

# Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlMnZn legure u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopini

---

Garvanović, Ines

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:275835>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-29**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**ISPITIVANJE KOROZIJSKOG PONAŠANJA CuAlMnZn LEGURE U**  
**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> OTOPINI**

**DIPLOMSKI RAD**

**INES GARVANOVIĆ**

**Matični broj: 285**

**Split, rujan 2021.**



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

**ISPITIVANJE KOROZIJSKOG PONAŠANJA CuAlMnZn LEGURE U**  
**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> OTOPINI**

**DIPLOMSKI RAD**

**INES GARVANOVIĆ**

**Matični broj: 285**

**Split, rujan 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**MATERIALS**

**CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMnZn ALLOY IN Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
SOLUTION**

**DIPLOMA THESIS**

**INES GARVANOVIĆ**

**Parent number: 285**

**Split, September 2021.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

### DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemijske tehnologije: Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo

**Tema rada:** Prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020. godine.

**Mentor:** Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

### ISPITIVANJE KOROZIJSKOG PONAŠANJA CuAlMnZn LEGURE U Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> OTOPINI

**Ines Garvanović, broj indeksa: 285**

#### Sažetak:

U radu je ispitan utjecaj temperature elektrolita, 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na korozijско ponašanje CuAlMnZn legure. Ispitivanja su provedena različitim nedestruktivnim elektrokemijским metodama kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne polarizacije i elektrokemijске impedancijske spektroskopije kao i destruktivnim metodama u širokom području potencijala kao što su potenciodinamička polarizacijska metoda i metoda cikličke polarizacije. Rezultati ispitivanja su pokazali negativan utjecaj temperature elektrolita na korozijско otpornost legure. Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja, korodirane površine elektroda ispitane su svjetlosnim mikroskopom. Utjecaj vremena izlaganja elektrolitu na korozijско ponašanje legure ispitano je određivanjem polarizacijskog otpora mjerenjima metodom linearne polarizacije u vremenskom periodu od 48 h. Ispitivanja su pokazala smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora s vremenom.

**Ključne riječi:** CuAlMnZn legura, korozija, polarizacija, optička mikroskopija, ciklička voltometrija

**Rad sadrži:** 43 stranice, 29 slika, 4 tablice, 55 literarnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

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

**Datum obrane:** 16.09.2021.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology Split  
Graduate study of Chemical Technology: Materials

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject:** Was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 6. (15. and 16. December 2020.)

**Mentor:** Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor

### CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMnZn ALLOY IN Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SOLUTION

Ines Garvanović, indeks number: 285

**Abstract:**

The effect of electrolyte temperature, 0.5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution on the corrosion behavior of CuAlMnZn alloy was investigated. The measurements were performed by various non-destructive electrochemical methods such as open circuit potential measurement, linear polarization method and electrochemical impedance spectroscopy as well as destructive methods in a wide range of potentials such as potentiodynamic polarization method and cyclic polarization method. The results showed a negative effect of electrolyte temperature on the corrosion resistance of the alloy. After potentiodynamic polarization measurements, the corroded electrode surfaces were examined with a light microscope. The influence of electrolyte exposure time on the corrosion behavior of the alloy was examined by determining the polarization resistance measurements using linear polarization method over a time-period of 48 h. Results have shown a decrease in polarization resistance over time.

**Keywords:** CuAlMnZn alloy, corrosion, polarization, optical microscopy, cyclic voltametry

**Thesis contains:** 43 pages, 29 pictures, 4 tables, 55 literature references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Ph.D. Senka Gudić, Full Professor             | chair person |
| 2. Ph.D. Mario Nikola Mužek, Assistant Professor | member       |
| 3. Ph.D. Ladislav Vrsalović, Full Professor      | supervisor   |

**Defence date:** September 16 2021.

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u vremenskom razdoblju od srpnja do rujna 2021. godine.*



## *ZAHVALA*

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na uloženom trudu, stručnim i znanstvenim savjetima, objašnjenjima i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom studija.

## ZADATAK RADA

1. Provesti ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlMnZn dobivene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , pri  $\text{pH} = 7$  i temperaturama 15, 25, 35 i 45 °C, elektrokemijskim metodama (mjenjenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije, metodom cikličke voltametrije i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije).  
Utjecaj vremena izlaganja legure otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ispitati u vremenskom periodu od 48 h mjerenjem polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije (nakon 1 h, 5 h, 24 h, 48 h)
2. Nakon polarizacijskih mjerenja, korodirane površine elektroda ispitati optičkim mikroskopom.
3. Na temelju dobivenih rezultata zaključiti o utjecaju sulfatnih iona na koroziju CuAlMnZn legure.

## SAŽETAK RADA

U radu je ispitan utjecaj temperature elektrolita,  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na korozijsko ponašanje CuAlMnZn legure. Ispitivanja su provedena različitim nedestruktivnim elektrokemijskim metodama kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije kao i destruktivnim metodama u širokom području potencijala kao što su potenciodinamička polarizacijska metoda i metoda cikličke polarizacije. Rezultati ispitivanja su pokazali negativan utjecaj temperature elektrolita na korozijsku otpornost legure. Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja, korodirane površine elektroda ispitane su svjetlosnim mikroskopom. Utjecaj vremena izlaganja elektrolitu na korozijsko ponašanje legure ispitano je određivanjem polarizacijskog otpora mjerenjima metodom linearne polarizacije u vremenskom periodu od 48 h. Ispitivanja su pokazala smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora s vremenom.

**Ključne riječi:** CuAlMnZn legura, korozija, polarizacija, optička mikroskopija, ciklička voltametrija

## SUMMARY

The effect of electrolyte temperature, 0.5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution on the corrosion behavior of CuAlMnZn alloy was investigated. The measurements were performed by various non-destructive electrochemical methods such as open circuit potential measurement, linear polarization method and electrochemical impedance spectroscopy as well as destructive methods in a wide range of potentials such as potentiodynamic polarization method and cyclic polarization method. The results showed a negative effect of electrolyte temperature on the corrosion resistance of the alloy. After potentiodynamic polarization measurements, the corroded electrode surfaces were examined with a light microscope. The influence of electrolyte exposure time on the corrosion behavior of the alloy was examined by determining the polarization resistance measurements using linear polarization method over a time-period of 48 h. Results have shown a decrease in polarization resistance over time.

**Keywords:** CuAlMnZn alloy, corrosion, polarization, optical microscopy, cyclic voltametry

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Legure s prisjetljivosti oblika.....	2
1.2. Primjena legura s prisjetljivosti oblika .....	2
1.3. Transformacije legura s efektom prisjetljivosti oblika.....	4
1.4. Efekt prisjetljivosti oblika .....	7
1.4.1. Jednosmjerni efekt .....	8
1.4.2. Dvosmjerni efekt.....	9
1.4.3. Pseudoplastičnost.....	9
1.5. Podjela legura s prisjetljivosti oblika .....	10
1.5.1. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra .....	10
1.6. Korozija metala .....	13
1.6.1. Klasifikacija korozije .....	14
1.6.2. Korozijsko ponašanje bakra i legura bakra.....	15
1.7. Eksperimentalne metode .....	17
1.7.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga .....	17
1.7.2. Metoda linearne polarizacije .....	18
1.7.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda.....	19
1.7.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	24
2.1. Priprema radne elektrode i elektrolita.....	24
2.2. Aparatura i metode mjerenja.....	25
3. REZULTATI.....	27
3.1. Ispitivanje utjecaja temperature elektrolita na elektrokemijsko ponašanje CuAlMnZn legure .....	27
3.1.1 Mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga.....	27
3.1.2. Mjerenja metodom linearne polarizacije .....	28
3.1.3. Mjerenja potenciodinamičkom polarizacijskom metodom .....	29

3.1.4. Mjerenja metodom cikličke voltametrije .....	30
3.1.5. Mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije .....	31
3.2. Ispitivanje utjecaja vremena izlaganja elektrolitu na elektrokemijsko ponašanje CuAlMnZn legure .....	32
3.3. Rezultati ispitivanje korodiranih površina CuAlMnZn legure nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja .....	33
4. RASPRAVA.....	34
5. ZAKLJUČCI.....	39
6. LITERATURA.....	40

## UVOD

Tijekom posljednjeg desetljeća pametni materijali i strukture dobivaju sve veću pozornost zbog visokog znanstvenog i tehnološkog značaja. Legure s prisjetljivosti oblika jedna su od najvažnijih vrsta pametnih i/ili inteligentnih materijala. Izraz legure s prisjetljivosti oblika (engl. *shape memory alloys* - SMA) odnosi se na skupinu metalnih materijala koji se mogu vratiti u neki prethodno definirani oblik ili dimenzije kada su podvrgnuti odgovarajućem toplinskom ciklusu. Među mnogim sustavima legura koji pokazuju svojstvo prisjetljivosti oblika, najviše su istraživane i praktično se koriste Ni-Ti legure, kao i legure na bazi bakra i željeza.<sup>(1-3)</sup> Legure Ni-Ti imaju široku primjenu u strojarskoj, elektrotehničkoj, automobilskoj i zrakoplovnoj industriji te medicini zbog vrlo povoljnih termomehaničkih i termoelektričnih svojstava te biokompatibilnosti. Međutim proizvodnja ovih legura je složena i skupa pa se u praktičnoj primjeni nastoje zamijeniti s drugim legurama sličnih svojstava. Legure na bazi bakra su jeftinije za proizvodnju, lakše se tale i lijevaju, a mogu se primjenjivati u širem temperaturnom području (do 200 °C). Osnovni nedostatak ovih legura je nezadovoljavajuća čvrstoća, krhkost i sklonost loma na granici zrna.<sup>(4)</sup> Iz tog razloga nastoje se razviti nove legure kombiniranjem različitih legiranih elemenata, a koje bi pokazale što bolja svojstva. Tako su razvijene legure na bazi CuAlMn koje pokazuju bolju duktilnost, veću mogućnost prigušenja vibracija, kao i visoku sposobnost oporavka oblika. Daljnji razvoj Cu-SMA legura usmjeren je na dodatak četvrtog legirnog elementa koji bi dodatno poboljšao mehanička svojstva legura, bez smanjenja svojstva prisjetljivosti oblika.

U praktičnim primjenama, ove legure mogu biti izložene različitim korozivnim agensima što kroz dulji vremenski period može dovesti do pojave različitih oblika korozije, gubitka njihovih poželjnih svojstava pa čak i do razaranja dijelova konstrukcija izrađenih od ovih legura. Stoga je potrebno prije njihove primjene u praksi ustanoviti korozivno ponašanje legura u različitim uvjetima. Najčešći korozivni agens u prirodi su kloridni ioni pa se i najviše korozivnih ispitivanja provodi u kloridnim elektrolitima. Uz kloridne ione, industrijska atmosfera i vode često sadrže i sulfatne ione pa su provedena ispitivanja bila fokusirana na utjecaj sulfatnih iona na korozivno ponašanje CuAlMnZn legure. Pratio se utjecaj povišenja temperature elektrolita te su ispitivanja rađena u granicama od 15 °C do 45 °C, dok se utjecaj vremena izlaganja legure korozivnom mediju ispitivao u vremenskom periodu od 48 h od uranjanja u elektrolit.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Legure s prisjetljivosti oblika

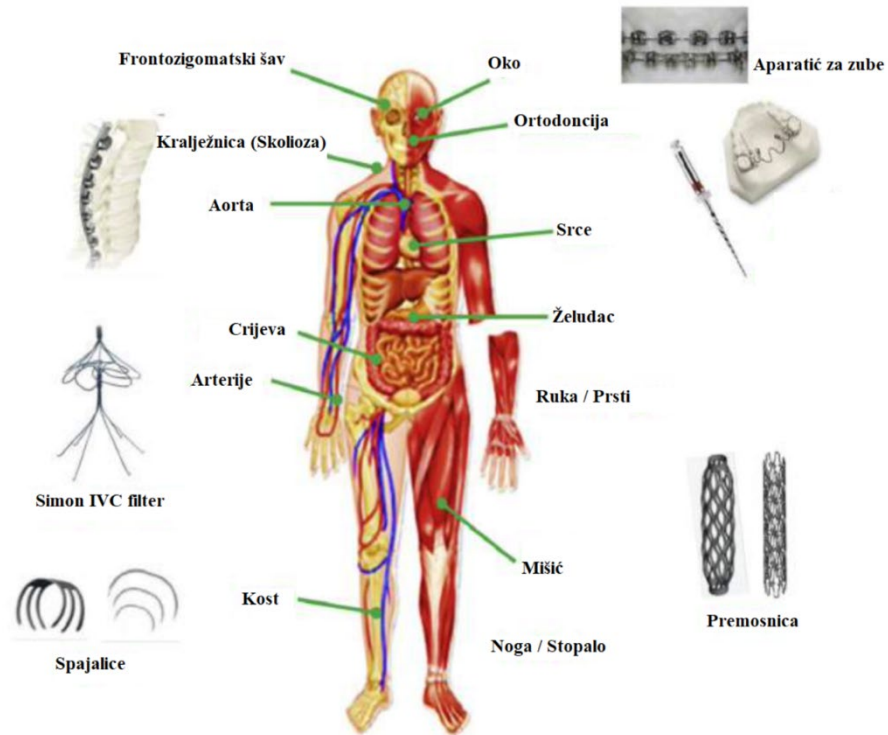
Legure s prisjetljivosti oblika pripadaju posebnoj skupini materijala pod nazivom tzv. „pametni materijali“ čija je glavna osobina mogućnost vraćanja u prethodno definirani oblik ili stanje nakon provedenog ciklusa grijanje/hlađenje. Naime, promjenom temperature dolazi do fazne transformacije legura u čvrstom stanju koji karakterizira promjena u kristalografskoj strukturi materijala. Pokretačka snaga ove fazne promjene je razlika u kemijskoj slobodnoj energiji dviju faza, koja pak ovisi o temperaturi i o stanju naprežanja materijala. Ova se fazna promjena naziva martenzitna fazna transformacija i potpuno je reverzibilne i bezdifuzijske prirode, koja se kod ovih legura odvija pri relativno niskim temperaturama, što za posljedicu dovodi do promjene u obliku, volumenu i strukturi.<sup>(5)</sup> Ove legure se mogu plastično deformirati na niskoj temperaturi, pri čemu ostaju deformirane dok se ne izlože višim temperaturama, pri čemu dolazi do njihovog potpunog „oporavka“, odnosno vraćanja u svoj prvobitni izvorni oblik.<sup>(6)</sup> U trenutku oporavka ove legure mogu proizvesti silu ili pomak kao funkciju temperature. Mnoge legure imaju sposobnost kombinacije oba efekta: sile i pomaka. Prilikom zagrijavanja ovakvih legura, moguće je postići promjenu oblika, položaja privlačenja materijala, njegovo proširivanje, savijanje, sabijanje ili torziju. Glavne značajke materijala sa svojstvom prisjetljivosti oblika su relativno visoka sila tijekom promjene oblika, relativno velika deformacija oblika s malom promjenom temperature, dobra oblikovnost, jednostavna primjena, kao i visoka čvrstoća.<sup>(4,7,8)</sup>

## 1.2. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

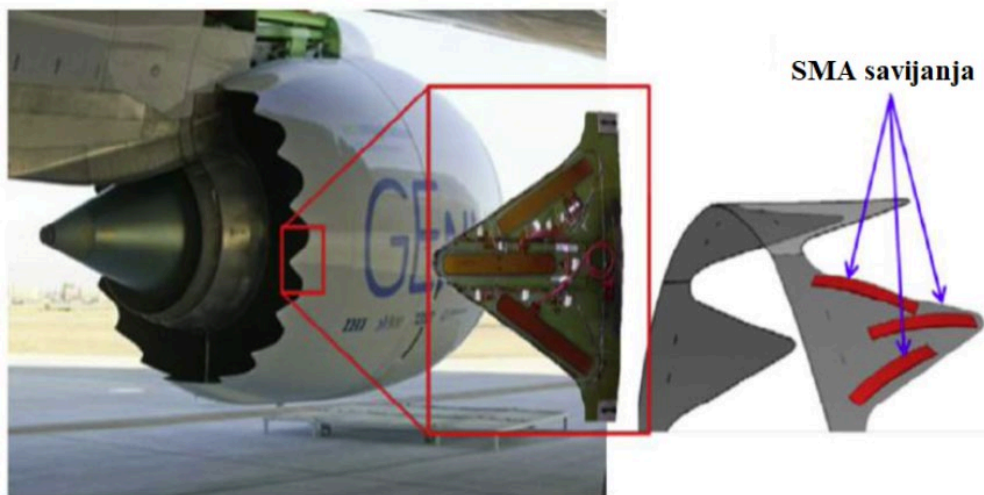
Legure s prisjetljivosti oblika imaju široku primjenu u različitim područjima. Prvotnu primjenu pronašle su u vojnoj i zrakoplovnoj industriji, međutim danas se široko primjenjuju u medicini, robotici, elektroničkoj industriji, transportnoj industriji i sl. Područja primjene legura s prisjetljivosti oblika su:

- elektrotehnika i računarstvo (izrada senzora, sigurnosnih ventila, antena za mobilne uređaje, prekidača i električnih spojnika),
- sigurnosna i zaštitna oprema,
- automatizacija i upravljanje,
- stomatologija i medicina (implantati, prenosnice krvnih žila, ortopedske naprave, okviri naočala), (slika 1),
- robotika,
- zrakoplovna industrija (slika 2) i automobilska industrija.<sup>(3,9)</sup>





Slika 1. Postojeće i potencijalne SMA aplikacije u biomedicinskoj domeni<sup>(9)</sup>



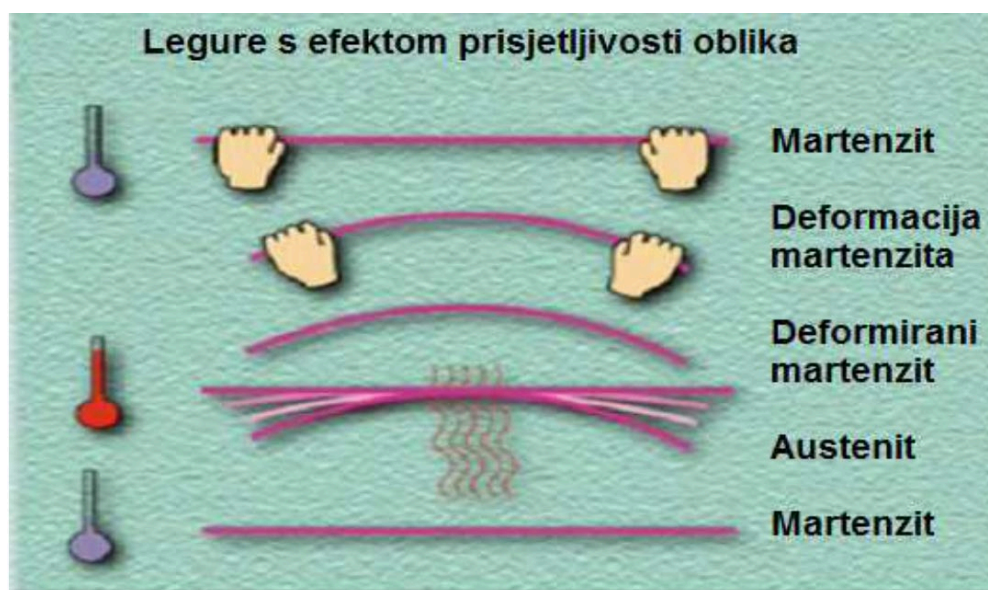
Slika 2. Boeingovo turbo-puhalo s promjenjivom geometrijom<sup>(9)</sup>

### 1.3. Transformacije legura s efektom prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivošću oblika imaju dvije stabilne faze:

- Austenitna faza – A (stabilna pri višim temperaturama),
- Martenzitna faza – M (stabilna pri nižim temperaturama).

Martenzitna transformacija je trenutni proces kristaliziranja bez difuzije, pri kojoj se neki atomi pomiču iz početnog položaja u kristalnoj rešetci pomoću mehanizma sličnog smicanju, što dovodi do transformacije prostorno centrirane kubične matične faze austenita u dvostruku martenzitnu fazu sa strukturom gusto pakovane heksagonalne rešetke. Dakle, razlika navedenih faza je u kristalnim strukturama. S obzirom na kristalno zrno austenitne faze, moguće je nastajanje 6 grupa martenzitnih ploča s po 4 međusobno različite orijentacije martenzita, odnosno ukupno je moguće 24 varijante martenzita. Morfologija martenzita može biti inducirana naprežanjem ili samoprilagođavajuća. Martenzitna faza nastaje u obliku tankih pločica, štapića ili iglica s definiranom kristalnom orijentacijom s obzirom na kristal početne austenitne faze. Struktura austenita relativno je tvrda i ima mnogo veći Youngov modul te je stabilna pri visokim temperaturama, dok je martenzitna struktura mekša i podatnija, odnosno može se lako deformirati primjenom vanjske sile i stabilna je pri nižim temperaturama. Legure s prisjetljivošću oblika imaju kompleksnije ponašanje od uobičajenih materijala zbog svojih jedinstvenih svojstava kao što su pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika kao posljedica fazne transformacije austenita u martenzit.<sup>(3)</sup>



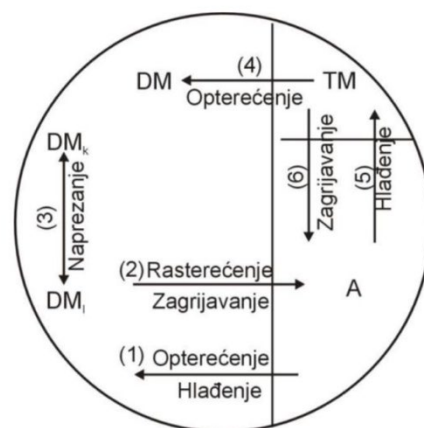
Slika 3. Transformacija legura s efektom prisjetljivosti oblika<sup>(7)</sup>

Uvjeti potrebni za samoprilagođavajuću morfologiju martenzita su sljedeći:

- geometrijski (prisutnost najmanje dviju varijanti martenzita),
- makroskopski (komponente deformacije osnovne legure svesti na minimum),
- mikroskopski (nastajanje kristalografski povoljnih, koherentnih ravnina između martenzitnih varijanti).<sup>(7)</sup>

Austenit i samoprilagođavajući martenzit imaju sposobnost koegzistiranja tijekom toplinskih ciklusa bez naprezanja. Veze između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita induciranog naprezanjem i 6 mogućih transformacija između njih su:

- austenit koji se transformira u naprezanjem induciran martenzit djelovanjem naprezanja ( $A \rightarrow DM$ ),
- naprezanjem induciran martenzit transformira se povratno u austenit nakon rasterećenja pri visokim temperaturama ( $DM \rightarrow A$ ),
- naprezanjem induciran martenzit (varijanta k) transformira se u drugi naprezanjem induciran martenzit (varijanta l) pri naprezanju ( $DM_k \rightarrow DM_l$ ),
- samoprilagođavajući martenzit transformira se u naprezanjem induciran martenzit pri određenom naprezanju ( $TM \rightarrow DM$ ),
- austenit se transformira u naprezanjem induciran martenzit pri naprezanju ( $A \rightarrow DM$ ),
- samoprilagođavajući martenzit se transformira u austenit pri zagrijavanju ( $TM \rightarrow A$ ).<sup>(7)</sup>



Slika 4. Shematski prikaz šest faznih transformacija legura s prisjetljivošću oblika<sup>(10)</sup>

U prethodnom shematskom prikazu faznih transformacija oznake A, TM, DM, DMk iDMl imaju sljedeće značenje:

A – austenit,

TM – samoprilagođavajući martenzit,

DM – naprežanjem inducirani martenzit,

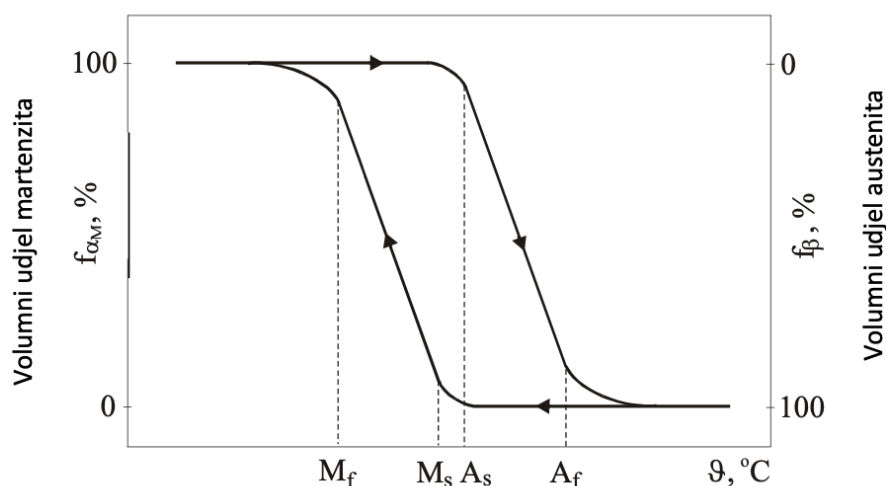
DMk – naprežanjem inducirani martenzit (varijanta k),

DMl – naprežanjem inudcirani martenzit (varijanta l).

Temperature karakteristične za cjelokupni ciklus termoelastične martenzitne transformacije su:

- $A_s$  – temperatura početka austenitne transformacije,
- $A_f$  – temperatura završetka austenitne transformacije,
- $M_s$  – temperatura početka martenzitne transformacije,
- $M_f$  – temperatura završetka martenzitne transformacije.<sup>(10)</sup>

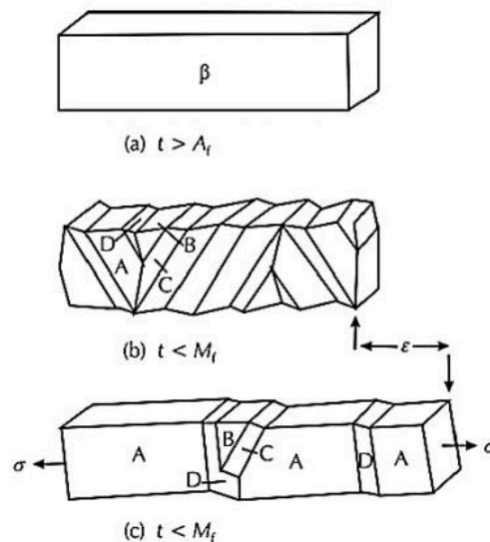
Faktori koji utječu na vrijednost ovih temperatura su kemijski sastav legure, brzina hlađenja, način toplinske obrade, veličina zrna i broj transformacijskih ciklusa.<sup>(11)</sup> Usljed transformacije dolazi do pojave temperaturne histereze jer se transformacije, koje se odvijaju zagrijavanjem i hlađenjem, temperaturno ne preklapaju (slika 5).



Slika 5. Shematski prikaz martenzitne transformacije u ovisnosti o temperaturi<sup>(12)</sup>

Transformacije počinju iz faze visoke uređenosti (austenitna  $\beta$ -faza (slika 6 (a)) u fazu niske uređenosti (slika 6 (b)). Martenzit će nastati spontano klizanjem ili srastanjem bez promjene oblika ako nema primjene naprežanja, međutim ako se primjeni mehaničko opterećenje doći

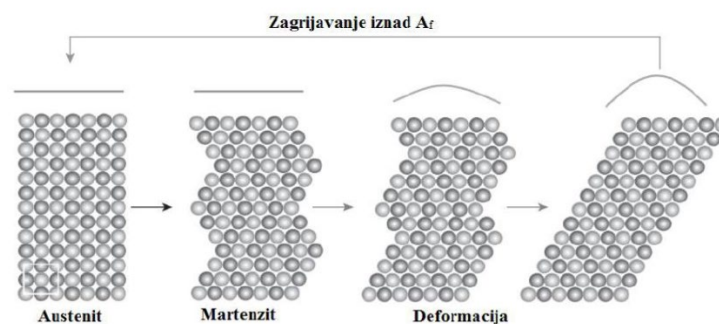
će do reorijentacije martenzitne pločice kao i neelastičnog istežanja, gdje u smjeru primijenjenog naprežanja nastaje dominantna varijanta A martenzita (slika 6 (c)). Zagrijavanjem iznad određene temperature martenzit se transformira u austenit uslijed čega deformacija nestaje.<sup>(13)</sup>



Slika 6. Shematski prikaz kristala  $\beta$ -faze (a), spontano nastali martenzit (A, B, C, D - sraslačke varijante nakon hlađenja i transformacije u martenzit (b)), martenzitna struktura nakon podvrgavanja naprežanju (c)<sup>(4,12)</sup>

#### 1.4. Efekt prisjetljivosti oblika

Pojam *efekt prisjetljivosti oblika* primijenjen je za pojavu oporavka oblika koji je primijećen kod nekih legura koje se iz deformiranog oblika u kojem se nalaze pri niskim temperaturama, a koji je dobiven plastičnom deformacijom, izlaganjem povišenim temperaturama mogu vratiti u svoj izvorni nedeformirani oblik, kao da su ga „zapamtile“.



Slika 7. Mehanizam efekta prisjetljivosti oblika<sup>(14)</sup>

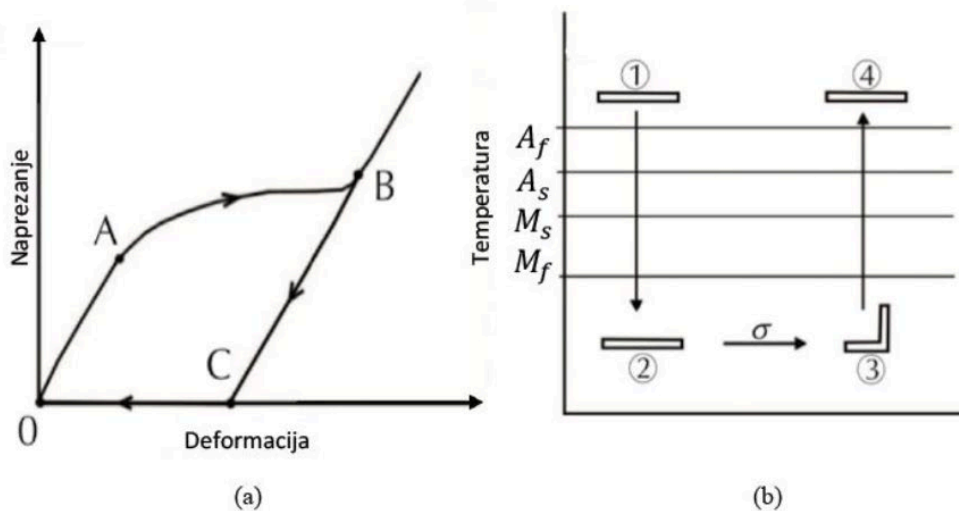
Kod svih materijala s prisjetljivosti oblika privremeni oblik dobiva se određenim postupkom, kao npr. toplinskom ili termomehaničkom obradom. Najistaknutija metoda „programiranja“ je deformiranje pri povišenim temperaturama, iznad temperature  $A_f$ , zatim hlađenje na sobnoj temperaturi, pri čemu legura biva podvrgnuta naprezanju.

Legure s prisjetljivosti oblika određene su s tri moguća efekta:

- jednosmjerni efekt,
- dvosmjerni efekt,
- pseudoelastičnost.<sup>(15,16)</sup>

#### 1.4.1. Jednosmjerni efekt

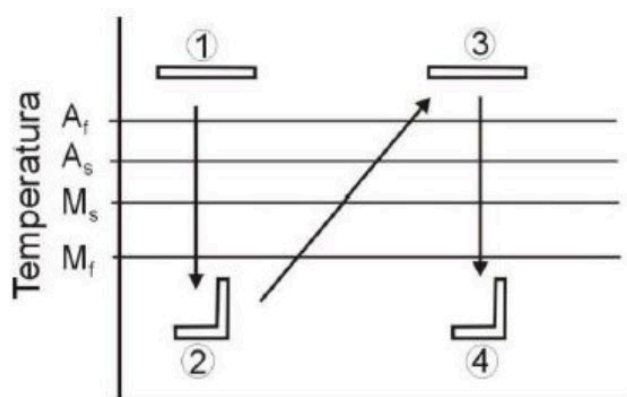
Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika karakterističan je po tome što legura „pamti“ samo oblik austenitne faze (slika 8). Naime, nalazi li se legura u stanju samoprilagođavajućeg martenzita deformirana nekim mehaničkim opterećenjem, nakon čega biva rasterećena (uklanjanjem sile koja je izazvala plastičnu deformaciju), legura će i dalje biti deformirana. U svoj prvobitni oblik vraća se nakon zagrijavanja do temperature završetka austenitne transformacije.<sup>(17,18)</sup>



Slika 8. Dijagram naprezanja, deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika a) te shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika b) <sup>(4)</sup>

### 1.4.2. Dvosmjerni efekt

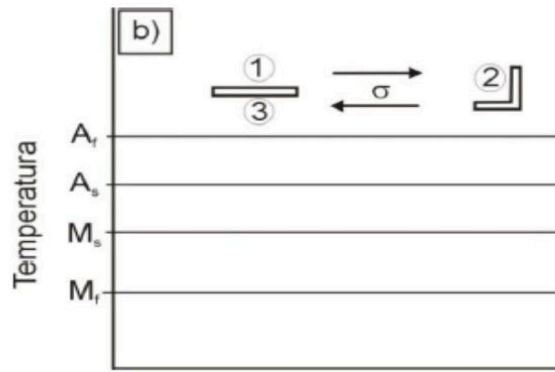
Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika (slika 9) omogućava leguri mijenjanje oblika tijekom toplinskih ciklusa zagrijavanja i hlađenja između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika. Dakle legura „pamti“ oba oblika. Tijekom martenzitne transformacije dolazi do mikrostrukturnih promjena. Kako bi legura naučila svoj željeni oblik, potrebno je provesti „treening“ legure koji je moguće provesti na više načina. Jedan od načina treniranja legure je termomehaničko cikliranje legure, odnosno promjena oblika legure promjenom temperature. Postoji i metoda treninga primjenom naprezanja radi stabilizacije inducirano martenzita nakon čega dolazi do rasta precipitata  $\gamma$ -faze. Na taj način prati se deformacijsko polje koje može nastati ili nestati promjenom temperature.<sup>(19)</sup>



Slika 9. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika<sup>(4)</sup>

### 1.4.3. Pseudoplastičnost

Pseudoplastičnost je pojava nastanka martenzitne faze uz primjenu termomehaničkog opterećenja (slika 10). Termomehaničko opterećenje je istovremeni utjecaj toplinskog i mehaničkog opterećenja. Izvodi se pri temperaturama većim od temperature završetka austenitne transformacije i na tom području je austenitna faza stabilna. Pri termomehaničkom opterećenju uz konstantnu temperaturu iz austenitne faze nastaje inducirani martenzit te je njegova struktura stabilna samo uz konstantnu primjenu sile, dok prestankom djelovanja sile prelazi u izvornu martenzitnu fazu.



Slika 10. Shematski prikaz pseudoelastičnosti<sup>(4)</sup>

## 1.5. Podjela legura s prisjetljivosti oblika

Najpoznatije legure s prisjetljivošću oblika dijele se na:

- Legure na bazi nikla NiTi, NiMnGa,
- Legure na bazi bakra CuZnX, CuAlX, CuZnAlX,
- Legure na bazi željeza FeMn, FePt, FeMnSi, FeCoNiTi,
- Legure na bazi plemenitih metala AuAg, AuCd, PtAl, PtTi, PtGa,
- „egzotične“ legure InCd, InTe, VNb.

Najznačajnije legure koje se koriste u industriji su legure na bazi bakra i Nitinol legura koje posjeduju dobru biokompatibilnost, korozijsku postojanost, visoku čvrstoću, otpornost prema mehaničkom i toplinskom zamoru, ali i visoku cijenu.<sup>(20)</sup>

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

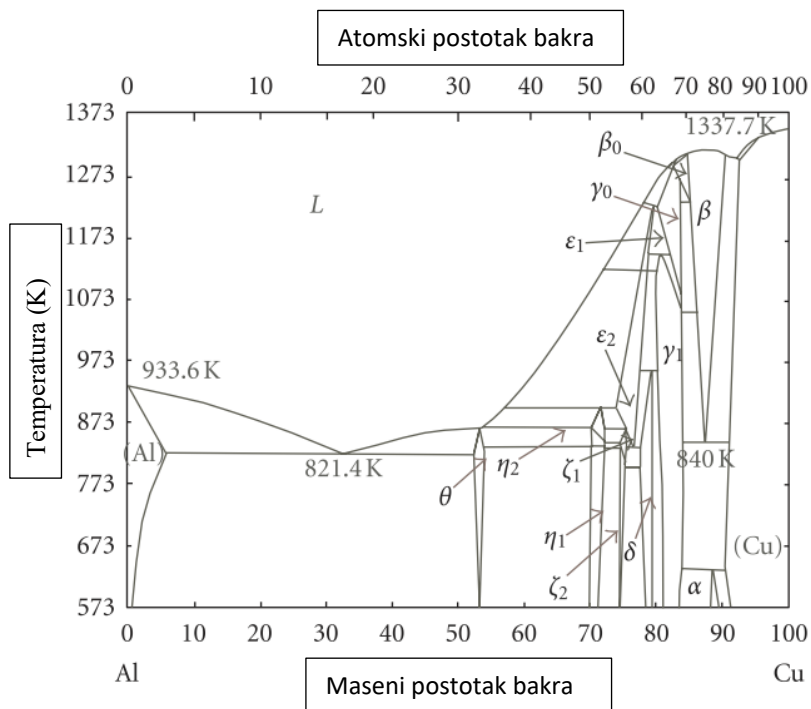
Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra tehnički su važni materijali dobrih mehaničkih svojstava te se mogu dobro lijevati i obrađivati metodama tople i hladne deformacije, kao i termičkim metodama. Također, bakrene legure su vrlo dobri električni i toplinski vodiči i posjeduju visoku otpornost prema koroziji i habanju. Sadrže elemente poput mangana, cerija, kobalta, bora, željeza, titana, cirkonija, vanadija u cilju poboljšavanja mikrostrukture. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra nisu lako deformabilne u nisko-temperaturnoj martenzitnoj fazi što se može pripisati krhkosti izazvanoj grubozrnatom strukturom, visokim stupnjem uređenosti strukture kao i elastičnom anizotropijom. Također, legure na bazi bakra mogu se podvrgnuti procesima „starenja“ koje rezultira stabilnošću i ima utjecaj na temperaturne transformacije. Prednost SMA legura na bazi bakra su relativno niski troškovi



produkcije što omogućava njihovu proizvodnju metalurškim postupcima kao što su metalurgija praha i hidrometalurgija. Također imaju najbolju toplinsku i električnu vodljivost u odnosu na ostale SMA legure, široki raspon temperatura transformacije (do  $\pm 200$  °C) i visoki koeficijent prigušenja. S obzirom da se izrađuju od jeftinijeg materijala smatraju se dobrom alternativom NiTi legurama u određenim područjima primjene.<sup>(2,15)</sup>

## CuAl legure

Najznačajnija legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra je CuAl legura. Legiranjem s elementima kao što su Be, Mn ili Ni svojstva legura se znatno poboljšavaju. Legiranjem binarnih CuAl legura povećava se termička stabilnost legure i ubrzava nastanak faza pri višim temperaturama.<sup>(21)</sup> CuAl legura tijekom martenzitne transformacije sadrži intermetalnu  $\beta$ -fazu. Za ovu binarnu leguru temperaturna transformacija je visoka, iznad 100 °C, a dodatkom trećeg elementa, Ni, omogućava se stabilizacija martenzitne transformacije. Fazni dijagram binarne legure CuAl pokazuje da je samo na temperaturi iznad 500 °C  $\beta$ -faza stabilna (slika 11).



Slika 11. Fazni dijagram binarne legure CuAl<sup>(22,23)</sup>

Na slici 11 mogu se vidjeti pri kojim uvjetima nastaju različite faze u Al-Cu leguri. Tako se Al-Cu faze  $\beta_0$ ,  $\beta$ ,  $\gamma_0$  i  $\epsilon_2$  formiraju u temperaturnom području od 1373 do 823 K, dok se faze  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ),  $\eta_1$  ( $\text{AlCu}$ ),  $\delta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ ),  $\zeta_2$  ( $\text{Al}_3\text{Cu}_4$ ) javljaju kao stabilne faze ispod 823 K.

Nastanak različitih faza uvjetovan je koncentracijom pojedinog elementa, kao i s brzinom hlađenja tijekom skrućivanja.<sup>(23)</sup>

Na temperaturama nižim od 200 °C dolazi do efekta prisjetljivosti oblika zbog čega je nužno primijeniti ubrzano hlađenje legure. CuAl legura ima širu primjenu u visoko-temperaturnom području u odnosu na NiTi legure, kod kojih se fazne transformacije odvijaju na temperaturama nižim od 100 °C.

### **CuZnAl legure**

CuZnAl se smatra drugom komercijalno najviše primjenjivom legurom nakon NiTi. Do martenzitne transformacije dolazi ispod sobne temperature. Komercijalna primjena CuZnAl legure je ograničena zbog tendencije početne faze da se starenjem ili pregrijavanjem raspada na ravnotežnu fazu te se zbog toga temperatura transformacije ograničava na otprilike 100 °C uz stabilizaciju martenzita. Ovu leguru karakterizira jednostavnija i jeftinija proizvodnja, visoka električna i toplinska vodljivost, dobra duktilnost. Dodatkom cinka proizvodni troškovi se smanjuju te se povećava dostupnost legure na tržištu.

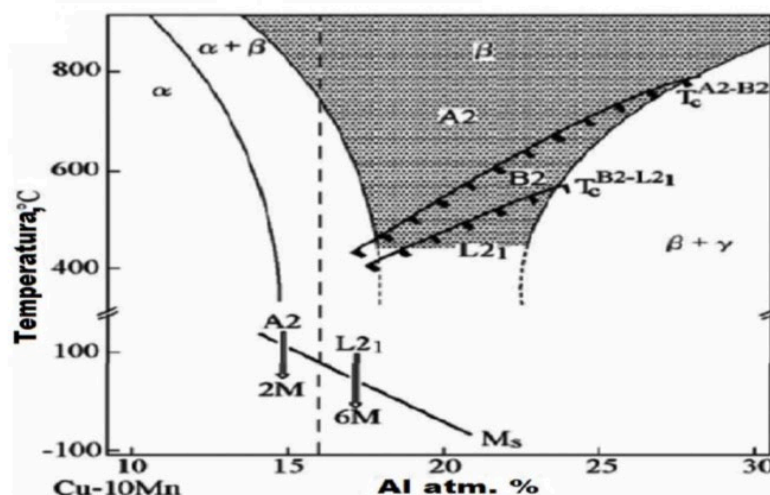
### **CuAlNi legure**

Glavna prednost ove legure u odnosu na druge je toplinska postojanost tj. mogućnost primjene na višim radnim temperaturama. Karakteristične temperature faznih transformacija su od -200 °C do 200 °C, a ovise o udjelu aluminija i nikla. Općenito, porast sadržaja Al u leguri povećava stabilnost martenzita te utječe na smanjenje transformacijskih temperatura. Legure koje sadrže do oko 4 % Ni nisu osjetljive na efekt starenja. Ukoliko je sadržaj nikla u leguri veći od 4 % Ni, legura postaje krta, a temperatura faznih transformacija sustava smanjena. Legiranjem s Zr, V, B i Ti, te pravilnom metalurškom obradom poboljšavaju se mehanička svojstva kao i duktilnost legure.<sup>(24)</sup>

### **CuAlMn legure**

CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika imaju veću duktilnost i pokazuju bolji oporavak u odnosu na CuAlNi i CuAlZn legure. Osim duktilnosti, ove legure karakteriziraju dobra sposobnost prigušenja vibracija kao i niska cijena proizvodnje. Mangan također povećava područje stabilnosti  $\beta$ -faze, poboljšava termoelastična i pseudoelastična svojstva legure.<sup>(25)</sup> Osnovne karakteristike legura s prisjetljivosti oblika kao što su superelastičnost, efekt prisjetljivosti oblika i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika mogu se poboljšati dodatkom

legirajućih elemenata CuAlMn legurama te se tako kontrolira veličina zrna i mikrostruktura tijekom termomehaničke obrade.<sup>(26)</sup> Dodatak cinka ili nikla povećava  $M_s$  temperaturu za 15 °C.<sup>(27)</sup>, dok dodatak titana, nikla, cinka i kroma poboljšava oporavak oblika. Dodatak mangana proširuje područje  $\beta$ -faze, dok dodatak aluminiya utječe na temperaturu faznih transformacija. Sposobnost hladnog deformiranja poboljšava se smanjenjem sadržaja aluminiya jer dolazi do smanjenja temperatura transformacije. Pri udjelu aluminiya u leguri od 16 % ili manje, svojstvo efekta prisjetljivosti oblika opada. Na faznom dijagramu CuAlMn (10 atm. %) (slika 12.) uočava se smanjenje temperature transformacije smanjenjem udjela mangana. Ako postotak mangana u CuAlMn leguri padne ispod 18 % središnjost unutar  $\beta$ -faze se smanjuje, dok je rezultat hladna obradivost legure uz redukciju prilikom valjanja od 60 %. Do pojave efekta prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnosti dolazi pri malom postotku mangana u ovim legurama.<sup>(28-30)</sup>

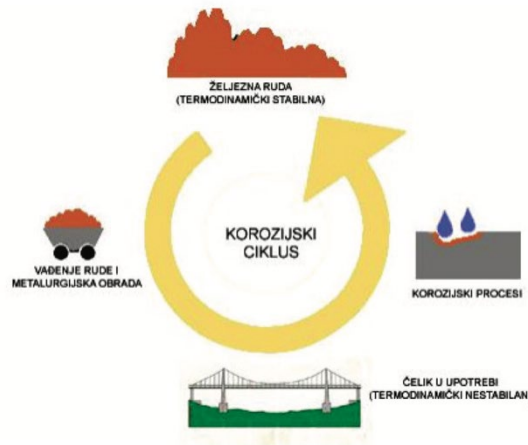


Slika 12. Fazni dijagram legure CuAlMn (10 atm. %)<sup>(31)</sup>

## 1.6. Korozija metala

Definicija korozije prema HRN EN ISO 8044:2015 glasi: „Korozija je fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine“.<sup>(32)</sup> Korozija obuhvaća nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala pod kemijskim, elektrokemijskim, biološkim i mehaničkim djelovanjem okoliša što dovodi do značajnog oštećenja, a ponekad do potpunog razaranja metala. Problem korozije je taj što se ne može u

potpunosti spriječiti, međutim pravovremenim djelovanjem može se usporiti. Tijekom korozije dolazi do kemijskih i elektrokemijskih promjena pri čemu metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve koji se nalaze u prirodi.<sup>(33,34)</sup>



*Slika 13. Korozijski ciklus od vađenja rude do ponovnog vraćanja u elementarni oblik<sup>(33)</sup>*

Prirodna je težnja da metal reagira s drugim tvarima te uz određeno oslobađanje energije prelazi u stanje niže energije. Takvo stanje je moguće postići korozivnim procesima uslijed kojih se oslobađa energija, a korozivni produkti su slični početnoj rudi iz koje se metal dobiva. Korozija nemetala podrazumijeva i druge razarajuće pojave kao što je starenje, drobljenje i bubrenje, gubljenje mehaničke čvrstoće, razaranje kompaktnog materijala. Skup tih pojava zove se degradacija ili razgradnja nemetala. Proučavanje ovih pojava odvija se posebno od korozije metala.<sup>(35)</sup>

### 1.6.1. Klasifikacija korozije

Podjela korozije prema:

- mehanizmu procesa,
- korozivnim sredinama,
- izgledu korozivnog napada.

Podjela prema mehanizmu korozije:

- kemijska korozija,
- elektrokemijska korozija.

## **Kemijska korozija**

Kemijska korozija predstavlja reakciju atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja ili okoline pri čemu izravno nastaju korozijski produkti. Odvija se u neelektrolitima, tj. medijima koji ne provode električnu struju prilikom čega nastaju novi spojevi metala s nemetalnim elementima. Najvažniji medij su organske tekućine i vrući plinovi koji izazivaju kemijsku koroziju metala. Uvjet nastajanja kemijske korozije u plinovima je suhoća plinova odnosno njihova visoka temperatura koja ne dozvoljava nastanak vode kao ni vodene otopine na metalu (kondenzacijom ili adsorpcijom) jer bi u protivnom došlo do odvijanja elektrokemijske korozije.

Brzina i tok kemijske korozije ovise o sastavu i strukturi metala koji korodira, fizikalnim uvjetima (temperatura, naprezanja i napetost, hrapavost površine, brzina gibanja okoline), agresivnosti okoline koja okružuje metal te kemijskim i fizikalnim svojstvima produkta korozije. Glatke površine su manje korozivne od hrapavih zbog manje kontaktne površine s okolinom. Kako bi se korozija smanjila, korozijski produkti moraju biti kruti i fizikalno-kemijski stabilni pri zadanim uvjetima, dok volumen korozijskih produkata mora biti jednak ili veći od volumena korodirajućeg metala.<sup>(36)</sup>

## **Elektrokemijska korozija**

Elektrokemijska korozija je oksidacijsko-redukcijski proces u sustavu metal/elektrolit, a sastoji se od oksidacije i redukcije. Ovaj oblik korozije je najrašireniji, čak oko 95 % korozijskih procesa otpada na elektrokemijsku koroziju. Elektrokemijska korozija odvija se pomoću najmanje jedne anodne i jedne katodne reakcije. Jedan od načina stvaranja elektrokemijske korozije je stvaranje mikro-elemenata na tehničkim metalima koji nisu potpuno čisti pa tako ni elektrokemijski homogeni. Drugi način nastanka elektrokemijske korozije je stvaranje galvanskog članka između dva različita metala koja se nalaze u kontaktu preko elektrolita i imaju različite elektrodne potencijale.<sup>(34,37)</sup>

### **1.6.2. Korozijsko ponašanje bakra i legura bakra**

Bakar je u neoksidirajućim kiselinama otporan, dok u oksidirajućim kiselinama zbog izostanka pasivacije dolazi do brzog otapanja metala te do nastajanja kompleksa na površini. Korozija bakra u kiselinama niske koncentracije kao što su kloridne, sulfatne ili fosfatne je prilično ravnomjerna i spora, a aeracija ju dodatno pospješuje. Aeracija u određenoj mjeri

znatno pospješuje koroziju u kiselim sredinama. U koncentriranim kiselinama (HCl), brzina korozije je velika.<sup>(36)</sup> Primjer otapanja bakra u prisutnosti kiselina prikazuje se reakcijama:



Topljivi produkti nastaju dodatkom jakih oksidansa kao što su FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub> koji ubrzavaju sami proces korozije. Prevlaka CuS i Cu<sub>2</sub>S karakteristična za crnu i smeđu patinu nastaje u otopini sulfida koja uzrokuje proces korozije na bakru. Dobiveni slojevi narušavaju pouzdanost materijala i stvaraju probleme kod električnih uređaja i instalacija. Otopine koje sadrže cijanide ili amonijeve soli također uzrokuju probleme zbog nastajanja produkta korozije (Cu[CN]<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> i Cu[(CN)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> koji su lako topivi. Kloridni ioni uzrokuju intenzivnu koroziju bakra zbog čega na površini metala dolazi do stvaranja zaštitnih filmova produkta korozije. Kod neutralnih otopina klorida glavni produkt korozije je CuCl koji prelazi u bakrov(II) klorid i predstavlja glavni sastojak debljih površinskih filmova. Zbog izuzetnog negativnog utjecaja kloridnih medija na čisti bakar teži se za uporabom bakrovih legura koje su otpornije. Daljnja istraživanja su ustanovila da je CuCl<sup>2-</sup> dominantan kloridni kompleks bakra u morskoj vodi i elektrolitima s koncentracijom klorida do 0,55 mol dm<sup>-3</sup>.<sup>(38,39)</sup>

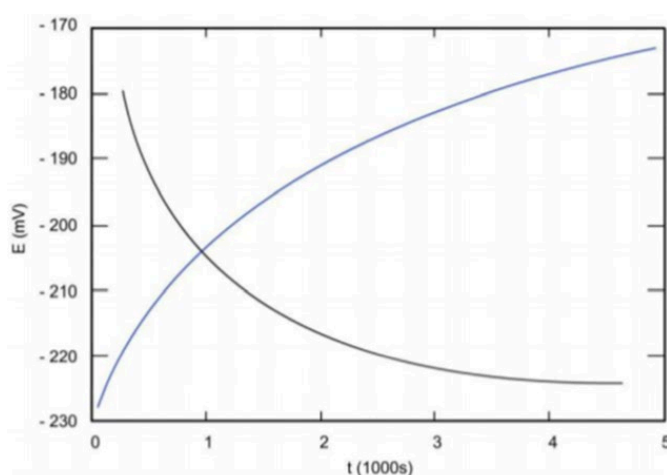
## 1.7. Eksperimentalne metode

Za određivanje korozijskog ponašanja CuAlMn legure uronjene u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopinu korištene su sljedeće metode:

- praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga,
- metoda linearne polarizacije,
- potenciodinamička polarizacijska metoda,
- elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

### 1.7.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Potencijal otvorenog kruga je potencijal uspostavljen između radne elektrode (metalne površine) i okoline, u odnosu na referentnu elektrodu, koja se nalazi u neposrednoj blizini radne elektrode. Potencijal otvorenog strujnog kruga mjeri se odmah po uranjanju elektrode u elektrolit kao funkcija vremena, što je prikazano na slici 14.<sup>(40)</sup>



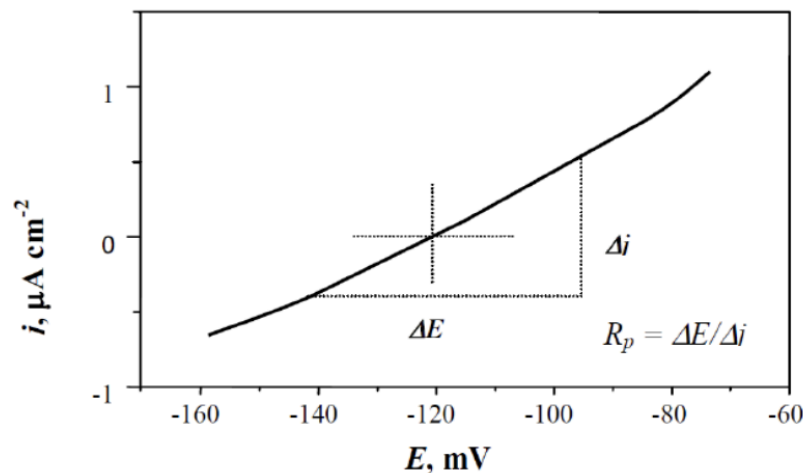
Slika 14. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga<sup>(40)</sup>

Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga se po uranjanju u elektrolit znatno mijenjaju (raste ili pada) jer dolazi do strukturnih promjena na granici faza elektroda/elektrolit.<sup>(41)</sup> Smjer promjene vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga ukazuje na procese koji se odvijaju na površini, tj. formira li se na površini zaštitni pasivni film koji štiti metal od daljnje korozije, što se vidi po promjeni vrijednosti potencijala prema pozitivnijim vrijednostima (plava linija na slici 14) ili dolazi do aktivnog otapanja površine, pri čemu dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga (crna linija na slici 14).

Nakon određenog vremena dolazi do uspostavljanja približno stacionarnog stanja na nekoj vrijednosti potencijala pri čemu vrijednost potencijala ostaje gotovo ista kroz duži vremenski period. Uspostavljena vrijednost potencijala predstavlja potencijal otvorenog strujnog kruga  $E_{OC}$  ili korozijski potencijala  $E_{kor}$ . Na površini je uspostavljeno stacionarno stanje pri čemu su anodna struja otapanja metala kao i katodna struja redukcije neke komponente iz otopine istog iznosa i suprotnog smjera ( $I_a = I_k = I_{kor}$ ). Elektrokemijska mjerenja u pravilu se izvode nakon uspostave stabilne vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga.<sup>(41)</sup>

### 1.7.2. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije koristi se za određivanje polarizacijskog otpora zbog čega se još naziva i metoda mjerenja polarizacijskog otpora. Ova metoda se provodi snimanjem struja-potencijal krivulja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ( $E = E_{kor} \pm 20 \text{ mV}$ ). Korozijska struja povezana je s polarizacijskim otporom odnosno s nagibom pravca prikazanog na dijagramu struja-potencijal, slika 15.<sup>(42)</sup>



Slika 15. Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije<sup>(42)</sup>

Vrijednost polarizacijskog otpora  $R_p$ , određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} (\Omega \text{cm}^2) \quad (4)$$

Stern-Gearyevom jednadžbom prikazan je odnos korozijske struje i polarizacijskog otpora:<sup>(42)</sup>

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (5)$$



$$i_{kor} = \frac{\beta_a \beta_k}{2.303(\beta_a + \beta_k)R_p} \quad (6)$$

gdje su:

$\beta_a$  – anodni Tafelov nagib

$\beta_k$  – katodni Tafelov nagib

Vidljivo je da je vrijednost polarizacijskog otpora obrnuto proporcionalna vrijednosti korozijske struje, a samim time i brzini korozije.

### 1.7.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Butler-Volmerov izraz predstavlja osnovnu jednadžbu elektrokemijske kinetike i na taj način opisuje ovisnost gustoće struje o primijenjenom prenaponu.<sup>(43-45)</sup>

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha zF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (7)$$

gdje je:

$i$  – gustoća korozijske struje ( $A\ m^{-2}$ ),

$i_0$  – gustoća struje izmjene ( $A\ m^{-2}$ ),

$\alpha$  – koeficijent prijenosa,

$z$  – broj izmijenjenih elektrona,

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \times 10^4\ C\ mol^{-1}$ ,

$R$  – opća plinska konstanta,  $R = 8,314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ ,

$T$  – temperatura (K),

$\eta$  – prenapon (V).

Ova jednadžba također predstavlja jednadžbu polarizacijske krivulje kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz izraza je moguće iščitati da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne gustoće struje i katodne gustoće struje. Do smanjenja brzine katodne reakcije dolazi polarizacijom u anodnom smjeru te su ukupna gustoća struje i anodna gustoća struje jednake.

$$i = i_0 \cdot \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (8)$$

Ako se polarizira u katodnom smjeru doći će do smanjenja brzine katodne reakcije pa su ukupna gustoća struje i gustoća struje redukcije jednake:

$$i = -i_0 \cdot \exp \left[ -\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \quad (9)$$

Logaritmiranjem izraza dobiva se:

$$\eta = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F (1 - \alpha)} \log i_0 + \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F (1 - \alpha)} \log i_a \quad (10)$$

Odnosno:

$$\eta = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \log i_0 - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \log i_k \quad (11)$$

gdje su:

$i_a$  – gustoća anodne struje,

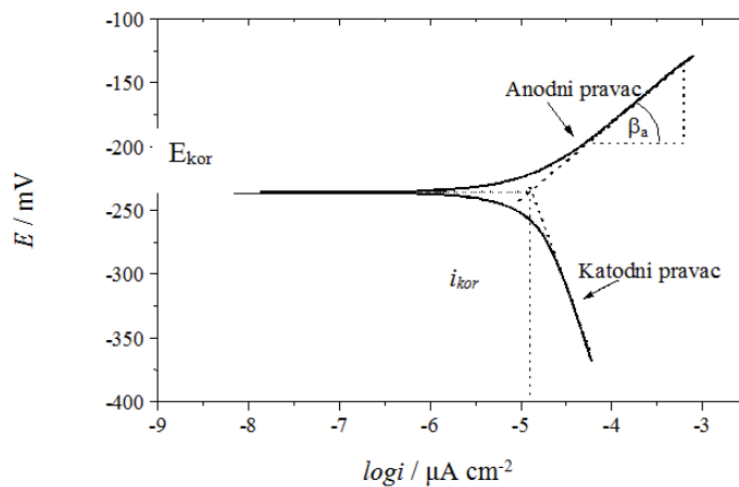
$i_k$  – gustoća katodne struje.

Nagibi anodnih i katodnih pravaca dani su izrazima:

$$\beta_a = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot f (1 - \alpha)} \quad (12)$$

$$\beta_k = \frac{-2.303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \quad (13)$$

Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom provodi se tako da se ispitivana elektroda polarizira u katodnom i anodnom smjeru od potencijala otvorenog strujnog kruga. Dobivene vrijednosti gustoće struje  $i$  i potencijala  $E$  prikazuju se u polu – logaritamskom obliku kao  $E$ - $\log i$ . Određivanje korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja prikazano je na slici 16.



Slika 16. Određivanje korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja<sup>(42)</sup>

Na slici su prikazana dva linearna područja od kojih je jedno linearno područje smješteno na anodnoj grani krivulje, a drugo na katodnoj grani krivulje. Ekstrapolacijom katodnog i anodnog linearnog dijela polarizacijske krivulje na vrijednost korozijskog potencijala dobivena je vrijednost gustoće korozijskog potencijala i korozijske struje. Tafelove konstante računaju se iz nagiba linearnog dijela katodne odnosno anodne grane polarizacijske krivulje. Ova metoda omogućava izravno određivanje korozijske struje, brza je, ali i destruktivna te zahtjeva nakon svakog mjerenja provođenje obrade elektrode.<sup>(42)</sup>

#### **1.7.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija**

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je nedestruktivna metoda ispitivanja materijala sa širokom praktičkom primjenom u područjima poput korozije (određivanje brzine, prevlake i inhibitori, istraživanja pasivnih slojeva), prevlake (zaštita od korozije, dielektrična mjerenja), baterije (odabir materijala, dizajn elektrode, kapacitet baterije), elektrodepozicija (mehanizmi i karakteristike depozita, sastav kupke), elektrokataliza (hrapavost površine, adsorpcija/desorpcija, mehanizmi reakcije, kinetički parametri i brzina reakcije), elektrogranska sinteza (mehanizmi reakcije, adsorpcija/desorpcija), poluvodiči (raspodjela dopirajućih vrsta, fotoefekti). Ova metoda čini elektrokemijsko ispitivanje zasnovano na odzivu elektrode prema izmjeničnim naponskim ili strujnim signalima malih amplituda kao i širokog spektra frekvencija.<sup>(46-48)</sup> Impedancija označava složeni otpor sastavljen od induktivnog i kapacitivnog otpora.

Otpor kod istosmjernih struja definiran je Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (14)$$

gdje je:

$E$  – potencijal (V),

$I$  – struja (A),

$R$  – otpor ( $\Omega$ ).

Za razliku od istosmjernih struja kod kojih je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule pa za izmjeničnu struju vrijedi analogna jednadžba:

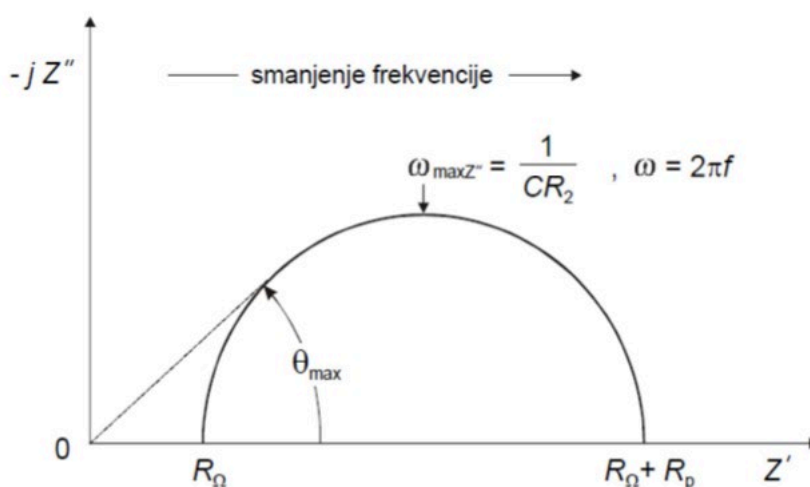
$$E = I \cdot Z \quad (15)$$

$I$  – struja (A),

$Z$  – Faradayska impedancija, ekvivalentna otporu  $R$  kod istosmjerne struje.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija zasniva se na mjerenju sinusoidnog signala u širokom spektru frekvencija (0.01 Hz do 100 kHz). Dobivene rezultate je moguće prikazati na više načina.

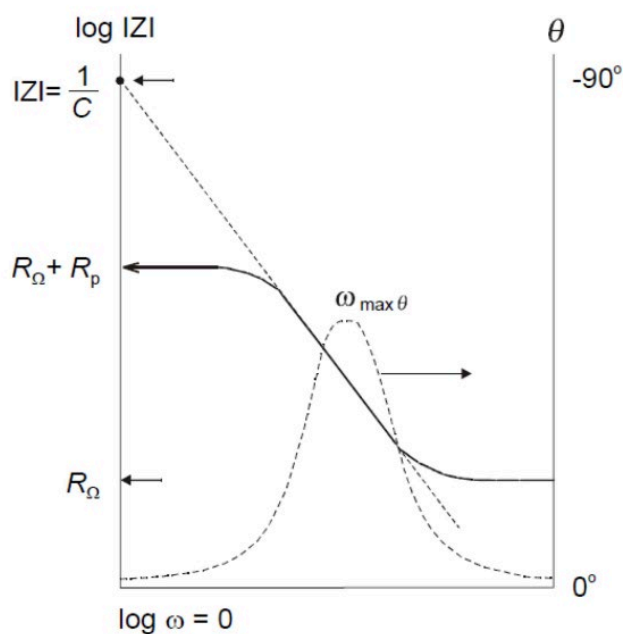
Nyquistov prikaz impedancijskog spektra prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije ( $Z''$ ) u odnosu na realnu komponentu impedancije ( $Z'$ ) za svaku pobudnu frekvenciju. Impedancija je pri visokim frekvencijama ( $f \rightarrow \infty$ ) uvjetovana omskim otporom  $R_\Omega$ , dok je na najnižim frekvencijama ( $f \rightarrow 0$ ) određena otporom prijenosa naboja i polarizacijskog otpora ( $R_\Omega + R_p$ ) (slika 17).



Slika 17. Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav <sup>(5)</sup>

Na Nyquistovom dijagramu lako se vidi efekt omskog otpora te naglašava serijski spojene komponente kruga kao što je omski otpor elektrolita.

Bodeov grafički prikaz specifičan je zbog toga što se frekvencija pojavljuje na jednoj osi te se iz njega lako uočava ovisnost impedancije o frekvenciji te je zbog toga ovaj prikaz u prednosti u odnosu na Nyquistov prikaz. Kod Bodeovog prikaza obje osi su prikazane u logaritamskom mjerilu da bi se obuhvatio široki raspon impedancija i frekvencija (slika 18).



Slika 18. Bodeov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav <sup>(5)</sup>

Pri visokom frekvencijama omski otpor predstavlja dominantnu komponentu impedancije te se  $\log R_{\Omega}$  očitava iz visoko frekvencijskog platoa. Pri najnižim frekvencijama dominantna komponenta impedancije je polarizacijski otpor te se  $\log (R_{\Omega} + R_P)$  očitava iz niskog frekvencijskog platoa. Pri srednjim frekvencijama, krivulja ima oblik pravca s nagibom -1, čijom s ekstrapolacijom na os  $\log |Z|$  i vrijednost  $\omega = 1$  dobije vrijednost kapaciteta dvosloja,  $C_{DL}$ :

$$|Z| = \frac{1}{c_{DL}} \quad (16)$$

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Priprema radne elektrode i elektrolita

CuAlMnZn legura sastava 11 % Al, 3.4 % Mn, 3.2 % Zn i ostatak Cu, dobivena je vertikalnim kontinuiranim lijevanjem u obliku šipke promjera 8 mm, dok su rezanjem metalografskom rezalicom dobiveni mali cilindrični uzorci. Elektrode za elektrokemijska ispitivanja izrađene su spajanjem izolirane bakrove žice za bazu valjka mekim lemljenjem. Nakon lemljenja uslijedilo je ultrazvučno čišćenje lemnog spoja u etanolu, a nakon sušenja izolacija metalnih valjčića poliakrilatnom smjesom. Neizolirana baza valjka predstavljala je radnu površinu koja je bila u kontaktu s elektrolitom.

Prije svakog mjerenja radna elektroda je mehanički obrađena brušenjem s brusnim papirom finoće 400, 600, 800, 1200, 2500 te ispolirana suspenzijom za poliranje (glinica). Elektroda je potom ultrazvučno očišćena u etanolu 2 min i u deioniziranoj vodi 2 min, čime su uklonjene sve zaostale čestice s površine.



*Slika 19. Čišćenje elektrode u ultrazvučnoj kupelji*

Ispitivanja su provedena u 0.5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otopini  $\text{pH} = 7.0$  koja je pripravljena otapanjem izvagane mase soli  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  p.a. čistoće u odmjerne tikvici deioniziranom vodom.  $\text{pH}$  otopine je podešen pomoću 0.1 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  i/ili  $\text{HCl}$  otopine, a pri čemu je korišten  $\text{pH}$ -metar SevenMulti firme Metler-Toledo.

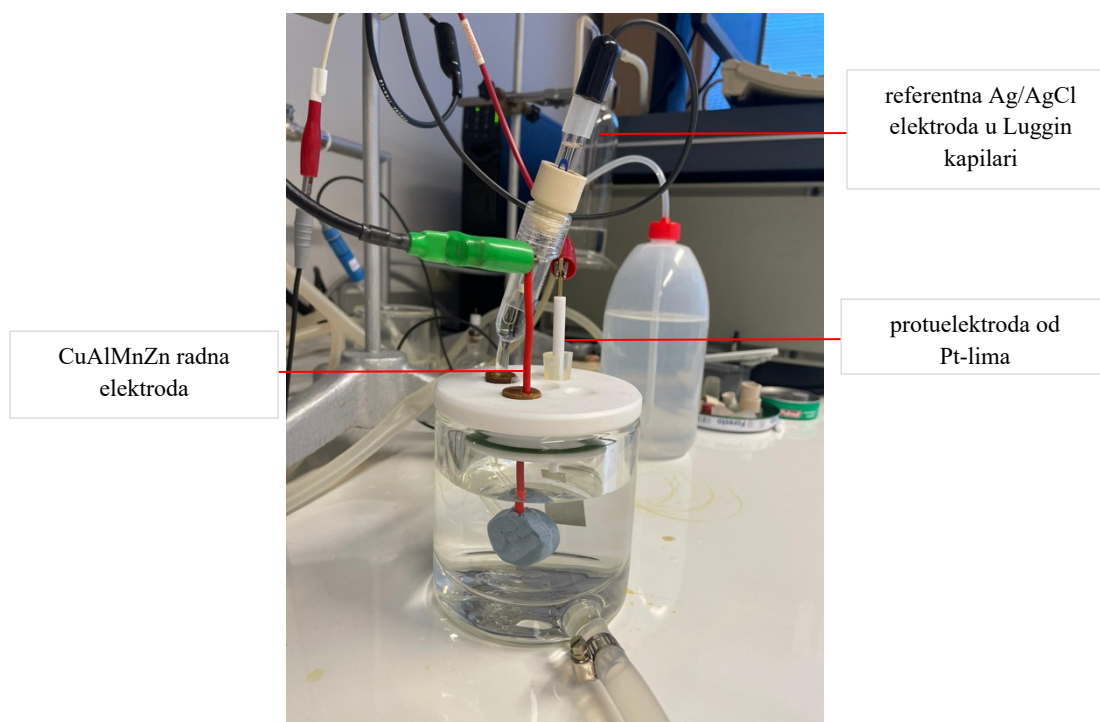
## 2.2. Aparatura i metode mjerenja

Za elektrokemijska ispitivanja u ovom radu korištena je aparatura sastavljena od potencioštata/galvanostata PAR M273A proizvođača Princeton Applied Research povezanog s računalom, staklenog elektrokemijskog reaktora dvostrukih stjenki povezanog s cirkulirajućom termostatskom kupelji Huber Kiss.



Slika 20. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja

Stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stjenki osim pripremljene radne elektrode sadrži i Ag/AgCl elektrodu kao referentnu elektrodu te protu-elektrodu od Pt-lima.



Slika 21. Stakleni elektrokemijski reaktor

Za određivanje korozijskog ponašanja CuAlMnZn legure u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopini korištene su sljedeće metode:

- praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{oc}$ ) tijekom 60 minuta do uspostave konstantne vrijednosti potencijala,
- ciklička voltametrija snimana u području od -1,2 do 1,2 V s brzinom promjene potencijala od 10 mV s<sup>-1</sup>,
- metoda linearne polarizacije, u području potencijala od ±20 mV prema  $E_{oc}$  ( $v = 0.2$  mV s<sup>-1</sup>),
- potenciodinamička polarizacijska metoda, u području potencijala od -0.250 V prema  $E_{oc}$  do 1.2 V ( $v = 0.5$  mV s<sup>-1</sup>),
- ispitivanje površine elektroda korištenjem svjetlosnog mikroskopa MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co,
- elektrokemijska impedancijska spektroskopija u području frekvencija od 50 kHz do 10 mHz, uz promjenu potencijala od 10 mV.

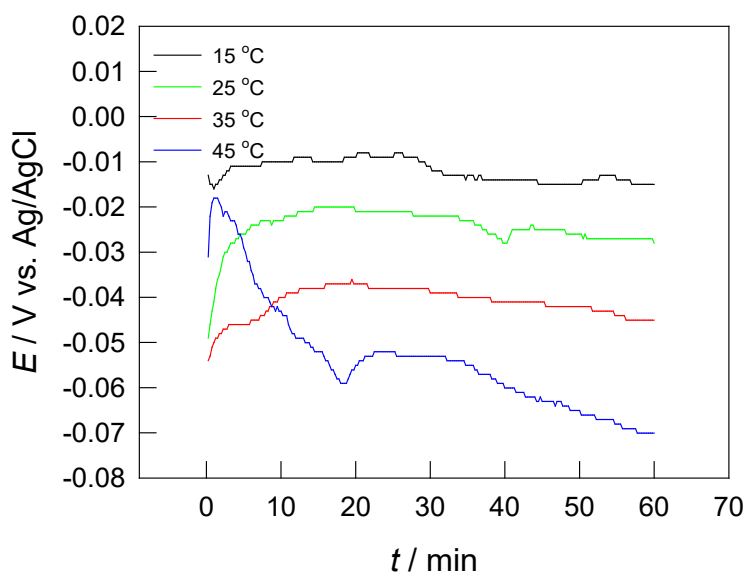


### 3. REZULTATI

#### 3.1. Ispitivanje utjecaja temperature elektrolita na elektrokemijsko ponašanje CuAlMnZn legure

##### 3.1.1 Mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga

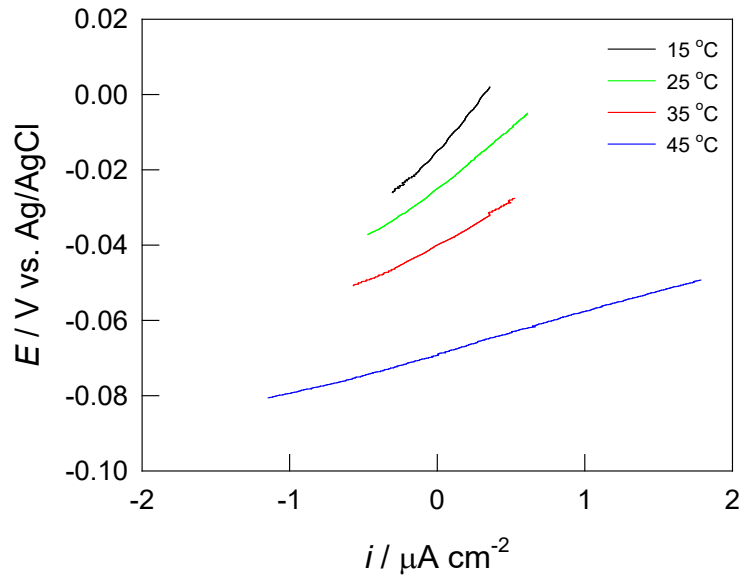
Na slici 22 prikazani su rezultati mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  otopini ( $\text{pH} = 7$ ) pri temperaturama elektrolita od  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Slika 22. Rezultati mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  otopini

### 3.1.2. Mjerenja metodom linearne polarizacije

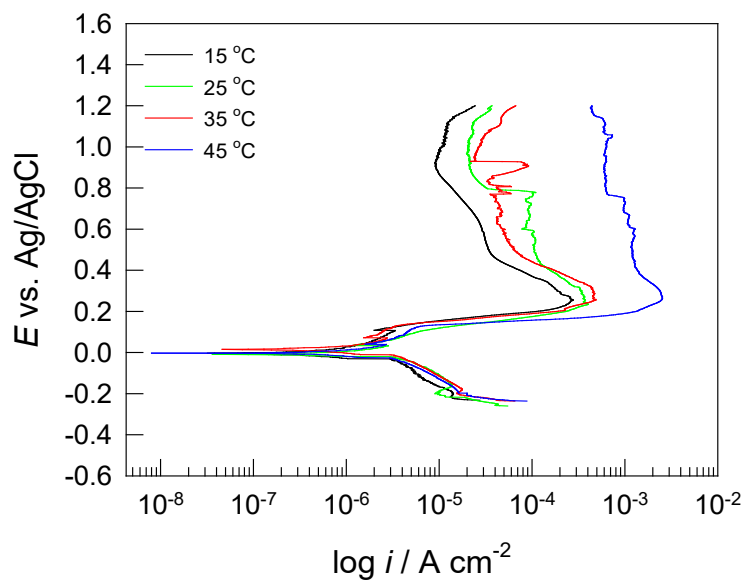
Na slici 23 prikazani su rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otopini ( $\text{pH} = 7$ ) pri temperaturama elektrolita  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Slika 23. Rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otopini

### 3.1.3. Mjerenja potenciodinamičkom polarizacijskom metodom

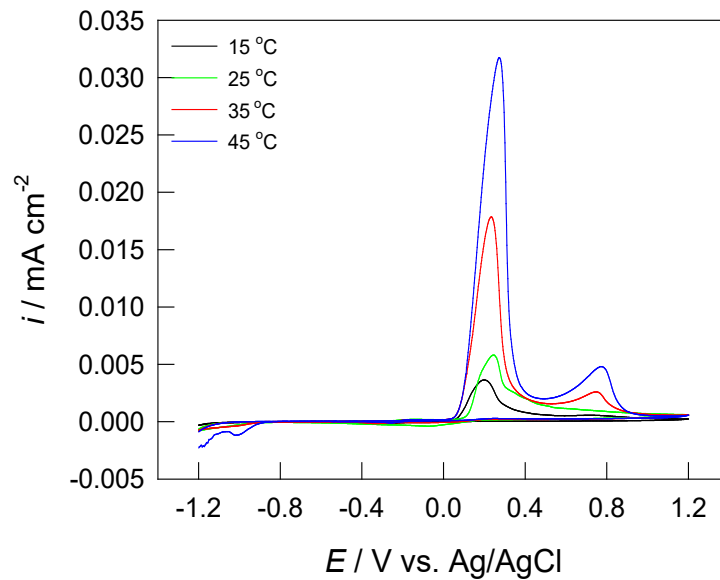
Na slici 24 prikazani su rezultati mjerenja metodom potenciodinamičke polarizacije za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  otopini (pH = 7) pri temperaturama elektrolita 15 °C, 25 °C, 35 °C i 45 °C.



Slika 24. Rezultati mjerenja metodom potenciodinamičke polarizacije za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  otopini

### 3.1.4. Mjerenja metodom cikličke voltametrije

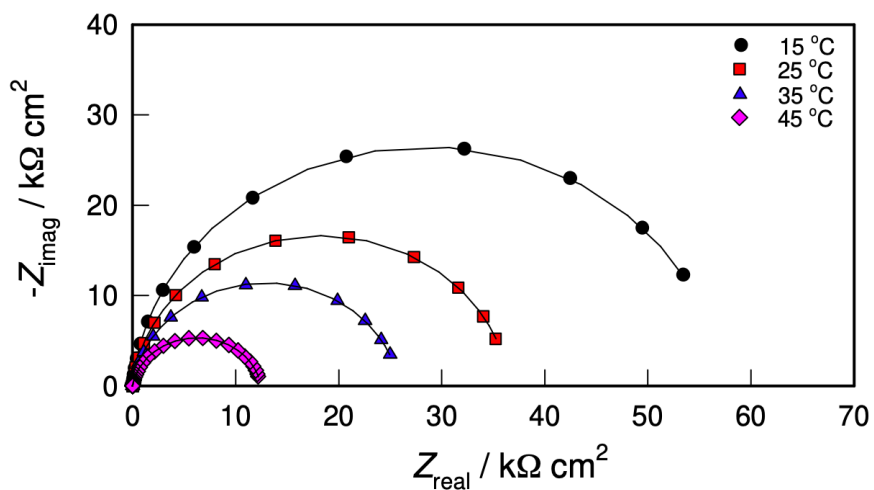
Na slici 25 prikazani su rezultati mjerenja metodom cikličke voltametrije za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otopini ( $\text{pH} = 7$ ) pri temperaturama elektrolita  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Slika 25. Ciklički voltamogrami za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otopini

### 3.1.5. Mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

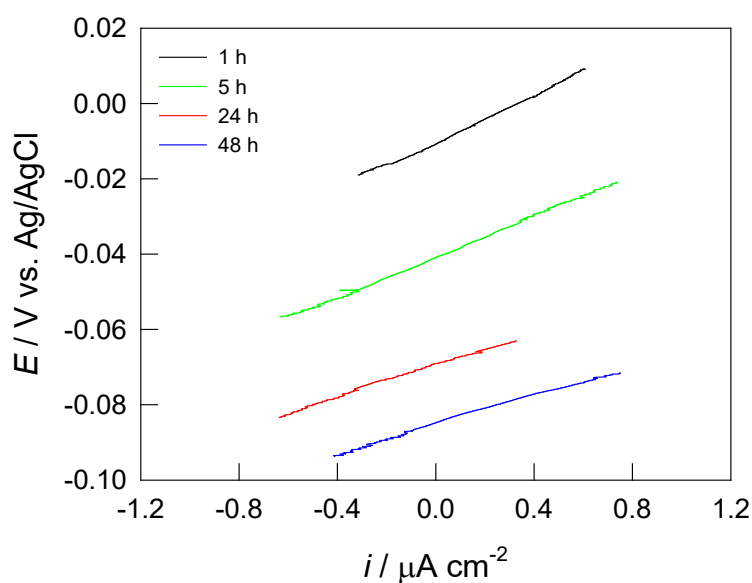
Na slici 26 prikazani su rezultati mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otopini ( $\text{pH} = 7$ ) pri temperaturama elektrolita  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ :



Slika 26. Nyquistov dijagram za CuAlMnZn leguru u neutralnoj  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otopini, pri različitim temperaturama

### 3.2. Ispitivanje utjecaja vremena izlaganja elektrolitu na elektrokemijsko ponašanje CuAlMnZn legure

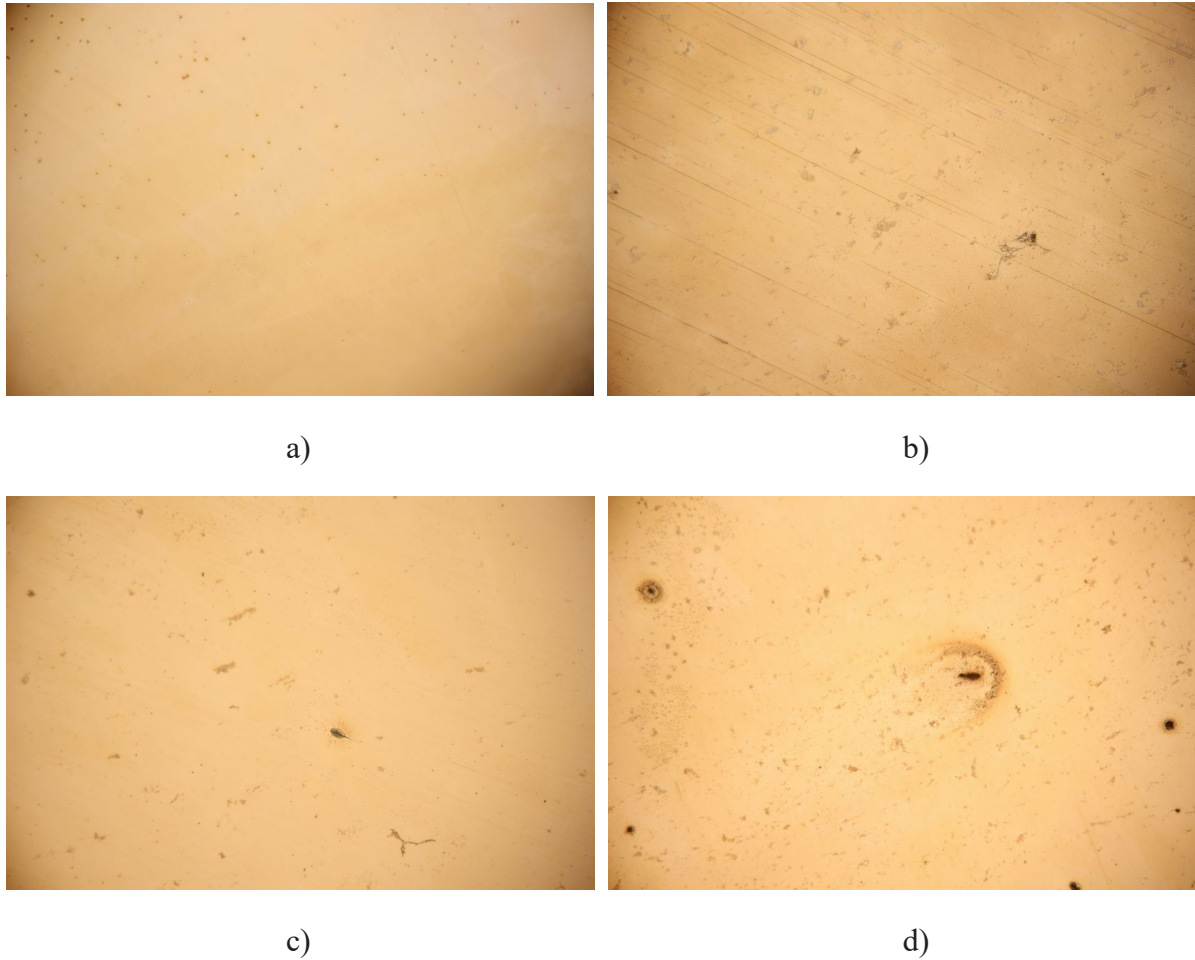
Na slici 27 prikazani su rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otopini ( $\text{pH} = 7$ ) pri temperaturi elektrolita od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  u vremenskom periodu od 48 h. Mjerenja su provedena nakon 1, 5, 24 i 48 h nakon uranjanja u otopinu elektrolita.



Slika 27. Rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otopini u različitim vremenskim intervalima (od 1 to 48 h)

### 3.3. Rezultati ispitivanja korodiranih površina CuAlMnZn legure nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja korodirane površine elektroda ispitane su optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 puta. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 28.



Slika 28. Površine legure CuAlMnZn nakon potenciodinamičke polarizacije u 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopini (pH = 7) pri temperaturama a) 15 °C, b) 25 °C, c) 35 °C and d) 45 °C

## 4. RASPRAVA

Zbog svoje raznolike primjene, legure s prisjetljivosti oblika dolaze u kontakt s različitim korozivnim medijima, i stoga je važno ispitati njihovu korozivnu postojanost. Kloridni ioni su najčešći korodenti koji se nalaze u prirodi pa je to razlog da se najveći broj ispitivanja provodi upravo u sredinama. Sulfatni ioni su također relativno česti korodenti pa su mjerenja u ovom radu provedena upravo u otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

U praksi često dolazi do promjena temperatura, bilo da su one posljedica režima nekog industrijskog procesa ili prirodne promjene temperature. Zbog toga je značajno utvrditi utjecaj temperature na odvijanje korozivnog procesa. Tako su u ovom radu ispitivanja provedena na temperaturama elektrolita od 15, 25, 35 i 45 °C.

Na slici 22 prikazane su promjene potencijala otvorenog strujnog kruga legure CuAlMnZn u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  otopini, pri različitim temperaturama elektrolita. Može se vidjeti da povećanje temperature dovodi do manjeg pomaka vrijednosti  $E_{OC}$  prema negativnijim vrijednostima. Odmah po uranjanju legure u elektrolit dolazi do blagog pozitiviranja potencijala, ali nakon ovog kratkog početnog perioda potencijal pri svim ispitivanim temperaturama opada. Najveće promjene potencijala otvorenog strujnog kruga s vremenom zabilježene su u slučaju temperature od 45 °C.

Nakon 60 minutne stabilizacije elektrode u određenom elektrolitu provedeno je ispitivanje metodom linearne polarizacije u području potencijala od  $\pm 20 \text{ mV}$  v.s.  $E_{OC}$ . Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 23. Cilj ispitivanja bio je odrediti nagib linearnih dijelova krivulja prikazanih na slici 23, budući da on određuje vrijednosti polarizacijskog otpora. Što je nagib veći, veći je i polarizacijski otpor, što znači da je i veća otpornost materijala prema koroziji. Vrijednosti polarizacijskog otpora dane su u tablici 1, zajedno s vrijednostima korozivne struje i korozivnog potencijala koji su određeni mjerenjima potenciodinamičke polarizacije.

Odmah nakon provedenih mjerenja metodom linearne polarizacije, izvršena su potenciodinamička polarizacijska mjerenja sa ciljem određivanja ponašanja legure u širokom području potencijala pri različitim temperaturama elektrolita. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 24 i tablici iz kojih je razvidan značajan utjecaj temperature na korozivno ponašanje ispitivane legure.

Povišenje temperature dovodi do značajnih promjena anodnih dijelova polarizacijskih krivulja, dok je njihov utjecaj na katodne dijelove krivulja manje izražen. S obzirom da su se ispitivanja provodila u neutralnoj otopini  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u ćeliji koja nije bila hermetički zatvorena i



bez propuhivanja otopine inertnim plinom, katodna polarizacijska krivulja posljedica je odvijanja reakcije redukcije kisika. Promatrajući anodne dijelove polarizacijskih krivulja može se uočiti da na samom početku anodnih dijelova krivulje, odmah nakon korozijskog potencijala dolazi do nešto sporijeg porasta anodnih gustoća struje s promjenom potencijala, nakon kojeg slijedi područje u kojem vrijednosti anodne gustoće struje značajno rastu s promjenom potencijala. Nakon postizanja maksimuma anodne gustoće struje, dolazi do njenog smanjenja s daljnjim pozitiviranjem potencijala, što ukazuje na slabije otapanje legure. Tromans i Silva<sup>(49)</sup> ovakvo ponašanje pripisali su nastajanju površinskog filma  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  koji dovodi do usporavanja otapanja, i u tom slučaju je anodna struja kontrolirana brzinom otapanja filma tj. prijenosom  $\text{Cu}^{2+}$  iona s granice faze površinski film-elektrolit u otopinu. Drugo objašnjenje proizlazi uvidom u E-pH dijagram za sustav Cu-H<sub>2</sub>O pri 25 °C na kojem se može uočiti da pri višim anodnim potencijalima na površini dolazi do nastajanja različitih oblika oksida i hidroksida bakra ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  i  $\text{CuSO}_4 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Ismail i suradnici<sup>(50)</sup> kao i Badawy i suradnici<sup>(51)</sup> smanjenje anodne struje s povišenjem anodnog potencijala objasnili su adsorpcijom ionskih specija kao što su  $\text{Cu}(\text{SO}_4)^{2-}$  i  $\text{Cu}(\text{OH})^-$  na elektrodnoj površini što dovodi do promjene svojstava površine. U svakom slučaju, evidentno je da porast temperature elektrolita dovodi do porasta anodnih gustoća struja u ovom području.

Korozijski parametri koji su određeni iz polarizacijskih mjerenja prikazani su u tablici 1.

*Tablica 1. Korozijski parametri određeni iz polarizacijskih mjerenja*

T / °C	$i_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
15	1.13	-0.085	43.138
25	1.41	-0.086	30.693
35	2.54	0.016	21.627
45	3.14	-0.050	11.075

Vidljiv je porast gustoće korozijske struje kao i opadanje vrijednosti polarizacijskog otpora porastom temperature elektrolita.

Na slici 25 prikazani su ciklički voltamogrami za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  otopini različitih temperatura. U području I, koje se proteže od cca. -0.30 V do ca. 0.06 V vidljiva je mala, gotovo konstantna anodna struja koja se može smatrati strujom stvaranja površinskog oksida, zajedno sa strujom elektrootapanja Cu kroz pasivni sloj.<sup>(52)</sup> Značajno povećanje gustoće anodne struje na krivuljama ciklične polarizacije (pik A1) odgovara otapanju bakra, a njegovo smanjenje stvaranju zaštitnih površinskih slojeva što je objašnjeno

u raspravi o krivuljama anodne polarizacije pri mjerenjima potenciodinamičke polarizacije. Jasno se vidi da povećanje temperature dovodi do povećanja visine anodnog pika, ali i do pojave drugog anodnog pika kod potencijala od  $\sim 0,78$  V. Usporede li se ovi rezultati s potenciodinamičkim polarizacijskim krivuljama sa slike 24, može se zaključiti da se u slučaju cikličkih voltamograma povećanje gustoće anodne struje (pik A2) događa pri nešto nižim anodnim potencijalima što može biti posljedica veće brzine promjene potencijala u mjerenjima cikličke voltametrije ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) u odnosu na potenciodinamička polarizacijska mjerenja ( $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ ), kao i razlike u vrijednosti početnog potencijala ( $-1.2$  V u cikličkoj voltametriji u usporedbi s otprilike  $-0.3$  V). Pojava porasta struje (drugog pika) na krivulji cikličke voltametrije rezultat je nastavka otapanja legure pri većim anodnim potencijalima, najvjerojatnije formiranjem Cu(II) ionskih vrsta.<sup>(53)</sup> U tablici 2 prikazani su podaci o potencijalima i gustoćama struje pikova.

*Tablica 2. Vrijednosti potencijala i gustoće struje pikova određenih iz krivulja cikličke voltametrije*

T / °C	Pik A1		Pik A2	
	$i_{A1} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{A1} / \text{V}$	$i_{A1} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{A1} / \text{V}$
15	3.63	0.200	0.548	0.718
25	5.76	0.244	-	-
35	17.78	0.234	2.518	0.748
45	31.62	0.273	4.680	0.766

Vidljiv je značajan porast vrijednosti gustoće struje pika A1 kao i polagano pomicanje potencijala vrha pika prema pozitivnijim vrijednostima. Također je vidljiv i porast vrijednosti gustoće struje pika A2 s povišenjem temperature (odstupanje je pri temperaturi  $25$  °C pri kojoj strujni pik A2 nije detektiran). Strujni maksimumi pika A2 također se polagano pomiču prema višim vrijednostima potencijala s porastom temperature elektrolita.

Na slici 26 prikazani su rezultati impedancijskih mjerenja za CuAlMnZn leguru u  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini pri različitim temperaturama u Nyquistovom dijagramu. Mjerenja su provedena nakon 60 minuta od uranjanja elektrode u otopinu elektrolita. Dobiveni kapacitivni polukrug može se povezati s dielektričnim svojstvima prirodno formiranog pasivnog filma na površini legure koji se uglavnom sastoji od aluminijevog i manganovog oksida.<sup>(54,55)</sup> Polumjer kapacitivnog polukruga smanjuje se s porastom temperature.

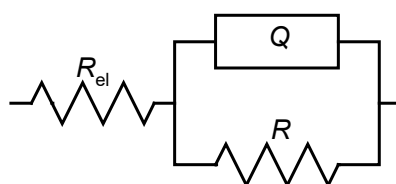
S obzirom da je kapacitivni polukrug spljošten (centar kapacitivnog polukruga leži ispod realne osi), pri matematičkoj analizi impedancijskog dijagrama upotrijebljen je konstantno

fazni element (CPE) umjesto kondenzatora. Impedancija konstantno faznog elementa  $Z_{CPE}$  opisana je izrazom:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (17)$$

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. Kada je vrijednost  $n$  otprilike jednak jedinici, CPE se ponaša kao idealni kondenzator, ako  $n$  poprima vrijednost -1 tada se CPE ponaša kao zavojnica, a ako je 0 tada jednadžba (17) opisuje otpor.

Dobiveni rezultati se najbolje mogu opisati ekvivalentnim krugom prikazanim na slici 29.



Slika 29. Ekvivalentni krug korišten za fitovanje rezultata

Izračunati parametri ekvivalentnog kruga za CuAlMnZn leguru u  $Na_2SO_4$  otopini dani su u tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti impedancijskih parametara za CuAlMnZn leguru u  $Na_2SO_4$  otopini pri različitim temperaturama

$T / ^\circ C$	$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	$Q \times 10^6 / \Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n$	$R / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
15	7.31	20.06	0.95	57.23
25	7.04	19.75	0.94	36.55
35	6.58	25.62	0.92	25.89
45	6.58	31.35	0.90	12.47

Porastom temperature značajno se smanjuje vrijednost otpora ( $R$ ) dok vrijednost kapaciteta ( $Q$ ) raste. S obzirom da je debljina površinskog filma obrnuto proporcionalna s kapacitetom ( $d \sim 1/Q$ ), dobivene vrijednosti ukazuju na smanjenje debljine površinskog filma s temperaturom. Iz navedenog može se zaključiti da porast temperature negativno utječe na svojstva i stabilnost površinskog pasivnog filma CuAlMnZn legure.

U cilju ispitivanja korozijske otpornosti legure izložene korozivnom mediju u dužem vremenskom periodu, provedena su ispitivanja mjerenjem polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije u vremenskom periodu od 48 h. Rezultati ispitivanja prikazani su na

slici 27 i u tablici 4. Iz prikazanih rezultata vidljivo je opadanje vrijednosti polarizacijskog otpora s vremenom, što ukazuje na slabljenje korozijske otpornosti.

*Tablica 4. Vrijednosti polarizacijskog otpora mjerenja za mjerenja do 48 h*

t / h	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
1	31.116
5	27.121
24	21.375
48	19.266

Na slici 28 prikazane su površine legure CuAlMnZn nakon potenciodinamičke polarizacije pri različitim temperaturama 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopine. Ispitivanja korodiranih površina provedena su svjetlosnim mikroskopom uz uvećanje od 100 puta. Vidljivo je da porastom temperature elektrolita dolazi i do povećanja oštećenja površine uslijed korozijskih procesa. Tako su na površini elektrode nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja pri 15 °C (slika 28 a) vidljiva vrlo mala točkasta oštećenja koncentrirana na gornjem lijevom dijelu površine. Veći dio površine nije pretrpio vidljiva oštećenja. Najveća oštećenja zabilježena su na površini elektrode nakon potenciodinamičke polarizacije pri 45 °C (slika 28 d). Na cijeloj površini vidljiva su korozijska oštećenja sa jasno izraženim crnim jamicama na pojedinim mjestima na površini. Oštećenja ukazuju da dolazi do pojave jamičaste korozije legure.

## 5. ZAKLJUČCI

- CuAlMnZn legura pokazuje dobru korozivnu otpornost u neutralnim otopinama sulfata.
- Povećanje temperature dovodi do porasta gustoće korozivne struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora, što ukazuje na slabiju korozivnu otpornost legure.
- Rezultati mjerenja metodom cikličke voltametrije pokazala su da povišenjem temperature dolazi do porasta vrijednosti gustoće struje prvog većeg anodnog pika kao i drugog manjeg anodnog pika, što ukazuje na intenzivnije otapanje legure s porastom temperature.
- Impedancijska mjerenja provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga pokazala su da porast temperature negativno utječe na svojstva i stabilnost pasivnog filma CuAlMnZn legure (manja otpornost, slabije kompaktna struktura).
- Dugotrajna mjerenja linearne polarizacije pokazala su da dolazi do opadanja polarizacijskog otpora s vremenom.
- Snimke površina elektroda nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja otkrila su oštećenja površine uslijed odvijanja korozivnih procesa.

## 6. LITERATURA

1. *J. M. Jani, M. Leary, A. Subić, M. A. Gibson*, A review of shape memory alloy research, applications and oportunities, *Mater. Des.* **56** (2014) 1078-1113.
2. *R. Dasgupta*, A look into Cu-based shape memory alloys: Persent scenario and future prospects, *J. Mater. Res.* **29** (2014) 1681-1698.
3. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio) podjela, proizvodnja i primjena, *Kem. Ind.* **63** (2014) 441-344.
4. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio) najznačajnija svojstva, *Kem. Ind.* **63** (2014) 323-330.
5. *D. Čudina*, Utjecaj koncentracije kloridnih iona na koroziju CuAlNi legure, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, rujan 2016.
6. *T. Filetin*, Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2000.
7. *S. M. Al-Qawabah*, Effect of Direct Extrusion on the Microstructure, Microhardness, Surface Roughness and Mechanical Characteristics of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy, *SMA, JJMIE* **6** (2012) 175-181.
8. *M. Matulić*, Korozijko ponašanje CuAlMn legure u NaCl otopini, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, listopad 2017.
9. *J. Regináč*, Ternary shape memory alloys powder feedstock fabrication by advanced mechanical allosing, Bachelors thesis, Brno, 2016.
10. *I. Ivanić*, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, 2017.
11. *K. Otsuka, C. M. Wayman*, Shape Memory Materials, University of Cambridge, Cambridge UK, (1998), 21-24.
12. *D. E. Hodgson, M. H. Wu, R. J. Bierman*, Shape Memory Alloys, ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, ASM Handbook Committee, 897-902.
13. *K. Dorbić*, Utjecaj pH otopine natrijeva klorida na korozijsko ponašanje CuAlNi legure, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
14. *K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki*, Shape Memory and Superelstic Alloys Technologies and Applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.

15. *S. Mađerić*, Utjecaj toplinske obrade na korozijsko ponašanje legure CuAlMn u NaCl otopini, diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
16. *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.
17. *R. Jerčić*, Korozijsko ponašanje legure CuAlMnZn u NaCl otopini, Diplomski rad, Split, travanj 2021.
18. *D. Cimprič*, Shape memory alloys, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko, 2007., Ljubljana.
19. *M. S. Parvizi, A. Aladjem, J. E. Castle*, Behaviour of 90-10 cupronickel in sea water, *Int. Mater. Rev.* **33** (1988) 169-200.
20. *N. Perčić*, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlMn legure u kloridnim i sulfatnim elektrolitima, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, rujan 2020.
21. *K. K. Alaneme, E. A. Okotete*, Reconciling viability and cost-effective shape alloy options- A review of copper and iron based shape memory metallic systems, *Eng. Sci and Technolog., an Int. J.* **19** (2016) 1582-1592.
22. *C. Lexcellent*, Shape Memory Alloys Handbook 2013, John Wiley & Sonc Inc., Hoboken, London, UK, 2013, 11-47.
23. *E. Huerta, A. I. Oliva, F. Aviles, J. Gonzalez-Hernandez, J. E. Corona*, Elastic modulus deformation of Al-Cu alloys prepared by thermal difusion, *J. Nanomater.*, (2012) Article ID 895131, doi:10.1155/2012/895131
24. *H. Y. Peng, Y. D. Yu, D. X. Li*, High resolution electron microscopy studies of martensite around  $X_s$  precipitate sin Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy, *Acta Mater.* **45** (1997) 12, 5153-5161.
25. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, B. Kosec*, *Microstructural analysis of CuAlNiMn ahape-memory alloy before and after tensile testing*, *Mater. Technol.* **48** (2014) 713-718.
26. *Y. Sutou, T. Omori, A. Furukawa, Y. Takahashi, R. Kainuma, K. Yamauchi, S. Yamashita, K. Ishida*, Development of Medical Guide Wire of Cu-Al-Mn-Base Superelastic Alloy with Functionally Graded Characteristics, *J. Biomed. Mater. Res. B: Applied Biomaterials* **69** (2004) 1, 64-69.
27. *U. S. Mallik, V. Sampath*, Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, *J. Alloys Compd.* **469** (2009) 156-163.

28. *I. Škrinjarić*, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
29. *Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida*, Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **273-275** (1999) 375-379.
30. *U. S. Mallik, V. Sampath*, Influence of aluminium and manganese concentration on CuAl-Mn shape memory alloys, *J. Alloys Compd.* **459** (2008) 142-147.
31. *I. Ohnuma, K. Ishida*, Phase Diagrams as tools for advanced materials design: Applications to non-ferrous alloys, *Tech. Met. Mater. Miner.*, **13** (2016) 146-163.
32. HRN EN ISO 8044:2015, Korozija i zaštita metala i legura – Osnovni nazivi i definicije, Hrvatski zavod za norme, 2015.
33. [https://www.cortecvci.com/whats\\_new/announcements/Kontrola%20efikasnosti%20korozijske%20zastite%20lako%20hlapljivih%20inhibitora.pdf](https://www.cortecvci.com/whats_new/announcements/Kontrola%20efikasnosti%20korozijske%20zastite%20lako%20hlapljivih%20inhibitora.pdf), 12.07.2021.
34. *K. Popec*, Korozijsko ponašanje Cu i CuAl legure u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl otopini bez i u prisutnosti Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, listopad 2020.
35. *C. M. Hanson*, The impact of corrosion on society, *Metall Mater Trans A* **42** (2011) 2952–2962.
36. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
37. *M. N. Mužek*, *Korozija i razgradnja materijala, interna nerecenzirana predavanja, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.*
38. *L. Vrsalović, I. Ivanić, D. Čudina, L. Lokas, S. Kožuh, M. Gojić*, The influence of chloride ion concentration on the corrosion behavior of the CuAlNi alloy, *Tehnički glasnik / Technical Journal*, **11** (2017) 67-72.
39. *L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, S. Gudić, B. Kosec, M. Gojić*, Effect of heat treatment on corrosion properties of CuAlNi shape memory alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **28** (2018) 1149–1156.
40. *L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein*, Corrosion Control, Butterworth-Heinemann Oxford, UK, 2000.
41. *W. S. Tait*, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers & scientists, Pair O Docs Publications, Wisconsin, USA, 1994.
42. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, FKIT Zagreb, 2007.
43. *A. Granić*, Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.



44. PAR, Application Note CORR-4, „Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques“.
45. O’M. Bockris, A. K. N. Reddy, „Modern Electrochemistry“, Vol.2, Plenum Press, New York, 1970.
46. *F. Mansfeld*, Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies, *Corrosion*, **36** (1981) 301-307.
47. *D. D. Macdonald*, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 1376.
48. *J. R. Macdonald*, Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons, USA, 1987.
49. *D. Tromans, J. C. Silva*, Behavior of copper in acidic sulphate solution: comparison with acidic chloride, *Corrosion*, **53(3)** (1997) 171-178.
50. *K. M. Ismail, A. M. Fathi, W. A. Badawy*, Effect of nickel content on the corrosion and passivation of copper-nickel alloys in sodium-sulphate solutions, *Corrosion*, **60(9)**, (2004) 795-803.
51. *W. A. Badawy, R. M. El-Sherif, H. Shehata*, Electrochemical stability of Cu-10Al-5Ni alloy in chloride-sulphate electrolytes, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 4501-4505.
52. *R. M. Suto, S. Gonzales, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia*, Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing dilute NaOH aqueous solution, *Electrochim. Acta*, **39(17)** (1994) 2619-2628.
53. *A. M. Zaky*, Electrochemical Dissolution and Passivation of Cu-Ni Alloys in Sodium Sulphate Aqueous Solution, *Univers. J. Chem.*, **1** (2013) 1-6.
54. *S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad*, Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu-Al-Ni-X (X=Mn or Ti), *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **25** (2015) 1158-1170.
55. *L. Vrsalović, M. Matulić, S. Kožuh, I. Ivanić, M. Gojić*, Effect of pH on corrosion of CuAlMn alloy in 0.9% NaCl solution, Proceedings of the MTSM 2017, (S. Jozić, B. Lela), Croatian society for mechanical technologies, 21.-22. September, 2017., Split, Croatia, 159-163.