Ispitivanje korozijskog ponašanja CuSIMn legure u kloridnim i sulfatnim elektrolitima

Perčić, Nika

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:880717

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE KOROZIJSKOG PONAŠANJA CuAlMn LEGURE U KLORIDNIM I SULFATNIM ELEKTROLITIMA

DIPLOMSKI RAD

NIKA PERČIĆ

Matični broj: 232

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

ZAŠTITA OKOLIŠA

ISPITIVANJE KOROZIJSKOG PONAŠANJA CuAlMn LEGURE U KLORIDNIM I SULFATNIM ELEKTROLITIMA

DIPLOMSKI RAD

NIKA PERČIĆ

Matični broj: 232

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ENVIRONMENTAL PROTECTION

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY IN CHLORIDE AND SULFATE ELECTROLYTES

DIPLOMA THESIS

NIKA PERČIĆ

Parent number: 232

Split, September 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

ISPITIVANJE KOROZIJSKOG PONAŠANJA CuAlMn LEGURE U KLORIDNIM I SULFATNIM ELEKTROLITIMA

Nika Perčić, broj indeksa: 232

Sažetak:

U radu je provedeno ispitivanje elektrokemijskog ponašanja CuAlMn legure u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i u prisustvu 0.1, 0.3 i 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 pri T = 20 °C i pH = 7. Primijenjene su elektrokemijske tehnike kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metode linearne i potenciodinamičke polarizacije. Rezultati ispitivanja su pokazali da prisustvo sulfata u otopini klorida dovodi do smanjenja gustoće korozijske struje i do povećanja vrijednosti polarizacijskog otpora. Kod viših anodnih potencijala, dobivene su veće anodne gustoće struje kod mjerenja u prisustvu sulfatnih iona zbog veće topljivosti bakrova sulfata, koji nastaje na površini elektroda. Utjecaj vremena izlaganja legure elektrolitu 0.5 mol dm^{-3} NaCl i 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 ispitan je mjerenjem metodom linearne polarizacije u vremenskom periodu od 24 sata, pri čemu su vrijednosti polarizacijskog otpora rasle s vremenom i u NaCl i u NaCl+Na_2SO_4 otopini, s time što su u otopini sa sulfatnim ionima ove vrijednosti bile značajno više.
Nakon elektrokemijskih mjerenja, korodirane površine elektroda ispitane su optičkim i elektronskim mikroskopom.

Ključne riječi: CuAlMn legura, korozija, polarizacija, optička mikroskopija, SEM

Rad sadrži: 40 stranica, 30 slika, 6 tablice i 42 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 22. rujna 2020

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-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: Environmental Protection

Scientific area: Technical science
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28

Supervisor: Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY IN CHLORIDE AND SULFATE ELECTROLYTES

Nika Perčić, parent number: 232

Abstract:

The electrochemical behavior of CuAlMn alloy in 0.5 mol dm^{-3} NaCl solution without and in the presence of 0.1, 0.3 and 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 at T = 20 °C and pH = 7 was investigated. Conventional electrochemical techniques including open circuit potential measurements, linear and potentiodynamic polarization method were used. After electrochemical measurements, the corroded electrode surfaces were examined with an optical and electron microscope. The results showed that the presence of sulfate in the chloride solution leads to a decrease in corrosion current density values and to an increase in polarization resistance values. At higher anode potentials, higher anodic current densities were obtained in the presence of sulfate ions, due to the higher solubility of copper sulfate, which is formed on the electrode surface. The effect of electrolyte exposure time on 0.5 mol dm^{-3} NaCl and 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 was examined by measuring with linear polarization method over a period of 24 hours, with the polarization resistance values increasing with time in both NaCl and NaCl + Na_2SO_4 solution, and these values being significantly higher in the solution with sulfate ions. After electrochemical measurements, the corroded electrode surfaces were examined with an optical and electron microscope.

Keywords: CuAlMn alloy, corrosion, polarization, optical microscopy, SEM

Thesis contains: 40 pages, 30 figures, 6 tables and 42 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: 22 September 2020

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

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

Zahvaljujem prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću koji je svojim stručnim i znanstvenim savjetima pomogao i oblikovao ideju izrade ovog diplomskog rada. Najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju i potpori tijekom studiranja.

Nika Perčić

ZADATAK RADA

- Provesti ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlMn dobivene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i u prisustvu 0.1 mol dm^{-3}, 0.3 mol dm^{-3} i 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4, pri T = 20 ^oC i pH = 7, elektrokemijskim metodama: mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije.

- Metodom linearne polarizacije pratiti utjecaj vremena izlaganja metala otopini NaCl bez i u prisustvu najveće koncentracije Na_2SO_4 u vremenskom periodu od 24 h.

- Nakon polarizacijskih mjerenja, korodirane površine elektroda ispitati optičkim i elektronskim mikroskopom.

- Na temelju dobivenih rezultata zaključiti o utjecaju sulfatnih iona na koroziju CuAlMn legure u kloridnim otopinama.

SAŽETAK RADA

U radu je provedeno ispitivanje elektrokemijskog ponašanja CuAlMn legure u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i u prisustvu 0.1, 0.3 i 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 pri T = 20 °C i pH = 7. Primijenjene su elektrokemijske tehnike kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metode linearne i potenciodinamičke polarizacije. Rezultati ispitivanja su pokazali da prisustvo sulfata u otopini klorida dovodi do smanjenja gustoće korozijske struje i do povećanja vrijednosti polarizacijskog otpora. Kod viših anodnih potencijala, dobivene su veće anodne gustoće struje kod mjerenja u prisustvu sulfatnih iona zbog veće topljivosti bakrova sulfata, koji nastaje na površini elektroda. Utjecaj vremena izlaganja legure elektrolitu 0.5 mol dm^{-3} NaCl i 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 ispitan je mjerenjem metodom linearne polarizacije u vremenskom periodu od 24 sata, pri čemu su vrijednosti polarizacijskog otpora rasle s vremenom i u NaCl i u NaCl+Na_2SO_4 otopini, s time što su u otopini sa sulfatnim ionima ove vrijednosti bile značajno više.

Nakon elektrokemijskih mjerenja, korodirane površine elektroda ispitane su optičkim i elektronskim mikroskopom.

Ključne riječi: CuAlMn legura, korozija, polarizacija, optička mikroskopija, SEM

SUMMARY

The electrochemical behavior of CuAlMn alloy in 0.5 mol dm^{-3} NaCl solution without and in the presence of 0.1, 0.3 and 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 at T = 20 °C and pH = 7 was investigated. Conventional electrochemical techniques including open circuit potential measurements, linear and potentiodynamic polarization method were used. After electrochemical measurements, the corroded electrode surfaces were examined with an optical and electron microscope. The results showed that the presence of sulfate in the chloride solution leads to a decrease in corrosion current density values and to an increase in polarization resistance values.

At higher anode potentials, higher anodic current densities were obtained in the presence of sulfate ions, due to the higher solubility of copper sulfate, which is formed on the electrode surface. The effect of electrolyte exposure time on 0.5 mol dm^{-3} NaCl and 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 was examined by measuring with linear polarization method over a period of 24 hours, with the polarization resistance values increasing with time in both NaCl and NaCl + Na_2SO_4 solution, and these values being significantly higher in the solution with sulfate ions. After electrochemical measurements, the corroded electrode surfaces were examined with an optical and electron microscope.

Keywords: CuAlMn alloy, corrosion, polarization, optical microscopy, SEM

Sadržaj

UVOD **1**

1. OPĆI DIO **3**

1.1. LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA 3

1.2. MARTENZITNA TRANSFORMACIJA 3

1.3. EFEKT PRISJETLJIVOSTI OBLIKA 5

1.3.1. Jednosmjerni efekt 6

1.3.2. Dvosmjerni efekt 7

1.3.3. Pseudoelastičnost 8

1.4. PODJELA LEGURA S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA 8

1.5. UPORABA LEGURA S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA 12

1.6. KOROZIJA METALA 13

1.6.1. Korozijsko ponašanje bakra i njegovih legura 14

1.7. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE METALA 15

1.7.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga 15

1.7.2. Metoda linearne polarizacije 15

1.7.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda 17

2. EKSPERIMENTALNI DIO **19**

2.1. PRIPREMA RADNIH ELEKTRODA I ELEKTROLITA 19

2.2. METODE MJERENJA I APARATURA 20

3. REZULTATI **23**

3.1. REZULTATI ELEKTROKEMIJSKIH ISPITIVANJA 23

3.2. REZULTATI ISPITIVANJA POVRŠINE ELEKTRODA OPTIČKOM MIKROSKOPIJOM 26

3.3. REZULTATI ISPITIVANJA POVRŠINE ELEKTRODA ELEKTRONSKOM MIKROSKOPIJOM 28

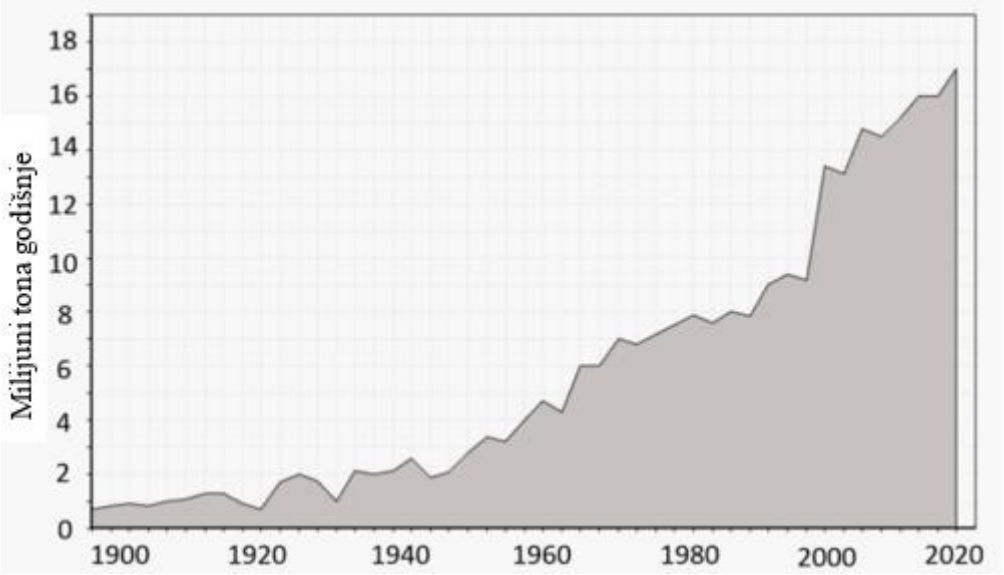
4. RASPRAVA **31**

5. ZAKLJUČCI **36**

6. LITERATURA **37**

UVOD

U današnjem svijetu metalni materijali moraju posjedovati određena svojstva poput vlačne čvrstoće, livljivosti, otpornosti na vanjske utjecaje i toplinska svojstva. Legure na bazi željeza – čelici imaju dominantnu svjetsku godišnju proizvodnju i primjenu, slijedi aluminij i njegove legure, a na trećem mjestu se nalazi bakar i legure bakra.[1] Proizvodnja bakra u stalnom je porastu što se može vidjeti na sljedećem dijagramu:



Slika 1. Godišnja svjetska proizvodnja bakra[2]

Primjena bakra i legura bakra u različitim granama industrije uvjetovana je njihovim povoljnim svojstvima kao što su izvrsna električna i toplinska vodljivost, dobra korozijska otpornost, jednostavnost izrade i obrade kao i dobra čvrstoća i otpornost na zamor.[1]

Bakar se najčešće legira s cinkom, kositrom, aluminijem i niklom. Bakrene legure prema sastavu dijelimo na tehničke legure bakra, bakar s manjim dodacima primjesa, mjedi i bronce. Navedeni materijali sve više istiskuju različite vrste čelika i druge jeftinije materijale.

U posebnu skupinu legura bakra spadaju legure s prisjetljivosti oblika, koje se pod utjecajem povišene temperature mogu vratiti iz plastično deformiranog stanja u početno stanje prije deformacije. Promjena oblika posljedica je austenitno – martenzitne transformacije u strukturi legure. Najpoznatija legura s prisjetljivošću oblika je NiTi legura, koja ima široku primjenu u strojarskoj industriji, elektroničkoj industriji, svemirskoj industriji i medicini zbog povoljnih termomehaničkih i termoelektričnih svojstava te biokompatibilnosti.[3-5] S druge strane proizvodnja NiTi legura je složena i

zahtjevna te ove legure odlikuje i visoka cijena. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra komercijalno su privlačne za primjenu prvenstveno kao zamjena za skupe NiTi slitine u nemedicinskim uvjetima primjene jer se odlikuju lakšim taljenjem, lijevanjem i kontrolom kemijskog sastava, imaju veći Youngov modul elastičnost, više radne temperature, bolju stabilnost dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika te značajno nižu cijenu.[5,6] Među legurama s prisjetljivosti oblika baziranim na Cu, CuAlNi i CuAlZn legure su najviše istraživane.[4-6] Međutim, legure CuAlNi i CuAlZn su krhke i osjetljive na lom na granicama zrna. Iz tog razloga novija istraživanja su se usmjerila na CuAlMn leguru jer je utvrđeno da navedena legura pokazuje bolju duktilnost, dobar oporavak nakon naprezanja te veći efekt prigušenja vibracija u odnosu na druge Cu-legure s prisjetljivosti oblika.[7] Većina ispitivanja Cu-legura s prisjetljivosti oblika fokusirana je na ispitivanje mehaničkih svojstava i mikrostrukture, dok je znatno manja pažnja posvećena korozijskom ponašanju legura. U ovom radu ispitano je elektrokemijsko ponašanje CuAlMn legure u otopini klorida uz dodatak sulfatnih iona različitih koncentracija. Odabir elektrolita uvjetovan je spoznajom da su kloridni ioni najčešći korodent s kojim metalni materijali mogu doći u dodir, a nakon njih sulfatni ioni su također čest korodent osobito u industrijskoj praksi i onečišćenim vodama.

1. OPĆI DIO

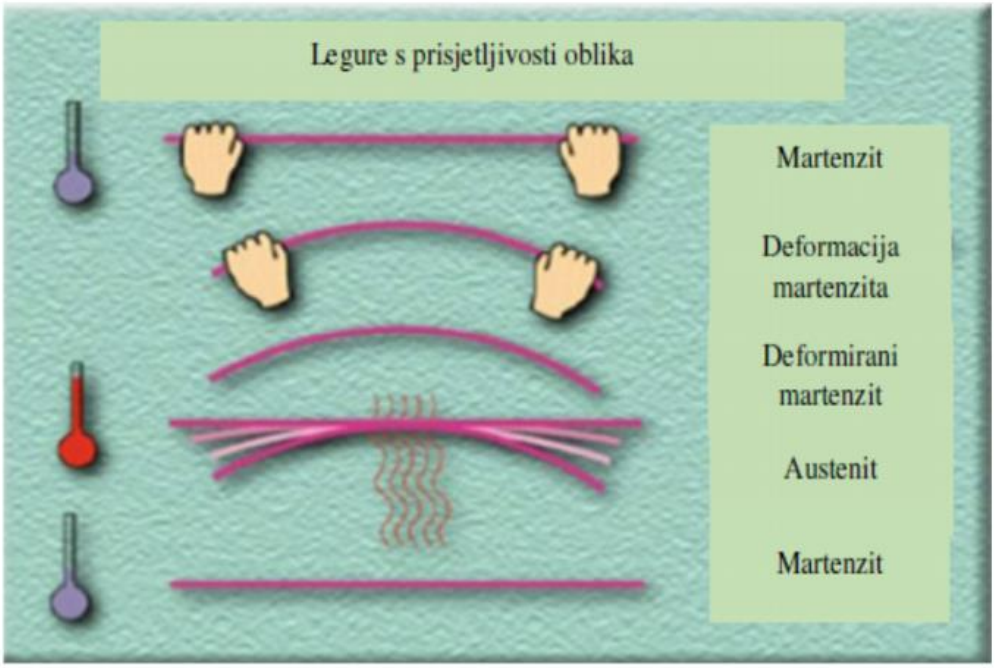
1.1. LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

Legure s prisjetljivosti oblika (engl. Shape Memory Alloy (SMA)) pamte svoj originalni oblik vraćajući se tako u prvobitni oblik nastao prije deformacije zagrijavanjem iznad određene temperature. Legure prilikom oporavka mogu proizvesti silu ili pomak kao odgovor na promjenu temperature, a neke legure mogu proizvesti oboje. Također, zagrijavanjem ovih legura može doći do promjene oblika i položaja, proširivanja, privlačenja materijala, sabijanja, savijanja ili vrtnje.[8]

1.2. MARTENZITNA TRANSFORMACIJA

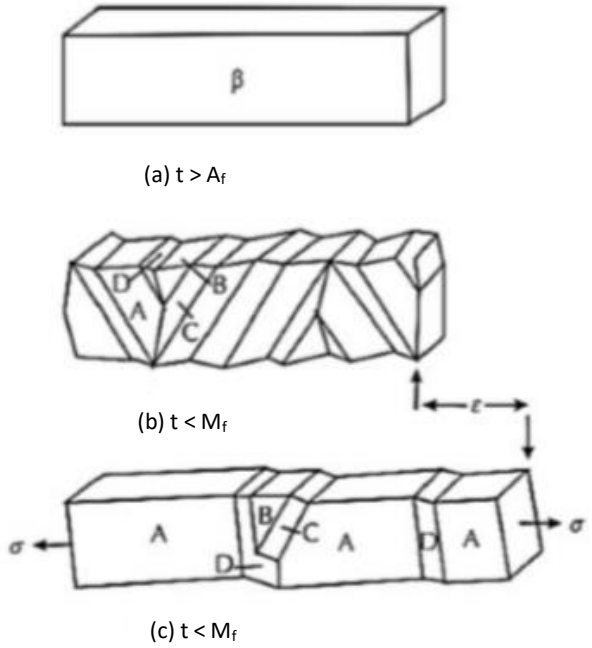
Martenzitna transformacija je karakteristična za sve legure s prisjetljivosti oblika, a karakterizira ju fazna promjena između dviju čvrstih faza prilikom koje dolazi do preraspodjele atoma unutar kristalne rešetke. Martenzitna transformacija je povezana sa neelastičnom deformacijom kristalne rešetke prilikom koje se atomi međusobno i kolektivno pomiču na udaljenosti koje su manje od vrijednosti parametara rešetke.[9]

Dvije najznačajnije faze za legure s prisjetljivosti oblika su austenit (A) koja je stabilna pri višim temperaturama te martenzit (M) koja je stabilna pri nižim temperaturama. Na slici 2. nalazi se shematski prikaz promjena oblika legura s prisjetljivosti oblika pod utjecajem temperature.



Slika 2. Transformacije legura s efektom prisjetljivosti oblika[10]

Razlika između austenita i martenzita je u kristalnoj strukturi.[11] Prilikom martenzitne transformacije dolazi do promjene strukture iz visokosimetrične austenitne faze (β-faza – slika 3a) u martenzitnu fazu male simetrije (slika 3b).[9] Bez primjene naprezanja, martenzit nastaje spontano, srastanjem ili klizanjem i nema promjene oblika, dok se primjenom mehaničkog opterećenja martenzitne pločice reorijentiraju, dolazi do neelastičnog istezanja te nastaje dominantna varijanta A martenzita u smjeru primijenjenog naprezanja (slika 3c).



Slika 3. (a) Shematski prikaz β faze kristala, (b) spontano nastali martenzit (A, B, C, D – sraslačke varijante nakon hlađenja i transformacije u martenzit), (c) martenzitna struktura nakon podvrgavanja naprezanju[11,12]

Karakteristične temperature koje opisuju termoelastičnu martenzitnu transformaciju su sljedeće:

A_s – temperatura početka stvaranja austenita

A_f – temperatura završetka stvaranja austenita

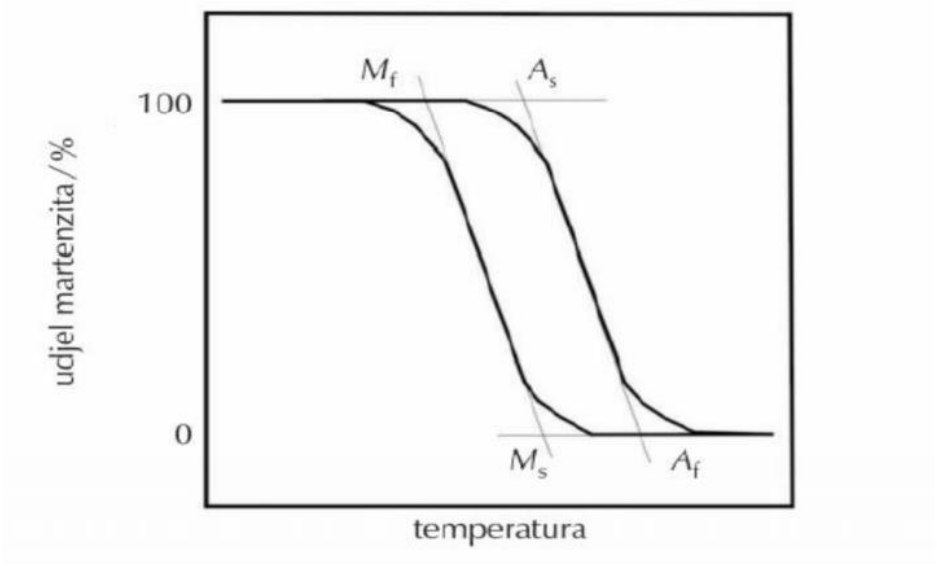
M_s – temperatura početka stvaranja martenzita

M_f – temperatura završetka stvaranja martenzita

Martenzitna faza u materijalu ostvaruje se snižavanjem temperature do temperature stvaranja martenzita dok austenitna faza nastaje zagrijavanjem materijala do temperature stvaranja austenita.

Najvažniji faktori koji utječu na vrijednosti navedenih temperatura su kemijski sastav legure, brzina hlađenja, način toplinske obrade, broj transformacijskih ciklusa i veličina zrna.[13]

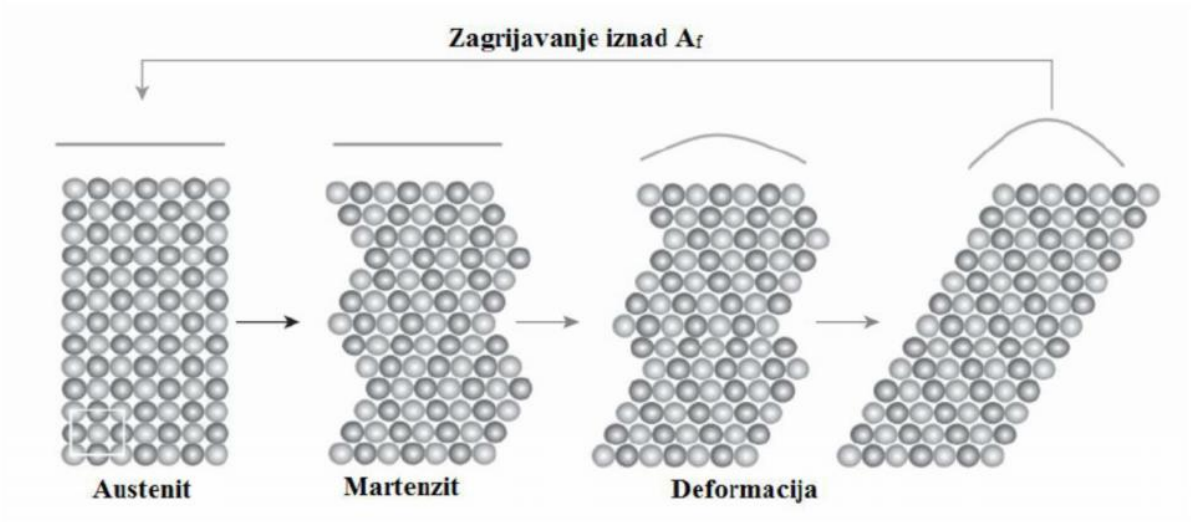
Obzirom da se transformacije zagrijavanjem i hlađenjem temperaturno ne preklapaju prilikom transformacije dolazi do pojave temperaturne histerze, što je prikazano na slici 4.



Slika 4. Temperaturna histerza i karakteristične temperature martenzitne transformacije[13]

1.3. EFEKT PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

Efekt prisjetljivosti oblika javlja se kao posljedica austenitno-martenzitne transformacije. U svim legurama s prisjetljivosti oblika trenutačni oblik se dobiva određenim postupkom, termomehaničkom ili toplinskom obradom (tzv. „trening“ ili programiranje slitine). Najpoznatija metoda programiranja je deformiranje na povišenim temperaturama, iznad temperature A_f nakon čega slijedi hlađenje na sobnu temperaturu, pri čemu je legura stalno podvrgnuta naprezanju (slika 5).[9]



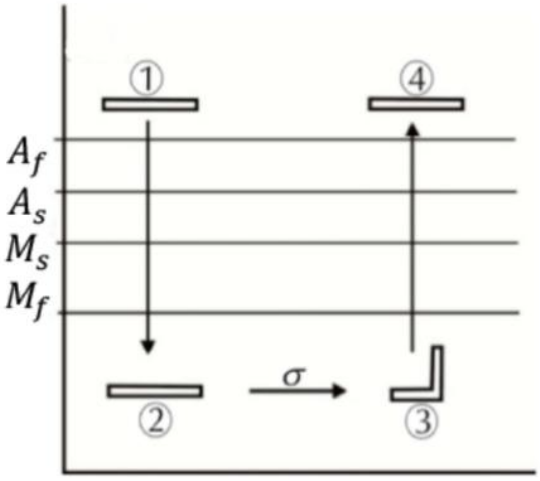
Slika 5. Mehanizam efekta prisjetljivosti oblika[14]

Razlikuju se tri moguća efekta prisjetljivosti oblika:

- Jednosmjerni efekt,
- Dvosmjerni efekt,
- Pseudoelastičnost.[15]

1.3.1. Jednosmjerni efekt

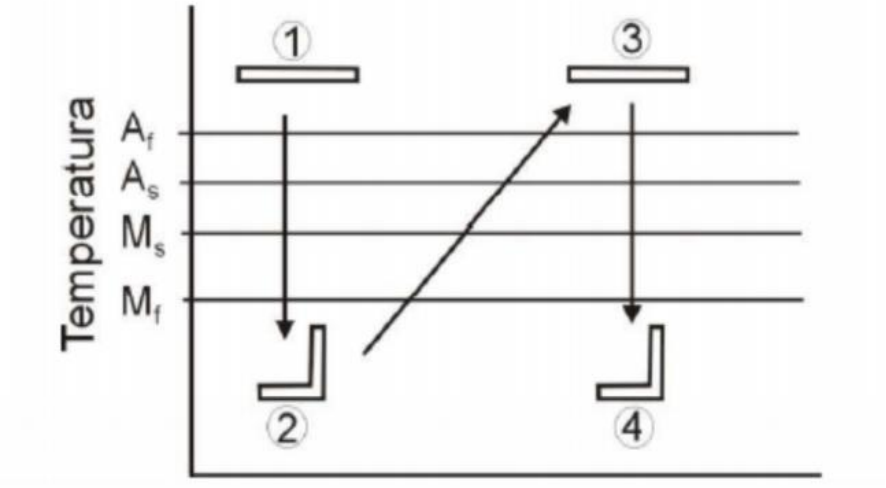
Podvrgavanjem uzorka mehaničkom opterećenju prilikom čega naprezanje dosegne kritičnu vrijednost te se deformacijski inducirani martenzit transformira u samoprilagođavajući martenzit nastaje jednosmjerni efekt. Rasterećenjem materijala legura zadržava dobiveni oblik kojeg je moguće oporaviti zagrijavanjem legure, a pritom se inducira povratna fazna transformacija. Kod ovog efekta legura „zapamti“ samo oblik austenite faze.[16] Na slici 6 nalazi se shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika.



Slika 6. Shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika[11]

1.3.2. Dvosmjerni efekt

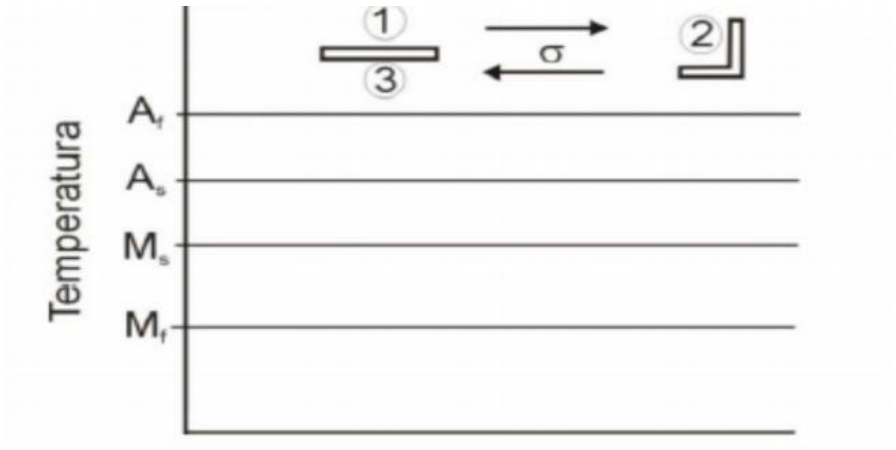
Zahvaljujući dvosmjernom efektu prisjetljivosti oblika (Slika 7) moguće je mijenjati oblik legure između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika tijekom ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Kako bi legura „zapamtila“ oba oblika potrebno je „istrenirati“ leguru odnosno naučiti je na željeni oblik.[17] Jedan od način kako istrenirati leguru da zapamti oblik je termomehaničko cikliranje legure odnosno promjena oblika legure promjenom temperature.



Slika 7. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika[11]

1.3.3.Pseudoelastičnost

Na temperaturama viših od temperature završetka stvaranja austenita, gdje je austenitna faza stabilna, dolazi do pojave pseudoelastičnosti koju možemo definirati kao pojavu nastanka martenzitne faze uz primjenu termomehaničkog opterećenja. Termomehaničkim opterećenjem iz austenitne faze nastaje inducirani martenzit koji je strukturno stabilan ukoliko je primjenjena sila konstantna. Prestankom djelovanja sile austenitna faza prelazi u izvornu martenzitnu fazu. Na slici 8. prikazan je shematski prikaz pseudoelastičnosti.



Slika 8. Shematski prikaz pseudoelastičnosti[(11)]

1.4. PODJELA LEGURA S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

Najpoznatije legure s prisjetljivosti oblika djele se na:

- Legure na bazi nikla: NiTi (tzv. nitinol), NiMnGa
- Legure na bazi bakra: CuZnX (gdje X može biti Al, Si, Sn, Ga, Mn), CuAlX (gdje X može biti Ni, Be, Zn, Mn), CuZnAlX (gdje X može biti Ni ili Mn)
- Legure na bazi željeza: FeMn, FePt, FeMnSi, FeCoNiTi itd.
- Legure na bazi plemenitih metala: AuCd, AuAg, PtAl, PtTi, PtGa
- Tzv. “egzotične“ legure: InTe, InCd, VNb[(6)]

Najzastupljenije legure koje se koriste u industriji (strojarstvo, medicina, aereonautika i elektronika) su legure na bazi bakra i Nitinol legura.

Legure na bazi bakra

Prva otkrivena legura na bazi bakra s efektom prisjetljivosti oblika bila je CuZn legura 1930-te godine.[18]

Najkorištenije legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra su CuZn i CuAl uz dodatak drugih legirnih komponenata poput Br, Co, Fe, Ti, V (< 1 %) . Dodavanjem trećeg elementa u binarne legure CuZn ili CuAl pospješuje se temperaturna fazna transfomacija koja ujedno ovisi o sastavu legure.[19] Osnovni udio bakra u ovim legurama iznosi od 68 do 80 %, dok ostatak od 20 do 32 % otpada na uobičajene komponente Zn ili Al.

Efekt prisjetljivosti oblika kod legura na bazi bakra je uzrokovan mikrostrukturom same legure te veličinom zrna. Dodatkom legirajućih elemenata (Br, Co, Fe, Ti, V) dolazi do povećanja veličine zrna i nastanka kristalne orjentacije <001> uzrokujući superplastičnost.[20] Radi toga treba biti oprezan prilikom legiranja trećim elementom zbog mogućnosti narušavanja stabilnosti strukture te smanjenja efekta prisjetljivosti oblika.[21]

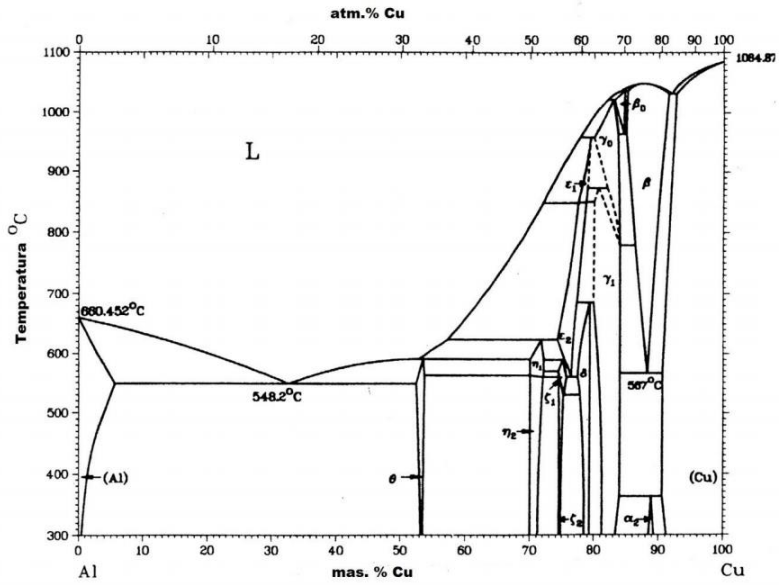
CuAl legura

Najzastupljenija legura na bazi bakra je CuAl legura. Legiranjem elemenata poput Be, Ni ili Mn svojstva legure se poboljšavaju. Legiranjem binarnih CuAl legura povećava se termička stabilnost legure te se ubrzava nastanak faza na višim temperaturama.[21]

CuAl legura za vrijeme martenzitne transformacije sadrži intermetalnu β-fazu. Temperaturna transformacija za ovu binarnu leguru je visoka (iznad 100 °C), a dodatkom trećeg elementa, Ni, omogućava se stabilizacija martenzitne transformacije.

Na faznom dijagramu binarne legure CuAl uočljivo je da je samo na temperaturi iznad 500 °C β faza stabilna (slika 9). Na temperaturama nižim od 200 °C javlja se efekt prisjetljivosti oblika te je stoga nužno primijeniti ubrzano hlađenje legure.[22]

Bez obzira na nedostatke, CuAl legura ima veću primjenu u visokotemperaturnom području u odnosu na NiTi legure.[21] Na slici 9 je prikazan fazni dijagram CuAl legure.



Slika 9. Fazni dijagram binarne legure CuAl[22]

CuAlMn legure

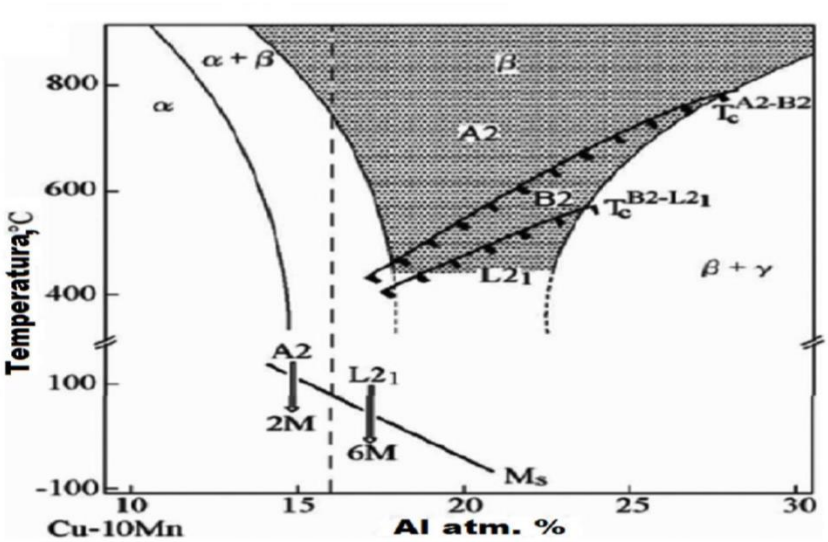
Uz komercijalno najpoznatije legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra CuZnAl i CuAlNi, sve se više proučavaju i ostale ternarne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra, a najboljom se pokazala CuAlMn legura zahvaljujući svojstvu duktilnosti.

Uz duktilnost, ove legure karakteriziraju dobra sposobnost prigušenja vibracija i niska cijena proizvodnje. Osnovne karakteristike legura s prisjetljivosti oblika poput superelastičnosti, efekta prisjetljivosti oblika i dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika mogu se poboljšati dodatkom legirajućih elemenata CuAlMn legurama, čime se kontrolira veličina zrna i mikrostruktura tijekom termomehaničke obrade.[23] Tako primjerice dodatkom nikla ili cinka dolazi do porasta M_s temperature za oko 15 °C, a dodatkom kroma, željeza, silicija ili titana nastaje suprotan efekt, smanjuje se M_s temperatura za 15 °C.[24] Dodavanjem titana, cinka, nikla i kroma poboljšava se također i oporavak oblika.

Dodatkom mangana u ternarnu leguru CuAlMn dolazi do proširenja β-faze, dok sadržaj aluminija utječe na temperaturu faznih transformacija. Sposobnost hladnog deformiranja se značajno poboljšava ukoliko se smanji sadržaj aluminija jer dolazi do smanjenja temperatura transformacije. Svojstvo efekta prisjetljivosti oblika opada pri udjelu aluminija u leguri od 16 % ili manje.[25]

Na slici 10 je prikazan fazni dijagram CuAlMn (10 at. %) legure. Na dijagramu možemo uočiti smanjenje temperaturne transformacije smanjenjem udjela mangana. Ukoliko postotak mangana u CuAlMn leguri padne ispod 18 % sređenost unutar β faze

se smanjuje, a rezultat je odlična hladna obradivost legure uz redukciju prilikom valjanja do 60 %. Mali postotak mangana u ovim legurama utječe na pojavu efekta prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnosti.[26,27]



Slika 10. Fazni dijagram legure CuAlMn (10 at. %)[28]

1.5. UPORABA LEGURA S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

Zahvaljujući mnogostranim specifičnim svojstvima koja posjeduju legure s prisjetljivosti oblika njihova primjena je izuzetno proširena. Primjena legura s prisjetljivosti oblika prikazana je u tablici 1.[6]

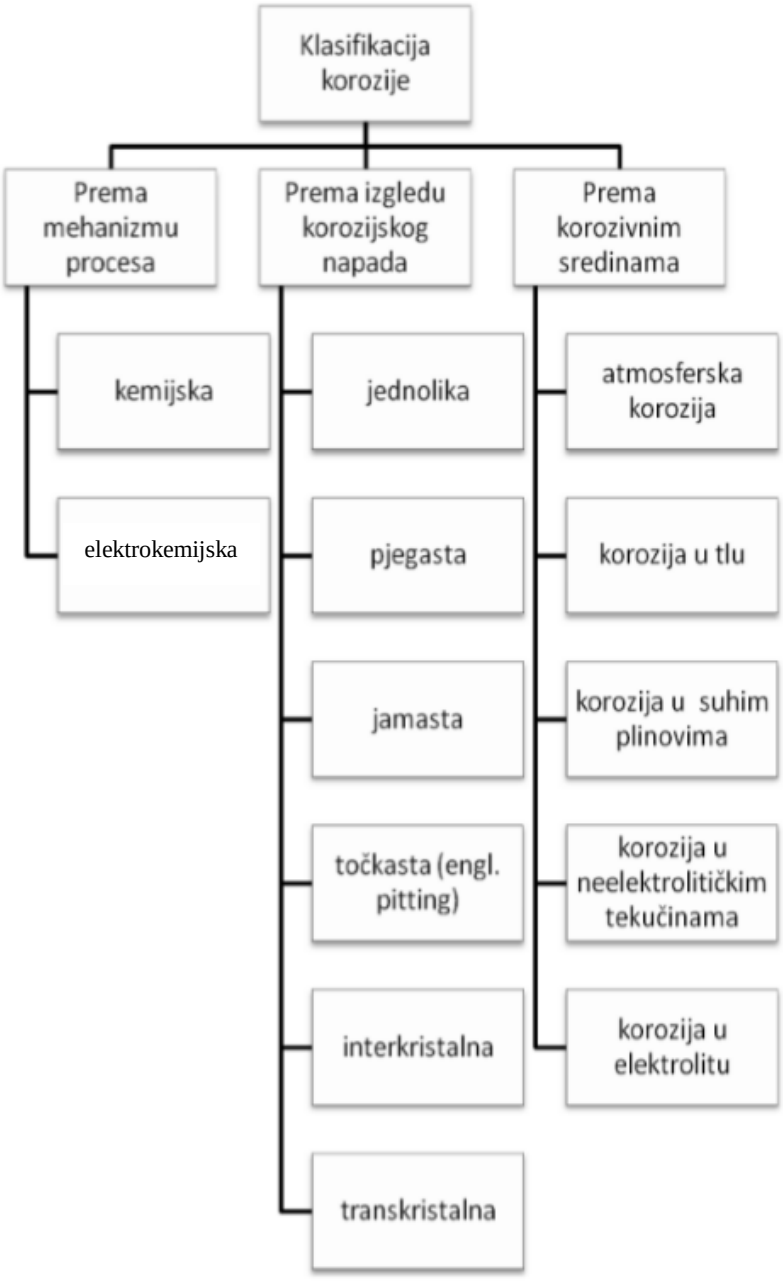
Tablica 1. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Strojarska industrija	✓ Šipke za mostove ✓ Elementi za prigušenje vibracija ✓ Cijevne spojnice
Elektroindustrija	✓ Izrada senzora, sigurnosnih ventila i aktuatora ✓ Antena za mobilne uređaje ✓ Prekidači i električne spojnice
Medicinska industrija	✓ Implantanti (stentovi, fiksatori kralježnice, vijci) ✓ Filtri krvnih žila ✓ Ortopedske naprave ✓ Okviri naočala

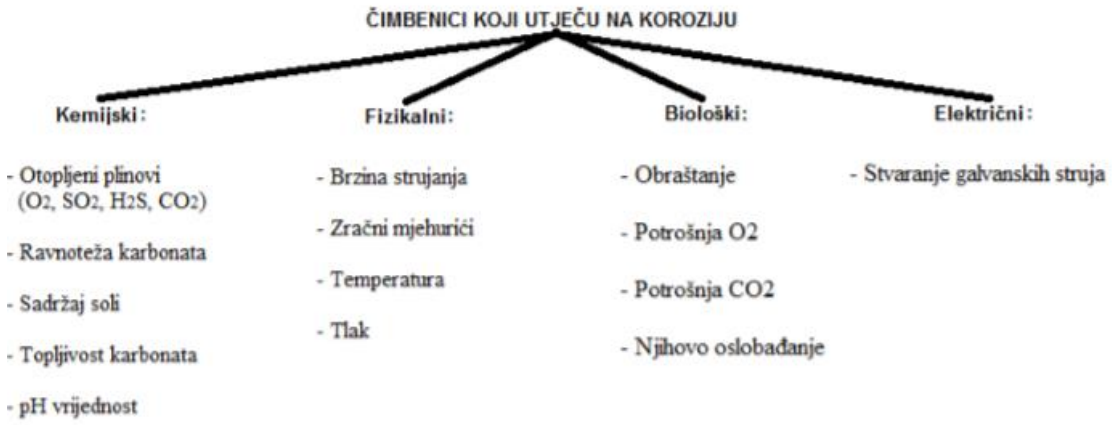
1.6. KOROZIJA METALA

Korozija je neželjeni proces kod kojega dolazi do nenamjernog trošenja konstrukcijskih materijala djelovanjem kemijskih, fizikalnih i bioloških agensa. Korozija nastaje jer metal prirodno teži prijelazu u stabilno stanje.[29] Prilikom korozije dolazi do kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve koje uglavnom nalazimo u prirodi te mijenja svoja mehanička svojstva.

Na slikama 11. i 12. prikazana je klasifikacija korozije odnosno čimbenici koji utječu na istu.



Slika 11. Klasifikacija korozije[30]



Slika 12. Čimbenici koji utječu na koroziju[31]

1.6.1. Korozijsko ponašanje bakra i njegovih legura

Bakar je materijal koji je otporan na koroziju u neoksidirajućim kiselinama, dok u oksidirajućim kiselinama, gdje izostaje pasivacija, dolazi do brzog otapanja metala te nastajanja kompleksa na površini.[8] Korozija bakra u razrijeđenim kiselinama poput kloridne, fosfatne ili sulfatne je spora i ravnomjerna, a aeracija ju pospješuje.

Koroziju bakra u prisutnosti kiselina možemo prikazati sljedećim parcijalnim reakcijama:

A: $Cu \rightarrow Cu^{+} + e^{-}$

$Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + e^{-}$

K: $1/2\ O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2O$

Jaki oksidansi kao što su $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $SnCl_4$, $CuCl_2$, i $AgNO_3$ ubrzavaju proces korozije te nastaju topljivi produkti.

U otopini sulfida koja uzrokuje proces korozije na bakru nastaje prevlaka CuS i Cu_2S koja je karakteristična za smeđu i crnu patinu. Ti slojevi sulfida ugrožavaju pouzdanost materijala te stvaraju probleme kod električnih uređaja i instalacija.

Probleme također stvaraju i otopine koje sadrže cijanide ili amonijeve soli jer nastaju produkti korozije $Cu[(CN)_3]^{2-}$, $Cu[(CN)_4]^{3-}$ i $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ koji su lako topivi.

Intenzivnu koroziju bakra uzrokuju kloridni ioni prilikom čega se na površini metala stvaraju zaštitni filmovi produkata korozije. U neutralnim otopinama klorida glavni korozijski produkt koji nastaje je CuCl koji prelazi u bakrov(II) klorid, glavni sastojak debljih površinskih filmova. U kontaktu sa morskom vodom, bakrov oksid oksidira u bakrov hidroksid ($Cu(OH)_2$), atakamit ($Cu_2(OH)_3Cl$) ili malahnit ($CuCO_3 \times Cu(OH)_2$).[30]

Obzirom na značajan negativan utjecaj kloridnog medija na čisti bakar poseže se za uporabom bakrovih legura koje su otpornije. Ispitano je korozijsko ponašanje CuAlNi legure u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 %, i 1.5 % NaCl otopini te je ustanovljeno na povećanjem koncentracije otopine raste gustoća korozijske struje i smanjuje se vrijednost polarizacijskog otpora što ukazuje na intenzivniju koroziju CuAlNi legure. Jamičasta korozija se javlja u 0.5 % otopini NaCl i kod većih koncentracija klorida. Povećanje korozijske otpornosti CuAlNi legure postiže se toplinskom obradom.[32,33]

1.7. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE METALA

Za ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlMn legure uronjene u kloridne i sulfatne elektrolite korištene su sljedeće metode:

- Metoda mjerenja otvorenog strujnog kruga u trajanju od 60 minuta (E_{oc})
- Metoda linearne polarizacije
- Potenciodinamička polarizacijska metoda

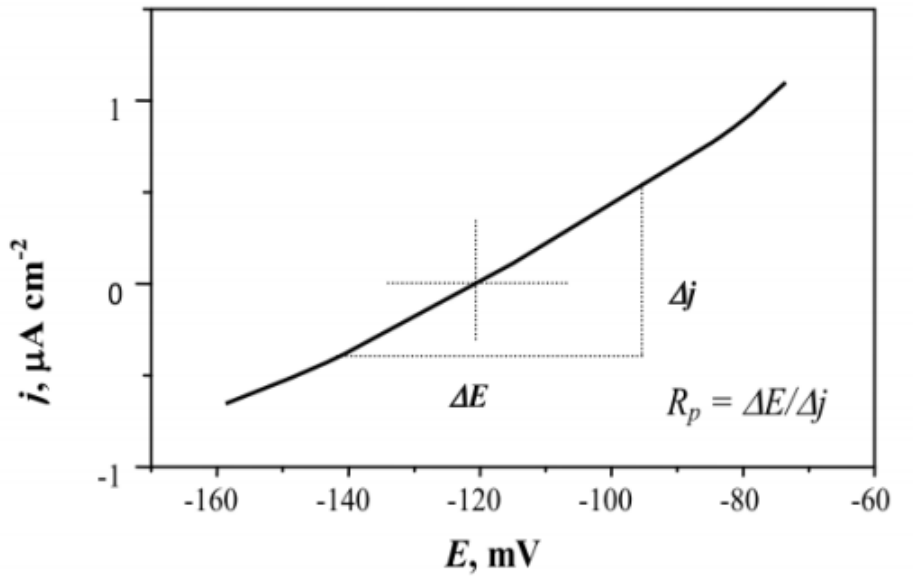
1.7.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Metodom mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga prati se vrijednost potencijala metala odmah nakon uranjanja elektrode u elektrolit pa sve do uspostave stacionarnog stanja. Uranjanjem metala u otopinu elektrolita dolazi do trenutne promjene potencijala metala jer dolazi do adsorpcije suprotno nabijenih iona na površinu legure. Ovisno o elektrokemijskim procesima koji se odvijaju na površini metala promjene vrijednosti potencijala mogu biti pozitivne ili negativne. Ako dolazi do stvaranja oksidnog filma na površini metala uronjenog u elektrolit potencijal se pozitivira, dok stvaranje metalnih kompleksa i adsorpcija negativnih iona na površinu metala dovode do negativiranja potencijala. Navedene promjene su u početku odvijanja procesa vrlo intenzivne, a s vremenom dolazi do stabilizacije potencijala. Elektrokemijska mjerenja u pravilu se izvode nakon uspostave tzv. stabilnog stanja.[34]

1.7.2. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije se koristi za određivanje polarizacijskog otpora te se stoga naziva još i metoda polarizacijskog otpora. Metoda se provodi snimanjem krivulje struja-potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 20$ mV).

F. Mansfeld[36] je zaključio da je odnos struje i potencijala u tom području linearan što je prikazano na slici 13.



Slika 13. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu[37]

Iz nagiba pravca može se odrediti vrijednost polarizacijskog otpora (R_p) prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \ (\Omega \, cm^2) \qquad (5)$$

M. Stern i A. L. Geary[38] postavili su jednadžbu (6) pomoću koje se može izračunati korozijska struja upotrebljavajući eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora te parametar *B* koji se dobije iz nagiba Tafelovih pravaca (7):

$$i_{kor} = \frac{B}{Rp} \qquad (6)$$

$$B = \frac{b_a + b_k}{2{,}303 \ (b_a + b_k)} \qquad (7)$$

gdje su:

b_a – anodni Tafelov nagib,

b_k – katodni Tafelov nagib,

i_{kor} – korozijska struja.

1.7.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod kontrolom difuzije, opisana je Butler-Volmerovom jednadžbom (8):[29]

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

gdje su:

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

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

α – koeficijent prijenosa

z – broj izmijenjenih elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 9.648\times10^4$ C mol^{-1}

R – opća plinska konstanta, $R = 8.314$ J K^{-1} mol^{-1}

T – temperatura (K)

η – prenapon (V)

Iz jednadžbe (8) se jasno uočava kako je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne i katodne gustoće struje. Povećavanjem napona u katodnom ili anodnom smjeru izraz se može pojednostaviti jer se tako zanemaruje katodna odnosno anodna komponenta struje. Kada je anodni prenapon dovoljno velik da se katodna struja može zanemariti, Butler – Volmerova jednadžba glasi:

$$i = i_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] \quad (9)$$

Povećavanjem katodnog prenapona dolazi do smanjenja anodne struje pa je ukupna gustoća struje jednaka gustoći struje redukcije:

$$i = i_0 \exp\left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right] \quad (10)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiju se tzv. jednadžbe Tafelovih pravaca:

$$\eta = \frac{2.303\,RT}{zF(1-\alpha)}\log i_0 + \frac{2.303\,RT}{zF(1-\alpha)}\log i_a \quad (11)$$

odnosno:

$$\eta = \frac{2.303\,RT}{zF\alpha}\log i_0 - \frac{2.303\,RT}{zF\alpha}\log i_k \quad (12)$$

gdje su

i_a – gustoća anodne struje

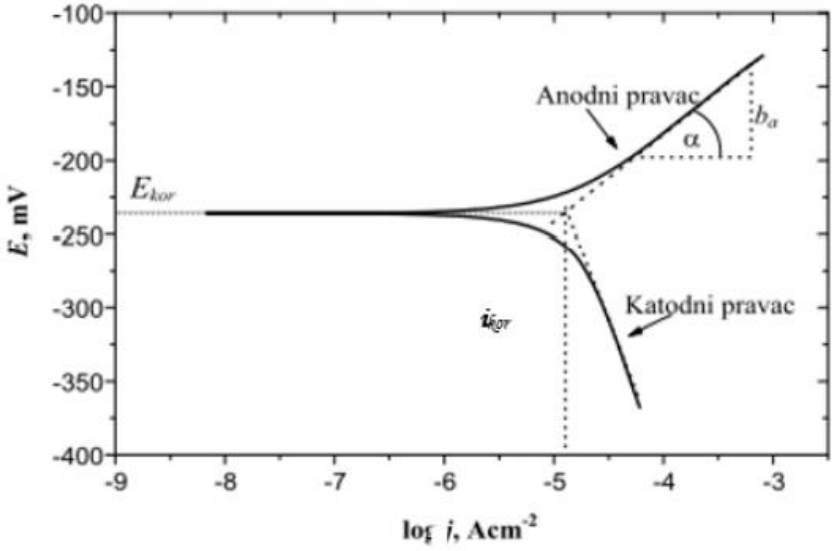
i_k – gustoća katodne struje

b_a i b_k predstavljaju nagibe anodnih odnosno katodnih pravaca, a dani su izrazima:

$$b_a = \frac{2.303\ RT}{zF(1-\alpha)} \tag{13}$$

$$b_k = -\frac{2.303\ RT}{zF\alpha} \tag{14}$$

Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izvršava se na način da se polarizira ispitivana elektroda (promjena potencijala radne elektrode) u katodnom i anodnom smjeru do potencijala otvorenog strujnog kruga. Eksperimentom dobivene vrijednosti gustoće struje i potencijala prikazuju se u polu-logaritamskom obliku kao što je prikazano na slici 14.



Slika 14. Metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja (Tafelova metoda)[29]

Može se uočiti da se polarizacijska krivulja sastoji od anodne i katodne grane. Katodna grana krivulje proteže se od najnegativnijeg potencijala do korozijskog potencijala dok se anodni dio krivulje proteže od korozijskog potencijala do najpozitivnijeg potencijala krivulje. Ekstrapoliranjem anodnog i katodnog linearnog dijela polarizacijske krivulje na vrijednost potencijala korozije dobije se vrijednost korozijske gustoće struje. Iz nagiba linearnog dijela anodne odnosno katodne grane polarizacijske krivulje računaju se Tafelove konstante b_a i b_k.[29]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPREMA RADNIH ELEKTRODA I ELEKTROLITA

CuAlMn legura sastava 82.3% Cu, 8.3% Al i 9.4% Mn proizvedena je taljenjem tehnički čistih komponenti (99.9% Cu, 99.5% Al i 99.8% Mn) u vakuum indukcijskoj peći MaTeck Material Tehnologie & Kristalle, GmbH, Juelich, Germany, u zaštitnoj atmosferi argona te kontinuiranim vertikalnim lijevanjem prema postupku koji je detaljnije opisan u radu Vrsalovića i suradnika.[39] Rezanjem dobivenih šipki CuAlMn legure, promjera 8 mm dobiveni su mali cilindrični uzorci, koji su lemljenjem spojeni na izoliranu bakrenu žicu (slika 15a). Nakon lemljenja, provedeno je ultrazvučno čišćenje lemnog spoja u etanolu u trajanju od 10 minuta, a zatim izolacija uzoraka pomoću poliakrilata, te su na taj način napravljene elektrode za elektrokemijska mjerenja (slika 15b).



Slika 15. Izrada elektroda za elektrokemijska mjerenja

Jedna baza cilindričnog valjka metala elektrode ostavljena je neprekrivena izolacijskim slojem i predstavljala je radnu površinu elektrode. Prije svakog mjerenja elektrode su obrađene brušenjem brusnim papirima različite finoće (do P 2500) korištenjem uređaja za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V prikazanim na slici 16.



Slika 16. Mehanička obrada elektroda na uređaju Metkon Forcipol 1V

Nakon brušenja, površina elektroda je polirana pomoću suspenzije za poliranje (glinica) u kojoj je veličina čestica iznosila 0.5 μm, a zatim ultrazvučno očišćena u etanolu u trajanju od 3 minute i u deioniziranoj vodi u trajanju od 2 minute.

Elektrokemijska ispitivanja provedena su u sljedećim elektrolitima:

- 0.5 mol dm^{-3} NaCl
- 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.1 mol dm^{-3} Na_2SO_4
- 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.3 mol dm^{-3} Na_2SO_4
- 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4

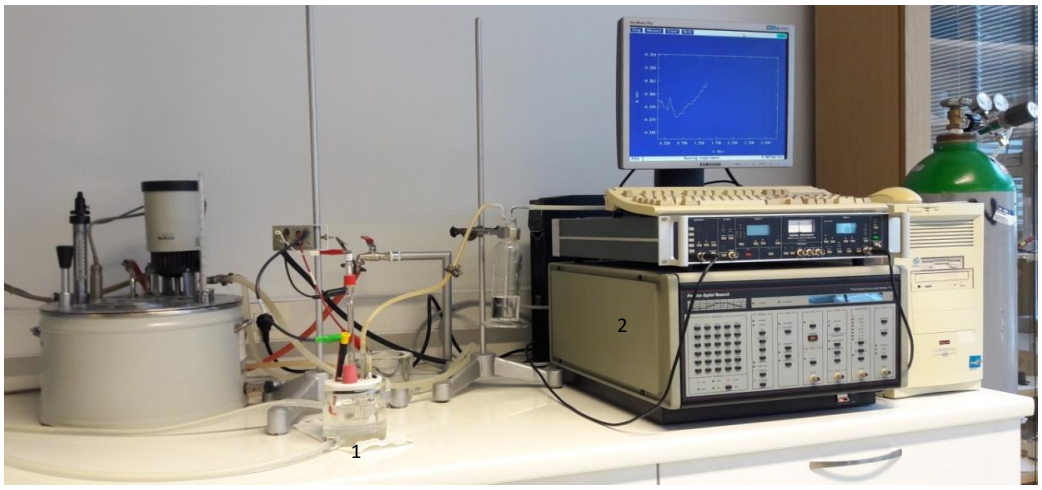
Otopine su pripremljene vaganjem izračunate mase NaCl i Na_2SO_4 na analitičkoj vagi, a zatim otapanjem s deioniziranom vodom u odmjernoj tikvici od 1 litre. Odgovarajući pH otopine (pH = 7) podešen je preciznim doziranjem 0.1 mol dm^{-3} otopine NaOH pomoću pH metra Seven Multi proizvođača Metler Toledo, Švicarska.

2.2. METODE MJERENJA I APARATURA

Za provedbu ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlMn dobivene vertikalnim kontinuiranim lijevanjem u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i u prisustvu 0.1 mol dm^{-3}, 0.3 mol dm^{-3} i 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4, pri T = 20 °C i pH = 7, korištene su sljedeće elektrokemijske metode

- mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga,
- metoda linearne polarizacije i
- potenciodinamička polarizacijska metoda.

Za provedbu elektrokemijskih ispitivanja CuAlMn legure korištena je aparatura koja je prikazana na slici 17.



Slika 17. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja

Aparatura se sastojala od staklene elektrokemijske ćelije dvostrukih stijenki (1) u kojoj se, osim pripremljene radne elektrode, nalazila i zasićena kalomel elektroda (ZKE) kao referentna elektroda i protu-elektroda od Pt-lima. Ćelija je preko silikonskih cijevi spojena na termostat i na taj način je omogućeno održavanje temperature elektrolita na točno određenoj vrijednosti (20 ^{o}C). Elektrode su žicama bile povezane s potenciostatom / galvanostatom PAR M273A proizvođača Princeton Applied Research) pomoću kojeg su se provodila elektrokemijska mjerenja uz korištenje odgovarajućih mjernih programa.

Mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{oc} provodila su se u vremenskom periodu od 60 minuta bilježenjem potencijala svakih 10 sekunda.

Mjerenja metodom linearne polarizacije provedena su području potencijala ±20 mV prema potencijalu otvorenog strujnog kruga uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mV s^{-1}.

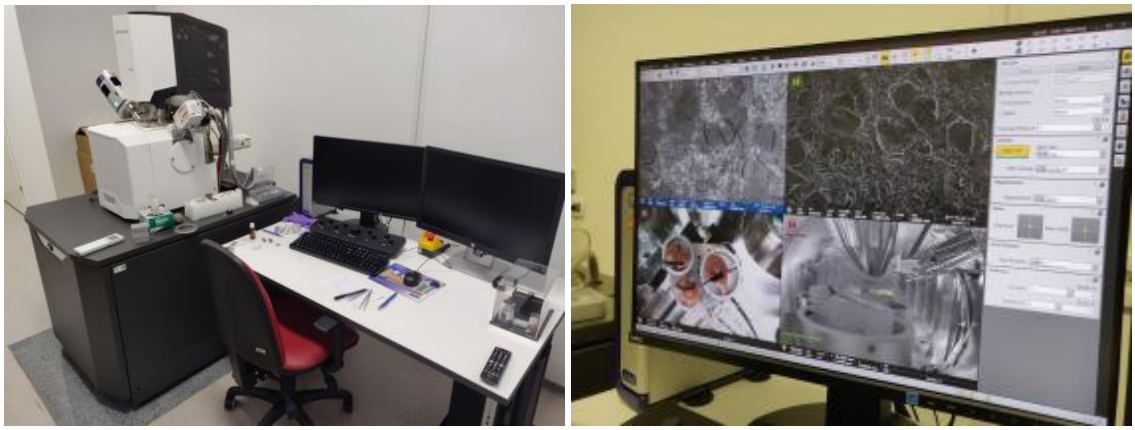
Potenciodinamička polarizacijska metoda provedena je u području potencijala od -250 do 1200 mV prema E_{OC}, s brzinom promjene potencijala od 0.5 mV s^{-1}.

Nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja, površine elektroda su ispitane korištenjem svjetlosnog mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co (slika 18).



Slika 18. Svjetlosni mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. povezan s računalom

Detaljna analiza površinskih korozijskih produkata napravljena je pretražnim elektronskim mikroskopom Quattro ESEM, Thermo Fisher Scientific na Naravoslovnotehniškom Fakultetu Sveučilišta u Ljubljani (slika 19).

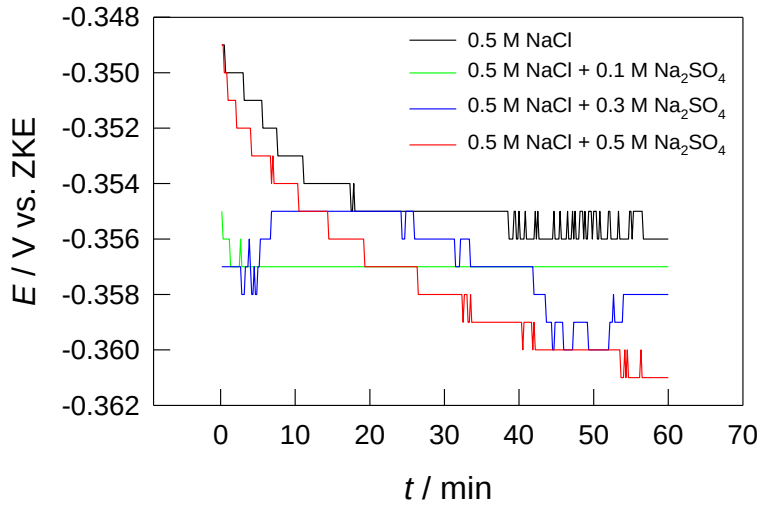


Slika 19. a) Pretražni elektronski mikroskop Quattro ESEM, ThermoFisher Scientific;
b) Pogled na kontrolni monitor tijekom ispitivanja

3. REZULTATI

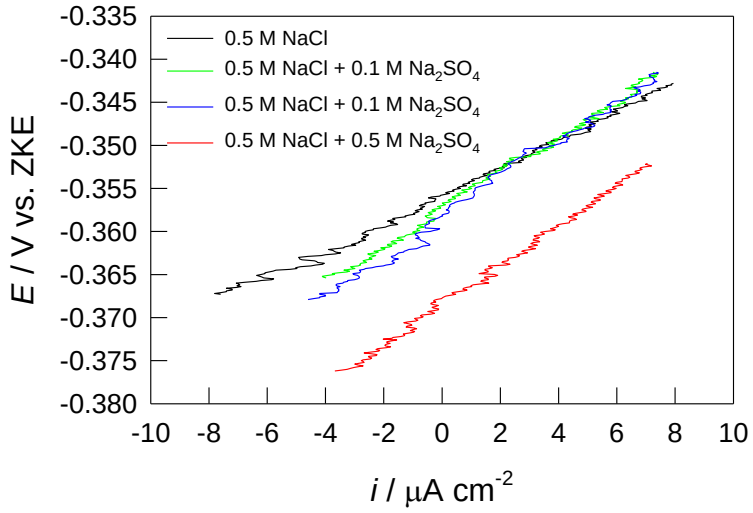
3.1. REZULTATI ELEKTROKEMIJSKIH ISPITIVANJA

Na slici 20 prikazani su rezultati praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i u prisustvu 0.1, 0.3 i 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 pri pH = 7 i 20 °C.



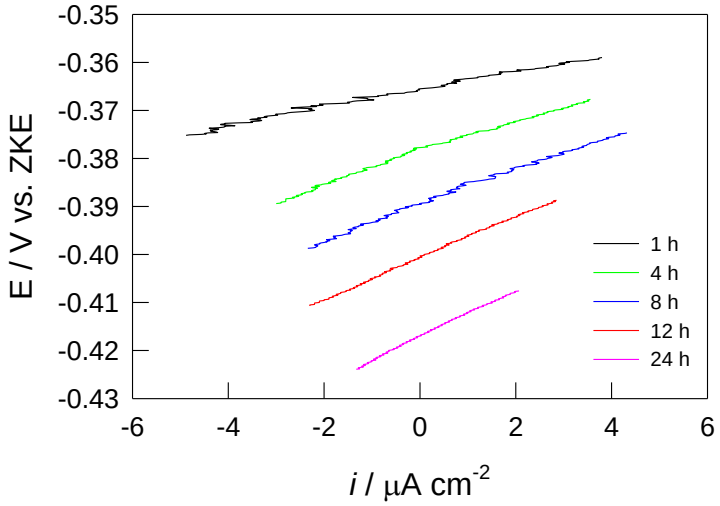
Slika 20. Rezultati praćenja promjene potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u vremenskom periodu od 60 minuta

Na slici 21 prikazani su rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i u prisustvu 0.1, 0.3 i 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 pri pH = 7 i 20 °C.

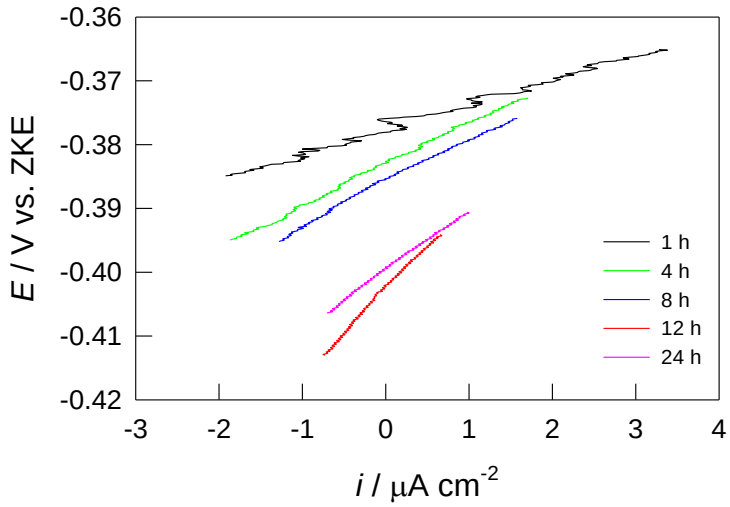


Slika 21. Prikaz linearnih dijelova polarizacijskih krivulja dobivenih mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u elektrolitu različitog sastava

Utjecaj vremena na korozijsko ponašanje CuAlMn legure u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i u prisustvu Na_2SO_4 koncentracije 0.5 mol dm^{-3} praćena je metodom linearne polarizacije mjerenjem nakon 1, 4, 8, 12 i 24 sata. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 22 i 23.

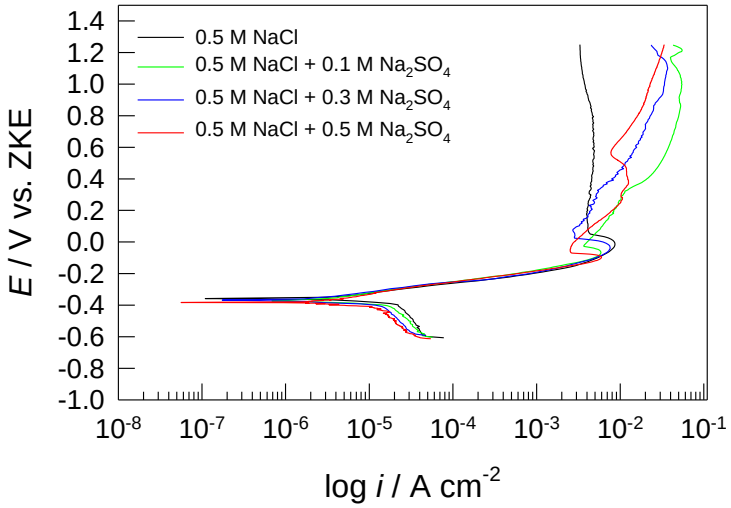


Slika 22. Prikaz promjena nagiba linearnih dijelova polarizacijskih krivulja dobivenih mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0.5 mol dm^{-3} NaCl u vremenskom periodu od 24 h



Slika 23. Prikaz promjena nagiba linearnih dijelova polarizacijskih krivulja dobivenih mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0.5 mol dm^{-3} NaCl i 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 u vremenskom periodu od 24 h

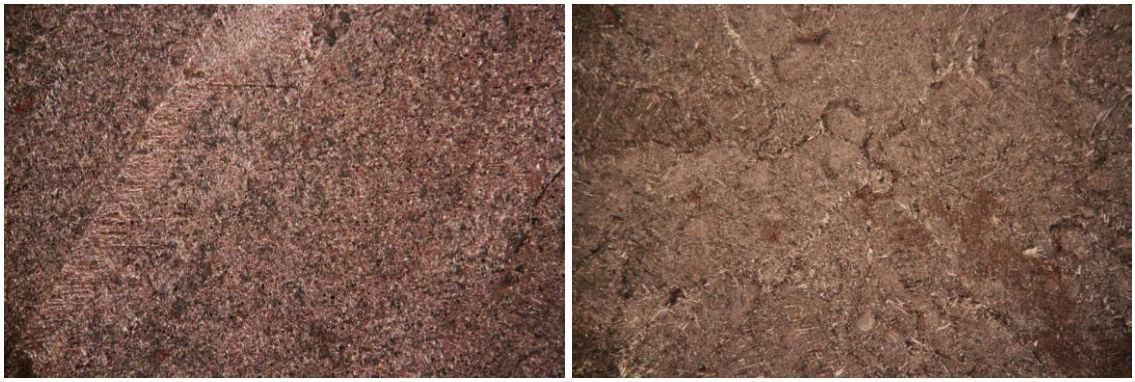
Na slici 24 prikazani su rezultati mjerenja metodom potenciodinamičke polarizacije za CuAlMn leguru u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i u prisustvu 0.1, 0.3 i 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 pri pH = 7 i 20 °C.



Slika 24. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u elektrolitu različitog sastava

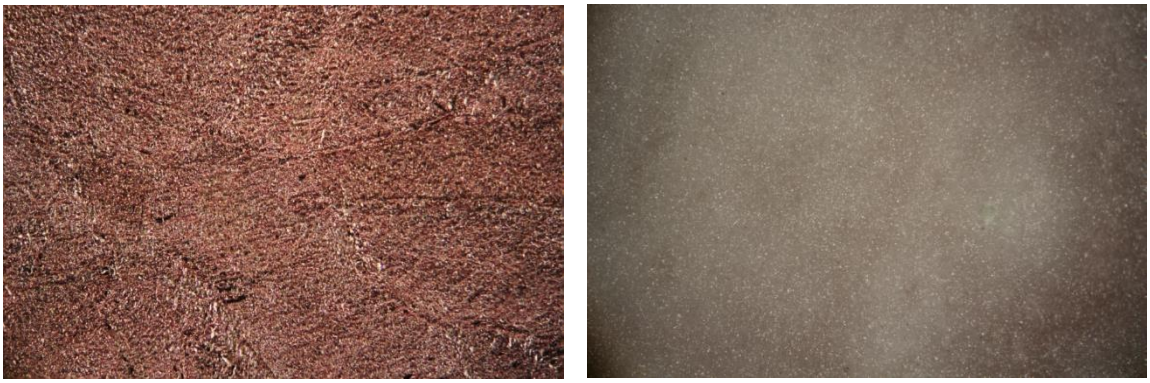
3.2. REZULTATI ISPITIVANJA POVRŠINE ELEKTRODA OPTIČKOM MIKROSKOPIJOM

Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja, površine elektroda su ispitane optičkim mikroskopom kako bi se utvrdilo njihovo stanje s obzirom na koroziju. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 25 i 26.



a) b)

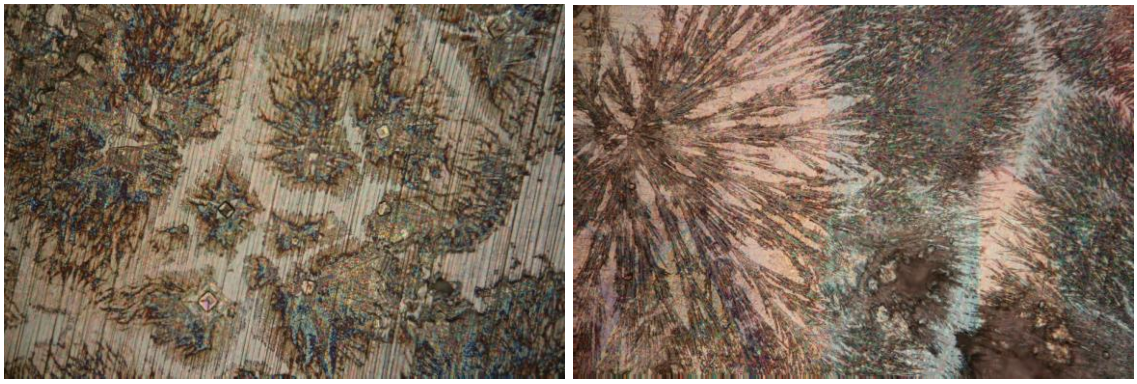
Slika 25. Snimke površine CuAlMn elektrode (uvećanje 200 puta) nakon potenciodinamičke polarizacije u a) 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini; b) 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 otopini



a) b)

Slika 26. Snimke površine CuAlMn elektrode (uvećanje 200 puta) nakon potenciodinamičke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.3 mol dm^{-3} Na_2SO_4 otopini a) bez uklanjanja površinskog sloja korozijskih produkata; b) uz ultrazvučno uklanjanje površinskih produkata u deioniziranoj vodi

Stanje površine elektroda nakon 24 satnog ispitivanja metodom linearne polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i uz 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 prikazani su na slici 27:

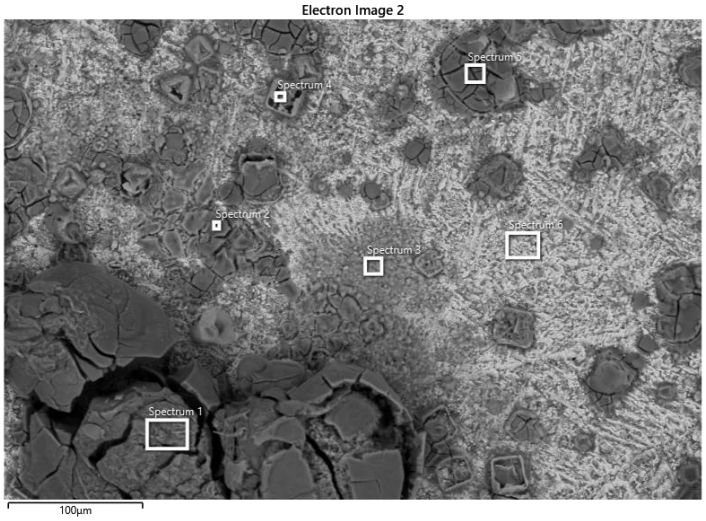


a) b)

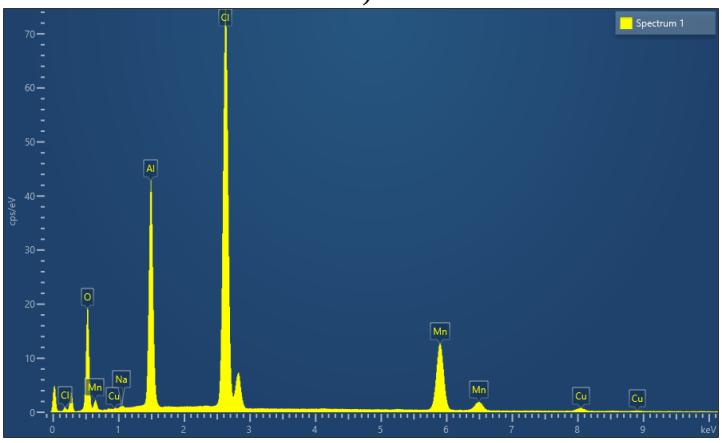
Slika 27. Snimke površine CuAlMn elektrode (uvećanje 200 puta) nakon 24 satnog mjerenja metodom linearne polarizacije u a) 0.5 mol dm^{-3} NaCl i b) 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 otopini bez uklanjanja površinskog sloja korozijskih produkata

3.3. REZULTATI ISPITIVANJA POVRŠINE ELEKTRODA ELEKTRONSKOM MIKROSKOPIJOM

Detaljnija analiza stanja površine CuAlMn legure nakon elektrokemijskih mjerenja dobivena je SEM/EDS analizom površine koja je napravljena na Naravoslovnotehniškom Fakultetu Sveučilišta u Ljubljani. Rezultati analize prikazani su na slikama 28-30:



a)



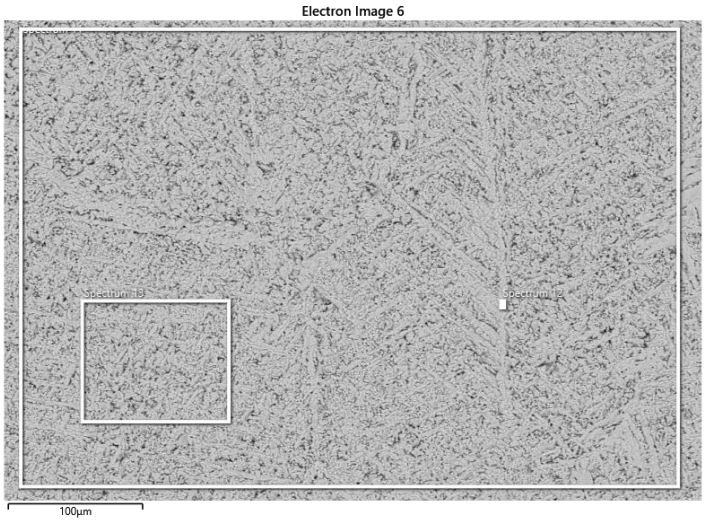
b)

Slika 28. SEM snimka dijela površine a) i pripadajuća EDS analiza za poziciju 1 (Spectrum 1) b) za CuAlMn leguru nakon potenciodinamičke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez ultrazvučnog ispiranja površine.

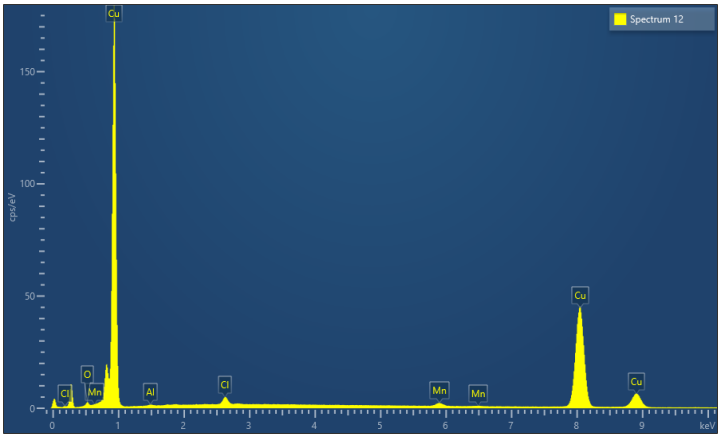
Tablica 2. Elementarni sastav površine za pozicije 1-6

Elementi (mas. %)	pozicija 1	pozicija 2	pozicija 3	pozicija 4	pozicija 5	pozicija 6
O	25.97	39.84	21.85	20.43	30.07	13.20
Na	0.23	0.32	0.31	0.12	0.94	
Al	16.68	13.81	3.22	7.22	14.80	4.08
Cl	34.48	25.72	21.48	20.43	11.66	1.70
Mn	20.70	18.56	25.48	29.53	18.53	4.89
Cu	1.95	1.74	27.66	22.27	24.00	76.13
Ukupno	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Nakon ultrazvučne obrade korodiranog uzorka u deioniziranoj vodi trajanju od 5 minuta rezultati SEM/EDS analize za CuAlMn leguru u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini prikazani su na slici 29:



a)

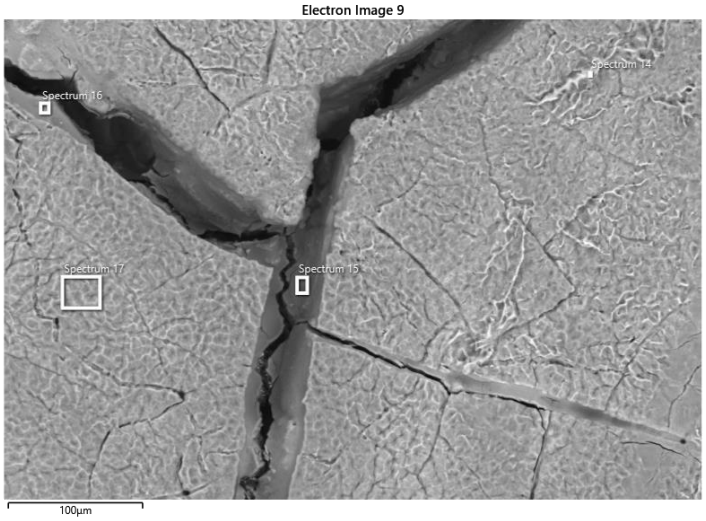


b)

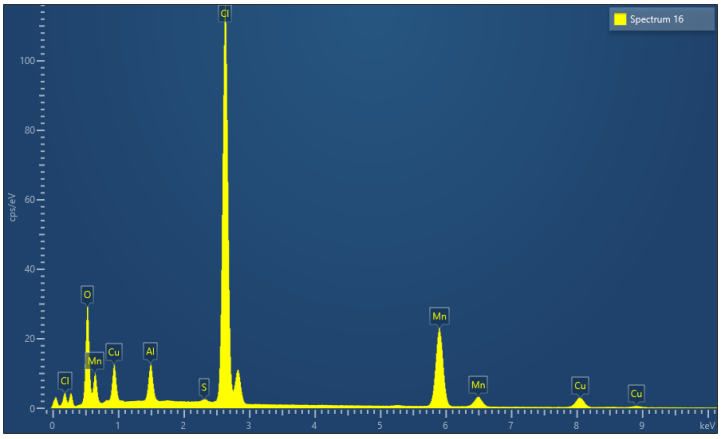
Slika 29. SEM snimka dijela površine a) i pripadajuća EDS analiza za poziciju 12 (Spectrum 12) b) za CuAlMn leguru nakon potenciodinamičke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini nakon ultrazvučnog ispiranja površine.

Tablica 3. Elementarni sastav površine za pozicije 12-13

Elementi (mas.%)	pozicija 12	pozicija 13
O	0.92	1.41
Al	0.24	0.33
Cl	1.20	1.21
Mn	1.15	0.73
Cu	96.48	96.32
Total	100.00	100.00



a)



b)

Slika 30. SEM snimka dijela površine a) i pripadajuća EDS analiza za poziciju 16 (Spectrum 16) b) za CuAlMn leguru nakon potenciodinamičke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.3 mol dm^{-3} Na_2SO_4 otopini bez ultrazvučnog ispiranja površine.

Tablica 4. Elementarni sastav površine za pozicije 14-17

Elementi (mas.%)	pozicija 14	pozicija 15	pozicija 16	pozicija 17
O	26.66	19.83	27.39	20.15
Na	0.25	0.16	-	0.05
Al	5.79	6.22	3.48	6.55
S	0.30	0.32	0.20	0.44
Cl	39.53	30.22	36.58	41.71
Mn	27.29	42.19	25.51	30.77
Cu	0.18	1.06	6.84	0.33
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

4. RASPRAVA

U ovom radu ispitan je utjecaj sulfatnih iona na koroziju CuAlMn legure u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini pri pH = 7 i 20 ^{o}C. Koncentracije sulfatnih iona od 0.1, 0.3 i 0.5 mol dm^{-3} pripremljene su otapanjem izračunate mase soli Na_2SO_4 u NaCl otopini.

Iznimno velika primjena legura bakra u različitim granama industrije, posebno u energetskim postrojenjima, automobilskoj i brodograđevnoj industriji, izmjenjivačima topline, prehrambenoj i kemijskoj industriji kao i u drugim područjima, u kojima ovi materijali bivaju izloženi utjecaju kloridnih iona kao i drugih potencijalnih korozijskih agensa poput sulfatnih iona, bila su motivacija za ova istraživanja.

Ispitivanja su započela praćenjem potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn elektrode u navedenim elektrolitima u vremenskom periodu od 60 minuta, snimanjem potencijala svakih 10 sekunda, što je prikazano na slici 20. Iz slike se može vidjeti da odmah po uranjanju elektrode u otopinu elektrolita dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga što je posljedica adsorpcije negativnih iona na površinu legure. Stabilni potencijal legure uspostavlja se u periodu od 20 minuta za ispitivanja provedena u 0.5 mol dm^{-3} NaCl bez i u prisustvu Na_2SO_4 koncentracije 0.1 mol dm^{-3}, dok je pri višim koncentracijama sulfata potrebno nešto duže vrijeme za uspostavu stabilne vrijednosti potencijala. Prisustvo sulfatnih iona dovodi do blagog negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga, slično kao i kod ispitivanja Badawaya i suradnika s legurom CuAlNi u NaCl otopini u prisustvu različitih koncentracija sulfatnih iona.[40]

Nakon stabilizacije potencijala otvorenog strujnog kruga, pristupilo se mjerenju metodom linearne polarizacije u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga (±20 mV), u cilju određivanja vrijednosti polarizacijskog otpora koji predstavlja otpornost legure na korozijski proces. Što je vrijednost polarizacijskog otpora veća, veća je i korozijska otpornost legure. Na slici 21 prikazani su linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za CuAlMn leguru u otopini NaCl bez i u prisustvu različitih koncentracija sulfatnih iona. Vrijednosti polarizacijskog otpora određene iz nagiba linearnih dijelova krivulja prikazane su u tablici 2 zajedno s vrijednostima gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala koji su određeni potenciodinamičkom polarizacijskom metodom. Iz slike 21 i tablice 2 može se vidjeti da polarizacijski otpor raste u prisustvu sulfatnih iona najvjerojatnije uslijed formiranja dodatnog sloja adsorbiranih iona $Cu(SO_4)^{2-}_{ads}$ uz $Cu(OH)^{-}_{ads}$ koji smanjuju adsorpciju

klorida i korozijski napad na leguru kao što je to utvrđeno i u slučaju CuAlNi legure.[40,41]

Povećanjem vremenskog perioda izlaganja legure otopini elektrolita dolazi do porasta vrijednosti polarizacijskog otpora što bi moglo ukazivati na nastajanje površinskog sloja korozijskih produkata koji povoljno djeluje na korozijsku otpornost legure (slike 22, 23 i tablica 6).

Nakon mjerenja metodom linearne polarizacije, kao posljednja elektrokemijska metoda primijenjena je potenciodinamička polarizacijska metoda u širokom području potencijala od – 250 mV prema E_{OC} pa do 1.2 V, a kao rezultati ispitivanja dobivene su polarizacijske krivulje prikazane na slici 24.

Katodna reakcija je reakcija redukcije kisika (prikazana jednadžbom (15)) s obzirom da otopina nije bila propuhivana s inertnim plinom niti je ćelija bila hermetički zatvorena.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (15)$$

Anodna reakcija oksidacije za Tafelovo područje može se opisati sljedećom jednadžbom:[42]

$$Cu + Cl^- \rightarrow CuCl \quad (16)$$

Daljnjom reakcijom bakrovog (I) klorida s kloridnim ionima može nastati kompleks $CuCl_2^-$ prema reakciji (17) ili izravno u reakciji elementarnog bakra s kloridnim ionima (18):

$$CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^- \quad (17)$$

$$Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- \quad (18)$$

Bakrov oksid može nastati iz bakrova (I) klorida reakcijom (19):[42]

$$2CuCl_2^- + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O + 4Cl^- \quad (19)$$

S obzirom da u Tafelovom području nisu vidljive značajne razlike u anodnim dijelovima krivulja za CuAlMn leguru u NaCl otopini bez i u prisutnosti sulfatnih iona, moglo bi se zaključiti da je mehanizam odvijanja anodne reakcije identičan.

Značajne razlike u polarizacijskim krivuljama za CuAlMn leguru NaCl otopini bez i u prisustvu sulfatnih iona vidljive su u području većih anodnih potencijala (nakon Tafelovog područja). Kod ispitivanja u NaCl otopini, nakon postizanja strujnog maksimuma dolazi do određenog smanjenja anodne gustoće struje, što se može objasniti formiranjem sloja korozijskih produkata na površini, uslijed čega je otapanje metala otežano. Na anodnoj polarizacijskoj krivulji za CuAlMn u otopini NaCl vidljivo je da do smanjenja anodne gustoće struje dolazi pri potencijalu oko 0.1 V nakon kojeg anodna gustoća struje ostaje gotovo nepromijenjena do krajnjeg potencijala od 1.2 V.

U prisustvu sulfatnih iona dolazi do pojave maksimuma anodne gustoće struje, a zatim smanjenja njene vrijednosti nakon postizanja minimuma anodna gustoća struje ponovno raste. Kod najveće koncentracije sulfatnih iona u otopini, na krivulji se jasno vide dva anodna strujna maksimuma. Dakle kod viših anodnih potencijala anodne gustoće struje su značajno veće u prisustvu sulfatnih iona u kloridnoj otopini u odnosu na čistu kloridnu otopinu što ukazuje na veće anodno otapanje legure.

Iz presjecišta tangenti povučenih na anodne i katodne dijelove polarizacijskih krivulja u Tafelovom području, određene su vrijednosti gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala koje su prikazane u tablici 5.

Tablica 5. Korozijski parametri određeni iz polarizacijskih mjerenja

Otopina	R_p / kΩ cm^{-2}	E_{kor} / V	i_{kor} / µA cm^{-2}
0.5 mol dm^{-3} NaCl	1.610	-0.357	13.6
0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.1 mol dm^{-3} Na_2SO_4	2.109	-0.369	11.46
0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.3 mol dm^{-3} Na_2SO_4	2.258	-0.378	8.84
0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4	2.315	-0.382	7.35

Iz tablice 5 može se vidjeti porast vrijednosti polarizacijskog otpora kao i smanjenje vrijednosti korozijske struje s povećanjem koncentracije sulfatnih iona u otopini NaCl, što ukazuje na njihov povoljan utjecaj u pogledu korozijske otpornosti. Promjene vrijednosti polarizacijskog otpora s vremenom za CuAlMn leguru u NaCl otopini bez i u prisutstvu najveće koncentracije sulfatnih iona prikazane su u tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti polarizacijskog otpora za CuAlMn leguru u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez u prisustvu 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 u vremenskom periodu od 24 h

Vrijeme / h	0.5 mol dm^{-3} NaCl	0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4
1	1.801	3.890
4	3.256	6.504
8	3.638	6.814
12	4.332	13.710
24	4.864	9.352

Porast vrijednosti polarizacijskog otpora s vremenom posljedica je izgradnje sloja korozijskih produkata na površini. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora dobivene su kod mjerenja u prisutstvu sulfatnih iona, kod kojih je maksimalna vrijednost polarizacijskog otpora postignuta nakon 12 sati izlaganja CuAlMn legure elektrolitu. Nakon 24 sata došlo je do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora u prisutstvu sulfatnih iona, dok je u kloridnoj otopini zabilježen porast R_p-a.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja, korodirane površine elektroda su ispitane optičkim mikroskopom uz uvećanja od 200 puta a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 25 i 26, dok je stanje elektrodnih površina nakon 24 h mjerenja metodom linearne polarizacije prikazano na slici 27.

Na snimkama površine CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i u prisustvu 0.1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 vidljiva su oštećenja cijele površine uslijed opće korozije. Za razliku od korozije CuAlNi legure u kloridnim otopinama kod koje je zamječena intenzivna jamičasta korozija[32,33], pri ispitivanim uvjetima na površini CuAlMn legure nisu otkrivena lokalna oštećenja uzrokovana jamičastom korozijom, što nam ukazuje na veću korozijsku otpornost CuAlMn legure na ovaj oblik lokalizirane korozije, što je utvrđeno i u ranijim istraživanjima.[39] Na slici 26 prikazane su snimke površine CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.3 mol dm^{-3} Na_2SO_4 otopini bez uklanjanja površinskog sloja korozijskih produkata i uz ultrazvučno uklanjanje površinskih produkata u deioniziranoj vodi. Nakon potenciodinamičke polarizacije, površina elektrode prekrivena je slojem korozijskih produkata koji se potpuno uklanjaju ultrazvučnim ispiranjem u deioniziranoj vodi, pri čemu se otkriva gruba hrapava površina legure uslijed intenzivne opće korozije. Također su na slici 26 b) vidljive i granice zrna na površini legure.

Stanje površine elektroda nakon 24 satnog ispitivanja metodom linearne polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i uz 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 prikazano je na slici 27. S obzirom da je elektroda izvađena iz elektrolita nakon 24 sata i osušena bez ispiranja na slici 27 a) vidljivi su kristalići NaCl na različitim mjestima površine. Također su vidljive različito obojene zone naročito na površini elektrode koja je bila u dodiru sa sulfatnim ionima, koje sugeriraju postojanje tankog sloja korozijskog produkta.

Detaljniji uvid u stanje površine dobiven je SEM/EDS analizom čiji su rezultati prikazani slikama 28, 29 i 30 i tablicama 2, 3 i 4.

Na slici 28 a) prikazana je SEM snimka dijela površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez ultrazvučnog ispiranja površine dok je na slici b) prikazana pripadajuća EDS analiza za poziciju 1 (pozicija 1). Elementarni sastav je određen u 6 točaka na površini i prikazan je u tablici 2.

Iz slike je vidljivo da je površina prekrivena slojem korozijskih produkata koji su na određenim područjima ispucali uslijed izlaganja visokim anodnim potencijalima. U gotovo svim točkama EDS analize (osim u točki 6) nađeni su visoki maseni postoci kisika, klora, mangana i aluminija, a mali postotak bakra što ukazuje da se korozijski produkti uglavnom sastoje od oksida i klorida aluminija i mangana, uz manji postotak bakrova oksida i klorida. Nakon ultrazvučne obrade korodiranog uzorka u deioniziranoj vodi u trajanju od 5 minuta rezultati SEM/EDS analize za CuAlMn leguru u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini prikazani su na slici 29 iz koje je vidljivo da su korozijski produkti potpuno uklonjeni s površine i da na površini dominira bakar, uz mali postotak ostalih elemenata.

Na slici 30 a) prikazana je SEM snimka dijela površine i b) pripadajuća EDS analiza za poziciju 16 (pozicija 16) za CuAlMn leguru nakon potenciodinamičke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl + 0.3 mol dm^{-3} Na_2SO_4 otopini bez ultrazvučnog ispiranja površine, dok je elementarni sastav površine određen u 4 točke prikazan u tablici 4. SEM snimka otkriva veliku pukotinu na površini koja se proteže u dubinu materijala što ukazuje na deblji sloj korozijskih produkata na površini. Osim ove dominantne velike i duboke pukotine, na površini su prisutne i znatno manje pliće pukotine. EDS analiza površine otkriva elementarni sastav koji je sličan kao i kod EDS analize u otopini klorida, gdje na površini dominiraju elementi kao što su kisik, klor, mangan i aluminij, uz male masene postotke bakra. Također su detektirani i niski postoci sumpora što je posljedica prisustva sulfata, koji je topljiviji od klorida pa se na površini nalazi u neznatnoj količini. Također se može primijetiti da je maseni postotak aluminija manji dok je maseni postotak mangana veći u odnosu na rezultate EDS analize površine u kloridnoj otopini bez sulfata.

5. ZAKLJUČCI

- Odmah po uranjanju elektrode u otopinu elektrolita dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga što je posljedica adsorpcije negativnih iona na površinu legure. Prisustvo sulfatnih iona dovodi do blagog negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga.
- Polarizacijski otpor raste, a gustoća korozijske struje opada u prisustvu sulfatnih iona što ujedno znači i manje intenzivnu koroziju. Kod viših anodnih potencijala anodne gustoće struje su značajno veće u prisustvu sulfatnih iona u kloridnoj otopini u odnosu na čistu kloridnu otopinu što ukazuje na veće anodno otapanje legure.
- Analizom površina elektroda optičkim mikroskopom utvrđena je opća korozija legure bez pojave jamičaste korozije.
- SEM/EDS analiza površine pokazala je prisustvo površinskog sloja korozijskih produkata kod kojih dominiraju oksidi i kloridi aluminija i mangana dok je maseni postotak bakra nizak. Ultrazvučnom obradom u deioniziranoj vodi dolazi do uklanjanja korozijskih produkata s površine i na površini dominira bakar uz niske masene postotke drugih elemenata.

6. LITERATURA

1. *J. R. Davis*, Copper and copper alloys, ASM Speciality Handbook, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2001.
2. URL: https://www.metalprodex.com/metals/copper.html (24. 8. 2020)
3. *D. C. Lagoudas*, Shape memory alloys, moddeling and engineering aplications, Springer, USA, 2008.
4. *R. Bogue*, Shape-memory materials: a review of technology and applications, Assembly Automation **29** (3) (2009) 214-219.
5. *I. Ivanić,* Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, 2017.
6. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, Kem. Ind. **63** (9-10) (2014) 331−344.
7. *S. Kožuh, M. Gojić, I. Ivanić, T. Holjevac Grgurić, B. Kosec, I. Anžel*, The effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, Kem. Ind. **67** (1-2) (2018) 11−17.
8. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990
9. *C. Darjan,* Shape Memory Alloys, Diplomski rad, Sveučilište u Ljubljani, Fakultet za matematiku i fiziku, 2007.
10. *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.
11. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kem. Ind. **63** (2014) 323-330.
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. Otsuka, C. M. Wayman*, Shape Memory Materials, University of Cambridge, Cambridge UK, (1998), 21-24.
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. Texas A&M Smart Lab, „Introduction to Shape Memory Alloys“ http://smart.tamu.edu/overview/overview.html, 2006.
17. *M. S. Parvizi, A. Aladjem, J. E. Castle*, Behaviour of 90-10 cupronickel in sea water, Int. Mater. Rev. **33** (1988) 169-200.
18. *D. Cimprić*, Seminarska naloga, Shape Memory Alloys, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko, Ljubljana, 2007.
19. *C. Naresh, P.S.C. Bose, C.S.P. Rao*, Shape memory alloys: a state of art review, Mat. Sci. Eng.**149** (2016), 1-13.
20. *S. Xu, H.Huang, J. Xie, Y. Kimura, X. Xu, T. Omori, R. Kainama*, Dynamic Recovery and Superelasticity of Columnar-Grained Cu-Al-Mn Shape Memory Alloy, Metals **7** (2017), 1-8.
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. *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, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials **69** (2004) 1, 64-69.
24. *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.
25. *I. Škrinjarić*, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, diplomski rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
26. *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.
27. *U. S. Mallik, V. Sampath*, Influence of aluminium and manganese concentration or CuAl-Mn shape memory alloys, J. Alloys Compd. **459** (2008), 142-147.

28. *I. Ohnuma, K. Ishida*, Phase Diagrams as tools for advanced materials design: Applications to non-ferrous alloys, Technology Metal Materials Minerals, **13** (2016), 146-163
29. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007.
30. *L. Terzić*, Ispitivanje korozije legure CuAlNi u 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 otopini, diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019
31. *I. Gotovac*, Ispitivanje korozije legure Cu13Al2,5Ni2,5Mn u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
32. *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.
33. *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.
34. *W. S. Tait*, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers & scientists, Pair O Docs Publications, Wisconsin, USA,1994.
35. *D. Bubaš*, Ocjena djelotvornosti zaštitnih premaza *in situ* elektrokemijskim mjerenjima, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
36. *F. Mansfeld*, Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements, Corrosion **29** (1973) 397-402.
37. *A. Granić*, Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
38. *M. Stern, A. L. Geary*, Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, J. Electrochem. Soc. **104** (1957) 56-63.
39. *L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, B. Kosec, M. Bizjak, J. Kovač, U. Gabor, M. Gojić*, Influence of heat treatment on the corrosion properties of CuAlMn shape memory alloys, Corros. Rev. **37** (2019) 579-589.
40. *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.

41. *L. M. Rice-Jackson, G. Horanyi, W. Wieckowski*, Radiotracer study of adsorption of HSO_4^- and SO_4^{2-} ion on a smooth copper electrode in acid and neutral media, Electrochim. Acta **36** (1991) 753-757.
42. *G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh*, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, Corros. Sci. **46** (2004) 109-135.