Utjecaj Mn na korozijsko ponašanje CuSIMn legure u NaCl otopini

Rakuljić, Blanka

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:045453

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

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 Mn NA KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlMn LEGURE U NaCl OTOPINI

DIPLOMSKI RAD

BLANKA RAKULJIĆ

Matični broj: 219

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

MATERIJALI

UTJECAJ Mn NA KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlMn LEGURE U NaCl OTOPINI

DIPLOMSKI RAD

BLANKA RAKULJIĆ

Matični broj: 219

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

MATERIALS

INFLUENCE OF Mn ON THE CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY IN NaCl SOLUTION

DIPLOMA THESIS

BLANKA RAKULJIĆ

Matični broj: 219

Split, September 2020.

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 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.
Mentor: prof. dr. sc. Senka Gudić

UTJECAJ Mn NA KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlMn LEGURE U NaCl OTOPINI

Blanka Rakuljić, 219

Sažetak:

Korozijsko ponašanje različitih CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika (Cu-12%Al-4%Mn, Cu-12.3%Al-5.2%-Mn i Cu-12%Al-6%Mn) u 0.9 % NaCl otopini (pri pH = 7.4 i T = 37 °C) ispitano je praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga te primjenom polarizacijskih metoda i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Ustanovljeno je da na potencijalu otvorenog strujnog kruga korozijska otpornost ispitivanih uzoraka raste s porastom sadržaja Mn u leguri, tj. redom: Cu-12%Al-4%Mn < Cu-12.3%Al-5.2%-Mn < Cu-12%Al-6%Mn. Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor te kompaktnost i debljina površinskog sloja. Međutim, pri visokim anodnim potencijalima (nakon prolaska kroz Tafelovo područje, $E > 0.1$ V), brzina korozije raste sa sadržajem Mn u leguri. Ispitivanjem uzoraka svjetlosnim mikroskopom uočena su oštećenja na površini Cu-12.3%Al-5.2%-Mn i Cu-12%Al-6%Mn legura, dok je površina Cu-12%Al-4%Mn legure gotovo neoštećena korozijom, što je potvrđeno i SEM/EDS analizom površine uzoraka.

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

Rad sadrži: 46 stranice, 34 slike, 2 tablice i 41 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 22. rujna 2020.

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

BASIC DOCUMENT CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Graduated Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subejct was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 28.
Mentor: Ph.D. Senka Gudić, Full Professor
Tehnical assistance:

INFLUENCE OF Mn ON THE CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY IN NaCl SOLUTION

Blanka Rakuljić, 219

Abstract:

The corrosion behavior of different CuAlMn shape memory alloys (Cu-12%Al-4%Mn, Cu-12.3%Al-5.2%-Mn and Cu-12%Al-6%Mn) in 0.9 % NaCl solution at pH = 7.4 and T = 37 °C was investigated using open circuit potential measurements, polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. It has been found that the corrosion resistance of the tested samples at open circuit potential increases with increasing Mn content in the alloy, i.e. growing in the order of: Cu-12%Al-4% Mn < Cu-12.3%Al-5.2%Mn < Cu-12%Al-6% Mn. Namely, the corrosion current decreases in the same order, while the polarization resistance and the resistance, thickness and compactness of the surface oxide layer increase. However, at high anodic potentials (after passing Tafel region, E > 0.1 V), the corrosion rate increases with Mn content in the alloy, and light microscopy investigations reveal pits on the surface of Cu-12.3%Al-5.2%-Mn and Cu-12%Al-6%Mn alloys, while Cu-12%Al-4%Mn surface is almost clear of any corrosion damage, which was also confirmed by SEM/EDS analysis of the samples surface.

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

Thesis contains: 46 pages, 34 pictures, 2 tables and 41 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: 22. September 2020.

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

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Senke Gudić u razdoblju od siječnja do ožujka 2019. godine.

Zahvaljujem svojoj metorici prof. dr. sc. Senki Gudić na pruženoj pomoći, korisnim savjetima i informacijama potrebnim za izradu ovog rada. Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na objašnjenjima i pomoći koju mi je pružio prilikom ispitivanja materijala. Posebno zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima za svu pruženu podršku i poticaj tijekom školovanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Od uzoraka CuAlMn traka s različitim sadržajem Mn (Cu-12%Al-4%Mn, Cu-12.3%Al-5.2%-Mn i Cu-12%Al-6%Mn) pripremiti elektrode za elektrokemijska ispitivanja.

2. Promatrati vremensku promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) CuAlMn legura u 0.9 % NaCl otopini (pri pH = 7.4 i T = 37 °C) kroz vremenski period od 60 minuta. Vrijednosti potencijala bilježiti svakih 30 sekundi.

3. Metodom linearne polarizacije odrediti polarizacijski otpor CuAlMn legura u 0.9 % NaCl otopini (pri pH = 7.4 i T = 37 °C). Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga. *i-E* ovisnosti snimiti u području potencijala od ±20 mV vs. E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mV s^{-1}.

4. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitati ponašanje CuAlMn legura u 0.9 % NaCl otopini (pri pH = 7.4 i T = 37°C). Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Polarizacijske krivulje snimiti u području potencijala od -0.25 V vs. E_{OC} do 0.7 V uz brzinu promjene potencijala od 0.5 mV s^{-1}.

5. Mjerenjem impedancije ispitati utjecaj Mn na električna svojstva granice faza ispitivani uzorak/NaCl otopina. Nakon 60 minutne stabilizacije pojedinog uzorka na E_{OC}-u snimiti impedancijske spektre u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Mjerenja također provesti na E_{OC}-u.

6. Po završetku potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja optičkim mikroskopom te SEM/EDS analizom utvrditi stanje površine svakog pojedinog uzoraka.

SAŽETAK

Korozijsko ponašanje različitih CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika (Cu-12%Al-4%Mn, Cu-12.3%Al-5.2%-Mn i Cu-12%Al-6%Mn) u 0.9 % NaCl otopini (pri pH = 7.4 i T = 37 °C) ispitano je praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga te primjenom polarizacijskih metoda i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Primijećeno je da na potencijalu otvorenog strujnog kruga korozijska otpornost ispitivanih uzoraka raste s porastom sadržaja Mn u leguri, tj. redom: Cu-12%Al-4%Mn < Cu-12.3%Al-5.2%-Mn < Cu-12%Al-6%Mn. Naime, navedenim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor te kompaktnost i debljina površinskog sloja. Međutim, pri visokim anodnim potencijalima (nakon prolaska kroz Tafelovo područje, $E > 0.1$ V), brzina korozije raste sa sadržajem Mn u leguri. Ispitivanjem uzoraka svjetlosnim mikroskopom uočena su oštećenja na površini Cu-12.3%Al-5.2%-Mn i Cu-12%Al-6%Mn legura, dok je površina Cu-12%Al-4%Mn legure gotovo neoštećena korozijom, što je potvrđeno i SEM/EDS analizom površine uzoraka.

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

ABSTRACT

The corrosion behavior of different CuAlMn shape memory alloys (Cu-12%Al-4%Mn, Cu-12.3%Al-5.2%-Mn and Cu-12%Al-6%Mn) in 0.9 % NaCl solution at pH = 7.4 and T = 37 °C was investigated using open circuit potential measurements, polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. It has been found that the corrosion resistance of the tested samples at open circuit potential increases with increasing Mn content in the alloy, i.e. growing in the order of: Cu-12%Al-4% Mn < Cu-12.3%Al-5.2%Mn < Cu-12%Al-6% Mn. Namely, the corrosion current decreases in the same order, while the polarization resistance and the resistance, thickness and compactness of the surface oxide layer increase. However, at high anodic potentials (after passing Tafel region, $E > 0.1$ V), the corrosion rate increases with Mn content in the alloy, and light microscopy investigations reveal pits on the surface of Cu-12.3%Al-5.2%-Mn and Cu-12%Al-6%Mn alloys, while Cu-12%Al-4%Mn surface is almost clear of any corrosion damage, which was also confirmed by SEM/EDS analysis of the samples surface.

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

Sadržaj

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. Povijesni razvoj legura s efektom prisjetljivosti oblika 2
1.2. Legure s efektom prisjetljivosti oblika 3
1.3. Svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika 3
1.3.1. Martenzitna transformacija 4
1.3.2. Efekt prisjetljivosti oblika 7
1.3.3. Pseudoplastičnost 8
1.4. Legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra 9
1.5. Korozija 10
1.5.1. Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala 12
1.5.2. Korozija bakra i njegovih legura 13
1.6. Metode ispitivanja korozije 14
1.6.1. Elektrokemijske metode 12
1.6.1.1. Potenciodinamičke polarizacijske metode 15
1.6.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) 19
2. EKSPERIMENTALNI DIO 25
2.1. Priprema radne elektrode 25
2.2. Priprema otopine elektrolita 26
2.3. Aparatura 27
2.4. Metode mjerenja 28
3. REZULTATI 30
3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) 30
3.2. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja 31
3.3. Mjerenje metodom linearne polarizacije 32
3.4. Mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom 33
3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom 34
3.6. Ispitivanja stanja površine uzoraka SEM/EDS analizom 35
4. RASPRAVA 37
4.1. Utjecaj Mn na koroziju CuAlMn legure na potencijalu otvorenog strujnog kruga 37
4.2. Utjecaj Mn na koroziju CuAlMn legure pri visokim anodnim potencijalima 42
5. ZAKLJUČCI 45
6. LITERATURA 45

UVOD

Stoljećima metali imaju važnu ulogu kao konstrukcijski materijali, pri čemu se tehnike njihove obrade mijenjaju od brončanog i željeznog doba do danas. Upravo su legure s efektom prisjetljivosti oblika (*eng.* Shape Memory Alloy, SMA) značajna i rastuća skupina inteligentnih materijala koji imaju sposobnost „pamtiti“ izvorni oblik u koji se, zbog mogućnosti promjene u kristalografskoj strukturi, vraćaju zagrijavanjem iznad određene temperature. Legure s efektom prisjetljivosti oblika karakteriziraju dvije faze: visokotemperaturna austenitna i niskotemperaturna martenzitna faza.[1,2] Postoji više vrsta legura s efektom prisjetljivosti oblika, ali se rijetke koriste u industriji. Razlog tome su, najčešće neodgovarajuća svojstva ili pak visoki troškovi proizvodnje. U širim razmjerima se najviše koriste tri skupine legura s efektom prisjetljivosti oblika, a to su NiTi legure, zatim legure na bazi bakra te legure na bazi željeza uz dodatak odgovarajućih elemenata.[3]

Nikal-titanske legure (Nitinol) imaju odlična mehanička svojstva, dobar efekt prisjetljivosti oblika i superelastičnosti, kao i izvrsnu otpornost na koroziju i biokompatibilnost. Utvrđeno je da dodatak legirajućih elemenata kao što su Co ili Fe dovodi do značajnog smanjenja transformacijskih temperatura ovog uzorka.[2] Međutim, zbog intenzivne oksidacije titana, loše obradljivosti legure te u konačnici, skupih sirovina, proizvodnja ovih legura je iznimno zahtjevna. Zbog navedenih čimbenika, NiTi legure se nastoje zamijeniti legurama na bazi Cu, odnosno, na bazi CuAl. Al se leguri dodaje prvenstveno u svrhu smanjenja težine te povećanja korozijske otpornost legure. Međutim, CuAl legure proizvedene konvencionalnim postupcima često su vrlo krhke, što je povezano s njihovom velikom anizotropijom i krupnozrnatom mikrostrukturom.[3-5]

U svrhu poboljšavanja svojstava Cu-SMA legura najčešće se dodaje Ni, Ti ili Mn u malim količinama, pri čemu one kao takve imaju široko područje primjene u strojarskoj industriji, elektroindustriji, medicini itd.[5]

U ovom radu ispitan je utjecaj Mn na korozijsko ponašanje CuAlMn legure u NaCl otopini praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metode te elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Oštećenja na površini ispitivanih uzoraka potvrđena su svjetlosnim mikroskopom te SEM/EDS analizom.

1. OPĆI DIO

1.1. Povijesni razvoj legura s efektom prisjetljivosti oblika

Stoljećima metali imaju važnu ulogu kao strukturni materijali, pri čemu tehnike obrade tih metala sve više napreduju. S razvojem tehnologije i znanosti te boljeg razumijevanja efekta mikropovršine dolazi do razvoja novih kompozita i legura.[1,2]

Otkriće martenzitne strukture 1890. godine bio je veliki korak k razvoju legura s prisjetljivosti oblika. Prva ispitivanja na ovim materijalima proveo je Arne Olander 1932. godine. On je promatrao efekt prisjetljivosti oblika na zlato-kadmij leguri. Zatim slijede Greninger i Mooradian, koji su 1938. godine ispitivali slične pojave najprije na leguri tipa bakar-cink, a nakon toga i na leguri na bazi zlato-kadmij. Godinama kasnije, Chang i Read su upravo istražujući legure na bazi zlata-kadmija uveli pojam „efekta prisjetljivosti oblika".

1962. godine William J. Buehler i suradnici su svoja istraživanja usmjerili na pronalazak materijala koji ima visoku točku tališta te pokazuje veliku otpornost na udarce. Takav materijal je trebao služiti za izradu podvodnog raketnog oružja. Ispitivanja su provedena na 12 uzoraka, tako što su ih udarali čekićem. Otkriveno je da zadovoljavajuće rezultate daju legure na bazi NiTi, tzv. NiTiNOL legure. Ova grupa istraživača je nastavila istraživati navedene uzorke. NiTi legure zagrijavali su do tališta, hladili te potom bacali na pod, pri čemu su legure stvarale zvuk sličan zvuku zvona. Potom su legure hladili na fontani, ponovo ih zagrijali, pri čemu su opet dobili isti rezultat zvuka. Zaključili su da je jednostavnim postupkom grijanja i hlađenja došlo do promjene u atomskoj strukturi legure. U to vrijeme još nije bilo poznato da će upravo promjena u atomskoj strukturi dovesti do pojave efekta prisjetljivosti oblika. Daljnja istraživanja temeljila su se na dodavanju različitih elemenata u postojeće legure, pri čemu je ustanovljeno da dodatak Co i Fe u NiTi leguru dovodi do smanjenja transformacijskih temperatura. Narednih godina proučavan je mehanizam efekta prisjetljivosti oblika te njegova povezanost sa martenzitnom transformacijom. Prilikom tih ispitivanja uočen je još jedan efekt, tzv. superelastičnost koji je usko povezan s efektom prisjetljivosti oblika.[2]

Sva provedena istraživanja dovela su do velike komercijalne primjene legura s efektom prisjetljivosti oblik (različitog sastava) u raznim industrijama. Široka primjena zahtjevala je i ispitivanje radnih sredina u kojima će se dobivene legure koristiti, što je dovelo i do nekih negativnih posljedica njihove primjene.

1.2. Legure s efektom prisjetljivosti oblika

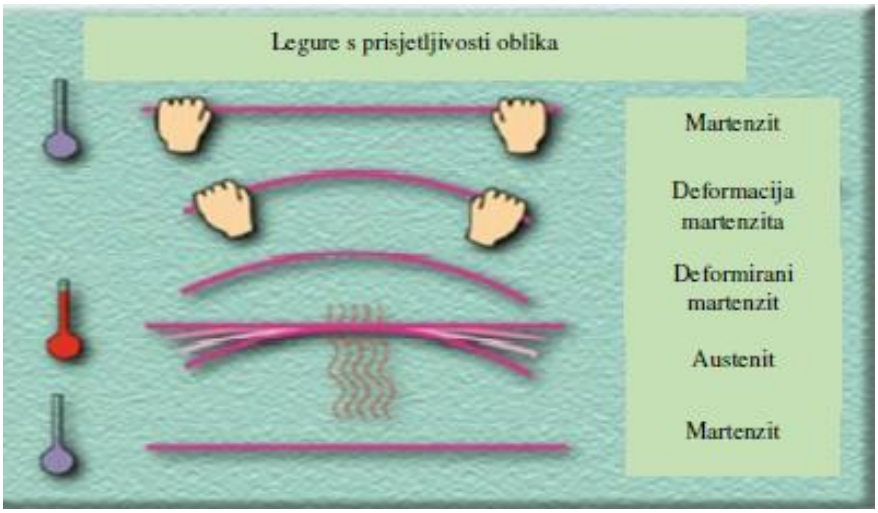
Legure s efektom prisjetljivosti oblika su materijali koji imaju sposobnost „pamćenja“ i povratka u prvobitan oblik nakon izlaganja odgovarajućem toplinskom tretmanu. Legure imaju svojstvo plastične deformacije pri relativno niskim temperaturama, a nakon izlaganja visokim temperaturama vraćaju se u prvobitno stanje. Do promjene oblika dolazi zbog austenitno-martenzitne transformacije u strukturi legure. Pored legura s efektom prisjetljivosti oblika postoje i feromagnetične legure s efektom prisjetljivosti oblika koje mijenjaju svoj oblik pod utjecajem jakog magnetskog polja. Feromagnetične legure s efektom prisjetljivosti oblika sve više dobivaju na značaju jer brže i učinkovitije odgovaraju promjenom oblika na utjecaj jakog magnetskog polja.[3,4]

Postoje različiti procesi proizvodnje legura s efektom prisjetljivosti oblika, kao što su indukcijsko taljenje, vakuumsko indukcijsko taljenje, brzo očvršćavanje (*eng*. melt spinning), kontinuirano vertikalno lijevanje, taljenje elektronskim snopom te plazmatsko lučno taljenje. Nakon odgovarajućeg postupka slijedi obrada legure vrućom deformacijom koja obuhvaća valjanje i kovanje te hladnom deformacijom koja uključuje vučenje i valjanje.

Zbog iznimnih svojstava koje posjeduju, ove legure imaju široku primjenu u raznim industrijama. Najviše se koriste u strojarskoj industriji, elektroindustriji, medicini, modnoj industriji, itd.[5]

1.3. Svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika

Legure s efektom prisjetljivosti oblika karakterizira nekoliko važnih svojstava kao što su pseudoplastičnost, efekt prisjetljivosti oblika te superelastičnost. Posjeduju dvije stabilne faze: visokotemperaturnu austenitnu fazu te niskotemperaturnu martenzitnu fazu. Na slici 1 je dan shematski prikaz promjene oblika uslijed temperaturne promjene.[6] Vidljivo je da svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika ovise o temperaturi. Pri nižoj temperaturi, sila koju je potrebno primjeniti da bi se materijal deformirao je vrlo mala. Nakon što se ukloni djelovanje sile materijal i dalje zadržava postignuti oblik (slično plastičnoj deformaciji) te tek kada se postigne ciljana temperatura materijal se vraća u prvobitno stanje.

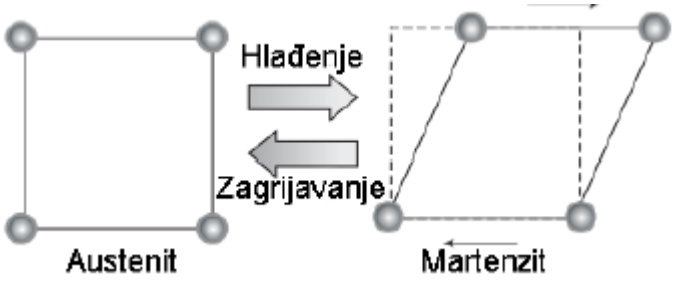


Slika 1. Transformacija legura s efektom prisjetljivosti oblika[6]

Pored toga, mnoga svojstva ovih legura kao što su modul elastičnosti, električna otpornost te specifični toplinski kapacitet ovise o temperaturi. Razlog ovog kompleksnog ponašanja je fazna transformacija do koje dolazi uslijed promjene temperature.[6,7]

1.3.1. Martenzitna transformacija

Keramike i većina metalnih materijala su kristalni materijali s atomima pravilno raspoređenim u tri dimenzije, tj. imaju pravilnu kristalnu strukturu. Do promjene strukture dolazi uslijed djelovanja temperature, agresivnog utjecaja okoliša ili nekog drugog čimbenika, pri čemu se fazna transformacija kristalnih materijala dijeli na difuzijsku i bezdifuzijsku. Kod difuzijske fazne transfomacije atomi napuštaju jednu kristalnu strukturu te prelaze u drugu procesom difuzije. Da bi se to ostvarilo, nužna je visoka temperatura koja omogućava veliku pokretljivost atoma. Kod bezdifuzijske transformacije prisutno je smično premještanje atoma te su kao takve, puno brže. U ovu skupinu spada martenzitna transformacija. Martenzitna transformacija predstavlja povratni kristalografski reorjentacijski proces između dviju stabilnih faza te je odgovorna za ponašanje legura s efektom prisjetljivosti oblika.[4,6] Na slici 2 je dan prikaz promjene oblika jedinične ćelije tijekom martenzitne transformacije, pri kojoj dolazi do promjene oblika austenitne faze, A (stabilna na višim temperaturama) u martenzitnu fazu, M (stabilna na nižim temperaturama).



Slika 2. Promjena oblika jedinične ćelije tijekom martenzitne transformacije[7]

Cjelokupni ciklus austenitno-martenzitne transformacije određuju sljedeće temperature:

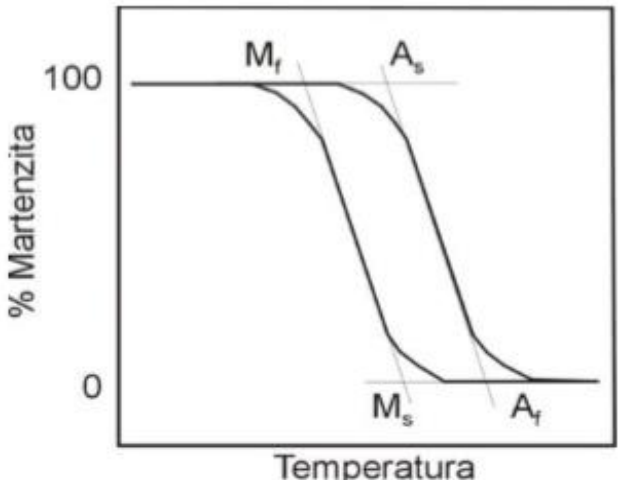
A_s – temperatura početka austenitne transformacije,

A_f – temperatura završetka austenitne transformacije,

M_s – temperatura početka martenzitne transformacije i

M_f – temperatura završetka martenzitne transformacije.[4]

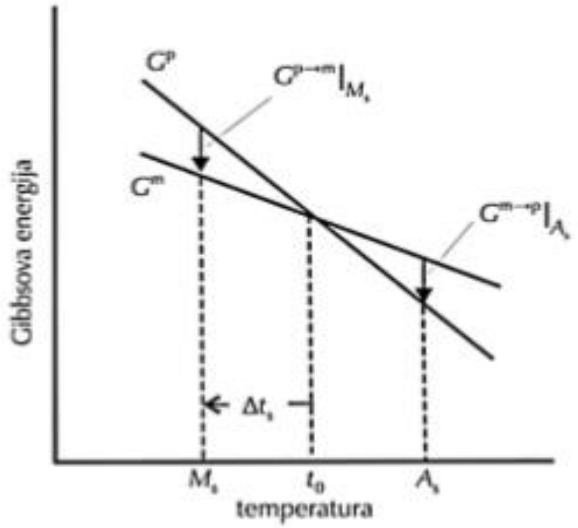
Vrijednosti temperatura karakterizira način toplinske obrade, kemijski sastav legure, veličina zrna i brzina hlađenja te broj transformacijskih ciklusa. Zbog nepreklapanja karakterističnih temperatura kod cikličkog procesa, dolazi do pojave histereze koja je vezana za martenzitnu transformaciju (slika 3), a posljedica je pokretanja atoma na samoj granici martenzitne faze.



Slika 3. Shematski prikaz temperaturne histereze i temperatura karakterističnih za martenzitnu transformaciju[5]

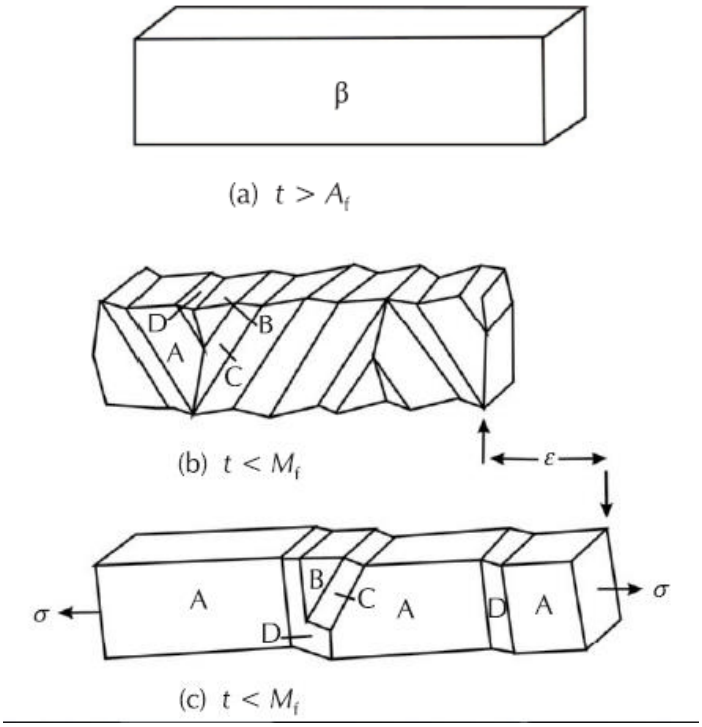
Određivanje temperatura transformacije (M_s, M_f, A_s, A_f) obično se obavlja praćenjem promjena fizikalnih svojstava u funkciji temperature, jer promjene na mikroskopskom nivou su zapravo promjene uzrokovane nekom vanjskom procesnom varijablom (tlak ili temperatura). Pokretačka sila nukleacije martenzita jest razlika Gibbsove slobodne energije između martenzitne, G^m, i austenitne, G^p, faze. Do nukleacije dolazi u trenutku kada je

slobodna energija martenzitne faze manja od slobodne energije austenitne faze pri temperaturama manjim od t_o, koja se definira kao temperatura termodinamičke ravnoteže (slika 4). Pri temperaturi t_o, slobodne energije obiju faza su jednake.[5]



Slika 4. Shematski prikaz promjene Gibbsove slobodne energije austenitne i martenzitne faze[4]

Tijekom martenzitne transformacije dolazi do prelaza iz faze visoko uređene austenitne faze (β-faza, slika 5a) u martenzitnu fazu niske uređenosti (slika 5b).[4]



Slika 5. (a) Shematski prikaz kristala β-faze kristala; (b) spontano nastali martenzit (A, B, C i D – sraslačke varijante nakon hlađenja i transformacije u martenzit); (c) martenzitna struktura koja je dominatna nakon podvrgavanja naprezanju[4]

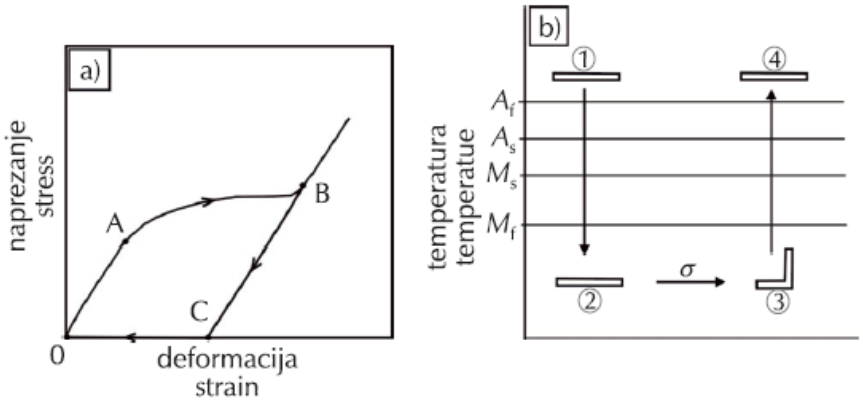
Ukoliko nema naprezanja, pločice martenzita nastaju spontano procesom sraščivanja ili klizanja, pri čemu ne dolazi do promjene oblika. Prilikom izlaganja materijala mehaničkom opterećenju dolazi do reorjentacije martenzitnih pločica te nastaje, makroskopski gledano neelastično istezanje, uz nastajanje dominantne varijante A martenzita u smjeru primijenjenog naprezanja (slika 5c). Nakon zagrijavanja materijala na određenu temperaturu, martenzit prelazi u austenit te deformacija nestaje.[4]

1.3.2. Efekt prisjetljivosti oblika

Materijali koji posjeduju efekt prisjetljivosti oblika, trenutni oblik dobivaju određenim postupkom, kao što je toplinska ili termomehanička obrada (tzv. „trening“ ili programiranje legure) pri čemu je najpoznatija metoda programiranja, deformiranje na povišenim temperaturama, iznad A_f temperature potom hlađenje na sobnu temperaturu uz stalnu izloženost legure naprezanju.[5,8]

Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

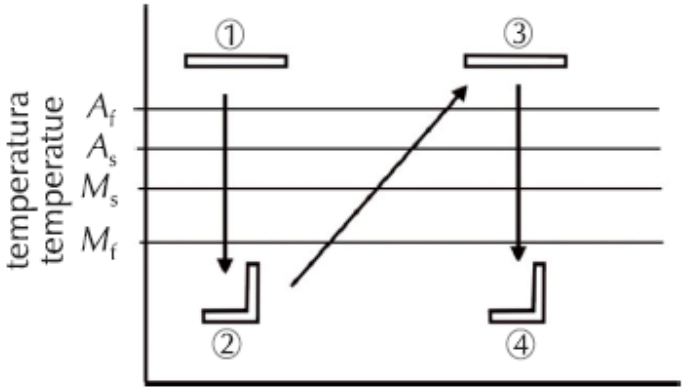
Jednosmjerni efekt nastaje kada se uzorak izloži mehaničkom opterećenju pri čemu naprezanje dostigne kritičnu vrijednost do točke A. U toj točki započinje transformacija samoprilagođavajućeg martenzita u deformacijski induciranom martenzitu te završava u točki B. Nakon završetka procesa opterećenje-rasterećenje, legura zadržava određeni oblik (točka C). Legura se vraća u prvobitan oblik zagrijavanjem te se inducira povratna fazna transformacija.[4] Opisani proces je poznat kao jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, a prikazan je na slici 6.



Slika 6. (a) Dijagram naprezanje - deformacija za leguru s efektom prisjetljivosti oblika; (b) prikaz jednosmjernog efekta s prisjetljivosti oblika (1 i 4 - izvorni oblik legure, 3 - oblik legure nakon naprezanja, a 2 - oblik legure nakon hlađenja)[4]

Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika omogućava leguri mijenjanje oblika tijekom toplinskih ciklusa (zagrijavanja i hlađenja) između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika.[4] Tijekom dvosmjernog efekta za vrijeme martenzitne transformacije, koja se odvija djelovanjem unutarnjih naprezanja, dolazi do mikrostrukturnih promjena. Da bi legura „zapamtila“ oba oblika, mora se podvrgnuti „treningu“ uz uvjet da je unutarnje naprezanje stabilno uslijed temperaturnih promjena.[4,9] Opisani efekt je prikazan na slici 7.



Slika 7. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika[4,9]

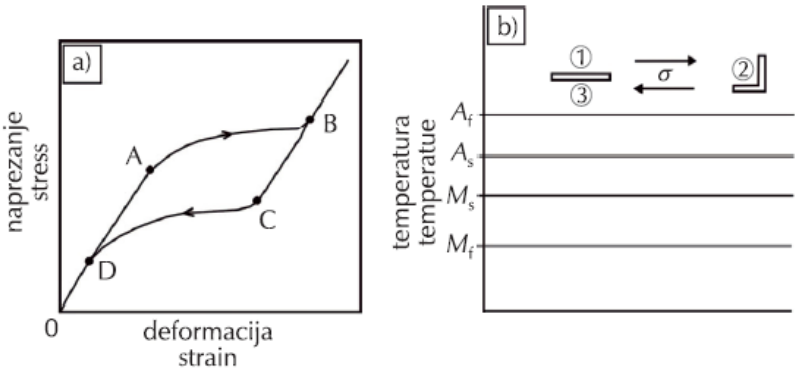
Iz svega navedenog, vidljivo je da kod jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika legura „pamti“ oblik austenitne faze, dok kod legura s dvosmjernim efektom prisjetljivosti oblika legura „pamti“ oblik austenitne i martenzitne transformacije što se postiže „treningom“ legure. Ukoliko se legura s dvosmjernim efektom prisjetljivosti oblika podvrgne jako malom naprezanju dolazi do značajnog pogoršavanja tog efekta. Iz tog razloga se najčešće koristi jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika.[4,5]

1.3.3. Pseudoplastičnost

Pseudoplastičnost je pojava nastanka martenzitne faze uslijed djelovanja termomehaničkog opterećenja tijekom kojeg iz austenitne faze nastaje martenzit induciran naprezanjem pri konstantnoj temperaturi.[4]

Pseudoplastičnost je svojstvo legura s efektom prisjetljivosti oblika koje se javlja iznad temperature završetka austenitne transformacije. Primjenom termomehaničkog opterećenja i konstantne temperature, naprezanjem nastaje inducirani martenzit, čija je struktura stabilna uz konstantnu primjenu sile, a prestankom djelovanja sile materijal prelazi u izvornu martenzitnu fazu.[9]

Prikaz makroskopskog ponašanja pseudoplastičnosti kod legura s efektom prisjetljivosti oblika daje dijagram naprezanje-istezanje (slika 8) koji je dobiven mehaničkim ispitivanjem na konstantnoj temperaturi. Pri mehaničkom naprezanju u uzorku se pojavljuje elastična deformacija, a kritična vrijednost deformacije određena je točkom A. Zatim se javlja martenzitna transformacija, odnosno povećava se udio martenzita, koja završava u točki B. U točki B je prisutan samo martenzit induciran naprezanjem. Tijekom procesa rasterećenja, legura se oporavlja od točke B do točke C te se u točki D dobiva austenit. Nakon provedenog ispitivanja, legura nema zaostalog istezanja.[4]



Slika 8. (a) Dijagram naprezanje – istezanje legure; (b) shematski prikaz pseudoplastičnosti (1 i 3 pznaćavaju oblik legure prije, a 2 nakon deformacije)[4]

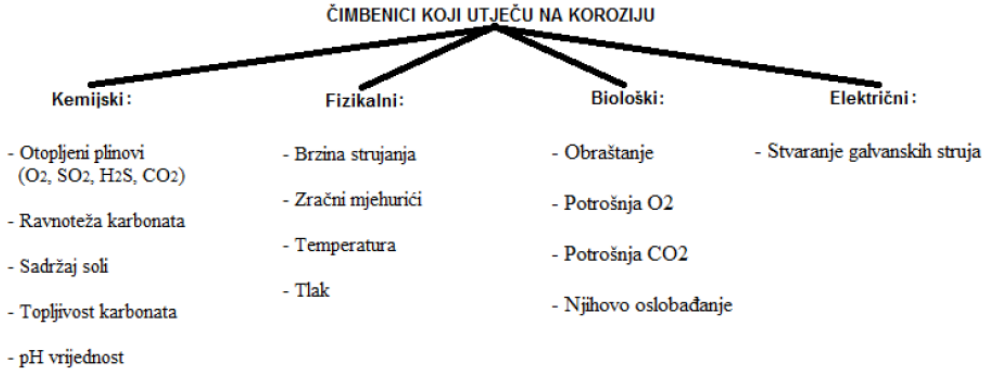
1.4. Legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra

U proizvodnji, primjeni i razvoju materijala jedno od značajnih svojstava jest i ekonomičnost materijala. Obzirom da su SMA legure na bazi NiTi dosta skupe, istraživanja Cu legura odvijala su se prvenstveno iz ekonomskih razloga. Osnovna podjela Cu legura s prisjetljivosti oblika je na legure sastava CuZn, CuAl i CuSn koje se mogu dodatno modificirati s još jednim ili dva elementa, čineći pri tome trokomponente ili četverokomponentne legure.[5] Najpoznatije trokomponentne legure su CuAlNi i CuZnAl, dok četverokomponente uključuju još elemenata kao što su Mn, B, Zr, Co, Ti, V ili Fe, a svrha im je poboljšavanje mikrostrukture.[10]

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

1.5. Korozija

Korozijski proces predstavlja fizikalno-kemijsku interakciju između materijala i okolne sredine, a dovodi do nenamjernog trošenja materijala što može rezultirati slabljenjem nosivosti i oštećenjem konstrukcije. Korozijskim procesom materijal se nastoji vratiti u prvobitno, ravnotežno stanje u kojem se nalazi u prirodi, tj. u oblik ruda.[11,12] Kao što je to prikazano na slici 9 na proces korozije djeluju različiti čimbenici koji dovode do promjene mehaničkih svojstava materijala.



Slika 9. Prikaz čimbenika koji utječu na proces korozije[13]

Korozija se može javiti u različitim oblicima, a klasifikacija se odvija uglavnom na temelju tri faktora; prirodi medija u kojem se javlja, mehanizmu korozijskog djelovanja te izgledu korozijskog napada (slika 10). Prema prirodi medija u kojem se javlja, korozija se klasificira kao „mokra“ ,odnosno „suha“ korozija. Podjela prema izgledu korozijskog napada uzima u obzir površinu materijala zahvaćenu korozijom (tj. da li je korodirala cijela površina materijala ili je pak korozijom zahvaćen samo dio površine), dok mehanizam korozijskog djelovanja obuhvaća razne elektrokemijske ili direktne kemijske reakcije.[14]

Prema mehanizmu djelovanja, korozija može biti kemijska i elektrokemijska. Kemijska korozija podliježe zakonima kemijske kinetike heterogenih procesa. Odvija se u neelektrolitima i suhim plinovima, a najčešće se javlja na ventilima i ispušnim cijevima motora te pri toplinskoj obradi čelika kod procesa zavarivanje itd. Primjer ove korozije je dan sljedećom reakcijom koja prikazuje oksidaciju metala s kisikom:

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



Slika 10. Klasifikacija korozije[13]

Elektrokemijska korozija je najraširenija oblik korozije metala u prirodi. Riječ je o redoks procesu koji se javlja između metala i elektrolita, a sastoji se od procesa oksidacije i redukcije. U najjednostavnijem slučaju elektrokemijska korozija se sastoji od dvije parcijalne reakcije, jedne anodne te jedne katodne reakcija, pri čemu su neplemenitiji dijelovi površine metala anode, a plemenitiji dijelovi katode. Na anodnom dijelu površine metal se troši, tj. otapa se u obliku kationa koji odlaze u okloni elektrolit. Istovremeno stvoreni višak elektrona putuje prema katodnim dijelovima površine metala gdje se vežu s oksidansima iz okoline. Primjer ove korozije je dan sljedećom reakcijom koja prikazuje otapanje metala u kiselini:

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

Reakcija (2) se može rastaviti na parcijalne elektrokemijske reakcije:

Anodna reakcija: $\mathrm{Me(s) \rightarrow Me^{2+}(aq) + 2e^-}$ (3)

Katodne reakcije u kiselom mediju:

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

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

Prema korozijskim sredinama korozija se dijeli na: atmosfersku koroziju, koroziju u tlu (uz prisustvo aerobnih/anaerobnih bakterija), napetosnu koroziju, biokoroziju, koroziju uslijed lutajućih struja, erozijsku i kavitacijsku koroziju te korozijski zamor uz dinamičko naprezanje. Već je spomenuta i podjela korozije prema izgledu korozijskog napada, a u tu grupu spada jamičasta, jednolika, pjegasta, interkristalna korozija i dr.

1.5.1. Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala

Brzina korozije ovisi o raznim utjecajima iz okoliša pri čemu su najvažniji pH vrijednost, temperatura, prisutnost kisika, prisutnost aniona koji sudjeluju u primarnim i sekundarnim reakcijama i dr.[15]

- ***Utjecaj pH medija***

Pri promatranju utjecaja pH medija uzima se u obzir da H^+ ioni mogu izravno sudjelovati u eletrodnoj reakciji kao katodni depolarizatori, ili mogu neizravno sudjelovati u sekundarnim reakcijama pri čemu dolazi do promjene svojstava okoliša ili zaštitnih slojeva na metalu. Naime, OH^- ioni sudjeluju u sekundarnim reakcijama uslijed čega nastaju produkti koji prekrivaju površinu materijala te na taj način smanjuju korozijski proces.

- ***Prisutnost otopljenih mineralnih soli***

Prisutnost otopljenih mineralnih soli dovodi do povećanja električne vodljivosti fluida što olakšava korozijske procese. Prisutne soli mogu djelovati oksidirajuće, mogu mijenjati pH otopine ili mogu biti neutralne. NaCl je sol koja ne utječe na pH vrijednost otopine, glavni je sastojak morske vode. Prisutni Cl^- ioni ubrzavaju korozijske procese, dok u većim koncentracijama mogu smanjiti njenu brzinu uslijed smanjene topljivosti kisika.[15]

- ***Utjecaj temperature***

Promjena temperature utječe na korozijski proces na različite načine, ovisno o obilježju korozijskog sustava.[15] Prema Arrheniusovoj jednadžbi, s porastom temperature dolazi i do povećanja brzine pojedinih korozijskih procesa. U otvorenom sustavu, porastom temperature smanjuje se topljivost kisika što rezultira smanjenjem brzine korozije, dok se kod zatvorenog sustava korozija ubrzava porastom temperature jer u elektrolitu ostaje otopljen kisik.

- ***Kretanje medija***

Povećanje brzine gibanja korozijskog medija (ili površine metala) uglavnom dovodi do povećanja brzine korozije jer korozijski agensi većom brzinom dolaze do metalne površine, a debljina prijanjajućih naslaga na metalu (kroz koje korozijski agensi difundiraju) je manja.[16]

Protok fluida odstranjuje i korozijske produkte koji bi se mogli inače akumulirati na površini metala te na taj način smanjiti daljnju koroziju. Velike brzine gibanja fluida mogu rezultirati erozijskom korozijom koju karakterizira konstantno uklanjanje zaštitnih filmova s površine metala djelovanjem abrazivnih čestica fluida što rezultira korozijskim napadom na golu metalnu površinu.

1.5.2. Korozija bakra i njegovih legura

Bakar je metal koji je prilično otporan prema utjecaju atmosferske korozije. Naime, na njegovoj površini nastaje zaštitni film korozijskih produkata (patina), koji bazno sadrži bakrov(II) sulfat i bakrov(II) hidroksid ($CuSO_4 \cdot 3\,Cu(OH)_2$).[12] Karakteristika bakra je spora i ravnomjerna korozija u kiselinama nižih koncentracija (kao što je octena kiselina) pri čemu aeracija pospješuje daljnju koroziju, dok je u koncentriranoj kloridnoj kiselini brzina korozije velika zbog stvaranja kompleksnih iona $CuCl_2^-$ i $CuCl_4^{2-}$.

Otapanje bakra u prisutnosti kiselina prikazuje se parcijalnim reakcijama:

A: $Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$ (6)

$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$ (7)

K: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (8)

Koncentrirane jake lužine (NaOH i KOH) polako i ravnomjerno nagrizaju bakar, a slična situacija se javlja i kod kiselina niskih koncetracija pri čemu nastaju $HCuO_2^-$ ioni. U vodenim otopinama korozija bakra se odvija prilično sporo, a intezitet ovog procesa ovisi o dostupnosti kisika koji na bakar djeluje kao depolarizator, čak i u kiselim sredinama. Osim kisika, koroziju ubrzavaju i jaki oksidansi kao što su $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuCl_2$, $SnCl_4$, $Hg(NO_3)_2$ i $AgNO_3$ koji s ionima bakra tvore topljive produkte. Otopine ostalih soli mogu postati opasne samo uz pojavu aeracije ili brzog strujanja elektrolita, pri čemu se redovito javljaju pjegasta i točkasta korozija. U otopinama sulfida, bakar sporo korodira prevlačeći se slojem smeđe ili crne patine (CuS ili Cu_2S) slabih zaštitnih svojstava. Ovi slojevi na električnim uređajima i instalacijama stvaraju problem i ugrožavaju pouzdanost rada. Aerirane otopine koje sadrže amonijeve soli ili cijanide su osobito agresivne jer u njima nastaju topljivi produkti korozije formirajući stabilne komplekse. U vodenim otopinama elektrolita kao osnovni produkt korozije bakra nastaje Cu^{2+} ion, dok Cu^+ ioni nastaju samo ako se stvaraju stabilni kompleksi.

1.6. Metode ispitivanja korozije

Zbog raznovrsnosti korozijske problematike, postoje različite metode i oprema kojom se provode ispitivanja korozijskih uzoraka i sustava. Podjela metoda za ispitivanje korozije:[17]

- ***Kontrola površine materijala*** **–** podrazumijeva vizualni pregled površine materijala pri čemu se utvrđuje pojava i oblik korozije, mjesta zahvaćena korozijom i njihov udio. U tu svrhu mikroskopom se pregledava površina materijala, a posebnim tehnikama može se odrediti i sastav korozijskih produkata (rendgenska difrakcija, nuklearna magnetska rezonancija i druge tehnike).
- ***Gravimetrijska metoda*** **–** temelji se na mjerenju promjene mase uzorka uslijed izlaganja materijala agresivnom mediju.
- ***Volumetrijska metoda*** **–** temelji se na mjerenju volumena vodika nastalog uslijed korozije metala u kiselom mediju ili pak utrošenog kisika tijekom oksidacije metala.
- ***Analitičke metode*** **–** tu spadaju spektrofotometrija, polarografija i dr., a temelje se na mjerenju promjena koncentracije korozijskih produkata u otopini.
- ***Konduktometrijske metode*** **–** mjeri se razlika električnog otpora prije i nakon izlaganja uzorka korozijskom mediju.
- ***Elektrokemijske metode*** **–** omogućavaju bolju analizu katodnih i anodnih procesa koji se događaju uslijed korozije materijala pri čemu se koriste tehnike s izmjeničnom (*engl.* alternating current, *ac*) i istosmjernom strujom (*engl.* direct current, *dc*).

1.6.1. Elektrokemijske metode

Sve elektrokemijske metode su indirektne metode, temelje se na Faradayevim zakonima, a dovode u vezu prijenos tvari i vrijeme s prijenosom naboja. Velika prednost elektrokemijskih metoda je relativno kratko vrijeme mjerenja, visoka točnost pri procjeni mehanizama elektrodnih procesa te mogućnost kontinuiranog praćenja brzine elektrokemijske reakcije. Značajan nedostatak uobičajenih elektrokemijskih metoda je promjena elektrokemijskog sustava pri polarizaciji. Polarizacija može dovesti do ireverzibilnih promjena specifičnih parametara kao što su hrapavost površine, adsorpcija i apsorpcija vodika, formiranje površinskih slojeva te redoks reakcije inhibitora.

Načelno se sve metode mjerenja mogu podijeliti u dvije grupe. U prvu grupu spadaju stacionarne metode, kojim se promatra elektroda kod koje je uspostavljeno stacionarno stanje tj. kada se brzine pojedinih procesa ne mijenjaju s vremenom. Druga grupa obuhvaća jedan veći broj tzv. nestacionarnih ili prijelaznih metoda kod kojih se jedna električna veličina održava konstantnom ili kontrolirano promjenjivom, a prati se promjena druge električne veličine s vremenom. Sve prijelazne metode uglavnom su izvedene iz četiri osnovne:[18]

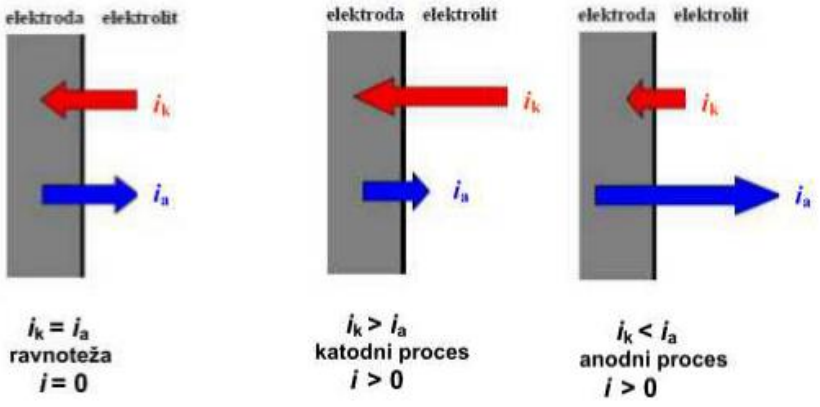
a) Metode linearno promjenjivog potencijala (potenciodimaničke metode), kod kojih se određenom brzinom mijenja potencijal elektrode, a prati promjena jakosti struje;
b) Metoda konstantnog potencijala (potenciostatska pulsna metoda), kod koje se elektroda naglo prevodi na željenu vrijednost potencijala te prati promjena struje s vremenom;
c) Metoda konstantne struje (galvanostatska pulsna metoda), kod koje se na elektrodu dovodi impuls konstantne jakosti struje te se prati promjena potencijala s vremenom;
d) Metode periodično promjenjivog potencijala, kod kojih se potencijal elektrode mijenja periodično u okviru unaprijed zadanih granica, a promatra se promjena drugih električnih veličina. Ovisno o obliku vremenske funkcije potencijala (sinusoidna, trokutasta ili pravokutna) razvile su se različite metode mjerenja.

1.6.1.1. Potenciodinamičke polarizacijske metode

Elektrokemijske reakcije odvijaju se na granici faza kruto/tekuće te obuhvaćaju sve pojave karakteristične za heterogene procese. Kao posljedica odvijanja reakcije javlja se usmjereni prijelaz elektrona u tankom sloju elektrolita (elektrokemijski dvosloj) koji je u kontaktu s elektrodom. Prijelaz elektrona preko međufazne granice predstavlja usmjeren tok naboja što rezultira pojavom električne struje, *i*, koja se može zabilježiti i pratiti u vanjskom strujnom krugu.[18-20]

Gustoća struje koja na svakoj elektrodi pojedinačno odgovara reakciji oksidacije zove se parcijalna anodna gustoća struje, i_a, i u stanju ravnoteže jednaka je gustoći struje reakcije redukcije, parcijalnoj katodnoj gustoći struje, i_k. Pošto apsolutna vrijednost ovih dviju parcijalnih struja određuje brzinu izmjene tvari između dviju faza u ravnotežnom stanju, ona se zove gustoća struje izmjene, i_0. Struja izmjene je karakteristična veličina za svaki elektrodni sustav. Ako se gustoće struja prikažu strelicama čije su dužine proporcionalne njihovim vrijednostima, za elektrokemijsku ravnotežu na granici faza metal/elektrolit (za obje elektrode u ćeliji) dobije se slučaj prikazan na slici 11.a , tj: $i_a = |i_k| = i_0$.[18-20]

Prema dogovoru anodna struja ima pozitivni, a katodna negativni predznak te ova jednakost traži apsolutnu vrijednost katodne struje. U stanju ravnoteže procesi na elektrodama su povratni (reverzibilni), tj. ukoliko se pod nekim utjecajem pokrenu u jednom smjeru nekom beskonačno malom brzinom, sustav se može vratiti u prethodno stanje obrtanjem tog utjecaja (i = 0). Međutim, ukoliko se procesi na elektrodama pokrenu konačnom brzinom, prethodno stanje ne može se u potpunosti vratiti. Procesi koji se odvijaju konačnom brzinom su ireverzibilni, a postižu se polarizacijom ćelije ($i > 0$). Polarizacija je odraz energije potrebne da se elektrodni procesi u ćeliji pokrene željenom brzinom (tj. da se poveća parcijalna anodna struja na anodi, a katodna na katodi), što je prikazano na sl. 11b. Pri tome treba imati na umu da je struja koja teče kroz vanjski strujni krug, i, jednaka struji na katodi i anodi, a da je struja na svakoj elektrodi jednaka razlici parcijalnih struja na toj elektrodi.[18,19]



Slika 11. Shematski prikaz parcijalnih gustoća struja na elektrodi: a) pri ravnoteži; b) pri polarizaciji ćelije[21]

Polazeći od teorije prijelaznog stanja dobivaju se izrazi koji povezuju ovisnost parcijalne katodne i anodne gustoće struje, i_k, i_a, o prenaponu elektrode, η (η je odstupanje stvarnog potencijala elektrode, E_i, od ravnotežnog potencijala, E_r; $\eta = E_i - E_r$):[18-20]

$$i_k = i_0 \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT}\eta\right) \tag{9}$$

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{(1-\beta) z F}{RT}\eta\right) \tag{10}$$

gdje je β koeficijent prijelaza, z broj izmijenjenih elektrona, F Faradayeva konstanta, R opća plinska konstanta, a T temperatura. Logaritmiranjem jednadžbi (9) i (10) dobivaju se izrazi:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\beta z F}\log i_0 - \frac{2.3RT}{\beta z F}\log i_k \tag{11}$$

$$\eta = \frac{2.3RT}{(1-\beta) z F}\log i_0 + \frac{2.3RT}{(1-\beta) z F}\log i_a \tag{12}$$

koji predstavljaju empirijsku Tafelovu jednadžbu:

$$\eta = a + b \log i \tag{13}$$

Tafelova jednadžba dobivena je eksperimentalnim putem pri proučavanju katodnog procesa izlučivanja vodika na različitim metalima.

Dakle, uspoređivanjem jednadžbi (11) i (12) s Tafelovom jednadžbom (13) moguće je definirati Tafelove konstante za katodni (a_k, b_k) i anodni (a_a, b_a) proces:

Katodni proces:

$$a_k = \frac{2.3RT}{\beta zF} \log i_0 \tag{14}$$

$$b_k = -\frac{2.3RT}{\beta zF} \tag{14}$$

Anodni proces:

$$a_a = \frac{2.3RT}{(1-\beta) zF} \log i_0 \tag{15}$$

$$b_a = \frac{2.3RT}{(1-\beta) zF} \tag{15}$$

Jednadžbe (9-12) izuzetno su značajne u proučavanju elektrokemijskih reakcija. One ukazuju na strogu logaritamsku ovisnost između potencijala, odnosno prenapona elektrode i gustoće parcijalne struje. Na ravnotežnom potencijalu parcijalne struje su jednake i određene su gustoćom struje izmjene. Kad potencijala različitih od ravnotežnog, narušava se jednakost suprotnih procesa, a razlika u gustoćama struje pri ostvarenom potencijalu predstavlja ukupnu struju, koja se može registrirati u vanjskom strujnom krugu, i:[18-20]

$$i = i_a - |i_k| \tag{16}$$

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

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\beta) zF}{RT} \eta \right] - \exp\left[-\frac{\beta zF}{RT} \eta \right] \right\} \tag{17}$$

Ova jednadžba, poznata kao Butler-Volmerova jednadžba, predstavlja osnovnu jednadžbu elektrodne kinetike.[18-20]

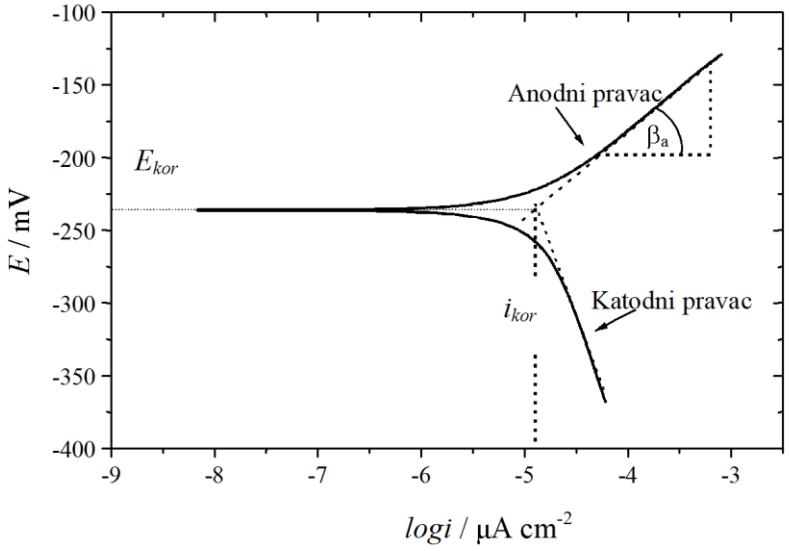
Wagneer i Traud, kao i Mansfeld pokazali su da se i za korozijski proces - ako su anodna i katodna reakcija kontrolirane prijenosom naboja - može primijeniti jednadžba:

$$i = i_{kor} \left\{ \exp\left[\frac{2.3(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp\left[-\frac{2.3(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \tag{18}$$

koja je po svojoj suštini Butler-Volmerova jednadžba. b_a i b_k su anodni i katodni Tafelovi nagibi, i_{kor} je gustoća korozijske struje, a E_{kor} korozijski potencijal.

Eksponencijalna priroda jednadžbe (17), odnosno (18), ukazuje da već pri relativno malim anodnim ili katodnim prenaponima ($\approx \pm$ 100 mV) jedan član u Butler-Volmerovoj jednadžbi postaje zanemariv u odnosu na drugi pa se jednadžba pretvara u Tafelovu ovisnost tj. jednadžbu pravca. Dakle, Tafelova ovisnost se javlja samo u području većih katodnih ili

anodnih polarizacija elektrode.[18-20] Ova činjenica je vidljiva i na slici 12. Naime, krivulje ovisnosti vanjske struje o potencijalu (opisane Butler-Volmerovom jednadžbom) pri većim prenaponima poprimaju linearne ovisnosti (opisane Tafelovom jednadžbom). Postoji sada zgodna eksperimentalna mogućnost da se ekstrapolacijom anodne i katodne polarizacijske krivulje do međusobnog presjeka odredi korozijska struja, i_{kor}, koja se uspostavlja na korozijskom potencijalu, E_{kor}.[22,23]



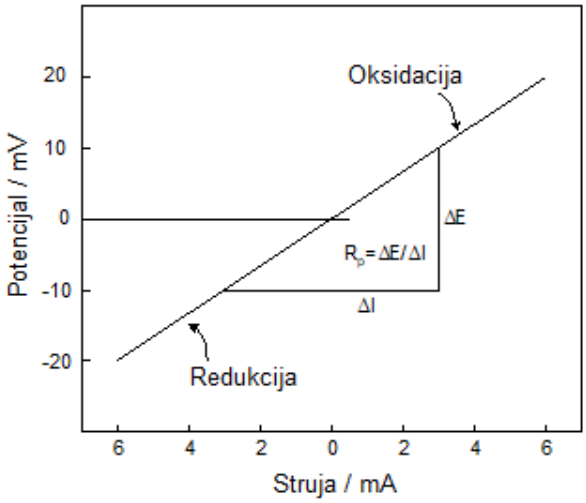
Slika 12. Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja[24]

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

Ove promjene moguće je izbjeći snimanjem *i-E* ovisnosti u uskom području potencijala tj. ± 20 mV vs. E_{kor}. Teorijske osnove ove metode, poznate kao metoda linearne polarizacije ili metoda polarizacijskog otpora, R_p, postavili su znanstvenici Stern i Geary.[23,24]

Glavna prednost ove nedestruktivne metode je u tome što omogućava da se mjerenje može ponavljati više puta na istom uzorku, dozvoljavajući uspješnu primjenu metode u svrhu korozijskog monitora te određivanja točke početka stacionarne korozije metala. Ova metoda našla je veliku primjenu u laboratorijskim ispitivanjima te u industrijskim pogonima.

Kao što se vidi sa slike 13 struja linearno raste s porastom potencijala elektrode. Na korozijskom potencijalu struja je jednaka nuli. Elektrodni polaritet se mijenja iz katodnog u anodni pri prolazu kroz točku koja odgovara korozijskom potencijalu.



Slika 13. Eksperimentalno izmjeren R_p

Korozijska struja, i_{kor}, je u vezi s nagibom pravca ($\Delta E/\Delta i$) na dijagramu preko izraza:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_k}{2.3(i_{kor})(b_a + b_k)} \tag{19}$$

Nagib pravca u skladu s kinetikom korozijskih procesa definira polarizacijski otpor, R_p. Preuređenjem jednadžbe (19) dobiva se izraz za i_{kor}:

$$i_{kor} = \frac{b_a b_k}{2.3(b_a + b_k)}\left(\frac{\Delta i}{\Delta E}\right) \tag{20}$$

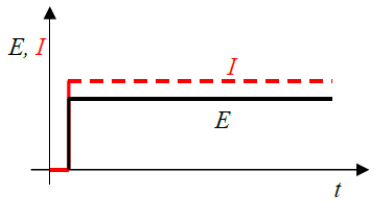
Odnosno i_{kor} je opisana poznatom Stern-Gearyevom jednadžbom:[23]

$$i_{kor} = \frac{b_a b_k}{2.3(b_a + b_k)}\frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \tag{21}$$

1.6.1.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda koja omogućava uspješno istraživanje elektrokemijskih procesa i promjena na granici faza. Ovom metodom se na sustav djeluje signalom izmjeničnog potencijala, *E*, ili izmjenične struje, *I*, (*ac* signalom) vrlo male amplitude u širokom području frekvencija, *f*, a odziv sustava je kompleksna veličina impedancije, *Z*. Primjenom EIS do izražaja dolaze električna svojstva granice faza uzorak/elektrolit koja se mogu opisati ekvivalentnim krugom sastavljenim od otpornika, *R*, kondenzatora, *C*, zavojnice, *L* itd.

Za bolje razumijevanje metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije potrebno je znanje teorije izmjenične struje, *ac*-teorije (*eng*. alternating current, *ac*). Na samom početku potrebno je razmotriti teoriju istosmjerne struje, *dc*-teoriju (*eng*. direct current, *dc*), kao poseban slučaj *ac*-teorije. Naime, tu potencijal ne ovisi o vremenu, odnosno frekvencija (*f*) je jednaka nuli.



Slika 14. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u *dc*-teoriji (kod $f = 0$)[25]

U skladu s *dc*-teorijom otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$R = \frac{\Delta E}{I} \tag{22}$$

Kako je otpor skalarna veličina ima vrijednost realnog broja te predstavlja jedini element koji sprječava protok elektrona u *dc*-krugu.

Kod *ac*-teorije potencijal nije konstantan, odnosno frekvencija nije jednaka nuli. Sinusno promjenjivi potencijal (slika 15) opisuje se izrazom:

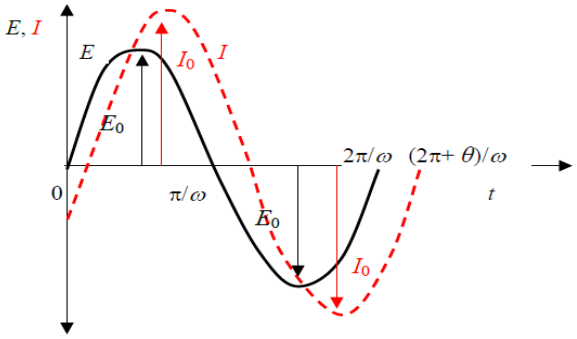
$$E(\mathrm{t}) = E_0 \sin \omega t \tag{23}$$

gdje je $E(\mathrm{t})$ trenutačni potencijal u bilo kojem vremenu t, E_0 je amplituda, a ω kutna frekvencija ($\omega=2\pi f$).

Rezultirajuća struja (slika 15) je također sinusnog oblika:

$$I(\mathrm{t}) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \tag{24}$$

$I(\mathrm{t})$ je trenutačna struja u bilo kojem vremenu t, I_0 je amplituda, a θ fazni kut.



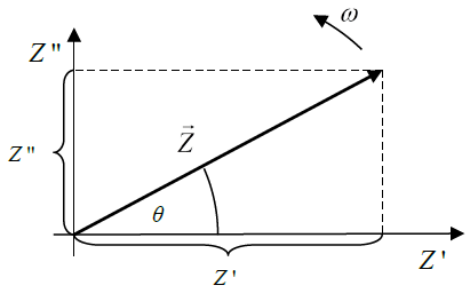
Slika 15. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u *a* -teoriji (kod $f \neq 0$)[25]

U slučaju *ac* strujnog kruga protok elektrona mogu sprečavati spora elektrodna kinetika, sporo odvijanje kemijske reakcije i difuzija, odnosno otpornički, kapacitivni i induktivni elementi u sustavu. Jednadžba Ohmovog zakona za *ac* strujni krug može se prikazati izrazom:

$$\Delta Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \tag{25}$$

gdje je Z impedancija ili kompleksni otpor u krugu izmjenične struje.

Impedancija je vektorska veličina te se kod numeričke analize prikazuje u kompleksnoj ili Gaussovoj ravnini pomoću njezine realne (Z') i imaginarne (Z'') komponente (slika 16).



Slika 16. Prikaz vektor Z pomoću realne (Z') i imaginarne (Z'') koordinate[25]

Uzimajući u obzir imaginarnu jedinicu, $j = \sqrt{-1}$, koja se uvodi u slučaju jednadžbi koje se ne mogu riješiti u polju realnih brojeva, realna i imaginarna komponenta impedancije se mogu predstaviti jednadžbom:

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \tag{26}$$

Prema slici 16 apsolutna vrijednost impedancije, odnosno dužina vektora $\vec{Z}$ je:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \tag{27}$$

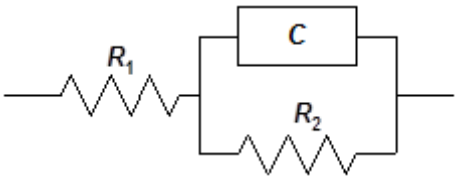
a fazni kut je:

$$\theta = \frac{Z''}{Z'} \tag{28}$$

Impedancija i ekvivalentni krug elektrokemijske ćelije

Pri protjecanju struje kroz elektrokemijsku ćeliju dolazi do promjene razlike potencijala na granici faza radna elektroda/otopina. Granična površina pokazuje pojavu električnog otpora, pri čemu je, za razliku od običnog konstantnog otpora, električni otpor elektrode funkcija potencijala. Ovaj električni otpor elektrode naziva se još i faradayski otpor, R_2. Kako granična površina, zbog elektrokemijskog dvosloja, ima i osobine električnog kondenzatora specifičnog kapaciteta, neposredno slijedi da se električne osobine elektrode mogu prikazati

Radlensovim ekvivalentnim krugom, sastavljenim od paralelno povezanog kondenzatora, *C*, koji ima kapacitet elektrokemijskog dvosloja, i specifičnog otpornika koji ima svojstva faradayskog otpora reakcije i odgovara otporu prijenosa naboja (slika 17). R_1 je otpor elektrolita i jedina je komponenta otpora koja je konstantna i ne ovisi o jakosti struje.



Slika 17. Radlensov električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije

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

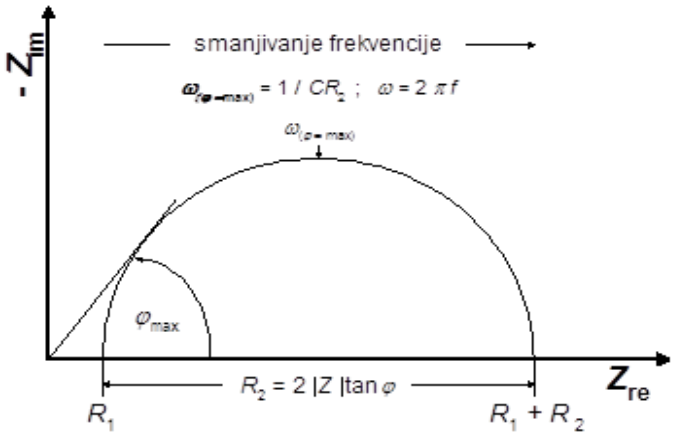
- realna komponenta potencijala (E_{re}) i imaginarna komponenta potencijala (E_{im}),
- realna komponenta struje (I_{re}) i imaginarna komponenta struje (I_{im}).

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

Nyquist kompleksna ravnina[26]

Nyquistov dijagram predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{im}, prema realnoj komponenti, Z_{re}, za svaku frekvenciju signala izmjeničnog napona (slika 18).

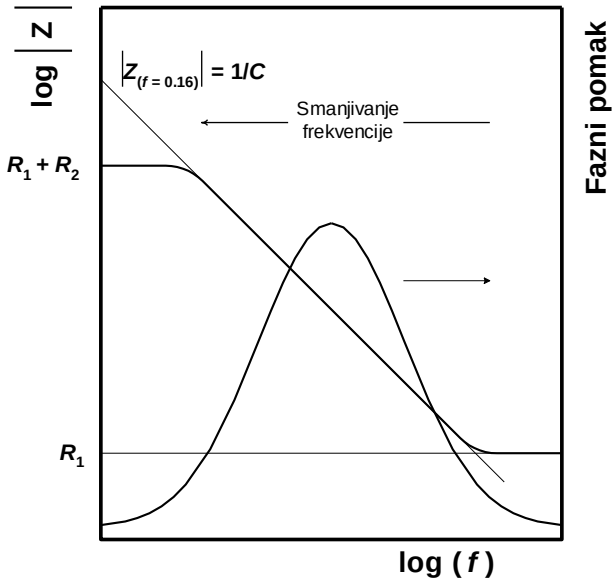
Odziv sustava za elektrodu koja se može prikazati Radlensovim ekvivalentnim krugom je polukrug koji siječe realnu os impedancije kod visokih i niskih frekvencija. Sjecišta polukruga s realnom komponentom impedancije omogućavaju određivanje otpora elektrolita (kod visokih frekvencija) i faradayskog otpora (kod niskih frekvencija). U ovim slučajevima imaginarna komponenta impedancije je jako mala, fazni pomak blizu 0^o, a impedancija ne ovisi o frekvenciji. Između ove dvije granične točke do izražaja dolazi imaginarni udio u impedanciji, odnosno njen kapacitivni učinak. Fazni pomak više nije nula, a vrijednost mu se mijenja s frekvencijom. Frekvencija koja odgovara vrhu polukruga, odnosno frekvencija kod koje fazni pomak ima maksimalnu vrijednost može poslužiti za određivanje kapaciteta dvosloja.



Slika 18. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav

Bode kompleksna ravnina[26]

Na slici 19 prikazan je Bodeov dijagram za jednostavni Randlesov ekvivalentni krug. U ovom dijagramu prikazuju se ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$, i faznog pomaka, φ, o logaritmu frekvencije, f (ili logaritmu kružne frekvencije).



Slika 19. Bode dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav

U Bodeovom prikazu se uočavaju dva platoa: jedan u području niskih frekvencija i drugi u području visokih frekvencija. Platoi određuju komponente omskog otpora u sustavu, tj. R_1 kod visokih frekvencija i $R_1 + R_2$ kod niskih frekvencija. U području srednjih frekvencija uočava se linearna ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije uz karakterističan nagib Bodeovog pravca -1. Ovo područje frekvencija određeno je

kapacitetom elektrokemijskog dvosloja, čiju je vrijednost moguće odrediti produživanjem Bodeovog pravca do sjecišta s apsolutnom vrijednosti impedancije pri $f = 0.16$ Hz.

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

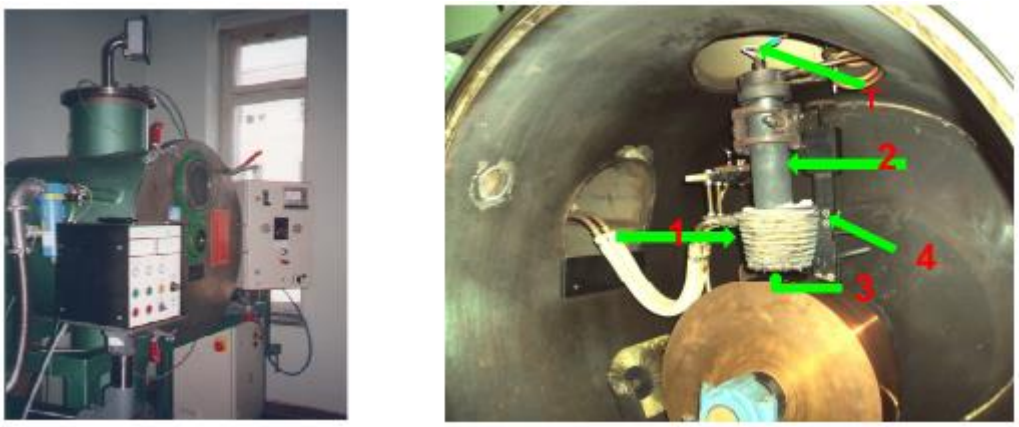
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema radne elektrode

Ispitivanja u ovom radu obavljena su na trakama CuAlMn legura sljedećeg sastava (izraženo u masenim %):

- Cu-12%Al-4%Mn (uzorak A),
- Cu-12.3%Al-5.2%-Mn (uzorak B),
- Cu-12%Al-6%Mn (uzorak C).

Trake CuAlMn legura pripremljene su metodom brzog hlađenja na bakrenom kotaču (*engl.* melt spinning) na uređaju koji se nalazi na Naravoslovnotehniškom fakultetu Sveučilišta u Ljubljani (slika 20).



a) b)

Slika 20. a) Uređaj za dobivanje traka legura metodom brzog hlađenja, b) unutrašnjost uređaja

Postupak pripreme traka legure započeo je induktivnim taljenjem (1) u grafitnom loncu za taljenje (2) u atmosferi Ar. U loncu je osiguran nadtlak nad talinom. Na donjem dijelu lonca nalazila se mlaznica (3) preko koje se talina ubrizgavala na obodnu površinu rotirajućeg bakrenog valjka promjera 40 cm. Mlaznice su bile izmjenjive i različitih dimenzija (ovisno o fizikalnim svojstvima taline), a uglavnom reda veličine 1 mm. Uređaj je imao i modul za pozicioniranje (4), koji je omogućavao nagib lonca i namještanje odgovarajućeg kuta između mlaznice i obodne površine valjka. Oznaka TE na slici b) odnosi se na termoelement Pt-PtRh (S-tip). Talina je padala na brzo-rotirajući bakreni valjak gdje se hladila velikom brzinom. Uslijed centrifugalne sile talina se odvajala od kotača pri čemu je nastala traka legure širine 4–5 mm i debljine 30–100 μm.

Ovako pripremljeni uzorci CuAlMn traka (s različitim sadržajem Mn, slika 21.a) izrezani su na odgovarajuće dimenzije, a električni kontakt ostvaren je lemljenjem s izoliranom bakrenom

žicom. Zalemljeni spoj je očišćen ultrazvučno s etanolom, osušen te prekriven izolacijskom smjesom, čime je spriječen kontakt zalemljenog spoja s elektrolitom (slika 21b).
Zbog male debljine CuAlMn traka, elektrode su prije svakog mjerenja samo ultrazvučno odmašćiene u etanolu te ispirane u deioniziranoj vodi.



a) b)

Slika 21. a) Traka legure dobivena postupkom brzog hlađenja, b) pripremljena elektroda za elektrokemijska mjerenja

2.2. Priprema otopine elektrolita

Korozijsko ponašanje CuAlMn traka (s različitim sadržajem Mn) ispitano je u 0.9 % NaCl otopini, pH = 7.4, pri temperaturi od 37 ^{o}C. Otopina NaCl-a pripremljena je otapanjem izvagane mase krute soli (čistoće p.a.) u deioniziranoj vodi. pH vrijednost otopine podešena je dodatkom NaOH i HCl otopina koncentracija 0.1 mol dm^{-3} korištenjem pH-metra Seven Multi firme Mettler Toledo (slika 22).

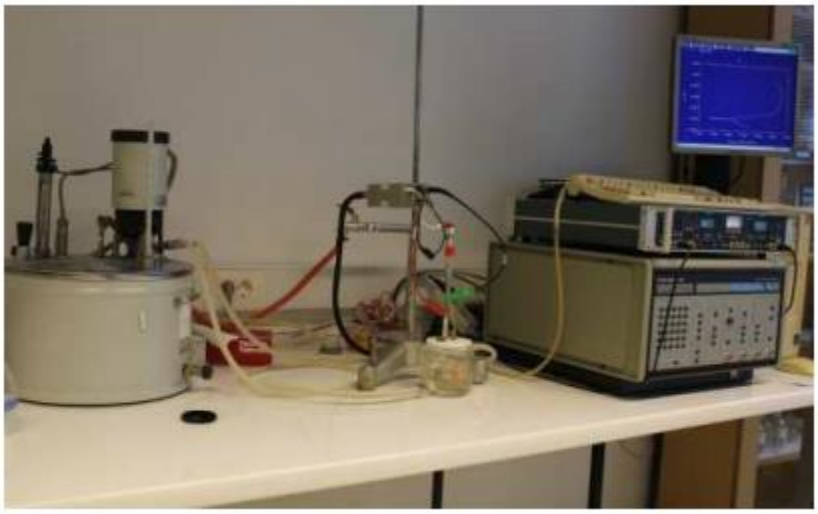


Slika 22. pH metar Seven Multi firme Mettler Toledo

2.3. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja provedena su na aparaturi (slika 23) koja se sastojala od:

- standardne elektrokemijske ćelije sa dvostrukom stjenkom,
- potenciostata/galvanostata EG&G PAR 273A,
- fazno osjetljivo pojačala (analizator frekvencija) EG&G PAR M 5210,
- termostatske kupelji,
- računala s programom za korozijska mjerenja.



Slika 23. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja

Mjerenja su izvedena u staklenoj ćeliji napunjenoj otopinom elektrolita. U elektrolit su bile uronjene radna elektroda (CuAlMn traka), protuelektroda (Pt pločica) i referentna elektroda (zasićena kalomel elektroda, ZKE). Protuelektroda je postavljena nasuprot radnoj elektrodi, čime je osigurano simetrično električno polje. ZKE je smještena u Luggin kapilaru s vrhom maksimalno priljubljenim uz površinu radne elektrode. Ćelija je imala dvostruku stjenku čime je omogućeno njeno spajanje na termostatsku kupelj i podešavanje temperature elektrolita na vrijednost od 37 °C. Tijekom mjerenja otopina elektrolita je deaerirana kontinuiranim upuhivanjem inertnog plina Ar.

2.4. Metode mjerenja

- Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga (*eng*. open circuit potential, E_{OC}) CuAlMn traka u otopini NaCl-a promatrana je kroz vremenski period od 60 minuta. Svaki pojedini uzorak je nakon pripreme postavljen u elektrokemijsku ćeliju, a E_{OC} vrijednost su bilježene svakih 30 sekundi.
- Nakon mjerenja E_{OC}, bez vađenja elektrode iz otopine elektrolita, provedeno je mjerenje linearne polarizacije u svrhu određivanja polarizacijskog otpora. Mjerenje je izvedeno u području potencijala ±20 mV oko E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mV s^{-1}.
- Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izravno su određeni korozijski parametri, kao što su korozijska struja, i_{kor} i korozijski potencijal, E_{kor}. Polarizacijska mjerenja provedena su u području potencijala od od -250 mV vs. E_{OC} do 0.7 V uz brzinu promjene potencijala od 0.5 mV s^{-1}. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na E_{OC}-u.
- Nakon 60 minutne stabilizacije pojedinog uzorka na E_{OC}-u, primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitan je utjecaj mangana na električna svojstva granice faza ispitivana CuAlMn traka/NaCl otopina. Mjerenja su provedena u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Rezultati mjerenja prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama te je pretpostavljen ekvivalentni krug. Usklađivanje dobivenih rezultata s ekvivalentnim krugom obavljeno je pomoću kompjuterskog programa EQUIVCT, čime su određene numeričke vrijednosti za pojedine elemente u ekvivalentnom krugu.
- Po završetku potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja elektrode su ultrazvučno očišćene u deioniziranoj vodi, osušene u eksikatoru te im je površina ispitana optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co., uz uvećanje od 100 puta (slika 24), dok je detaljna analiza stanja površine napravljena pretražnim elektronskim mikroskopom Quatrro ESEM (slika 25) koji se nalazi se na Zavodu za materijale i metalurgiju Prirodoslovno tehničkog fakulteta Sveučilišta u Ljubljani. Također je napravljena i EDS analiza površine kako bi se ustanovi udio pojedinih elemenata na površini.



Slika 24. Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

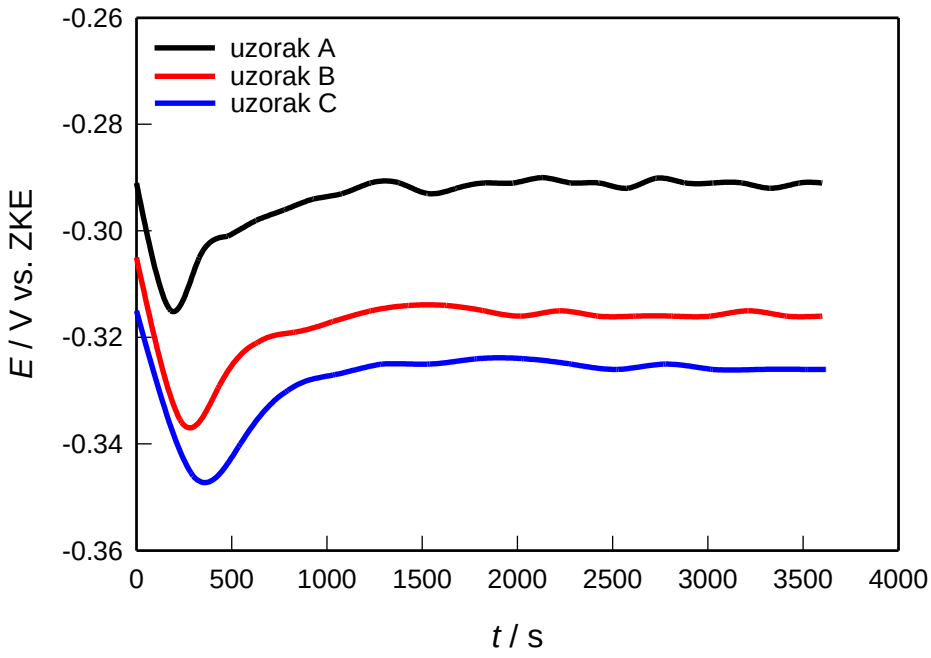


Slika 25. Pretražni elektronski mikroskop Quatrro ESEM firme Termo Fisher Scientific

3. REZULTATI

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

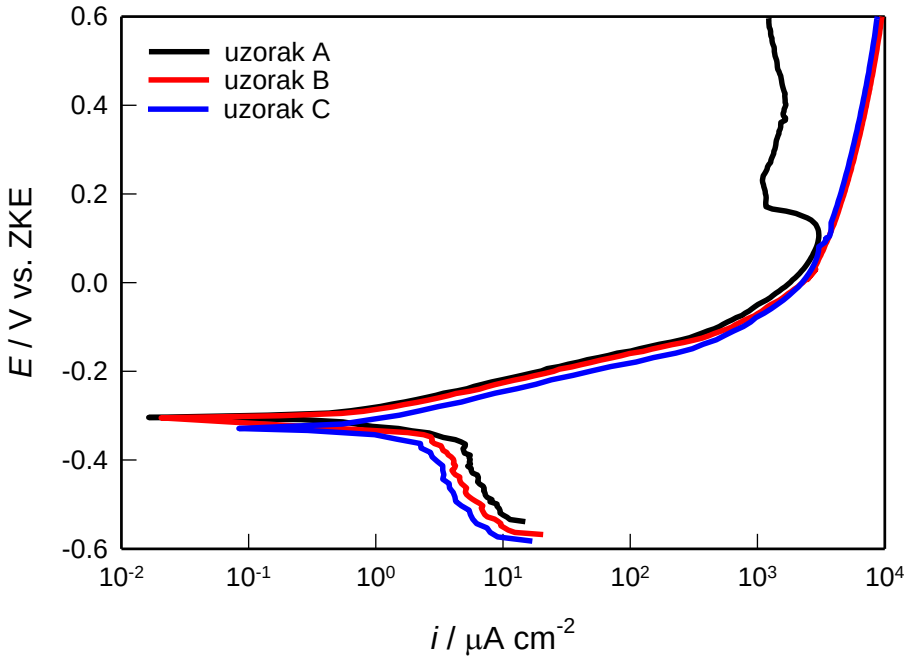
Na slici 26. prikazana je vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu-12%Al-4%Mn (uzorak A), Cu-12.3%Al-5.2%-Mn (uzorak B) i Cu-12%Al-6%Mn (uzorak C) u 0.9 % NaCl otopini.



Slika 26. Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga ispitivanih uzoraka u 0.9 % NaCl otopini (pH = 7.4, T = 37 °C)

3.2. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

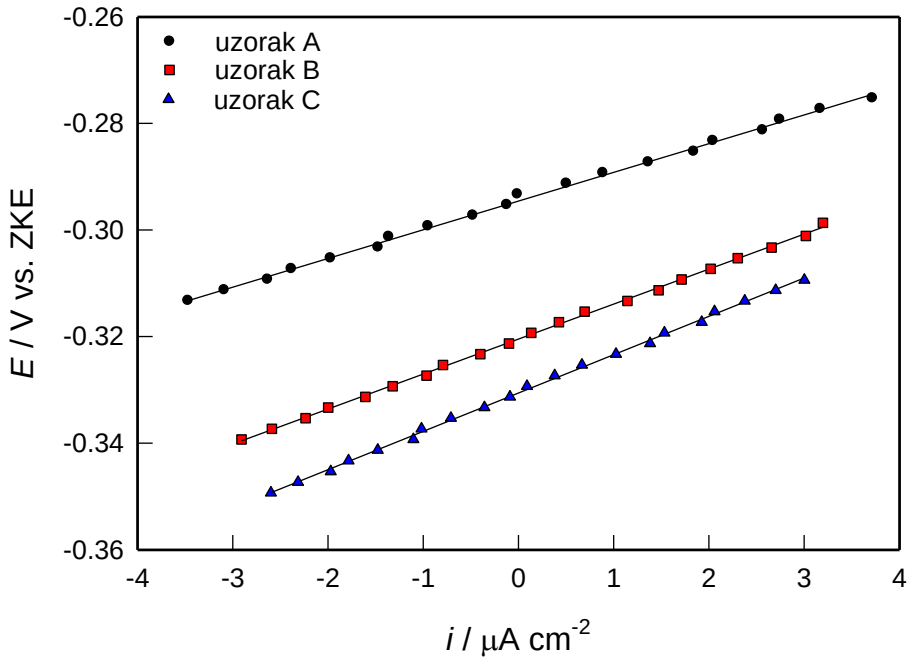
Na slici 27 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na uzorcima CuAlMn traka (Cu-12%Al-4%Mn (uzorak A), Cu-12.3%Al-5.2%-Mn (uzorak B), Cu-12%Al-6%Mn (uzorak C)) u 0.9 % NaCl otopini. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije ispitivanih uzoraka na potencijalu otvorenog strujnog kruga.



Slika 27. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje ispitivanih uzoraka u 0.9 % NaCl otopini (pH = 7.4, T = 37 °C)

3.3. Mjerenje metodom linearne polarizacije

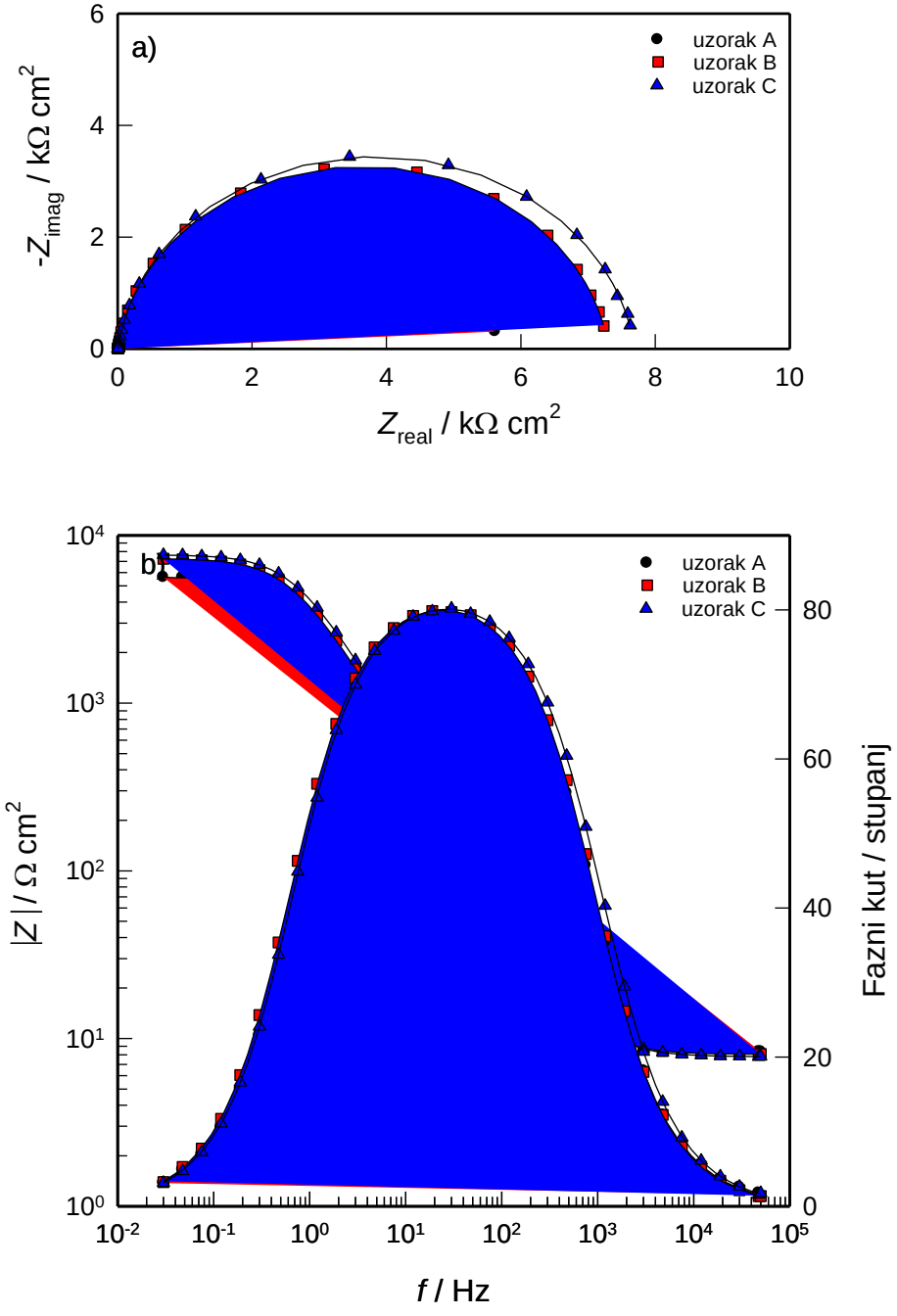
Na slici 28 prikazani su rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije za Cu-12%Al-4%Mn (uzorak A), Cu-12.3%Al-5.2%-Mn (uzorak B) i Cu-12%Al-6%Mn (uzorak C) u 0.9 % NaCl otopini. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije ispitivanih uzoraka na potencijalu otvorenog strujnog kruga.



Slika 28. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja ispitivanih uzoraka u 0.9 % NaCl otopini (pH = 7.4, *T* = 37 ºC)

3.4. Mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

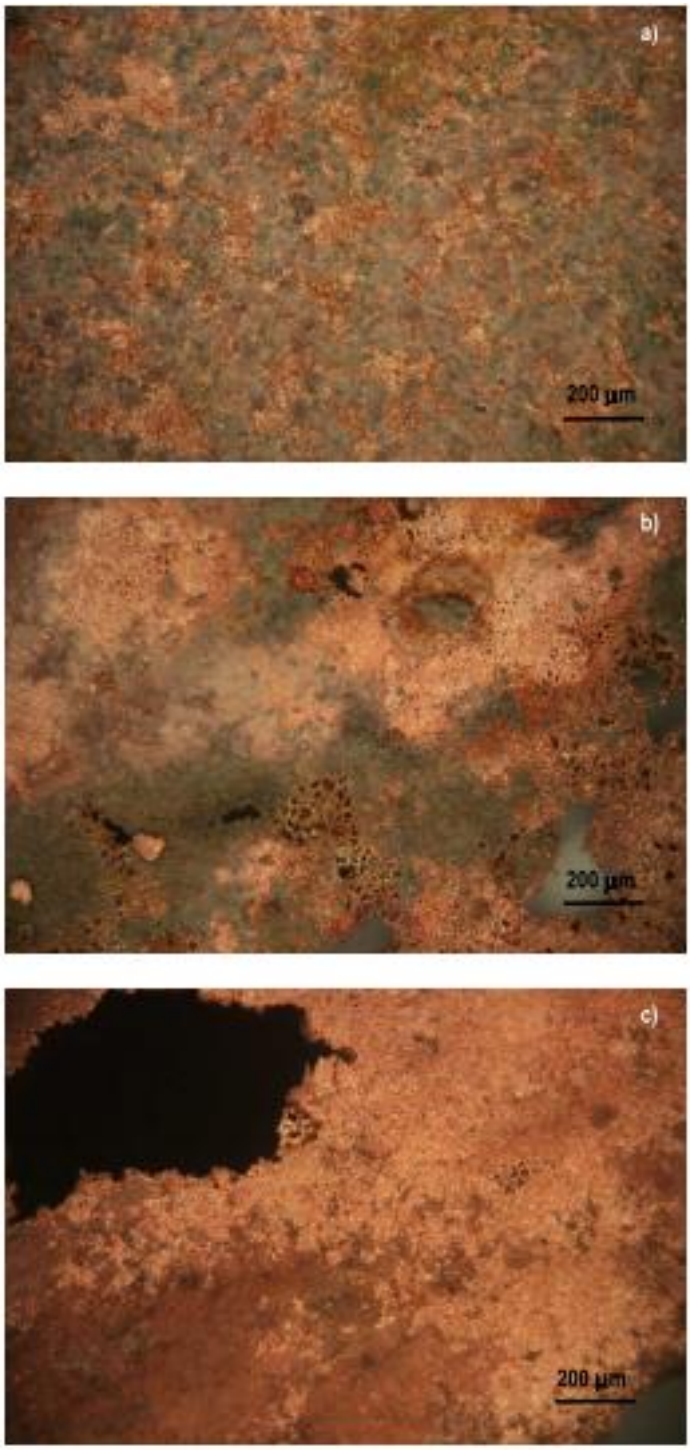
Slika 29 prikazuje impedancijske spektre za uzorke CuAlMn traka u 0.9 % NaCl otopini na E_{OC}-u. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije pojedinog uzorka na E_{OC}-u, a dobiveni rezultati prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama.



Slika 29. a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami ispitivanih uzoraka snimljeni na E_{OC}-u u 0.9 % NaCl otopini (pH = 7.4, T = 37 °C)

3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom

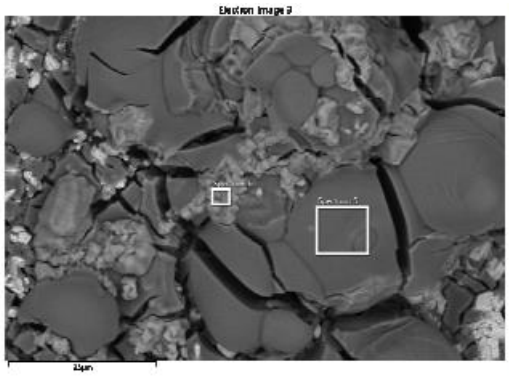
Nakon polarizacijskih mjerenja stanje površine ispitivanih CuAlMn traka ispitano je optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 puta, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 30.



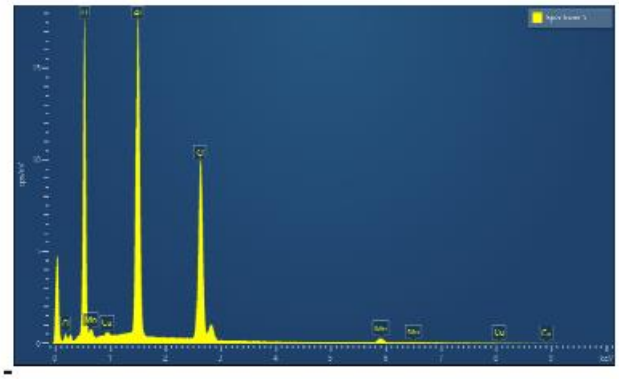
Slika 30. Mikroskopske snimke površine ispitivanih uzoraka nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja za a) uzorak A, b) uzorak B i c) uzorak C

3.6. Ispitivanja stanja površine uzoraka SEM/EDS analizom

Nakon polarizacijskih mjerenja stanje površine ispitivanih CuAlMn traka snimljene su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) uz uvećanje od 1000 x, dok je elementarni sastav površine na pojedinim pozicijama određen EDS analizom. Rezultati SEM/EDS analize ispitivanih uzoraka prikazani su na slikama 31-33. Na slikama su označena neka od mjesta u kojima je određen elementarni sastav, a dobiveni rezultati (za različite pozicije na površini pojedinog) su navedeni u odgovarajućim tablicama.



a)

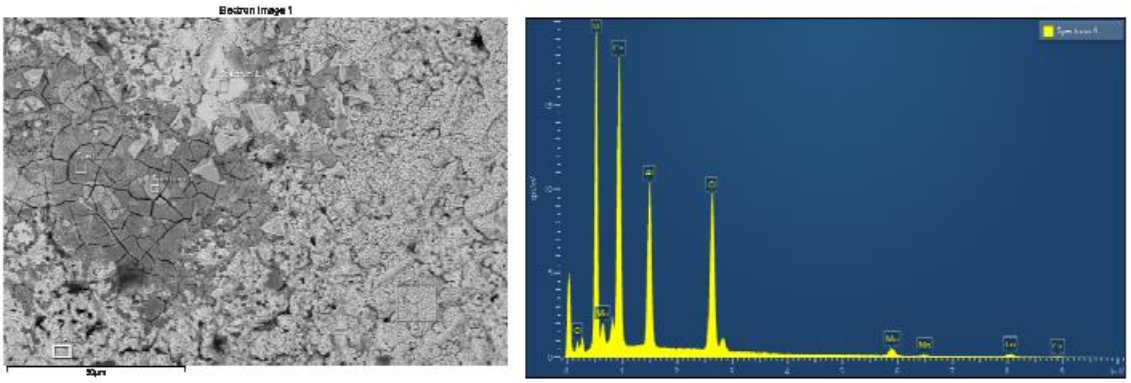


b)

Spectrum Label	Spectrum 5	Spectrum 6
N		11.91
O	36.28	1.56
Al	25.48	1.51
Cl	30.43	59.30
Mn	7.17	25.43
Cu	0.64	0.28
Total	100.00	100.00

c)

Slika 31. a) SEM snimka b) EDS analiza (pozicija 5) i c) elementarni sastav na različitim mjestima površine uzorka A nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini

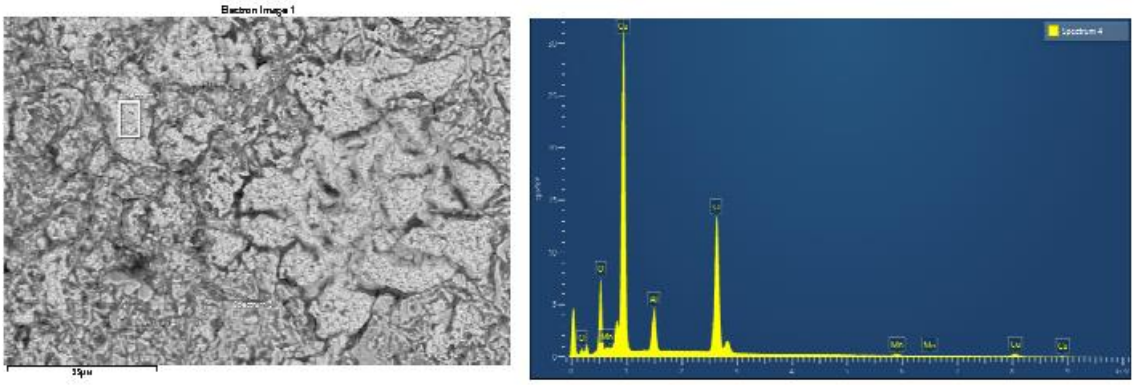


a) b)

Spectrum Label	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5
O	2.23	0.34	0.43	25.06	13.10
Al	1.25	0.35	0.46	11.59	1.49
Cl	34.52	0.21	12.15	19.83	23.75
Mn			0.45	8.53	9.27
Cu	61.99	99.10	86.51	34.99	52.38
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

c)

Slika 32. a) SEM snimka b) EDS analiza (pozicija 4) i c) elementarni sastav na različitim mjestima površine uzorka B nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini



a) b)

Spectrum Label	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4
O	1.66	1.30	2.96	10.34
Al	1.19	1.56	1.62	5.28
Cl	0.60	5.92	27.92	27.31
Mn	1.07	66.34		1.90
Cu	95.49	24.88	67.51	55.16
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

c)

Slika 33. a) SEM snimka b) EDS analiza (pozicija 4) i c) elementarni sastav na različitim mjestima površine uzorka C nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini

4. RASPRAVA

4.1. Utjecaj Mn na koroziju CuAlMn legure na potencijalu otvorenog strujnog kruga

Praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga te primjenom polarizacijskih metoda i elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitano je korozijsko ponašanje CuAlMn legura s različitim sadržajem Mn (4 % - uzorak A; 5.2 % -uzorak B; 6 % - uzorak C) u 0.9 % NaCl otopini (pri pH = 7.4 i T = 37 °C). Oštećenja na površini pojedinog uzorka nastala polarizacijom potvrđena su svjetlosnim mikroskopom te SEM/EDS analizom.
Slika 26 prikazuje vremensku promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) uzoraka A, B i C u NaCl otopini. Potencijal otvorenog strujnog kruga karakteristična je veličina za svaki pojedini elektrokemijski sustav, a nastaje kao posljedica strukturnih promjena do kojih dolazi zbog odvijanja anodnih i katodnih reakcija na granici faza elektroda/otopina.
Sa slike 26 je vidljivo da ispitivani A, B i C uzorci pokazuju slično ponašanje. Naime, odmah po uranjanju pojedinog elektrodnog uzorka u NaCl otopinu uočava se pomak E_{OC}-a prema negativnijim vrijednostima zbog adsorpcije kloridnih iona na površinu elektrode.[27] Nakon početnog pada, potencijal svih uzoraka lagano raste te se nakon 20 minuta uspostavlja stabilna vrijednost. Pomicanje potencijala prema pozitivnijim vrijednostima posljedica je formiranja i rasta zaštitnog filma na površini ispitivanih legura. Također se može uočiti da porastom sadržaja Mn u leguri potencijal otvorenog strujnog kruga postaje sve negativniji te nakon jednog sata iznosi:

- -0.29 V za uzorak A,
- -0.31 V za uzorak B,
- -0.33 V za uzorak C.

Korozijsko ponašanje CuAlMn traka u NaCl otopini ispitano je snimanjem potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja u širokom području potencijala. Svrha mjerenja je bila određivanje utjecaja Mn na anodno i katodno ponašanje legure te određivanje korozijskih parametara. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije uzorka na E_{OC}-u, a dobivene polarizacijske krivulje prikazane su na slici 27. Može se uočiti da ponašanje ispitivanih uzoraka ovisi o njihovom kemijskom sastavu, tj. o sadržaju Mn u osnovnoj masi

metala. Kao polazna točka promatrano je ponašanje elektrode s najmanjim masenim udjelom Mn, tj. uzorka A.

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

- Tafelovo područje koje se proteže do korozijskog potencijala sve do 100 mV, gdje se pojavljuje strujni maksimum,
- područje potencijala u kojem dolazi do smanjenja struje uz pojavu minimuma,
- područje visokih anodnih prenapona, iznad 200 mV, u kojem se primjećuje ponovni rast struje.

Mehanizam anodnog otapanja Cu u korodirajućem mediju (u odsustvu kompleksirajućih supstancija, tj. Cl^- iona, NH_3, itd.) odvija se u dva stupnja:[28-30]

$$Cu \leftrightarrow Cu^+ + e^- \quad \text{(brza reakcija)} \tag{29}$$

$$Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + e^- \quad \text{(spora reakcija)} \tag{30}$$

Međutim, u prisustvu Cl^- iona mehanizam otapanja Cu se značajno mijenja. U blizini korozijskog potencijala dolazi do oksidacije Cu i nastajanja CuCl spoja koji se adsorbira na površinu elektrode:[28,30]

$$Cu + Cl^- \leftrightarrow CuCl + e^- \tag{31}$$

U daljnjoj reakciji s Cl^- ionima, adsorbirani površinski spoj se otapa te nastaje topljivi $CuCl_2^-$ kompleks, koji podliježe reakciji hidrolize, a na površini elektrode se stvara Cu_2O.[31]

$$CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^- \tag{32}$$

$$2CuCl_2^- + H_2O \rightarrow Cu_2O + 4Cl^- + 2H^+ \tag{33}$$

$CuCl_2^-$ ioni s površine elektrode difuzijom odlaze u masu otopine, što predstavlja spori stupanj u reakciji otapanja Cu.[28,30]

Katodna grana polarizacijske krivulje opisuje odvijanje difuzijski kontrolirane katodne reakcije redukcije kisika, koja se za neutralne otopine može prikazati relacijom:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \tag{34}$$

Mn izaziva značajne promjene u polarizacijskom ponašanju CuAlMn elektrode, naročito pri većim anodnim potencijalima. Porastom sadržaja Mn, u Tafelovom području može se primijetiti lagani porast anodne gustoće struje, značajno smanjenje katodne gustoće struje te lagani pomak korozijskog potencijala u katodnu stranu (slika 27). Međutim, pri visokim anodnim potencijalima (nakon prolaska kroz Tafelovo područje, $E > 0.1$ V) uočava se

suprotan smjer promjena. Naime, kod ovih potencijala porastom sadržaja Mn u leguri raste i anodna gustoća struje, aktivno-pasivni prijelaz iščezava, a brzina korozije raste.

Analizom polarizacijskih krivulja određeni su korozijski potencijal (E_{kor}) i korozijska struja (i_{kor}), a dobivene vrijednosti za sve ispitivane uzorke dani su u tablici 1. U tablici su izneseni i podaci za polarizacijski otpor (R_p) koji je određen nakon 60 minutne stabilizacije svake pojedine elektrode u NaCl otopini. R_p je određen iz nagiba linearnih *i-E* ovisnosti snimljenih u uskom području potencijala oko korozijskog potencijala (± 20 mV vs. E_{kor}, slika 28).

Tablica 1. Korozijski parametri ispitivanih CuAlMn legura u 0.9 % NaCl otopini

uzorak	$\boldsymbol{E_{kor}}$ / V	$\boldsymbol{i_{kor}}$ / μA cm^{-2}	$\boldsymbol{R_p}$ / kΩ cm^2
A	-0.29	3.17	5.24
B	-0.31	2.54	6.53
C	-0.33	2.09	7.18

Prema podacima u tablici, najmanju i_{kor} i najnegativniji E_{kor} ima uzorak C (legura s najvećim sadržajem Mn). Uzorak C ima također i najveću vrijednost polarizacijskog otpora, R_p (otpornost metala prema koroziji).

Električna svojstva granice faza CuAlMn traka (uzorak A, B, C)/NaCl otopina određena su mjerenjem impedancije. Mjerenja su provedena na E_{OC}-u, nakon 60 minutne stabilizacije elektrode u NaCl otopini, a dobiveni rezultati su prikazani u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama.

Kao što se može vidjeti sa slike 29.a odziv sustava u Nyquist kompleksnoj ravnini za CuAlMn elektrode stabilizirane na E_{OC}-u je polukrug čiji dijametar raste s porastom sadržaja Mn u leguri. Kapacitivni polukrug dovodi se u vezu s dielektričnim svojstvima prirodno formiranog oksidnog filma na površini legure. Iz maksimuma imaginarne komponente impedancije, Z_{imag}, dobivaju se podaci o kapacitivnom ponašanju promatranog uzorka. Sjecišta polukruga s realnom komponentom impedancije, Z_{real}, omogućavaju određivanje otpora elektrolita, R_{el}, (kod visokih frekvencija) i otpora površinskog filma, R (kod niskih frekvencija).

Bode kompleksna ravnina (slika 29.b) prikazuje ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije i faznog pomaka o logaritmu frekvencije (log $|Z|$ vs. log f i fazni pomak vs. log f). Kod visokih

frekvencija (f > 5 kHz) u ukupnoj impedanciji dominantan je utjecaj otpora elektrolita R_{el}, a fazni pomak između struje i napona je ≈ 0°. Kod srednjih frekvencija (f < 1 kHz) do izražaja dolazi kapacitivno ponašanje elektrode, koje je određeno dielektričnim svojstvima površinskog filma (fazni pomak je ≈ 80°). Ovo područje frekvencija određuje Bodeov pravac s nagibom ≈ -1. U području niskih frekvencija (f < 0.1 Hz) ukupna impedancija sustava određena je sumom R_{el} + R (fazni pomak je ≈ 0°). Uočava se da ukupna impedancija promatranih sustava raste s porastom sadržaja Mn u leguri, tj. raste redom: A < B < C.

Dobiveni rezultati mogu se opisati jednom vremenskom konstantom, τ, i prikazati ekvivalentnim krugom koji se sastoji od paralelnog spoja otpora, R, i kapaciteta, C, serijski povezanog s otporom elektrolita, R_{el} (pri čemu je $\tau = CR$). Ukupna elektrodna impedancija, Z(s), ovog modela (koji odgovara idealnom Randlesovom krugu) dana je prijenosnom funkcijom tipa:[31]

$$Z(s) = R_{el} + R(1 + sCR)^{-1} \tag{35}$$

gdje s predstavlja kompleksnu varijablu za sinusnu pobudu, a R_{el} je komponenta otpora sustava izmjerena kod visokih vrijednosti frekvencija. R_{el} predstavlja otpor otopine između radne elektrode i vrha Luggin kapilare.

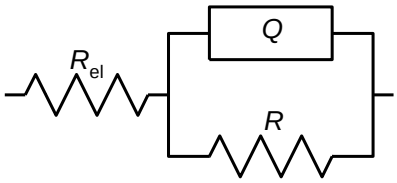
Matematičkom analizom impedancijskih dijagrama ustanovljeno je da centar kapacitivnog polukruga leži ispod realne osi te da nagib Bodeovog pravca nije -1. Fizikalno objašnjenje za ovakav odziv u kompleksnim ravninama dovodi se u vezu s nehomogenostima unutar mase površinskog filma te činjenicom da elektrodna površina na mikroskopskom nivou nije idealno glatka i ravna, već posjeduje veliki broj površinskih defekata.[32-34] Stoga prijenosna funkcija prikazana jednadžbom (35) daje slabi opis eksperimentalnih podataka. Za područje frekvencija od 50 kHz do 30 mHz, elektrodna impedancija, Z, može se preciznije opisati konstantno faznim elementom (KFE). Impedancija konstantno faznog elementa (Z_{KFE}) dana je izrazom:[32-34]

$$Z_{KFE} = \left[Q(j\omega)^n\right]^{-1} \tag{36}$$

gdje je j imaginarni broj ($j = \sqrt{1}$), ω je kružna frekvencija *ac* signala ($\omega = 2\pi f$), a Q je konstanta koja ne ovisi o frekvenciji i predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine. Eksponent konstantno faznog elementa, veličina n, također je konstanta koja može poprimiti različitu vrijednost u granicama od -1 do +1. Za slučaj kada je n = 0 jednadžba (36) opisuje otpor, za n = -1 induktivitet te za n = 1 kapacitet. Za difuzijski proces kroz granicu

faza elektroda/elektrolit, kroz čvrstu fazu, kao i preko cijele elektrodne površine veličina *n* poprima iznos od 0.5.

Matematičkom obradom ustanovljeno je da se dobiveni rezultati najbolje mogu opisati ekvivalentnim krugom prikazanim na slici 34.



Slika 34. Primijenjeni ekvivalentni krug

U prikazanoj shemi otporna komponenta R_{el} predstavlja otpor elektrolita, a R otpor površinskog sloja. Konstantno fazni element, odnosno veličina Q, na osnovu izračunatog parametra n zamjenjuje kapacitet površinskog sloja. Usklađivanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predloženi ekvivalentni krug određeni su parametri granice faza CuAlMn legure/NaCl otopina, a dobivene vrijednosti dane su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati impedancijskih mjerenja ispitivanih uzoraka

uzorak	$\boldsymbol{R_{el}}$ / Ω cm^2	$\boldsymbol{Q \times 10^6}$ / Ω^{-1} s^n cm^{-2}	$\boldsymbol{n}$	$\boldsymbol{R}$ / kΩ cm^2
A	8.31	44.75	0.91	5.24
B	8.04	38.62	0.93	6.53
C	7.78	34.21	0.93	7.18

Porastom sadržaja Mn raste otpor, dok se kapacitet površinskog sloja smanjuje. Po modelu pločastog kondenzatora kapacitet je obrnuto proporcionalan debljini:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_o}{d} \tag{37}$$

(ε_o je dielektrična konstanta vakuuma ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Fm^{-1}), a ε je dielektrična konstanta filma). Stoga, smanjenje veličine Q (od 44.75 do 34.21 Ω^{-1} s^n cm^{-2}) s porastom sadržaja Mn odgovara adekvatnom povećanju debljine površinskog sloja. Ovo ukazuje na činjenicu da Mn (uz konstantan sadržaj Al) dodatno povećava stabilnost sloja na površini bakra te djelotvorno sprječava koroziju CuAlMn legure u NaCl otopini na E_{OC}-u.

Korozijska otpornost ispitivanih uzoraka posljedica je formiranja površinskog sloja čija svojstva ovise o kemijskom sastavu osnovnog metala, tj. o vrsti i sadržaju pojedinih legirnih elemenata u uzorku. Ukoliko legirni element pospješuje pasivaciju legure, svojstva površinskog filma će biti bolja (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura), što će u konačnici dovesti do veće korozijske otpornosti metala u agresivnom mediju, manje korozijske struje i većeg polarizacijskog otpora.

CuAl legure predstavljaju bazni materijal za izradu legura s prisjetljivosti oblika. Uloga Al je prvenstveno u smanjenju mase te povećanju korozijske otpornost legure.

Iznimno visoka korozijska otpornost CuAl legura posljedica je prisustva zaštitnog sloja, koji prema podacima u literaturi ima dvoslojnu strukturu, a sastoji se od unutarnjeg tankog, kompaktnog sloja (koji uglavnom sadrži Cu_2O i Al_2O_3) i vanjskog poroznog sloja obogaćenog bakrom (uglavnom u obliku Cu_2O). Unutarnji kompaktni sloj otežava prolaz Cu^+ kationa te sprječava površinsko otapanje legure bakra.[35-37] Potrebno je naglasiti da Al ima izrazito veliki afinitet prema kisiku i da je Al_2O_3 jedan od najstabilnijh oksida nađenih u prirodi. Pri standardnim uvjetima, Al_2O_3 je više od 11 puta stabilniji od Cu_2O.

Međutim, CuAl legure proizvedene konvencionalnim postupcima često su vrlo krhke što je povezano s njihovom velikom anizotropijom i krupnozrnatom mikrostrukturom.[4,5] Na mikrostrukturu se može utjecati mikrolegiranjem te primjenom postupka brzog hlađenja (čime nastaje veliki broj kristalnih klica ograničene veličine).[38]

Kao što je već rečeno, dodatak Mn u binarnu CuAl leguru dodatno povećava korozijsku otpornost legure (tablice 1. i 2). Prema literaturi, dodatak Mn u malim količinama utječe na mikrostrukturu legure, tj. smanjuje veličinu zrna kristala. Naime, Mn lako difundira i brzo se raspršuje kroz masu legure, akumulira se na granicama zrna te sprječava daljnji rast zrna.[39-41] Brojna istraživanja su pokazala da ovakvo rafiniranje mikrostrukture, uz poboljšavanje mehaničkih osobina, značajno povećava i korozijsku otpornost legure.[41] Naime, fina mikrostruktura pozitivno utječe na kompaktnost i stabilnost pasivnog filma koji se na površini legure formira na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

4.2. Utjecaj Mn na koroziju CuAlMn legure pri visokim anodnim potencijalima

Kao što je već rečeno, korozijska otpornost ispitivanih uzoraka na potencijalu otvorenog strujnog kruga raste s porastom sadržaja Mn u leguri (odnosno, raste redom: A < B < C).

Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor te kompaktnost i debljina površinskog sloja.

Međutim, pri visokim anodnim potencijalima (nakon prolaska kroz Tafelovo područje, $E >$ 0.1 V) uočava se suprotan smjer promjena (slika 27). Naime, kod ovih potencijala porastom sadržaja Mn u leguri raste i anodna gustoća struje, aktivno-pasivni prijelaz kod uzoraka B i C nestaje, a brzina korozije raste.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja (koja su završila na 0.7 V) površine elektroda su ispitane svjetlosnim mikroskopom, uz uvećanje od 100 puta, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 30. Na površini uzoraka C i B vidljiva su značajna oštećenja (naročito kod uzorka C), dok je površina uzorka A gotovo neoštećena korozijom.

Ova zapažanja potvrđena su i SEM/EDS analizom površina CuAlMn traka (slike 31-33). Na pojedinim mjestima površine uzorka A (legura s najmanjim sadržajem Mn), EDS analiza je pokazala visoku površinsku koncentraciju Al i O (pozicija 5) što ukazuje na činjenicu da se na tim mjestima (bez obzira na visoke anodne potencijale) zaštitni oksidni sloj zadržao na površini. Duž granice zrna (pozicija 6) uočava se veliki postotak Mn i Cl te određeni postotak Al i O, dok Cu (koji bi ukazivao na golu površinu legure) praktički nema.

Kod uzorka B je gotovo na svim dijelovima površine utvrđen veliki postotak Cu, ukazujući na golu površinu metalnog uzorka. Na pojedinim dijelovima površine (pozicije 4 i 5) primijećen je određeni postotak Al i O, ali u znatno manjem iznosu nego na uzorku A. Ova zapažanja još su izraženija kod uzorka s najvećim postotkom Mn (kod uzorka C), gdje je samo na jednom mjestu površine (pozicija 4) uočen povećan sadržaj Al i O, ali u znatno manjem postotku nego kod uzorka B.

5. ZAKLJUČCI

U radu je proučavan utjecaj sadržaja Mn na korozijsko ponašanje CuAlMn legure (Cu-12%Al-4%Mn, Cu-12.3%Al-5.2%-Mn and Cu-12%Al-6%Mn) u 0.9 % Na-Cl otopini. Analizom dobivenih rezultata ustanovljeno je da:

- Porastom sadržaja Mn u CuAlMn leguri, uspostavljena vrijednost E_{OC}-a postaje negativnija.
- Dolazi do značajnih razlika u korozijskom ponašanju ispitivanih uzoraka na potencijalu otvorenog strujnog kruga i pri visokim anodnim potencijalim.
- Na potencijalu otvorenog strujnog kruga, korozijska otpornost raste s porastom sadržaja Mn u leguri, tj. redom: Cu-12%Al-4%Mn < Cu-12.3%Al-5.2%-Mn < Cu-12%Al-6%Mn. Naime, istim redom smanjuje se korozijska struja, a povećava polarizacijski otpor.
- Korozijska otpornost CuAlMn legura posljedica je formiranja površinskog oksidnog sloja čija svojstva ovise o sadržaju Mn u uzorku. Naime, impedancijska mjerenja provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga pokazuju da Mn poboljšava svojstva površinskog filma (veći otpor i debljina, kompaktnija struktura).
- Pri visokim anodnim potencijalima (nakon prolaska kroz Tafelovo područje, $E > 0.1$ V), brzina korozije raste sa sadržajem Mn u leguri. Analizom uzoraka svjetlosnim mikroskopom uočena su oštećenja na površini Cu-12.3%Al-5.2%-Mn i Cu-12%Al-6%Mn legura, dok je površina Cu-12%Al-4%Mn legure gotovo neoštećena korozijom, što je potvrđeno i SEM/EDS analizom.

6. LITERATURA

1. *D. Cimprič*, Shape memory alloys, Seminarski rad, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko, Ljubljana, 2007.
2. *D.C. Lagoudas*, Shape memory alloys modeling and engineering applications, Springer, New York, USA, 2008.
3. *C. Lexcellent*, Shape memory alloys handbook, John Wiley & Sons, Inc., London, UK, 2013.
4. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh,* Kem. Ind. 63 (2014) 323.
5. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Kem. Ind. 63 (2014) 331.
6. *I. Gavranović*, Ispitivanje korozije traka CuAlNi legure dobivene brzim hlađenjem u NaCl otopini, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2018.
7. *K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tschiya, S. Miyazaki*, Shape memory and superelastic alloys-Technologies and applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
8. *I. Ivanić*, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagreb, Metalurški fakultet, Sisak 2017.
9. *M. Matulić*, Korozijsko ponašanje CuAlMn legure u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2017.
10. *I. Krtić-Simet*, Utjecaj sadržaja nikla na svojstva CuAlMnNi legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2018.
11. *E. McCafferty*, Introduction to corrosion science, Springer, New York, USA, 2010.
12. *V. Alar*, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
13. *M. Šoše*, NiTi legure s efektom prisjetljivosti oblika, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2012.
14. *J.R. Davis*, Corrosion understanding the basics, ASM International, Ohio, USA, 2000.
15. *S. Martinez, I. Štern,* Korozija i zaštita - eksperimentalne metode, Hinus, Zagreb, 1990.
16. *L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein*, Corrosion - Metal/enviorment reaction, Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 1994.
17. *E. Stupišnek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
18. *A. Despić, D. Drazić, O. Tatić-Janjić,* Osnovi Elektrohemije, Naučna knjiga, Beograd, 1970.

19. *A. Despić,* Osnove elektrohemije, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2003.
20. *M. Metikoš-Huković,* Elektrokemija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
21. url:https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/ELEKTRODNI_PROCESI_-_skripta%5B2%5D.pdf (09.09.2020).
22. *M. Stern, A.L. Geary,* J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56.
23. *M. Stern,* Corrosion 14 (1958) 440.
24. *PAR,* Application Note CORR-4, Electrochemistry and corrosion overview and techniques.
25. *M. Matošević,* Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2015.
26. *PAR,* Application Note AC-1, Basic of electrochemical impedance spectroscopy.
27. *L.Vrsalović, E. Oguzie, M. Kliškić, S. Gudić*, Chem. Eng. Comm 198 (2011) 1380.
28. *H.P. Lee, K. Nobe,* J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 2035.
29. *C. Deslouis, B. Tribollet ,G. Mengoli,M.M. Musiani,* J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 374.
30. *C. Fiand*, Proceedings of the 8th European Symposium of Corr. Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, V. Suppl. No.10 (1995) 929.
31. *F. Mansfeld, U. Bertocci*, Electrochemical corrosion testing, ASTM, SP 727 (1981).
32. *I.D. Raistrick, J.R. MacDonald,D.R. Franceschetti* in: J.R. MacDonal (Ed.), Impedance spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, USA, 1987.
33. *U. Rammelt, G. Reinhard*, Electrochim. Acta 35 (1990) 1045.
34. *Z. Stoynoy*, Electrochim. Acta 35(1990) 1493.
35. *W.A. Badawy, M. El-Rabeiee, N.H. Hilal, H. Nady*, Electrochim. Acta 55 (2010) 1880.
36. *H. Nady, N.H. Hilal, M.H. Rabeiee, W.A. Badawy*, Mater. Chem. Phys. 134 (2012) 945.
37. *W.A. Badawy, M.El-Rabeiee, N.H. Hilal, H. Nady*, Electrochim. Acta 56 (2010) 913.
38. *K.K. Alaneme, E.A. Okotete, M.O. Bodunrin*, Corr. Rev 35 (2017) 3.
39. *G.N. Sure, L.C. Brown,* Metall. Trans. A 15A (1984) 1613.
40. *V. Sampath*, Smart Mater. Struc. 14 (2005) 5253.
41. *N. Sand, E. Hamzah, T. Abubakar, H.R. Bakhsheshi*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 25 (2015) 1158.