojoj suštini Butler-Volmerova jednadžba.  $i$  je gustoća struje u vanjskom strujnom krugu, a  $b_a$  i  $b_k$  su anodni i katodni Tafelovi nagibi.

Eksponencijalna priroda između struje i prenapona dovodi do toga da već pri relativno malim anodnim ili katodnim prenaponima ( $\approx 100$  mV) jedan član u Butler-Volmerovoj jednadžbi postaje zanemariv u odnosu na drugi, pa jednadžba prelazi u Tafelovu ovisnost koja u biti predstavlja jednadžbu pravca. Slijedi zaključak da se Tafelova ovisnost može naći samo u području većih polarizacija. Ovo je uočljivo i sa slike 16, gdje krivulje ovisnosti vanjske struje o potencijalu pri većim prenaponima poprimaju linearne ovisnosti. Postoji sada mogućnost da se ekstrapolacijom anodne i katodne polarizacijske krivulje do međusobnog sjecišta odredi korozijska struja,  $i_{kor}$ , koja se uspostavlja na korozijskom potencijalu,  $E_{kor}$ .<sup>24</sup>

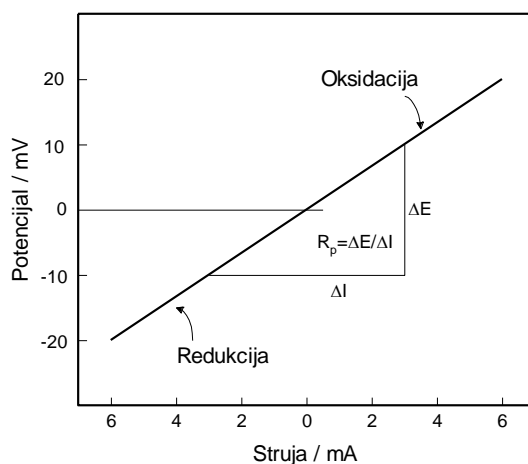
Tafelova metoda zahtijeva snimanje struja-potencijal,  $i$ - $E$ , karakteristika u širokom području potencijala tj.  $\pm 250$  mV vs.  $E_{kor}$ . Međutim, velike polarizacije dovode do ireverzibilnih promjena u korozijskom sustavu i iskrivljavanja rezultata zbog adsorpcije vodika i nekontroliranog povećanja hrapavosti elektrodne površine kao posljedice intenzivnog otapanja metala ili razvijanja kisika.





**Slika 16.** Tafelova metoda određivanja korozivskih parametara iz polarizacijskih mjerenja

Ove promjene moguće je izbjeći analizom korozivskih parametara u blizini  $E_{kor}$ , pri čemu se koristi metoda linearne polarizacije ili metoda polarizacijskog otpora,  $R_p$ . Metoda podrazumijeva snimanje  $i$ - $E$  ovisnosti u uskom području potencijala tj.  $\pm 20$  mV vs.  $E_{kor}$ . Teorijske osnove ove metode postavili su znanstvenici Stern i Geary.<sup>25,26</sup> Kao što se vidi sa slike 17 struja linearno raste s porastom potencijala elektrode. Na korozivskom potencijalu struja je jednaka nuli. Elektroadni polaritet se mijenja iz katodnog u anodni pri prolazu kroz točku koja odgovara korozivskom potencijalu.



**Slika 17.** Eksperimentalno izmjeren  $R_p$

Korozijska struja,  $i_{kor}$ , je u vezi s nagibom pravca na dijagramu preko sljedećeg izraza:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2.3(i_{kor})(b_a + b_c)} \quad (24)$$

$\Delta E/\Delta i$  je nagib pravca na slici 17 s jedinicom otpora ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) te predstavlja korozijski ili polarizacijski otpor. Preuređenjem jednadžbe (24) dobiva se izraz za  $i_{kor}$ :

$$i_{kor} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \left( \frac{\Delta i}{\Delta E} \right) \quad (25)$$

Kako je  $\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p$ , izraz (25) poprima oblik poznate Stern-Gearyeve jednadžbe:<sup>25</sup>

$$i_{kor} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (26)$$

### Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

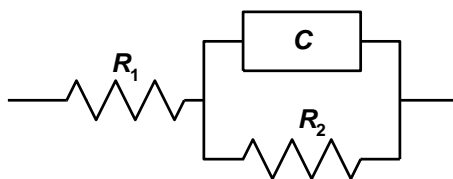
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je uobičajena tehnika pomoću koje se s velikim uspjehom istražuju elektrokemijski procesi i nastale promjene na granici faza. Ovom tehnikom se na sustav djeluje signalom izmjeničnog napona ili izmjenične struje (*ac* signalom) vrlo male amplitude u širokom području frekvencija,  $f$ , a odziv sustava je kompleksna veličina impedancije,  $Z$ . Primjenom EIS, u istraživanju elektrodne kinetike, dolaze do izražaja električna svojstva granice faza između površine uzorka i elektrolita. Da bi se električna svojstva granice faza mogu se predočiti ekvivalentnim krugom sastavljenim od otpornika,  $R$ , kondenzatora,  $C$ , zavojnice,  $L$  itd. moraju biti zadovoljeni sljedeću uvjeti:<sup>27</sup>

- odziv sustava mora biti uzrokovan samo *ac* pobudom,
- odziv sustava mora biti neovisan o amplitudi *ac* signala pobude,
- odziv sustava je konačan za  $\omega \rightarrow 0$  i  $\omega \rightarrow \infty$  ( $\omega$  je kružna frekvencija,  $\omega = 2\pi f$ ),
- sustav se ne mijenja nakon primjene *ac* signala.

### *Impedancija i ekvivalentni krug elektrokemijske ćelije*

Pri protjecanju struje kroz elektrokemijsku ćeliju dolazi do promjene razlike potencijala na granici faza radna elektroda/otopina. Granična površina pokazuje pojavu električnog otpora, pri čemu je, za razliku od običnog konstantnog otpora, *električni otpor elektrode*

*funkcija potencijala*. Ovaj električni otpor elektrode naziva se još i *faradayski otpor*,  $R_2$ . Kako granična površina, zbog elektrokemijskog dvosloja, ima i osobine električnog kondenzatora specifičnog kapaciteta, neposredno slijedi da se električne osobine elektrode mogu prikazati Radlensovim ekvivalentnim krugom, sastavljenim od paralelno povezanog kondenzatora,  $C$ , koji ima kapacitet elektrokemijskog dvosloja, i specifičnog otpornika koji ima svojstva faradayskog otpora reakcije i odgovara otporu prijenosa naboja (slika 18).  $R_1$  je otpor elektrolita i *jedina* je komponenta otpora koja je konstantna i ne ovisi o jakosti struje.



**Slika 18.** Radlensov električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije

Po završetku eksperimenta, kod svake pojedine frekvencije dostupni su sljedeći podaci:

- realna komponenta potencijala ( $E_{re}$ ) i imaginarna komponenta potencijala ( $E_{im}$ ),
- realna komponenta struje ( $I_{re}$ ) i imaginarna komponenta struje ( $I_{im}$ ).

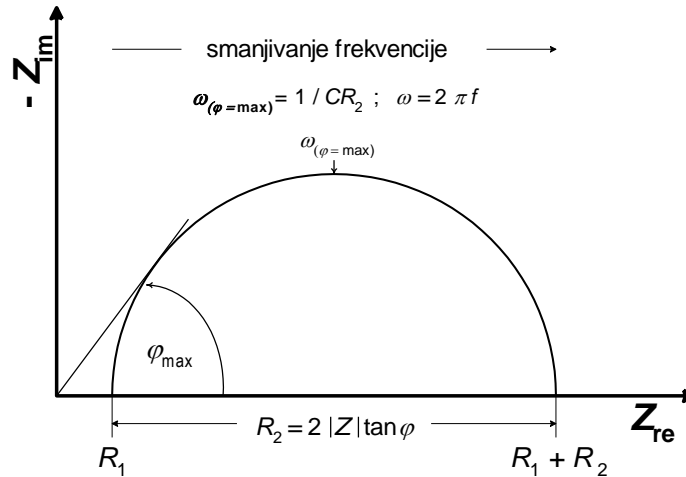
Iz ovih podataka može se za svaku frekvenciju izračunati fazni kut,  $\varphi$  (tj. fazni pomak između struje i napona), realna i imaginarna komponenta impedancije ( $Z_{re}$ ,  $Z_{im}$ ) te ukupna impedancija,  $Z$ . Mogu se upotrijebiti različiti formati prikazivanja podataka. Najčešće se rezultati prikazuju u Nyquist ( $Z_{im}$  vs.  $Z_{re}$ ) i Bode kompleksnim ravninama ( $|Z|$  i  $\varphi$  vs.  $f$ ).

#### *Nyquist kompleksna ravnina*<sup>27</sup>

Nyquistov dijagram predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije,  $Z_{im}$ , prema realnoj komponenti,  $Z_{re}$ , za svaku frekvenciju signala izmjeničnog napona (slika 19).

Odziv sustava za elektrodu koju možemo prikazati Radlensovim ekvivalentnim krugom je polukrug koji siječe realnu os impedancije kod visokih i niskih frekvencija. Sjecišta polukruga s realnom komponentom impedancije omogućavaju određivanje otpora elektrolita (kod visokih frekvencija) i faradayskog otpora (kod niskih frekvencija). U ovom slučaju imaginarna komponenta impedancije je jako mala, fazni pomak blizu  $0^\circ$ , a impedancija ne ovisi o frekvenciji. Između ove dvije granične točke do izražaja dolazi imaginarni udio u impedanciji, odnosno njen kapacitivni učinak. Fazni pomak više nije

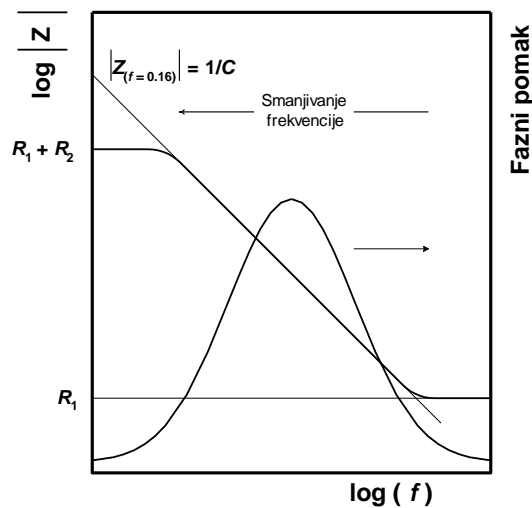
nula, a vrijednost mu se mijenja s frekvencijom. Frekvencija koja odgovara vrhu polukruga, odnosno frekvencija kod koje fazni pomak ima maksimalnu vrijednost može poslužiti za određivanje kapaciteta dvosloja.



Slika 19. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav

### Bode kompleksna ravnina<sup>27</sup>

Na slici 20 prikazan je Bodeov dijagram za jednostavni Randlesov ekvivalentni krug. U ovom dijagramu prikazuju se ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije,  $|Z|$ , i faznog pomaka,  $\varphi$ , o logaritmu frekvencije,  $f$  (ili logaritmu kružne frekvencije).



Slika 20. Bode dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav

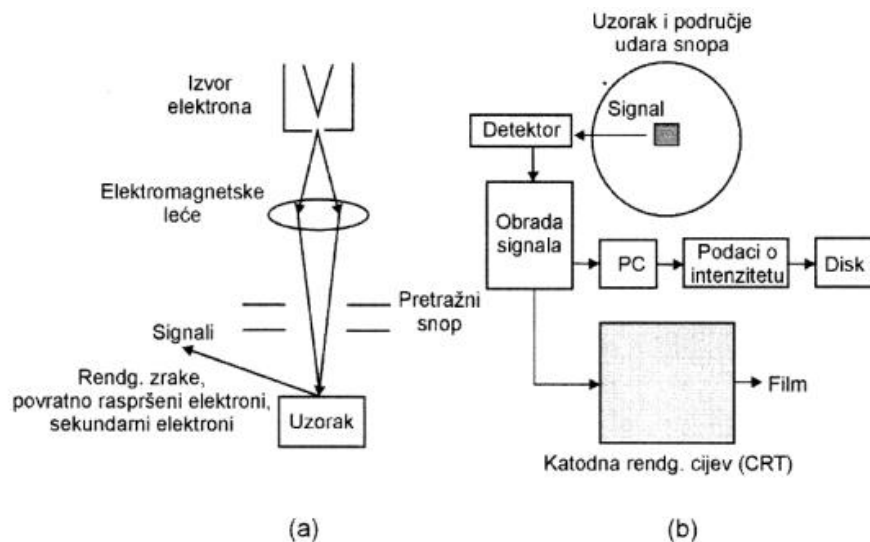
U Bodeovom prikazu se uočavaju dva platoa: jedan u području niskih frekvencija i drugi u području visokih frekvencija. Platoi određuju komponente omskog otpora u sustavu, tj.  $R_1$  kod visokih frekvencija i  $R_1 + R_2$  kod niskih frekvencija. U području srednjih frekvencija uočava se linearna ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije uz karakterističan nagib Bodeovog pravca  $-1$ . Ovo područje frekvencija određeno je kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, čiju je vrijednost moguće odrediti produživanjem Bodeovog pravca do sjecišta s apsolutnom vrijednosti impedancije pri  $f = 0.16$  Hz.

Bode grafički prikaz nudi uvid u ovisnost faznog pomaka o logaritmu frekvencije. Vidljivi su fazni pomaci od približno  $0^\circ$  kod visokih i niskih frekvencija. U području srednjih vrijednosti frekvencija kako raste fazni pomak, jača imaginarni odnosno kapacitivni dio u ukupnoj impedanciji. Kapacitet dvosloja može se odrediti iz frekvencije kod koje je fazni pomak maksimalan.

### **1.11. Pretražna elektronska mikroskopija**

Pretražna elektronska mikroskopija je metoda (*eng.* Scanning Electron Microscopy, SEM) koja omogućava neposredno ispitivanje površine različitih materijala (npr. metala, kompozita, keramike, stakla, polimera itd.).<sup>28</sup> Glavna karakteristika tehnike je pobuda ograničena na mali volumen uz površinu uzorka pomoću fino fokusiranog snopa elektrona. U pretražnom elektronskom mikroskopu slika se dobiva pomoću odbijenih ili propuštenih elektrona u slučaju dovoljno tankih uzoraka. Ispitivanja se odvijaju u vakuumske komori pri tlaku  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  mbar. SEM uređaj je elektronski uređaj u kojem se s elektronskom puškom (W-katoda, 30-60 kV) proizvode elektroni koji se sakupljaju pomoću elektromagnetskih leća u određeni snop promjera 5-10 nm (slika 21).

Formirani elektronski snop usmjerava se na uzorak i pomoću elektromagnetskih leća vodi duž njegove površine. Elektroni se s površine uzorka odvođe u detektor gdje se detektirani signali pojačavaju te konačno upotrebljavaju za karakterizaciju površine u svjetlo-tamnom polju.



**Slika 21.** Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa: a) nastanak elektronskog snopa i fokusiranje u točku na površini uzorka; b) pojačavanje detektiranih signala za različite analize<sup>29</sup>

Interakcijski signali elektronski snop/površina uzorka su posljedica sekundarnih, odbijenih i absorbiranih elektrona, karakterističnog rendgenskog zračenja i katodne luminiscencije. Razlučivost pretražnog elektronskog mikroskopa određena je s promjerom elektronskog snopa ( $\leq 10$  nm) te joj je granica oko 5 nm. Dobra "laterarna" razlučljivost omogućava dobivanje slike bez sjene (meki kontrasti) i prostornu informaciju o prijelomu hrapavih površina.

Većina suvremenih elektronskih mikroskopa opremljena je i sustavom za energetska disperzijsku spektrometriju EDS (*engl.* Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). Takav sustav služi za određivanje elementarnog sastava analiziranog materijala. EDS se najčešće primjenjuje za analizu elemenata od rednog broja 11 (Na) naviše, ali postoje sustavi za analizu elemenata od rednog broja 5 (B). Točnost takve kvantitativne analize je oko 1 % uz granicu detekcije 50-100 ppm.<sup>30</sup>

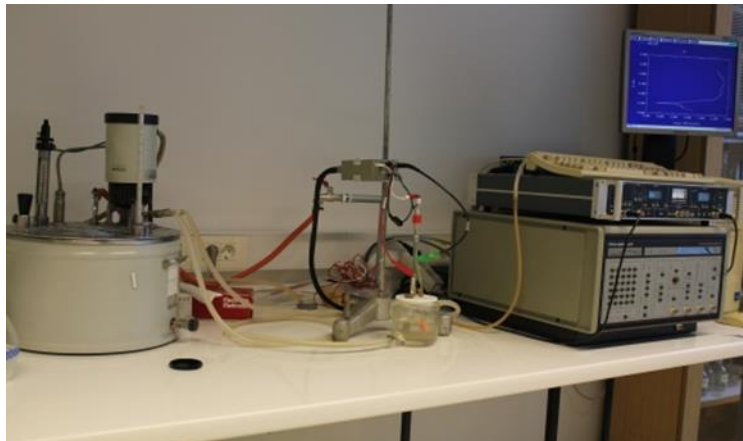
## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja provedena su na aparaturi (slika 22) koja se sastojala od:

- potencijostata/galvanostata EG&G PAR model 273A,
- „lock-in“ pojačala (analizator frekvencija) EG&G PAR M 5210,
- elektrokemijske ćelije,
- termostata.

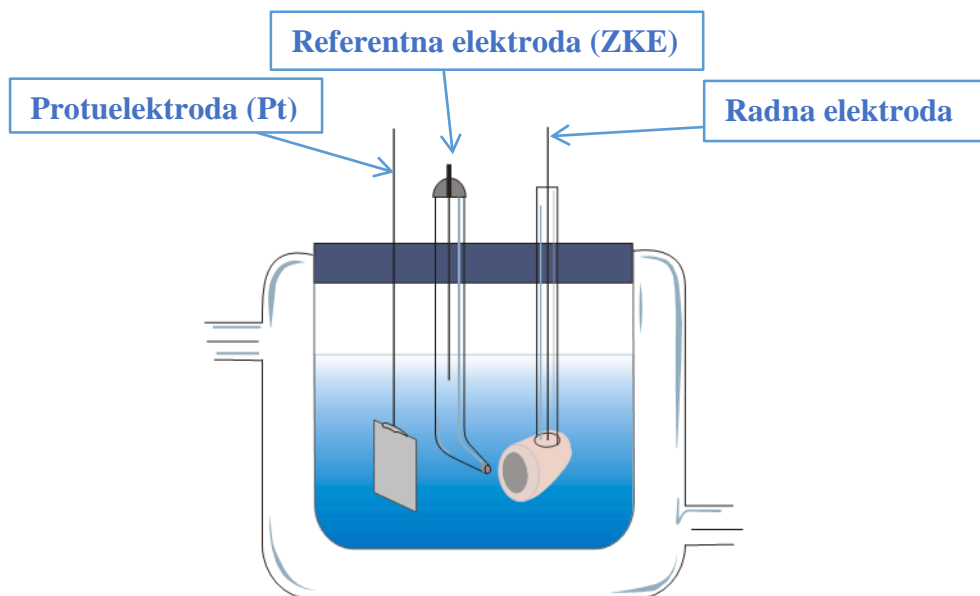
Potencijostat/galvanostat mikroprocesorom omogućava punu potencijostatsku kontrolu potencijala u rasponu od  $\pm 10$  V, odnosno galvanostatsku kontrolu struje u rasponu do  $\pm 2$  A. Mjerenje, kao i pohranjivanje podataka, rađeno je putem računala pri čemu se koristio radni programi za korozijska ispitivanja.



Slika 22. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja

### 2.2. Elektrokemijska ćelija

Mjerenja su izvedena u standardnoj staklenoj ćeliji (slika 23) napunjenoj otopinom elektrolita. U elektrolit su bile uronjene radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda. Za vrijeme mjerenja elektrode su uvijek imale isti položaj. Ćelija je imala dvostruku stjenku čime je omogućeno njeno spajanje na termostatsku kupelj i podešavanje odgovarajuće temperature otopine elektrolita. Mjerenja su provedena na temperaturi od 20 °C.



**Slika 23.** Elektrokemijska ćelija

### *Radne elektrode*

Ispitivanja u ovom radu izvršena su na čistom bakru te različitim vrstama legura bakra: Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn i Cu-Al-Mn-Ni. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka naveden je u tablici 1.

**Tablica 1.** Kemijski sastav ispitivanih uzoraka bakra i legura bakra

<b>Materijal</b>	<b>Kemijski sastav, maseni %</b>
Cu	99.90 %
Cu-Al	90.90 % Cu, 9.10 % Al,
Cu-Al-Ni	84.67 % Cu, 11.29 % Al, 4.05 % Ni
Cu-Al-Mn	82.30 % Cu, 8.30 % Al, 9.40 % Mn
Cu-Al-Mn-Ni	82.00 % Cu, 13.00 % Al, 2.50 % Mn, 2.50 % Ni

Od navedenih uzoraka izrađene su elektrode valjkastog oblika. Električni kontakt ostvaren je lemljenjem izoliranih bakrovih žica na bakrene uzorke. Uzorci su sa svih strana, osim jedne (površine 0.5 cm<sup>2</sup>), zaštićeni polirepar smolom. Nezaštićena površina elektrode, bila je u kontaktu s elektrolitom.



Prije svakog mjerenja površina radne elektrode je mehanički obrađena brušenjem s brusnim papirom različite finoće: 400, 600, 800, 1000 i 1200. Elektroda je zatim intenzivno ispirana mlazom destilirane vode, polirana s polir pastom veličine čestica 0.05  $\mu\text{m}$ , odmašćena ultrazvučno u etanolu te intenzivno isprana destiliranom i redestiliranom vodom i uronjena u otopinu elektrolita.

#### *Protuelektroda i referentna elektroda*

Pri mjerenju je korištena protuelektroda od Pt žica u obliku spirale. Ona je postavljena nasuprot radnoj elektrodi, čime je postignuto simetrično električno polje. Zasićena kalomel elektroda (ZKE) upotrijebljena je kao referentna elektroda. Ona je smještena u Luggin kapilaru, čiji je vrh bio maksimalno priljubljen uz površinu radne elektrode.

#### *Otopina elektrolita*

Korozijsko ponašanje bakra te legura bakra ispitano je u 0.5 mol  $\text{dm}^{-3}$  NaCl otopini, koja je pripravljena otapanjem krute soli NaCl (čistoće p.a., proizvodnje "Kemika" Zagreb) u redestiliranoj vodi.

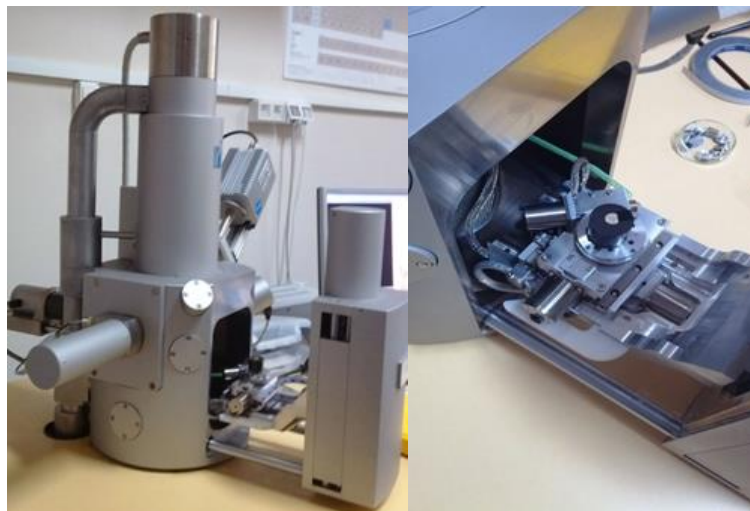
### **2.3. Metode mjerenja**

- Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga (open circuit potential,  $E_{OC}$ ) ispitivanih uzoraka u NaCl otopini praćena je kroz vremenski period od 60 minuta. Nakon pripreme, svaki pojedini uzorak postavljen je u elektrokemijsku ćeliju te je svakih 30 sekundi bilježena  $E_{OC}$  vrijednost.
- Potenciodinamička polarizacijska metoda omogućava izravno određivanje korozijskih parametara neophodnih za proučavanje korozijskog ponašanja određenog uzorka u agresivnoj sredini, kao što su korozijski potencijal,  $E_{kor}$ , i korozijska struja,  $i_{kor}$ . Polarizacijska mjerenja provedena su u području potencijala od -250 mV vs.  $E_{OC}$  do 1.1 V uz brzinu promjene potencijala od 0.5 mV  $\text{s}^{-1}$ . Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na  $E_{OC}$ -u.
- Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je uobičajena tehnika pomoću koje se s velikim uspjehom istražuju elektrokemijski procesi i nastale promjene na granici faza. Primjenom ove metode, do izražaja dolaze električna

svojstva granice faza koja se mogu predočiti ekvivalentnim krugom sastavljenim od otpornika, kondenzatora, zavojnice itd.

Mjerenjem impedancije ispitan je utjecaj legirnog elementa na električna svojstva granice faza: ispitivani uzorak/NaCl otopina. Nakon 60 minutne stabilizacije pojedinog uzorka na  $E_{OC}$ -u snimani su impedancijski spektri. Mjerenja su također provedena na  $E_{OC}$ -u u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Rezultati impedancijskih mjerenja prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama te je pretpostavljen ekvivalentni krug. Usklađivanje impedancijskih spektara s pretpostavljenim ekvivalentnim krugom obavljeno je pomoću kompjuterskog programa EQUIVCT, koji se temelji na metodi nelinearnih najmanjih kvadrata.<sup>31</sup> Na ovaj način određene su numeričke vrijednosti za pojedine elemente u ekvivalentnom krugu.

- Po završetku potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja elektrode su ultrazvučno očišćene u deioniziranoj vodi i osušene. Detaljna analiza stanja površine napravljena je pretražnim elektronskim mikroskopom Tescan Vega TS5136LS uz različita uvećanja (slika 24) u Laboratoriju za razvoj i primjenu materijala Metalurškog fakulteta u Sisku. Također je napravljena i EDS analiza površine kako bi se utvrdili udjeli pojedinih elemenata na površini.

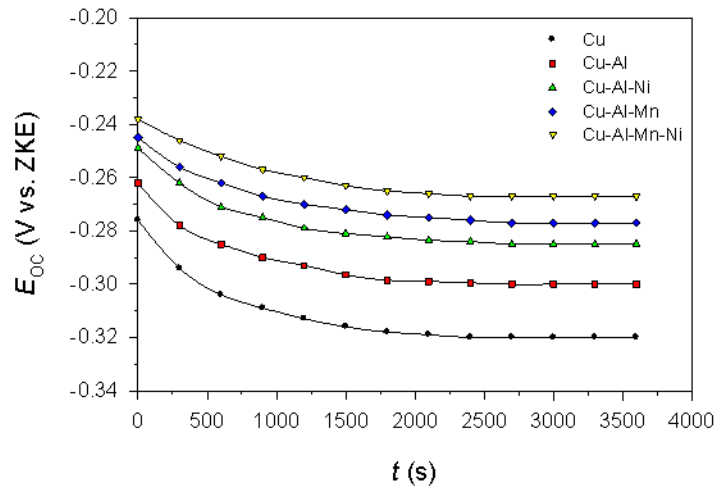


**Slika 24.** Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS

### 3. REZULTATI

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

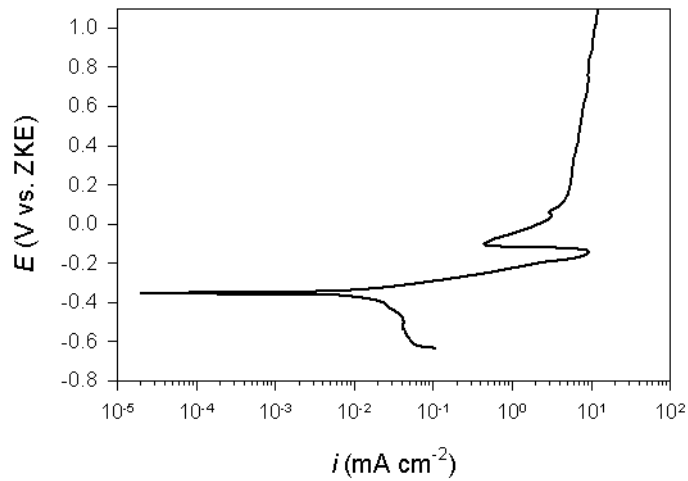
Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu te Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Mn-Ni legure u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini prikazana je na slici 25.



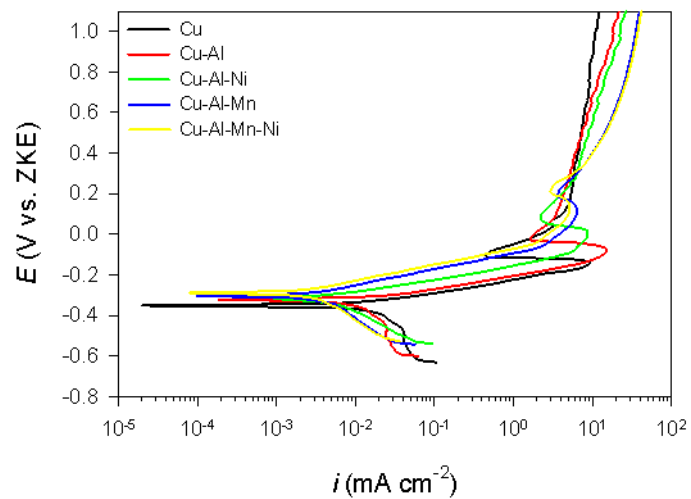
**Slika 25.** Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga ispitivanih uzoraka u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini

### 3.2. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja

Na slikama 26 i 27 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na Cu te Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Mn-Ni legurama u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije ispitivanih uzoraka na potencijalu otvorenog strujnog kruga.



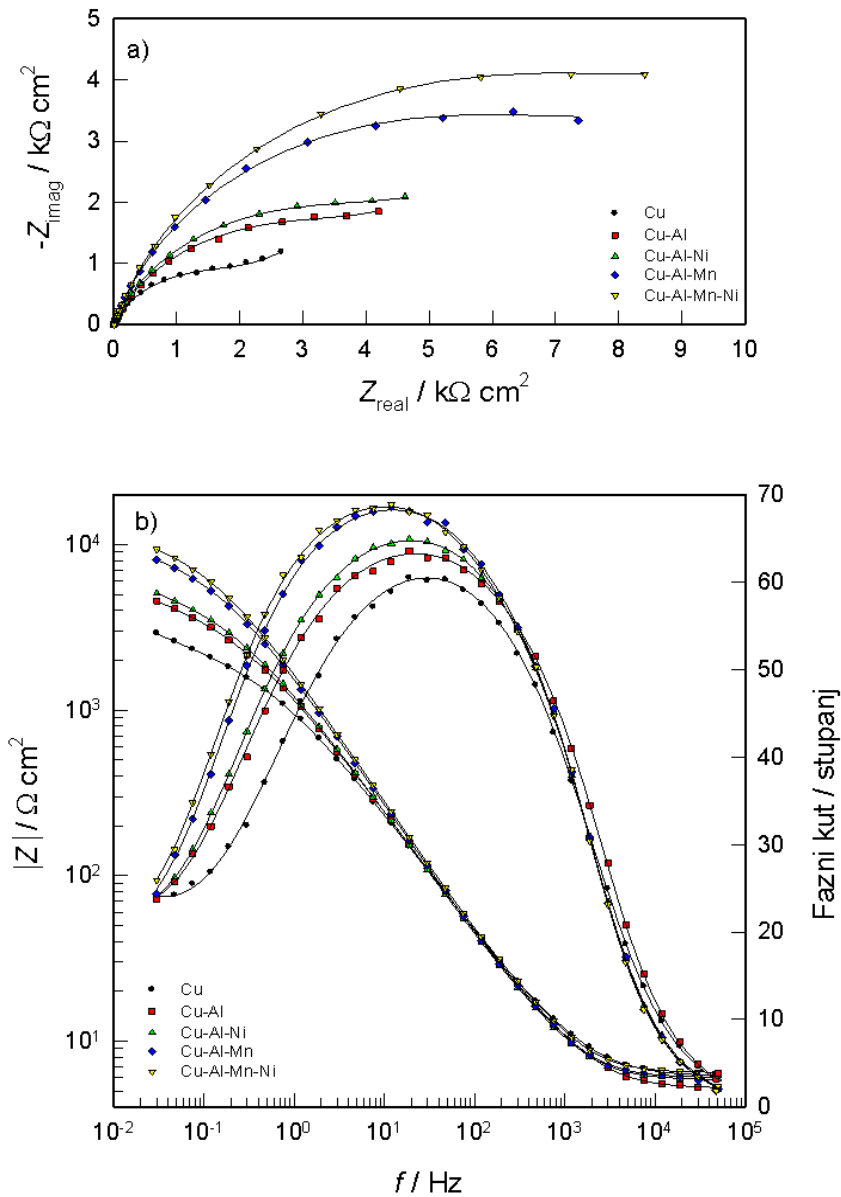
Slika 26. Potenciodinamička polarizacijska krivulja za Cu u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini



Slika 27. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje ispitivanih uzoraka u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini

### 3.3. Mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

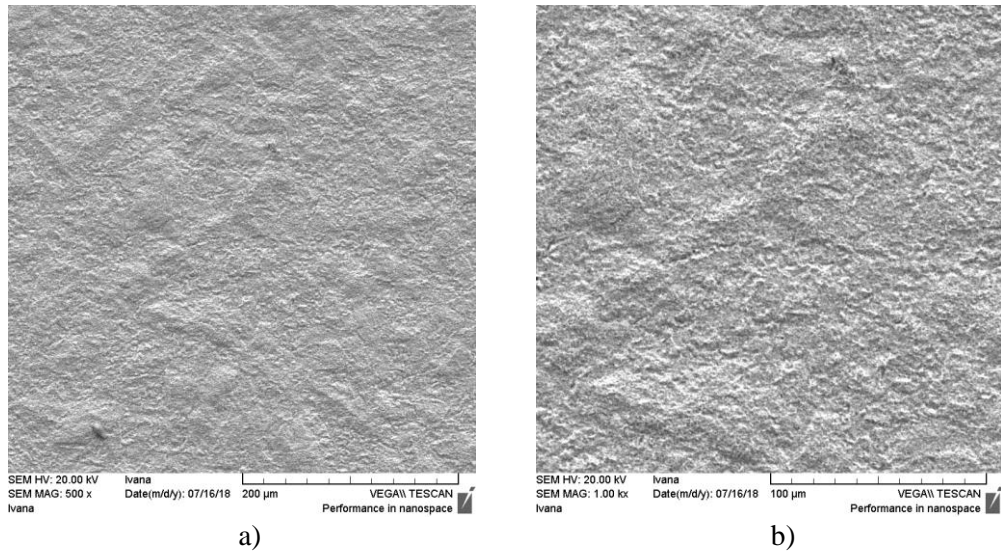
Slika 28. prikazuje impedancijske spektre za Cu te Cu legure snimljene u NaCl otopini na  $E_{OC}$ -u. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije pojedinog uzorka na  $E_{OC}$ -u, a dobiveni rezultati prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama.



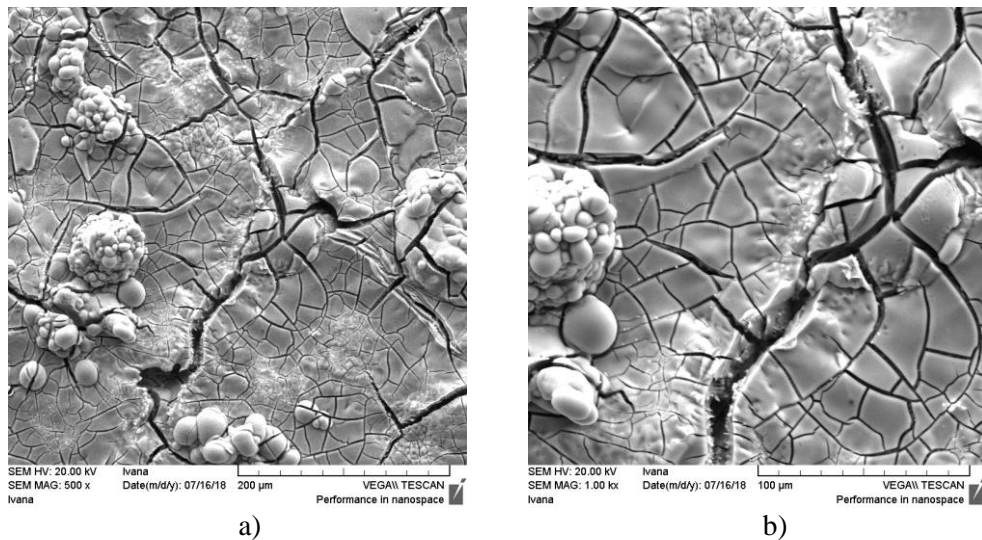
Slika 28. a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami ispitivanih uzoraka snimljeni na  $E_{OC}$ -u u 0.5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl otopini

### 3.4. Ispitivanja stanja površine uzoraka SEM/EDS analizom

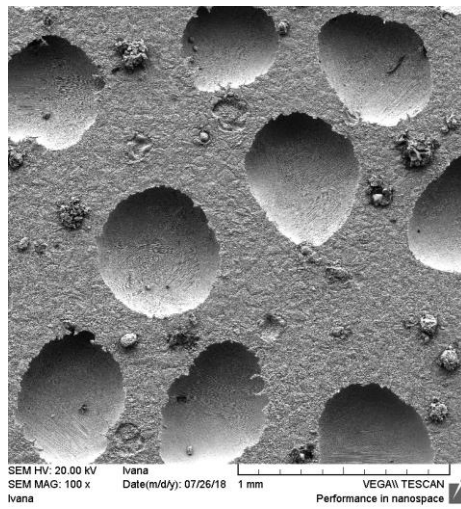
Nakon polarizacijskih mjerenja površine Cu i ispitivanih legura Cu snimljene su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Stanje površine uzoraka uz različita uvećanja (do 1000x) prikazano je na slikama 29.-33.



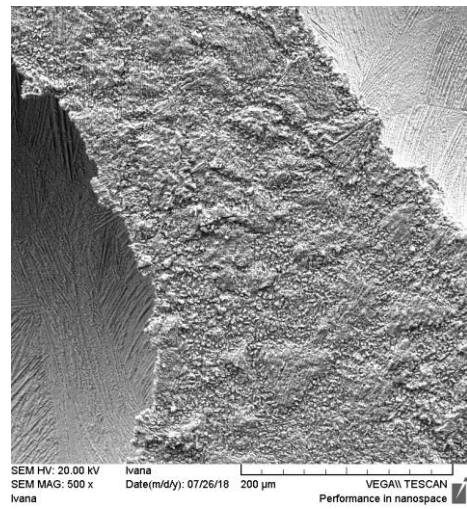
Slika 29. Mikroskopske snimke površina nakon polarizacijskih mjerenja za Cu uz različita povećanja: a) 500x i b) 1000x



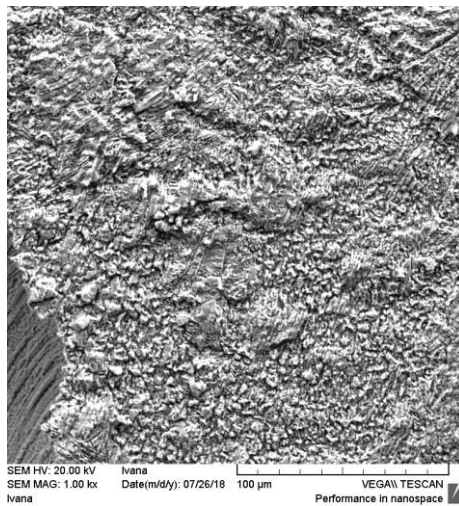
Slika 30. Mikroskopske snimke površina nakon polarizacijskih mjerenja za Cu-Al leguru uz različita povećanja: a) 500x i b) 1000x



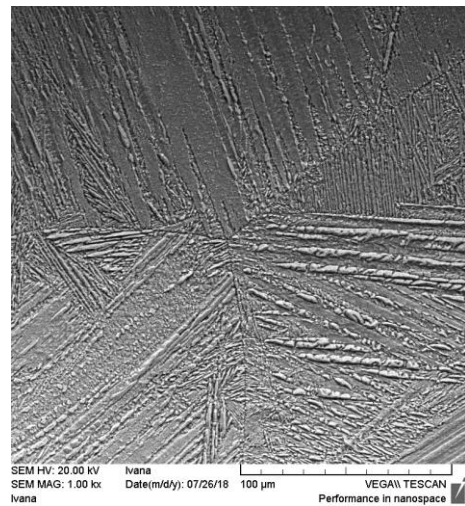
a)



b)

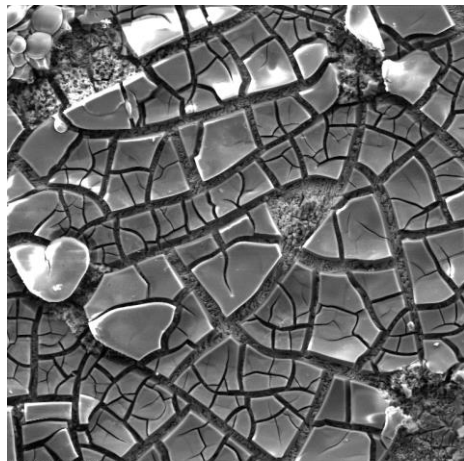


c)

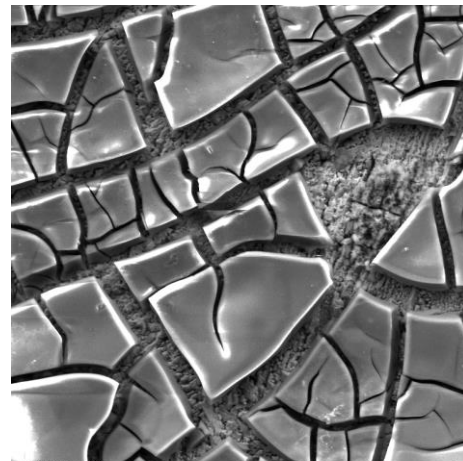


d)

**Slika 31.** Mikroskopske snimke površina nakon polarizacijskih mjerenja za Cu-Al-Ni leguru uz različita povećanja: a) 100x, b) 500x, c) 1000x (van jamice) i d) 1000x (unutar jamice)

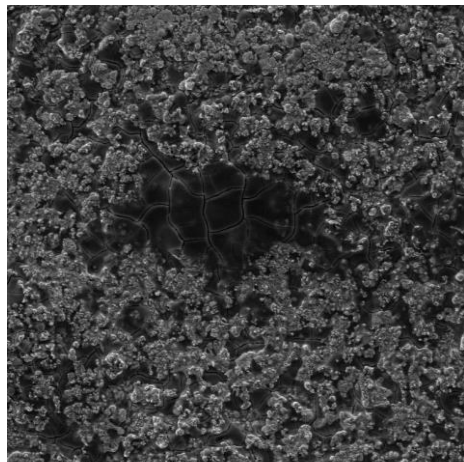


a)

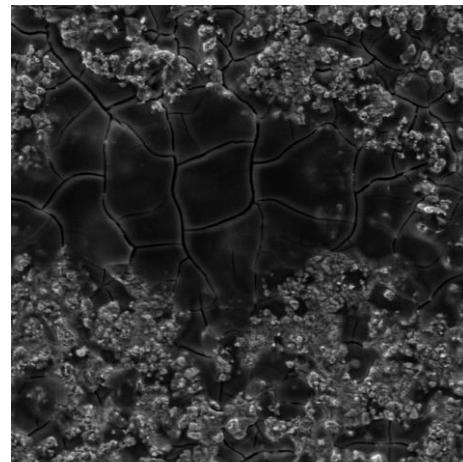


b)

**Slika 32.** Mikroskopske snimke površina nakon polarizacijskih mjerenja za Cu-Al-Mn leguru uz različita povećanja: a) 500x i b) 1000x



a)

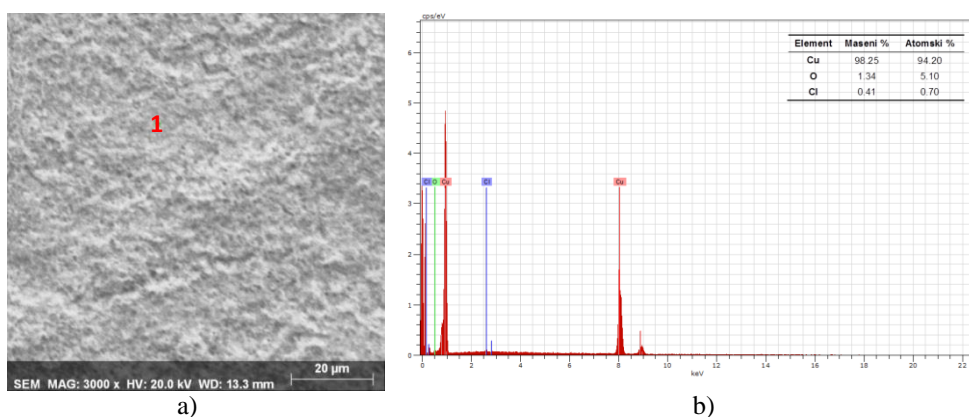


b)

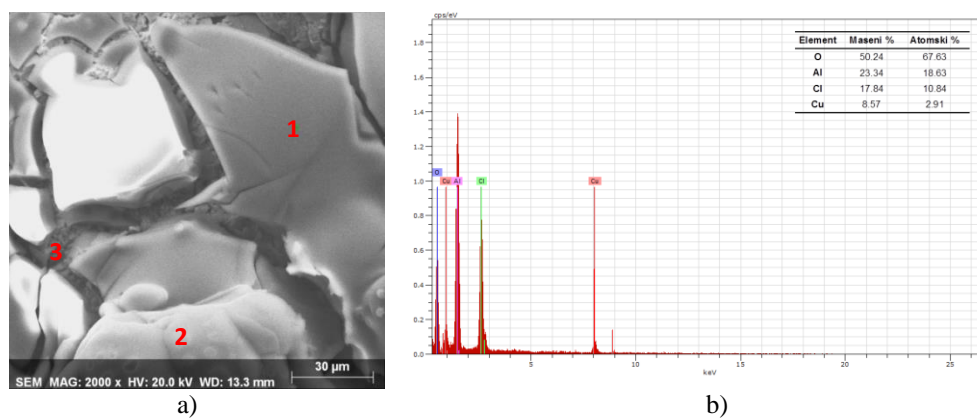
**Slika 33.** Mikroskopske snimke površina nakon polarizacijskih mjerenja za Cu-Al-Mn-Ni leguru uz različita povećanja: a) 500x i b) 1000x



Rezultati topografske analize ispitivanih uzoraka nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja prikazani su na slikama 34-39. Na slikama su označena mjesta u kojima je određen elementarni sastav, a dobiveni rezultati su prikazani u odgovarajućim tablicama.



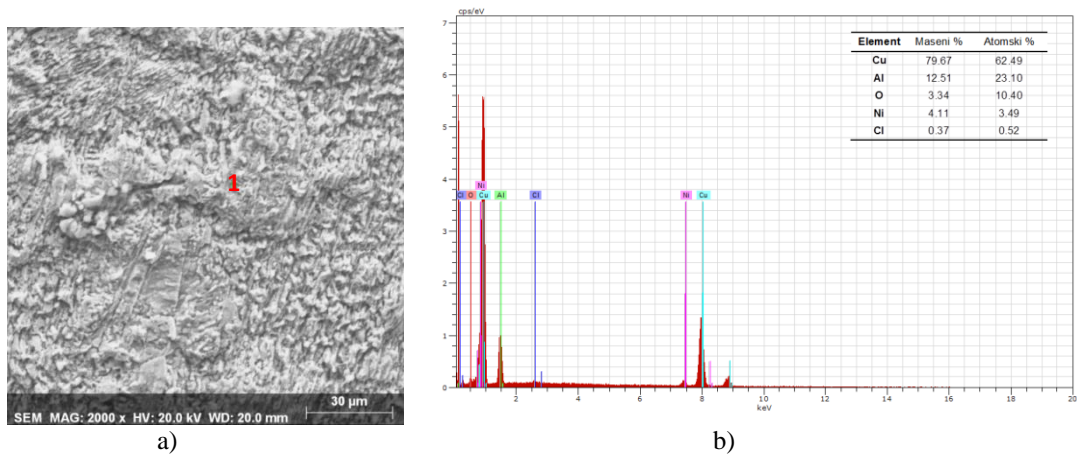
Slika 34. a) SEM snimka i b) EDS analiza površine Cu (pozicija 1) nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini



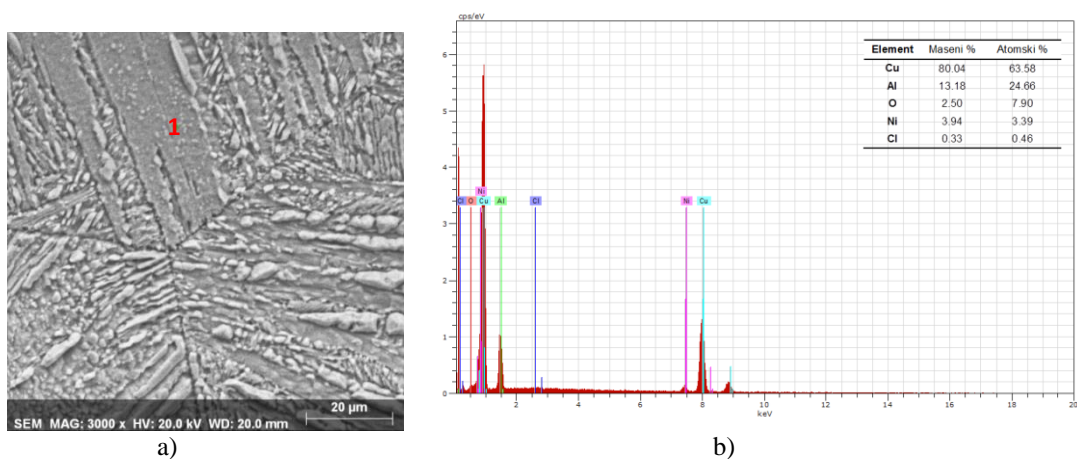
Pozicija 2		
Element	Maseni %	Atomski %
O	48.19	65.01
Al	25.62	20.50
Cl	20.79	12.66
Cu	5.40	1.84

Pozicija 3		
Element	Maseni %	Atomski %
Cu	99.02	97.67
Al	0.74	1.72
O	0.08	0.33
Cl	0.16	0.28

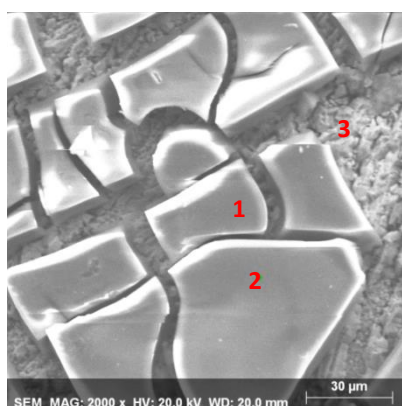
Slika 35. a) SEM snimka i b) EDS analiza površine Cu-Al legure (pozicija 1) nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini (u tablicama su dane analize površine na pozicijama 2 i 3)



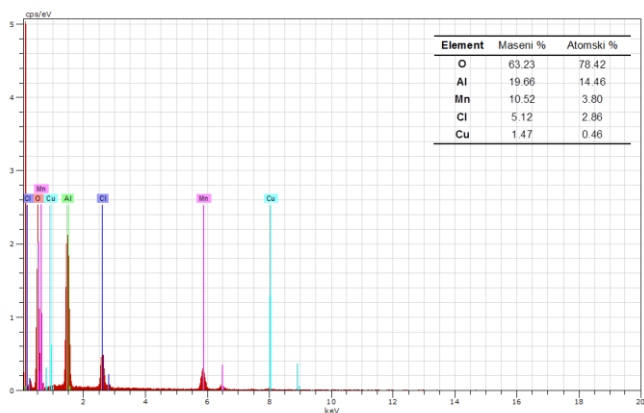
**Slika 36.** a) SEM snimka i b) EDS analiza površine Cu-Al-Ni legure (pozicija 1, van jamice) nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini



**Slika 37.** a) SEM snimka i b) EDS analiza površine Cu-Al-Ni legure (pozicija 1, unutar jamice) nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini



a)

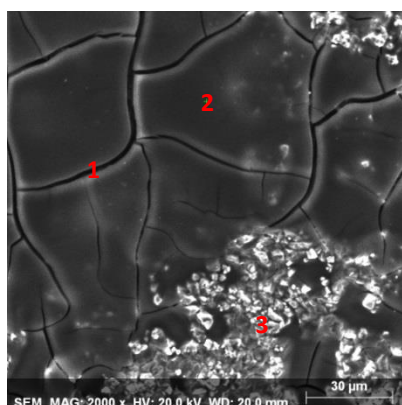


b)

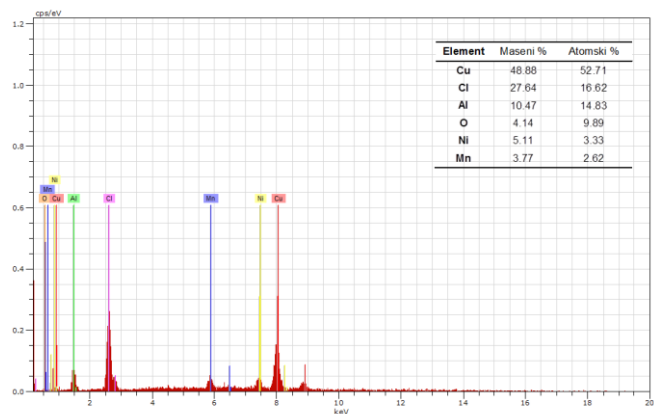
Pozicija 2		
Element	Maseni %	Atomski %
O	54.60	72.40
Al	19.71	15.50
Mn	11.81	4.56
Cl	10.98	6.57
Cu	2.91	0.97

Pozicija 3		
Element	Maseni %	Atomski %
Cu	95.00	92.89
Mn	4.07	4.60
Al	0.50	1.15
O	0.28	1.09
Cl	0.15	0.26

**Slika 38.** a) SEM snimka i b) EDS analiza površine Cu-Al-Mn legure (pozicija 1) nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini (u tablicama su dane analize površine na pozicijama 2 i 3)



a)



b)

Pozicija 2		
Element	Maseni %	Atomski %
O	38.10	57.78
Al	31.52	21.57
Cl	16.76	15.07
Ni	5.58	2.31
Cu	4.51	1.72
Mn	3.52	1.55

Pozicija 3		
Element	Maseni %	Atomski %
Cu	96.23	93.39
Al	2.10	4.80
Ni	0.98	1.03
Mn	0.69	0.78

**Slika 39.** a) SEM snimka i b) EDS analiza površine Cu-Al-Mn-Ni legure (pozicija 1) nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini (u tablicama su dane analize površine na pozicijama 2 i 3)

## 4. RASPRAVA

### 4.1. Rezultati potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ )

Korozivno ponašanje Cu i legura Cu u NaCl otopini ispitano je praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga te primjenom potenciodinamičke polarizacije metode i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Oštećenja na površini nastala polarizacijom potvrđena su SEM/EDS analizom.

Na slici 25 prikazana je vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) ispitivanih uzoraka u NaCl otopini. Promjena  $E_{OC}$ -a posljedica je strukturnih promjena do kojih dolazi zbog odvijanja elektrodnih reakcija na granici faza elektroda/otopina. Naime, uspostavljena vrijednost  $E_{OC}$ -a ovisi o uvjetima izvođenja mjerenja; sastavu i stanju površine ispitivanog metalnog uzorka, zatim karakteristikama otopine elektrolita, te o vremenu izlaganja metalnog uzorka otopini elektrolita. Nakon nekog vremena vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga se ustali.

Kao što je vidljivo sa slike 25, ispitivani uzorci pokazuju sličnu promjenu potencijala s vremenom. Naime, odmah po uranjanju elektrode u NaCl otopinu primijećen je pomak  $E_{OC}$ -a prema negativnijim vrijednostima te uspostavljanja stabilne vrijednosti. Također se može uočiti da opće ponašanje ispitivanih uzoraka ovisi o njihovom kemijskom sastavu, tj. o vrsti legirnog elementa u osnovnoj masi metala.

Kao polaznu točku promotrimo ponašanje elektrode od čistog Cu. Odmah po uranjanju u otopinu klorida, Cu postiže potencijal od  $\approx -0.28$  V, koji vremenom postaje negativniji te se nakon otprilike 30 minuta uspostavlja na vrijednosti od  $\approx -0.32$  V.

$E_{OC}$  legura bakra ovisi o vrsti legirnog elementa u osnovnoj masi metala. Dodatak Al, Ni te Mn dovodi do pomicanje potencijala prema pozitivnijim vrijednostima. Potencijali koji se uspostavljaju na ispitivanim elektrodama u NaCl otopini rastu redom  $Cu < Cu-Al < Cu-Al-Ni < Cu-Al-Mn < Cu-Al-Mn-Ni$  te nakon jednog sata iznose:

- $\approx -0.32$  V za Cu
- $\approx -0.30$  V za Cu-Al
- $\approx -0.29$  V za Cu-Al-Ni
- $\approx -0.28$  V za Cu-Al-Mn
- $\approx -0.27$  V za Cu-Al-Mn-Ni.

## 4.2. Rezultati polarizacijskih mjerenja

Opće korozijsko ponašanje Cu i legura Cu u NaCl otopini ispitano je primjenom potenciodinamičke polarizacijske metode u širokom području potencijala. Svrha mjerenja je bila određivanje korozijskih parametara te procjena mogućnost pasivacije dotičnog uzorka. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije uzorka na  $E_{OC}$ -u. Na slici 26 prikazana je polarizacijska krivulja snimljena na elektrodi od Cu.

*Anodna grana polarizacijske krivulje*, koja opisuje anodno otapanje Cu u NaCl otopini, ukazuje na tri područja potencijala:

- Tafelovo područje koje se proteže do korozijskog potencijala sve do  $-140$  mV, gdje se pojavljuje strujni maksimum,
- područje potencijala u kojem dolazi do smanjenja struje uz pojavu minimuma,
- područje visokih anodnih prenapona, iznad  $-100$  mV, u kojem se primjećuje ponovni rast struje.

Pri proučavanju mehanizma anodnog otapanja Cu u kloridnim otopinama ustanovljeno je da se, u odsustvu kompleksirajućih supstancija u korodirajućem mediju (tj.  $Cl^-$  iona,  $NH_3$ , itd.), otapanje odvija u dva stupnja:<sup>32-37</sup>



Prikazana shema otapanja Cu mijenja se u prisustvu kompleksirajućih  $Cl^-$  iona. Naime, u ovom slučaju mora se uzeti u obzir i mogućnost nastajanja kompleksnog iona  $CuCl_2^-$ .

Opće je prihvaćeno mišljenje da anodno otapanje bakra ovisi o koncentraciji  $Cl^-$  iona te da ne ovisi o pH vrijednosti otopine. Kod potencijala u blizini korozijskog potencijala, te kod koncentracija  $Cl^-$  iona manjih od  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , mehanizam otapanja Cu odvija se u dva stupnja. U prvom stupnju pod utjecajem  $Cl^-$  iona dolazi do oksidacije Cu, a nastali  $CuCl$  se adsorbira na površinu elektrode:<sup>33,35,37</sup>



U reakciji s još jednim  $Cl^-$  ionom, adsorbirani spoj na površini elektrode se otapa, pri čemu se stvara topljivi  $CuCl_2^-$  kompleks. Nadalje,  $CuCl_2^-$  kompleks na površini elektrode podliježe reakciji hidrolize pri čemu nastaje  $Cu_2O$ .<sup>33,36</sup>



$\text{CuCl}_2^-$  ioni s površine elektrode difuzijom odlazi u masu otopine, što predstavlja spori stupanj u reakciji otapanja Cu.<sup>33,35,37</sup> Kod koncentracija  $\text{Cl}^-$  iona većih od  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , moguće je formiranje složenijeg tipa kompleksa, kao što su  $\text{CuCl}_3^{2-}$  ili  $\text{CuCl}_4^{3-}$  ioni.

Dakle, anodna reakcija otapanja Cu kontrolirana je difuzijom topljivog  $\text{CuCl}_2^-$  od vanjske strane Helmholtzovog sloja u masu otopine, pri čemu se u potenciodinamičkoj polarizacijskoj krivulji pojavljuje anodni Tafelov nagiba od  $\approx 60 \text{ mV dec}^{-1}$ . Pri otapanju Cu u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini dobivena je vrijednost  $b_a$  od  $\approx 65 \text{ mV dec}^{-1}$  (tablica 2) što je slično očekivanoj teorijskoj vrijednosti.

Na *katodnoj grani polarizacijske krivulje* uočava se strujni plato koji se proteže u granicama od  $\approx -460$  do  $\approx -560 \text{ mV}$ , što je posljedica odvijanja difuzijski kontrolirane katodne reakcije redukcije kisika. Katodna reakcija u neutralnim otopinama je:



Prisustvo legirnog elementa izaziva značajne promjene u polarizacijskom ponašanju elektrode od Cu. Ove promjene očituju se uglavnom u smanjivanju katodne i anodne gustoće struje te laganom pomaku korozijskog potencijala prema pozitivnijim iznosima (slika 27).

Analizom polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri, kao što su korozijski potencijal ( $E_{\text{kor}}$ ), anodni i katodni nagib Tafelovog pravca ( $b_a$  i  $b_c$ ) te korozijska struja ( $i_{\text{kor}}$ ), a dobivene vrijednosti, za svaki pojedini uzorak, prikazane su u tablici 2.

U tablici su izneseni i podaci za polarizacijski otpor ( $R_p$ ) ispitivanih uzoraka, čije su vrijednosti izračunate korištenjem Stern-Gearyeve jednadžbe:<sup>24</sup>

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.3(i_{\text{kor}})(b_a + b_c)} \quad (24)$$

**Tablica 2.** Korozijski parametri ispitivanih uzoraka iz polarizacijskih mjerenja

	$E_{kor}$ (mV)	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$i_{kor}$ ( $\mu$ A cm <sup>-2</sup> )	$R_p$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
<b>Cu</b>	-351.01	65.77	242.31	13.95	1.61
<b>Cu-Al</b>	-324.44	65.63	220.50	6.56	3.89
<b>Cu-Al-Ni</b>	-316.42	69.01	211.12	5.17	4.37
<b>Cu-Al-Mn</b>	-300.59	83.34	241.43	3.48	7.74
<b>Cu-Al-Ni-Mn</b>	-290.40	81.27	250.68	2.83	9.43

Prema podacima u tablici moguće je primijetiti da legirni element nema neki značajniji utjecaj na mehanizam otapanja bakra. Naime, za sve ispitivane uzorke dobivene su slične vrijednosti Tafelovih nagiba  $b_a$  i  $b_c$  (tablica 2). Dakle, u slučaju različitih legura bakra, anodna reakcija otapanja Cu je kontrolirana difuzijom topljivog  $\text{CuCl}_2^-$  od vanjske strane Helmholtzovog sloja u masu otopine, dok je katodna reakcija izlučivanje kisika.

Također se uočava da se  $E_{kor}$  ispitivanih uzoraka mijenja na isti način kao i  $E_{OC}$ , tj. da raste redom  $\text{Cu} < \text{Cu-Al} < \text{Cu-Al-Ni} < \text{Cu-Al-Mn} < \text{Cu-Al-Mn-Ni}$ . Također treba uočiti da su dobivene vrijednosti za  $E_{kor}$  nešto pozitivnije u odnosu na  $E_{OC}$ , otprilike za 20-30 mV, što je posljedica činjenice da je polarizacijsko mjerenje provedeno nakon 60 minutne stabilizacije uzorka na  $E_{OC}$ -u. Kroz taj tzv. predpasivacijski postupak na površini svakog uzorka formirao se površinski sloj čija svojstva prvenstveno ovise o kemijskom sastavu osnovnog metala, tj. o vrsti i sadržaju pojedinih legirnih elemenata u ispitivanom uzorku (tablica 1). Ako legirni element utječe pozitivno na pasivaciju bakra, svojstva površinskog filma će biti bolja (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura). Ovakav utjecaj legirnog elementa će u konačnici dovesti do veće korozijske otpornosti metala u agresivnoj sredini, tj. manje  $i_{kor}$  i većeg  $R_p$ . Na osnovu podataka u tablica 2, može se zaključiti da korozijska otpornost ispitivanih uzoraka raste redom:  $\text{Cu} < \text{Cu-Al} < \text{Cu-Al-Ni} < \text{Cu-Al-Mn} < \text{Cu-Al-Mn-Ni}$ .



### 4.3. Rezultati impedancijskih mjerenja

Impedancijska mjerenja na Cu i Cu legurama izvedena su na  $E_{OC}$ -u, nakon 60 minutne stabilizacije elektrode u NaCl otopini, a dobiveni rezultati su prikazani u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama.

U Nyquist kompleksnoj ravnini (slika 28a), koja predstavlja odnos imaginarnu i realnu komponentu impedancije ( $Z_{imag}$  vs.  $Z_{real}$ ) nazire se postojanje dviju vremenskih konstanti, jedne u području visokih frekvencija i druge u području niskih frekvencija. Vremenske konstante se djelomično preklapaju pa je iz ovakvog grafičkog prikaza teško razlučiti pojedine procese na granici faza metal/otopina.

Bode grafički prikaz (slika 28b) omogućava jasniji uvid u dobivene rezultate, te oštrije razlučivanje pojedinih vremenskih konstanti. U ovom dijagramu prikazuje se ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije i faznog pomaka o logaritmu frekvencije ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$  i fazni kut vs.  $\log f$ ).

Moguće je primijetiti tri karakteristična područja. U području visokih frekvencija ( $f > 10$  kHz) uočava se plato koji određuje komponentu omskog otpora u sustavu, tj. otpor elektrolita  $R_{el}$  (fazni pomak između struje i napona je  $\approx 0^\circ$ ). Kod srednjih frekvencija ( $f < 10$  kHz) do izražaja dolazi kapacitivno ponašanje elektrode, određeno dielektričnim svojstvima pasivnog sloja na površini elektrode (fazni pomak je  $\approx 70^\circ$ ). U ovom području frekvencija javlja se karakteristična linearna ovisnost impedancije o frekvenciji, tzv. Bodeov pravac s nagibom  $\approx -1$ . Smanjenjem frekvencije mijenja se nagib Bodeovog pravca, tako da u području niskih frekvencija ( $f < 1$  Hz) poprima vrijednost od  $\approx -0.5$ . Ovakav odziv u Bode kompleksnoj ravnini ukazuje da se pri modeliranju sustava metal/površinski film/elektrolit mora uzet u obzir i prijenos tvari kroz površinski sloj. Svi ispitivani uzorci pokazuju sličan odziv u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama. Međutim može se primijetiti da impedancija promatranih sustava raste redom: Cu < Cu-Al < Cu-Al-Ni < Cu-Al-Mn < Cu-Al-Mn-Ni.

Dobiveni rezultati su u skladu s podacima navedenim u literaturi.<sup>38-43</sup> Mnogi autori navode da se pri otapanju legura bakra na potencijalu otvorenog strujnog kruga u neutralnim otopinama dobiva tipični odziv u Nyquist kompleksnoj ravnini koji se sastoji od dvije više-manje odvojene kapacitivne petlje. Petlje ili vremenske konstante opisuju

anodnu parcijalnu reakciju otapanja Cu i prijenos tvari kroz površinski sloj korozivskih produkata. Vremenska konstanta pri visokim frekvencijama rezultat je modulacije adsorbiranog CuCl sloja na površini elektrode, dok niskofrekventni dio dijagrama opisuje difuzijske procese na elektrodi, odnosno prijenos  $\text{CuCl}_2^-$  iona kroz sloj korozivskih produkata na površini elektrode.

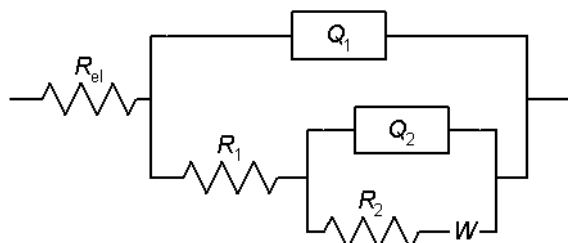
Matematičkom analizom Nyquistovih dijagrama ustanovljeno je da centar kapacitivnog polukruga leži ispod realne osi te da je nagib Bodeovog pravca različit od -1. Fizikalno objašnjenje za ovakvo ponašanje dovodi se u vezu s nehomogenostima unutar mase površinskog sloja, kao i činjenicom da elektrodna površina na mikroskopskoj razini nije idealno glatka i ravna, već posjeduje veliki broj površinskih defekata (razne izbočine, udubljenja, lokalne nehomogenosti naboja itd.).<sup>44-46</sup> Stoga se, za promatrano područje frekvencija, elektrodna impedancija,  $Z$ , može preciznije opisati konstantno faznim elementom (KFE). Impedancija konstantno faznog elementa,  $Z_{\text{KFE}}$ , dana je izrazom:<sup>44</sup>

$$Z_{\text{KFE}} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (28)$$

gdje je  $j$  imaginarni broj ( $j = \sqrt{-1}$ ),  $\omega$  je kružna frekvencija  $ac$  signala ( $\omega = 2\pi f$ ), a  $Q$  je konstanta koja ne ovisi o frekvenciji i predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine. Eksponent konstantno faznog elementa, veličina  $n$ , također je konstanta koja može poprimiti različite vrijednosti u granicama od -1 do +1.

U slučaju kada je  $n = 0$  jednačba (28) opisuje otpor, za  $n = -1$  induktivitet, te za  $n = 1$  kapacitet. Za difuzijski proces kroz granicu faza elektroda/elektrolit, kroz čvrstu fazu, kao i preko cijele elektrodne površine veličina  $n$  poprima iznos od 0.5.

Analizom Nyquistovih i Bodeovih dijagrama ustanovljeno je da se dobiveni rezultati najbolje mogu opisati ekvivalentnim krugom prikazanim na slici 40 u kojem je otpor elektrolita,  $R_{\text{el}}$ , serijski povezan s dvije vremenske konstante. Prva vremenska konstanta određena je paralelnim spojem konstantno faznog elementa i otpora ( $Q_1R_1$ ), dok druga vremenska konstanta predstavlja serijsko-paralelni spoj konstantnog faznog elementa, otpora i koeficijenta difuzije ( $Q_2(R_2W)$ ).



Slika 40. Primijenjeni ekvivalentni krug

U prikazanoj shemi konstantno fazni elementi, odnosno veličine  $Q_1$  i  $Q_2$ , na osnovu izračunatog parametra  $n$  predstavljaju kapacitete  $C_1$  i  $C_2$ . Vremenska konstanta,  $Q_1 R_1$ , primijećena u području visokih frekvencija rezultat je brzog procesa prijenosa naboja u reakciji otapanja legure u NaCl otopini. U ovom slučaju  $R_1$  predstavlja otpor prijenosu naboja, a  $Q_1$  zamjenjuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Vremenska konstanta u području niskih frekvencija opisuje prijenos tvari (uglavnom Cu iona) kroz površinski film korozivskih produkata, pri čemu  $Q_2$  predstavlja kapacitet, a  $R_2$  otpor površinskog filma, dok je  $W$  difuzijski element.

Usklađivanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predloženi ekvivalentni krug određeni su parametri granice faza Cu (Cu legura)/NaCl otopina, a dobivene vrijednosti dane su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati impedancijskih mjerenja ispitivanih uzoraka

	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_1 \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_2 \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_2$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	$W \times 10^3$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )
<b>Cu</b>	6.11	55.78	0.86	19.92	177.14	0.63	2.38	1.76
<b>Cu-Al</b>	5.17	49.01	0.88	23.17	160.36	0.65	4.56	1.51
<b>Cu-Al-Ni</b>	5.28	49.89	0.90	25.68	150.92	0.66	5.19	1.43
<b>Cu-Al-Mn</b>	6.01	42.22	0.91	29.15	106.72	0.71	8.65	1.12
<b>Cu-Al-Ni-Mn</b>	6.43	40.15	0.91	33.26	98.49	0.72	10.17	0.97

Može se primijetiti da se kapacitet dvosloja ( $Q_1$ ), kapacitet površinskog sloja ( $Q_2$ ) te koeficijent difuzije ( $W$ ) smanjuju, dok se otpor prijenosu naboja ( $R_1$ ) i otpor površinskog sloja ( $R_2$ ) povećavaju redom: Cu < Cu-Al < Cu-Al-Ni < Cu-Al-Mn < Cu-Al-Mn-Ni.

Korisno je naglasiti da je po modelu pločastog kondenzatora kapacitet obrnuto proporcionalan debljini:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} \quad (29)$$

( $\varepsilon_0$  je dielektrična konstanta vakuuma ( $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ), a  $\varepsilon$  je dielektrična konstanta filma). Stoga se aproksimativno može smatrati da smanjenje kapaciteta površinskog sloja,  $Q_2$  (od 177.14 do 98.49  $\Omega^{-1} \text{s}^n \text{ cm}^{-2}$ ) odgovara adekvatnom povećanju debljine površinskog sloja u smjeru  $\text{Cu} < \text{Cu-Al} < \text{Cu-Al-Ni} < \text{Cu-Al-Mn} < \text{Cu-Al-Mn-Ni}$ . Ovakav smjer promjena ukazuje na činjenicu da Al, Ni i Mn povećavaju stabilnost sloja na površini bakra te djelotvorno sprječavaju koroziju legure.

#### 4.4. Rezultati SEM/EDS analize površine uzoraka

Prema rezultatima elektrokemijskih ispitivanja korozijska otpornost ispitivanih uzoraka raste redom:  $\text{Cu} < \text{Cu-Al} < \text{Cu-Al-Ni} < \text{Cu-Al-Mn} < \text{Cu-Al-Mn-Ni}$ . Korozijska otpornost posljedica je formiranja površinskog sloja čija svojstva prvenstveno ovise o kemijskom sastavu osnovnog metala, tj. o vrsti i sadržaju pojedinih legiranih elemenata u uzorku (tablica 1). Ako legirni element utječe pozitivno na pasivaciju bakra, svojstva površinskog filma će biti bolja (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura). Ovakav utjecaj legiranog elementa će u konačnici dovesti do veće korozijske otpornosti metala u agresivnom mediju, manje korozijske struje i većeg polarizacijskog otpora.

Opće je prihvaćeno mišljenje da se Cu ravnomjerno otapa po cijeloj površini (reakcije 1, 2, 5, 6 i 26), pri čemu se stvara sloj korozijskih produkata sastavljen uglavnom od CuCl (koji lako prelazi u topljivi  $\text{CuCl}_2^-$  kompleks) i  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Sloj korozijskih produkata ima slaba zaštitna svojstva, porozan je te ne sprječava daljnje difuziju  $\text{CuCl}_2^-$  iona s površine elektrode prema otopini elektrolita tj. vanjskoj strani Helmholtzovog sloja.

Ultrazvučnim čišćenjem s površine Cu je potpuno uklonjen porozni sloj korozijskih produkata. Ovo je potvrđeno SEM snimkama koje ukazuju na jednolično otapanje Cu uzorka (slika 29), a EDS analiza je ukazala na visoku površinsku koncentraciju Cu

(gotovo u potpunosti oslobođenu sloja korozivskih produkata, tj. prisustvo klora i kisika potvrđeno je u malim postocima) (slika 34).

U legurama bakra koje sadrže Al u neutralnim kloridnim otopinama moguće je odvijanje dodatnog pasivacijskog procesa u kojem, kao posljedica površinskog otapanja aluminijske, nastaje  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>47</sup>



Iznimno visoka korozivska otpornost Cu-Al i ostalih višekomponentnih legura koje sadrže Al (tablice 1 i 2) prvenstveno je posljedica prisustva zaštitnog sloja, koji prema podacima u literaturi ima dvoslojnu strukturu te se sastoji od:<sup>47-50</sup>

- unutarnjeg tankog, kompaktnog sloja koji uglavnom sadrži  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- vanjskog poroznog sloja obogaćen bakrom, uglavnom u obliku  $\text{Cu}_2\text{O}$ .<sup>50,51</sup>

Unutarnji kompaktni sloj otežava prolaz  $\text{Cu}^+$  kationa te sprječava površinsko otapanje legure bakra.

Da iznesene ideje budu jasnije, potrebno je naglasiti da Al ima izrazito veliki afinitet prema kisiku te da je  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jedan od najstabilnijih oksida nađenih u prirodi sa standardnom slobodnom energijom nastajanja od  $864.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pri standardnim uvjetima,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je više od 11 puta stabilniji od  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Pretpostavlja se da pri otapanju Cu-Al legure najprije dolazi do početne brze oksidacije bakra te stvaranja  $\text{Cu}_2\text{O}$  (reakcijom hidrolize 26). Na pojedinim mjestima na granici faza legura/otopina koja su osiromašena Cu stvara se  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (prema reakcijama 30 i 31). Naime, oksidni sloj koji stvara aluminijski brzo postaje sve kompaktniji te učinkovito sprječava daljnji prolaz bakrovih kationa u vanjski dio površinskog sloja. Što je sadržaj Al u leguri veći, veća je i korozivska otpornost legure.<sup>50</sup>

Iznesene pretpostavke u potpunosti potvrđuje SEM (slika 30) i EDS (slika 35) analiza površine provedena nakon anodne polarizacije uzorka. Na SEM snimkama se vidi sloj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koji je popučao zbog agresivne anodne polarizacije s nakupinama poroznog sloja koji se čvršće drži za površinu i nije uklonjen ultrazvučnim postupkom (porozni sloj uz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sadrži  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuCl}$ ). EDS analiza je pokazala visoku površinsku koncentraciju Al i O (pozicija 1), a na nakupinama poroznog sloja (pozicija 2) uz O i Al i određeni postotak

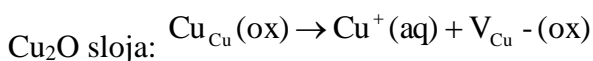
Cu i Cl. Nadalje, ispod oksidnog sloja tj. u njegovim pukotinama potvrđena je velika koncentracija Cu, dok klora praktički nema (pozicija 3).

Cu-Al legure predstavljaju bazni materijal za izradu legura s prisjetljivosti oblika. Uloga Al je prvenstveno u smanjenju težine te povećanju korozijske otpornost legure. Međutim, ove legure proizvedene konvencionalnim postupcima često su vrlo krhke što je povezano s njihovom velikom anizotropijom i krupnozrnatom mikrostrukturom.<sup>2,11,52,53</sup> Na mikrostrukturu se može utjecati mikrolegiranjem te primjenom postupka brzog hlađenja (čime nastaje veliki broj kristalnih klica ograničene veličine).<sup>54-57</sup>

Ovim metodama povećava se: topljivost legiranih elemenata, sposobnost stvaranja metastabilnih faza, smanjenje segregacije dodataka i rafiniranje mikrostrukture.<sup>55-57</sup>

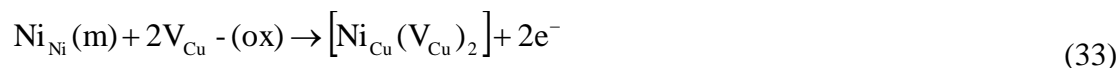
Utvrđeno je da dodatak nekog legirnog elementa u malim količinama može poboljšati mehanička svojstva ovih legura. Tako dodatak Ni zbog izvrsne duktilnosti utječe na rafiniranje mikrostrukture čime se povećava čvrstoća legure, a primijećena je i veća otpornost na koroziju.

SEM snimke površine Cu-Al-Ni legure u odnosu na Cu-Al i Cu ukazuju na pitting koroziju, s pravilno formiranim i dubokim jamicama. Pri većim povećanjima može se primijetiti da je unutar pita postignuta rafinirana martenzitna mikrostruktura (slika 31). EDS analiza na pozicijama van (slika 36) i unutar jamice (slika 37) ukazuje da je uz Cu prisutan i visoki postotak Al, O i Ni. Koncentracija Cl je zanemariva. Možemo zaključiti, da početno nastajanje dubokih pitova, vremenom biva prekriveno stabilnim zaštitnim slojem koji sprječava daljnje otapanje legure (koji sadrži i Ni). Veća korozijska otpornost Cu-Al-Ni legura u odnosu na Cu-Al, se prema literaturi pripisuje ugradnji Ni<sup>2+</sup> iona u Cu<sub>2</sub>O film, čime se konzumira većina pokretnih kationskih vakancija koje uobičajeno postoje u njemu.<sup>47,51</sup> U skladu s „point-defect“ modelom<sup>58,59</sup> pokretne kationske vakancije (V<sub>Cu</sub>-(ox)) ili upražnjena kationska mjesta nastaju otapanjem površinskog



(32)

„Uskakanjem“ Ni u upražnjenu kationsko mjesto na samoj površini legure formira se neutralni kompleks prema reakciji:



Nastajanje kompleksa utječe na smanjenje ionske vodljivost barijernog dijela oksida, čime se u konačnici povećava korozijska otpornost legure.

Kao što je već primijećeno dodatak Mn u binarnu Cu-Al leguru dodatno povećava korozijsku otpornost legure (tablice 1 i 2). Prema literaturi, dodatak Mn u malim količinama utječe na mikrostrukturu legure, tj. smanjuje veličinu zrna kristala. Naime, Mn lako difundira i brzo se raspršuje kroz masu legure, akumulira se na granicama zrna te sprječava daljnji rast zrna.<sup>60-62</sup> Brojna istraživanja su pokazala da ovakvo rafiniranje mikrostrukture, uz poboljšavanje mehaničkih osobina, značajno povećava i korozijsku otpornost legure.<sup>62</sup> Naime, fina mikrostruktura pozitivno utječe na kompaktnost i stabilnost pasivnog filma koji se formira na leguri. Zbog velikog afiniteta Mn prema kisiku, površinski pasivni film na Cu-Al-Mn leguri sadrži i Mn oksid, što je dokazano EDS analizom površine.

SEM snimke površine pokazuju ispucanu strukturu barijernog sloja oštećenu polarizacijom uzorka (slika 32). Prema EDS analizi (slika 38) površinski sloj (pozicije 1 i 2) sadrži visoku koncentraciju O, Al i Mn (tj. smjesu oksida Al i Mn) te manju količinu Cl i Cu. Nadalje, ispod oksidnog sloja tj. u njegovim pukotinama (pozicija 3) potvrđen je velika postotak Cu, manji postotak Mn, Al i O, dok Cl praktički nema. Što znači da su i gola mjesta legure prekrivena tankim oksidnim slojem.

Kao što smo rekli pri razvoju legura s prisjetljivosti oblika potrebno je riješiti osnovne probleme, koji će poboljšati mehanička svojstva legure: smanjiti veličinu zrna, povećati topljivost legirnih elemenata te formirati martenzitnu mikrostrukturu. U tom smislu primijećeno je da dodatak četvrtog legirnog elementa u malim količinama može poboljšati mehanička svojstva ovih legura. Naime, dodatak Ti, B, Zr ili Mn u Cu-Al-Ni leguru smanjuje veličinu zrna kristala te poboljšava mehanička svojstva legure.<sup>60-63</sup> Nadalje, značajan je rad Sauda i suradnika koji su ustanovili da dodatak Mn u Cu-Al-Ni leguru smanjuje veličinu zrna za otprilike 80 % čime se uz mehanička, poboljšavaju i antikorozijska svojstva legure.<sup>62</sup>

Iz tih razloga u ovom radu je proučavano ponašanje četverokomponentne Cu-Al-Mn-Ni legure. Iako su trokomponentne legure pokazale dobru korozijsku otpornost u odnosu na čisti bakar, iznenađujuće je da taj trend u potpunosti ne slijedi Cu-Al-Mn-Ni legura (tablica 1 i 2). Za ovu leguru očekivala se puno bolja korozijska otpornost.

Smatra se da ključnu ulogu za ovako ponašanje legure ima način pripreme legure (koji nije u potpunosti dobro proveden) te količina dodanog Mn od čak 2.50 %. Naime, Saud i suradnici su pokazali da dodatak Mn u trojnu Cu-Al-Ni leguru u malim količinama, tj. do 0.7 % pozitivno utječe na korozijsku otpornost legure (manja  $i_{kor}$ , veći  $R_p$ ), dok daljnji dodatak Mn u leguru povećava njenu koroziju zbog rasta veličine zrna. Ova istraživanja temelje se na činjenici dodatka Mn do 1%.<sup>62</sup>

Za razliku u dosad ispitanih Cu-Al legura, na površini ovog uzorka SEM snimka ukazuje na popucalu strukturu barijernog sloja oštećenu polarizacijom uzorka, ali i krupnozrnastu strukturu na rubnim dijelovima površine (slika 33).

Prema EDS analizi (slika 39) površinski sloj (pozicija 2) sadrži visoku koncentraciju O, Al i Mn (tj. smjesu oksida Al i Mn) te određenu količinu Ni, Cl i Cu. Nadalje, u pukotini ispod oksidnog (pozicija 1) potvrđen je velika postotak Cu, Cl i Al, te manji postotak O, Ni i Mn. Možemo reći da su gola mjesta legure prekrivena tankim oksidnim uz omogućen pristup kloridnih iona. EDS analiza pozicije 3 ukazuje na голу površinu elektrodnog materijala oslobođenu prisustva kisika i klorida (visoki postotak Cu, te manji postotak Al, Ni i Mn).



## 5. ZAKLJUČCI

U radu je proučavano korozijsko ponašanje bakra i različitih legura Cu (Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Mn-Ni) u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini. Analizom dobivenih rezultata ustanovljeno je da:

1. Potencijal otvorenog strujnog kruga legura bakra ovisi o vrsti legirnog elementa u osnovnoj masi metala. Dodatak Al, Ni i Mn pomiče vrijednost potencijala prema pozitivnijim iznosima.
2. Rezultati polarizacijskih mjerenja pokazali su da legirni element nema neki značajniji utjecaj na mehanizam otapanja bakra. Za sve uzorke, anodna reakcija otapanja Cu kontrolirana je difuzijom topljivog  $\text{CuCl}_2^-$  u masu otopine, dok je katodna reakcija izlučivanje kisika (svi uzorci imaju slične vrijednosti Tafelovih nagiba,  $b_a$  i  $b_c$ ).  
Korozijska otpornost ispitivanih uzoraka raste redom:  $\text{Cu} < \text{Cu-Al} < \text{Cu-Al-Ni} < \text{Cu-Al-Mn} < \text{Cu-Al-Mn-Ni}$ . Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor.
3. Rezultati impedancijskih mjerenja ukazuju da je korozijska otpornost ispitivanih uzoraka posljedica formiranja površinskog sloja čija svojstva prvenstveno ovise o kemijskom sastavu osnovnog metala, tj. o vrsti i sadržaju pojedinih legirnih elemenata u uzorku. Legirni elementi kao što su Al, Ni i Mn utječu pozitivno na pasivaciju bakra, te su svojstva površinskog filma bolja (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura). Ovakav utjecaj legiranih elementa u konačnici dovodi do veće korozijske otpornosti bakra koja raste redom:  $\text{Cu} < \text{Cu-Al} < \text{Cu-Al-Ni} < \text{Cu-Al-Mn} < \text{Cu-Al-Mn-Ni}$ .
4. Rezultati elektrokemijskih mjerenja potvrđeni su analizom površine. SEM snimke i EDS analiza ukazali su na ravnomjerno otapanje čistog Cu, dok je na površinama ispitivanih legura ustanovljeno prisustvo oksidnog sloja koji se sastoji od smjese odgovarajućih legirnih elementa.

## 6.LITERATURA

1. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007.
2. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Kem. Ind. 63 (2014) 323.
3. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/index.html#OPCENITO> (19.7.2018.)
4. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar\\_\(element\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element)) (19.7.2018)
5. <http://www.chemsoc.org/> (19.7.2018.)
6. [https://cdn.shopify.com/s/files/1/0812/2247/products/casting-pendant-wholesale-22mm-coin-green-patina-2\\_2048x.jpeg?v=1516659174](https://cdn.shopify.com/s/files/1/0812/2247/products/casting-pendant-wholesale-22mm-coin-green-patina-2_2048x.jpeg?v=1516659174) (19.7.2018.)
7. M. Šoš, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9% NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
8. M. Kliškić, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, predavanja iz Konstrukcijskih materijala, 2015./2016.
9. D. Čubela, Mašinstvo 2 (2002) 83.
10. M. Matulić, Korozijsko ponašanje CuAlMn legure u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
11. I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Kem. Ind. 63 (2014) 331.
12. K. Drobić, Utjecaj pH otopine natrijeva klorida na korozijsko ponašanje CuAlNi legure, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2016.
13. <https://docplayer.net/41786699-Posebni-metalni-materijali.html> (19.7.2018.)
14. A. Vračan, Analiza prijelomnih površina CuAlNi legura s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Zagreb, 2017.
15. I. Gotovac, Ispitivanje korozije legure Cu<sub>13</sub>Al<sub>2,5</sub>Ni<sub>2,5</sub>Mn u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
16. R. Dasgupta, J. Mater. Res., 29 (2014) 1681.
17. <http://nardus.mpn.gov.rs/bitstream/handle/123456789/7408/Disertacija7300.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (20.7.2018.)
18. D. Gracić, Inhibicija korozije bakra pomoću propolisa, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
19. A. Pappo, Elektrokemijska svojstva nehrđajućeg čelika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
20. [https://www.hdki.hr/\\_download/repository/KIO-EI\\_1i2.pdf](https://www.hdki.hr/_download/repository/KIO-EI_1i2.pdf) (20.7.2018.)
21. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
22. D. Landolt, Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion, u P. Marcus, J. Oudar (ur.) Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, New York, 1995.
23. Southampton Electrochemistry Group, Instrumental Method in Electrochemistry, Ellis Horwood, London, 1990.
24. M. Stern, A. L. Geary, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 56.
25. M. Stern, Corrosion, 14 (1958) 440.
26. PAR, Application Note CORR-4, Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques.
27. PAR, Application Note AC-I. Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy.
28. S. Spajić, Metalografska analiza, Univerza v Ljubljani, Fakultet za naravoslovlje in tehnologijo, Odelek za montanistiko, Ljubljana, 1993.

29. *S. Kožuh*, Utjecaj toplinske obradbe na svojstva i mikrostrukturu zavarenog austenitnog nehrđajućeg čelika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
30. *D. Maljković*, Spektrometrija, Tehnička enciklopedija br. 12, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1992.
31. *B.A. Boukamp*, Equivalent Circuit, University of Twente, Twente, Netherland, 1989.
32. *D.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Bebere, B. Tribollet*, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2825.
33. *A.L. Bacarella, J.C. Griess*, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 459.
34. *F.K. Crundwell*, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2707.
35. *H.P. Lee, K. Nobe*, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2035.
36. *C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M.M. Musiani*, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 374.
37. *C. Fiaud*, Proceedings of the 8th European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. No. 10 (1995) 929.
38. *W.A. Badawy, R.M. El-Sherif, H. Shehata*, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4501.
39. *G. Cicileo, B. Rosales, F. Varela, J. Vilche*, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1359.
40. *D. Zhang, L. Gao, G. Zhou*, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 287.
41. *A. Srivastava, R. Balasubramaniam*, *Mater. Corros.* 56 (2005) 611.
42. *W.A. Badawy, K.M. Ismail, A.M. Fathi*, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3603.
43. *E. Sherif, S.M. Park*, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4665.
44. *I.D. Raistrick, J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti*, in: *J.R. Macdonald (Ed.), Impedance Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, New York, 1987.
45. *U. Rammelt, G. Reinhard*, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1045.
46. *Z. Stoynov*, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1493
47. *H. Nady, N.H. Hilal, M.M. Rabeiee, W.A. Badawy*, *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 945.
48. *W.A. Badawy, F.M. Al-Kharafi, A.S. El-Azab*, *Corros. Sci.* 41 (1999) 709.
49. *W.A. Badawy, M. El-Rabeiee, N.H. Hilal, H. Nady*, *Electrochim. Acta* 56 (2010) 913.
50. *J.A. Wharton, R.C. Barik, G. Kear, R.J.K. Wood, K.R. Stokes, F.C Walsh*, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3336.
51. *W.A. Badawy, M. El-Rabeiee, N.H. Hilal, H. Nady*, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1880.
52. *S. Yang, F. Zhang, J. Wu, Y. Lu, Z. Shi, C. Wang, X. Liu*, *Mater. Des.* 115 (2017) 17.
53. *S. Sathish, U. S. Mallik, T. N. Raju*, *JMMCE*, 2 (2014) 71
54. *K. K. Alaneme, E. A. Okotete, M. O. Bodunrin*, *Corros. Rev.*, 35 (2017) 1.
55. *S. Matsuoka, M. Hasebe, R. Oshima, F. E. Fujita*, *Jpn J Appl Phys Pt*, 22 (1983) L528.
56. *M. Bizjak, B. Karpe, G. Jakša, J. Kovač*, *Appl. Surf. Sci.* 277 (2013) 837.
57. *Y-W. Kim, Y-M. Yun, T-H. Nam*, *Mat. Sci. Eng. A*, 438-440 (2006) 545
58. *D.D. Macdonald, M. Urquidi*, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 555.
59. *D.D. Macdonald*, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3434.
60. *G.N. Sure, L.C. Brown*, 15 (1984) 1613.
61. *V. Sampath*, *Smart Mater. Struct.* 14 (2005) S253.
62. *S.N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H.R. Bakhsheshi-Rad*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25 (2015) 1158.
63. *K. Adachi, K. Shoji, Y. Hamada*, *ISIJ Int.*, 29 (1989) 378.