

# Priprema i karakterizacija umjetne patine na bronci

---

**Bakula, David**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:050027>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-20**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

David Bakula

**PRIPREMA I KARATERIZACIJA UMJETNE PATINE NA  
BRONCI**

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

David Bakula

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA UMJETNE PATINE NA  
BRONCI**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

prof. dr. sc. Sanja Martinez

prof. dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, rujan 2020.

*Ovim se putem od srca želim zahvaliti svojoj mentorici doc.dr.sc. Heleni Otmačić Ćurković na  
pruženim savjetima, te pomoći pri izradi ovoga rada.*

*Također se želim zahvaliti mag. appl. chem. Dajani Mikić na strpljenju, brizi i pomoći u bilo  
kojem potrebnom trenutku, te na znanju koje mi je preneseno u procesu izrade.*

## **Sažetak**

Cilj ovog rada je istražiti proces korozije i nastanka patine u umjetnoj kišnici. Istraživanje je provedeno na bakru, te tri njegove legure (PbCu, CuSn<sub>6</sub> te CuSn<sub>12</sub>). Metalni uzorci izloženi su djelovanju blago kisele i neutralne otopine umjetne kiše kroz dva tjedna nakon čega su karakterizirana svojstva patiniranih uzoraka.

Mjerenja su se provodila elektrokemijskim metodama s istosmjernom (DC) i izmjeničnom (AC) strujom kako bi istražili korozijska svojstva svakog od ispitivanih metala.

Dobiveni rezultati pokazuju različito ponašanje svakog od metala u oba ispitivana medija. Iako je izlaganje uzoraka otopinama umjetne kiše trajalo 21 dan, kod većine uzoraka uočava se promjena korozijskih parametara u vremenu što govori da je površina uzoraka još uvijek vrlo reaktivna.

## **Abstract**

The goal of this research is to explore the process of corrosion and forming of patina in artificial rainwater. The research was conducted on copper and three of its alloys (PbCu, CuSn<sub>6</sub> to CuSn<sub>12</sub>). Metal samples were exposed to mildly acidic and neutral solution of artificial rainwater for two weeks, after which the properties of patinated samples were characterized.

The measurements were conducted by electrochemical methods with direct (DC) and alternating current (AC), in order to find out as much corrosion properties as possible.

The given results show us a different behavior of each metal in both of the used mediums, which gives us, chemical engineers, an opportunity to adjust the usage of every individual metal depending on the work conditions, quality requests and finally, long term cost-effectiveness.

## SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Vrste korozije .....	2
2.1.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja.....	2
2.1.2. Korozija prema izgledu korozijskog napada .....	3
2.1.3. Korozija prema korozivnim sredinama .....	4
2.2. Bakar .....	6
2.2.1. Legure bakra .....	7
2.3. Patina .....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	10
3.1. Priprema uzoraka .....	10
3.2. Elektrokemijska mjerenja.....	11
3.2.1. Metoda linearne polarizacije ili određivanje polarizacijskog otpora .....	11
3.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS .....	12
3.2.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije .....	15
4. REZULTATI .....	18
4.1. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije .....	18
4.2. Rezultati mjerenja u mediju pH=5.....	19
4.2.1. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	19
4.2.2. Rezultati Tafelove ekstrapolacije .....	27
4.3. Rezultati mjerenja u mediju pH=8.....	28
4.3.1. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	28
4.3.2. Rezultati Tafelove ekstrapolacije .....	34
4.4. Površina metala slikana optičkim mikroskopom. ....	35
5. RASPRAVA .....	37
6. ZAKLJUČAK.....	38
7. LITERATURA .....	39
8. ŽIVOTOPIS.....	40



## 1.UVOD

Još otkako su ljudi naučili obrađivati rude u metalne predmete za upotrebu, korozija je predstavljala nezaustavljiv problem koji se odražava i danas, posebice zbog povećanog onečišćenja zraka i vode. Bilo da se radi o građevnim konstrukcijama ili umjetničkim djelima, kod metala dolazi do spontanog uništavanja strukture zbog kemijskih i elektrokemijskih procesa koji se događaju, prvenstveno na površini. Samim time, prevencija i analiza korozijskih procesa može odigrati raspon važnih uloga, od estetskog doživljaja metala, do sprječavanja metalnog mosta od urušavanja.

Dokaz da su metalni proizvodi i njihova prilagodba odigrali važnu ulogu u razvoju cjelokupne ljudske vrste leži još u početku metalnog doba sa otkrićem elementarnog bakra kojega su tadašnji ljudi koristili u svakojake svrhe, a samim time kroz neko vrijeme otkrili načine za poboljšanje svojstava istog. Danas bakar pronalazi veliki niz primjena zbog svojih dobrih korozijskih i mehaničkih svojstava, samo jedna od kojih je i osiguravanje vodljivosti električne struje na kojoj počiva moderni svijet.

Zavisno o mediju u kojem nalazi, bakar ima sposobnost stvaranja debljeg ili tanjeg zaštitnog sloja, patine, čija se svojstva visoko cijene i analiziraju u umjetnosti zbog svoje estetske vrijednosti, a također se tako bakar i njegove legure mogu zaštititi od spontanog uništavanja uslijed korozije u bilo kojoj grani primjene.

Jedan od najčešćih medija s kojima se metali izloženi vanjskim utjecajima susreću je kiša, te je zadatak ovog istraživanja analizirati utjecaj kiše s različitim pH vrijednostima na bakar i njegove legure.

## 2. TEORIJSKI DIO

Korozija je spontani proces uništavanja materijala, najčešće metala, zbog fizikalno-kemijskih utjecaja okoline. Budući da se većina metala dobiva obradom ruda, te povišenjem samog sustava na više energetske nivoe, intuitivno je za očekivati da će metali nužno težiti ka smanjenu ukupne energije, što čine reakcijama sa okolinom (oksidacija, redukcija). Time se, u nekim slučajevima više, u nekima manje, smanjuju mehanička, uporabna, a u konačnici i estetska svojstva materijala. [1]

### 2.1. Vrste korozije

Koroziju dijelimo prema:

- Mehanizmu djelovanja
- Izgledu korozijskog djelovanja
- Korozivnim sredinama [1]

#### 2.1.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja

Promatramo li sami proces korozije kao kemijsku reakciju i proučimo način (mehanizam) na koji se ona odvija, koroziju dijelimo na kemijsku i elektrokemijsku.

Kemijska se korozija pokorava zakonima kemijske kinetike heterogenih reakcija. Takve se reakcije odvijaju kada su u kontaktu plin i metal, u odsutnosti vodenog sloja na metalu, i to najčešće pri visokim temperaturama. Reakcijom plina (u većinislučajeva je to kisik) i metala se na površini stvara film korozijskih produkata po reakciji:



Elektrokemijska se, pak, korozija odvija puno češće zbog sveprisutnosti vode kao elektrolita, i kao takva se vodi zakonima elektrokemijske kinetike. To podrazumijeva da dolazi do reakcija

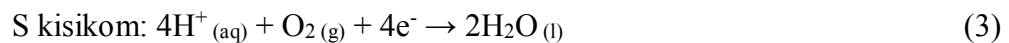
izmjene elektrona između metala (ili dijela metala) koji je anoda i metala (ili dijela metala) koji je katoda, uronjenih u elektrolit. [1]

Reakcija koja se odvija na anodi (A) zove se oksidacija, i podrazumijeva otpuštanje elektrona iz rešetke metala, što uzrokuje otapanje samog metala u elektrolit.

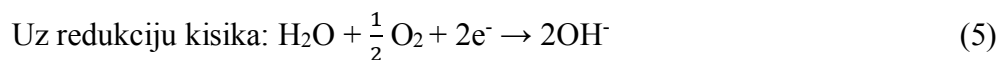
Reakcija koja se odvija na katodi (K) naziva se redukcija i podrazumijeva primanje otpuštenih elektrona kroz elektrolit, i uzrokuje stvaranje taloženje metala na katodno područje.



K: a) u kiselom mediju



b) u neutralnom mediju



Na površini metala nastaje niz korozijskih članaka, tj sustava u kojima se spontano odvijaju reakcije oksidacije i redukcije metala, budući da uz prisustvo elektrolita zbog razlike potencijala ne trebaju postojati dva različita metala kako bi došlo do reakcije, već je moguće da jedan dio metala preuzme ulogu anode s koje elektroni putuju do dijela metala koji je preuzeo ulogu katode, i time se zatvara strujni krug. [1,2]

### **2.1.2. Korozija prema izgledu korozijskog napada**

Prema izgledu korozijskih produkata na metalu, koroziju možemo podijeliti na jednoliku, jamičastu, kontaktnu, interkristalnu, transkristalnu koroziju, te koroziju u procjepu. Postoje i druge, manje česte vrste korozije koje nastaju pod točno određenim uvjetima, te se nazivaju

posebnim vrstama korozije.

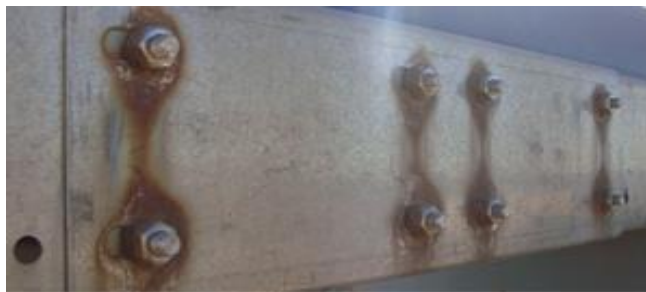
Jednolika korozija predstavlja najčešći vid korozije. Zahvaća cijelu površinu metala u jednolikom površinskom sloju, te se kao takva jako lako uočava i sanira.



Slika 1. Jednolika korozija [3]

Jamičasta korozija predstavlja znatno opasniju vrstu korozije za uporabna svojstva metala. Nastaje zbog različitih svojstava koruzijskog okoliša, mikroskopskih razlika svojstava metala, lokalne nehomogenosti metalne površine ili pucanja pasivnog filma metala. Opasna je po tome što se puno teže detektira od jednolike korozije, te može izgledati kao veoma male točkice koruzijskog produkta, ispod kojih se zapravo stvaraju jamice u kojima dolazi do povećane korozije zbog veće koncentracije nagrizajućih agensa.

Kontaktna korozija nastaje u dodiru dvaju metala u prisutnosti elektrolita. Najčešće su to dva različita materijala različitih potencijala, preko čega se može i pratiti intenzitet kontaktne korozije (veća razlika potencijala znači veće koruzijsko djelovanje). Razlog tome je što metali čine galvanski par koji onda spontano vodi elektrokemijsku reakciju ka tome da se metal nižeg potencijala troši na uštrb taloženja plemenitijeg metala.



Slika 2. Galvanska (kontaktna) korozija [4]

Interkristalna korozija je lokalizirani oblik korozije. Teško se primjećuje, a uzrokuje naglo smanjenje čvrstoće i žilavosti materijala. Ona nastaje uz granicu zrna metala ili legura zbog prisutnosti precipitata i segregata.

Transkristalna korozija je najčešća u visokolegiranim čelicima, a nastaje u prisustvu kloridnih iona i sumporovodika.

Korozija u procjepu je također lokalizirani vid korozije koji nastaje na dijelu metala koji je fizički odijeljen od ostatka površine metala, i samim time ima različite utjecaje korozijskog okoliša poput razlike u koncentraciji kisika, razlika u koncentraciji nagrizaćih agensa (npr kloridi, fluoridi) ili razlike u pH. [1]

### **2.1.3. Podjela korozije prema korozivnim sredinama**

Uzevši u obzir položaj metala u različitim sustavima, koroziju možemo podijeliti po idućim sredinama:

Atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija u elektrolitima, korozija u moru, korozija u betonu, korozija u ljudskom tijelu, koroziju u neelektrolitima i koroziju u suhim plinovima.

Atmosferska je korozija najrašireniji oblik korozije, jer ju uvjetuju klimatski i vremenski uvjeti, od kojih većina zbog prisustva vlage i kisika pogodno djeluju na tok korozijske reakcije. Zависи od mnogih uvjeta, kao što su temperatura, sastav metala i legura, debljina potencijalnog zaštitnog

filma, geološka pozicija itd. Prije rukovanja sa bilo kakvim metalnim konstrukcijama potrebno je biti svjestan utjecaja svih važnih klimatskih uvjeta poput vlažnosti zraka, prosječne temperature, udaljenosti od mora i sl.

Korozija u bilo kojem od elektrolita, od onih laboratorijskih, preko korozije u tlu, moru i betonu pa i do korozije nastale interakcijom metalnih implantata u ljudsko tijelo je elektrokemijska korozija i kao takva jako ovisi o svojstvima samog elektrolita, o sastavu, o pH vrijednosti, o postojanju lutajućih struja i o količini jako korozivnih agensa u elektrolitu (npr kloridni ioni u moru ili hidroksidni ion u betonu). Prateći utjecaj i intenzitet korozije u različitim medijima se predviđa potrebna zaštita za svaki elektrolit pojedinačno, uzevši u obzir maksimalan odnos isplativosti i dugoročnosti pojedine zaštite.

Neelektrolitska i korozija u suhim plinovima su vrste kemijske korozije gdje ne sudjeluje vodljivi medij, nego većinom plinovi koji nagrizaju metalne cijevi kroz koje struje, a najčešće to primijetimo u industriji nafte i njenih derivata. [1]

## **2.2. Bakar**

Bakar dobiva svoje ime po otoku Cipru (lat. Cuprum) s kojeg je većinom (u obliku ruda) potjecao u antičko doba. Specifično je crvenkastosmeđe boje, za razliku od većinu nebojanih materijala. Zbog svojih mehaničkih svojstava (mekoća, žilavost, kovnost) bio je glavni oblik metala korištenog za izradu oruđa i oružja, nakita i ukrasnih predmeta još u vremena početka ljudske civilizacije, pa je svojom ulogom označio cijeli period ljudskog razvoja koje se naziva bakrenim dobom. Daljnjom obradom i legiranjem je bakar postao jedan od bitnijih metala uopće, a u svojem čistom obliku se primjenjuje i stoljećima nakon bakrenog doba u vidu vodiča i toplinskih izmjenjivača zahvaljujući odličnoj električnoj i toplinskoj vodljivosti.



Slika 3. Bakar [5]

Glavna sirovina iz koje se dobiva je ruda halkopirit, i preuzima 80% svjetske proizvodnje bakra. Dobiva se nizom metalurških procesa, od kojih svima prethodi proces koncentriranja sirovine (uklanjanja jalovine) zbog niske koncentracije bakra u većini ruda.

Bakar se ne otapa u razrijeđenim kiselinama i neoksidirajućim kiselinama zbog svog pozitivnog redoks potencijala.

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = + 0,337 \text{ V} \quad (6)$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{+}) = + 0,520 \text{ V} \quad (7)$$

Budući da je redukcijski elektrodni potencijal bakra pozitivniji od vodika, on reagira samo s kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. Kako ne pasivira moguće je otapanje u oksidirajućem mediju ili se stvara kompleks. Korozijski je otporan u neoksidirajućim kiselinama, ali korodira u klorovodičnoj, sumpornoj i koncentriranoj dušičnoj kiselini. [1,3]

### 2.2.1. Legure bakra:

Poboljšavanje svojstava bakra legiranjem dovelo je do značajnog napretka u metalurškim procesima tokom ljudske povijesti, pa se tako i danas velika količina bakra koristi za izradu legura izvrsnih mehaničkih svojstava, imaju veću čvrstoću od bakra, lakše se lijevaju, kuju i

zavaruju, no imaju manju toplinsku i električnu provodnost. Najčešći elementi s kojima se legira bakar su kositar, cink, aluminij, nikal, mangan i silicij.

Bakrene legure se mogu podijeliti prema sastavu na: bronce, mjedi, tehničke legure bakra i bakar s manjim dodacima primjesa.

Mjed ili mesing je legura bakra sa cinkom u količini od 20-40% (može sadržavati primjese drugih elemenata poput kositra, željeza, mangana ili silicija). Mjed je otporna na koroziju i tvrđa je od elemenata koji ju sačinjavaju. Mjed koja sadrži visok udio cinka je sklona decinkaciji (otapanje cinka iz mjedi u slanoj vodi, nekim kiselim i slabo lužnatim otopinama). Decinkaciju je moguće spriječiti legiranjem s arsenom i kositrom. Zbog svoje lake obradivosti i lijepe boje predstavlja jako bitnu skupinu legura.

Alpaka ili novo srebro je visoko legirana smjesa bakra cinka i nikla koja služi za izradu pribora za jelo, te ukrasnih predmeta.

Bronce su sve legure koje sadrže preko 60% bakra, uz dodatak jednog (najčešće kositar) ili više legiranih elemenata. Svojstva mnogobrojnih bronci variraju zavisno o elementima koji ju sačinjavaju, no najbitnija su dobra mehanička svojstva, te korozijska otpornost.

Prava ili kositrena bronca sadrži više od 80% bakra, tvrđa je i otpornija na koroziju, pogodnija za poliranje i lijevanje od bakra. Povećanjem udjela kositra do 27% povisuje se čvrstoća i tvrdoća, ali smanjuje žilavost.

Sastav aluminijske bronce je 88-92% bakra i 8-12% aluminija, kemijski je otporna i lako se obrađuje.

Niklena bronca sadrži 8-16% nikla, 1-3% aluminija dok je ostatak bakar. Koristi se za otkivke pri visokim temperaturama.

Olovna bronca se koristi za ležaje u strojarstvu te sadrži 50% bakra.

Strojarska bronca ili crveni lijev je legura od 85% bakra, 8% cinka i 7% kositra, a koristi se najviše u strojarstvu.

Rak bronce predstavlja pojavu smanjenja stabilnosti legure uslijed prisutnosti bakrenog klorida ( $\text{CuCl}$ ) kao produkta korozije te četiri izomera bakrenog tri hidroksi klorida ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ). [1,3]



### 2.3. Patina

U prisutnosti vlažnog zraka bakar i njegove legure (bronce) presvlače se zaštitnim slojem produkata – patinom. Prirodna patina štiti bakar i njegove legure od daljnje korozije, pa su se, vođeni time, umjetnici počeli koristiti procesom patiniranja brončanih skulptura i umjetnina da bi ih što kvalitetnije zaštitili na dulje periode vremena. Samim time je dobila i estetsku ulogu kroz povijest. Iako morfologija, sastav i debljina sloja patine ovisi o uvjetima pripreme i agresivnosti okoliša, moguće je pratiti proces patiniranja materijala kako bismo dobili optimalne rezultate, budući da je prirodno stvorena patina nejednolika i sklona ljuštenju. Zavisno o površini koju je potrebno patinirati (varira od jednog novčića, pa sve do ogromnih umjetnina) koriste se kemijske i elektrokemijske metode patiniranja bronce. Glavnu estetsku ulogu u patiniranju ima boja konačnog produkta, koja ovisi o sastavu otopine koju koristimo. Kloridi će na primjer razviti tipično zelenu boju dok će korištenje kalijevog polisulfida rezultirati smeđom bojom. Primjena amonijevog sulfida dati će plavo crnu, kalijev će polisulfid dati više smeđe-crnu, bakar nitrat će pak dati plavo zelenu a željezni(III) nitrat žuto smeđu boju, s naglaskom da je ovo tek pojednostavljena, osnovna paleta. [1,6]



Slika 5. Patinirani bakreni novčić [6]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprema uzorka

U svrhu ispitivanja korozivskih svojstava, korištena su četiri metala čiji je sastav idući:

Tablica 1. Sastav ispitivanih metala

	Cu	PbCu	CuSn <sub>6</sub>	CuSn <sub>12</sub>
Element	w/%	w/%	w/%	w/%
Cu	99,90	86,20	94,15	83,15
Sn		9,12	5,85	12,00
Zn		2,10		1,00
Pb		1,17		1,00
Fe		0,81		0,20
Ni		0,32		2,00
Sb		0,16		0,20
Si		0,067	0,0038	
Cr		0,06		
P				0,40
S				0,05

Uzorci su uronjeni u otopine idućeg sastava:

0,2 g/l NaNO<sub>3</sub> + 0,2 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 g/l NaHCO<sub>3</sub>

Otapanjem navedenih soli se priprema otopina pH=8, dok se otopina pH=5 priprema na idući način:

U redestiliranoj vodi se otope navedene soli, potom se otopina ostavi u otvorenoj posudi na magnetskoj mješalici kako bi se apsorbirao CO<sub>2</sub> iz zraka. Nakon tri dana otopina se zakiselila 0,5M sumpornom kiselinom na vrijednost pH=5.

Neposredno prije uranjanja metala u korozivni medij, elektrode su polirane brusnim papirima finoće 800, 1200 i 2500 kako bismo otklonili nečistoće i potencijalno postojeći zaštitni sloj na površini metala. Nakon poliranja, elektrode su odmaščene u etanolu pomoću ultrazvučne kupelji, zatim su isprane vodovodnom vodom te redestiliranom vodom.

## 3.2. Elektrokemijske metode

Zbog prirode elektrokemijskih reakcija koji dovode do korozije, nude se mnoge elektrokemijske metode mjerenja intenziteta korozije. Razlikujemo tehnike sa izmjeničnom (AC-tehnike) i istosmjernom (DC-tehnike). Cilj je snimiti polarizacijsku krivulju koja nam približava sliku korozijskog ponašanja u sustavu.

Za svako mjerenje korišten je troelektrodni sustav koji se sastoji od radne elektrode (ispitivanog uzorka), protuelektrode (napravljena od platine), i referentna elektroda (kalomel), spojenih na potencijostat.

Iduće su tehnike korištene za ispitivanja na sustavu:

- metoda linearne polarizacije (DC tehnika) u rasponu potencijala  $\pm 20$  mV od potencijala otvorenog kruga,
- metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (AC tehnika) na potencijalu otvorenog kruga uz raspon frekvencija pobude od 100 kHz do 10 mHz i amplitudu pobude od 10 mV.
- metoda Tafelove ekstrapolacije (DC tehnika) u rasponu  $\pm 150$  mV od potencijala otvorenog kruga [2]

### 3.2.1. Metoda linearne polarizacije

Ovom metodom se određuje polarizacijski otpor sustava, koji je mjera otpora sustava ka koroziji, i određen je nagibom krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala. Prema F. Mansfeldu, odnos struje i potencijala u tom je području linearan (linearna polarizacija). Vrijednost polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{S \cdot \Delta E}{\Delta I} \quad (8)$$

$S$  - površina radne elektrode

Na osnovi *Wagner - Traudove* jednačbe elektrodnog potencijala :

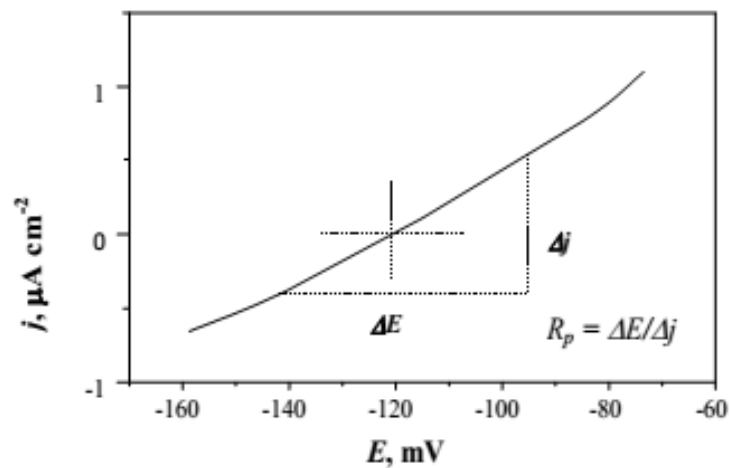
$$j = j_{kor} \cdot \left\{ \exp\left[\frac{2,303 \cdot (E - E_{kor})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{2,303 \cdot (E - E_{kor})}{b_k}\right] \right\} \quad (9)$$

$j$  – gustoća struje

$j_{kor}$  – gustoća korozijske struje

$E$  - potencijal

$E_{kor}$  - korozijski potencijal  $b_a$  i  $b_k$  - nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca



Slika 6. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu [3]

### 3.2.2. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda koja se temelji na odzivu strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. Primjenom ove metode ne dolazi

do narušavanja sustava, odnosno ne dolazi do promjene stanja površine elektrode i okoline oko nje. Dodatna prednost ove metode je ta što se može provoditi u otopinama male vodljivosti. Najčešće se koristi za ispitivanje korozije, baterija, poluvodiča, elektroorganskih sinteza i elektrodepozicija.

Kod istosmjernih struja frekvencija je jednaka nuli pri čemu je otpor definiran Ohmovim zakonom:

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

Za razliku od istosmjernih struja, kod izmjenične struje frekvencija nije jednaka nuli te analogna jednadžba glasi:

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

gdje je:

$E$  - potencijal [V]

$I$  - struja [A]

$R$  - otpor [ $\Omega \text{ m}^2$ ]

$Z$  - Faradayska impedancija kao ekvivalent oporu kod istosmjerne struje [ $\Omega \text{ m}^2$ ]

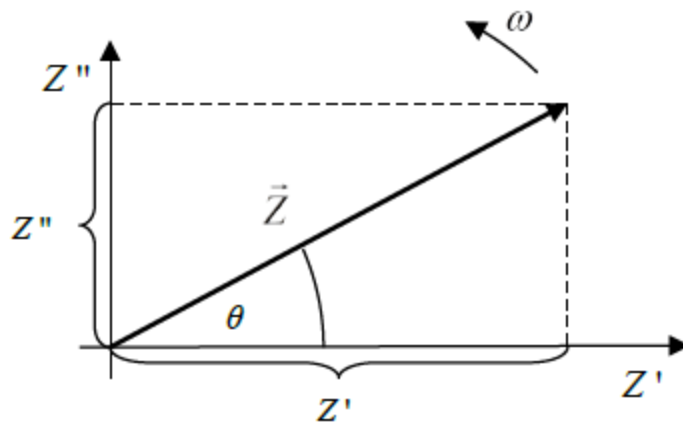
Vektorska analiza povisuje val pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni vektor se grafički opisuje kao vektor definiran veličinom struje,  $I$ , te faznim kutom,  $\theta$ , te osima koje su definirane kao imaginarna,  $I'$ , i realna,  $I$ . [1,2]

Impedancijski vektor,  $Z$ , se može prikazati kao zbroj imaginarne i realne komponente:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (12)$$

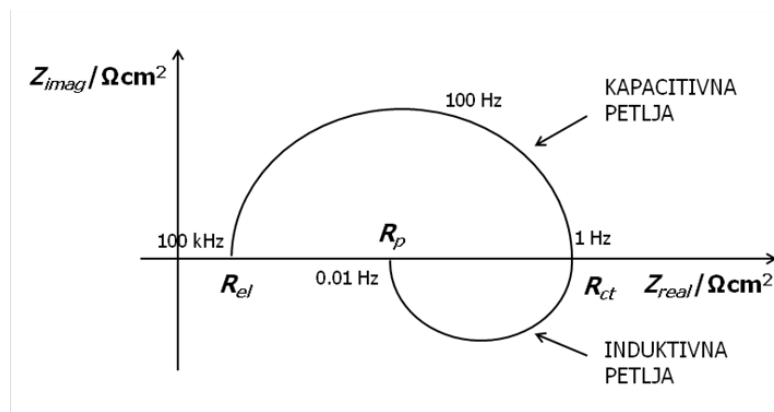
Fazni kut je definiran jednadžbom:

$$\text{tg } \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (13)$$



Slika 7. Grafički prikaz vektora opisanog realnom,  $I'$ , i imaginarnom,  $I''$ , koordinatom [2]

Rezultate impedancijskih mjerenja mogu se prikazati Nyquistovim i Bodeovim prikazom. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente,  $Z_{imag}$ , o realnoj komponenti,  $Z_{real}$ , za svaku pobudnu frekvenciju. Dijagram sadrži induktivnu i kapacitivnu petlju.



Slika 8 . Nyquistov dijagram [2]

Iz grafičkog prikaza se može očitati da je impedancija na najvišim frekvencijama uvjetovana Ohmskim otporom, odnosno otporom elektrolita,  $R_{el}$ . Na nižim frekvencijama gdje kapacitivna petlja siječe x os nalazi se otpor prijenosu naboja,  $R_{ct}$ , dok se na najnižim frekvencijama gdje induktivna petlja siječe x os nalazi polarizacijski otpor,  $R_p$ .

Bodeov dijagram prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije,  $|Z|$ , i faznog kuta,  $\varphi$ , o logaritmu frekvencije,  $f$ . Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor,  $R_p$ , dok na najvišim frekvencijama dominira Ohmski otpor,  $R_\Omega$ , odnosno otpor elektrolita,  $R_{el}$ .

Bodeov dijagram osim što je dobra nadopuna Nyquistovom dijagramu, također je koristan kod velike disperzije točaka kada je prilagođavanje Nyquistovog polukruga eksperimentalnim podacima otežano. Iz dobivenih vrijednosti mjerenja možemo dobiti informacije kao što je debljina dvosloja, kapacitetu električnog dvosloja, o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava kao otporu elektrolita, otporu prijenosa naboja na granici faza te polarizacijskom otporu. [2]

### 3.2.3. Tafelova ekstrapolacija

Butler-Volmerova jednadžba je temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike. Na njoj se temelji metoda Tafelove ekstrapolacije te ona glasi:

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right] \right\} \quad (14)$$

gdje je:

$j$  - gustoća struje [ $A/m^2$ ]

$j_0$  - gustoća struje izmjene [ $A/m^2$ ]

$\eta$  - prenapon,  $\eta = E - E^\circ$  [V]

$\alpha$  - koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

$z$  - broj elektrona

$F$  - Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \cdot 10^4$  C/mol

$R$  - opća plinska konstanta,  $R = 8,314$  J/Kmol

$T$  - termodinamička temperatura [K]

Ako se prenapon poveća, anodna reakcija oksidacije se ubrzava dok se katodna reakcija redukcije se usporava. Katodna struja se može zanemariti kod dovoljno visokih anodnih prenapona pri čemu se Butler-Volmerova jednadžba pojednostavi:

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right] \right\} \quad (15)$$

Logaritmiranjem poprima oblik:

$$\eta = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \log j \quad (16)$$

Tafelovu jednadžbu dobijemo ako jednadžbu (3.3) napišemo u obliku:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (17)$$

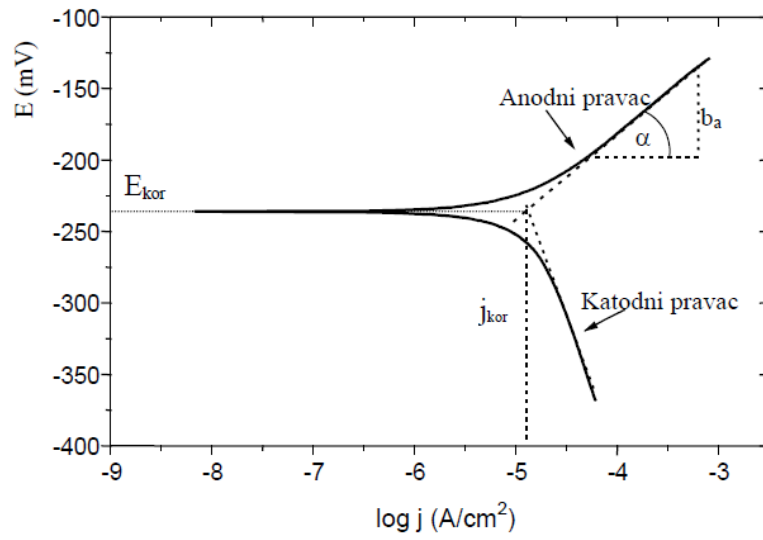
pri čemu su parametri  $a_a$  i  $a_k$  odsječci anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca, a  $b_a$  i  $b_k$  prikazuju nagib anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca:

$$a_a = \left[ \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1-\alpha)} \right] \cdot \log j_0 ; b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \quad (18)$$

$$a_k = \left[ \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \right] \cdot \log j_0 ; b_k = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (19)$$

Grafički u polulogaritamskom obliku prikazuju se rezultati katodne i anodne polarizacije u širokom području potencijala ( $E = E_{kor} \pm 250$  mV). Vrijednosti gustoće korozijske struje,  $j_{kor}$ , i korozijskog potencijala,  $E_{kor}$ , određujemo ekstrapolacijom katodnih i anodnih pravaca u njihovom sjecištu što je vidljivo na slici. [2]





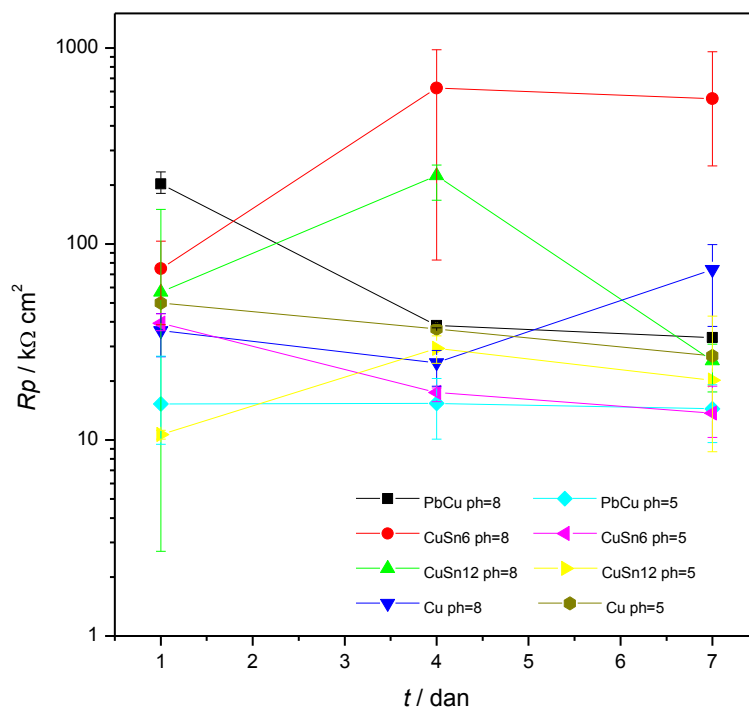
Slika 9. Princip Tafelove ekstrapolacije za određivanje korozivskih parametara [2]

## 4. REZULTATI

Uzorci su ostavljeni dva tjedna u otopinama, te podvrgnuti ispitivanjima u tri različita dana koja će se dalje označavati kao 1., 4., i 7. dan. Tako su, dakle uzorci bili izloženi korozivnom mediju ukupno 21 dan.

### 4.1. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije

Analizom ovisnosti potencijal-struja u području oko korozivnog potencijala svakog od metala u oba medija dobiveni su idući podaci za polarizacijski otpor:



Slika 10. Ovisnost polarizacijskih otpora metala o vremenu

Tablica 2. Prikaz srednjih vrijednosti polarizacijskog otpora i standardne devijacije po danima  
pH=5 pH=8

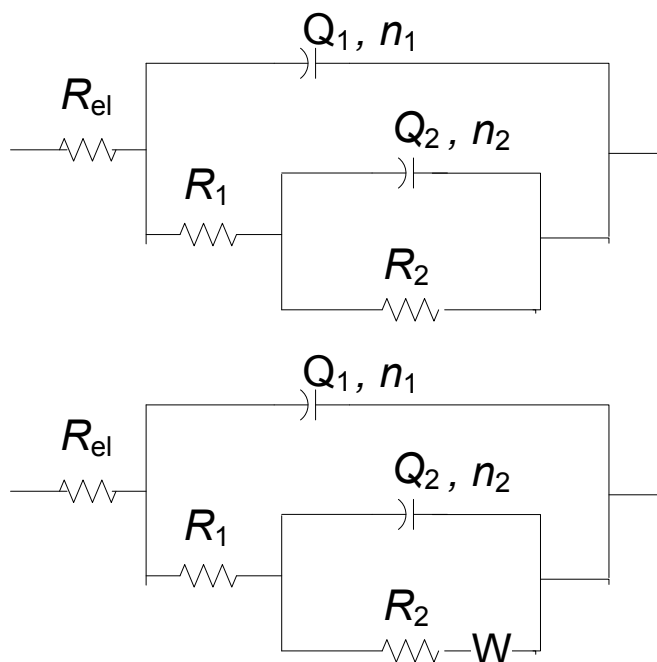
metal	dan	$R_p / (k\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$\sigma$	metal	dan	$R_p / (k\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$\sigma$
PbCu	1	15,25	8,13	PbCu	1	202,57	27,02
	4	15,35	7,42		4	38,30	1,00
	7	14,40	6,65		7	33,27	1,82
CuSn6	1	39,37	4,12	CuSn6	1	74,87	33,02
	4	17,47	1,53		4	623,17	475,59
	7	13,70	4,50		7	551,87	362,97
CuSn12	1	10,67	0,55	CuSn12	1	56,77	81,00
	4	29,33	4,70		4	222,80	48,37
	7	20,17	19,69		7	25,33	6,89
Cu	1	49,97	10,38	Cu	1	36,07	8,88
	4	36,77	10,62		4	24,77	5,24
	7	26,83	6,45		7	74,07	32,08

## 4.2. Rezultati mjerenja u mediju pH=5

### 4.2.1. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije

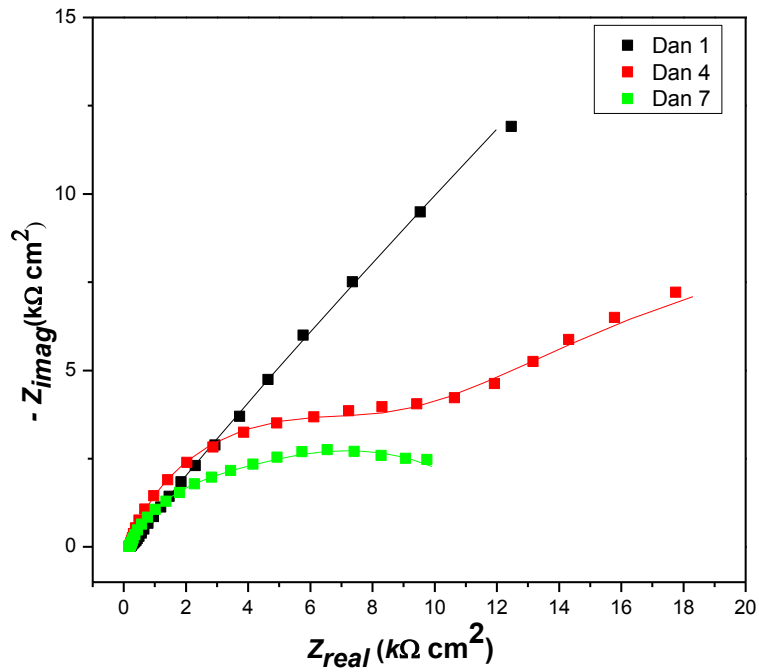
Na idućim grafovima prikazan je Nyquistov i Bodeov dijagram za uzorak svakog od metala. Odabran je jedan od tri uzorka koji je najbolje prikazivao srednje vrijednosti dobivenih parametara. Dobiveni spektri usklađivani su s modelima električnog ekvivalentnog kruga kako bi se odredili odgovarajući korozijski parametri. Modeli s kojima su se usklađivali podaci su  $R_{el}(Q_1(R_1(Q_2R_2)))$  i  $R_{el}(Q_1(R_1(Q_2(R_2W))))$ , prikazanima na slici 11. Dobiveni parametri prikazani su u tablici ispod svakog grafa. U grafovima možemo očitati podudarnost teorijskog modela (označenog linijom) sa dobivenim podacima (točke). U navedenim modelima  $R_{el}$  predstavlja otpor elektrolita između radne i referentne elektrode. Neidealno kapacitivno ponašanje realnog sustava opisano je pomoću konstantno faznih elemenata  $Q_1$  i  $Q_2$  gdje prvi opisuje kapacitet filma korozijskih produkata/oksida, a  $Q_2$  kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Koeficijenti  $n_1$  i  $n_2$  govore o odstupanju od idealnog kapacitivnog ponašanja ( $n=1$  odgovara idealnom

kapacitetu). Otpori  $R_1$  i  $R_2$  predstavljaju otpor filma korozijskih produkata i otpor prijenosu naboja. Element  $W$  predstavlja Warburgovu difuzijsku impedanciju.

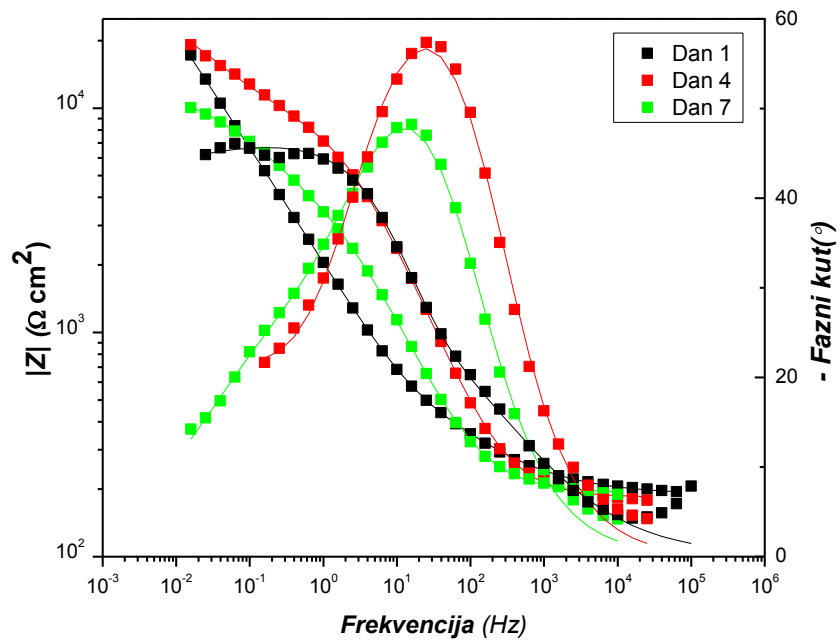


Slika 11. Električni ekvivalentni krugovi korišteni za modeliranje dobivenih EIS spektara

- Cu



Slika 12. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za Cu u ovisnosti o vremenu

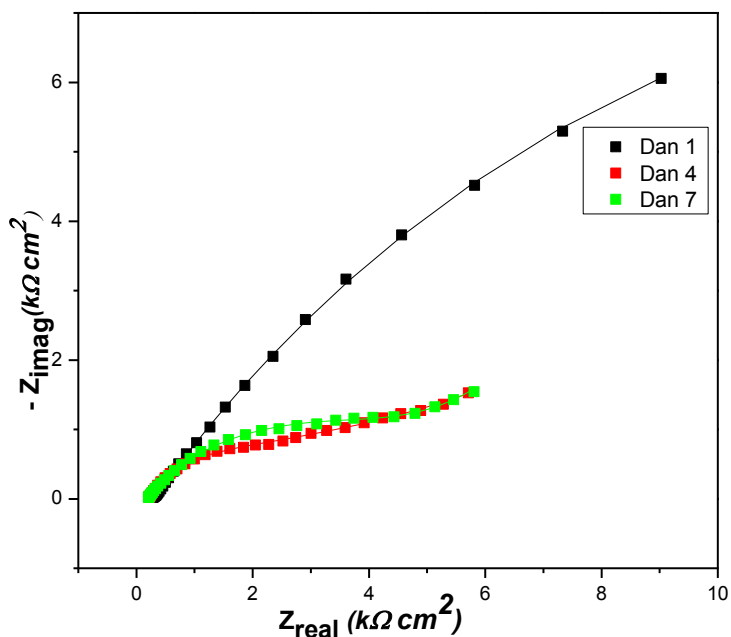


Slika 13. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za Cu u ovisnosti o vremenu

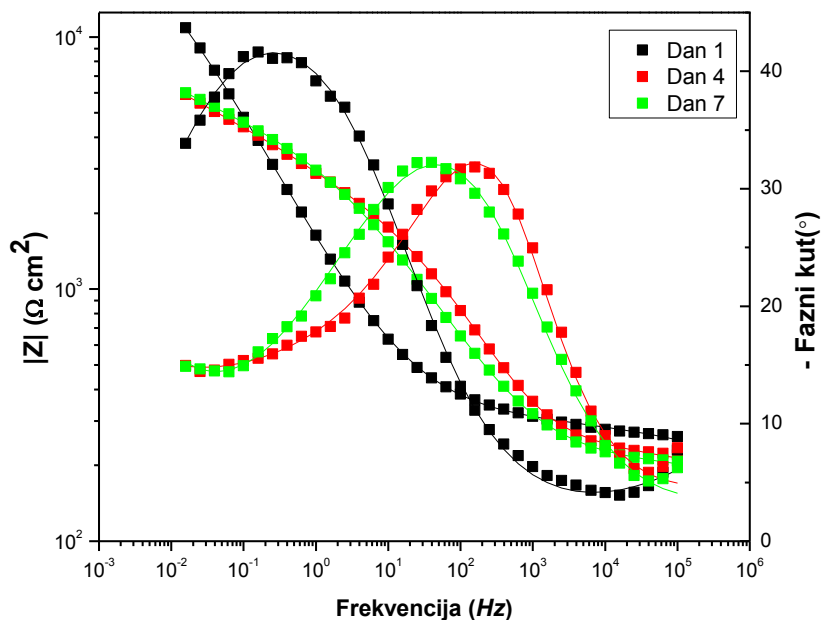
Tablica 3. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih podataka dobivenih EIS metodom sa teorijskim modelom (vrijednosti u zagradama označavaju standardnu devijaciju).

<b>Cu</b>	$Q_1$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_2$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_2$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
1. dan	146,0 (27,48)	0,55 (0,04)	2,82 (3,59)	59,6 (64,25)	0,81 (0,02)	195,82 (2,90)
4. dan	16,9 (3,95)	0,79 (0,01)	6,83 (2,08)	193,0 (15,43)	0,51 (0,01)	28,07 (1,23)
7. dan	36,0 (6,33)	0,74 (0,02)	4,77 (2,41)	200,0 (42,44)	0,53 (0,04)	13,66 (6,71)

- PbCu



Slika 14. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za PbCu u ovisnosti o vremenu

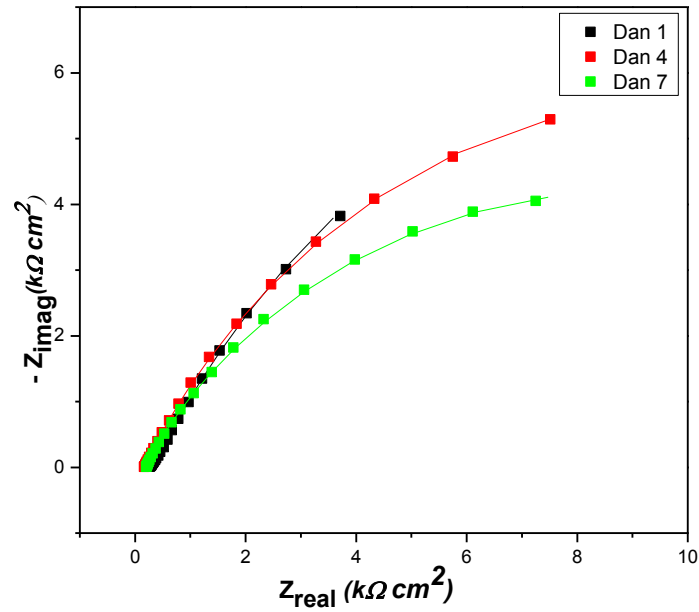


Slika 15. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za PbCu u ovisnosti o vremenu

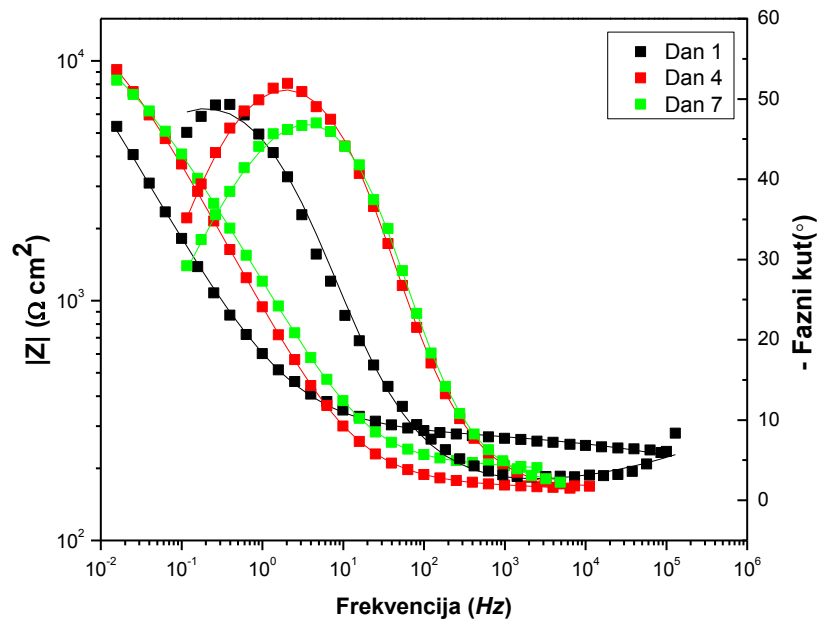
Tablica 4. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih podataka dobivenih EIS metodom sa teorijskim modelom (vrijednosti u zagradama označavaju standardnu devijaciju).

<b>PbCu</b>	$Q_1$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_2$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_2$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$W$ , ( $\text{S s}^n$ )
1. dan	65,8 (88,32)	0,50 (0,00)	0,12 (0,07)	136,3 (159,62)	0,68 (0,18)	29,07 (5,04)	/
4. dan	135,6 (84,01)	0,33 (0,18)	0,18 (0,02)	3,6 (4,64)	0,83 (0,16)	11,39 (8,37)	$1,69 \cdot 10^{-3}$ (0,00)
7. dan	45,9 (55,41)	0,41 (0,13)	0,10 (0,02)	128,2 (146,81)	0,57 (0,05)	21,19 (20,88)	$1,644 \cdot 10^{-3}$ (0,01)

- CuSn<sub>6</sub>



Slika 16. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za CuSn<sub>6</sub> u ovisnosti o vremenu



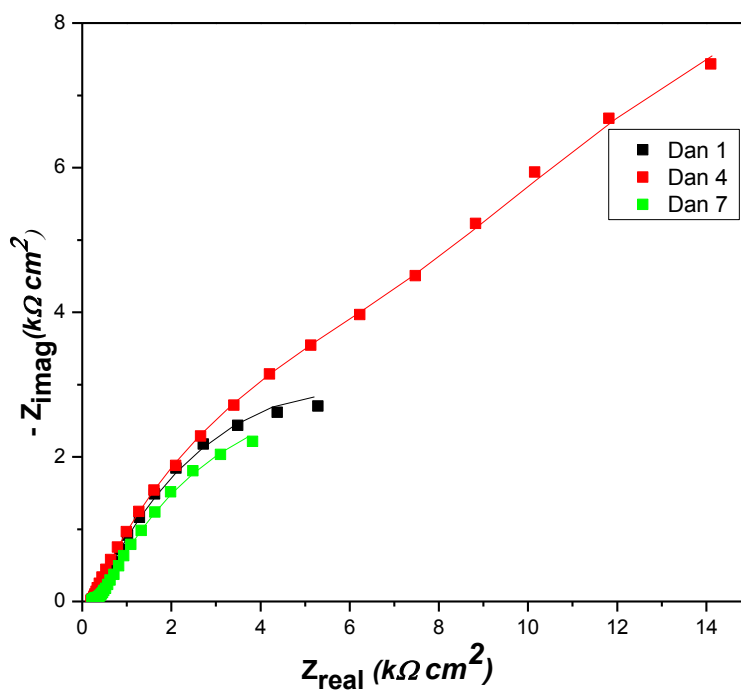
Slika 17. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za CuSn<sub>6</sub> u ovisnosti o vremenu



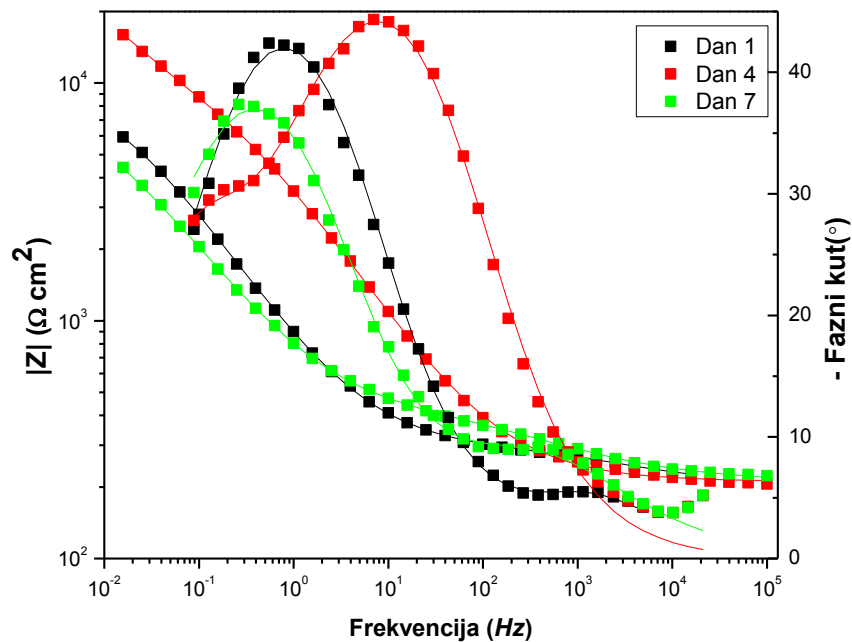
Tablica 5. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih podataka dobivenih EIS metodom sa teorijskim modelom (vrijednosti u zagradama označavaju standardnu devijaciju).

<b>CuSn<sub>6</sub></b>	<b><math>Q_1</math></b> <b>(<math>\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>n_1</math></b>	<b><math>R_1</math></b> <b>(<math>\text{k}\Omega \text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>Q_2</math></b> <b>(<math>\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>n_2</math></b>	<b><math>R_2</math></b> <b>(<math>\text{k}\Omega \text{cm}^2</math>)</b>
1. dan	313,2 (202,99)	0,61 (0,05)	0,18 (0,14)	313,8 (202,99)	0,72 (0,01)	34,26 (26,39)
4. dan	101,3 (48,24)	0,54 (0,13)	0,11 (0,13)	101,3 (48,24)	0,79 (0,18)	28,10 (10,37)
7. dan	198,1 (39,63)	0,55 (0,18)	2,68 (4,58)	198,1 (39,63)	0,76 (0,01)	21,47 (4,81)

- CuSn<sub>12</sub>



Slika 18. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za CuSn<sub>12</sub> u ovisnosti o vremenu



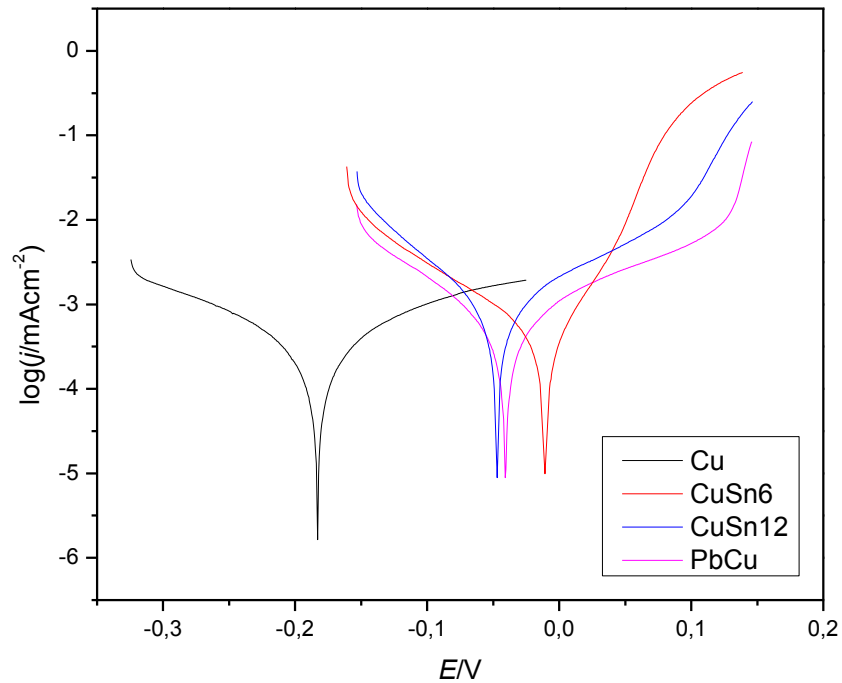
Slika 19. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za CuSn<sub>12</sub> u ovisnosti o vremenu

Tablica 6. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih podataka dobivenih EIS metodom sa teorijskim modelom (vrijednosti u zagradama označavaju standardnu devijaciju).

<b>CuSn<sub>12</sub></b>	<b><math>Q_1</math></b> <b>(<math>\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>n_1</math></b>	<b><math>R_1</math></b> <b>(<math>\text{k}\Omega \text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>Q_2</math></b> <b>(<math>\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>n_2</math></b>	<b><math>R_2</math></b> <b>(<math>\text{k}\Omega \text{cm}^2</math>)</b>
1. dan	43,1 (12,68)	0,54 (0,05)	0,11 (0,58)	324,7 (71,50)	0,63 (0,00)	10,79 (0,39)
4. dan	77,8 (1,46)	0,59 (0,05)	8,04 (6,86)	214,7 (176,36)	0,71 (0,13)	19,83 (7,84)
7. dan	92,8 (49,33)	0,53 (0,08)	0,18 (0,12)	408,4 (171,70)	0,58 (0,03)	11,72 (1,75)

#### 4.2.2. Rezultati Tafelove ekstrapolacije

Uzorci su ispitivani u širokom rasponu potencijala kako bi se dobile anodne i katodne polarizacijske krivulje



Slika 20. Anodne i katodne polarizacijske krivulje za svaki metal u umjetnoj kiši pri pH=5

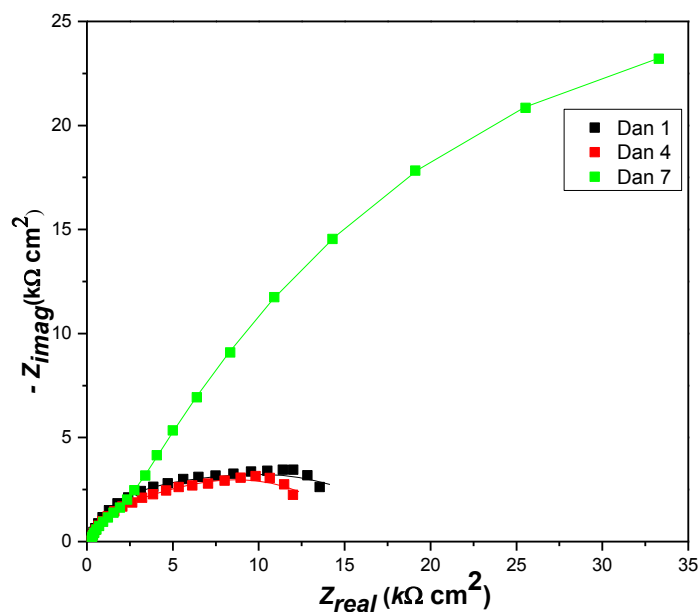
Tablica 6. Korozijski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije ( $E_{kor}$ - korozijski potencijal,  $j_{kor}$  –gustoća korozijske struje,  $\beta_a$  – nagib anodnog Tafelovog pravca,  $\beta_k$ -nagib katodnog Tafelovog pravca).

	UZORAK	$E_{kor}(\text{mV})$	$j_{kor}(\mu\text{A cm}^{-2})$	$\beta_a$	$-\beta_k$
pH 5	Cu	-182,5	0,481	158,1	153
	CuSn6	-10,5	0,361	42,5	85,9
	CuSn12	-47,2	0,714	107,5	76,5
	PbCu	-40,9	0,508	126,8	95,6

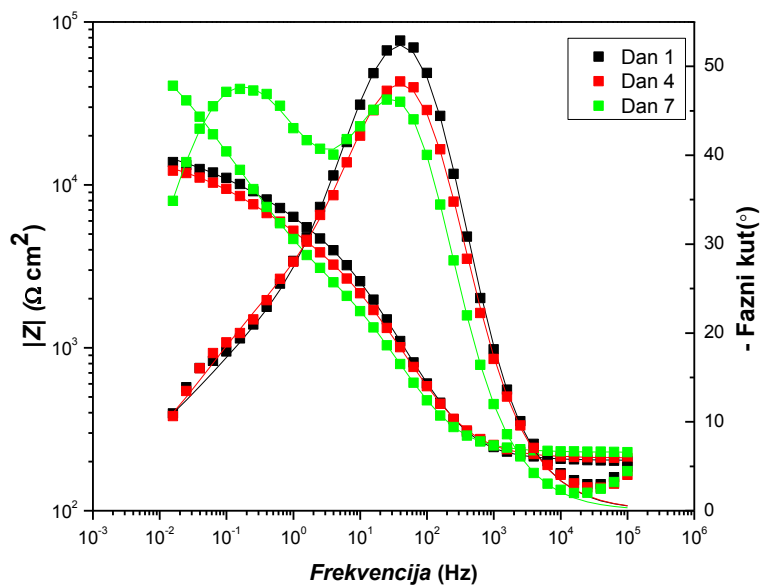
### 4.3. Rezultati mjerenja u mediju pH=8

#### 4.3.1. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije

- Cu



Slika 21. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za Cu u ovisnosti o vremenu

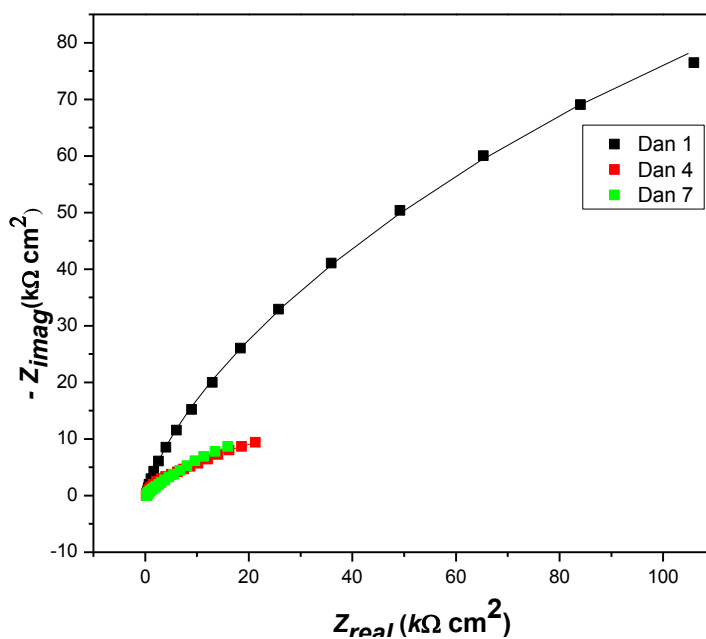


Slika 22. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za Cu u ovisnosti o vremenu

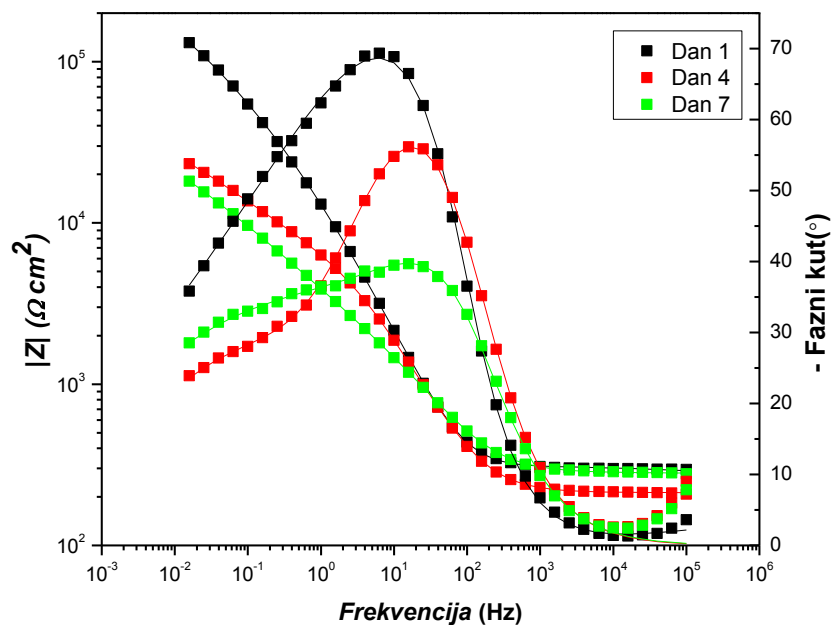
Tablica 8. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih podataka dobivenih EIS metodom sa teorijskim modelom (vrijednosti u zagradama označavaju standardnu devijaciju).

<b>Cu</b>	$Q_1$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_2$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_2$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
1. dan	8,6 (1,48)	0,81 (0,01)	10,87 (3,85)	61,2 (4,87)	0,58 (0,13)	28,24 (5,66)
4. dan	11,7 (50,3)	0,79 (0,02)	7,13 (3,29)	95,7 (27,80)	0,53 (0,06)	18,82 (2,73)
7. dan	24,3 (24,16)	0,78 (0,04)	6,50 (2,07)	60,2 (18,72)	0,66 (0,02)	77,16 (5,74)

- PbCu



Slika 23. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za PbCu u ovisnosti o vremenu

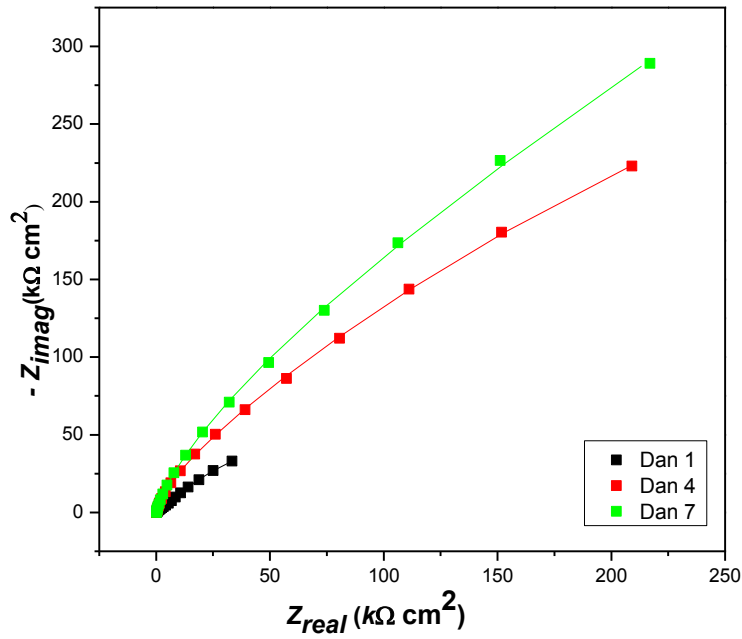


Slika 24. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za PbCu u ovisnosti o vremenu

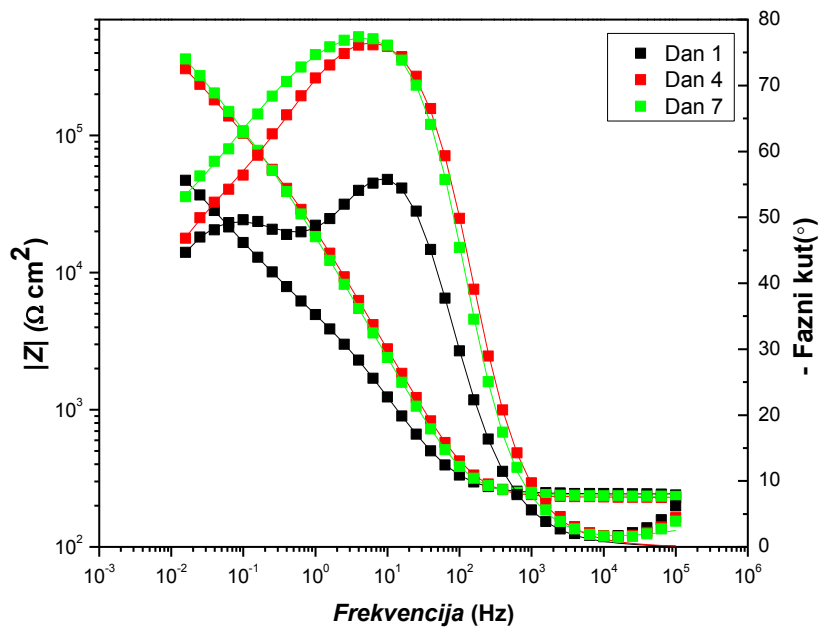
Tablica 9. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih podataka dobivenih EIS metodom sa teorijskim modelom (vrijednosti u zagradama označavaju standardnu devijaciju).

<b>PbCu</b>	$Q_1$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_2$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_2$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
1. dan	13,1 (2,25)	0,77 (0,23)	18,05 (15,60)	18,16 (8,47)	0,69 (0,21)	320,43 (197,13)
4. dan	16,1 (0,11)	0,82 (0,01)	6,03 (0,62)	102,35 (5,28)	0,50 (0,00)	61,28 (12,08)
7. dan	45,9 (52,26)	0,68 (0,22)	0,60 (0,53)	72,19 (58,46)	0,62 (0,22)	63,69 (3,05)

- CuSn<sub>6</sub>



Slika 25. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za CuSn<sub>6</sub> u ovisnosti o vremenu

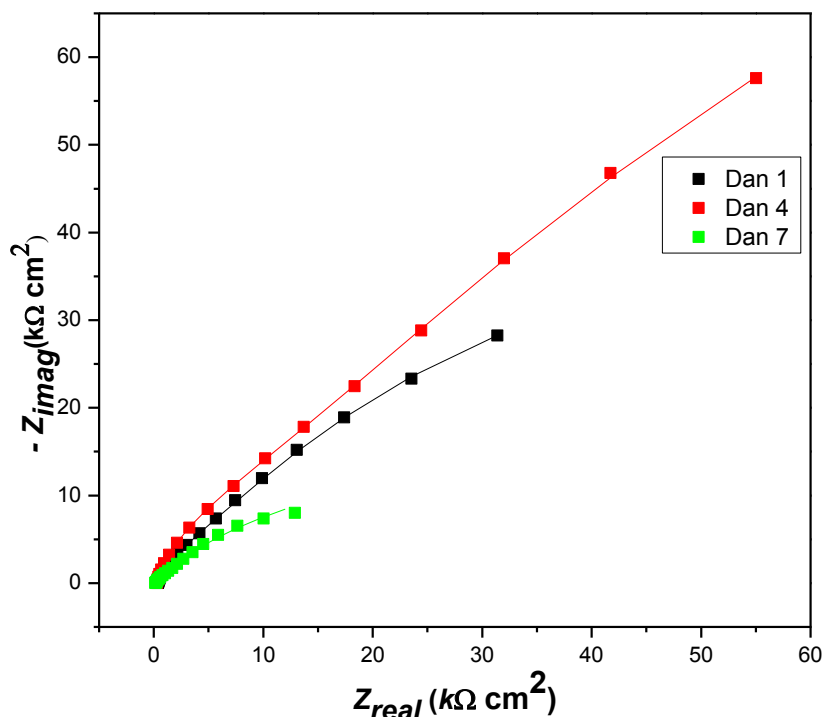


Slika 26. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za CuSn<sub>6</sub> u ovisnosti o vremenu

Tablica 10. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih podataka dobivenih EIS metodom sa teorijskim modelom (vrijednosti u zagradama označavaju standardnu devijaciju).

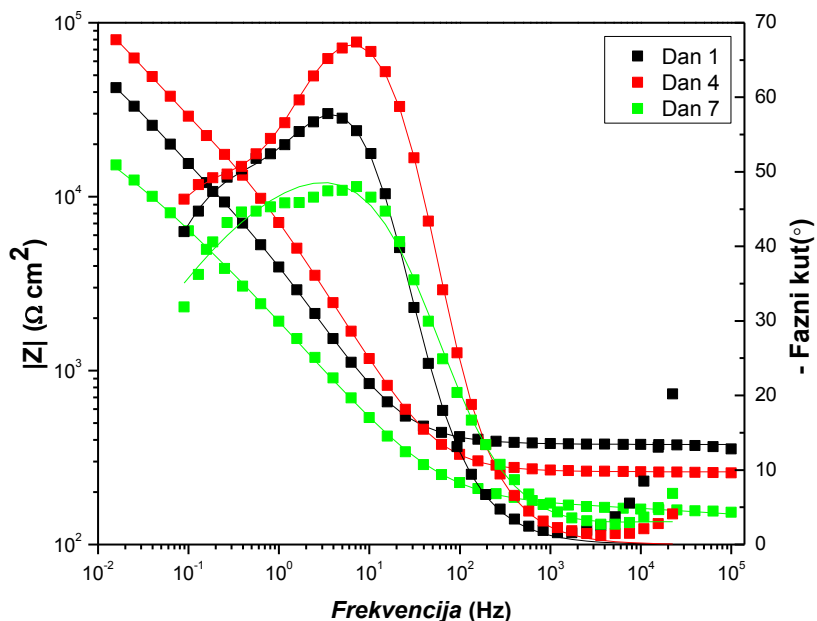
<b>CuSn<sub>6</sub></b>	<b><math>Q_1</math></b> <b>(<math>\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>n_1</math></b>	<b><math>R_1</math></b> <b>(<math>\text{k}\Omega \text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>Q_2</math></b> <b>(<math>\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>n_2</math></b>	<b><math>R_2</math></b> <b>(<math>\text{k}\Omega \text{cm}^2</math>)</b>
1. dan	23,0 (1,54)	0,83 (0,03)	3,74 (1,89)	95,5 (21,80)	0,61 (0,04)	140,11 (93,83)
4. dan	8,7 (0,93)	0,91 (0,02)	245,89 (330,78)	38,6 (52,29)	0,59 (0,04)	1493,33 (262,11)
7. dan	10,2 (1,31)	0,91 (0,01)	63,65 (25,94)	8,4 (2,70)	0,56 (0,02)	1898,90 (1291,18)

- CuSn<sub>12</sub>



Slika 27. Nyquistov prikaz impedancijskih krivulja za CuSn<sub>12</sub> u ovisnosti o vremenu



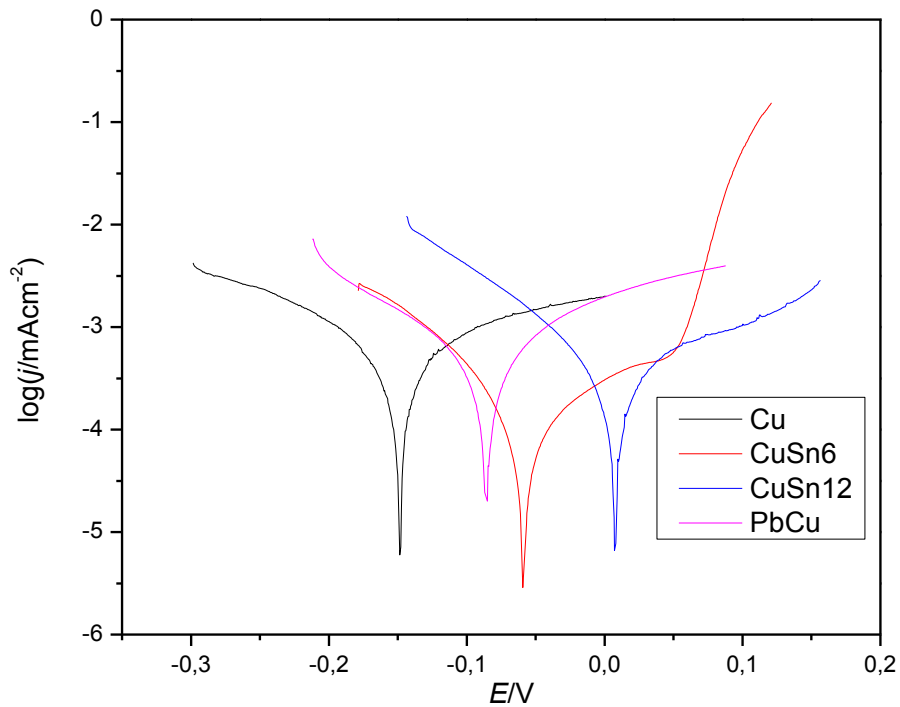


Slika 28. Bodeov prikaz impedancijskih krivulja za CuSn<sub>12</sub> u ovisnosti o vremenu

Tablica 11. Impedancijski parametri dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih podataka dobivenih EIS metodom sa teorijskim modelom (vrijednosti u zagradama označavaju standardnu devijaciju).

CuSn <sub>12</sub>	$Q_1$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_2$ ( $\mu\text{S s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_2$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
1. dan	89,8 (56,89)	0,71 (0,17)	9,41 (3,46)	101,0 (46,30)	0,72 (0,11)	68,45 (64,42)
4. dan	21,4 (0,70)	0,87 (0,00)	22,43 (5,60)	38,6 (3,47)	0,61 (0,02)	340,00 (75,63)
7. dan	131,1 (47,23)	0,56 (0,14)	4,33 (4,12)	98,4 (16,85)	0,75 (0,04)	36,59 (30,30)

### 4.3.2. Rezultati Tafelove ekstrapolacije



Slika 29. Anodne i katodne polarizacijske krivulje za svaki metal

Tablica 11. Korozijski parametri dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije

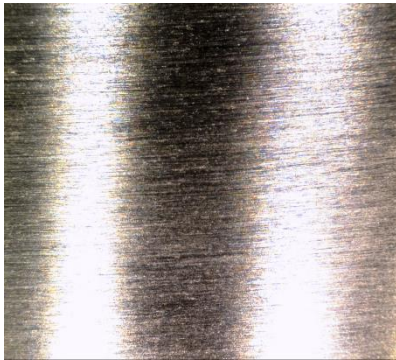
	<b>UZORAK</b>	$E_{kor}(mV)$	$j_{kor}(\mu A\ cm^{-2})$	$\beta_a$	$-\beta_k$
<b>pH 8</b>	<b>Cu</b>	-148,7	0,669	301,9	190,8
	<b>CuSn6</b>	-58,7	0,109	210,7	94,4
	<b>CuSn12</b>	7,4	0,435	246,5	110
	<b>PbCu</b>	-85,8	0,398	132,1	125

#### 4.4. Površina metala slikana optičkim mikroskopom

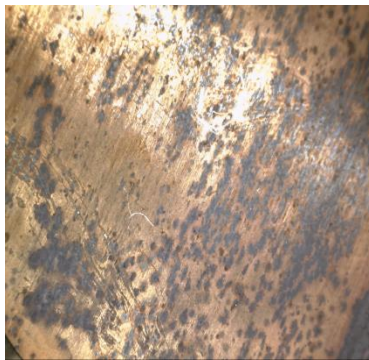
Površine svih metala slikane su optičkim mikroskopom povećanja x50 prije i nakon izlaganja korozivnom mediju.

- Cu

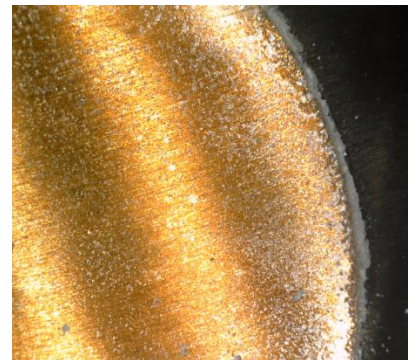
a) Prije izlaganja



b) pH=5



c) pH=8

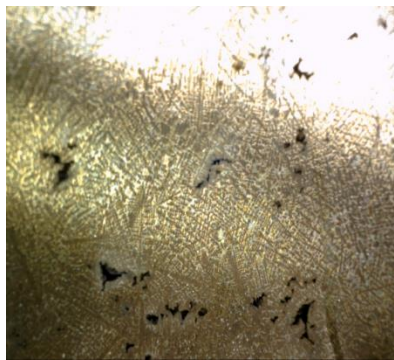


- PbCu

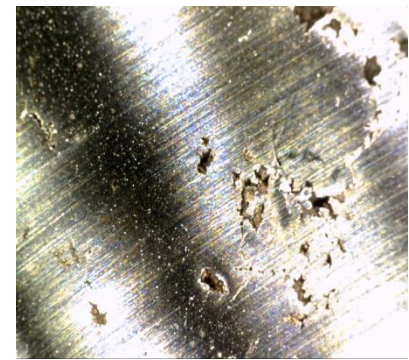
a) Prije izlaganja



b) pH=5



c) pH=8

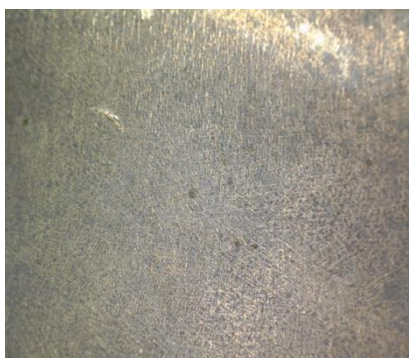


- CuSn<sub>6</sub>

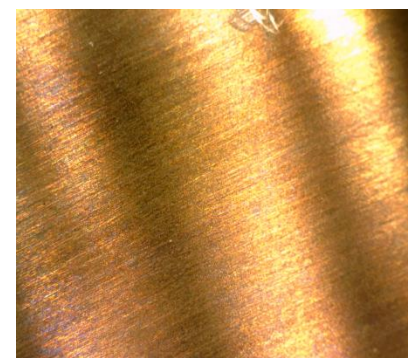
a) Prije izlaganja



b) pH=5



c) pH=8

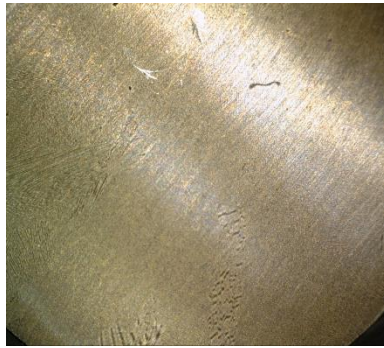


- $\text{CuSn}_{12}$

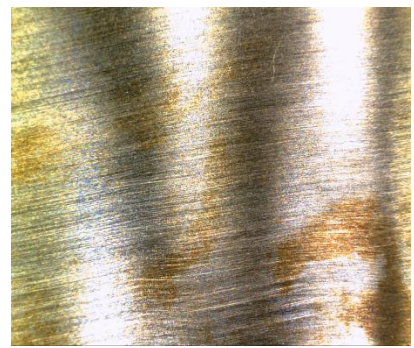
a) Prije izlaganja



b) pH=5



c) pH=8



Slika 30. Slike optičke mikroskopije uzoraka prije (a) i nakon izlaganja (b,c) korozivnim medijima

## 5.RASPRAVA

Rezultati dobivenih istraživanja razlikuju se ovisno o ispitivanom metalu i mediju.

U slučaju Cu kod pH=8 i nakon 21 dana ispitivanja dolazi do promjene u izgledu impedancijskog polukruga što govori da se nije stvorio stabilan sloj patine, to jest površina se i dalje otapa što možemo zaključiti po smanjenju vrijednosti  $R_2$  u tablici 2.

Razlog tome je agresivnost kiselog medija (pH=5) zbog čega dolazi do otapanja korozivskih produkata te se ne formira zaštitni sloj, što se da primijetiti po izgledu površine na kojoj su vidljivi korozivski produkti, ali ne i jednolik zaštitni sloj.

Kod PbCu uočavaju se znatno manje vrijednosti otpora  $R_1$  u odnosu na Cu, što govori o slabijim zaštitnim svojstvima nastalih korozivskih produkata. Kod PbCu uočava se porast  $R_2$  u posljednjem danu ispitivanja dok kod Cu vrijednost otpora prijenosu naboja konstantno opada, na vrijednost manju nego kod PbCu.

Također se analizom snimaka s optičkog mikroskopa uočavaju tragovi lokaliziranog korozivskog napada.

Smanjenje vrijednost  $R_2$  kod CuSn<sub>6</sub> također ukazuje na konstantno otapanje korozivskih produkata u vremenu, zbog čega nije stvoren funkcionalan zaštitni sloj.

Kod CuSn<sub>12</sub> dolazi do velikih oscilacija između 4. i 7. dana mjerenja, to jest, otpori  $R_1$  i  $R_2$  drastično rastu u 4. danu samo da bi opet pali na niže vrijednosti do 7. dana mjerenja.

Najbolji rezultati postignuti su kod uzorka CuSn<sub>6</sub> kod pH=8, gdje dolazi do znatnog povećanja vrijednosti  $R_2$  kroz dane što nam ukazuje na stvaranje patine čija je zaštitna uloga bolja. To potvrđuju i male vrijednosti gustoće korozivske struje (Slika 29).

Konačno, usporedbom podataka pri pH=5 i pH=8 uočavaju se više vrijednosti polarizacijskog otpora pri povišenom pH (tablica 2), te također manji iznos gustoće korozivske struje pri povišenom pH (tablice 7 i 12). Najniže vrijednosti gustoće korozivske struje dobivaju se za CuSn<sub>6</sub> broncu u oba ispitivana medija. To je u skladu i s najvišim vrijednostima  $R_p$  za ovaj materijal (slika 10.) i izgledom površine uzoraka koje jednoliko pokriva sloj korozivskih produkata.

## 6. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata u konačnici se može zaključiti da je trajanje ispitivanja bilo prekratko za stvaranje stabilnog i zaštitnog sloja patine koji bi štitio metal od korozivnog utjecaja medija. Najbolji rezultati dobiveni su kod CuSn6 pri pH=8, što ukazuje da se za dobivanje umjetne patine na CuSn6 bronci može koristiti postupak izlaganja otopini umjetne kiše .

## 7.LITERATURA

- [1] Otmačić-Ćurković H., Nastavni materijali iz kolegija Metalni materijali, korozija i zaštita, FKIT, (2019.)
- [2] Otmačić-Ćurković H., Konstrukcijski materijali i zaštita, FKIT, Zagreb, (2008.)
- [3] Tekol teri-Corrosion protection <http://tekol-teri.hr/images/akz3V.jpg> (pristup 13. rujna 2020.)
- [4] Ključna riječ: uniform corrosion <https://adforensics.wordpress.com/> (pristup 13. rujna 2020.)
- [5] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar\\_\(element\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element)) (pristup 25. srpnja 2020.)
- [6] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Patina> (pristup 25. srpnja 2020.)
- [7] Tadeja Kosec, Helena Otmačić Ćurković, Andraz Legat: Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze, *Electrochimica Acta* Volumen 56, Izdanje 2, 2010. Stranice 722-731.
- [8] G. Di Carola, C. Giuliani, C. Riccucci, M. Pascucci, E. Messina, G. Fierro, M. Lavorgnac, G.M. Ingoa: Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes, *Applied Surface Science* Volumen 421, Dio A, 2017. Stranice 120-127.
- [9] G. Masi, J. Esvan, C. Josse, C. Chiavari, E. Bernardi, C. Martini, M.C. Bignozzi, N. Gartner, T. Kosec, L. Robbiola: Characterization of typical patinas simulating bronze corrosion in outdoor conditions, *Materials Chemistry and Physics*, Volumen 200, 2017. Stranice 308-321.
- [10] V. Hayez, T. Segato, A. Hubin<sup>1</sup> and H. Terry<sup>1</sup>: Study of copper nitrate-based patinas , *Journal of Raman Spectroscopy*, Volumen 37, 2006. Stranice 1211–1220.

## 8. ŽIVOTOPIS

David Bakula, rođen 24.10.1997. u Posušju, BiH. Završio je opću gimnaziju Fra Grge Martića u Posušju, koju 2016. godine završava i upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Praksu je odradio u laboratoriju za ulaznu kontrolu u Končar D&ST-u. Prediplomski studij završava obranom završnog rada „Priprema i analiza umjetne patine na bronci“.