

# Korozijsko ponašanje CuAlMn legure na NaCl otopini

---

**Matulić, Marko**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:167:731479>

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

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

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlMn LEGURE U NaCl**  
**OTOPINI**

**DIPLOMSKI RAD**

Marko Matulić  
Matični broj: 168  
Split, listopad 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA  
MEDITERANSKE KULTURE

KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlMn LEGURE U NaCl  
OTOPINI

**DIPLOMSKI RAD**

Marko Matulić

Matični broj: 168

Split, listopad 2017.

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
MEDITERRANEAN CULTURES

**CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY IN NaCl  
SOLUTION**

**DIPLOMA THESIS**

Marko Matulić

Parent number: 168

Split, October 2017.

## 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 XXI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.  
**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović  
**Pomoć pri izradi:**

### KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlMn LEGURE U NaCl OTOPINI

Marko Matulić, 168

#### Sažetak:

U radu je ispitano korozijsko ponašanje CuAlMn legure u 0,9 % otopini NaCl pri pH = 7,4, 5,4 i 3,4 te temperaturama elektrolita od 25, 37 i 50 °C u mirujućoj otopini. Također je ispitan i utjecaj miješanja otopine na korozijsko ponašanje CuAlMn legure. Elektrokemijska ispitivanja provedena su mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon polarizacijskih mjerenja, površine elektroda ispitane su optičkim mikroskopom, a također je na njima napravljena i SEM/EDS analiza.

Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do porasta gustoće korozijske struje i do sniženja vrijednosti polarizacijskog otpora, što ukazuje na intenzivniju koroziju CuAlMn legure. Mikroskopske snimke površine jasno ukazuju na negativan utjecaj gibanja elektrolita, povišenja temperature i smanjenja pH vrijednosti elektrolita na korozijsku otpornost CuAlMn legure, koji se očituje u vidu povećanja hrapavosti površine uslijed intenzivnije korozije.

SEM snimke površine legure jasno pokazuju značajan utjecaj temperature na povećanje intenziteta korozijskih procesa. Tako pri 50 °C na površini CuAlMn legure jasno su vidljivi duboki kanali i šupljine nastale intenzivnim otapanjem legure.

EDS analiza površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 °C i pH = 7,4, koje je prekinuto na potencijalu 0,463 V, utvrdila je prisustvo svih legiranih elemenata na površini. Daljnjim pozitiviranjem potencijala dolazi do uklanjanja legiranih elemenata Al i Mn s površine tako da je pri potencijalu od 1,5 V dominantan element na površini Cu.

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

**Rad sadrži:** 47 stranice, 37 slika, 2 tablice i 40 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednik
2. doc. dr. sc. Ivana Smoljko	član
3. izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

**Datum obrane:** 24. listopada 2017.

**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. XXI.

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

**Technical assistance:**

### CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY IN NaCl SOLUTION

Marko Matulić, 168

#### Abstract:

The corrosion behavior of CuAlMn alloy was investigated in 0.9 % NaCl solution at pH 7.4, 5.4 and 3.4 and at electrolyte temperatures of 25, 37 and 50 °C in stagnant solution. The effect of solution mixing on the corrosion behavior of CuAlMn alloys was also investigated. Electrochemical investigations were performed by measuring open circuit current potential, linear and potentiodynamic polarization. After polarization measurements, electrode surfaces were examined by optical microscope, and SEM/EDS analysis.

The results of the investigations have shown that the increase of the chloride ions concentration increases the corrosion currents density and reduces the value of the polarization resistance, indicating a more intense corrosion of the CuAlMn alloy. Microscopic surface analysis clearly showed the negative impact of electrolyte motion, temperature elevation, and electrolyte pH decrease in corrosion resistance of CuAlMn alloy, which is manifested in increased surface roughness due to more intense corrosion.

SEM Surface analysis clearly show a significant influence of temperature on increasing the intensity of corrosion processes. Thus, at 50 °C on the CuAlMn alloy surface, deep canals and cavities are formed by the intensive dissolution of the alloy. The EDS surface analysis after potentiodynamic polarization measurement in 0.9 % NaCl solution at T = 37 °C and pH = 7.4, interrupted at 0.463 V, determined the presence of all alloy elements on the surface. Further changes the potential in a positive direction lead to the removal of alloying elements Al and Mn from the surface so at the potential of a 1.5 V, Cu was a dominant element on the alloy surface.

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

**Thesis contains:** 47 pages, 37 pictures, 2 tables and 40 references

**Origin in:** Croatian

#### Defence committee:

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. Ph. D. Sandra Svilović, Associate Professor    | chair person |
| 2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor      | member       |
| 3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor | supervisor   |

**Defence date:** October 24, 2017.

**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, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od travnja do lipnja 2017.*

*Zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na objašnjenima, savjetima i pomoći koju mi je pružio prilikom izrade ovog rada.*

*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. Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom studiranja.*



## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Izvršiti praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0,9 % NaCl otopini pri temperaturama elektrolita 25, 37 i 50 °C te pri pH otopine 7,4, 5,4 i 3,4.
2. Metodom linearne polarizacije ispitati korozijsko ponašanje CuAlMn legure u 0,9 % NaCl otopini, pri temperaturama elektrolita 25, 37 i 50 °C te pri pH otopine 7,4, 5,4 i 3,4.
3. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitati korozijsko ponašanje CuAlMn legure u 0,9 % NaCl otopini pri temperaturama elektrolita 25, 37 i 50 °C te pri pH otopine 7,4, 5,4 i 3,4 i odrediti elektrokemijske parametre: korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) i gustoću korozijske struje ( $i_{kor}$ ).
4. Snimiti površine elektroda optičkim i elektronskim mikroskopom nakon provedenih polarizacijskih ispitivanja.

## SAŽETAK

U radu je ispitano korozijsko ponašanje CuAlMn legure u 0,9 % otopini NaCl pri pH = 7,4, 5,4 i 3,4 te temperaturama elektrolita od 25, 37 i 50 °C u mirujućoj otopini. Također je ispitano i utjecaj miješanja otopine na korozijsko ponašanje CuAlMn legure. Elektrokemijska ispitivanja provedena su mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon polarizacijskih mjerenja, površine elektroda ispitane su optičkim mikroskopom, a također je na njima napravljena i SEM/EDS analiza.

Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do porasta gustoće korozijske struje i do sniženja vrijednosti polarizacijskog otpora, što ukazuje na intenzivniju koroziju CuAlMn legure. Mikroskopske snimke površine jasno ukazuju na negativan utjecaj gibanja elektrolita, povišenja temperature i smanjenja pH vrijednosti elektrolita na korozijsku otpornost CuAlMn legure, koji se očituje u vidu povećanja hrapavosti površine uslijed intenzivnije korozije.

SEM snimke površine legure jasno pokazuju značajan utjecaj temperature na povećanje intenziteta korozijskih procesa. Tako pri 50 °C na površini CuAlMn legure jasno su vidljivi duboki kanali i šupljine nastale intenzivnim otapanjem legure.

EDS analiza površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 °C i pH = 7,4, koje je prekinuto na potencijalu 0,463 V, utvrdila je prisustvo svih legiranih elemenata na površini. Daljnjim pozitiviranjem potencijala dolazi do uklanjanja legiranih elemenata Al i Mn s površine tako da je pri potencijalu od 1,5 V dominantan element na površini Cu.

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

## **ABSTRACT**

The corrosion behavior of CuAlMn alloy was investigated in 0.9% NaCl solution at pH 7.4, 5.4 and 3.4 and at electrolyte temperatures of 25, 37 and 50 °C in stagnant solution. The effect of solution mixing on the corrosion behavior of CuAlMn alloys was also investigated. Electrochemical investigations were performed by measuring open circuit current potential, linear and potentiodynamic polarization. After polarization measurements, electrode surfaces were examined by optical microscope, and SEM/EDS analysis.

The results of the investigations have shown that the increase of the chloride ions concentration increases the corrosion currents density and reduces the value of the polarization resistance, indicating a more intense corrosion of the CuAlMn alloy. Microscopic surface analysis clearly showed the negative impact of electrolyte motion, temperature elevation, and electrolyte pH decrease in corrosion resistance of CuAlMn alloy, which is manifested in increased surface roughness due to more intense corrosion. SEM Surface analysis clearly shows a significant influence of temperature on increasing the intensity of corrosion processes. Thus, at 50 °C on the CuAlMn alloy surface, deep canals and cavities are formed by the intensive dissolution of the alloy. The EDS surface analysis after potentiodynamic polarization measurement in 0.9% NaCl solution at  $T = 37\text{ °C}$  and  $\text{pH} = 7.4$ , interrupted at 0.463 V, determined the presence of all alloy elements on the surface. Further changes the potential in a positive direction lead to the removal of alloying elements Al and Mn from the surface so at the potential of a 1.5 V, Cu was a dominant element on the alloy surface.

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

# SADRŽAJ

	UVOD .....	1
1.	OPĆI DIO .....	2
1.1.	Bakar .....	2
1.2.	Legure bakra .....	4
1.3.	Legure s efektom prisjetljivosti oblika .....	6
1.3.1.	Pseudoelastičnost .....	8
1.3.2.	Efekt prisjetljivosti oblika .....	9
1.4.	Korozija metala .....	10
1.4.1.	Jamičasta ili rupičasta korozija .....	12
1.4.2.	Atmosferska korozija .....	14
1.4.3.	Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala .....	15
1.4.4.	Korozija bakra i njegovih legura .....	16
1.4.5.	Metode ispitivanja korozije .....	18
1.5.	Ekperimentalne metode .....	19
1.5.1.	Metoda linearne polarizacije .....	19
1.5.2.	Potenciodinamička polarizacijska metoda .....	21
2.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	24
2.1.	Priprema uzoraka CuAlMn legure .....	24
2.2.	Aparatura .....	25
2.3.	Priprema otopina .....	26
2.4.	Metode mjerenja .....	26
3.	REZULTATI .....	28
3.1.	Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga .....	28
3.2.	Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije .....	30
3.3.	Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja .....	32
3.4.	Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom .....	34
3.5.	Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretraženom elektronskom mikroskopijom .....	37
4.	RASPRAVA .....	40
5.	ZAKLJUČCI .....	44
6.	LITERATURA .....	45

## UVOD

Materijalni proizvodi izloženi su različitim fizikalnim, kemijskim i biološkim utjecajima koji mogu štetno djelovati na proizvode tako što smanjuje njihovu upotrebnu vrijednost.<sup>1</sup> Korozija je nepoželjno trošenje konstrukcijskog materijala kemijskim i elektrokemijskim djelovanjem od kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi, što znači da je korozija spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti.

Zbog visoke toplinske i električne vodljivosti, dobrih mehaničkih svojstava te dobre korozijske otpornosti bakar i njegove legure imaju veliku primjenu za izradu izmjenjivača topline, u elektronici, za proizvodnju električnih vodiča te za proizvodnju kotlova u kemijskoj i prehrambenoj industriji, elektrotehnici itd. Posebnu grupu legura bakra čine tzv. legure s efektom prisjetljivosti oblika koje imaju sposobnost vraćanja u svoj početni oblik ako je na njih primijenjena neka vrsta mehaničke ili toplinske obrade. Da bi materijal pamtio oblik, nužna je prisutnost reverzibilne fazne transformacije austenita u martenzit. Plastična deformacija ovakvih legura počinje još pri niskim temperaturama, a nakon što se legura izloži visokim temperaturama, ona se vraća u svoj prvobitni oblik. U ovu grupu legura ubrajaju se legure na bazi bakra oblika Cu-Zn-X (X = Al, Si, Sn, Ga, Mn), Cu-Al-X (X = Ni, Be, Zn, Mn) i Cu-Zn-Al-X (X = Ni, Mn).<sup>2</sup> Zbog vrlo raznolike primjene, ovi materijali bivaju izloženi različitim korozivnim sredinama koje vrlo često sadrže kloridne ione. Kloridni ioni predstavljaju jedan od najčešćih i najopasnijih korozivnih agensa jer mogu ugroziti mehanički postojanost legura. Zbog toga je važno provesti ispitivanja korozijske otpornosti ovih materijala u kloridnim medijima pri različitim uvjetima.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Bakar

Bakar je metal sjajne, svijetlo crvene do crvenkastosmeđe specifične „bakrene“ boje, male tvrdoće i čvrstoće, vrlo žilav i rastezljiv. U antičko doba bio je poznat pod nazivom „*aes cyprium*“ (ciparska ruda) ili kraće *cyprium* iz čega je izvedeno latinsko ime *cuprum*.<sup>3</sup> Upravo iz latinskog imena proizlazi simbol Cu koji se koristi kao oznaka za bakar u periodnom sustavu elemenata, a u hrvatskome jeziku dobio je naziv po turskoj riječi za bakar: *bakir*.

U prirodi se nalazi u obliku svojih spojeva ili rjeđe kao elementarna tvar. U periodnom sustavu elemenata smješten u skupinu 1B pod rednim brojem 29. Primjer rude bakra dan je na slici 1.



**Slika 1.** Ruda bakra<sup>4</sup>

Uporaba bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, dobrim mehaničkim svojstvima te njegovoj otpornosti na koroziju. Visoka električna vodljivost i veća zastupljenost u zemljinoj kori od srebra čini ga idealnim za električne instalacije i elektroniku, što mu je i najvažnija komercijalna upotreba, a zbog otpornosti prema koroziji i njegovog sjaja primjenjuje se u dekorativne svrhe i za izradu raznih predmeta u domaćinstvu.<sup>3</sup> Upotreba bakra za izradu kablova i cijevi dan je na slici 2.



**Slika 2.** *Primjer upotrebe bakra za izradu kablova i cijevi<sup>5</sup>*

Zbog pozitivnog redoks potencijala bakar se ne otapa u razrijeđenim kiselinama i kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje (samo ga  $\text{HNO}_3$  nagriza).

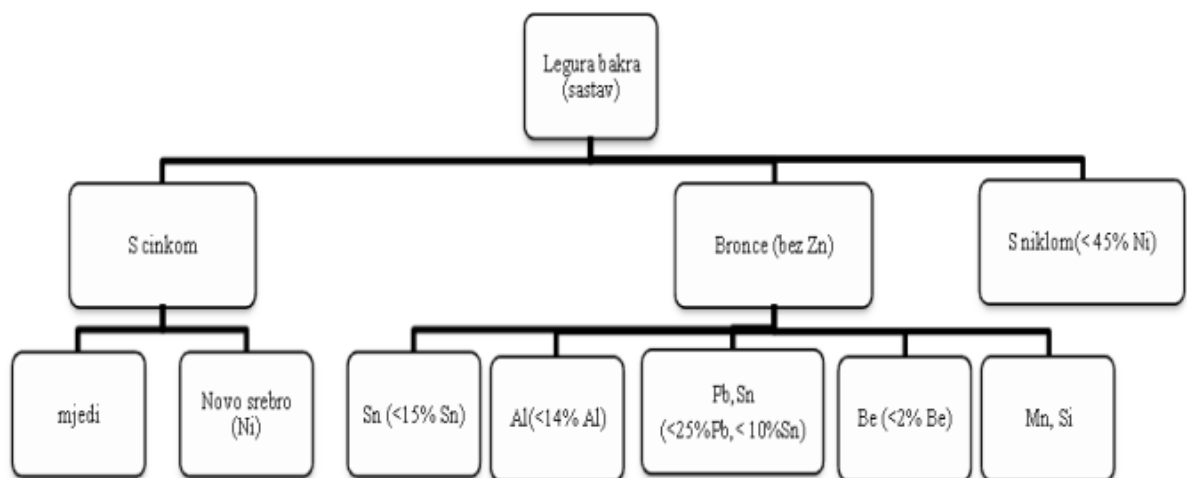
U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv/savitljiv. Lako je obradiv i kovak, pa se kuje, valja (na hladno i vruće) i izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. U usporedbi s drugim obojanim metalima kao što su kositar, cink i olovo, bakar je mnogo tvrdi. Njegove osobine se bitno razlikuju u prisustvu nečistoća koje se nalaze u bakru u obliku krutih otopina (Ni, Fe, Sb, P, As) ili neotopljenih naslaga (S, Te, Bi, Pb, Se). Primjese koje su potpuno topljive u bakru kao što su As, Sb, Fe, povećavaju električnu otpornost i tvrdoću bakra. Neotopljene primjese, osobito S, Se i Te štetno utječu na mehaničke osobine bakra. Ukoliko je bakar duže vremena izložen utjecaju atmosfere, na njegovoj površini se stvara prevlaka zelene boje, tzv. patina, koja štiti bakar od daljnjeg razaranja. Patina se sastoji od karbonata, oksida i hidroksida bakra te se često namjerno proizvodi i to na više načina pri čemu se dobiva prevlaka različitih nijansi.<sup>1</sup> Posebno mjesto u industriji imaju brojne legure od bakra koje izvrsno proširuju njegovu primjenu. Primjer prirodno formirane patine na bakru prikazano je na slici 3.



**Slika 3.** Kip slobode, New York, SAD - primjer prirodno formirane patine na bakru<sup>6</sup>

## 1.2. Legure bakra

Legure bakra su tehnički važni materijali odličnih mehaničkih svojstava te se mogu dobro lijevati i obrađivati metodama tople i hladne deformacije te termičkim metodama. Bakrene legure su vrlo dobri toplinski i električni vodiči te posjeduju visoku otpornost prema koroziji i habanju. Glavne vrste legura bakra su mjedi i bronca. Klasifikacija bakrenih legura prikazana je na slici 4.



**Slika 4.** Klasifikacija bakrenih legura<sup>7</sup>



Među bakrenim legurama najvažnije su one koje sadrže kositar, aluminij, olovo, berilij, mangan, silicij te CuNi legure.

Mjed ili mesing je legura bakra s cinkom, a može sadržavati i manje količine drugih metala (Fe, Ni, Al, Sn, Mn i Si). Oblikuje se deformiranjem u toplom i hladnom stanju pa se prema tome razlikuju  $\alpha$ -mjedi i  $(\alpha+\beta)$  mjedi. Legura s manje od 39 % Zn je jednofazna ( $\alpha$ -mjed), a legura s 39 do 44 % Zn sastoji se od dviju faza ( $\alpha$ - i  $\beta$ -mjedi). Ove legure su otporne na koroziju, tvrđe su od bakra i cinka, a mekše od bronce zbog čega se lakše obrađuju (bolje se izvlače, valjaju i savijaju), odnosno mogu se dobro tokariti, lijevati i polirati. Povoljna svojstva mjedi posljedica su njezine kristalne strukture te njene kompaktne i fine mikrostrukture. Zbog dobrih mehaničkih svojstava, lake obradivosti te njene lijepe boje mjedi čine značajnu skupinu legura.

Najpoznatija je mjed sastava: bakar 90 %, cink 9,9 %, željezo 0,05 %, olovo 0,05 %; 94 % Cu, 5 % Zn, maks. 0,03 % Pb, maks. 0,05 % Fe.

Najpoznatije obojane mjedi variraju ovim sastavom Cu > 65 %, Zn < 35 %, maksimalno 0,15 % Pb te maksimalno 0,05 % Fe.

Mjed, ako sadrži više od 45 % cinka postaje srebrno-bijela, krhka i ne pokazuje više karakteristična svojstva.

Bronce ime dobivaju prema glavnom dodanom elementu. Poznate su: kositrena, niklena, aluminijska, olovno-kositrena, manganska te silicijska bronca. Za elektrotehniku su bitne one koje sadrže više od 97 % bakra, a to su berilijeva, kadmijeva i silicijeva. Pod nazivom bronca obično se misli na kositrenu broncu. Dodatak do oko 15 % kositra povećava čvrstoću bronce i njezinu otpornost na trošenje. Dio bronci je izuzetno otporan na koroziju, a dio ima dobra klizna svojstva. To su najrasprostranjenije legure bakra s vrlo raznolikom primjenom koja slijedi na osnovi sljedećih svojstava: dobre električne i toplinske vodljivosti, dobrih mehaničkih svojstava, mogućnosti prerade u hladnom i toplom stanju i otpornosti prema koroziji. Bronce se koriste za izradu izmjenjivača topline te u kemijskoj i petrokemijskoj industriji i brodogradnji.<sup>7</sup>

Prema korozijskom ponašanju bronce su vrlo srodne bakru, a po mehaničkim svojstvima bolje su od njega. Lakše se tale i dobro se lijevaju pa se rabe za izradbu različitih zupčanika, ventila, skulptura, dijelova brodskih paluba, propelera, novca, ukrasnih predmeta i skulptura itd. Značajne su bronce za lijevanje (4-10 % Sn) i valjanje (sadrže 6-9 % Sn).

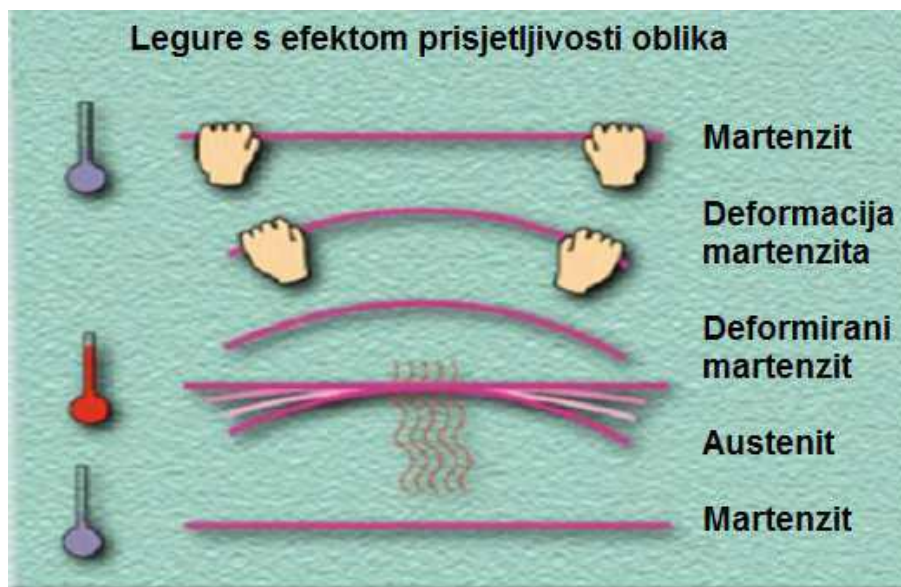
### 1.3. Legure s efektom prisjetljivosti oblika

Legure s efektom prisjetljivosti oblika (engl. *Shape memory alloy* (SMA)) pripadaju grupi metala, tzv. „pametnih materijala“ koje imaju svojstvo koje se naziva memorijski efekt.<sup>2,8</sup> Ako se takve legure plastično deformiraju na jednoj temperaturi, one će se u potpunosti „oporaviti“, odnosno izlaganjem povišenoj temperaturi ona će poprimiti svoj izvorni oblik. Metali koji posjeduju ovu sposobnost plastično se deformiraju pri niskim temperaturama te se nakon izloženosti višim temperaturama vraćaju u oblik koji su imali prije deformacije. Povratkom u prethodno definirano stanje zbog promjene temperature legura može stvoriti silu ili pomak. Glavne značajke materijala koji posjeduju svojstvo prisjetljivosti oblika uključuju: visoku silu tijekom promjene oblika, relativno veliku deformaciju oblika s malom promjenom temperature, visoku čvrstoću, dobru oblikovnost i jednostavnost primjene.<sup>2,8</sup> Upravo radi ovih značajki legure s efektom prisjetljivosti oblika imaju veliku primjenu u elektrotehnici i računarstvu, medicini, stomatologiji, robotici, automobilskoj i zrakoplovnoj industriji itd.<sup>9,10</sup>

Ponašanje legura s efektom prisjetljivosti oblika određeno je s tri moguća efekta prisjetljivosti oblika:<sup>11</sup>

- a) jednosmjerni efekt (pseudoplastičnost),
- b) dvosmjerni efekt,
- c) pseudoelastičnost.

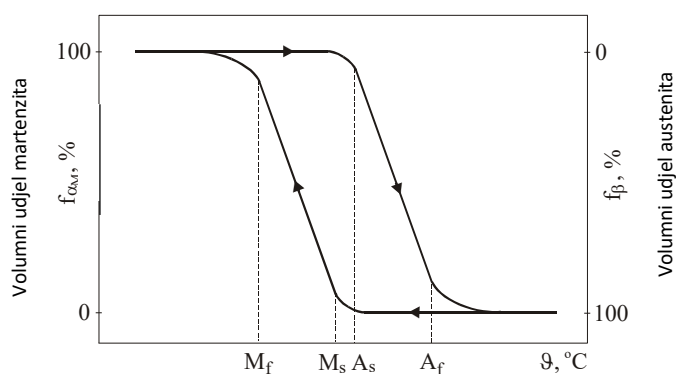
Promjena oblika kod legura s efektom prisjetljivosti oblika javlja se kao posljedica austenitno - martenzitne transformacije u strukturi legure (slika 5).



Slika 5. Transformacija legura s efektom prisjetljivosti oblika<sup>12</sup>

Martenzitna transformacija je povezana s neelastičnom deformacijom kristalne rešetke bez uključenih difuzijskih procesa. Fazna transformacija je rezultat združenog zajedničkog gibanja atoma na udaljenosti manjoj od parametara kristalne rešetke. Činjenica da se martenzitna transformacija može dogoditi i pri niskim temperaturama, pri kojima atomska pokretljivost može biti veoma mala, rezultira transformacijom bez procesa difuzije, uslijed čega je martenzitna fazna transformacija gotovo trenutna (prijelaz prvog reda).<sup>2</sup>

Slika 6 prikazuje uobičajeni način karakterizacije toplinski inducirane martenzitno-austenitne transformacije karakteristične za legure s efektom prisjetljivosti oblika. Martenzitna reakcija nastupa hlađenjem od  $M_s$  (engl. *martensite start*) do  $M_f$  temperature (engl. *martensite finish*), a austenitna transformacija zagrijavanjem unutar područja temperatura  $A_s$  (engl. *austenite start*) i  $A_f$  (engl. *austenite finish*).<sup>13</sup>



Slika 6. Krivulje anizotermne martenzitne i austenitne pretvorbe<sup>13</sup>

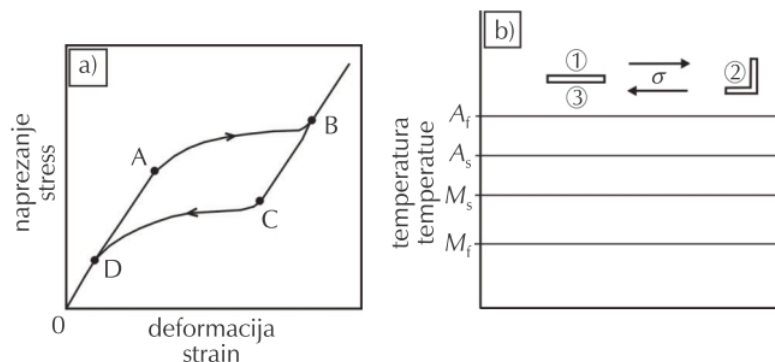
Martenzitna reakcija se može potaknuti i na temperaturi većoj od  $M_s$ , ali ne toplinskim putem već mehaničkim djelovanjem vanjskog napreznja (napreznjem inducirani martenzit) ili plastične deformacije (plastičnom deformacijom inducirani martenzit).<sup>13</sup>

### 1.3.1. Pseudoelastičnost

Pseudoelastičnost se događa na temperaturama iznad temperature završetka austenitne transformacije. Opisuje se kao pojava nastanka martenzitne faze uz primjenu termomehaničkog opterećenja. Iznad temperature završetka austenitne transformacije je područje gdje je austenitna faza stabilna. Iz austenitne faze, termomehaničkim opterećenjem i uz konstantnu temperaturu nastaje napreznjem inducirani martenzit. Struktura ovog martenzita je stabilna samo uz konstantnu primjenu sile, a prestankom djelovanja sile prelazi u izvornu martenzitu fazu.

Makroskopsko ponašanje pseudoelastičnosti kod legura s efektom prisjetljivosti oblika prikazano je dijagramom napreznje – deformacija, (slika 7).

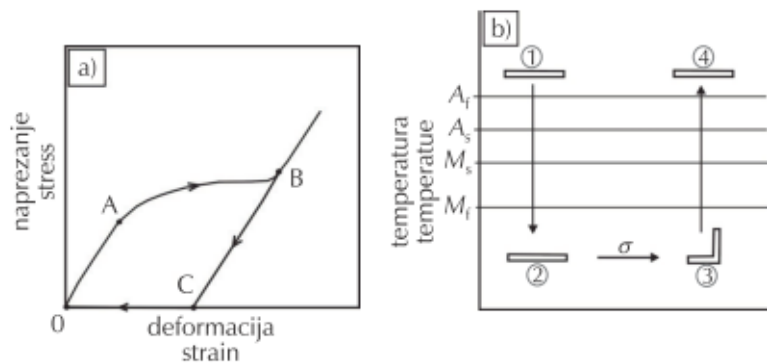
Na grafu je vidljivo da se prilikom mehaničkog ispitivanja u uzorku pojavljuje elastična deformacija do točke A koja predstavlja kritičnu vrijednost. Nakon postizanja kritične vrijednosti odvija se martenzita transformacija koja završava u točki B. U ovoj točki je prisutan samo napreznjem inducirani martenzit. Prestankom djelovanja sile dolazi do rasterećenja i legura se elastično oporavlja do točke C. Od točke C do točke D odvija se transformacija iz martenzita u austenit. Kada se ispitivanje završi legura nema zaostalog istežanja.



**Slika 7.** Dijagram napreznje- deformacija legure s prisjetljivosti oblika a) i shematski prikaz pseudoelastičnosti b)<sup>2,14</sup>

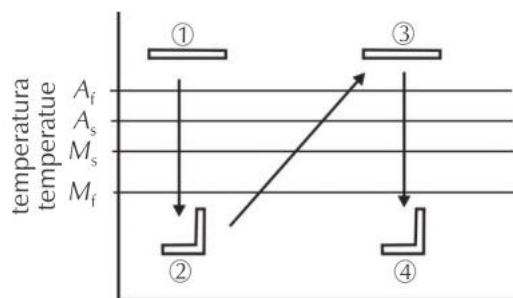
### 1.3.2. Efekt prisjetljivosti oblika

Efekt prisjetljivosti oblika može biti jednosmjerni i dvosmjerni efekt (pseudoplastičnost). Jednosmjerni efekt nastaje kada se uzorak izloži mehaničkom opterećenju prilikom čega naprezanje dosegne kritičnu vrijednost te se deformacijski inducirani martenzit transformira u samoprilagođavajući martenzit. Nakon završetka procesa opterećenja odnosno rasterećenja, legura zadržava određeni oblik, a zaostalo istežanje se može oporaviti induciranjem povratne fazne transformacije. To se postiže zagrijavanjem legure. Kod ovog efekta legura „zapamti“ samo oblik austenitne faze.<sup>15</sup> Na slici 8 prikazan je dijagram naprezanja odnosno deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika b).



**Slika 8.** Dijagram naprezanja- deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika b)<sup>2,14</sup>

Dvosmjerni efekt omogućuje promjenu oblika legure tijekom zagrijavanja i hlađenja i to između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika (slika 9). Kod ovog efekta, tijekom martenzitne transformacije, koja se odvija djelovanjem unutarnjih naprezanja, dolazi do mikrostrukturnih promjena. Da bi legura „zapamtila“ oba oblika, mora se izvršiti njen „treening“, ali uz uvjet da je unutarnje naprezanje stabilno prilikom temperaturnih promjena.



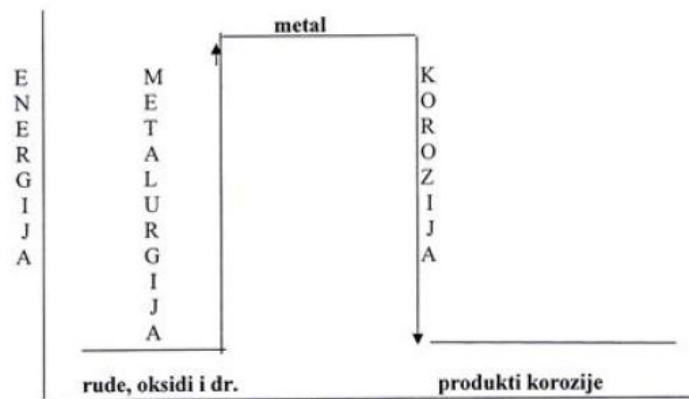
**Slika 9.** Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika<sup>2,14</sup>

## 1.4. Korozija metala

Riječ korozija potječe od lat. *corrodere*, što znači nagristi. 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>16</sup>

Kada govorimo o koroziji, podrazumijeva se da se govori o koroziji metala, međutim, korodirati mogu i drugi materijali poput plastike, keramike, betona, polimernih materijala i drugih. Tijekom korozije metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi kao posljedica kemijskih ili elektrokemijskih promjena. Spontan je proces koji se ne može spriječiti nego samo usporiti.<sup>1</sup>

Slika 10 pokazuje da je smanjivanje slobodne energije pokretačka sila procesa korozije.<sup>1</sup>



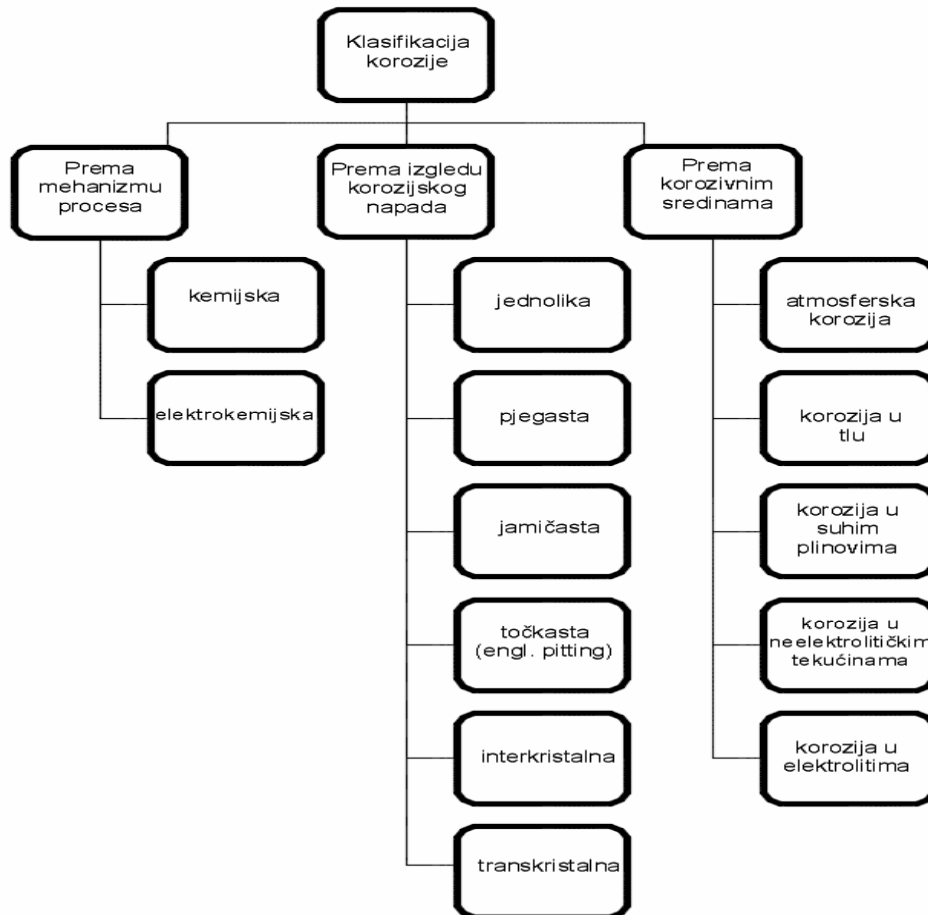
**Slika 10.** Prikaz energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala<sup>1</sup>

Naime, većina metala se u prirodi nalazi u vezanom stanju. Kako bi se rude i prirodni spojevi preradili u metal potrebno ih je podvrgnuti određenim pirometalurškim procesima koji zahtijevaju utrošak energije. Pri tome metalno stanje sadrži visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije. Stoga možemo reći da je proces korozije ireverzibilan proces, suprotan proizvodnji metala iz ruda.

Intenzivnost i druge karakteristike korozije ovise o čimbenicima koji su određeni materijalom koji korodira (unutarnji čimbenici korozije) i njegovom okolinom (vanjski čimbenici korozije).<sup>17</sup>

Kako je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više podjela i to prema (slika 11):<sup>2</sup>

- izgledu korozijskog napada,
- mehanizmu djelovanja,
- korozivnim sredinama.



Slika 11. Klasifikacija korozije<sup>18</sup>

Po mehanizmu procesa/medija, korozija može biti:<sup>1</sup>

- kemijska
- elektrokemijska.

Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline, a obuhvaća koroziju u neelektrolitima i u suhim plinovima.

Elektrokemijska korozija nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Elektrokemijska korozija metala je kemijski redukcijско/oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. U elektrokemijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije, oksidacije i redukcije.

Prema izgledu korozijskog napada razlikuju se:

- jednolika (opća) korozija,
- jamičasta ili rupičasta (pitting) korozija,
- interkristalna korozija,
- transkristalna korozija.

Prema korozivnim sredinama razlikuju se:

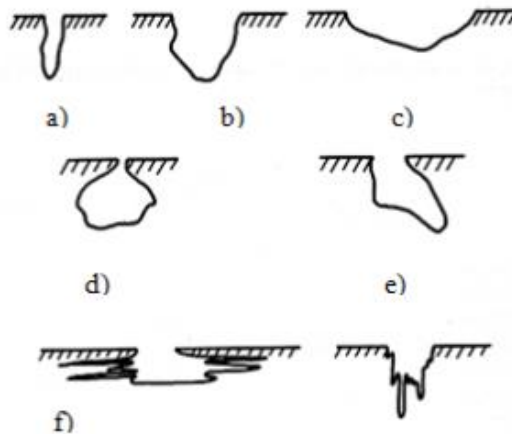
- atmosferska korozija,
- korozija u tlu,
- korozija u suhim plinovima,
- korozija u tekućinama (elektrolitima i neelektrolitima),
- biokorozija i dr.

#### **1.4.1. Jamičasta ili rupičasta korozija**

Jamičasta korozija se definira kao izrazito lokaliziran korozijski napad pri kojem dolazi do formiranja jamica na mjestima razaranja pasivnog filma na površini metala. Kloridni ioni u vodenim otopinama specifičan su agresivni čimbenik koji uzrokuje jamičastu koroziju na takvim metalima, a slično djelovanje imaju i ostali halogenidni ioni ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) koji dovode do razaranja zaštitnog filma. Prema adsorpcijskoj teoriji kloridni ioni se adsorbiraju na površini metala olakšavajući prelazak iona metala u otopinu.<sup>19,20</sup> Jamičasta korozija se smatra autokatalitičkim procesom. Kada jednom nastane jamica, dolazi do znatnih promjena u mediju unutar jamice koji postaje osiromašen s katodnim reaktantima (npr. otopljenim kisikom), a obogaćen metalnim kationima i kloridima. Unutar jamice dolazi do snižavanja pH otopine. Ovako nastali kiseli medij vrlo je agresivan, sprječava repasivaciju i potiče daljnji rast jamice.

Svi konstrukcijski metali i legure osjetljivi su na jamičastu koroziju. Iako se ona može pojaviti pri različitim uvjetima, tehnološki najvažniji, a time i znanstveno najviše proučavani tip, jest korozija pasivnih metala koja nastupa nakon mjestimičnog popuštanja zaštitnog oksidnog sloja.<sup>21</sup> Na slici 12 prikazani su različiti oblici jamičaste korozije.





**Slika 12.** Različiti oblici jamičaste korozije: a) uska, duboka; b) eliptična; c) široka, plitka; d) potpovršinska; e) izbočena; f) horizontalna i vertikalna<sup>21</sup>

Kako bi došlo do pojave jamičaste korozije, potrebna su četiri uvjeta:

- na površini metala mora postojati oksidni sloj,
- u otopini moraju biti prisutni ioni koji će agresivno djelovati na metal (najčešće  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , a u manjoj mjeri  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  i  $\text{ClO}_4^-$ ),
- mora se prijeći kritična vrijednost potencijala  $E_{\text{pit}}$  (kritični pitting potencijal ili potencijal inicijacije jamičaste korozije) – ovaj prelazak može biti trenutačan i lokalni,
- mora biti prisutna pokretačka sila (vanjska ili unutarnja).

Jamičasta korozija se može smanjiti ili spriječiti na slijedeće načine:

- povišenjem pH-vrijednosti otopina soli,
- snažnom aeracijom otopina (npr. miješanjem),
- poliranjem i održavanjem čistoće metalnih ploha,
- dodatkom oksidansa,
- sniženjem temperature,
- katodnom ili anodnom zaštitom,
- pojednostavljenjem oblika konstrukcija itd.

### 1.4.2. Atmosferska korozija

Atmosferska korozija po svojem je obliku uglavnom opća korozija. Opća korozija je najrašireniji, ali najmanje opasan oblik korozije jer zahvaća približno jednako čitavu površinu materijala izloženu nekoj agresivnoj sredini i uzrokuje najmanje stanjenje stjenke, ali i najveći gubitak mase metala.

Opća korozija u atmosferi odvija se u tankom sloju vlage na površini metala koji ne mora biti vidljiv okom i dolazi do zamijene anodnih i katodnih mjesta, uslijed čega je otapanje metala približno jednako po cijeloj površini metala. Brzina odvijanja ovog tipa korozije se predstavlja dubinom prodiranja procesa korozije u metal u određenom vremenskom periodu.

Brzina korozije ubrzana je povećanjem relativne vlažnosti, pojavom kondenzacije i povećanjem zagađenosti atmosfere. Odvijanje korozije očekuje se pri temperaturi većoj od 0 °C i relativnoj vlažnosti većoj od 60 %, a odvijanje značajne korozija pri relativnoj vlažnosti većoj od 80 %.<sup>1</sup> Prisutnost zagađenja površine, posebno higroskopnih soli, može sniziti postotak vlage kod koje se odvija značajna korozija. Primjer opće korozije dan je na slici 13.



*Slika 13. Opća korozija spremnika*

### 1.4.3. Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala

Brzina korozije ovisi o utjecajima iz okoliša. Najznačajnija su pH, prisutnost kisika, aniona koji sudjeluju u primarnim i sekundarnim reakcijama, temperatura, kretanje medija i dr.<sup>22</sup>

#### ➤ *Utjecaj pH medija*

$H^+$  ioni izravno sudjeluju u elektrodnoj reakciji kao katodni depolarizatori ili neizravno sudjeluju u sekundarnim reakcijama pri čemu dolazi do promjena svojstva okoliša ili zaštitnih slojeva na metalu.

$OH^-$  ioni sudjeluju u sekundarnim reakcijama pri čemu mogu nastati produkti koji prekrivaju površinu metala samim time smanjuju korozijski proces.

#### ➤ *Prisutnost otopljenih mineralnih soli*

Otopljene soli dovode do povećanja električne vodljivosti fluida te na taj način olakšavaju protok korozijske struje. Prisutne soli mogu djelovati oksidirajuće te mogu mijenjati pH otopine ili mogu biti neutralne.

$NaCl$  je sol koja ne mijenja pH vrijednost otopine te je najviše zastupljena u morskoj vodi, a zbog prisutnih  $Cl^-$  iona djeluje stimulatивно na korozijske procese dok u većim koncentracijama može doći do smanjene brzine korozije zbog smanjene topljivosti kisika.<sup>22</sup>

#### ➤ *Utjecaj temperature*

Promjena temperature<sup>22</sup> na različite načine znatno utječe na korozijski proces. Porast temperature dovodi do povećanja brzine pojedinih korozijskih procesa. Kod otvorenog sustava porastom temperature se smanjuje topljivost kisika što izaziva smanjenje brzine korozije dok u zatvorenom sustavu porastom temperature se ubrzava jer elektrolitu ostaje otopljen kisik.

### ➤ *Kretanje medija*

Povećanje brzine gibanja korozivnog medija i površine metala može dovesti do povećanja brzine korozije uslijed čega je veća brzina kojom korozijski agensi dolaze na metalnu površinu te je manja debljina prijanjajućih naslaga na metalu kroz koje korozijski agensi difundiraju do same površine metala.<sup>23</sup> Protok fluida odstranjuje i korozijske produkte koji bi se mogli inače akumulirati na površini metala i samim time smanjiti daljnju koroziju. Velike brzine gibanja fluida mogu dovesti do erozijske korozije koju karakterizira konstantno uklanjanje zaštitnih filmova s površine metala djelovanjem abrazivnih čestica fluida što rezultira korozijskim napadom na голу metalnu površinu. Što je veća brzina gibanja fluida to je veće abrazivno djelovanje njegovih čestica.

#### 1.4.4. Korozija bakra i njegovih legura

Prema standardnim elektrodnim potencijalima:

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = + 0.337 \text{ V}$$

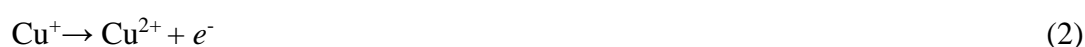
$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^+) = + 0.520 \text{ V}$$

Bakar ne korodira uz razvijanje vodika i prema tome ubrajamo ga u materijale korozijski otporne u neoksidirajućim kiselinama. Međutim to ne vrijedi za oksidirajuće medije, u oksidirajućem je mediju moguće brzo otapanje bakra jer se bakar ne pasivira.<sup>1</sup>

U kiselinama niskih koncentracija (kloridna, sulfatna, fosforna, fluoridna, octena itd.) bakar korodira prilično jednoliko i sporo. Treba naglasiti da aeracija u određenoj mjeri znatno pospješuje koroziju u kiselim sredinama, a posebno treba naglasiti da nitratna kiselina ( $\text{HNO}_3$ ) sama djeluje oksidativno i brzo razara bakar, pogotovo ukoliko sadrži tragove nitritna kiseline ( $\text{HNO}_2$ ).

U koncentriranim kiselinama kao što je HCl brzina korozije je velika.

Primjer otapanja bakra u prisutnosti kiselina općenito prikazujemo parcijalnim reakcijama:<sup>24</sup>



Koncentrirane jake lužine (NaOH i KOH) polako i ravnomjerno nagrizaju bakar slično kao i kod kiselina niskih koncentracija, pri čemu nastaju ioni  $\text{HCuO}_2^-$ . U vodenim otopinama bakar korodira prilično sporo. Intenzitet ovog procesa određuje dostupnost kisika koji na bakar djeluje kao depolarizator čak i u kiselim sredinama. Osim kisika koroziju ubrzavaju i jaki oksidansi kao što su  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{AgNO}_3$  koji s ionima bakra daju topljive produkte. Otopine ostalih soli mogu postati opasne samo uz snažnu aeraciju ili brzo strujanje, pri čemu se redovito pojavljuju pjegasta i točkasta korozija.

U otopinama sulfida bakar polako korodira prevlačeći se smeđom ili crnom patinom ( $\text{Cu}_2\text{S}$  ili  $\text{CuS}$ ) slabih zaštitnih svojstava. Slojevi oksida i sulfida nastali kemijskom korozijom bakrenih kontakata naglo povećavaju električni otpor, što ugrožava pouzdanost električnih uređaja i instalacija. Osobito su agresivne aerirane otopine koje sadrže amonijeve soli ili cijanide jer tada nastaju lako topljivi produkti korozije sa stabilnim kompleksnim ionima. U elektrolitima osnovni produkt korozije bakra je  $\text{Cu}^{2+}$ , dok  $\text{Cu}^+$  nastaje samo ako nastaju stabilni kompleksi.

Čisti bakar se rijetko koristi kao konstrukcijski materijal pogotovo ako je izložen kloridnom mediju, međutim legure na bazi bakra, poput bakar-nikla, aluminijskih bronci te nikal-aluminijskih bronci se nalaze u širokoj primjeni u pomorstvu.<sup>25,26</sup> Krajem stoljeća, korozija bakra i njegovih legura je intenzivno proučavana u kloridnim medijima, gdje je uočeno da kloridni ioni imaju jak utjecaj na mehanizam bakra. Bengough i suradnici<sup>27</sup> proveli su prva istraživanja još 1920. godine. Oni su proučavali djelovanje morske vode na koroziju bakra te su ustanovili da se na površini bakra stvaraju zaštitni (pasivni) filmovi koji se sastoje uglavnom od produkata korozije. Pretpostavili su da je bakrov klorid glavni korozijski produkt koji nastaje u neutralnim otopinama klorida te su predložili da bakrov klorid daljnjim reakcijama prelazi u bakrov oksid te da on s vremenom u kontaktu sa morskom vodom oksidira u bakrov hidroksid ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), atakamit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) ili malahit ( $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Bianchi i suradnici<sup>28</sup> su utvrdili da je  $\text{CuCl}_2$  dominantan kloridni kompleks bakra u morskoj vodi i elektrolitima. Macdonald i suradnici<sup>29</sup> ispitivali su korozijsku otpornost legura 90Cu-10Ni i 70Cu-30Ni u protočnoj morskoj vodi s različitom koncentracijom otopljenog kisika, pri čemu su utvrdili veću otpornost legure 70Cu-30Ni kod koncentracija kisika ispod 6,6 ppm, dok je pri većim koncentracijama kisika korozijska otpornost bila niža i slična za obje legure. Badaway i suradnici<sup>30</sup> su ispitivali koroziju Cu-10Al-5Ni legure u kloridno – sulfatnim elektrolitima te su utvrdili da se kod prisustva niske koncentracije sulfatnih iona ( $< 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ )

smanjuje brzina korozije jer se na površini legure formira film  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ . Gojić i suradnici<sup>31</sup> su proveli ispitivanja na leguri Cu-Al-Ni u deaeriranoj  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl te su ustvrdili da izlaganjem legure u otopini NaCl tijekom vremena dolazi do povećanja impedancije sustava uslijed kontinuiranog rasta pasivnog filma sastavljenog od  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_{23}\text{Ni}$ , CuO i CuCl, što je potvrđeno skenirajućim elektronskim mikroskopom (engl. *scanning electron microscope*, SEM), energodisperzivnim detektorom X zraka (engl. *energy dispersive X ray*, EDX) i rendgenskom difrakcijskom (engl. *X ray diffraction*, XRD) analizom.

#### 1.4.5. Metode ispitivanja korozije

Metode ispitivanja korozije su brojne. Najčešće se mogu podijeliti na:<sup>1</sup>

- kontrola površine metala,
- gravimetrijske metode,
- volumetrijske metode,
- analitičke metode,
- konduktometrijske metode,
- elektrokemijske metode.

Kontrola površine metala predstavlja vizualni pregled površine korodiranog metala pri čemu je moguće odrediti o kojem se obliku korozije radi, kakva je boja, veličina i postotak korozijskog produkta. Da bi se dobio što bolji uvid u stanje površine korodiranog metala i presjeka, materijali se pregledavaju uz pomoć mikroskopa (svjetlosni i elektronski) radi uvećanja što daje bolji uvid u korozijski proces. Moguće je odrediti i sastav korozijskih produkata na određenim mjestima materijala primjenom raznih suvremenih tehnika, a neke od njih su rendgenska difrakcija, nuklearna magnetska rezonancija, infracrvena spektrometrija i dr.

Gravimetrijske metode se temelje na mjerenju promjena mase uzorka koji je izložen agresivnom mediju. Upotrebljavaju se metode mjerenja gubitka mase i metode mjerenja prirasta mase.

Volumetrijske metode temelje se na mjerenju volumena plina (vodika) nastalog prilikom korozije metala u kiselini ili utrošenog kisika prilikom oksidacije metala.

Analitičke metode temelje se na određivanju koncentracija korozijskih produkata u otopini primjenom raznih analitičkih metoda kao što su spektrofotometrija, polarografija, kolorimetrija, volumetrija i dr.

Konduktometrijske metode temelje se na mjerenju električnog otpora metalnih predmeta prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini.

Elektrokemijske metode primjenjuju se tehnike s istosmjernom strujom (engl. direct current, DC) ili izmjeničnom strujom (alternating current, AC). Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se različite polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Cilj ovih mjerenja je što točnije definirati anodne i katodne procese koji se odvijaju pri procesu korozije materijala u određenom mediju. Metode temeljene na izmjeničnoj struji razvijene su nešto kasnije od metoda temeljenih na istosmjernoj struji. Karakteristična metoda mjerenja je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).

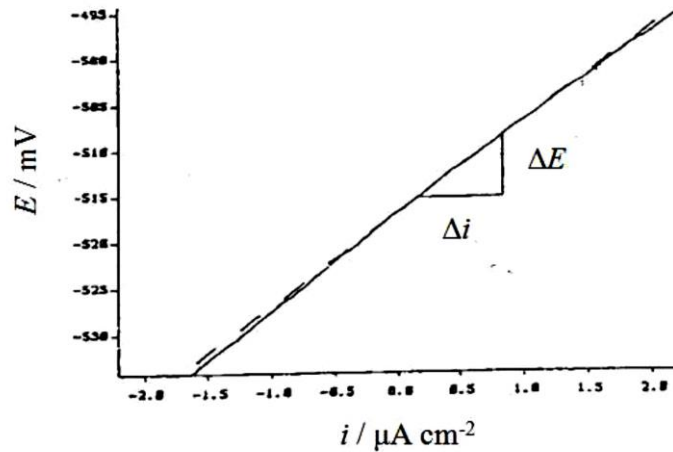
## **1.5. Eksperimentalne metode**

Za određivanje korozijskog ponašanja CuAlMn legure koja je uronjena u otopinu 0,9 % NaCl korištene su sljedeće metode:

- praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenskom periodu od 60 minuta ( $E_{oc}$ ),
- metoda linearne polarizacije,
- potenciodinamička polarizacijska metoda

### **1.5.1. Metoda linearne polarizacije**

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna polarizacijska metoda ispitivanja, a provodi se u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga. Znanstvenici Stern i Geary<sup>32,33</sup> postavili su teorijske osnove za navedenu metodu ustvrdivši da u području potencijala (10-20 mV) oko potencijala otvorenog strujnog kruga postoji linearna ovisnost između potencijala i struje. Obično mjerenja počinju na potencijalu koji je približno 15 mV negativniji u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga, a završavaju na potencijalu koji je približno 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Rezultat mjerenja je grafički prikaz ovisnosti struje o potencijalu, slika 14.



**Slika 14.** *Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba polarizacijske krivulje u blizini korozijskog potencijala.*

Polarizacijski otpor ( $R_p$ ), definira se kao nagib polarizacijske krivulje u blizini korozijskog potencijala te predstavlja otpor metala prema koroziji:

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

Stern Geary jednadžba prikazuje odnos korozijske struje i polarizacijskog otpora:<sup>32</sup>

$$i_{\text{kor}} = \frac{\beta_a + \beta_k}{2,303(\beta_a + \beta_k)R_p} \quad (5)$$

gdje su:

$\beta_a$  - anodni Tafelov nagib

$\beta_k$  - katodni Tafelov nagib

$i_{\text{kor}}$  - korozijska struja

Iz Stern Geary jednadžbe proizlazi da što je veća vrijednost polarizacijskog otpora tad će biti manja vrijednost korozijske struje tj. manja brzina korozije i obrnuto.

Jednadžbu (5) moguće je pisati i u obliku:

$$i_{\text{kor}} = \frac{B}{R_p} \quad (6)$$

gdje je:

$$B = \frac{\beta_a + \beta_k}{2,303(\beta_a + \beta_k)} \quad (7)$$



### 1.5.2. Potenciodinamička polarizacija

Butler Volmerov izraz je osnovna jednačba elektrokemijske kinetike, a predstavlja ovisnost gustoće struje o primijenjenom naponu:<sup>34,35</sup>

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - \alpha_1) z F}{RT} \eta_1 \right] \right\} - \exp \left[ - \frac{\alpha_1 z F}{RT} \eta_1 \right] \quad (8)$$

gdje je:

$i$  – gustoća korozivne struje,  $\text{Am}^{-2}$

$i_0$  – gustoća struje izmjene,  $\text{Am}^{-2}$

$\alpha_1$  – koeficijent prijenosa

$z$  – broj izmijenjenih elektrona

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

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

$T$  – temperatura, K

$\eta_1$  – prenapon, V.

Prikazana jednačba predstavlja jednačbu polarizacijske krivulje u slučaju kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz navedene jednačbe se jasno vidi da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne i katodne gustoće struje. Polarizacijom u anodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije pa je ukupna gustoća struje i anodna gustoća struje jednaka:

$$i = i_0 \exp \left[ \frac{(1 - \alpha_1) z F \eta_1}{RT} \right] \quad (9)$$

Polarizacijom u katodnom smjeru dolazi do smanjenja anodne brzine pa je ukupna gustoća struje jednaka gustoći struje redukcije:

$$i = -i_0 \exp \left[ - \frac{\alpha_1 z F \eta_1}{RT} \right] \quad (10)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiju se jednačbe, tzv. Tafelovih pravaca:

$$\eta_1 = \frac{2,303RT}{zF(1 - \alpha_1)} \log i_0 + \frac{2,303RT}{zF(1 - \alpha_1)} \log i_A \quad (11)$$

odnosno

$$\eta = \frac{2,303RT}{zF\alpha} \log i_0 - \frac{2,303RT}{zF\alpha} \log i_k \quad (12)$$

gdje su:

$i_A$  – gustoća anodne struje,  $\text{Am}^{-2}$

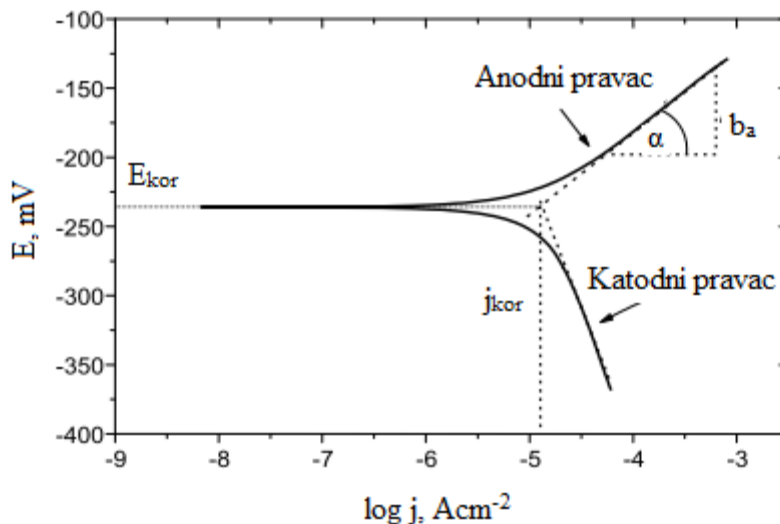
$i_K$  – gustoća katodne struje,  $\text{Am}^{-2}$

$\beta_a$  i  $\beta_k$  predstavljaju nagibe anodnih odnosno katodnih pravaca, a dani su izrazima:

$$\beta_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha_1)} \quad (15)$$

$$\beta_k = \frac{2,303RT}{zF\alpha_1} \quad (13)$$

Mjerenja metodom potenciodinamičke polarizacije izvode se na način da se ispitivana elektroda polarizira od potencijala otvorenog strujnog kruga u katodnom i anodnom smjeru. Dobiveni rezultati eksperimentalnog mjerenja, gustoća struje i potencijal, prikazuju se u polu logaritamskom obliku kao što je prikazano na slici 15.



**Slika 15.** Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja

Na prikazanoj polarizacijskoj krivulji s dva linearna područja, tzv. Tafelova područja, kod kojih je jedno smješteno na anodnoj, a drugo na katodnoj grani krivulje, vrijednost korozijske gustoće struje dobiva se ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje na vrijednost korozijskog potencijala koji se računaju iz nagiba linearnih dijelova te se dobije Tafelove konstante  $\beta_a$  i  $\beta_k$ .<sup>36</sup>

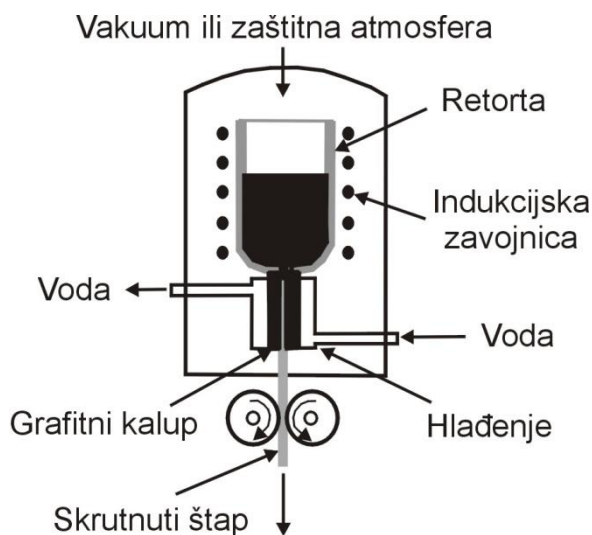
Ukoliko se ekstrapolacijski pravci ne sijeku na korozijskom potencijalu, tada utječu kompleksniji mehanizmi na jednu od reakcija. U ovom slučaju za određivanje korozijske struje koristi se linearnija Tafelova krivulja.

Ova metoda je brza i omogućuje izravno određivanje korozijske struje, ali je i destruktivna pa je nakon svakog mjerenja potrebno provesti odgovarajuću obradu elektrode.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Priprema uzoraka CuAlMn legure

Za proizvodnju CuAlMn legure prisjetljivošću oblika sastava 82,3 % Cu, 8,3 % Al i 9,4 % Mn provedeno je taljenje tehnički čistih komponenti (Cu, Al i Mn) u vakuum indukcijskoj peći u zaštitnoj atmosferi argona. Peć za taljenje spojena je na uređaj za vertikalno kontinuirano lijevanje te se cijeli postupak (taljenje i lijevanje) provodi u zaštitnoj atmosferi. Na slici 16 shematski je prikazana tehnologija vertikalnog kontinuiranog lijevanja legure CuAlMn. Vidljivo je da legura skrućuje u kristalizatoru hlađenom vodom te štap određenog promjera izlazi između valjaka koji se okreću u smjeru istjecanja taline.



**Slika 16.** Shematski prikaz lijevanja slitine CuAlMn tehnologijom vertikalnog lijevanja<sup>15</sup>

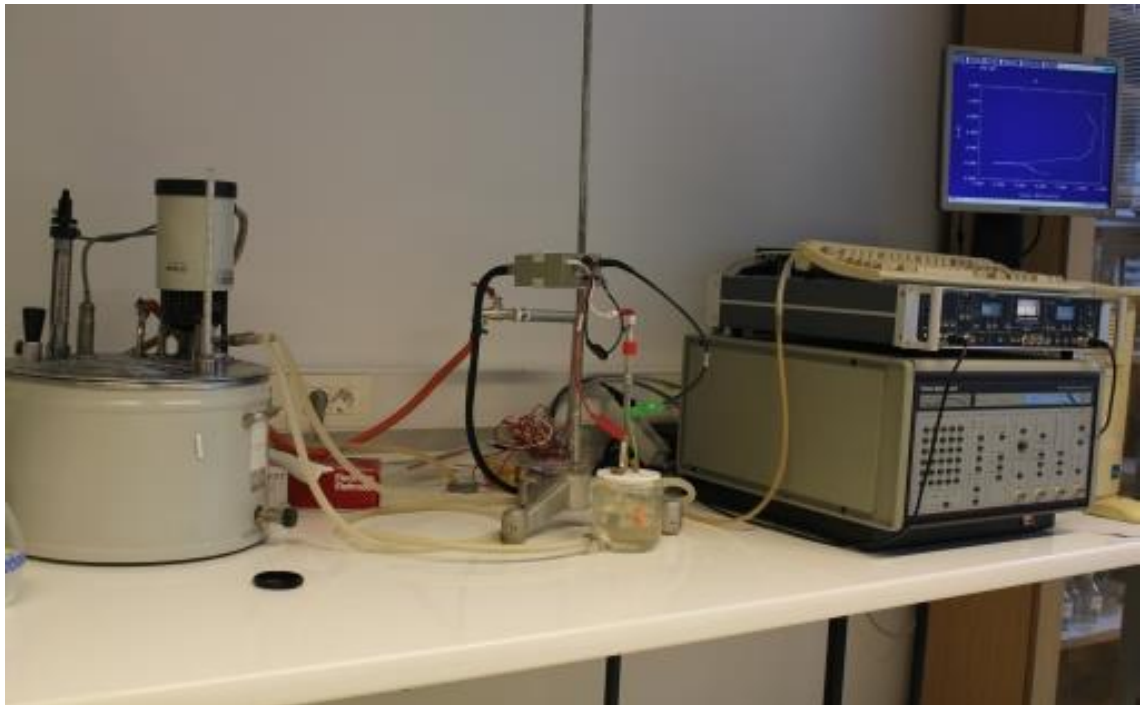
Rezanjem legure CuAlMn u obliku štapa dobiveni su mali valjkasti uzorci koji su korišteni za pripremu radne elektrode. Na valjkasti uzorak CuAlMn legure zalemljena je izolirana bakrena žica u cilju ostvarivanja električnog kontakta. Uzorak legure je potom izoliran polirepar zaštitnom masom pri čemu je baza valjka površine 0,5 cm<sup>2</sup> ostala neizolirana i služila je kao radna površina u kontaktu s elektrolitom.

Površina tako pripremljene elektrode prije svakog mjerenja mehanički je obrađena brušenjem i poliranjem s brusnim papirima finoće: 400, 600, 800, 1000 i 1500. Nakon brušenja elektroda je isprana deioniziranom vodom te polirana pastom za poliranje veličine čestica 0,05 μm. Polirana elektroda odmašćena je u ultrazvučnoj kupelji u etanolu te je intenzivno isprana deioniziranom vodom i uronjena u otopinu elektrolita.

## 2.2. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu su provedena na aparaturi koja je prikazana na slici 17, a koja se sastojala od sljedećih komponenti:

- standardne korozijske ćelije s dvostrukom stjenkom,
- PAR M273A potencioštata/galvanostata,
- računala s programom za korozijska mjerenja,
- termostatske kupelji.



**Slika 17.** Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja.

Stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stijenki, omogućavao je povezivanje s termostatom i održavanje temperature elektrolita na željenoj vrijednosti. Protuelektroda je bila izrađena od platinskog lima, dok je kao referentna elektroda korištena zasićena kalomel elektroda (ZKE), koja je bila smještena u Luggin kapilaru preko koje je bila u kontaktu s radnom elektrodom.

### 2.3. Priprema otopina

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu provedena su u 0,9 % NaCl otopini, pH=7,4, 5,4 i 3,4. Otopine su pripravljene otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi. Vrijednosti pH otopina mjerene su pH-metrom Metler Toledo Seven Multi, a točne vrijednosti pH podešavane su pomoću 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HCl i 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH otopine.

Otopina elektrolita je intenzivno propuhivana s argonom u trajanju od 20 minuta prije uranjanja elektrode u otopinu, a lagano propuhivanje je nastavljeno i tijekom mjerenja.

### 2.4. Metode mjerenja

U ovom radu ispitan je utjecaj porasta temperature, promjene pH vrijednosti otopine i utjecaj gibanja elektrolita na koroziju CuAlMn legure u 0,9 % NaCl otopini. Ispitivanja utjecaja pH vrijednosti izvršena su u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 °C i pH vrijednosti otopine 3,4, 5,4 i 7,4. Ispitivanja utjecaja temperature na koroziju CuAlMn legure provedena su mjerenjima pri temperaturama 25 °C, 37 °C i 50 °C, dok je utjecaj gibanja elektrolita ispitan gibanjem otopine pomoću magnetske miješalice pri brzini vrtnje od 200 o min<sup>-1</sup>.

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) na leguri CuAlMn u otopini NaCl praćena je u periodu od 60 minuta, bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi.

Mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije provedeno je u području potencijala  $\pm 20$  mV oko  $E_{OC}$  uz zadanu brzinu promjene potencijala od 0,2 mV/s.

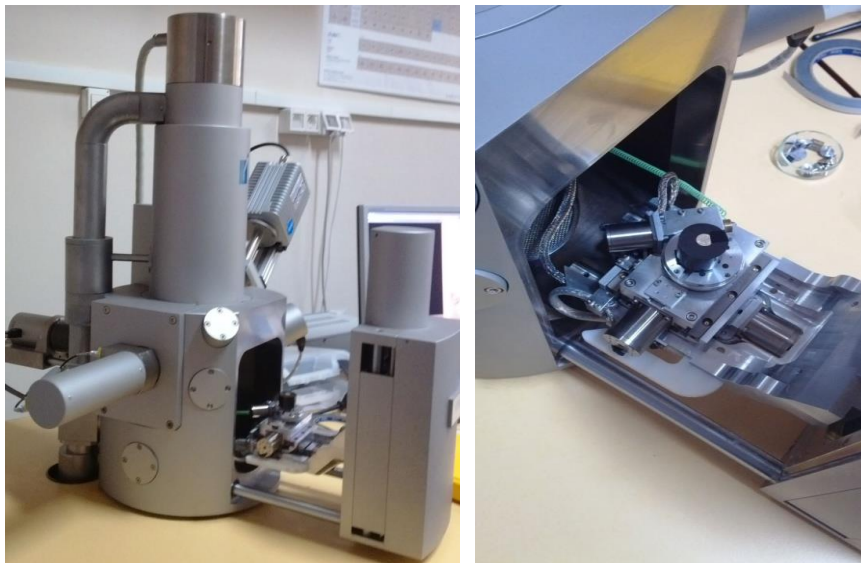
Metoda potenciodinamičke polarizacije je posljednja metoda koja se koristila u ovom radu zbog svoje destruktivnosti. Mjerenje se provodilo u području potencijala od -250 mV u odnosu na  $E_{oc}$  do 1,5 V u odnosu na potencijal referentne elektrode uz brzinu promjene potencijala u iznosu od 0,5 mV/s.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površine elektroda isprane su u deioniziranoj vodi, osušene u eksikatoru, a zatim im je površina ispitana pomoću optičkog mikroskopa prikazanog na slici 18 pri različitim uvećanjima.



**Slika 18.** *Optički mikroskop*

Detaljnija analiza stanja površine napravljena je pretražnim elektronskim mikroskopom uz različita uvećanja (slika 19) u Laboratoriju za razvoj i primjenu materijala Metalurškog fakulteta u Sisku, a također je napravljena i EDS analiza površine kako bi se utvrdili udjeli pojedinih elemenata na površini.

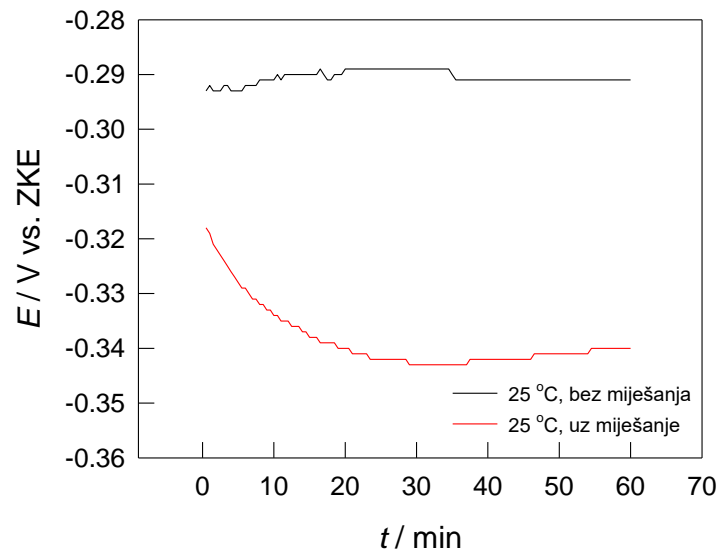


**Slika 19.** *Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS*

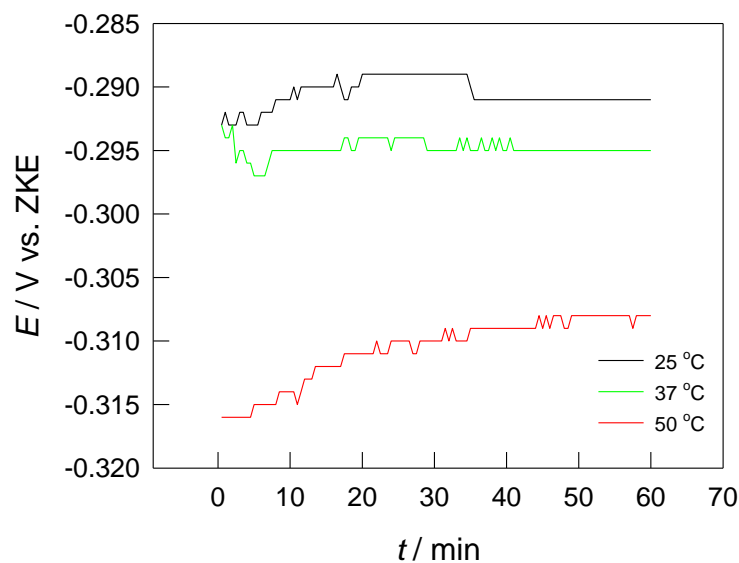
### 3. REZULTATI

#### 3.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0,9 %, NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom prikazana je na slici 20. Utjecaj temperature na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga prikazana je na slici 21, dok je utjecaj pH otopine prikazan na slici 22. Ispitivanja su provedena snimanjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.

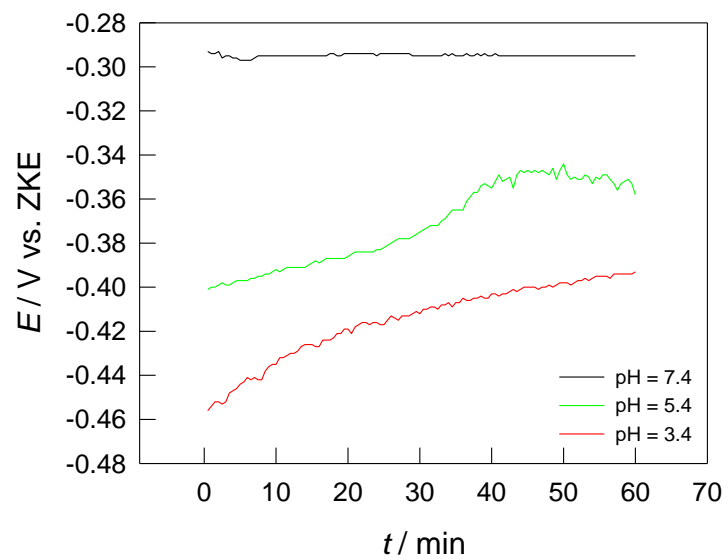


**Slika 20.** Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0,9 % NaCl otopini bez miješanja (-), i uz miješanje magnetskom miješalicom (-)



**Slika 21.** Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0,9 % NaCl otopini pri 25 °C (-), 37 °C (-) i 50 °C (-)

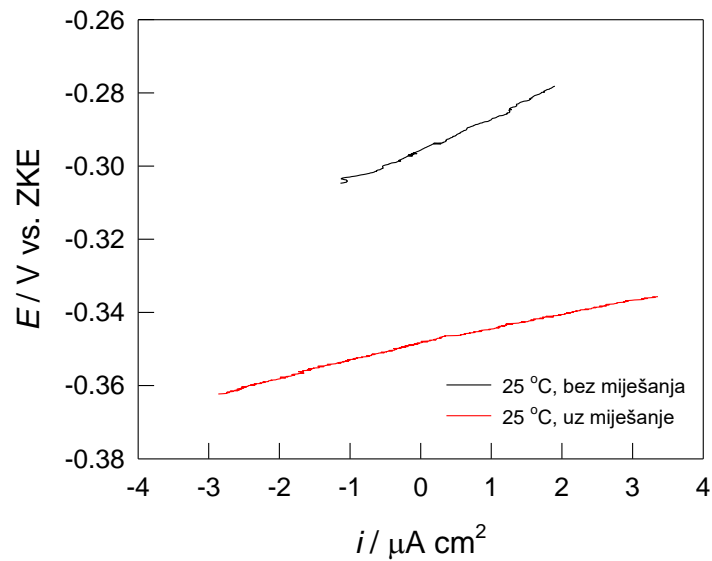




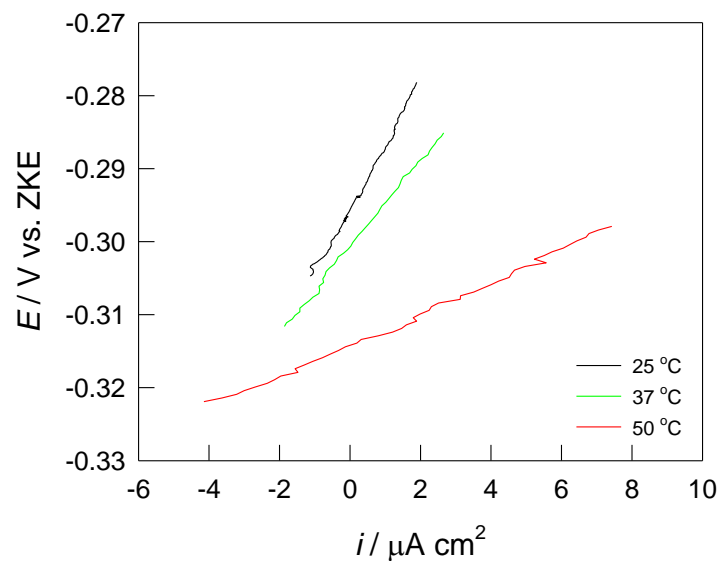
**Slika 22.** Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4 (-), pH = 5,4 (-) i pH = 3,4 (-)

### 3.2. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije

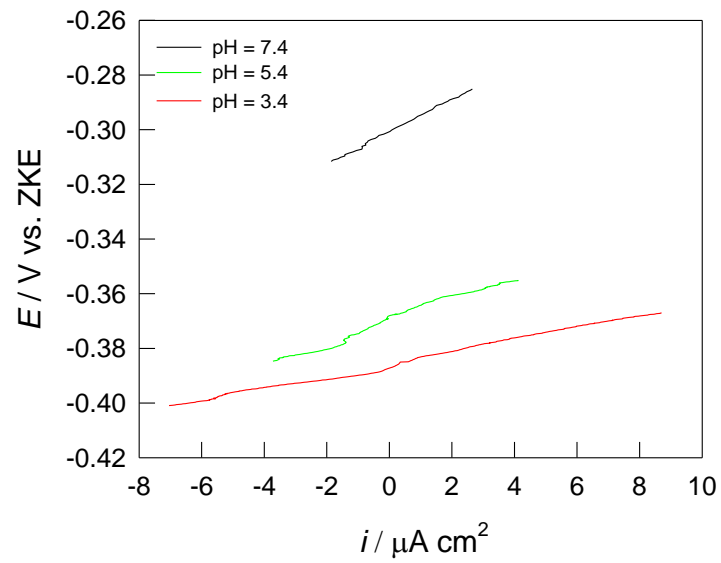
Na slici 23 prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom. Utjecaj temperature na nagib linearnih dijelova polarizacijskih krivulja prikazana je na slici 24, dok je utjecaj pH otopine prikazan na slici 25. Iz linearnih dijelova krivulja, u području oko korozijskog potencijala, određene su vrijednosti polarizacijskog otpora  $R_p$ .



**Slika 23.** Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini bez miješanja (-), i uz miješanje magnetskom miješalicom (-)



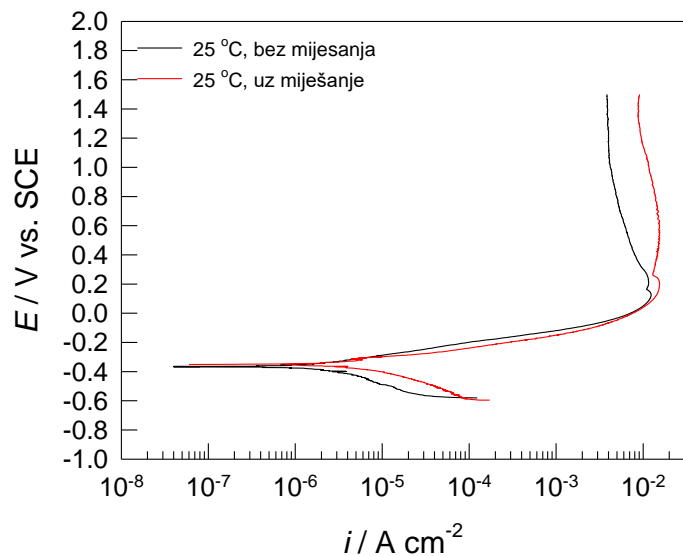
**Slika 24.** Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pri 25 °C (-), 37 °C (-) i 50 °C (-)



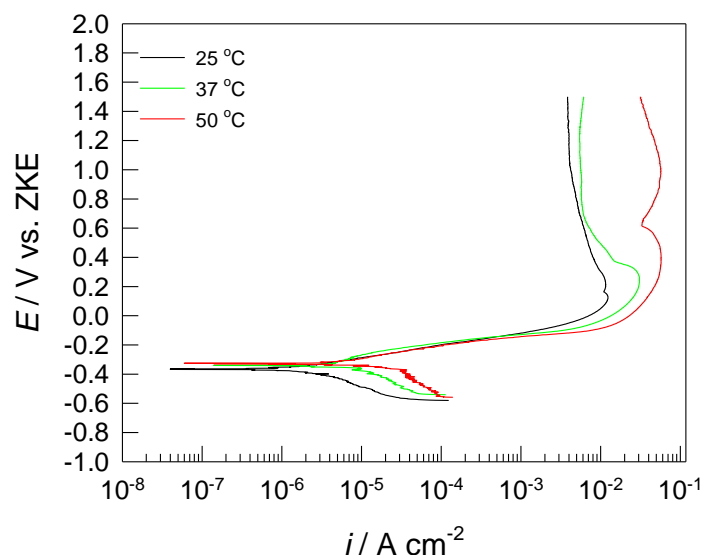
**Slika 25.** Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pri  $pH = 7,4$  (-),  $pH = 5,4$  (-) i  $pH = 3,4$  (-)

### 3.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

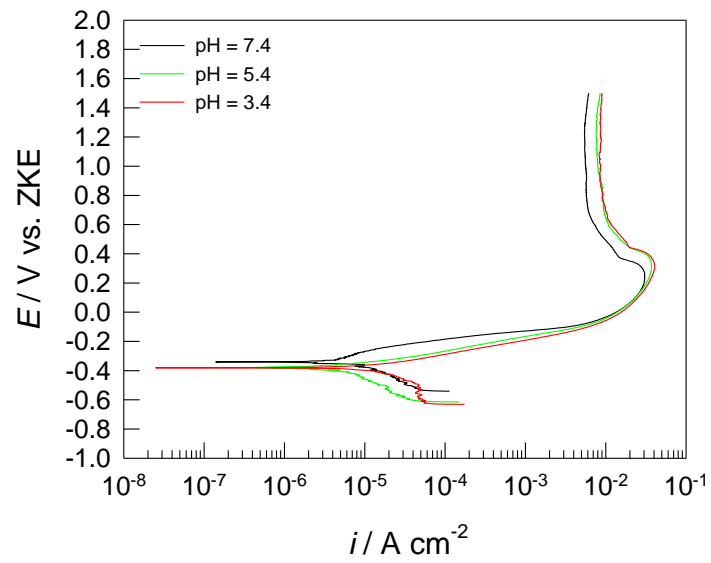
Na slici 26 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,9 % otopini NaCl bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom. Utjecaj temperature na potenciodinamičke polarizacijske krivulje prikazan je na slici 27, dok je utjecaj pH otopine prikazan na slici 28.



**Slika 26.** Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u otopini NaCl bez miješanja (-), i uz miješanje magnetskom miješalicom (-)



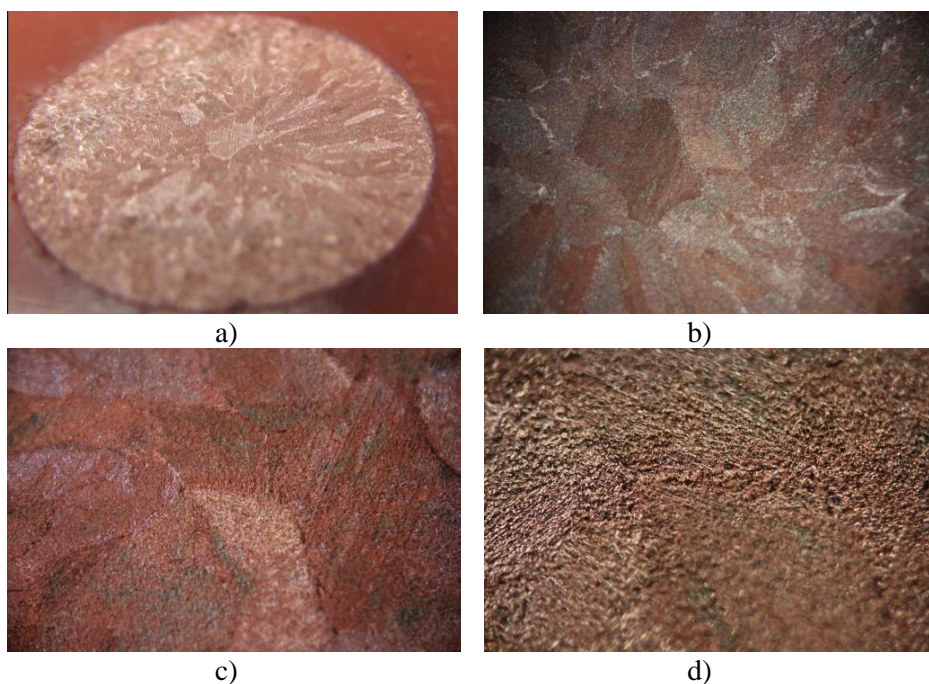
**Slika 27.** Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pri 25 °C (-), 37 °C (-) i 50 °C (-)



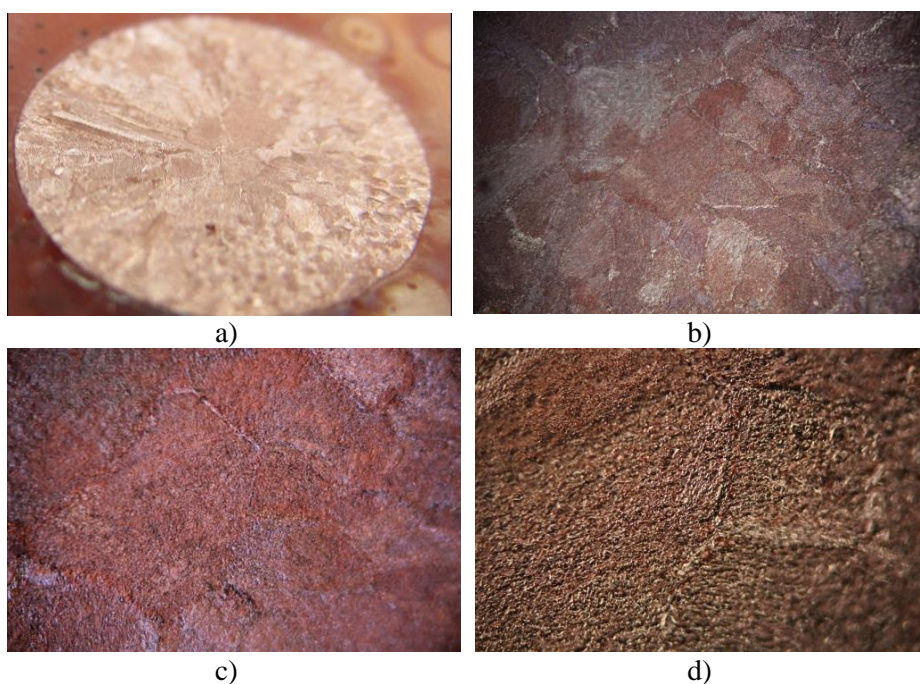
**Slika 28.** Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pri  $pH = 7,4$  (-),  $pH = 5,4$  (-) i  $pH = 3,4$  (-)

### 3.4. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površina CuAlMn elektrode ispitana je pomoću optičkog mikroskopa kako bi se utvrdilo stanje površine. Rezultati ispitivanja površine elektrode u 0,9% NaCl otopini pri 25 °C bez miješanja prikazani su na slici 29, a uz miješanje na slici 30.

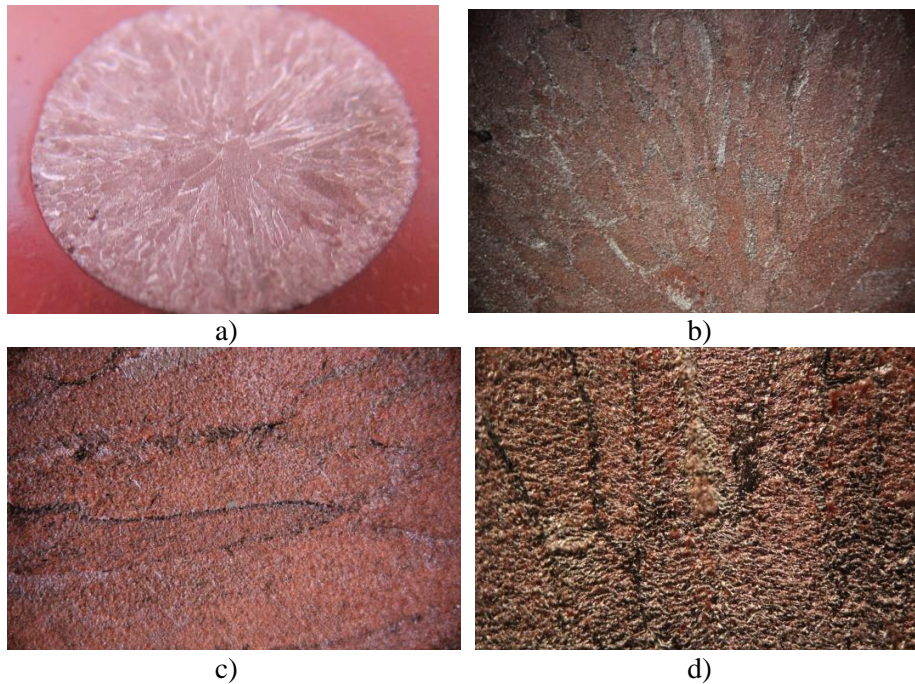


**Slika 29.** Snimke površine CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ : a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta

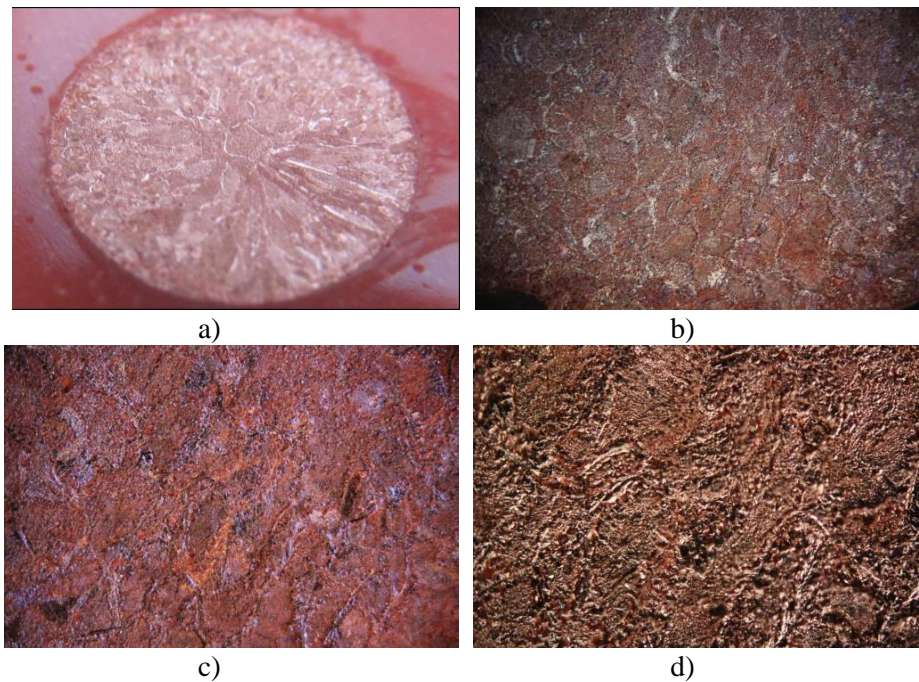


**Slika 30.** Snimke površine CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,9 % NaCl otopini,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ : uz miješanje elektrolita: a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta

Na slici 31 prikazano je stanje površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini pri 37 °C, a na slici 32 pri 50 °C.

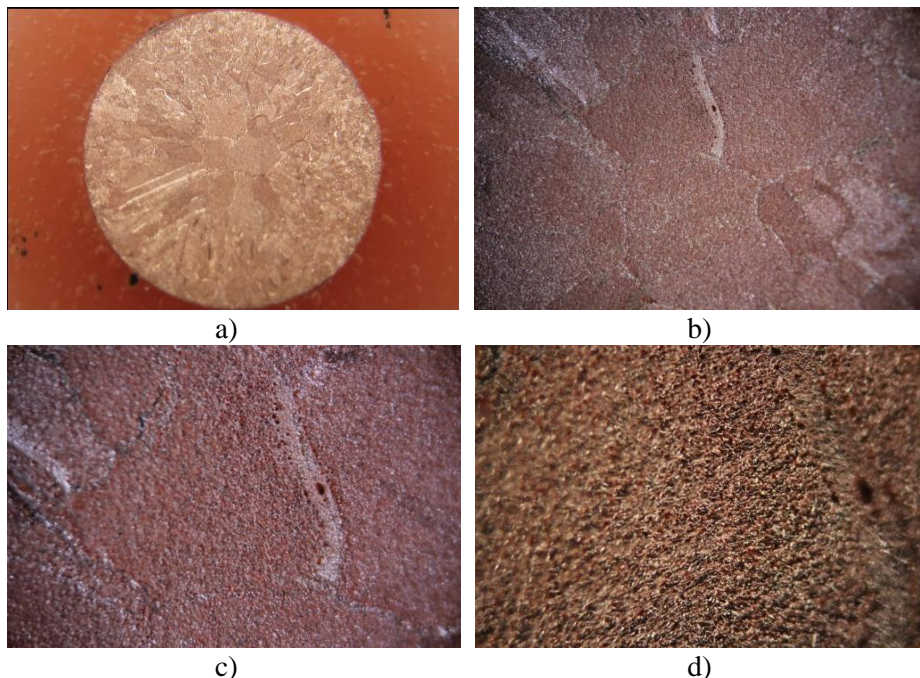


**Slika 31.** Snimke površine CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini,  $T = 37\text{ °C}$ ,  $pH = 7,4$ : a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta

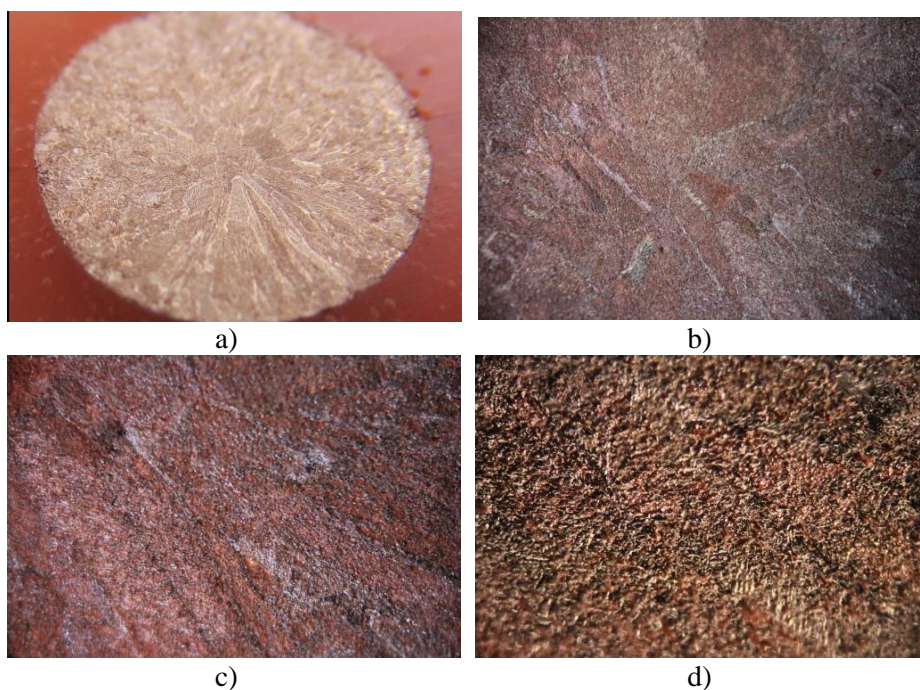


**Slika 32.** Snimke površine CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,9 % NaCl otopini uz miješanje,  $T = 50\text{ °C}$ ,  $pH = 7,4$ : a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta

Na slici 33 prikazano je stanje površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini pri 37 °C i pH = 5,4 a na slici 34 pri pH=3,4.



**Slika 33.** Snimke površine CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini,  $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5,4$ : a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta

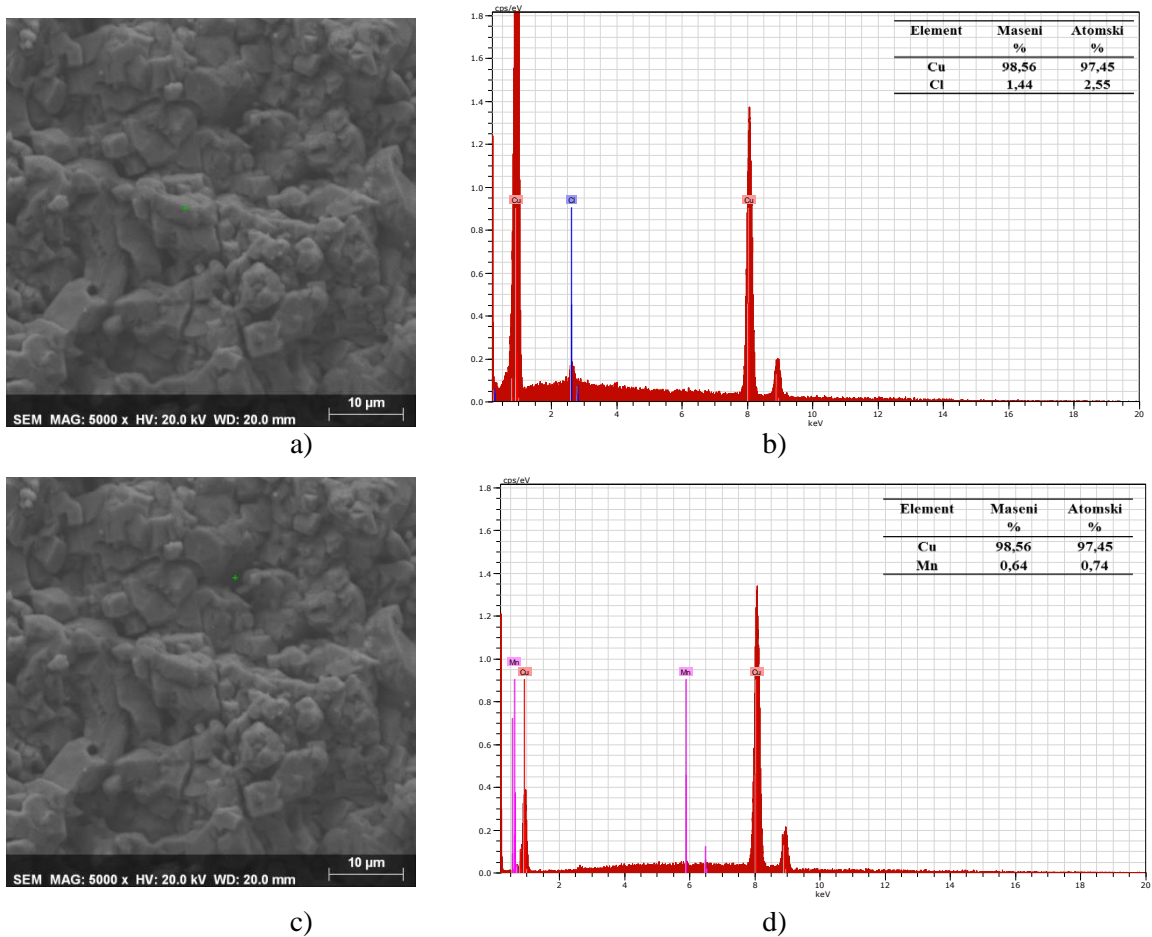


**Slika 34.** Snimke površine CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini,  $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3,4$ : a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta



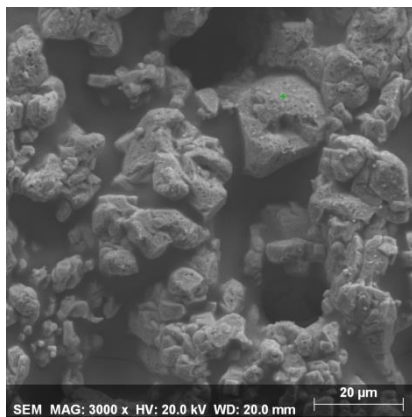
### 3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnom elektronskom mikroskopijom

Rezultati topografske analize uzorka CuAlMn nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri  $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $\text{pH} = 7,4$ , prikazani su na slici 35.

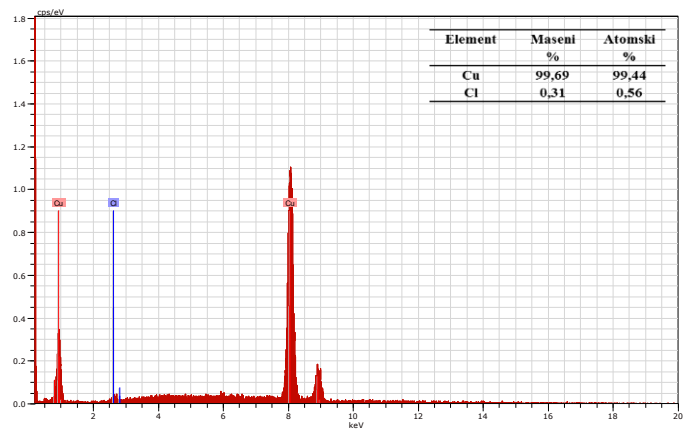


**Slika 35.** SEM snimke površine uzorka CuAlMn legure nakon polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini ( $\text{pH} = 7,4$  i  $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) uz uvećanje 5000 puta a) i c) i pripadajuće EDS analize b) i d)

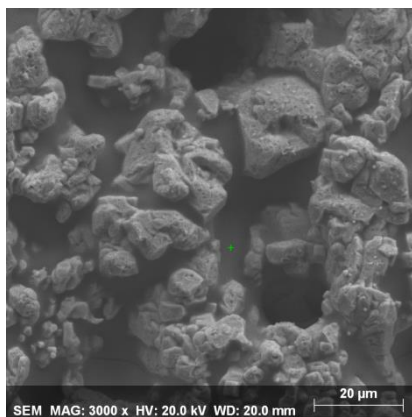
Rezultati topografske analize uzorka CuAlMn nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $\text{pH} = 7,4$ , prikazani su na slici 36.



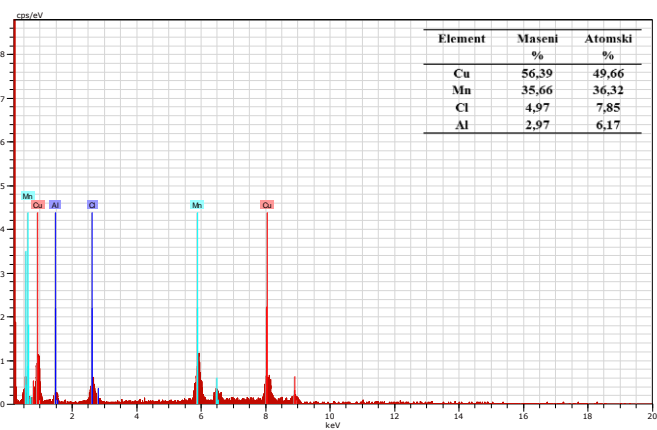
a)



b)



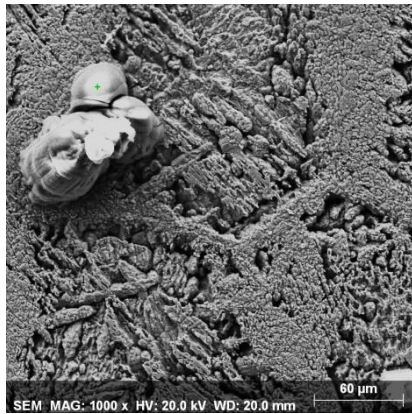
c)



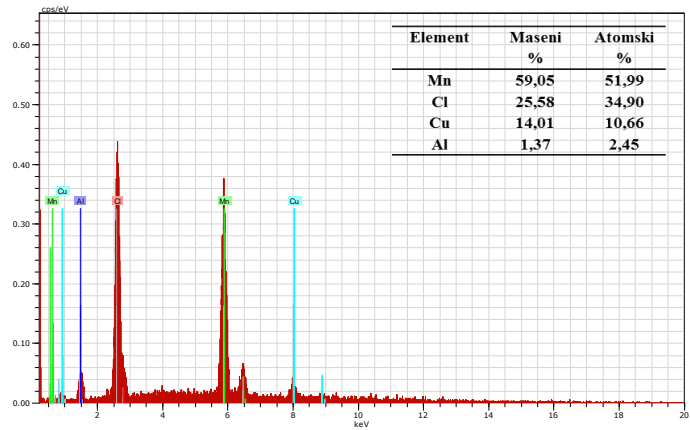
d)

**Slika 36.** SEM snimke površine uzorka CuAlMn legure nakon polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini ( $\text{pH} = 7,4$  i  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) uz uvećanje 3000 puta a) i c) i pripadajuće EDS analize b) i d)

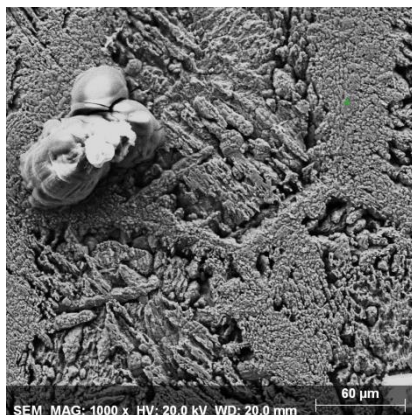
Na slici 37 prikazani su rezultati topografske analize uzorka CuAlMn nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri  $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $\text{pH} = 7,4$ , koje je prekinuto na potencijalu 0,463 u cilju analize korozijskih produkata na površini.



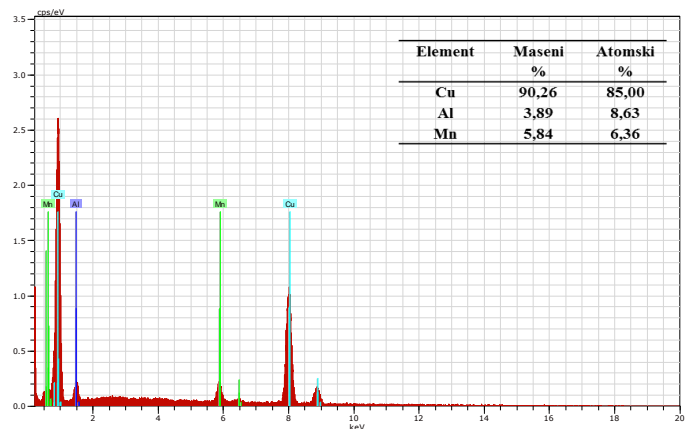
a)



b)



c)



d)

**Slika 37.** SEM snimke površine uzorka CuAlMn legure nakon polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini ( $\text{pH} = 7,4$  i  $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) do potencijala od 0,463 V, uz uvećanje 1000 puta a) i c) i pripadajuće EDS analize b) i d)

#### 4. RASPRAVA

U ovom radu ispitan je utjecaj miješanja, promjene temperature i promjene vrijednosti pH otopine 0,9% NaCl na korozijsko ponašanje CuAlMn legure. Na slici 20 prikazana je vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0,9 %, NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom pri  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Može se vidjeti da miješanje dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure kao i do sporije uspostave stabilnog potencijala. Nakon 60 minuta razlika između  $E_{OC}$  za CuAlMn leguru u mirujućoj otopini i  $E_{OC}$  za CuAlMn leguru u otopini NaCl koja se miješala pomoću magnetskog miješala brzinom vrtnje od  $200 \text{ o min}^{-1}$  iznosila je oko 45 mV.

Utjecaj temperature na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga prikazan je na slici 21 iz koje je vidljivo da promjena temperature dovodi do uspostavljanja stabilnog potencijala otvorenog strujnog kruga pri negativnijim vrijednostima, što je također zamijećeno i kod ispitivanja korozijskog ponašanja CuAlNi legure pri sličnim uvjetima.<sup>37</sup>

Utjecaj pH otopine na vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga prikazan je na slici 22. Vidljiva je značajna razlika potencijala otvorenog strujnog kruga odmah po uranjanju elektrode u otopinu elektrolita, pri čemu je najnegativniji potencijal zabilježen kod ispitivanja u 0,9 % NaCl otopini pri  $\text{pH} = 3,4$ , a najpozitivniji potencijal pri  $\text{pH} = 7,4$ . Razlika potencijala smanjuje se s vremenom jer dolazi do pozitiviranja vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru pri  $\text{pH} = 5,4$  i  $\text{pH} = 3,4$ , dok se  $E_{oc}$  za CuAlMn leguru u NaCl otopini pri  $\text{pH} = 7,4$  znatnije ne mijenja.

Nakon praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga u trajanju od 60 minuta pristupilo se određivanju polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije u području potencijala od  $\pm 20 \text{ mV}$  oko potencijala otvorenog strujnog kruga. Ispitivanjem su obuhvaćeni utjecaji miješanja otopine, promjene temperature i pH vrijednosti 0,9 % NaCl otopine, a rezultati su prikazani na slikama 23, 24 i 25.

Na slici 23 prikazani su linearni dijelovi polarizacijskih krivulja dobiveni mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0,9 %, NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom. Vidljivo je da miješanje elektrolita dovodi do pomicanja linearnih dijelova krivulje prema negativnijim vrijednostima potencijala, a također i do smanjenja nagiba. Kako se vrijednost polarizacijskog otpora određuje iz nagiba linearnih dijelova krivulja to smanjenje nagiba uslijed miješanja elektrolita ujedno

znači i smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora. Sličan je utjecaj zamijećen i kod povišenja temperature elektrolita (slika 24) kao i kod smanjenja pH otopine (slika 25). Iz nagiba linearnih dijelova polarizacijskih krivulja određene su vrijednosti polarizacijskog otpora koje su prikazane u tablici 1.

**Tablica 1.** *Vrijednosti polarizacijskog otpora određene mjerenjem metodom linearne polarizacije*

<b>uvjeti mjerenja</b>	<b><math>R_p</math> (<math>k\Omega\text{ cm}^2</math>)</b>
25 °C, pH = 7,4	7,935
25 °C, miješanje	4,357
37 °C, pH = 7,4	5,950
37 °C, pH = 5,4	4,422
37 °C, pH = 3,4	2,272
50 °C, pH = 7,4	2,193

Slična zapažanja o negativnom utjecaju povišenja temperature i sniženja pH vrijednosti 0,9 % NaCl otopine na sniženje vrijednosti polarizacijskog otpora na CuAlNi leguru prezentirana su u doktorskom radu doktorandice Ivane Ivanić s Metalurškog fakulteta Sisak.<sup>15</sup>

Kao posljednja metoda elektrokemijskog ispitivanja korozijskog ponašanja CuAlMn legure u 0,9 % NaCl otopini provedena je potenciodinamička polarizacijska metoda u širokom području potencijala od -250 mV od  $E_{oc}$  pa do 1,5 V a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 26, 27 i 28. Na slici 26 dan je usporedni prikaz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja CuAlMn legure u 0,9 %, NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom pri pH = 7,4 i temperaturi elektrolita od 25 °C. Iz dijagrama se može vidjeti da miješanje elektrolita dovodi do porasta katodnih i anodnih gustoća korozijske struje, a samim time i do veće korozije ispitivanje legure. Razlike u vrijednostima anodnih gustoća struja najizraženije su iznad 0,3 V, a razlog tome je vjerojatno što miješanje potpomaže lakše otapanje korozijskih produkata na površini CuAlMn legure pa je zbog toga anodna gustoća struje znatno veća u odnosu na mirujuću otopinu.

Utjecaj temperature na potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4 prikazan je na slici 27. Vidljivo je da porast temperature dovodi do porasta katodnih i anodnih gustoća korozijske struje što za posljedicu ima i intenzivniju koroziju. I u ovom slučaju razlike u vrijednostima anodnih gustoća struje povećavaju se pozitiviranjem potencijala dok su u, tzv. Tafelovom području ove razlike

relativno male. Ovo zapažanje bi se moglo objasniti povećanom topljivošću površinskih korozivskih produkata pri višim temperaturama elektrolita, uslijed čega dolazi do porasta anodne struje.

Utjecaj pH otopine na korozivsko ponašanje CuAlMn legure ispitan je u 0,9 % NaCl otopini pri  $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$  i pri pH vrijednostima otopine 7,4, 5,4 i 3,4, a rezultati su prikazani na slici 28. Anodni dijelovi krivulje mogu se podijeliti u različita područja. Prvo područje je Tafelovo područje u kojem dolazi do otapanja Cu i Al s površine legure što je popraćeno formiranjem  $\text{CuCl}_2^-$  kompleksa koji difundira s površine elektrode u otopinu.<sup>38,39</sup> Nakon prvog područja anodna struja postiže svoj maksimum, a zatim se njene vrijednosti smanjuju što se može objasniti nastajanjem površinskih korozivskih produkata koji sadrže različite oksidne i kloridne spojeve kao npr. CuCl,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .<sup>40</sup> Nastali korozivski produkti usporavaju otapanje legure i iz tog razloga dolazi do smanjenja anodne gustoće struje.<sup>40</sup>

Iz slike 28 može se vidjeti da smanjenje pH otopine dovodi do porasta katodne i anodne gustoće struje kao i negativiranja korozivskog potencijala, što ukazuje na intenzivniju koroziju.

Korozivski parametri za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini, određeni iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja, prikazani su u tablici 2.

**Tablica 2.** Korozivski parametri iz potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja

uvjeti mjerenja	$i_{\text{kor}}$	$E_{\text{kor}}$
25 °C, pH = 7,4	1,77	-0,356
25 °C, miješanje	5,08	-0,344
37 °C, pH = 7,4	4,34	-0,320
37 °C, pH = 5,4	4,97	-0,373
37 °C, pH = 3,4	8,91	-0,389
50 °C, pH = 7,4	9,10	-0,329

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja stanje korodiranih površina CuAlMn elektroda koje su bile izložene 0,9 % NaCl otopini utvrđeno je pomoću optičkog mikroskopa uz uvećanja 50, 100 i 200 puta, što je prikazano na slikama 29-34. Na slikama su jasno vidljive granice zrna martenzitne strukture. Pri većim uvećanjima na površini CuAlMn legura zamjetna je površinska hrapavost kao posljedica odvijanja korozivskih procesa. Površinska oštećenja u vidu hrapavosti površine jače su izražena na elektrodi koja je bila izložena miješanju elektrolita (slika 30 c) i d)), a također je vidljivo da hrapavost raste s povišenjem temperature elektrolita (slike 31 i 32).

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja pri 50 °C površina CuAlMn elektrode je u potpunosti izbrazdana usljed intenzivnog korozijskog otapanja (slika 32 c i d)). Također je vidljiv i negativan utjecaj smanjenja pH vrijednosti otopine na površinu CuAlMn legure (slike 33 i 34). Zanimljivo je primijetiti da ispitivanjem površine pomoću optičkog mikroskopa nisu nađene jamice na površini CuAlMn legure nakon potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja, za razliku od ispitivanja s CuAlNi elektrodom kod koje je došlo do pojave jamičaste korozije nakon polarizacijskih ispitivanja u sličnim uvjetima. Ovo zapažanje ukazuje da legirni element Mn dovodi do značajno veće otpornosti legure na jamičastu koroziju, što je i literaturno potvrđeno.<sup>40</sup>

Rezultati SEM/EDS analize površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkih polarizacijskim mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4 i T = 37 °C i 50 °C prikazani su na slikama 35 i 36. Usporedbom SEM snimki površine legure jasno je vidljiv značajan utjecaj temperature na povećanje intenziteta korozijskih procesa. Pri 50 °C na površini CuAlMn legure jasno su vidljivi duboki kanali i šupljine nastale intenzivnim otapanjem legure. EDS analiza je otkrila da je dominantan površinski element bakar, uz malu količinu klora na isturenim dijelovima površinskih korozijskih produkata, dok su u uvučenim dijelovima pronađene i manje količine Mn a također je detektiran i Al.

U cilju analize korozijskih produkata na površini izvršena je SEM/EDS analiza površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 °C i pH = 7,4, koje je prekinuto na potencijalu 0,463 V, a rezultati su prikazani na slici 37. Na snimci površine vidljiv je uzdignuti korozijski produkt nepravilnog oblika, a također su jasno vidljive i granice zrna. EDS analiza površine uzdignutog korozijskog produkta pokazala je da su dominantni elementi Mn i Cl, uz manji postotak Cu i Al. EDS analiza granice zrna dala je drugačiji rezultat: dominantan element je Cu, uz malu količinu Al i Mn. Također je iz EDS analize vidljivo prisustvo svih legirnih elemenata na površini. Daljnjim pozitiviranjem potencijala dolazi do uklanjanja legirnih elemenata Al i Mn s površine tako da je pri potencijalu od 1,5 V dominantan element na površini Cu (slike 35 i 36).

## 5. ZAKLJUČCI

- o Povećanje temperature elektrolita kao i miješanje elektrolita dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure, porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora.
- o Smanjenjem pH vrijednosti 0,9 % NaCl otopine dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga, povećanja vrijednosti gustoće korozijske struje i povećanja vrijednosti polarizacijskog otpora.
- o Mikroskopske snimke površine jasno ukazuju na negativan utjecaj gibanja elektrolita, povišenja temperature i smanjenja pH vrijednosti elektrolita na korozijsku otpornost CuAlMn legure, koji se očituje u vidu povećanja hrapavosti površine uslijed intenzivnije korozije.
- o SEM snimke površine legure jasno pokazuju značajan utjecaj temperature na povećanje intenziteta korozijskih procesa. Tako pri 50 °C na površini CuAlMn legure jasno su vidljivi duboki kanali i šupljine nastale intenzivnim otapanjem legure.
- o EDS analiza površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri  $T = 37\text{ °C}$  i  $\text{pH} = 7,4$ , koje je prekinuto na potencijalu 0,463 V, utvrdila je prisustvo svih legiranih elemenata na površini. Daljnjim pozitiviranjem potencijala dolazi do uklanjanja legiranih elemenata Al i Mn s površine tako da je pri potencijalu od 1,5 V dominantan element na površini Cu.



## 6. LITERATURA

1. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2007.
2. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio) najznačajnija svojstva, *Kem. Ind.* **63** (2014) 323–330.
3. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar\\_\(element\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element)) (25. 7. 2017.).
4. URL: [https://www.google.hr/search?q=ruda+bakra&dcr=0&tbm=isch&imgil=7539DTy5IC4PBM%253A%253BxptMjbhyk35JM%253Bhttps%25253A%25252F%25252Fwww.slideshare.net%25252Fvvlivvli%25252Fjanaana&source=iu&pf=m&fir=7539DTy5IC4PBM%253A%252CxptMjbhyk35JM%252C\\_&usg=\\_\\_A4MC2LDwECQ8MusVO6Ebr5Pty8%3D&biw=1600&bih=909&ved=0ahUKEwjwL3tlazWAhWKCBoKHYo7ApMQyjcIOw&ei=wmOWePXAYqRaIr3iJgJ#imgrc=\\_](https://www.google.hr/search?q=ruda+bakra&dcr=0&tbm=isch&imgil=7539DTy5IC4PBM%253A%253BxptMjbhyk35JM%253Bhttps%25253A%25252F%25252Fwww.slideshare.net%25252Fvvlivvli%25252Fjanaana&source=iu&pf=m&fir=7539DTy5IC4PBM%253A%252CxptMjbhyk35JM%252C_&usg=__A4MC2LDwECQ8MusVO6Ebr5Pty8%3D&biw=1600&bih=909&ved=0ahUKEwjwL3tlazWAhWKCBoKHYo7ApMQyjcIOw&ei=wmOWePXAYqRaIr3iJgJ#imgrc=_) (25. 7. 2017.).
5. *Z. Hajdari*, Višemetalni korozijski test za ispitivanje parnofaznih inhibitora korozije, Diplomski rad, FKIT Zagreb, 2012.
6. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Patina> (25. 7. 2017.).
7. *A. Granić*, Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2009.
8. *D. Stoeckel*, The Shape Memory Effect – Phenomenon, Alloys and Applications, Conference Proceedings: Shape Memory Alloys for Power Systems EPRI, 1995., 1-13.
9. *W. Huang*, Shape memory alloys and their application to actuators for deployable structures, PhD Thesis, University of Cambridge, Cambridge, UK, 1998.
10. URL: [https://webdocs.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma\\_mems/sma.html](https://webdocs.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/sma.html) (25. 7. 2017.).
11. *T. Filetin*, Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2000.
12. URL: [https://webdocs.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma\\_mems/sma.html](https://webdocs.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/sma.html) (26. 7. 2017.).
13. *D. E. Hodgson, M. H. Wu, R. J. Biermann*, Shape Memory Alloys, ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International, USA, 1990, 897-902.
14. *L. G. Machado, M. A. Savi*, Medical applications of shape memory alloys, *Braz. J. Med. Biol. Res.* **36** (2003) 683-691.

15. *I. Ivanić*, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Metalurški fakultet Sisak, 2017.
16. HRN EN ISO 8044:2015, Korozija i zaštita metala i legura - Osnovni nazivi i definicije, Hrvatski zavod za norme, 2015.
17. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga Zagreb, 1989.
18. *A. Granić*, Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
19. *H. H. Uhlig, R.W. Revie*, Corrosion and Corrosion Control, An Introduction to Corrosion Science and Engineering, Third Ed., J. Wiley and Sons, Ney York, USA 1985.
20. *H. Bohni*, Localized Corrosion of Pasive Metals, u Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, J. Wiley and Sons, Ney York, 2000., 173-190.
21. *J. R. Davis*, Corrosion understanding the basic, ASM International, USA, 2000.
22. *S. Martinez, I. Štern*, Korozija i zaštita – eksperimentalne metode, Hinus, Zagreb, 1999.
23. *L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein*, Corrosion, volume 1, Metal/Environment Reaction, third edition, Butterworth Heinemann, 1994.
24. *S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden and H. F. Ahmed*, Piperidine, piperidones and tetrahydrothiopyrones as inhibitors for the corrosion of copper in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Corros. Sci., **32** (1991) 193-203.
25. *A. H. Tuthill*, Guidelines for the Use of Copper Alloys in Seawater, MP **26** (1987) 12–22.
26. *E. C. Mantle*, Copper alloy castings for marine applications, Marine Engineers Review, **42** (1986) 19–21.
27. *G. D. Bengough, R.M. Jones, R. Pirret*, Diagnosis od Brass Condenser Tube Corrosion, J. Inst. Metals **23** (1920) 65-158.
28. *G. Bianchi, G. Fiori, P. Longhi, F. Mazza*, Corrosion of Copper Alloys in Flowing Seawater: Mechanism, and Possibility of Cathodic Protection of Condenser Tubes in Power Stations, Corrosion-NACE **34** (1978) 396–406.
29. *D. D. Macdonald, B. C. Syrett, S. S. Wing*, The corrosion of copper-nickel alloys 706 and 715 in flowing sea water. I – Effects of oxygen, Corrosion **34** (1977) 289-301.

30. *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.
31. *M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, A. Kneissl, I. Anžel, S. Gudić, B. Kosec, M. Kliškić*, Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, *J. Alloy. Compd.* **509** (2011) 9782-9790.
32. *M. Stern, A. L. Geary*, Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957) 56.
33. *M. Stern*, Corrosion, A method for determining corrosion rates from linear polarization data, **14** (1958) 440.
34. *O'M. Bockris, A. K. N. Reddy*, *Modern Electrochemistry*, Vol.2, Plenum Press, New York, 1970.
35. *D. Landolt*, *Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion*, P. Marcus, J. Oudar (ur.) *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1995.
36. PAR, Application Note CORR-4, Electrochemistry and Corrosion overview and Techniques, (2000) 1-11.
37. *M. Šoše*, Ispitivanje korozivnog ponašanja CuAlNi legure u 0,9% NaCl otopini, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
38. *J. M. Gomez de Salazar, A. Soria, M. I. Barrena*, Corrosion behaviour of Cu-based shape memory alloys, diffusion bonded, *J. Alloys Compd.*, **387** (2005) 109-114.
39. *A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud*, Electrochemical studies of copper, copper –aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5M NaCl, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2657-2668.
40. *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.