Utjecaj koncentracije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi legure

Čudina, Diana

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:167:495572

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

UTJECAJ KONCENTRACIJE KLORIDNIH IONA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlNi LEGURE

DIPLOMSKI RAD

DIANA ČUDINA

Mat.br. 136

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

MATERIJALI

UTJECAJ KONCENTRACIJE KLORIDNIH IONA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlNi LEGURE

DIPLOMSKI RAD

DIANA ČUDINA

Mat.br. 136

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

MATERIALS

THE INFLUENCE OF CHLORIDE CONCENTRATION ON THE CORROSION BEHAVIOR OF CuAlNi ALLOY

DIPLOMA THESIS

DIANA ČUDINA

Parent number: 136

Split, September 2016.

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

UTJECAJ KONCENTRACIJE KLORIDNIH IONA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlNi LEGURE

Diana Čudina, 136

Sažetak

U radu su prikazani rezultati ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlNi u lijevanom stanju u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % otopini NaCl (pH = 7.4 i T = 37 ^{o}C). Elektrokemijska ispitivanja provedena su mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS).
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 kao i ukupne impedancije sustava, što ukazuje na intenzivniju koroziju legure.
Snimke površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja optičkim mikroskopom pokazuju da u 0.1 % otopini ne dolazi do jamičaste korozije, dok kod viših koncentracija NaCl dolazi do pojave jamičaste korozije na površini.
SEM/EDS analiza površine potvrdila je zapažanja dobivena ispitivanjem površine optičkim mikroskopom. Najveći broj jamica vidljiv je na površini CuAlNi legure nakon ispitivanja u 0.9 % NaCl otopini, dok su jamice najvećeg promjera zabilježene kod ispitivanja u 1.5 % otopini.
EDS analiza površine ukazala je da je dominantan postotak bakra i kisika, što ukazuje na postojanje bakrova oksida na površini. Prisustvo malog postotka aluminija ukazuje na njegovu raspodjelu u obliku aluminijeva oksida u površinskom sloju.
Elementarnom analizom površine unutar jamice utvrđeno je da je dominantan korozijski produkt u jamici bakrov klorid.

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

Rad sadrži: 55 stranica, 35 slika, 6 tablica, 62 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: 8. rujna 2016.

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

BASIC DOCUMENTATION 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 of Chemistry and Technology session no. IV. **Mentor:** Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor
Technical assistance:

THE INFLUENCE OF CHLORIDE CONCENTRATION ON THE CORROSION BEHAVIOR OF CuAlNi ALLOY

Diana Čudina, 136

Abstract

This Thesis presents the results of corrosion investigation of cast CuAlNi, in 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % and 1.5 % NaCl solution (pH = 7.4 and T = 37 ^{o}C). Electrochemical investigations were performed by open circuit potential measurements, linear and potentiodynamic polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy measurements. After polarization measurements, electrode surfaces were investigated by optical microscope and also with SEM/EDS analysis. The results of electrochemical investigations have shown that increasing the concentration of chloride ions leads to increase values of corrosion current density and decrease values of polarization resistance as well as decrease of total impedance of the system, which indicated the higher corrosion attack on alloy. Investigation of alloy surface by optical microscope has shown that there is no indication of pitting corrosion in 0.1 % NaCl solution. SEM/EDS analyses have confirmed results of optical microscopy analysis. The largest numbers of pits were found on CuAlNi electrode surface after investigations in 0.9 % NaCl solution, while the largest pits diameters were found in investigations with 1.5% NaCl solution. EDS analysis have shown that the dominant percentage of copper and oxygen on CuAlNi surface, which indicated the existence of copper oxide on electrode surface. The presence of a small percentage of aluminum indicates its distribution in the form of aluminum oxide in the surface layer.
Elemental analysis of the pit surface has shown that copper chloride was dominant corrosion product in the pits.

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

Thesis contains: 55 pages, 35 figures, 6 tables and 62 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: September 8, 2016.

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

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijskotehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od srpnja do rujna 2016. godine.

Zahvala

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na stručnim savjetima i nesebičnoj pomoći koju mi je pružio tijekom izrade ovog rada.
Veliku zahvalnost dugujem Razvojno – Inovacijskom centru AluTech iz Šibenika te njihovoj višoj stručnoj suradnici Lei Lokas mag. ing. cheming na ustupljenom laboratoriju i pomoći pri izradi eksperimentalnih mjerenja te obradi rezultata rada.
Također se želim zahvaliti i prof. dr. sc. Mirku Gojiću, voditelju projekta IP-201409-3405 i Ivani Ivanić, mag. ing. met. na pomoći i susretljivosti pri realizaciji ispitivanja površine uzoraka optičkom mikroskopijom i SEM/EDS analizom, koja su se izvodila na Metalurškom Fakultetu u Sisku, kao i na stručnim savjetima prilikom obrade rezultata rada. Zahvaljujem se i svim djelatnicima Metalurškog fakulteta koji su na bilo koji način pomogli pri realizaciji ovih ispitivanja.
Posebno zahvaljujem svojoj majci i sestri te prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom studija.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Izvršiti praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % otopini NaCl, pH=7.4, T = 37 ^{o}C.
2. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitati korozijsko ponašanje CuAlNi legure u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % otopini NaCl, pH=7.4, T = 37 ^{o}C.

3. Metodom linearne polarizacije odrediti vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) CuAlNi legure u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % otopini NaCl, pH=7.4, T = 37 ^oC.

4. Potenciodinamičkom metodom ispitati korozijsko ponašanje CuAlNi legure u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % otopini NaCl, pH=7.4, T = 37 ^oC, te odrediti elektrokemijske parametre: korozijski potencijal (E_{kor}), gustoću korozijske struje (i_{kor}) te nagibe anodnih (β_a) i katodnih (β_k) Tafelovih pravaca.

5. Snimiti površine elektroda optičkim mikroskopom nakon provedenih polarizacijskih ispitivanja.

6. Ispitati površine elektroda pretražnim elektronskim mikroskopom te odrediti udjele pojedinih elemenata na površini EDS analizom.

SAŽETAK

U radu su prikazani rezultati ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlNi u lijevanom stanju u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % otopini NaCl (pH = 7.4 i T = 37 ^oC). Elektrokemijska ispitivanja provedena su mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS).

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 kao i ukupne impedancije sustava, što ukazuje na intenzivniju koroziju legure.

Snimke površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja optičkim mikroskopom pokazuju da u 0.1 % otopini ne dolazi do jamičaste korozije, dok kod viših koncentracija NaCl dolazi do pojave jamičaste korozije na površini.

SEM/EDS analiza površine potvrdila je zapažanja dobivena ispitivanjem površine optičkim mikroskopom. Najveći broj jamica vidljiv je na površini CuAlNi legure nakon ispitivanja u 0.9 % NaCl otopini, dok su jamice najvećeg promjera zabilježene kod ispitivanja u 1.5 % otopini.

EDS analiza površine ukazala je da je dominantan postotak bakra i kisika, što ukazuje na postojanje bakrova oksida na površini. Prisustvo malog postotka aluminija ukazuje na njegovu raspodjelu u obliku aluminijeva oksida u površinskom sloju.

Elementarnom analizom površine unutar jamice utvrđeno je da je dominantan korozijski produkt u jamici bakrov klorid.

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

ABSTRACT

This Thesis presents the results of corrosion investigation of cast CuAlNi, in 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % and 1.5 % NaCl solution (pH = 7.4 and T = 37 ^{o}C). Electrochemical investigations were performed by open circuit potential measurements, linear and potentiodynamic polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy measurements. After polarization measurements, electrode surfaces were investigated by optical microscope and also with SEM/EDS analysis. The results of electrochemical investigations have shown that increasing the concentration of chloride ions leads to increase values of corrosion current density and decrease values of polarization resistance as well as decrease of total impedance of the system, which indicated the higher corrosion atack on aloy. Investigation of alloy surface by optical microscope have shown that there is no indication of pitting corrosion in 0.1 % NaCl solution. SEM/EDS analysis have confirmed results of optical microscopy analysis. The largest number of pits were found on CuAlNi electrode surface after investigations in 0.9 % NaCl solution, while the largest pits diameters were found in investigations with 1.5 % NaCl solution. EDS analysis have shown that the dominant percentage of copper and oxygen on CuAlNi surface, which indicated the existance of copper oxide on electrode surface. The presence of a small

percentage of aluminum indicates its distribution in the form of aluminum oxide in the surface layer.

Elemental analysis of the pit surface has shown that copper chloride was dominant corrosion product in the pits.

Keywords: shape memory alloy, CuAlNi alloy, corrosion, electrochemical methods, ... 5

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 1
2.1. Bakar 1
2.2. Legure bakra 2
2.3. Legure s efektom prisjetljivosti oblika 4
2.4. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika 7
2.4.1. Pseudoelastičnost 7
2.4.2. Efekt prisjetljivosti oblika 8
2.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra 9
2.6. CuAlNi legure s prisjetljivosti oblika 10
2.7. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika 12
2.8. Primjena legura s prisjetljivosti oblika 13
2.9. Korozija metala 14
2.9.1. Korozija bakra i njegovih legura 16
2.10. Metode ispitivanja korozije 18
2.11. Eksperimentalne metode 19
2.11.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 19
2.11.2. Metoda linearne polarizacije 22
2.11.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda 24
2.11.4. Pretražna elektronska mikroskopija 26
3. EKSPERIMENTALNI DIO 28
3.1. Priprema radne elektrode 28
3.2. Protuelektroda i referentna elektroda 29
3.3. Priprema otopina 29
3.4. Aparatura 30
3.5. Metode mjerenja 31

3.6. Rezultati 32
3.6.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga 32
3.6.2. Rezultati ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije 33
3.6.3. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije 34
3.6.4. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja 35
3.6.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom 36
3.6.6. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnom elektronsko 37
mikroskopijom 37
4. RASPRAVA 44
5. ZAKLJUČCI 49
6. LITERATURA 50

SEM/EDS analysis

Sadržaj

1. UVOD

Zbog visoke električne i toplinske vodljivosti, povoljnih mehaničkih svojstava i dobre korozijske otpornosti bakar i njegove legure imaju veliku primjenu u elektronici, za proizvodnju električnih vodiča, izmjenjivača topline, kotlova u prehrambenoj i kemijskoj industriji te za izradu pokrova u graditeljstvu. Najpoznatije legure bakra su mjedi (legure Cu-Zn), legure Cu-Ni i Cu-Al te bronce (legure Cu-Sn ili više legirnih elemenata kao što su P, S, Al, Zn).[1,2] Binarne Cu-Al i Cu-Ni legure posjeduju dobru čvrstoću i visoku korozijsku otpornost. Korozijska otpornost Cu-Ni legura pripisana je stvaranju unutarnjeg zaštitnog sloja Cu_2O i vanjskog poroznog sloja bakrova oksida/hidroksida. Nikal se ugrađuje u sloj Cu_2O pri čemu dolazi do modificiranja strukture ovog sloja i povećanja njegovog zaštitnog svojstva. Aluminij također povećava korozijsku otpornost bakrenih legura, uz povećanje otpornosti prema visoko-temperaturnoj oksidaciji i površinskom trošenju.[1,3,4]

U posebnu skupinu legura bakra spadaju tzv. legure s efektom prisjetljivosti oblika kod kojih dolazi do fazne transformacije pri nižim temperaturama uslijed čega dolazi do promjene volumena i oblika kao i promjene strukture. Zbog ovih svojstava legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra danas se široko koriste u najrazličitijim inženjerskim primjenama kao što su elektrotehnika i računarstvo, robotika, automobilska i zrakoplovna industrija itd.[5,6] Zbog vrlo raznolike primjene, ovi materijali bivaju izloženi različitim korozivnim sredinama, što može ugroziti njihov mehanički integritet. Kloridni ioni predstavljanju jedan od najčešćih i najopasnijih korozijskih agensa zbog čega su provedena ispitivanja korozijskog ponašanja lijevane legure CuAlNi u različitim koncentracijama NaCl otopina.

2. OPĆI DIO

2.1. Bakar

Bakar je metal svjetlo crvene boje. U antičko doba bio je poznat pod nazivom „*aes cyprium*“ (ciparska ruda) ili kraće *cyprium* iz čega je izvedeno latinsko ime cuprum.[7] Upravo iz latinskog imena proizlazi simbol Cu koji se koristi kao oznaka za bakar u periodnom sustavu elemenata. U prirodi se bakar javlja u obliku spojeva od kojih u najpoznatije atakamit ($Cu_2Cl(OH)_3$), azurit

($Cu(CO_3)_2(OH)_2$), halkopirit ($CuFeS_2$), halkozin (Cu_2S) i druge, ali se može javiti i kao samorodni bakar (slika 1.)



Slika 1. *Samorodni bakar*

U periodnom sustavu elemenata bakar je smješten u skupinu 1B pod rednim brojem 29. Elemente iz ove skupine karakterizira po jedan elektron u s-orbitali najvišeg energetskog nivoa te popunjene odgovarajuće d-orbitale. Temperatura vrelišta čistog bakra iznosi 3210 ºC, dok temperatura tališta bakra iznosi 1083 ºC. Upravo visoka vrijednost tališta ukazuje na to da u metalnoj vezi pored s-elektrona sudjeluju barem još po jedan d-elektron.[8]

Bakar se u prirodi javlja u obliku sulfidnih, oksidnih i karbonatnih ruda. Ima relativno malu tvrdoću i čvrstoću, žilav je i rastezljiv. Pokazuje dobra mehanička svojstva, otpornost prema koroziji te izuzetnu električnu i toplinsku vodljivost. Ova svojstva razlog su primjene bakra u elektrotehnici (elektronici), za proizvodnju vodiča struje, izmjenjivača topline, a zbog otpornosti prema koroziji i sjaja primjenjuje se u dekorativne svrhe i za izradu raznih predmeta u domaćinstvu.

Osobine bakra mijenjaju se u prisustvu nečistoća koje se nalaze u bakru u obliku krutih otopina (Fe, As, Ni, Sb, P) ili neotopljenih primjesa (S, Se, Te, Bi, Pb). Izlaganjem bakra utjecaju atmosferilija tijekom vremena na površini bakra stvara se prevlaka zelene boje tzv. patina. Patina se sastoji od karbonata, oksida i hidroksida bakra i dobro štiti metal od daljnjeg razaranja.

2.2. Legure bakra

Legure su materijali koji se sastoje od dvaju ili više komponenti. Osnovna komponenta je metal koji se legira sa drugim metalom ili nemetalom. Čisti metali mogu imati nedovoljno dobra

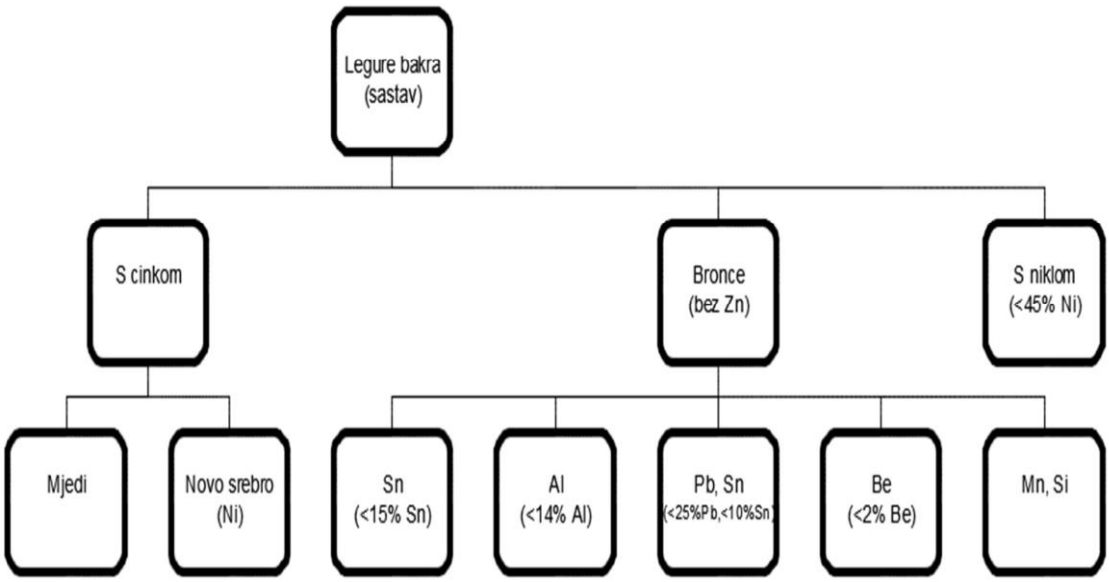
kemijska ili mehanička svojstva, pa se legiranjem poboljšavaju osobine metala kao što su čvrstoća, tvrdoća, korozijska otpornost, obradivost itd.

Legure bakra imaju dobra mehanička svojstva. Posjeduju visoku otpornost na habanje i koroziju te su dobri vodiči topline i električne struje. Glavne vrste legura bakra su mjed i bronca.

Mjed ili mesing je legura bakra sa cinkom, a može sadržavati i druge elemente. Oblikuje se deformiranjem u hladnom i toplom stanju pa se prema tome razlikuju α-mjedi i (α+β) mjedi. Ove legure su otporne na koroziju, tvrđe od bakra i cinka, a mekše od bronce, zbog čega se lakše obrađuju - bolje izvlače, valjaju i savijaju, tj. mogu se dobro tokariti, lijevati i polirati. Ta povoljna svojstva mjedi posljedica su njezine kristalne strukture te fine i kompaktne mikrostrukture. Različite vrste mjedi čine značajnu skupinu legura zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava, lake obradivosti i lijepe boje.

Bronca je u osnovi legura bakra s kositrom, ali može sadržavati još i cink, olovo, željezo, mangan, berilij, aluminij, silicij itd.

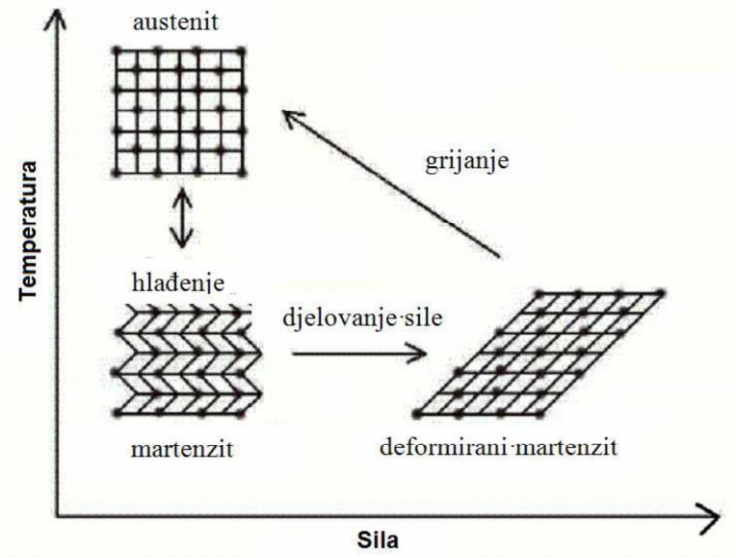
Bronce dobivaju ime prema glavnom dodanom elementu. Poznate su kositrena, niklena, aluminijska, olovno-kositrena, manganska te silicijska bronca. Za elektrotehniku su važne one koje sadrže više od 97 % bakra, a to su berilijeva, kadmijeva. Pod nazivom bronca obično se podrazumijeva kositrena bronca. 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. One 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 te otpornosti prema koroziji. Bronce se koriste za izradu izmjenjivača topline te u kemijskoj i petrokemijskoj industriji i brodogradnji.[9] Na slici 2. dana je klasifikacija legura bakra:



Slika 2. *Klasifikacija bakrenih legura*[10]

2.3. Legure s efektom prisjetljivosti oblika

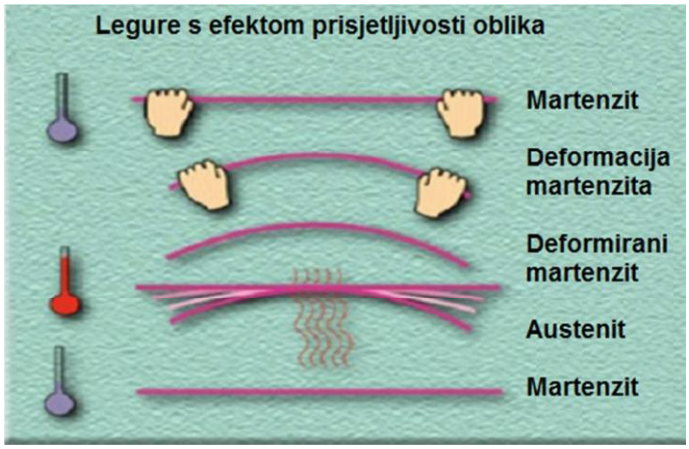
Legure s efektom prisjetljivosti oblika pripadaju grupi metala koje imaju sposobnost da se pri određenoj toplinskoj obradi vrate u njihov prethodno definirani oblik ili stanje. Prilikom fazne transformacije koja se događa na nižim temperaturama kod ovih legura javljaju se promjene u strukturi, obliku te volumenu. 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. Djelovanjem topline legura može mijenjati svoj položaj i oblik, može se savijati, stisnuti, širiti i povlačiti. Ciklus promjena strukture legura s prisjetljivosti oblika prikazan je na slici 3.



Slika 3. *Ciklus promjena strukture SMA legure*[11]

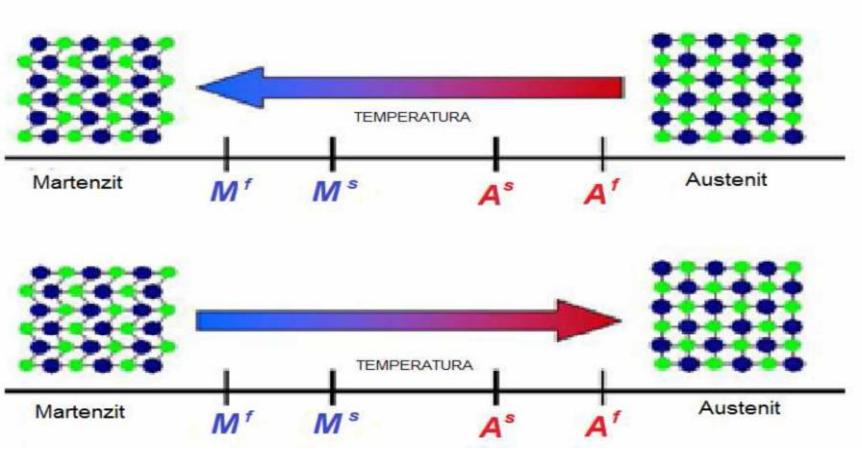
Glavne značajke materijala koji posjeduju svojstvo prisjetljivosti oblika uključuju: visoku silu tijekom promjene oblika, relativno veliku deformaciju oblika s malom promjenom temperature, visoku čvrstoću, dobru oblikovnost i jednostavnost primjene.[10] Upravo zbog ovih značajki legure sa efektom prisjetljivosti oblika imaju veliku primjenu u elektrotehnici i računarstvu, medicini, stomatologiji, automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, robotici itd.[12-17]

Promjena oblika kod legura s efektom prisjetljivosti oblika javlja se kao posljedica austenitno - martenzitne transformacije u strukturi legure (slika 4.).



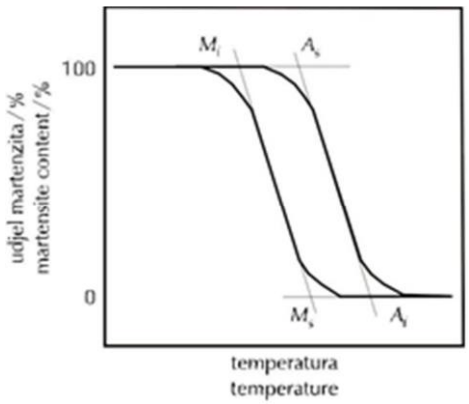
Slika 4. *Shematski prikaz promjena oblika pod utjecajem temperature*[12]

Austenit i martenzit razlikuju se u kristalnim strukturama. Austenit je stabilan na višim temperaturama dok je martenzit stabilan na nižim temperaturama. Martenzitna faza može nastati u obliku tankih pločica, iglica ili štapića. U odnosu na kristal austenitne faze, martenzitna faza ima bolje definiranu kristalnu orijentaciju. Austenitno – martenzitnu transformaciju karakteriziraju temperature početka i završetka austenitne transformacije (A^s i A^f) te temperature početka i završetka martenzitne transformacije (M^s i M^f), (slika 5.).



Slika 5. *Temperaturno inducirane fazne transformacije SMA legura bez djelovanja mehaničke sile s označenim karakterističnim temperaturama fazne transformacije*[17]

Prilikom transformacije iz austenita u martenzit i obrnuto dolazi do pojave temperaturne histereze. Ova pojava se javlja zato što se transformacije koje nastaju zagrijavanjem i hlađenjem legure odvijaju na različitim temperaturama, (slika 6.).



Slika 6. *Shematski prikaz karakterističnih temperatura martenzitne transformacije i temperaturne histereze*[18]

Kod legura s prisjetljivosti oblika, u strukturi homogene tvari javljaju se karakteristične pojave kao što su pseudoelastičnost, efekt prisjetljivosti oblika i tzv. „rubber – like“ ponašanje, koje su posljedica martenzitne transformacije.[18] Ove pojave određuju uvjete primjene pojedine legure sa efektom prisjetljivosti oblika. Martenzitna transformacija je odgovorna za ponašanje legura sa prisjetljivosti oblika, a predstavlja povratni kristalografski reorijentacijski proces između dviju stabilnih faza. Ova transformacija nastaje kao rezultat zajedničkog gibanja atoma na manjoj udaljenosti nego što su parametri kristalne rešetke i događa se kada je Gibbsova energija martenzita niža od Gibbsove energije austenita. Ovo stanje se postiže na temperaturi ispod kritične temperature i predstavlja temperaturu termodinamičke ravnoteže.[19,20]

Temperature faznih transformacija uvelike ovise o procesu proizvodnje legure i o njenom kemijskom sastavu. Prilikom fazne transformacije mijenjaju se određena fizikalna svojstva materijala pa je važno istaknuti da je transformacija austenita u martenzit egzotermna transformacija jer dolazi do oslobađanja topline, dok je povratna transformacija martenzita u austenit endotermna transformacija jer je potrebno dovesti energiju da bi se reakcija odvijala.

2.4. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

Najvažniji oblici termomehaničkog ponašanja legura s prisjetljivosti oblika su pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika.

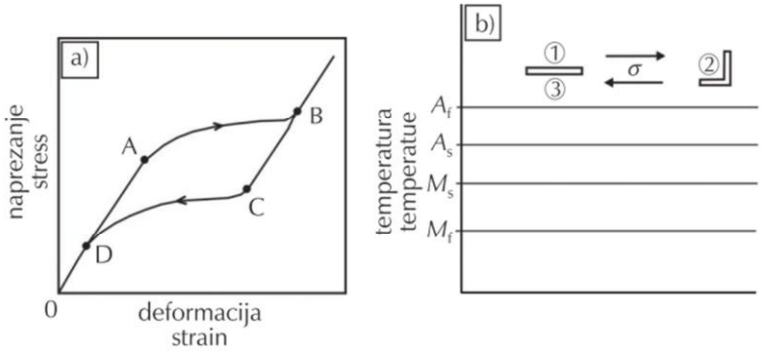
2.4.1. Pseudoelastičnost

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 naprezanjem inducirani martenzit. Struktura ovog martenzita je stabilna samo uz konstantnu primjenu sile, a prestankom djelovanja sile prelazi u izvornu martenzitnu fazu.

Makroskopsko ponašanje pseudoelastičnosti kod legura s efektom prisjetljivosti oblika prikazan je dijagramom naprezanje – 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 martenzitna transformacija koja završava u točki B. U ovoj točki je prisutan samo naprezanjem 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 istezanja.

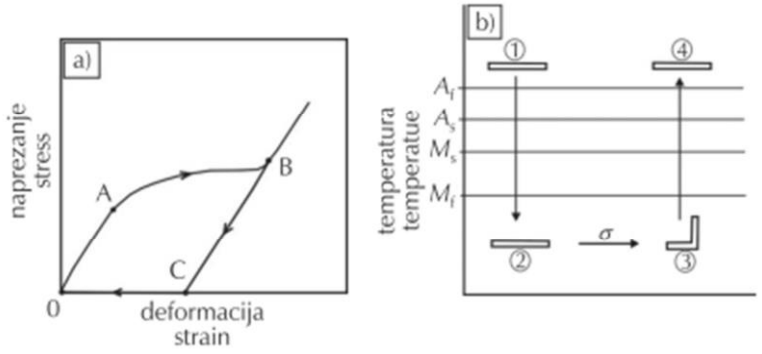


Slika 7. *Dijagram naprezanje- deformacija legure s prisjetljivosti oblika a) i shematski prikaz pseudoelastičnosti b)*[21]

2.4.2. 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 – rasterećenja, legura zadržava određeni oblik, a zaostalo istezanje se može oporaviti induciranjem povratne fazne transformacije. To se postiže zagrijavanjem legure. Kod ovog efekta legura „zapamti“ samo oblik austenitne faze.[19] Na slici 8. prikazan je dijagram naprezanja- deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika.

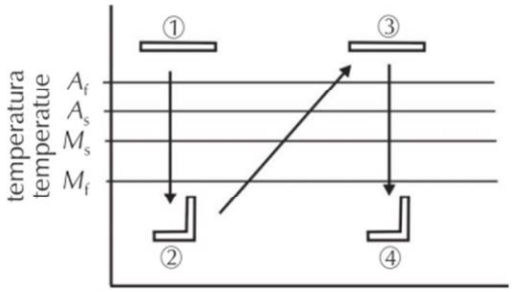


Slika 8. *Dijagram naprezanja- deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika a) i shematski prikaz*

jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika b)[18]

Deformacija martenzitne faze može biti izazvana različitim silama pri čemu u materijalu zaostaju trajna naprezanja. Maksimalna deformacija koja se odvija pri ovakvim promjenama ovisi o sastavu legure i obično iznosi od 1-7 %, a u nekim slučajevima i do 10 %.[10,11,13-16,17]

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 „trening“, ali uz uvjet da je unutarnje naprezanje stabilno prilikom temperaturnih promjena.



Slika 9. *Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika*[21]

2.5. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra imaju dobru električnu i toplinsku vodljivost te ih je moguće lako proizvesti i obraditi. Imaju nižu cijenu od NiTi legura pa zbog toga zamjenjuju NiTi legure u određenim područjima primjene. U odnosu na NiTi, legure bakra pokazuju manju histerezu, a temperaturne promjene ovise o sastavu legure. Komercijalno se najviše koriste legure bakar-cink-aluminij (CuZnAl) te bakar-aluminij-nikal (CuAlNi). U primjeni su i njihove modifikacije koje imaju poboljšanu mikrostrukturu zbog dodatka mangana, vanadija, kobalta,

željeza, titana, cirkonija, cerija i bora.[22] Osobine legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. *Osobine legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra*[22]

	Legure	
Fizikalna svojstva	**CuZnAl**	**CuAlNi**
T_t (°C)	950-1020	1000-1050
ρ (g cm^{-2})	7,64	7.12
R (μΩ cm)	8,5-9,7	11-13
λ (W m^{-1}°C^{-1})	120	30-43
C (J kg^{-1} °C^{-1})	400	373-574
Mehanička svojstva		
E, (GPa) β – faze / martenzita	72 / 70	85 / 80
R_e (MPa) β – faze / martenzita	350 / 80	400 / 130
R_m (MPa)	600	500-800
Osobine prisjetljivosti oblika		
T (transformacije) (°C)	< 120	< 200
ΔL (%)	4	4
H (Δ°C)	15-25	15-20

2.6. CuAlNi legure s prisjetljivosti oblika

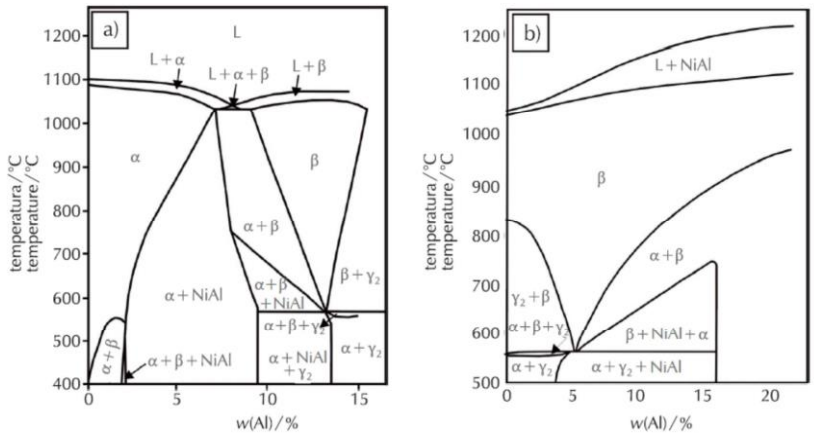
Polikristalne legure CuAlNi koje su proizvedene konvencionalnim putem pokazuju veliku krhkost. Ovo svojstvo je posljedica krupnozrnate mikrostrukture i velike elastične anizotropije. Upravo anizotropija martenzitne transformacije izravno utječe na makroskopsko ponašanje

polikristala. Legura CuAlNi zbog krhkost i slabe obradivosti ima ograničenu primjenu u praksi.[23]

Najčešći mikrolegirajući element za leguru CuAlNi je titan. On stvara precipitate χ-faze ($(Cu,Ni)_2TiAl$)) koji sprječavaju porast zrna.[24,25,26] Za povećanje duktilnosti CuAlNi legure dodaje se mangan koji poboljšava termomehanička svojstva i utječe na stvaranje β-faznog područja.[24,27,28] Uloga nikla u leguri CuAlNi je usporavanje difuzije aluminija i bakra pa se prilikom hlađenja zadržavaju jednofazni uvjeti sve dok se ne dosegne temperatura početka martenzitne transformacije. Veći udio nikla u leguri ima za posljedicu veću krhkost legure te povećanje udjela aluminija. Povećanjem udjela aluminija veća je stabilnost martenzita, ali se temperatura faznih transformacija snizuje, pa je zbog toga optimalan sastav legure w(Cu) = 11-14 % i w(Al) = 3-4,5 %.[27]

Ono što izdvaja leguru CuAlNi od drugih legura sa prisjetljivosti oblika je to što imaju više radne temperature te posjeduju bolju toplinsku stabilnost. Karakteristične temperature martenzitnih transformacija su od -200 do 200 ºC i ovise o udjelu aluminija i nikla, pri čemu je mnogo utjecajniji udio aluminija.[29,30]

Slika 10a prikazuje fazni dijagram legure CuAlNi pri vertikalnom presjeku kod 3 % Ni, a na slici 10b prikazan je fazni dijagram legure CuAlNi pri vertikalnom presjeku kod 14 % Al.[23] Faze koje se pojavljuju u dijagramima (slika 10a i 10b) i njihovo objašnjenje nalaze se u tablici 2.[31]



Slika 10. *Ternarni fazni dijagrami legure CuAlNi vertikalni presjek pri w(Ni) = 3 % (a) i vertikalni presjek pri w(Al) = 14 % (b)*[23]

Tablica 2. *Faze prisutne u ravnotežnim dijagramima legure CuAlNi prikazanim na slici 10*[31]

Faza	Opis
α	primarna čvrsta otopina Al i Ni u bakru, površinski centrirana kristalna struktura
β	visokotemperaturna neuređena faza bazirana na Cu_3Al, prostorno centrirana kristalna struktura
β_1	niskotemperaturna neuređena faza bazirana na Cu_3Al, struktura $D0_3$
γ	kompleksna kubična struktura
martenzit	uređena faza ortorombske strukture
NiAl	uređena faza, prostorno centrirana struktura

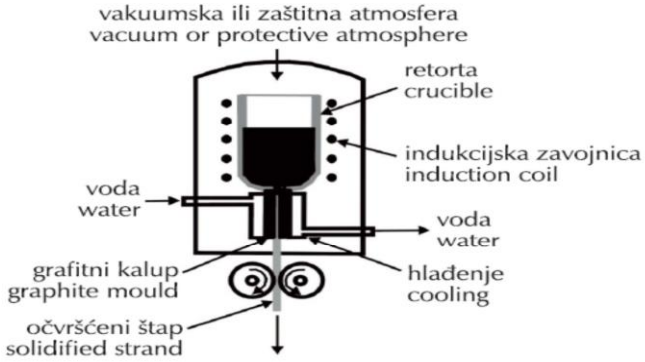
U legurama CuAlNi efekt prisjetljivosti oblika nakon kaljenja podliježe starenju pa je potrebno stabilizirati i prilagoditi temperaturu martenzitne transformacije, optimizirati mehanička svojstva i toplinsku stabilnost. Kod legura bakra s efektom prisjetljivosti oblika toplinska stabilnost je ograničena brzinom raspada martenzita pa se iz tog razloga mora izbjegavati duže izlaganje legure temperaturama većim od 150 – 200 ºC.[32] Najveći nedostatak ove legure je što nakon deformacije ima mali stupanj reverzibilnosti koji nastaje kao posljedica intergranularnog loma pri malom intenzitetu naprezanja.

2.7. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika

Tehnologije koje se koriste za proizvodnju legura s efektom prisjetljivosti oblika su indukcijsko taljenje, vakuumsko indukcijsko taljenje, brzo očvršćivanje (engl. *melt spinning*), kontinuirano verikalno lijevanje, taljenje elektronskin snopom, plazmatsko lučno taljenje.[33-35] Obrada ovako nastalih legura provodi se hladnom (vučenje i valjanje) i vrućom (kovanje i valjanje) deformacijom nakon čega nastaje konačan proizvod. Kod indukcijskog taljenja izmjenična struja miješa talinu što za posljedicu ima veću homogenost legure i mogućnost kontrole kemijskog sastava što je velika prednost. Postupak proizvodnje legura s efektom prisjetljivosti oblika je vrlo zahtjevan, ali unatoč tome metode brzog očvršćavanja su prihvatljive. Brzo očvršćivanje

može dovesti do visoke topljivosti u čvrstom stanju, bolje homogenosti, nastanka sitnozrnate mikrostrukture i manje segregacija. Ovako proizvedene legure imaju manje izražen rast zrna tijekom obrade, na povišenim temperaturama bolju stabilnost mehaničkih svojstava, smanjenu krhkost te bolju otpornost na starenje. Isto tako, kod legura proizvedenih na ovaj način može doći do poboljšanja magnetskih i električnih svojstava te do poboljšanja otpornosti legure prema koroziji.

Slika 11. prikazuje kontinuirano verikalno lijevanje legure CuAlNi. Skrućivanje legure počinje u kristalizatoru koji je hlađen vodom., i štap točno određenog promjera izlazi između valjaka koji se rotiraju u smjeru istjecanja taline.



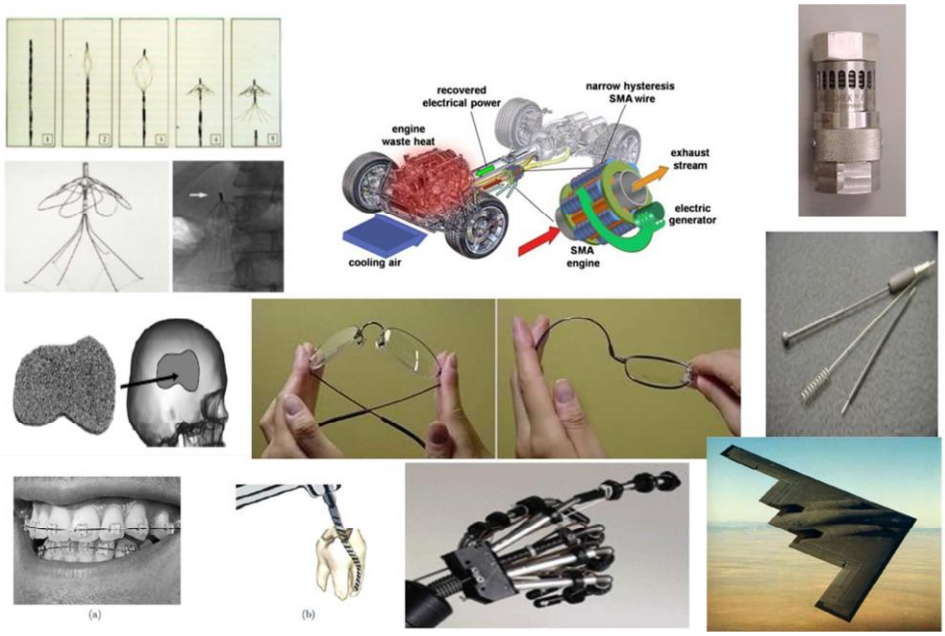
Slika 11. *Shematski prikaz lijevanja legure CuAlNi tehnologijom vertikalnog lijevanja*[33]

2.8. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s efektom prisjetljivosti oblika su relativno novi materijal te zbog svojih iznimnih svojstava imaju široku mogućnost primjene. Koriste se u elektroindustriji za izradu senzora, sigurnosnih ventila, aktuatora, antena za mobilne uređaje, prekidača i električnih spojnica. U strojarskoj industriji primjenu nalaze kao šipke za mostove, cijevne spojnice te elementi za prigušenje vibracija. Koriste se i u medicini za izradu implantata (stentovi, fiksatori kralježnice, vijci), filtara krvnih žila, ortdontskih naprava, okvira naočala itd.[33] (slika 12.).

Na komercijalnom tržištu dominiraju legure poput nitinola (NiTi), jer imaju vrlo izražen efekt prisjetljivosti oblika, duktilnost, dobru pseudoelastičnost kao i otpornost prema koroziji. Također pokazuju biokompatibilnost i biofunkcionalnost. Zbog svega navedenog ova legura nalazi primjenu u biomedicini, automobilskoj i zrakoplovnoj industriji itd. Legura NiTi u obliku

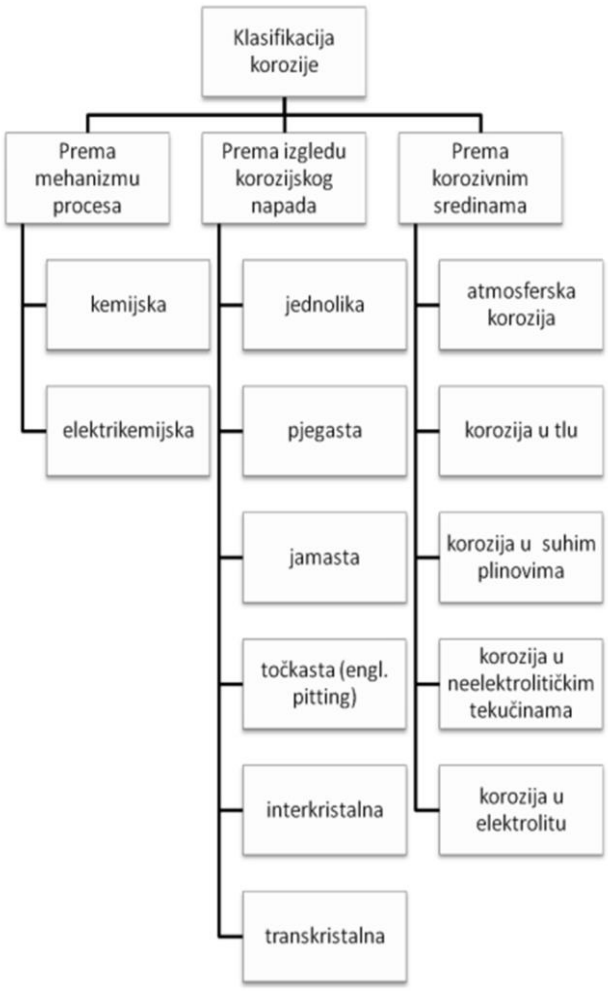
vrlo tanke vrpce može poslužiti kao materijal u izradi mikrouređaja za mikrosustave kao što su mikrozrcala, mikropumpe, mikroomotači, mikrokavezi,
mikrohvataljke itd.[33,36] U odnosu na leguru NiTi, legura CuAlNi je znatno jeftinija i koristi se za izradu aktuatora i senzora i konektora za mikroelektroničke čipove.[33]



Slika 12. *Primjeri primjene legura s prisjetljivosti oblika*

2.9. Korozija metala

Korozija je definirana kao nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala djelovanjem fizikalnih, kemijskih i bioloških agenasa.[37] Budući je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više različitih podjela (slika 13.):



Slika 13. *Klasifikacija korozije*[9]

Kemijska korozija nastaje kao posljedica kemijske reakcije između metala i okoline. Kemijska korozija se može odvijati u neelektrolitima i suhim plinovima. Najčešće se javlja na ventilima i ispušnim cijevima motora, te kod toplinske obrade čelika (zavarivanju, toplinskoj obradi itd.). Drugi oblik kemijske korozije nastaje u tekućim neelektrolitima kao što su organske tekućine i otopine raznih tvari u njima (npr. razaranje metala u nafti pod utjecajem S ili njegovih spojeva). Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju, ali samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije. Jedan od primjera ove vrste korozije je oksidacija metala s kisikom:

$$xMe + \frac{y}{2}O_2 \leftrightarrow Me_xO_y \quad (1)$$

Elektrokemijska korozija je redukcijsko-oksidacijski proces između metala i okoline. Primjer otapanja metala u kiselini prikazan je sljedećom reakcijom:

$$Me\,(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Me^{2+}(aq) + H_2(g) \quad (2)$$

Parcijalne elektrokemijske reakcije:

$$\text{Anodni proces: } Me\,(s) \rightarrow Me^{2+}(aq) + 2e^{-} \quad (3)$$

Katodni proces:

a) bez kisika: $2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$ (4)

b) s kisikom: $4H^{+}(aq) + O_2(g) + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O\,(l)$ (5)

$$\text{Neutralni medij: } H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} \quad (6)$$

Prema korozivnim sredinama razlikujemo:

- atmosfersku koroziju
- koroziju u tlu
- koroziju u suhim plinovima
- koroziju u tekućinama (elektrolitima ili neelektrolitima)
- biokoroziju i dr.

2.9.1. Korozija bakra i njegovih legura

U neoksidirajućim kiselinama bakar je korozijski otporan. Ovu tvrdnju potkrepljuju njegovi standardni potencijali:

$E°(Cu/Cu^{2+})$ = + 0,337 V $E°(Cu/Cu^{+})$ = + 0,520 V

prema kojima bakar ne korodira uz razvijanje vodika. Međutim, to ne vrijedi i za oksidirajući medij. U oksidirajućem mediju bakar se ne pasivira što za posljedicu ima stvaranje kompleksa ili otapanje bakra.[37]

U kiselinama niskih koncentracija (kloridna, sulfatna, fosforna, fluoridna, octena itd.) bakar korodira prilično jednoliko i sporo. U kiselim sredinama koroziju uvelike pospješuje aeracija. Dušična kiselina (HNO_3) je vrlo opasna za bakar, pogotovo ako sadrži tragove HNO_2. Ona na bakar djeluje oksidativno i dovodi do brzog razaranja bakra. U koncentriranim kiselinama kao što je HCl brzina korozije je velika.

Primjer otapanja bakra u prisutnosti kiselina općenito prikazujemo parcijalnim reakcijama:[38]

$$\text{A: } Cu \rightarrow Cu^{+} + e^{-} \tag{7}$$

$$Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + e^{-} \tag{8}$$

$$\text{K: } \frac{1}{2}O_2 + 2H_{+} + 2e_{-} \rightarrow H_2O \tag{9}$$

Jake lužine (NaOH, KOH) ako su koncentrirane nagrizaju bakar sporo i ravnomjerno slično kao i kiselinama niskih koncentracija. U vodenim otopinama bakar korodira prilično sporo. Intenzitet ovog procesa određuje dostupnost kisika koji na bakar djeluje kao depolarizator. Koroziju ubrzavaju i jaki oksidansi kao što su $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuCl_2$, $SnCl_4$, $Hg(NO_3)_2$ i $AgNO_3$. Reakcijom bakra i jakih oksidansa nastaju topljivi produkti. U elektrolitima osnovni produkt korozije bakra je Cu^{2+}, dok Cu^{+} nastaje samo ako nastaju stabilni kompleksi.

Čisti bakar se rijetko koristi kao konstrukcijski materijal pogotovo ako se izlaže utjecaju kloridnog medija. Stoga se u navedenom mediju umjesto bakra upotrebljavaju otpornije legure bakra. Kloridni ioni imaju izuzetno jak utjecaj na koroziju bakra. Bengough i suradnici[39] proveli su prva istraživanja još 1920. godine. Oni su proučavali djelovanje morske vode na koroziju bakra te ustanovili da se na površini bakra stvaraju zaštitni filmovi koji se sastoje uglavnom od produkata korozije. Pretpostavili su da je bakrov klorid glavni korozijski produkt koji nastaje u neutralnim otopinama klorida. Predložili su da bakrov klorid daljnjim reakcijama prelazi u bakrov oksid te da on s vremenom, u kontaktu sa morskom vodom, oksidira u bakrov hidroksid ($Cu(OH)_2$), atakamit ($Cu_2(OH)_3Cl$) ili malahit ($CuCO_3 \times Cu(OH)_2$). Bianchi i suradnici[40] su utvrdili da je $CuCl_2^{-}$ dominantan kloridni kompleks bakra u morskoj vodi i elektrolitima čija je

koncentracija klorida do 0,55 mol dm^{-3}. Macdonald i suradnici[41] 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[42] su ispitivali koroziju Cu-10Al-5Ni legure u kloridno – sulfatnim elektrolitima te došli do zaključka da prisustvo niske koncentracije sulfatnih iona (< 0.10 mol dm^{-3}) smanjuje brzinu korozije jer se na površini legure formira film $Cu(SO_4)$.

Gojić i suradnici[43] proveli su ispitivanja na leguri Cu-Al-Ni u deaeriranoj 0.5 mol dm^{-3} otopini NaCl te su utvrdili da izlaganjem legure otopini NaCl tijekom vremena dolazi do povećanja impedancije sustava. Ustanovili su da je razlog povećanja impedancije sustava kontinuirani rast pasivnog filma na površini sastavljenog od Al_7Cu_4Ni, $Al_7Cu_{23}Ni$, CuO i CuCl, što je potvrđeno SEM/EDX i XRD analizom.

2.10. Metode ispitivanja korozije

Metode ispitivanja korozije najčešće se dijele na:[37,44]

Kontrola površine metala – predstavlja vizualni pregled površine metala. Vizualnim pregledom moguće je odrediti o kojem obliku korozije se radi, kakva je boja i oblik korozijskih produkata. Određuju se žarišta korozije, postotak korodirane površine itd. Da bi se dobio bolji uvid u stanje površine korodiranog metala, površina i presjek pregledavaju se pomoću mikroskopa (svjetlosni i elektronski). Moguće je odrediti i sastav korozijskih produkata primjenom raznih suvremenih tehnika, a neke od njih su rendgenska difrakcija, nuklearna magnetska rezonancija, infracrvena spektrometrija i mnoge druge.

Gravimetrijske metode – mjeri se promjena mase uzorka koji je izložen agresivnom mediju.

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

Analitičke metode – određuje se koncentracija korozijskih produkata u otopini primjenom raznih analitičkih metoda kao što su spektrofotometrija, polarografija,

kolorimetrija, volumetrija i dr.

Konduktometrijske metode – mjeri se električni otpor metala prije njegovog izlaganja korozivnom mediju i nakon izlaganja korozivnom mediju.

Elektrokemijske metode – primjenjuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC) ili izmjeničnom strujom (AC). Primjenom ovih tehnika nastoji se što točnije definirati katodne i anodne procese koji se događaju prilikom korozije metala u nekom mediju.

2.11. Eksperimentalne metode

2.11.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je nedestruktivna metoda ispitivanja materijala s vrlo širokom praktičnom primjenom, što je prikazano u tablici 3.

Tablica 3. *Područja primjene elektrokemijske impedancijske spektroskopije*

Područje istraživanja	Primjena
Korozija	Određivanje brzine Prevlake i inhibitori Istraživanja pasivnih slojeva
Prevlake	Zaštita od korozije Dielektrična mjerenja
Baterije	Odabir materijala Dizajn elektrode Kapacitet baterije
Elektrodepozicija	Mehanizmi depozicije Karakteristike depozita Sastav kupke
Elektrokataliza	Hrapavost površine Adsorpcija / desorpcija Mehanizmi reakcije Kinetički parametri i brzina reakcije
Elektroorganska sinteza	Mehanizmi reakcije Adsorpcija / desorpcija

Ova metoda predstavlja elektrokemijsko ispitivanje koje se zasniva na odzivu elektrode prema izmjeničnim naponskim ili strujnim signalima malih amplituda te širokog spektra frekvencija.[45-49] Impedancija predstavlja složeni otpor sastavljen od kapacitivnog i induktivnog otpora.
Otpor kod istosmjernih struja, gdje je frekvencija jednaka nuli, definira Ohmov zakon:

$$E = I \times R \quad (10)$$

gdje je:
E – potencijal, V
I – struja, A
R – otpor, Ω

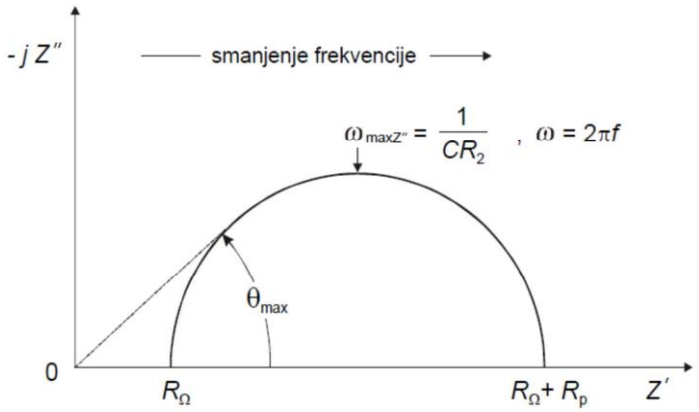
Kod izmjeničnih struja frekvencija je jednaka nuli pa vrijedi jednadžba:

$$E = I \times Z \quad (11)$$

Kao i u jednadžbi (10), E i I su definirani kao potencijal i struja, dok je Z definiran kao impedancija koja je ekvivalentna otporu, R.
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija temelji se na mjerenju sinusoidnog signala u širokom spektru frekvencija (0,01 Hz do 100 kHz), a dobivene rezultate moguće je prikazati na više načina. Po završetku eksperimenta, dobiveni podaci sastoje se od:

- realne komponente potencijala (E')
- imaginarne komponente potencijala (E'')
- realne komponente struje (I')
- imaginarne komponente struje (I'').

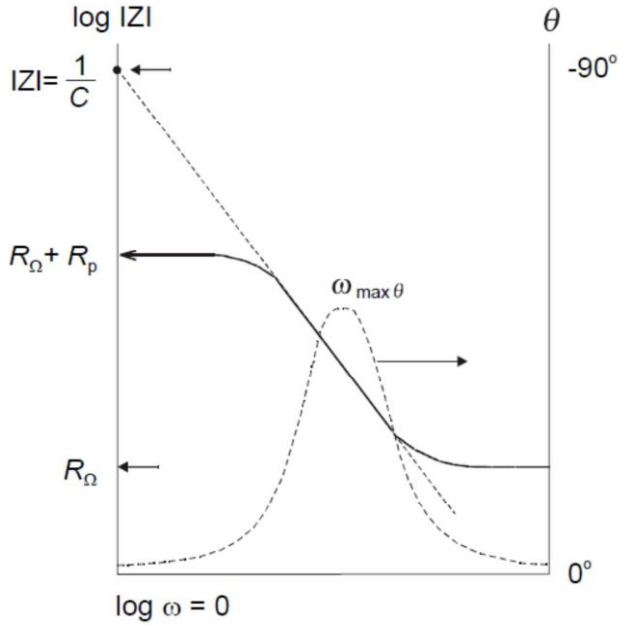
Ovi podaci omogućuju izračunavanje faznog kuta, Θ, ukupne impedancije kao i Z za svaku promijenjenu frekvenciju.
Nyquistov prikaz impedancijskog spektra prikazuje ovisnost imaginarne naspram realne komponente impedancije za svaku frekvenciju. Na slici 14. vidljivo je da je impedancija na najvišim frekvencijama uvjetovana omskim otporom, R_Ω, dok je na najnižim frekvencijama uvjetovana čistim otporom koji ima vrijednost $R_\Omega + R_P$.



Slika 14. *Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav*

Prednost ovog prikaza je u tome što se lako vidi efekt omskog otpora te naglašava serijski spojene komponente kruga kao što je omski otpor elektrolita. Nedostatak Nyquistovog prikaza je nedovoljno jasno istaknuta frekvencija.

Bodeov grafički prikaz (slika 15.) karakterističan je po tome što se frekvencija pojavljuje na jednoj osi te se iz njega lako uoči ovisnost impedancije o frekvenciji. Upravo zbog toga ovaj prikaz ima prednost u odnosu na Nyquistov prikaz. Kod Bodeovog prikaza obje osi su prikazane u logaritamskom mjerilu iz razloga da se obuhvati široki raspon impedancija i frekvencija.



Slika 15. *Bodeov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav*

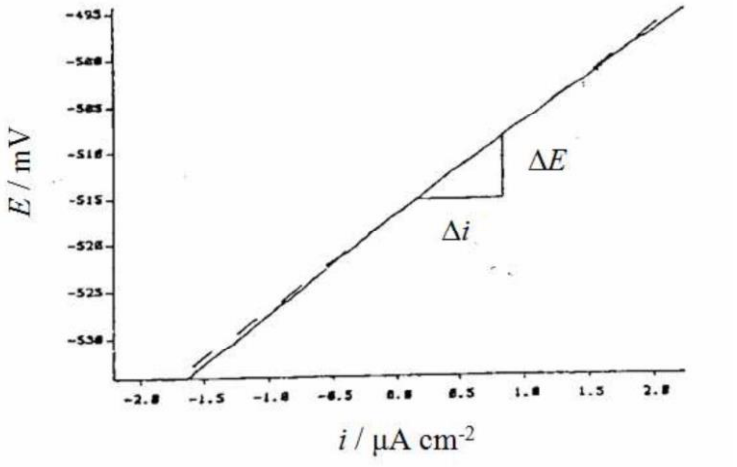
Dominantna komponenta impedancije na najvišim frekvencijama je omski otpor te se log R_Ω očitava iz visoko – frekvencijskog platoa. Kod najnižih frekvencija dominantna komponenta impedancije je polarizacijski otpor te se log ($R_\Omega + R_P$) očitava iz nisko – frekvencijskog platoa. Kod srednjih frekvencija krivulja bi trebala biti u obliku pravca s nagibom čijom se ekstrapolacijom na os log |*Z*| i vrijednost ω = 1 dobije vrijednost kapaciteta dvosloja, C_{DL}, prema izrazu:

$$|Z| = \frac{1}{C_{DL}} \qquad (12)$$

2.11.2. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna metoda. Znanstvenici Stern i Geary[50,51] postavili su teorijske osnove za ovu metodu ustvrdivši da u području potencijala (10-15 mV) oko potencijala otvorenog strujnog kruga se pojavljuje ovisnost struje i potencijala.

Mjerenje počinje na potencijalu koji je 15 mV negativniji u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga, a završava na potencijalu koji je 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Kao rezultat mjerenja dobije se struja u ovisnosti o potencijalu kako je prikazano na slici 16.



Slika 16. *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:

$$R_P = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (\Omega cm^2) \tag{13}$$

Stern – Geary jednadžba prikazuje odnos korozijske struje i polarizacijskog otpora:[50]

$$i_{kor} = \frac{\beta_a + \beta_k}{2{,}303(\beta_a + \beta_k) R_P} \tag{14}$$

gdje su:

β_a- anodni Tafelov nagib β_k

– katodni Tafelov nagib i_{kor}

– korozijska struja

Iz Stern – Geary jednadžbe proizlazi da će manja vrijednost korozijske struje, odnosno manja brzina korozije biti ako je vrijednost polarizacijskog otpora što veća.

Jednadžbu (14) moguće je pisati i u obliku:

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} \tag{15}$$

gdje je:

$$B = \frac{\beta_a + \beta_k}{2{,}303(\beta_a + \beta_k)} \tag{16}$$

2.11.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Butler – Volmerov izraz je osnovna jednadžba elektrokemijske kinetike, a predstavlja ovisnost gustoće struje o primijenjenom naponu:[52,53]

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right) - \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) \right] \quad (17)$$

gdje je:

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

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

T – temperatura (K) η – prenapon (V)

Ova jednadžba ujedno predstavlja i jednadžbu polarizacijske krivulje za slučaj kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz izraza 17 se jasno vidi da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne gustoće struje i katodne gustoće struje.

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

$$i = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right) \quad (18)$$

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

$$\alpha z F \eta$$

$$i = -i_0 \exp\left(-\frac{\quad}{RT}\right) \qquad (19)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiju se jednadžbe tzv. Tafelovih pravaca:

$$\eta = \frac{2{,}303RT}{zF(1-\alpha)}\log i_0 + \frac{2{,}303RT}{zF(1-\alpha)}\log i_A \qquad (20)$$

odnosno

$$\eta = \frac{2{,}303RT}{z F\alpha}\log i_0 - \frac{2{,}303RT}{z F\alpha}\log i_K \qquad (21)$$

gdje su:

i_A – gustoća anodne struje i_K

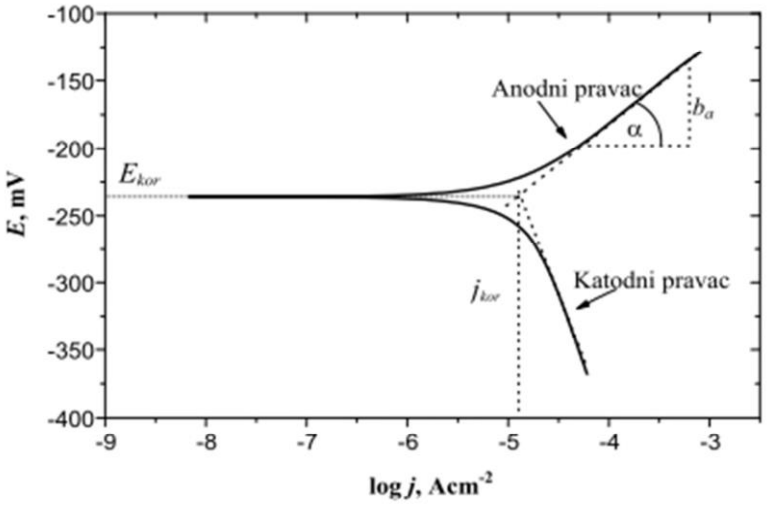
– gustoća katodne struje

β_a i β_k predstavljaju nagibe anodnih odnosno katodnih pravaca, a dani su izrazima:

$$\beta_a = \frac{2{,}303RT}{zF(1-\alpha)} \qquad (22)$$

$$\beta_k = \frac{2{,}303RT}{zF\alpha} \qquad (23)$$

Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izvodi se na način da se ispitivana elektroda polarizira (promjena potencijala radne elektrode) u katodnom i anodnom smjeru do potencijala otvorenog strujnog kruga. Dobiveni rezultati eksperimentalnog mjerenja, gustoća struje i potencijal, prikazuju se u polu – logaritamskom obliku kao što je prikazano na slici 17.



Slika 17. *Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja*

Na slici 17. prikazana je polarizacijska krivulja iz koje su vidljiva dva linearna područja tzv. Tafelova područja. Jedno linearno područje je smješteno na anodnoj grani krivulje, a drugo na katodnoj grani krivulje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog linearnog dijela polarizacijske krivulje na vrijednost korozijskog potencijala dobije se vrijednost gustoće korozijske struje. Tafelove konstante β_a i β_k računaju se iz nagiba linearnog dijela anodne odnosno katodne grane polarizacijske krivulje.[54]

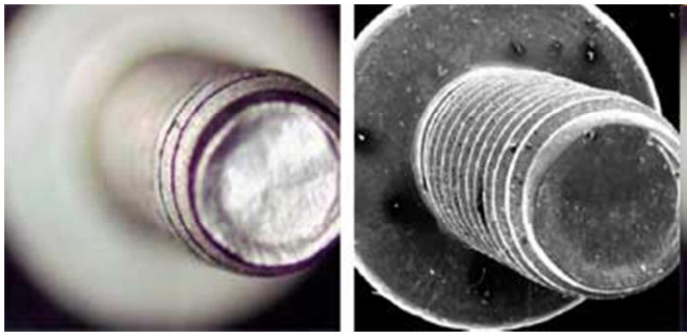
2.11.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni elektronski mikroskop (*engl. Scaning Electron Microscope – SEM*) pretražuje fokusiranjem snopa elektrona na površinu kako bi stvorio sliku. Elektronski snop u interakciji s uzorkom proizvodi različite signale koji se mogu koristiti za dobivanje informacija o topografiji i sastavu površine.

Elektronski mikroskop je razvijen kada je valna duljina postala ograničavajući faktor kod svjetlosnog mikroskopa. Elektroni imaju mnogo kraće valne duljine, što omogućuje bolju rezoluciju.

Tri glavne prednosti korištenja SEM-a koje se ne mogu postići pomoću svjetlosnog mikroskopa su: veće povećanje od 1000000 puta (u usporedbi s oko 1000 puta kod svjetlosnog mikroskopa),

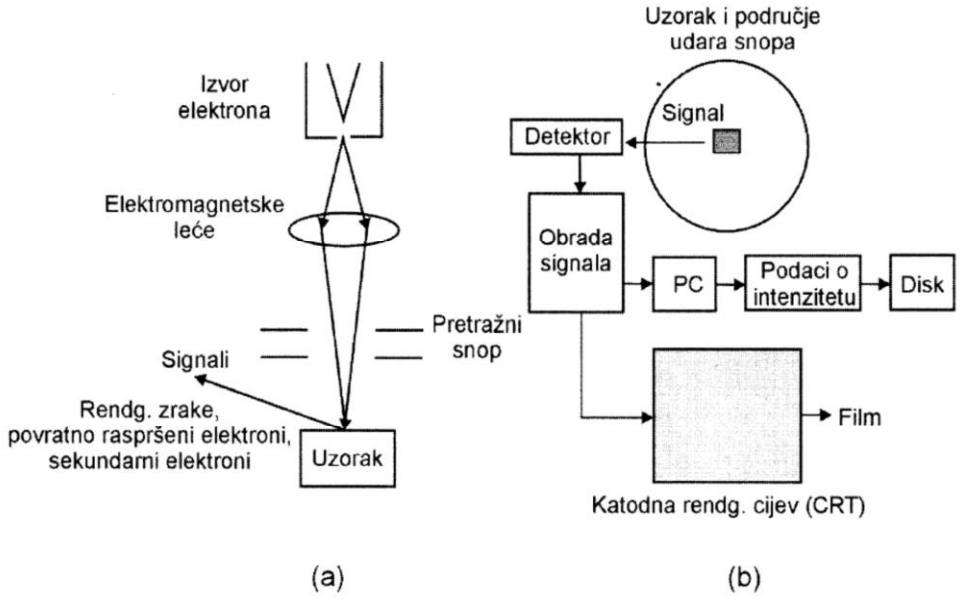
velika dubina polja (mnogo puta veća nego što je kod svjetlosnog mikroskopa) i bočna prostorna rezolucija od 3nm (u odnosu na 200 nm za svjetlosni mikroskop).[55]



a) b)

Slika 18. *Usporedni prikaz slike objekta dobiven pomoću optičkog mikroskopa a) i pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) b)*[56]

Ispitivanja se u pretražnom elektronskom mikroskopu odvijaju u vakuumskoj komori pri tlaku 10^{-4}-10^{-6} mbar. SEM uređaj je elektronski uređaj u kojem se s elektronskom puškom (W-katoda, 30-60 kV) proizvode elektroni koji se sakupljaju pomoću elektromagnetskih leća u određeni snop promjera 5-10 nm (slika 19.). Formirani elektronski snop usmjerava se na uzorak i pomoću elektromagnetskih leća vodi se duž njegove površine. Elektroni se s površine uzorka odvode u detektor gdje se pojačaju te konačno upotrebljavaju za karakterizaciju površine u svjetlo-tamnom polju. Interakcijski signali elektronski snop/površina uzorka su posljedica sekundarnih, odbijenih i absorbiranih elektrona, karakterističnog rendgenskog zračenja i katodne luminiscencije.



Slika 19. *Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa: a) nastanak elektronskog snopa i fokusiranje u točku na površini uzorka; b) pojačavanje detektiranih signala za različite analize.*[57]

Većina elektronskih mikroskopa opremljena je i sustavom za energetsko disperzijsku spektrometriju EDS (engl. *energy dispersive spectroscopy*). Takav sustav služi za određivanje elementarnog sastava analiziranog materijala, a najčešće se primjenjuje za analizu elemenata od rednog broja 11 (Na) naviše, ali postoje sustavi za analizu elemenata od rednog broja 5 (B). Točnost kvantitativne analize je oko 1 % uz granicu detekcije 50-100ppm.[58]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema radne elektrode

Lijevana CuAlNi legura sastava % 84.67 % Cu, 11.29 % Al and 4.05 % Ni (u mas. %) koristila se za izradu elektroda. Na valjkasti uzorak CuAlNi legure zalemljena je izolirana bakrena žica koja služi kao električni kontakt. Legura je potom izolirana polirepar zaštitnom masom tako da je ostala neizolirana baza valjka površine 0.5 cm^2 koja je služila kao radna površina u kontaktu s elektrolitom.

Površina tako pripremljene elektrode prije svakog mjerenja mehanički je obrađena na uređaju za brušenje i poliranje *Metkon - Digiprep Accura* (slika 20.) s brusnim papirima finoće: 400, 600, 800, 1000 i 1500. Nakon brušenja, elektroda je isprana demineraliziranom vodom te polirana

pastom za poliranje veličine čestica 0.5 μm. Ispolirana elektroda odmašćena je u ultrazvučnoj kupelji *Bandelin Sonorex* u etanolu te je dobro isprana demineraliziranom vodom i uronjena u otopinu elektrolita.



Slika 20. *Uređaj za brušenje i poliranje*

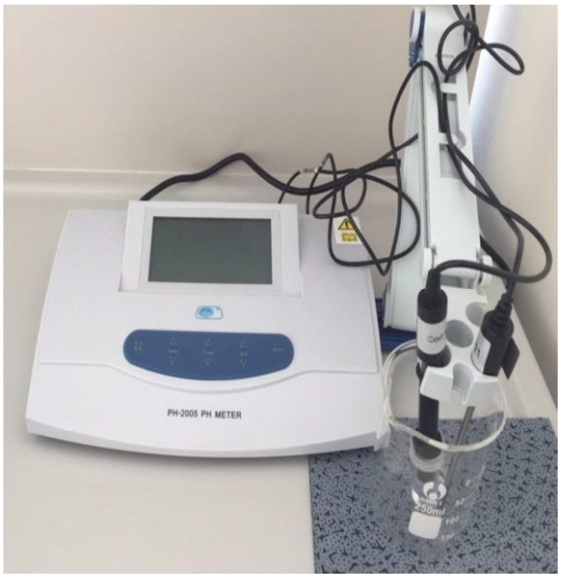
3.2. Protuelektroda i referentna elektroda

Za sva mjerenja kao protuelektroda korištene su dvije visoko zasićene grafitne elektrode postavljene jedna nasuprot druge te nasuprot radnoj elektrodi da bi se postiglo simetrično električno polje. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) koja je u kontaktu s radnom elektrodom bila preko Luggin kapilare te se na nju odnose sve vrijednosti potencijala prikazane u ovom radu.

3.3. Priprema otopina

Ispitivanja u ovom radu provedena su u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % otopini NaCl, pH=7.4, T = 37 ^{o}C. Otopine su pripravljene otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi. Prije svakog mjerenja pripravljena otopina je deaerirana s dušikom u trajanju od 20 minuta.

Vrijednost pH otopina mjerene su pH-metrom JP Selecta pH-2005 prikazanim na slici 21.

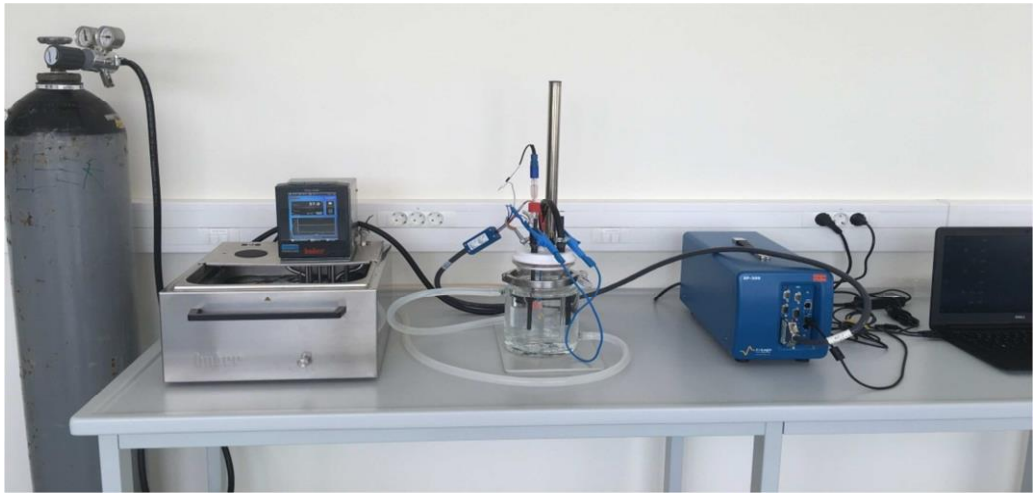


Slika 21. *pH metar*

3.4. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu su provedena na aparaturi koja je prikazana na slici 22. te se sastojala od slijedećih komponenti:

Standardna korozijska ćelija sa dvostrukom stjenkom,
Bio-Logic SP-200 Potenciostat/Galvanostat/FRA,
Termostatska kupelj Huber Pilot ONE,
Računalo s EC-Lab programom za korozijska mjerenja.



Slika 22. *Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja*

3.5. Metode mjerenja

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) legure CuAlNi u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % otopini NaCl praćena je u periodu od 60 minuta s bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi. Temperatura otopine tijekom svih mjerenja održavana je na 37 ºC uz konstantno propuhivanje otopine dušikom mjehurić po mjehurić.

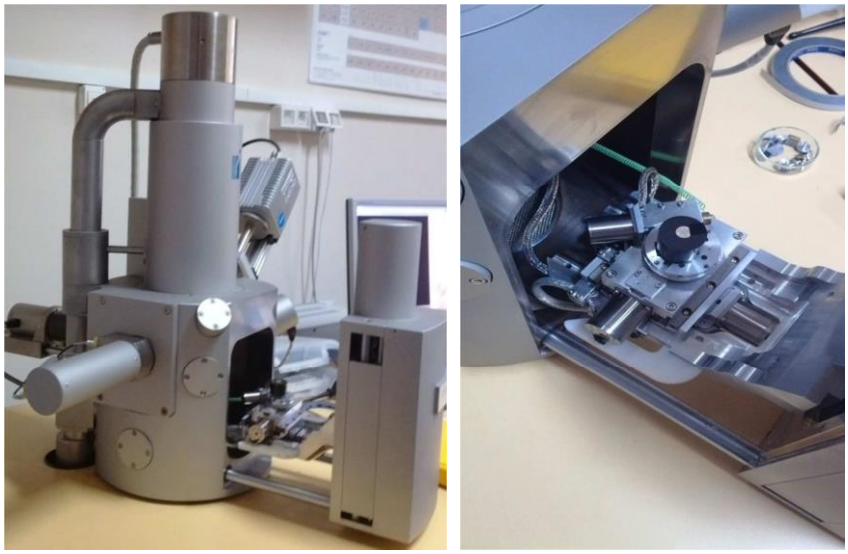
Nakon mjerenja E_{OC}, bez vađenja elektrode iz otopine elektrolita nastavljeno je mjerenje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na potencijalu otvorenog strujnog kruga te području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz. Zadana je amplituda izmjeničnog signala u iznosu od 10 mV te 5 točaka po dekadi.

Mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije provedeno je u području potencijala ±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. Mjerenje se provodilo u području potencijala od -250 mV u odnosu na E_{OC} do 1.1 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 optičkim mikroskopom pri uvećanjima od 100 i 200 puta.

Detaljnija analiza stanja površine napravljena je pretražnim elektronskim mikroskopom uz uvećanja od 46, 100, 500 i 1000 puta (slika 23.) 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.

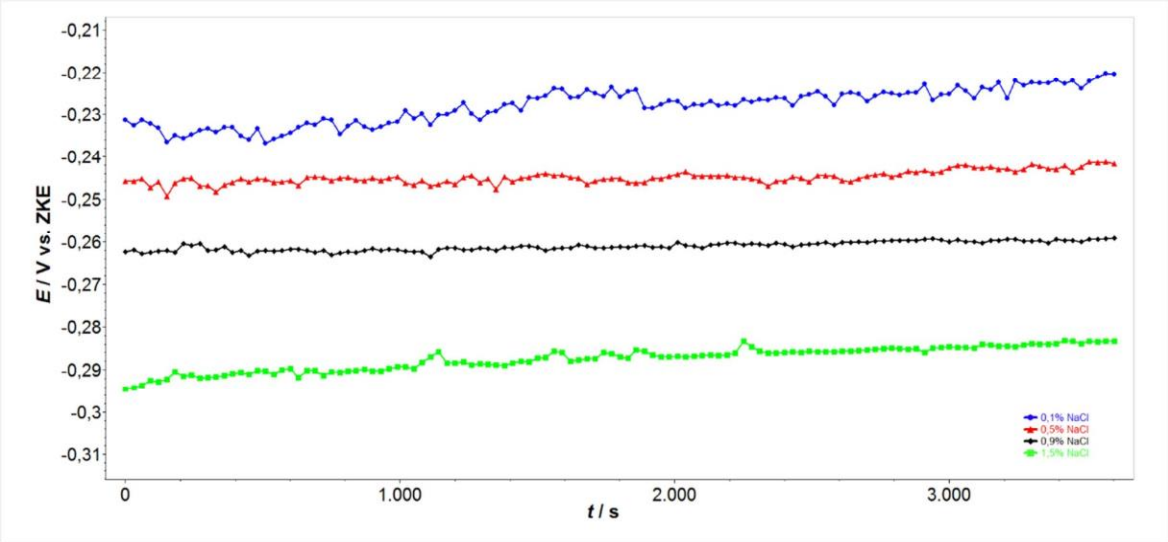


Slika 23. *Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS*

3.6. Rezultati

3.6.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga

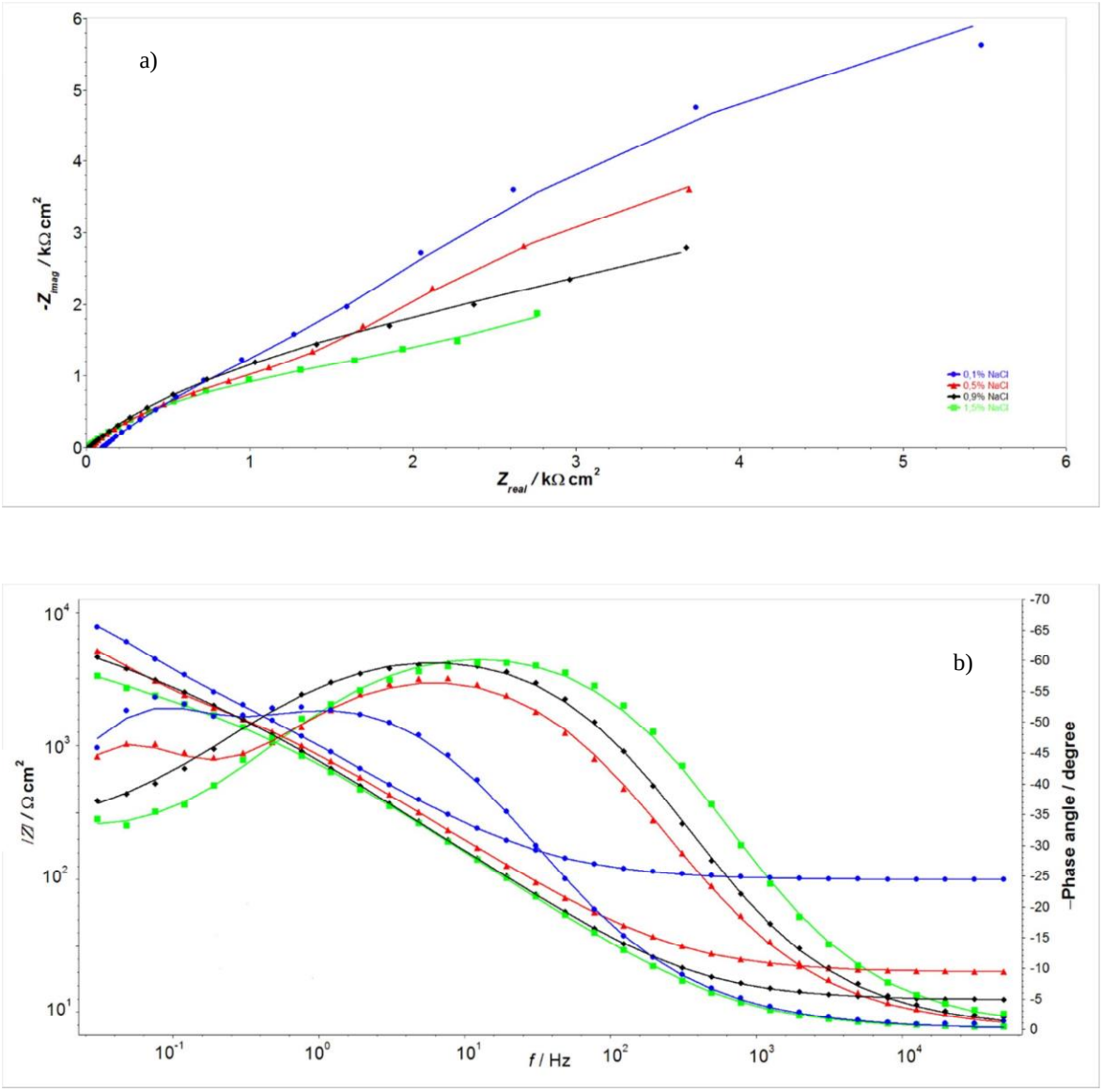
Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % NaCl otopini, prikazana je na slici 24. Ispitivanja su provedena bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.



Slika 24. *Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0.1 % (-), 0.5 % (-), 0.9 % (-) i 1.5 % (-) NaCl otopini*

3.6.2. Rezultati ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

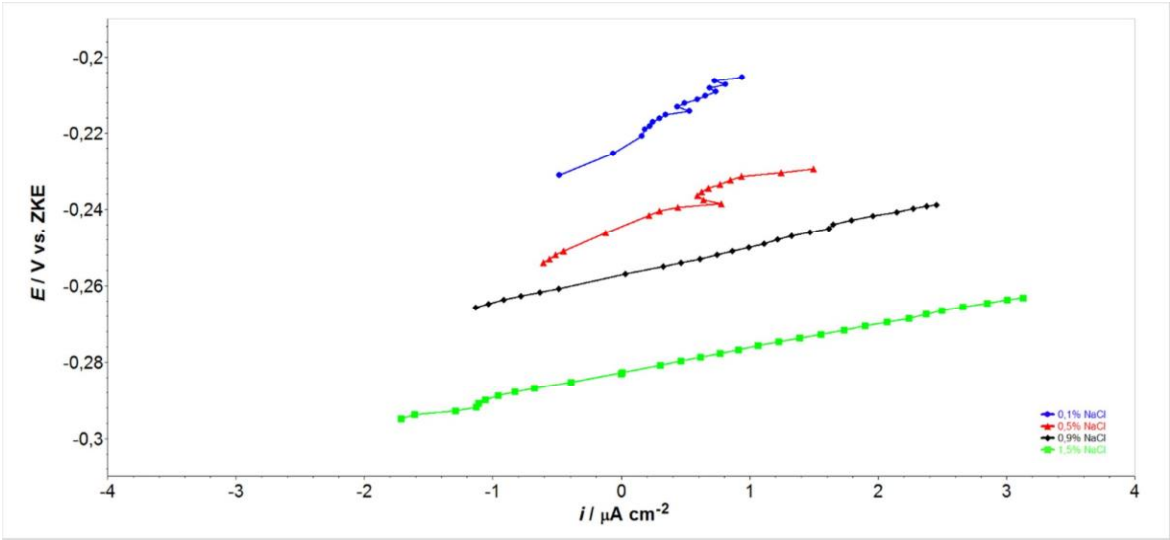
Na slici 25. prikazani su impedancijski spektri za CuAlNi leguru u NaCl otopini snimljeni na potencijalu otvorenog strujnog kruga u otopinama različitih koncentracija.



Slika 25. *Nyquistov a) i Bodeov b) prikaz impedancijskog spektra za CuAlNi elektrodu u 0.1 % (-), 0.5 % (-), 0.9 % (-) i 1.5 % (-) NaCl otopini*

3.6.3. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije

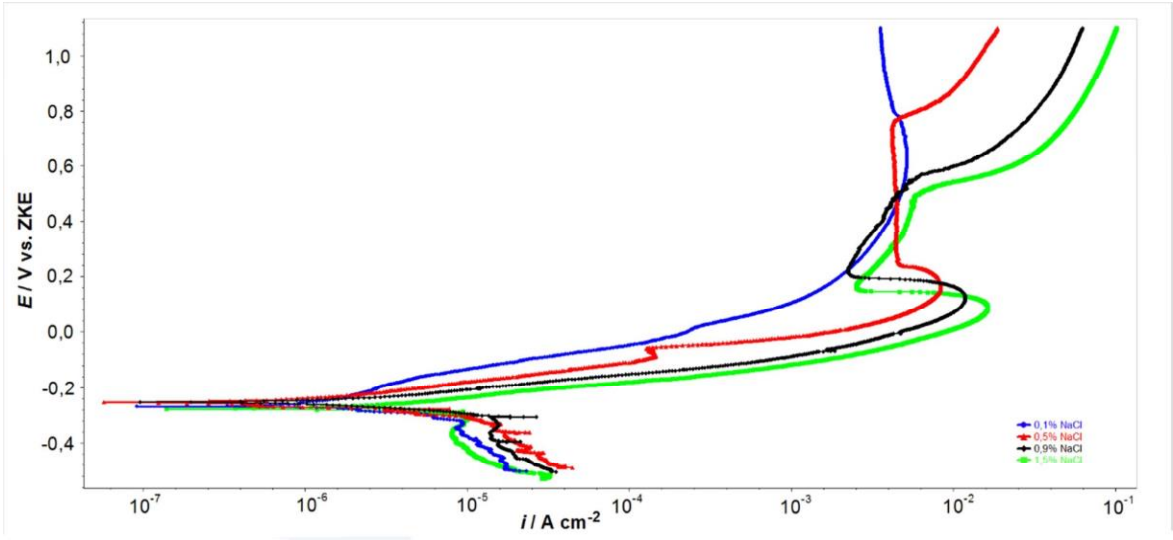
Na slici 26. prikazane su polarizacijskih krivulja dobiveni mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlNi leguru u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % NaCl otopini pri T = 37 °C. Iz linearnih dijelova krivulja, u području oko korozijskog potencijala, određene su vrijednosti polarizacijskog otpora R_p.



Slika 26. *Krivulje linearne polarizacije za CuAlNi u 0.1 % (-), 0.5 % (-), 0.9 % (-) i 1.5 % (-) NaCl otopini*

3.6.4. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

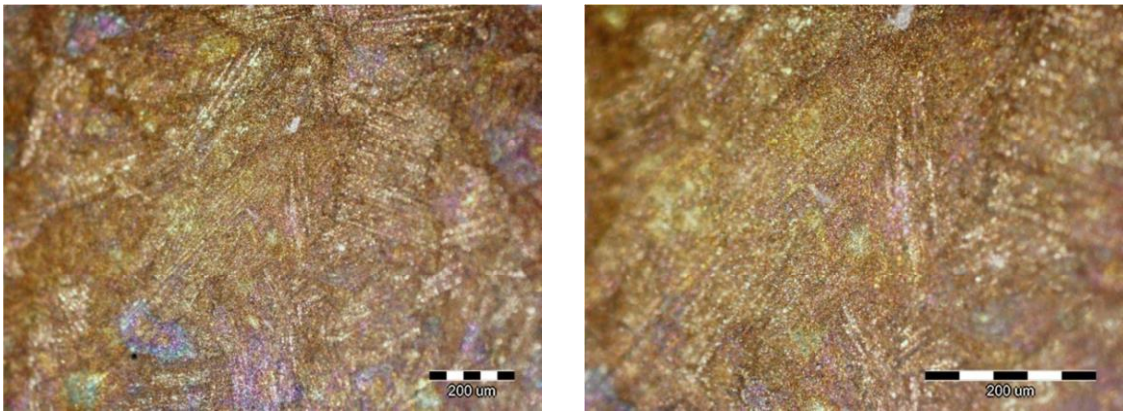
Na slici 27. prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi leguru u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % NaCl otopini pri T = 37 ^{o}C.



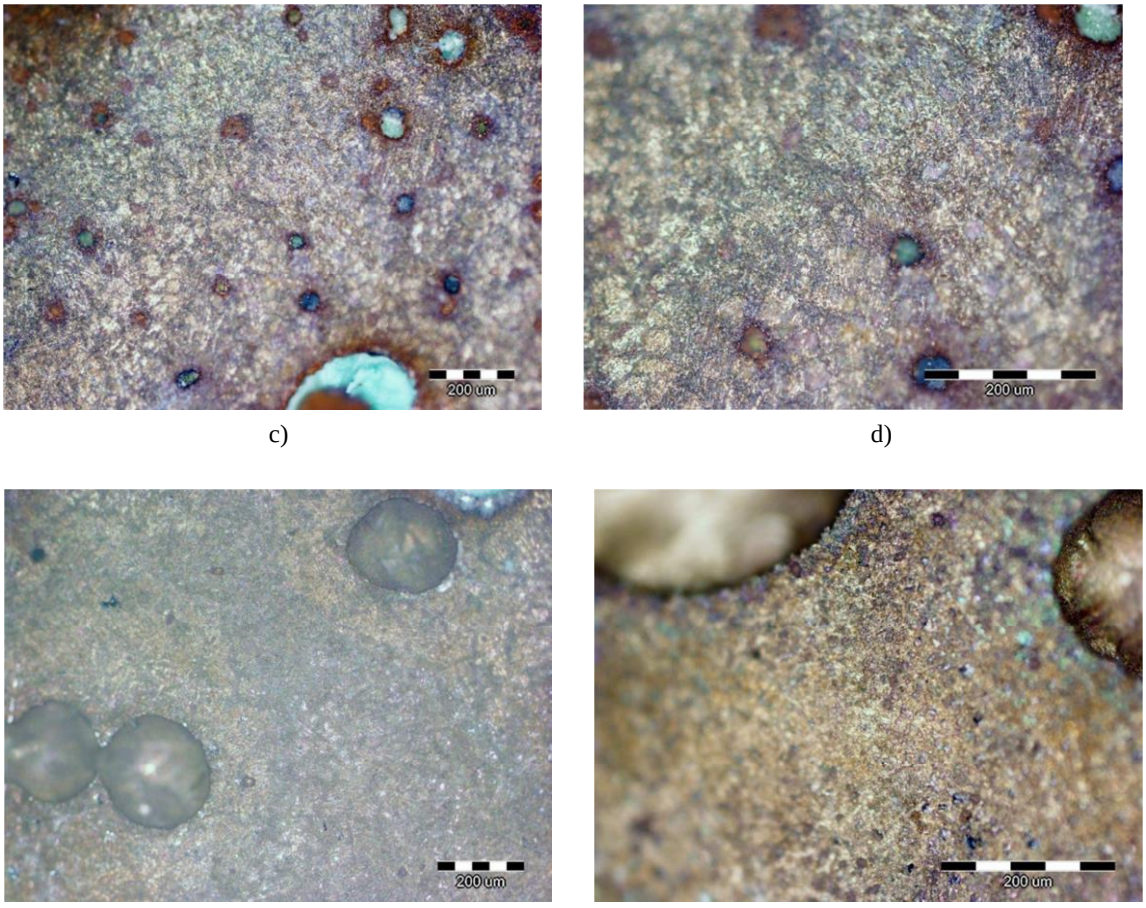
Slika 27. *Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi u 0.1 % (-), 0.5 % (-), 0.9 % (-) i 1.5 % (-) NaCl otopini*

3.6.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površina CuAlNi elektrode ispitana je pomoću optičkog mikroskopa kako bi se utvrdilo stanje površine. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 28.



a) b)



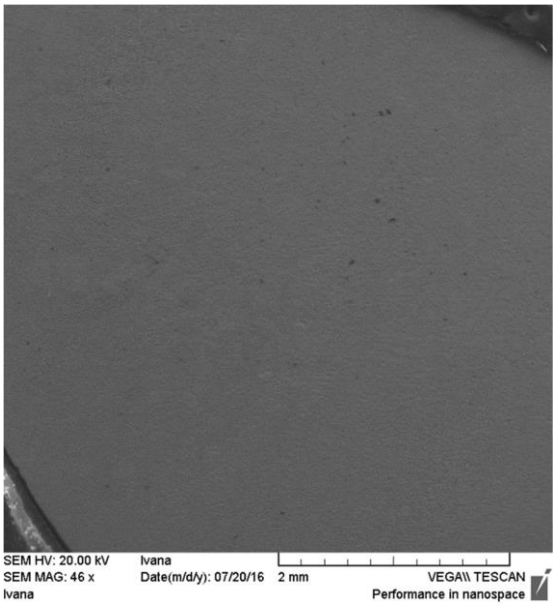
c) d)

e) f)

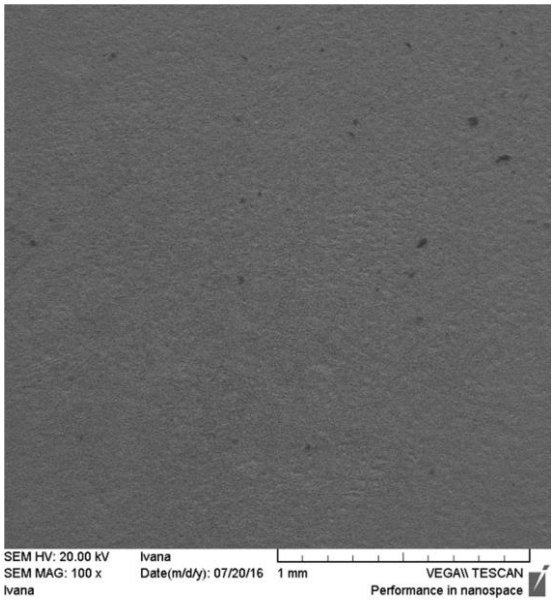
Slika 28. *Površina CuAlNi elektrode nakon polarizacijskog mjerenja u 0.1 % NaCl otopini a) i b); u 0.9 % NaCl otopini c) i d) i u 1.5 % otopini e) i f).*

3.6.6. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnom elektronskom mikroskopijom

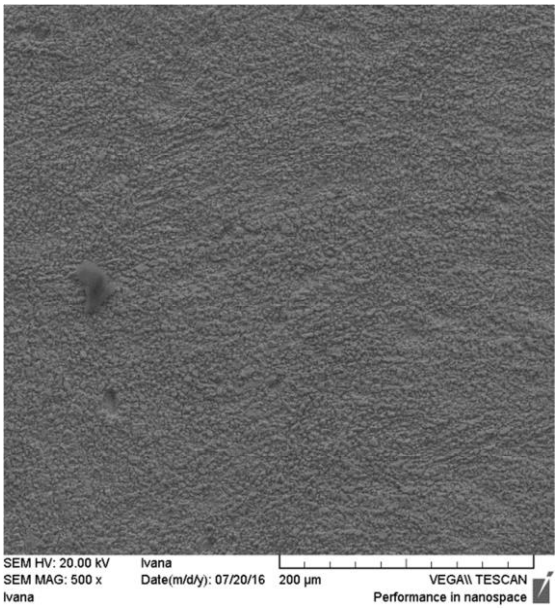
Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.1 % NaCl otopini prikazani su na slikama 29. i 30.



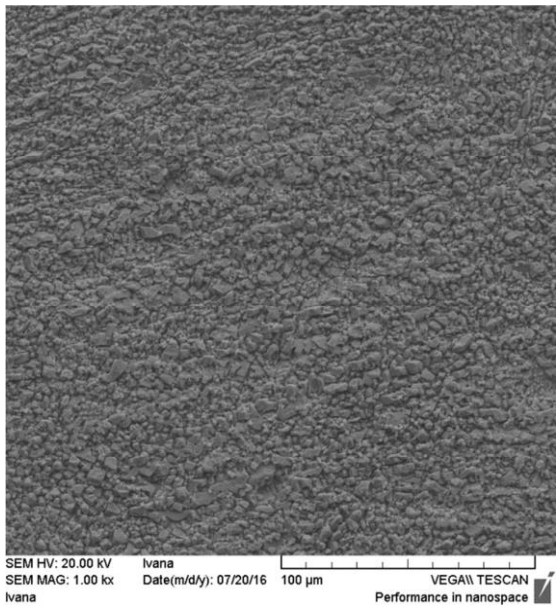
a)



b)

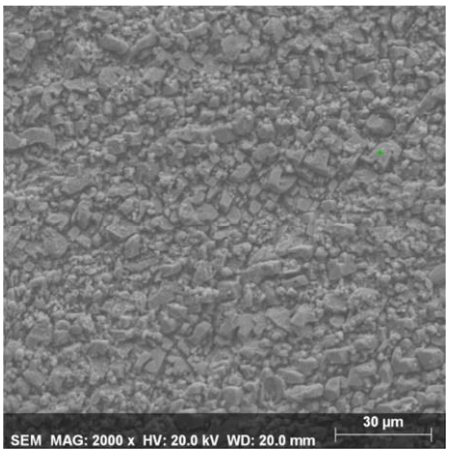


c)

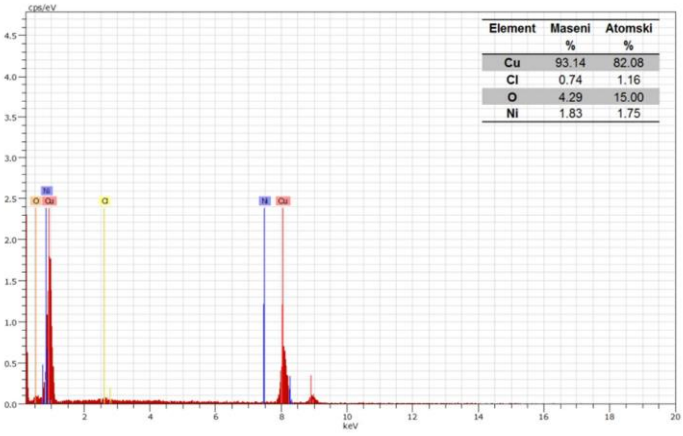


d)

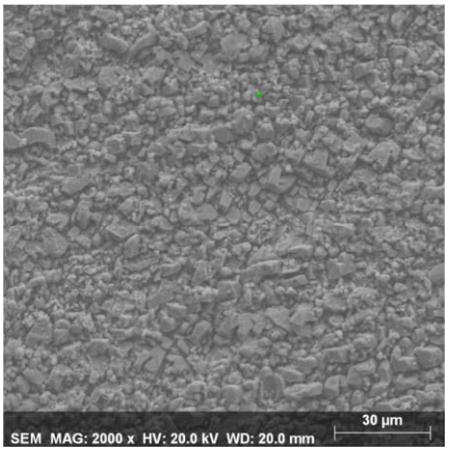
Slika 29. *SEM snimke površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.1 % NaCl otopini uz uvećanja od a) 46 puta; b) 100 puta; c) 500 puta i d) 1000 puta*



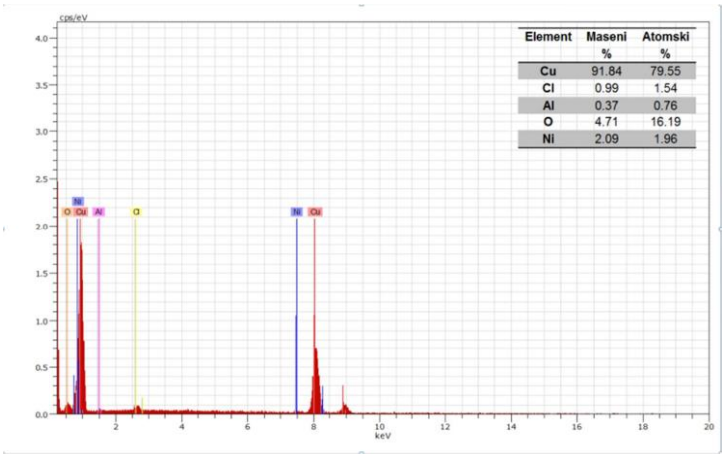
a)



b)



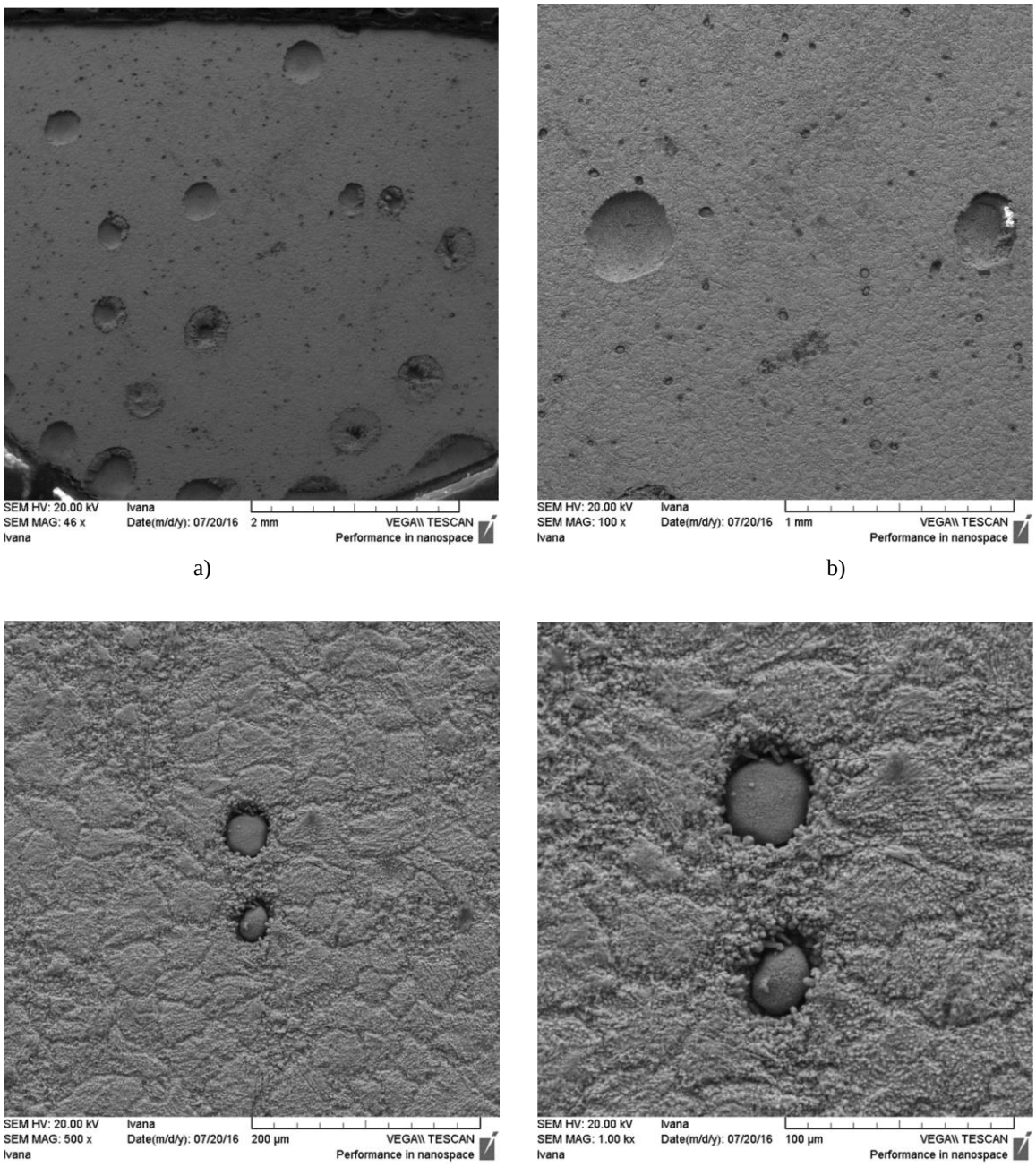
c)



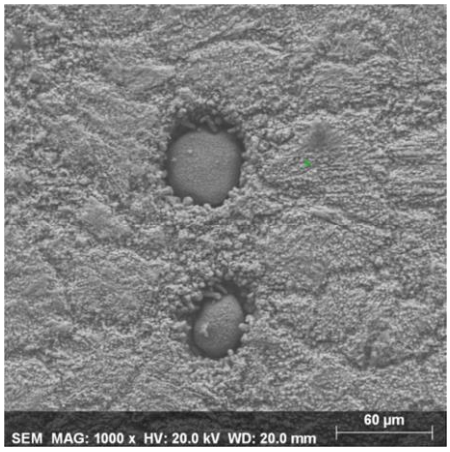
d)

Slika 30. *SEM snimka površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.1 % NaCl otopini (uvećanje 2000 puta) i pripadajuća EDS analiza*

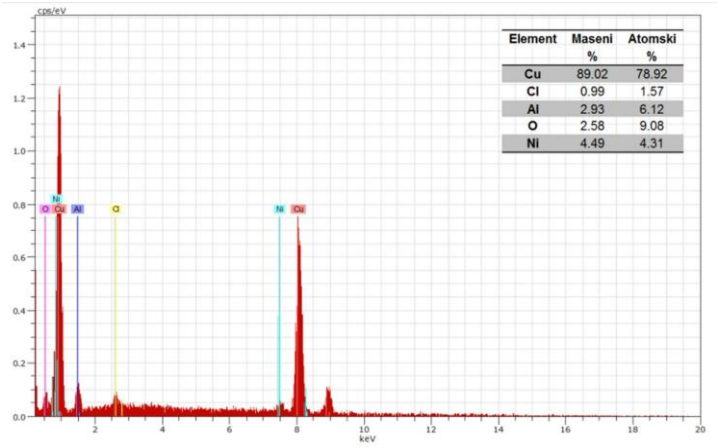
Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9 % NaCl otopini prikazani su na slikama 31. i 32.:



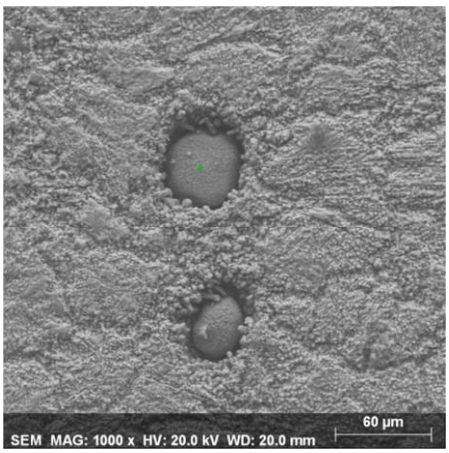
Slika 31. *SEM snimke površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9 % NaCl otopini uz uvećanja od a) 46 puta; b) 100 puta; c) 500 puta i d) 1000 puta*



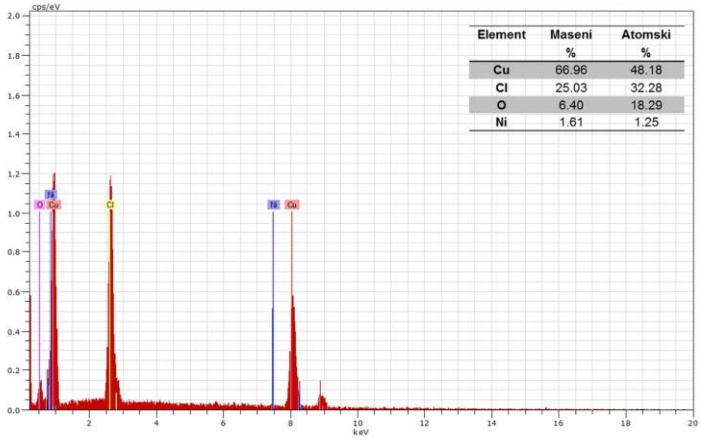
a)



b)



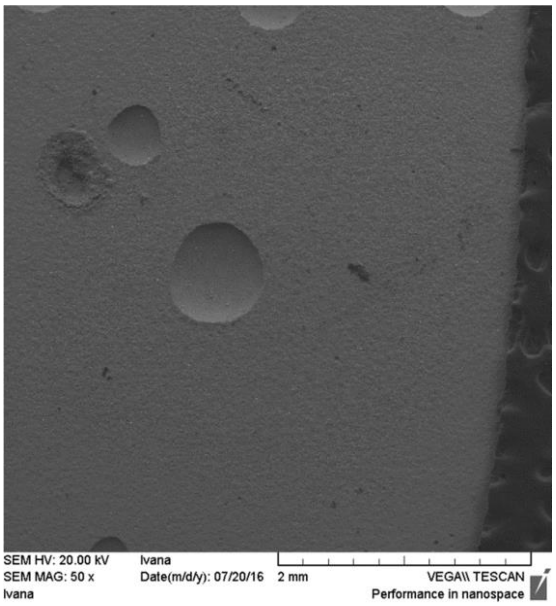
c)



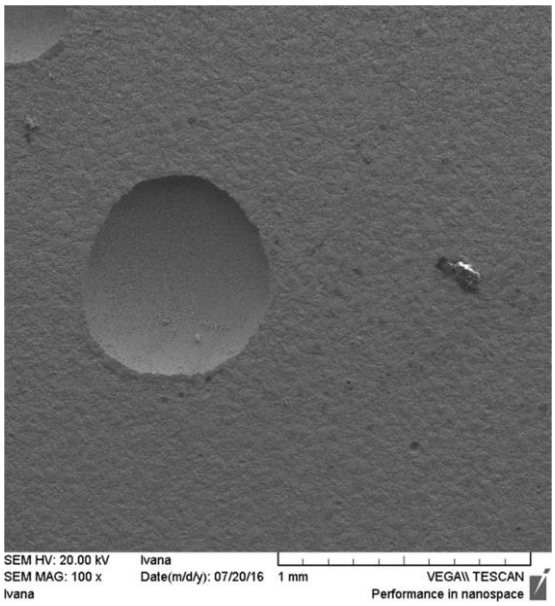
d)

Slika 32. *SEM snimka površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9 % NaCl otopini (uvećanje 1000 puta) i pripadajuća EDS analiza*

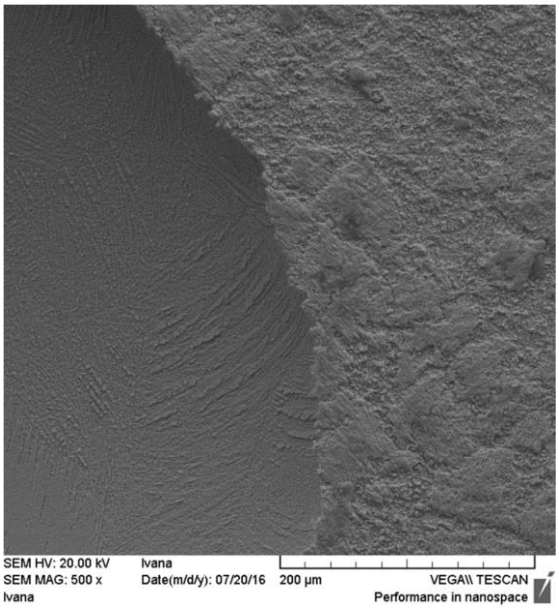
Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1.5 % NaCl otopini prikazani su na slikama 33. i 34.:

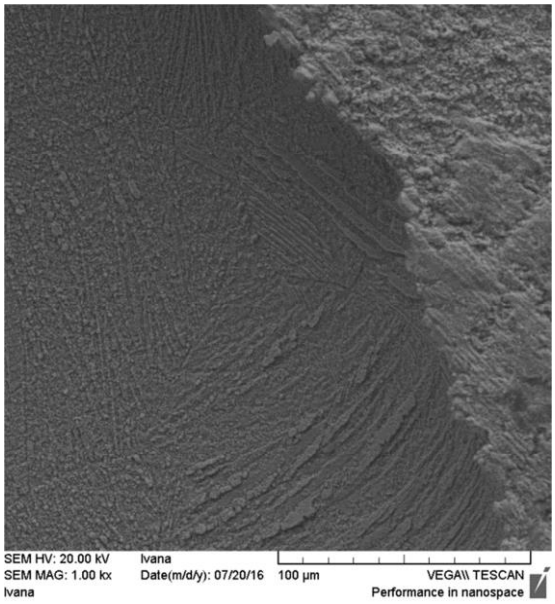


a)



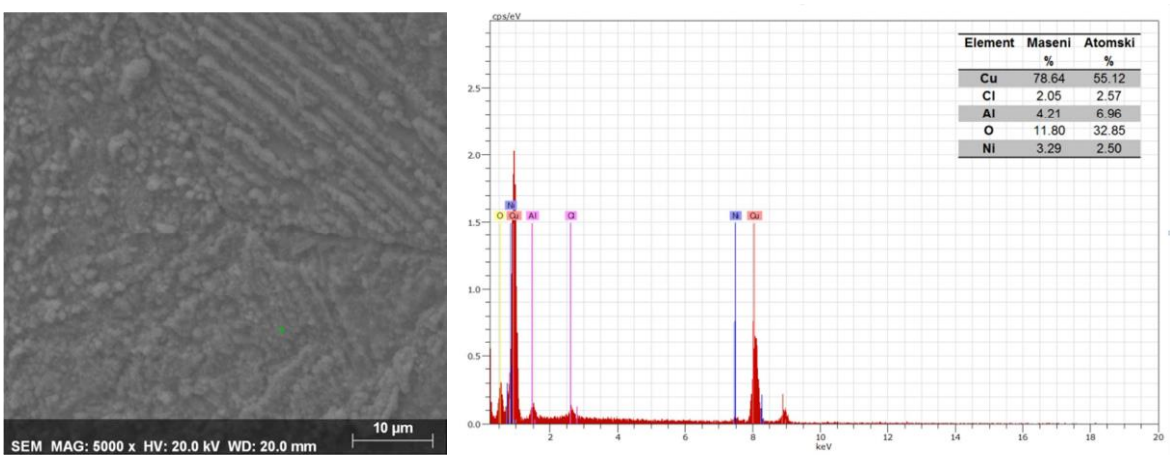
b)





c) d)

Slika 33. *SEM snimke površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1.5 % NaCl otopini uz uvećanja od a) 50 puta; b) 100 puta; c) 500 puta i d) 1000 puta*



a) b)

c) d)

Slika 34. *SEM snimka površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1.5 % NaCl otopini i pripadajuća EDS analiza*

4. RASPRAVA

Legure CuAlNi pronalaze sve veću primjenu u različitim sferama ljudske djelatnosti i smatraju se važnim funkcionalnim materijalom za izradu aktuatora, senzora i konektora za mikroelektroničke čipove.[23] Zbog svoje raznolike primjene, ovi materijali bivaju izloženi različitim korozivnim sredinama, što može ugroziti njihov mehanički integritet. Kloridni ioni predstavljanju jedan od najčešćih i najopasnijih korozijskih agensa pa su u ovom radu provedena ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlNi u lijevanom stanju u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % NaCl otopini pri T = 37 ^{o}C i pH otopine 7.4. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama: mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom te metodama linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon potenciodinamičke polarizacije korodirane površine uzoraka pregledane su optičkim mikroskopom uz različita uvećanja, nakon čega su njihove površine ispitana pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) uz primjenu energetske disperzijske spektroskopije X zrakama (EDS).

Na samom početku ispitivanja provedeno je praćenje vremenskih promjena potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0.1 %, 0.5 %, 0.9 % i 1.5 % NaCl otopini, a rezultati su prikazani na slici 24. Ispitivanja su provedena bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta. Vidljivo je da se potencijal otvorenog strujnog kruga legure relativno malo mijenja s vremenom. Također je vidljivo da s povećanjem koncentracije klorida u otopini dolazi do negativiranja potencijala E_{OC} tako da je E_{OC} za CuAlNi leguru u 1.5 % otopini NaCl negativniji za oko 70 mV u odnosu na vrijednost E_{OC} za CuAlNi leguru u 0.1 % NaCl otopini.

Odmah nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga provedeno je mjerenje metodom elektrokemijske impedancijske spektrometrije. Mjerenja su provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga, u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 25. u Nyquist a) i Bode kompleksnoj ravnini b).

U Nyquist kompleksnoj ravnini (slika 25. a)), koja predstavlja odnos imaginarne i realne komponente impedancije (Z_{imag} vs. Z_{real}) nazire se postojanje dviju vremenskih konstanti:

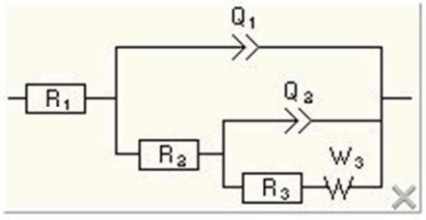
- vremenska konstanta u području visokih frekvencija, -
vremenska konstanta u području niskih frekvencija.

Bode grafički prikaz (slika 25. b)) omogućava jasniji uvid u dobivene rezultate te oštrije razlučivanje pojedinih vremenskih konstanti u funkciji frekvencije. U ovom dijagramu prikazuje se ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije i faznog pomaka o logaritmu
frekvencije (log |*Z*| vs. log *f* i fazni kut vs. log *f*).

Moguće je primijetiti tri karakteristična područja. U području visokih frekvencija uočava se plato koji određuje komponentu omskog otpora u sustavu. U području visokih frekvencija ($f >$ 10 kHz) u ukupnoj impedanciji dominantan je utjecaj otpora elektrolita R_1, a fazni pomak između struje i napona je ≈ 0^o. Kod srednjih frekvencija ($f <$ 10 kHz) do izražaja dolazi kapacitivno ponašanje elektrode, koje je određeno dielektričnim svojstvima faznog sloja na površini elektrode (fazni pomak je ≈ 70°). U ovom području frekvencija javlja se karakteristični nagib Bodeovog pravca ≈ -1. Smanjenjem frekvencije dolazi do promjene nagiba linearne ovisnosti, tako da se u području niskih frekvencija ($f <$ 1 Hz) uočava linearna ovisnost impedancije o frekvenciji uz nagib Bodeovog pravca ≈ -0.5. Ovakav odziv u Bode kompleksnoj ravnini ukazuje da se pri modeliranju sustava metal/površinski film/elektrolit mora uzeti u obzir i prijenos tvari kroz površinski sloj.

Dobiveni spektri pokazuju da s porastom koncentracije kloridnih iona dolazi do smanjenja impedancije sustava.

Analizom Nyquistovih i Bodeovih dijagrama ustanovljeno je da se dobiveni rezultati najbolje mogu opisati ekvivalentnim krugom prikazanim na slici 35. u kojem je otpor elektrolita, R_1, serijski povezan s dvije vremenske konstante. Prva vremenska konstanta određena je paralelnim spojem konstantno faznog elementa i otpora, tj. (Q_1R_2), dok druga vremenska konstanta predstavlja serijsko-paralelni spoj konstantnog faznog elementa, otpora i
koeficijenta difuzije (Q_2 (R_3W)).



Slika 35. *Primijenjeni ekvivalentni krug*

Računalnim podešavanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predloženi ekvivalentni krug određene su veličine elektrodne impedancije, a dobivene vrijednosti su navedene u tablici 4.

Tablica 4. *Impedancijski parametri za CuAlNi elektrodu u NaCl otopini*

NaCl (%)	R_{el} (Ω)	$Q_1 \times 10^3$ ($F \times s^{n-1}$)	n_1	R_1 (Ω)	$Q_2 \times 10^3$ ($F \times s^{n-1}$)	n_2	R_2 (Ω)	**W** ($\Omega^{-1}\,S^{-1/2}$)
0,1	197,5	137,20	0,69	15238	101,30	1	32869	24,73
0,5	39,74	140,10	0,71	7293	301,30	0,99	13825	1491
0,9	24,54	153,50	0,73	6368	181,30	0,39	6113	7783
1,5	15,10	151,30	0,74	4653	431,60	0,50	1532	10339

Nakon impedancijskog mjerenja na elektrodi je izvršeno mjerenje metodom linearne polarizacije u uskom području potencijala, kako bi se odredila vrijednost polarizacijskog otpora, a rezultati ispitivanja prikazani su na slici 26. i tablici 5.

Tablica 5. *Vrijednosti polarizacijskog otpora određene mjerenjem metodom linearne polarizacije*

NaCl (%)	R_p (kΩ cm^2)
0,1	39,318
0,5	29,000
0,9	14,756
1,5	12,886

Kao što se može vidjeti iz slike i tablice, povećanje koncentracije kloridnih iona nepovoljno utječe na korozijsku otpornost materijala pa dolazi do smanjenja nagiba linearnih dijelova krivulja, tj. do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora.

Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja provedena nakon ispitivanja metodom linearne polarizacije, kao posljednja elektrokemijska metoda zbor svoje destruktivnosti. Usporedni prikaz polarizacijskih krivulja za CuAlNi leguru u NaCl otopinama različitih koncentracija

prikazan je na slici 27. Katodni dijelovi polarizacijske krivulje trebali bi odgovarati reakciji razvijanja vodika jer je otopina deaerirana intenzivnim propuhivanjem dušikom 20 minuta prije uranjanja elektrode u elektrolit, kao i polaganim propuhivanjem za vrijeme ispitivanja. Međutim promjene u katodnim dijelovima krivulje ukazuju da u elektrolitu najvjerojatnije još uvijek ima zaostalog kisika, tako da bi se mogle odvijati obje katodne reakcije: redukcija kisika i razvijanje vodika.

Anodne grane polarizacijskih krivulja CuAlNi legure kod ispitivanja u 0.5%, 0.9% i 1.5% NaCl otopini mogu se podijeliti u tri područja: linearno Tafelovo područje, pseudopasivno područje i područje u kojem dolazi do porasta gustoće struje.[43] Ovakvo anodno ponašanje zabilježeno je u potenciodinamičkim ispitivanjima čistog bakra, i pojedinih bakrenih legura u NaCl otopinama.[43,59-61] Prema literaturi[43,59-61], u linearnom Tafelovom području dolazi do otapanja bakra i formiranja topljivog $CuCl_2^-$ kompleksa, što se može prikazati slijedećom reakcijom:[59-61]

$$Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl^-_2 \qquad (24)$$

Benedetti i suradnici[61] su utvrdili da nema zamjetnih razlika u Tafelovom području kod anodne polarizacije čistog bakra, Cu-Al i Cu-Al-Ag legure što potvrđuje da u ovom području dominira otapanje bakra unatoč odvijanju i drugih reakcija, kao npr. otapanje Al kod legura CuAl i CuAlAg. U aktivno-pasivnom području dolazi do smanjenja gustoće struje zbog formiranja teško-topljivih korozijskih produkata na površini, najvjerojatnije bakrovih oksida i klorida,[43,61,62] ali također nije isključen ni nastanak sloja aluminij oksid/hidroksida, koji je nađen na površini legura Cu-Al i Cu-Al-Ag u sličnim korozijskim ispitivanjima.[56]

Treće područje karakterizirano je ponovnim rastom anodne gustoće struje što ukazuje da nastali površinski spojevi ne predstavljaju pravi kompaktni zaštitni film te se otapanje legure nastavlja stvaranjem topljivih Cu (II) spojeva.[62]

Anodna grana polarizacijske krivulje za CuAlNi leguru u 0.1% NaCl otopini razlikuje se od anodnih krivulja dobivenih ispitivanjem u NaCl otopinama viših koncentracija, a razlog je najvjerojatnije u niskoj koncentraciji kloridnih iona uslijed čega gore navedeni procesi nisu toliko izraženi. Također je iz dijagrama vidljivo da su vrijednosti anodne struje znatno niže i da rastu s povećanjem koncentracije kloridnih iona.

Iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri koji su prikazani u tablici 6:

Tablica 6. *Korozijski parametri za CuAlNi leguru u NaCl otopini*

NaCl (%)	β_a (mVdek^{-1})	β_k (mVdek^{-1})	i_{kor} (μA cm^{-2})	E_{kor} (V)
0,1	93,1	-60,8	0,317	-0,220
0,5	72,7	-65,3	0,551	-0,242
0,9	54,0	-49,9	1,211	-0,259
1,5	53,3	-46,1	2,041	-0,283

Iz tablice je vidljivo da s porastom koncentracije kloridnih iona dolazi do porasta korozijske struje, te do postupnog negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga, što ukazuje na intenzivniju koroziju legure.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja stanje korodiranih površina CuAlNi elektroda koje su bile izložene 0.1, 0.9 i 1.5 % NaCl otopini utvrđeno je pomoću optičkog mikroskopa uz uvećanja 100 i 200 puta, što je prikazano na slikama 28. Zanimljivo je primijetiti da pri najnižoj koncentraciji NaCl otopine, na površini elektrode nije uočena pojava jamičaste korozije, dok su kod ispitivanja u 0.9 % i 1.5 % otopini jamice jasno vidljive na površini elektrode. Nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9 % otopini, na površini CuAlNi legure je nastao velik broj manjih jamica (slka 28. c) i d)), dok je u 1.5 % otopini nastao manji broj jamica znatno većeg promjera (slika 28. e) i f)).

Detaljniji uvid stanja površine CuAlNi legura nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja dobiven je ispitivanjem stanja površine elektroda pretražnom elektronskom mikroskopijom (slike 29.-34.).

Na slici 29. prikazana je površina CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u 0.1% NaCl otopini. Korišteno je uvećanje od 46 puta (a), 100 puta (b), 500 puta (c) i 1000 puta (d). Na većim uvećanjima, vidljiva je hrapavost površine legure koja je nastala uslijed anodnih reakcija otapanja na površini, međutim nisu zamijećene jamice.

Na slici 30. uz SEM snimke površine prikazana je i EDS elementarna analiza površine.

Vidljivo je da na površini od elemenata dominira bakar i kisik, što ukazuje na površinski sloj bakrova oksida, dok su u malom postotku prisutni klor i nikal, a nađen je i mali postotak aluminija.

Rezultati SEM/EDS analize uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9 % NaCl otopini prikazani su na slikama 31. i 32. Već pri minimalnom uvećanju (46 puta) vidljiv je veliki broj malih jamica na površini legure, što je potvrda jamičastog korozijskog napada. Na većim uvećanjima vidljiva je gruba topografija površine oko jamica koja ukazuje na procese cjelovitog otapanja površine i formiranja produkata korozije bakrovih klorida i oksida.

Na slici 32. b) prikazana je analiza površine unutar jamice, gdje se može vidjeti znatno veći postotak klora u odnosu na površinu oko jamice, što ukazuje da se korozija odvijala stvaranjem topljivih korozijskih produkata bakrovih klorida. U vanjskom površinskom sloju detektiran je manji postotak aluminija, što potvrđuje zapažanja Benedettia i suradnika[61] o formiranju površinskog sloja aluminijeva oksida kod korozijskog ispitivanja legura Cu-Al i Cu-Al-Ag u NaCl otopini.

Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1.5 % NaCl otopini prikazani su na slikama 33. i 34. iz kojih se može vidjeti da porast koncentracije kloridnih iona dovodi do nastajanja manjeg broja jamica većeg promjera. EDS analiza površine oko jamica ponovno je potvrdila postojanje određenog postotka aluminija koji je najvjerojatnije u obliku oksida prisutan na površini CuAlNi legure.

Veliki postotak kisika ukazuje da su dominantni spojevi na površini oksidi.

5. ZAKLJUČCI

- Povećanjem koncentracije klorida u otopini dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlNi leguru.
- Rezultati ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazali su da se ukupna impedancija sustava smanjuje povećanjem koncentracije kloridnih iona.

- Povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do smanjenja vrijednosti

  polarizacijskog otpora i povećanja vrijednosti gustoća korozijskih struja što ukazuje na intenzivnije odvijanje korozijskih procesa.

- Snimke površine elektroda, nakon polarizacijskih mjerenja, optičkim mikroskopom uz uvećanja 100 i 200 puta pokazuju da u 0.1 % otopini ne dolazi do jamičaste korozije, dok kod viših koncentracija NaCl dolazi do pojave jamičaste korozije na površini. ○ SEM/EDS analiza površine potvrdila je zapažanja dobivena ispitivanjem površine optičkim mikroskopom. Najveći broj jamica vidljiv je na površini CuAlNi legure nakon ispitivanja u 0.9 % NaCl otopini, dok su jamice najvećeg promjera zabilježene kod ispitivanja u 1.5 % otopini.

  EDS analiza površine ukazala je da je dominantan postotak bakra i kisika , što ukazuje na postojanje bakrova oksida na površini. Prisustvo malog postotka aluminija ukazuje na njegovu raspodjelu u obliku aluminijeva oksida u površinskom sloju.

  Elementarnom analizom površine unutar jamice utvrđeno je da je dominantan korozijski produkt u jamici bakrov klorid.

6. LITERATURA

1. *W. A. Badawy, M. M. El-Rabiee, N. H. Helal, H. Nady*, Effect of Ni content on the electrochemical behavior of Cu–Al-Ni alloys in chloride free solutions, Electrochim. Acta **56** (2010) 3603–3608.
2. *A. Elsayed Ashour, G. Badr Ateya*, Electrochemical behaviour of a copper-aluminium alloy in concentrated alkaline solutions, Electrochim. Acta **42** (1997) 243-250.
3. *W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi*, Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, Electrochim. Acta **51** (2006) 4182-4189.
4. *S. S. Rosatto, P. L. Cabot, P. T. A Sumodjo, A. V. Benedetti*, Electrochemical studies of copper–aluminum–silver alloys in 0.5 M H_2SO_4, Electrochim. Acta **46** (2001) 1043-1051.
5. *M. Sreekumar, T. Nagarajan, M. Singaperumal*, Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots, Industrial Robot: An International Journal, **34** (2007) 285-294.
6. *R. Dasgupta*, A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, J. Mater. Res. **29** (2014) 1681-1698.

7. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element) (05. 07. 2016.).
8. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
9. *A. Granić,* Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
10. *M. Šoše*, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9% NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
11. URL: http://www.talkingelectronics.com/projects/Nitinol/Nitinol-1.html (05. 07. 2016.).
12. URL: https://webdocs.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/sma.html (05.07. 2016.).
13. *S. M. Al – Qawabah,* Effect of Direct Extrusion on the Microstructure, Microhardness, Surface Ronghuess and Mechanical Characteristics of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy, SMA, JJMIE6 (2012) 175-181.
14. *L. M. Schetky*, Shape-Memory Alloys, Sci. Am. **241** (1979) 74–82.
15. *A. V. Srinivasan, M. D. McFarland,* Smart structures – analysis and design, Cambridge university press, Cambridge, UK, 2001. 26–69.
16. *T. Anson,* Shape Memory Alloys - Medical Applications, Mater. World, **7** (1999) 745– 747.
17. *W. Huang*, Shape memory alloys and their application to actuators for deployable structures, PhD Thesis, University of Cambridge, Cambridge, UK, 1998.
18. *I. Ivanić*, *M. Gojić*, *S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kem. Ind. **63** (9-10) (2014) 323-330.
19. *Texas A&Smart Lab,* Introduction to Shape Memory Alloys, http://Smart.tamu.edu/overview/overview.html, 2006. (05. 07. 2016.).
20. *D. Stoeckel*, The Shape Memory Effect – Phenomenon, Alloys and Applications, Conference Proceedings: Shape Memory Alloys for Power Systems EPRI, 1995., str. 1-13.
21. *L. G. Machado, M. A. Savi,* Medical applications of shape memory alloys, Braz. J. Med. Biol. Res. **36** (2003) 683-691.
22. *D. Ćubela,* Legure koje pamte svoj oblik, Mašinstvo **2** (2002) 83-92.
23. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh,* Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, Kem. Ind. **63** (9-10) (2014) 331-341.
24. *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 Handbook Committee 1990., str. 897-902.

25. *Z. G. Wei, H. Y. Peng, D. Z. Yang, C. Y. Chung, J. K. L. Lai,* Reverse transformations in CuAlNiMnTi alloy at elevated temperatures, Acta Mater. **44** (3) (1996) 1189-1199.
26. *C. Segui, E. Cesari,* Effect of Mn on Ageing of Cu-Al-Ni-Mn-B Alloys, J. Phys. IV **5** (1995) 187-191.
27. *J. Van Humbeeck, L. Delaey:* A comparative review of the (Potential) Shape Memory Alloys, ESOMAT 1989 – Ist European Symposium of Martensitic Transformations in Science and Technology, Bochum, Germany, 1989., str. 15-26.
28. *Z. Li, Z. Y. Pan, N. Tang, Y. B. Jiang, N. Lui, M. Fang, F. Zheng,* Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy, Mat. Sci. Eng. A **417 (**2006) 225-229.
29. *A. Crenziger, W. C. Crone,* Initial transformation around a notch tip in CuAlNi:

Experiment and modeling, Acta Mater. **56** (2008) 518- 526.

30. *G. Lojen, I. Anžel, A. Kneissl, A. Križman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak,* Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons, J. Mater. Process. Tech. 162- 163 (2005) 220-229.
31. *S. W. Husain, P. C. Clapp,* The effect of ageing on the fracture behavior of Cu-Al-Ni β phase alloys, Metall. Trans. **19A** (1988) 1761-1766.
32. *M. Gojić, S. Kožuh, I. Anžel, G. Lojen, I. Ivanić, B. Kosec,* Microstructural and phase analysis of CuAlNi shape - memory alloy after continuous casting, Mater. Technol. **47** (2) (2013) 149-152.
33. *M. Gojić, S. Kožuh, B. Kosec, I. Anžel,* Properities and applications of shape memory alloys, IX Naučno – stručni simpozij „Metalni i nemetalni materijali“, Zenica, 2012., str. 13-

23.

34. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, D. Čubela,* Razvoj

Cu slitina s prisjetljivosti oblika, Conference Proceedings of Techno – Educa 2012., Zenica, BiH, 2012., str. 82-87.

35. *R. Zarnetta, S. Kneip, Ch. Somsen, A. Ludwig,* High – throughput characterization of mechanical properities of Ti-Ni-Cu shape memory thin films at elevated temperature, Mat. Sci. Eng. A **528** (2011) 6552-6557.

36. *T. Shahrabi, S. Sanjabi, E. Saebnoori, Z. H. Barber,* Extremely high pitting resistance of NiTi shape memory alloy thin film in simulated body fluids, Mater. Lett. **62** (2008) 27912794.
37. *E. Stupnišek – Lisac,* Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
38. *S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden and H. F. Ahmed,* Piperidine, piperidones and tetrahydrothiopyrones as inhibitors for the corrosion of copper in H_2SO_4, Corros. Sci., **32** (1991) 193-203.
39. *G. D. Bengough, R.M. Jones, R. Pirret,* Diagnosis od Brass Condenser Tube Corrosion, J. Inst. Metals **23** (1920) 65-158.
40. *G. Bianchi, G. Fiori, P. Longhi, F. Mazza,* Corrosion **34** (1978) 396-406.
41. *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 oxigen, Corrosion **34** (1977) 289-301.
42. *W. A. Badawy, R. M. El-Sherif, H. Shehata,* Electrochemical stability of Cu-10Al-5Ni alloy in chloride – sulphate electrolytes, Electochim. Acta **54** (2009) 4501- 4505.
43. *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.
44. *I. Esih, Z. Dugi,* Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
45. *PAR,* Application Note AC-1, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, (2008) 1-13.
46. *F. Mansfeld,* Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies, Corrosion, **36** (1981) 301-307.
47. *D. D. Macdonald,* Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, Electrochim. Acta, **51** (2006) 1376.
48. *J. R. Macdonald,* Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons, USA, 1987.
49. *D. C. Silverman,* Practical Corrosion Prediction Using Electrochemical Techniques in R. Winston Revie (ed.), Uhlig's Corrosion Handbook, John Willey and Sons Inc. USA, 2000.
50. *M. Stern, A. L. Geary,* Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, J. Electrochem. Soc., **104** (1957) 56.

51. *M. Stern*, Corrosion, A method for determining corrosion rates from linear polarization data, **14** (1958) 440.
52. *O'M. Bockris, A. K. N. Reddy*, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
53. *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.
54. *PAR*, Aplication Note CORR-4, Electrocemistry and Corrosion overview and Techniques, (2000) 1-11.
55. *J. Orešković,* Ispitivanje utjecaja pomoćnih tvari na fizičku stabilnost suspenzije posakonazola, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2015.
56. *A. V. B. Skilbred, H. Fjeld,* Scanning electron microscopy, URL: www.uio.no/studier/emner/./24february09.ppt
57. *S. Kožuh*, Utjecaj toplinske obradbe na svojstva i mikrostrukturu zavarenog austenitnog nehrđajućeg čelika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
58. *S. Spajić,* Metalografska analiza, Univerza v Ljubljani, Fakultet za naravoslovlje in tehnologijo, Odelek za montanistiko, Ljubljana 1993.
59. *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.
60. *A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, D. Tromans*, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, Mater. and Design **30** (2009) 2425-2430.
61. *A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud*, Electrochemical studies of copper, coper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5 M NaCl, Electrochim. Acta **40** (1995) 2657-2668.
62. *J. M. Gomez de Salazar, A. Soria, M. I. Barrena*, Corrosion behaviour of Cu-based shape memory alloys, diffusion bonded, J. Alloy Compd. **387** (2005) 109-114.