

# Utjecaj toplinske obrade na korozijsko ponašanje legure CuAlMn u NaCl otopini

---

Mađerić, Silvija

Master's thesis / Diplomski rad

2018

*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:167:553297>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-27**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

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

**UTJECAJ TOPLINSKE OBRADE NA KOROZIJSKO**  
**PONAŠANJE LEGURE CuAlMn U NaCl OTOPINI**

**DIPLOMSKI RAD**

Silvija Mađerić

Matični broj: 174

Split, listopad 2018.



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**

**UTJECAJ TOPLINSKE OBRADJE NA KOROZIJSKO**  
**PONAŠANJE LEGURE CuAlMn U NaCl OTOPINI**

**DIPLOMSKI RAD**

Silvija Mađerić

Matični broj: 174

Split, listopad 2018.

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

**THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON CORROSION  
BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY IN NaCl SOLUTION**

**DIPLOMA THESIS**

Silvija Mađerić

Parent number: 174

Split, October 2018.

## 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 III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 29. studenog 2017. godine.

**Mentor:** Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

**Pomoć pri izradi:**

### UTJECAJ TOPLINSKE OBRADE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE LEGURE CuAlMn U NaCl OTOPINI

Silvija Mađerić, 174

#### Sažetak:

Utjecaj toplinske obrade legure CuAlMn na korozijsko ponašanje u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % otopini NaCl ispitan je elektrokemijskim metodama kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon polarizacijskih mjerenja elektrodna površina je ispitana optičkim mikroskopom te je provedena i SEM/EDS analiza. Rezultati ispitivanja su pokazali da toplinski obrađeni uzorci pokazuju nešto pozitivniju vrijednost potencijala u odnosu na lijevani uzorak. Povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do stabilizacije potencijala pri nešto negativnijim vrijednostima za sve ispitivane uzorke CuAlMn. Gustoća korozijske struje nešto je manja, a polarizacijski otpor veći za toplinski obrađene uzorke u odnosu na uzorak lijevane legure bez toplinske obrade.

Na mikroskopskim snimkama površine nakon polarizacijskih mjerenja se može vidjeti hrapava površina elektroda uslijed odvijanja korozijskih procesa. Povećanje koncentracije elektrolita dovodi do povećanja oštećenja površine elektroda. Ispitivanja pretražnom elektronskom mikroskopijom pokazala su da je površina prekrivena isprekidanim slojevima korozijskih produkata, kao i pukotinama i kanalićima koji su nastali njihovim otapanjem. Elementarna analiza površine metodom energetski disperzivne rendgenske spektroskopije pokazala je da se korozijski produkti sastoje od aluminijeva i manganova oksida i klorida čiji se postotak razlikuje u ovisnosti od mjesta na kojoj je provedena analiza. Značajno manji sadržaj bakra na površini nađen je na površini kaljenog uzorka CuAlMn legure u odnosu na površinu uzorka lijevane CuAlMn legure bez toplinske obrade.

**Ključne riječi:** legure s prisjetljivosti oblika, CuAlMn legura, toplinska obrada, korozija, elektrokemijske metode

**Rad sadrži:** 50 stranica, 44 slike, 5 tablica i 42 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

|                                       |             |
|---------------------------------------|-------------|
| 1. prof. dr. sc. Senka Sudić          | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović | član        |
| 3. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović   | član-mentor |

**Datum obrane:** 26. listopad 2018.

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

## BASIC DOCUMENT CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Study:** Graduated study of chemical technology

**Scientific area:** Technical sciences  
**Scientific field:** Chemical engineering  
**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. III. held on November 29th 2017.  
**Mentor:** Ph.D. Ladislav Vrsalović, Full Professor  
**Technical assistance:**

### THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY IN NaCl SOLUTION

Silvija Maderić, 174

#### Abstract:

The influence of heat treatment of CuAlMn alloy on corrosion behavior in 0.1%, 0.9% and 1.5% NaCl solution was studied by electrochemical methods such as measuring the open circuit potential, linear and potentiodynamic polarization. After polarization measurements the electrode surfaces were examined by optical microscope and also with SEM/EDS analysis. The results of the investigations have shown that the heat treated samples have a slightly more positive values of the open circuit potential compared to the as cast sample. Concentration increasing of chloride ions results in potential stabilization at slightly negative values for all CuAlMn alloy samples. Values of the corrosion current density are slightly smaller and the polarization resistance values are higher for the heat treated samples compared to the sample of as cast alloy without heat treatment. The microscopic analysis of the electrode surfaces after the polarization measurements, have show the rough surfaces due to corrosion processes. Increasing the electrolyte concentration leads to an increase in electrode surface damage. Examination by scanning electron microscopy showed that the surface was covered with interlaced layers of corrosion products, as well as cracks and ducts formed by their dissolution. Elemental surface analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy showed that corrosive products consist of aluminum and manganese oxides and chlorides, the percentage of which differs depending on the site where the analysis was performed. Significantly lower copper content on the surface was found on the surface of the annealing CuAlMn alloy sample surface relative to the surface of the cast CuAlMn alloy without heat treatment.

**Keywords:** shape memory alloy, CuAlMn alloy, heat treatment, corrosion, electrochemical methods

**Thesis contains:** 50 pages, 44 pictures, 5 tables and 42 references

**Origin in:** Croatian

#### Defence committee:

|                                                |              |
|------------------------------------------------|--------------|
| 1. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor          | chair person |
| 2. Ph. D. Sandra Svilović, Associate Professor | member       |
| 3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor   | supervisor   |

**Defence date:** October 26, 2018

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

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

Rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala,  
pod nadzorom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića,  
u razdoblju od srpnja do rujna 2018.

*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentoru prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na stručnim savjetima i nesebičnoj pomoći koju mi je pružio tijekom izrade ovog rada.*

*Hvala svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu koji su mi svojim radom pomogli u stjecanju znanja.*

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

## ZADATAK RADA

1. Izvršiti praćenje promjene potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u lijevanom stanju i toplinski obrađene kaljenjem i kaljenjem i popuštanjem u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini.
2. Odrediti vrijednosti polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) lijevane i toplinski obrađene CuAlMn legure u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini metodom linearne polarizacije.
3. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitati korozijsko ponašanje lijevane i toplinski obrađene CuAlNiMn legure u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl te odrediti elektrokemijske parametre: gustoću korozijske struje ( $i_{kor}$ ) i korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ).
4. Ispitati površine elektroda optičkim mikroskopom nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja.
5. Napraviti SEM/EDS analizu površine odabranih uzorka.

## SAŽETAK RADA

Utjecaj toplinske obrade legure CuAlMn na korozijsko ponašanje u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % otopini NaCl ispitan je elektrokemijskim metodama kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon polarizacijskih mjerenja elektrodna površina je ispitana optičkim mikroskopom te je provedena i SEM/EDS analiza. Rezultati ispitivanja su pokazali da toplinski obrađeni uzorci pokazuju nešto pozitivniju vrijednost potencijala u odnosu na lijevani uzorak. Povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do stabilizacije potencijala pri nešto negativnijim vrijednostima za sve ispitivane uzorke CuAlMn. Gustoća korozijske struje nešto je manja, a polarizacijski otpor veći za toplinski obrađene uzorke u odnosu na uzorak lijevane legure bez toplinske obrade.

Na mikroskopskim snimkama površine nakon polarizacijskih mjerenja se može vidjeti hrapava površina elektroda uslijed odvijanja korozijskih procesa. Povećanje koncentracije elektrolita dovodi do povećanja oštećenja površine elektroda. Ispitivanja pretražnom elektronskom mikroskopijom pokazala su da je površina prekrivena isprekidanim slojevima korozijskih produkata, kao i pukotinama i kanalićima koji su nastali njihovim otapanjem. Elementarna analiza površine metodom energetski disperzivne rendgenske spektroskopije pokazale su da se korozijski produkti sastoje od aluminijske i manganske okside i klorida čiji se postotak razlikuje u ovisnosti od mjesta na kojoj je provedena analiza. Značajno manji sadržaj bakra na površini nađen je na površini kaljenog uzorka CuAlMn legure u odnosu na površinu uzorka lijevane CuAlMn legure bez toplinske obrade.

## **Abstract**

The influence of heat treatment of CuAlMn alloy on corrosion behavior in 0.1%, 0.9% and 1.5% NaCl solution was studied by electrochemical methods such as measuring the open circuit potential, linear and potentiodynamic polarization. After polarization measurements the electrode surfaces was examined by optical microscope and also with SEM/EDS analysis. The results of the investigations have shown that the heat treated samples have a slightly more positive values of the open circuit potential compared to the as cast sample. Increasing concentration of chloride ions results in potential stabilization at slightly negative values for all CuAlMn alloy samples. Values of the corrosion current density are slightly smaller and the polarization resistance values are higher for the heat treated samples compared to the sample of as cast alloy without heat treatment.

The microscopic analysis of the electrode surfaces after the polarization measurements, have showed the rough surfaces due to corrosion processes. Increasing the electrolyte concentration leads to an increase in electrode surface damages. Examination by scanning electron microscopy showed that the surface was covered with interlaced layers of corrosion products, as well as cracks and ducts formed by their dissolution. Elemental surface analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy showed that corrosive products consist of aluminum and manganese oxides and chlorides, the percentage of which differs depending on the site where the analysis was performed. Significantly lower copper content on the surface was found on the surface of the annealing CuAlMn alloy sample surface relative to the surface of the cast CuAlMn alloy without heat treatment.

## Sadržaj

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| Uvod.....                                                                       | 1  |
| 1. OPĆI DIO .....                                                               | 2  |
| 1.1. Povijesni razvoj legura s efektom prisjetljivosti oblika .....             | 2  |
| 1.2. Legure s prisjetljivosti oblika.....                                       | 3  |
| 1.3. Efekt prisjetljivosti oblika .....                                         | 6  |
| 1.3.1. Jednosmjerni efekt.....                                                  | 7  |
| 1.3.2. Dvosmjerni efekt .....                                                   | 8  |
| 1.3.3. Pseudoelastičnost.....                                                   | 8  |
| 1.4. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra .....                        | 9  |
| 1.5. Upotreba legura s prisjetljivosti oblika .....                             | 11 |
| 1.6. Korozija metala .....                                                      | 12 |
| 1.7. Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala .....                        | 15 |
| 1.8. Korozija bakra i njegovih legura.....                                      | 16 |
| 1.9. Eksperimentalne metode .....                                               | 18 |
| 1.9.1. Metoda linearne polarizacije .....                                       | 18 |
| 1.9.2. Potenciodinamička metoda.....                                            | 19 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO .....                                                    | 22 |
| 2.1. Priprema radne elektrode .....                                             | 22 |
| 2.2. Priprema otopina .....                                                     | 24 |
| 2.3. Aparatura.....                                                             | 24 |
| 2.4. Metode mjerenja.....                                                       | 25 |
| 3. REZULTATI .....                                                              | 27 |
| 3.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga .....                        | 27 |
| 3.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije.....                                | 29 |
| 3.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja .....             | 31 |
| 3.4. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom ..... | 33 |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).....        | 36 |
| 3.6. Rezultati ispitivanja površine uzoraka energetske disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS)..... | 38 |
| 4. RASPRAVA .....                                                                                          | 41 |
| 5. ZAKLJUČCI.....                                                                                          | 45 |
| 6. LITERATURA .....                                                                                        | 47 |

## Uvod

Materijalni proizvodi izloženi su različitim fizikalnim, kemijskim i biološkim utjecajima koji mogu štetno djelovati na proizvode tako što smanjuju njihovu upotrebnu vrijednost. Korozija je nepoželjno (štetno) trošenje konstrukcijskog materijala kemijskim djelovanjem okoline te je često povezano s fizikalnim i/ili biološkim oštećivanjem. Konačna posljedica ovog procesa obično je neupotrebljivost proizvoda nakon određenog vijeka trajanja te je vrlo štetna ukoliko do nje dođe prije tehničkog zastarijevanja.<sup>(1)</sup> Zbog visoke toplinske i električne vodljivosti, dobrih mehaničkih svojstava te dobre korozijske otpornosti, bakar i njegove legure imaju veliku primjenu za izradu izmjenjivača topline, u elektronici, za proizvodnju električnih vodiča te za proizvodnju kotlova u kemijskoj i prehrambenoj industriji, elektrotehnici itd. U posebnu skupinu legura bakra spadaju legure s prisjetljivosti oblika. Legure s efektom prisjetljivosti oblika (engl. *Shape Memory Alloy* (SMA)) jedinstvena su vrsta materijala tzv. “pametni materijali” koji imaju sposobnost promjene svoje mikrostrukture i svojstva pod utjecajem pobude iz okoline (temperature, mehaničkog naprezanja, kemijskog djelovanja, električnog ili magnetskog polja, svjetlosti i dr.).<sup>(2)</sup> Navedeni materijali se mogu plastično deformirati na relativno niskim temperaturama da bi se uslijed izloženosti višim temperaturama vratili u svoje početno stanje. Ova promjena oblika rezultat je austenitno-martenzitne transformacije u strukturi legure.<sup>(3)</sup> Ove legure su privukle značajnu pozornost i interes zadnjih godina zbog jedinstvenih svojstava u odnosu na druge materijale koji se koriste u komercijalne svrhe. Zbog ovih svojstava legure s efektom prisjetljivosti oblika danas se široko koriste u najrazličitijim inženjerskim primjenama kao što su elektrotehnika i računarstvo, robotika, zrakoplovna industrija, medicina i stomatologija.

Zbog vrlo raznolike primjene, ove legure su izložene različitim korozivnim sredinama, što može ugroziti njihov mehanički integritet. Kloridni ioni predstavljaju jedan od najčešćih i najopasnijih korozijskih agensa zbog čega su provedena ispitivanja korozijskog ponašanja lijevane legure CuAlMn i legure podvrgnute različitim postupcima toplinske obrade u različitim koncentracijama NaCl otopina.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Povijesni razvoj legura s efektom prisjetljivosti oblika

Otkriće martenzita u čeliku 1890 – ih godina za što je zaslužan Adolf Martens je bio ogroman korak prema naknadnom otkriću legura s prisjetljivosti oblika. On je tada eksperimentirao s brzinama hlađenja čelika strukture austenita te je pri izrazito brzom hlađenju uočio faznu transformaciju austenita u izvitopereni i tvrdi paraeutektoid koji je po njemu nazvan martenzit. Martenzitna transformacija je možda najšire proučavan metalurški fenomen tijekom 1900 – ih godina. Čvrstu faznu transformaciju kod legura s prisjetljivosti oblika je prvi otkrio švedski fizičar Ölander 1932. godine. Ölander je utvrdio da se zlato – kadmij legura mogla hladno plastično deformirati i vratiti u prvotni oblik kada se zagrije. Reverzibilnu transformaciju martenzita prvi su objasnili Khandros i Kurdjumov 1949. godine eksperimentalnim opažanjem toplinski reverzibilne martenzitske strukture u CuZn i CuAl legurama. Njihova otkrića su kasnije zaokupila interes mnogih istraživača, premda praktična i industrijska primjena nije mogla biti realizirana zbog visoke cijene materijala, kompleksnosti proizvodnje i nezadovoljavajućih mehaničkih svojstava. Komercijalizacija primjene legura s prisjetljivosti oblika ostvarena je tek nakon što je otkriven efekt prisjetljivosti oblika kod NiTi legure 1962. godine. Nitinol legure su bile jeftinije za proizvodnju, imale su bolja mehanička svojstva u usporedbi s do tada postojećim SMA legurama.<sup>(4)</sup> Prvi komercijalni uspjeh primjene SMA legura je bila spojnica cijevi za borbeni zrakoplov F-14 1969. godine.

Glavna karakteristika ovih spojnica bila je niska temperatura fazne transformacije, pa su zbog toga cijevne spojnice čuvane u tekućem dušiku do ugradnje. Komercijalna primjena NiTi legura se razvija 80 – ih godina 20. stoljeća u različitim područjima, naročito zbog veće potražnje za lakšim i više kompaktnijim pokretačima, posebice u biomedicini, robotici i automobilskoj industriji.<sup>(5)</sup>

Sljedećih godina i dalje se proučavao mehanizam prisjetljivosti oblika, ali i njegova povezanost s termoelastičnom martenzitnom transformacijom u određenim legurama, te je uočen još jedan efekt pod nazivom superelastičnost, koji je usko povezan s efektom prisjetljivosti oblika.<sup>(4)</sup> Trenutno se daljnja istraživanja provode u svrhu poboljšanja

legura s prisjetljivosti oblika, pogotovo kod povećavanja stabilnosti, zamornog vijeka trajanja i propusnosti. Optimiziranjem sastava materijala može se postići šire područja temperature, bolja stabilnost i bolji odziv materijala.<sup>(5)</sup>

Od nedavno su u razvoju legure koje imaju karakteristike slične legurama s prisjetljivosti oblika, ali mijenjaju oblik pod utjecajem magnetskog polja. Globalno tržište pametnih materijala je procijenjeno na oko 19.6 milijardi USD u 2010. godini. Do 2016. godine predviđen je rast preko 40 milijardi dolara sa složenom godišnjom stopom rasta (CAGR) od 12,8% između 2011. i 2016. godine. Njihova vrijednost i dalje raste, te se predviđa da bi njihovo tržište trebalo vrijediti do 2020. godine čak 120 milijardi USD.

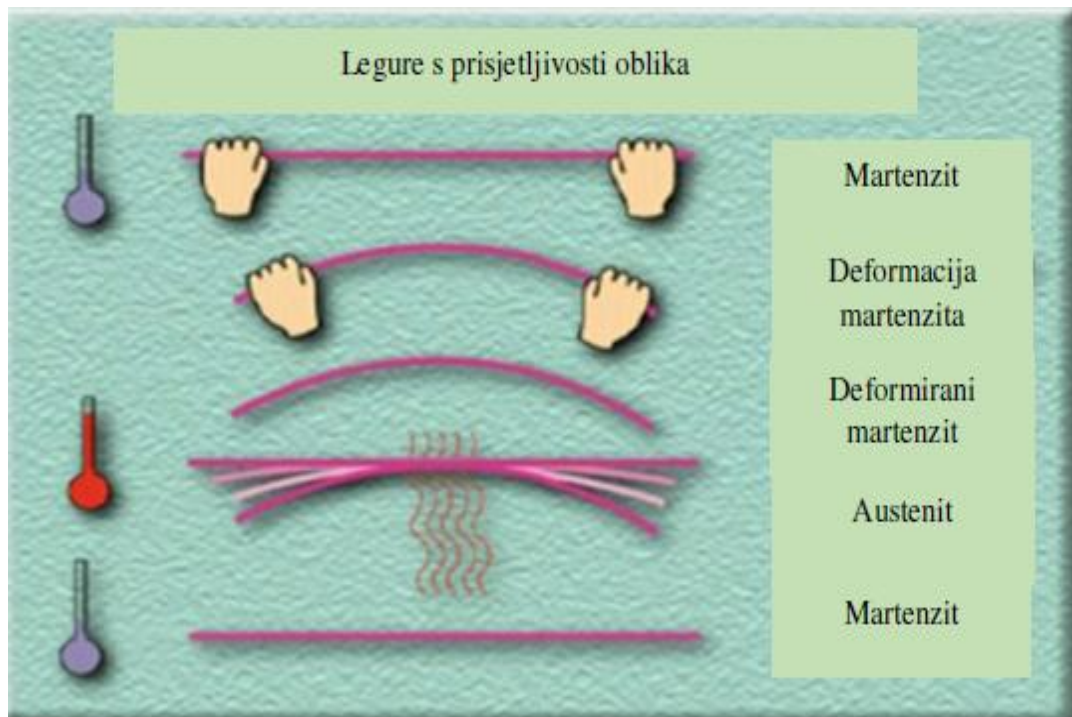
## **1.2. Legure s prisjetljivosti oblika**

Legure s efektom prisjetljivosti oblika (engl. *Shape memory alloy* (SMA)) pripadaju skupini legura koje imaju sposobnost da se pri određenoj toplinskoj obradi vrte u njihov prethodno definirani oblik ili stanje. Prilikom fazne transformacije, koja se događa na nižim temperaturama, kod ovih legura javljaju se promjene u strukturi, obliku te volumenu.<sup>(6)</sup> Ako se takve legure plastično deformiraju na jednoj temperaturi, one će se u potpunosti „oporaviti“, tj. poprimiti svoj izvorni oblik izlaganjem višoj temperaturi.<sup>(7)</sup> Prilikom oporavka ove legure mogu proizvesti pomak ili silu kao funkciju temperature. U mnogim legurama moguća je kombinacija oba efekta: pomaka i sile. Zagrijavanjem se, kod ovih legura, može postići promjena oblika, položaja, privlačenje materijala, njegovo proširivanje, sabijanje, savijanje ili vrtnja. Glavne značajke materijala koji posjeduju svojstvo prisjetljivosti oblika uključuju: visoku silu tijekom promjene oblika, relativno veliku deformaciju oblika s malom promjenom temperature, visoku čvrstoću, dobru oblikovnost i jednostavnost primjene.

SMA imaju dvije stabilne faze: visokotemperaturnu austenitnu fazu (nazvanu prema engleskom metalurgu Williamu Chandleru Austenu) i niskotemperaturnu martenzitnu fazu (nazvanu prema njemačkom metalurgu Adolfu Martensu). Navedene faze razlikuju se u kristalnim strukturama. U odnosu na kristalno zrno austenitne faze moguće je nastajanje 6 grupa martenzitnih pločica s po 4 međusobno različite orijentacije martenzita, tj. ukupno su moguće 24 varijante martenzita.

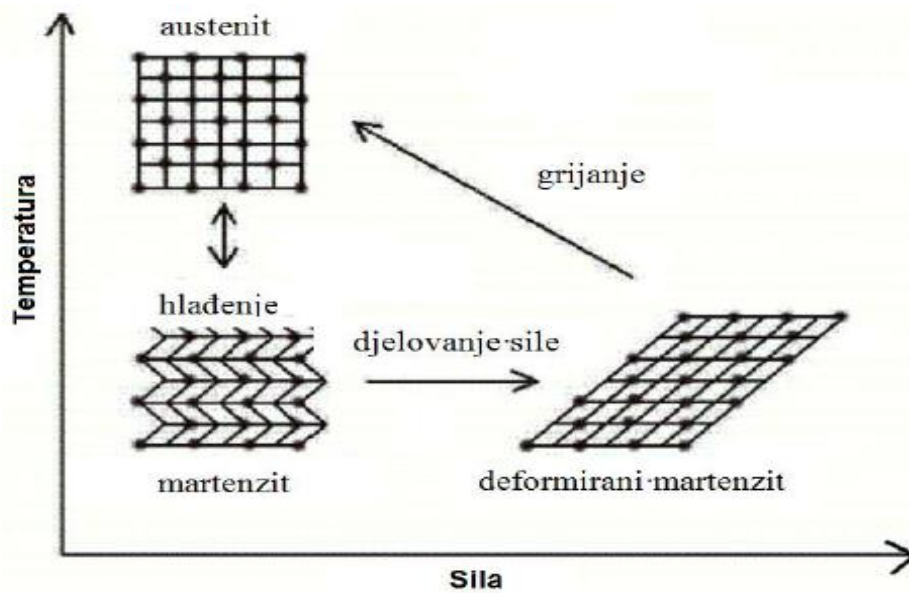
Morfologija martenzita može biti samoprilagođavajuća ili naprežanjem inducirana, a martenzitna faza nastaje u obliku iglica, štapića ili tankih pločica s jasno definiranom kristalnom orijentacijom.

Shematski prikaz promjena oblika pod utjecajem temperature prikazan je na slici 1.<sup>(8)</sup>



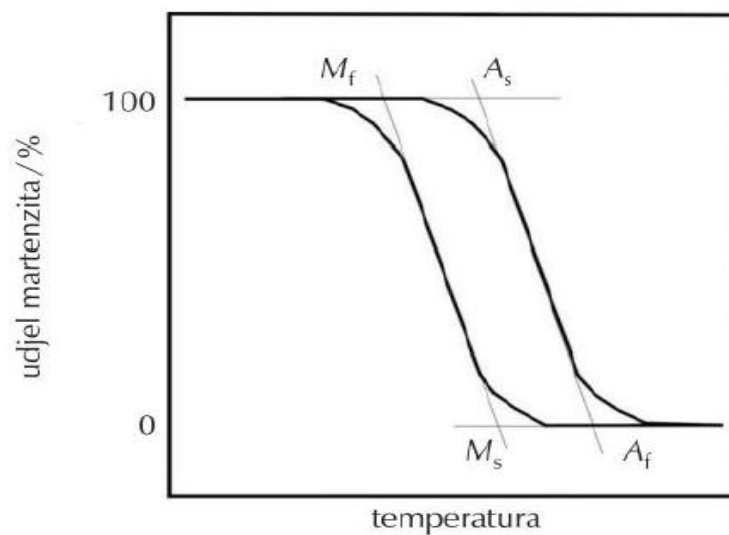
**Slika 1.** Transformacija legura s efektom prisjetljivosti oblika<sup>(8)</sup>

Martenzitna transformacija je povezana s neelastičnom deformacijom kristalne rešetke bez uključenih difuzijskih procesa. Fazna transformacija je rezultat združenog zajedničkog gibanja atoma na udaljenosti manjoj od parametra kristalne rešetke. Činjenica da se martenzitna transformacija može dogoditi i pri niskim temperaturama, pri kojima atomska pokretljivost može biti veoma mala, rezultira transformacijom bez procesa difuzije, uslijed čega je martenzitna fazna transformacija gotovo trenutna (prijelaz prvog reda). Termoelastični martenzit razvija se iz visokotemperaturne austenitne faze (polazna faza). Legura se prvo hladi i prelazi u martenzitnu fazu u kojoj se legura može mehanički deformirati. Sve dok se održava niska temperature legura ostaje deformirana, ali ako se materijal zagrije do određene temperature, martenzitna struktura se transformira u austenitnu i legura se vraća u početni oblik. Taj ciklus je beskonačno ponovljiv i naziva se “slobodni oporavak”, a prikazan je na slici 2.



**Slika 2.** *Ciklus promjena strukture za SMA legure<sup>(9)</sup>*

Najvažniji faktori koji utječu na vrijednosti ovih temperatura su: kemijski sastav legure, način toplinske obrade, brzina hlađenja, veličina zrna i broj transformacijskih ciklusa.<sup>(10)</sup> Tijekom transformacije dolazi do temperaturne histereze jer se transformacije koje se odvijaju zagrijavanjem i hlađenjem temperaturno ne preklapaju, kako je prikazano na slici 3.



**Slika 3.** *Temperaturna histereza i karakteristične temperature martenzitne transformacije<sup>(10)</sup>*

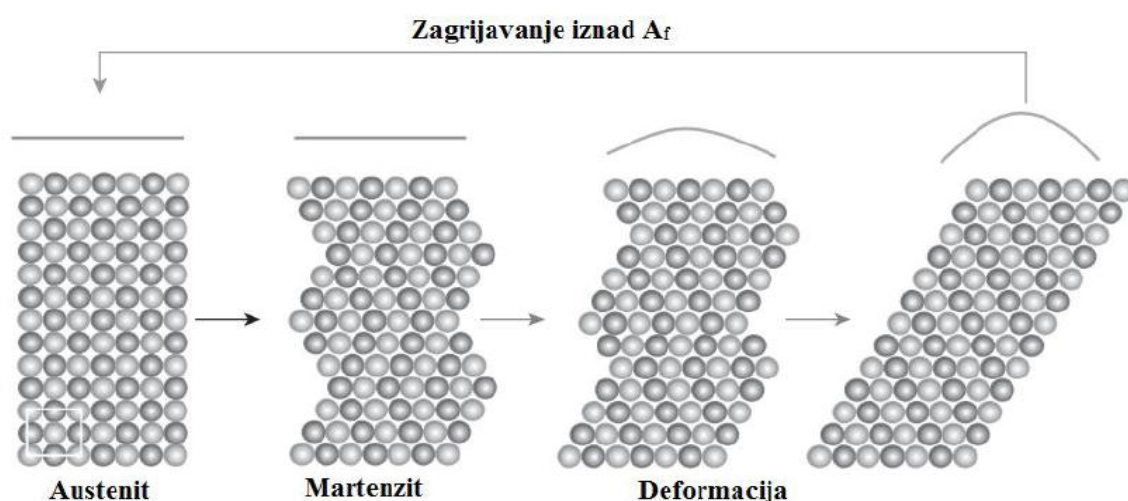
Cjelokupni ciklus austenitno-martenzitne transformacije karakteriziran je sljedećim temperaturama<sup>(11)</sup>

- $A_s$  – temperatura početka austenitne transformacije,
- $A_f$  – temperatura završetka austenitne transformacije,
- $M_s$  – temperatura početka martenzitne transformacije i
- $M_f$  – temperatura završetka martenzitne transformacije

Ponašanje legura s prisjetljivošću oblika mnogo je kompleksnije od uobičajenih materijala. Njihova upotreba temeljena je na jedinstvenim svojstvima, a to su pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika koja su posljedica fazne transformacije austenita u martenzit.

### 1.3. Efekt prisjetljivosti oblika

Termin *efekt prisjetljivosti oblika* u početku je upotrebljavan za pojavu oporavka oblika koji je primijećen kod nekih legura. U svim materijalima s prisjetljivošću oblika trenutni oblik dobiva se određenim postupkom, tj. toplinskom ili termomehaničkom obradom (tzv. “trening” ili programiranje legure). Najpoznatija metoda programiranja je deformiranje na povišenim temperaturama, iznad temperature  $A_f$ , zatim hlađenje na sobnu temperaturu, pri čemu je legura stalno podvrgnuta naprezanju ( slika 4).



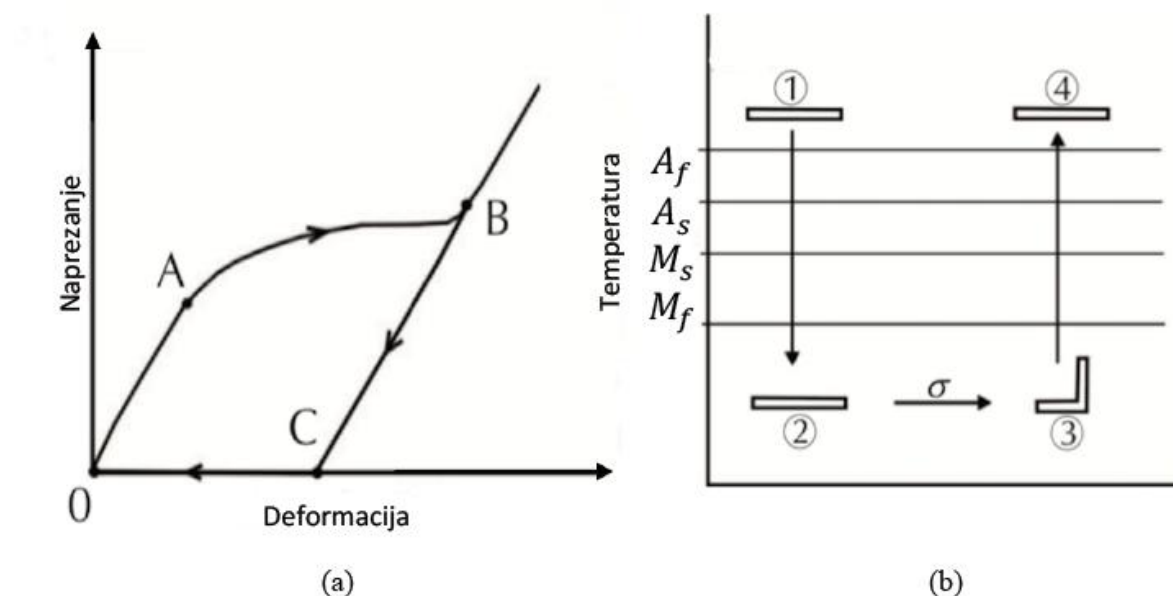
Slika 4. Mehanizam efekta prisjetljivosti oblika<sup>(12)</sup>

Ponašanje legura s efektom prisjetljivosti oblika određeno je s tri moguća efekta prisjetljivosti oblika:

- jednosmjerni efekt,
- dvosmjerni efekt,
- pseudoelastičnost.<sup>13</sup>

### 1.3.1. Jednosmjerni efekt

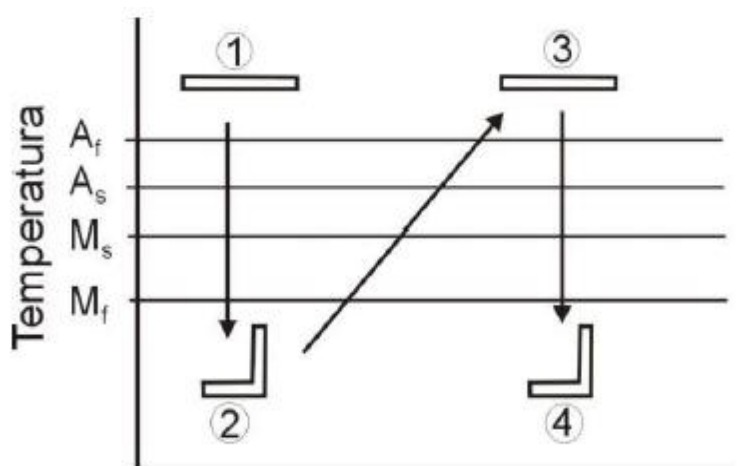
Jednosmjerni efekt nastaje kada se uzorak izloži mehaničkom opterećenju prilikom čega naprezanje dosegne kritičnu vrijednost te se deformacijski inducirani martenzit transformira u samoprilagođavajući martenzit. Nakon završetka procesa opterećenja odnosno rasterećenja, legura zadržava određeni oblik, a zaostalo istežanje se može oporaviti induciranjem povratne fazne transformacije. To se postiže zagrijavanjem legure. Kod ovog efekta legura „zapamti“ samo oblik austenitne faze.<sup>(14)</sup> Na slici 5. prikazan je dijagram naprezanja odnosno deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika b).



**Slika 5.** Dijagram naprezanja- deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika b)<sup>(3)</sup>

### 1.3.2. Dvosmjerni efekt

Kod jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika legura "zapamti" samo oblik austenitne faze. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika omogućuje da legura mijenja svoj oblik tijekom toplinskih ciklusa (zagrijavanja i hlađenja), između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika. Kod ovog efekta, tijekom martenzitne transformacije, koja se odvija djelovanjem unutarnjih naprezanja, dolazi do mikrostrukturnih promjena. Da bi legura „zapamtila“ oba oblika, mora se izvršiti njen „trening“, ali uz uvjet da je unutarnje naprezanje stabilno prilikom temperaturnih promjena. Trening se može provoditi na više načina, a jedan od načina treniranja legure je termomehaničko cikliranje legure (promjena oblika legure promjenom temperature). Postoji i metoda treninga gdje se primjenjuje naprezanje za stabilizaciju inducirano martenzita te dolazi do rasta precipitata  $\gamma$ -faze. Tako se prati deformacijsko polje koje može nastati ili nestati promjenom temperature (slika 6.).

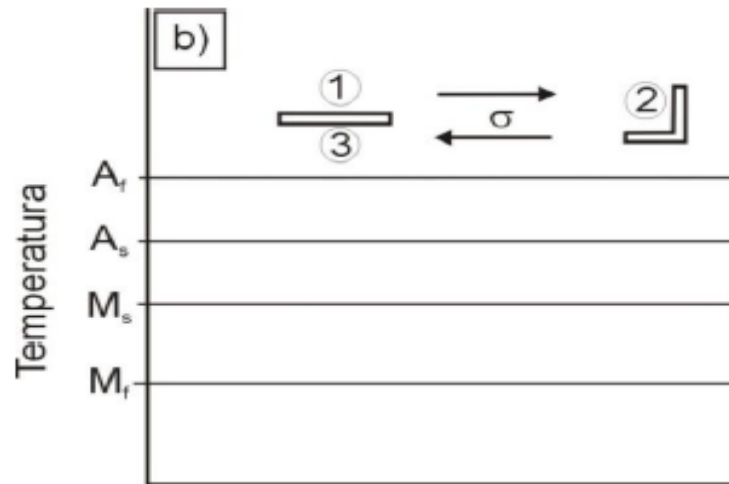


Slika 6. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika<sup>(3)</sup>

### 1.3.3. Pseudoelastičnost

Pseudoelastičnost se događa na temperaturama iznad temperature završetka austenitne transformacije gdje je austenitna faza stabilna. Opisuje se kao pojava nastanka martenzitne faze uz primjenu termomehaničkog opterećenja. Termomehaničkim opterećenjem uz konstantnu temperaturu iz austenitne faze nastaje inducirani martenzit i njegova struktura je stabilna samo uz konstantnu primjenu sile dok prestankom

djelovanja sile prelazi u izvornu martenzitnu fazu. Proces je povezan sa znatnom neelastičnom deformacijom, koja nestaje nakon rasterećenja, odnosno martenzitno-austenitne transformacije. Shematski prikaz pseudoelastičnosti je prikazan na slici 7.

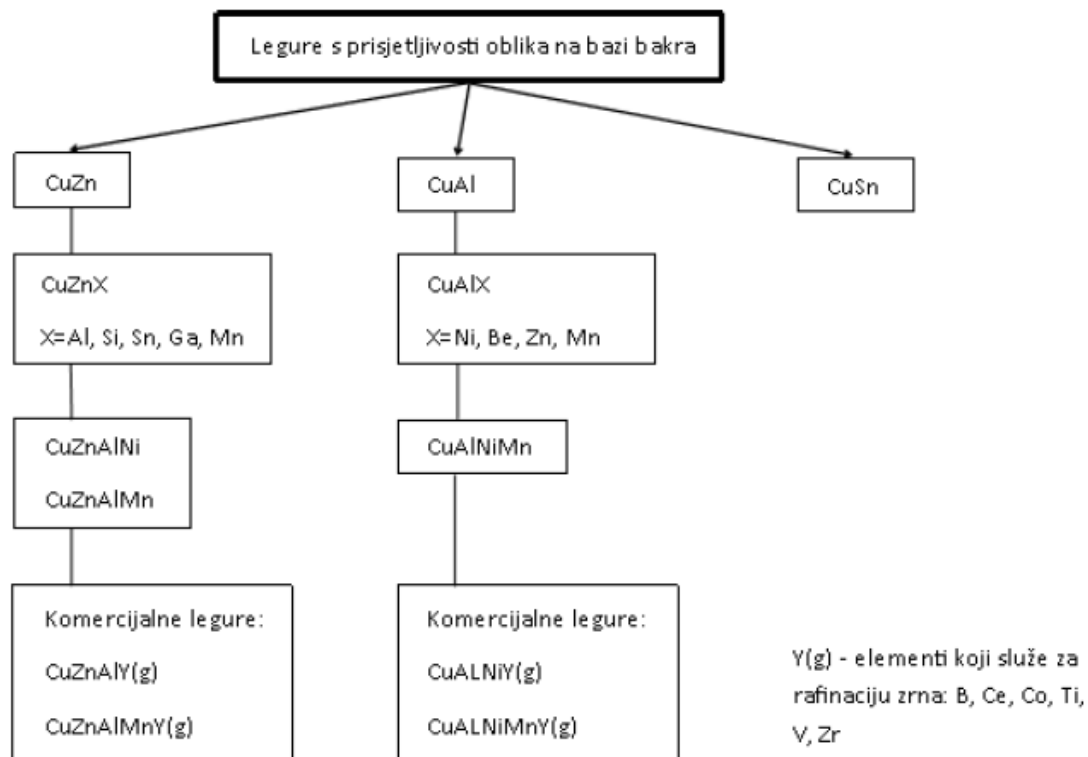


Slika7. Shematski prikaz pseudoelastičnosti<sup>(3)</sup>

#### 1.4. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure bakra su tehnički važni materijali odličnih mehaničkih svojstava te se mogu dobro lijevati i obrađivati metodama tople i hladne deformacije te termičkim metodama. Bakrene legure su vrlo dobri toplinski i električni vodiči te posjeduju visoku otpornost prema koroziji i habanju. Najpoznatije legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra koje su bakar-cink-aluminij (CuZnAl) i bakar-aluminij-nikal (CuAlNi) ili se modificiraju s četvrtom komponentom (mangan, bor, cerij, kobalt, željezo, titan, vanadij i cirkonij) u cilju poboljšavanja mikrostrukture. Međutim, legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra nisu lako deformabilne u nisko-temperaturnoj martenzitnoj fazi a to možemo pripisati krhkosti izazvanoj grubozrnatom strukturom, visokim stupnjem uređenosti strukture te elastičnom anizotropijom. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra se također podvrgavaju procesu “starenja” koje rezultira faznom stabilnošću i ima utjecaj na temperaturne transformacije.

Detaljnija podjela prikazana je na slici 8.<sup>(15)</sup>



**Slika 8.** Podjela legura na bazi bakra s potencijalnom prisjetljivosti oblika

CuAlNi legura je najistaknutija legura od svih legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra iz razloga što posjeduje dobru električnu i toplinsku vodljivost, visoku temperaturnu transformaciju, toplinsku stabilnost kao i veliku mogućnost oporavka nakon djelovanja sile<sup>17)</sup> Modificiranjem CuAlNi legure dodatkom mangana kao četvrte komponente dolazi do povećanja granice razvlačenja, žilavosti i prokaljivosti.

CuZnAl je legura koja je komercijalno isplativa i široko proučavana u praksi. Cink se primjenjuje zbog niskih troškova i široke dostupnosti na tržištu. Ova legure su osjetljive na postupke zagrijavanja jer to može dovesti do gašenja faze disocijacije ili promjene temperature transformiranja. Razina naprežanja ograničena je na oko 200 MPa, zbog niskog kritičnog smičnog naprežanja.

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra s ternarnim sistemom CuAlMn pokazale su značajna poboljšanja u svojstvima poput duktilnosti i oblikovanja sa sniženim postotkom aluminija (ispod 18 %). CuAlMn legure se odlikuju velikom superelastičnom deformacijom usporedivom sa NiTi legurama i ostalim funkcionalnim svojstvima poput

dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika i visokog kapaciteta prigušenja. Razlike u svojstvima CuAlMn legura i drugih SMA legura prikazane su u tablici 1.

**Tablica 1.***Razlika u svojstvima CuAlMn legure i drugih SMA legura*

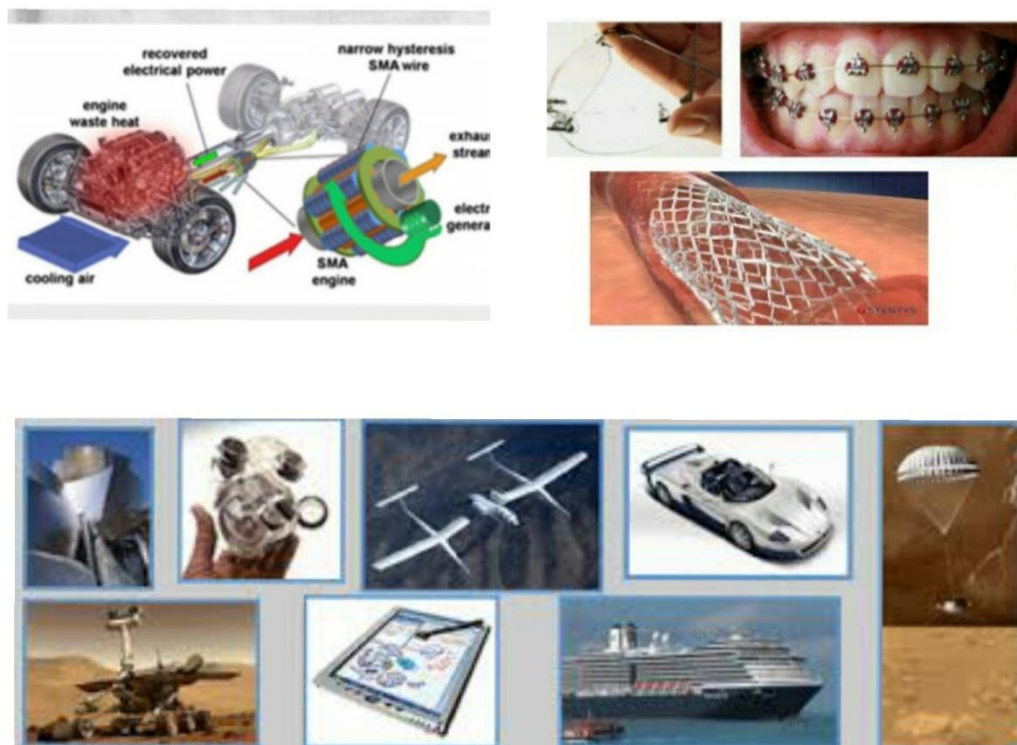
|                                                           | CuAlMn | TiNi | CuZnAl |
|-----------------------------------------------------------|--------|------|--------|
| Maksimalna hladna obradljivost (%)                        | > 60   | 30   | 30     |
| Superelastično istezanje (%)                              | 7,5    | 8    | 2      |
| Temperaturna ovisnost superelastičnog naprezanja (MPa/°C) | 2.4    | 5.7  | –      |

### 1.5. Upotreba legura s prisjetljivosti oblika

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

Na komercijalnom tržištu dominiraju legure poput nitinola NiTi, jer imaju vrlo izražen efekt prisjetljivosti oblika, duktilnost, dobru pseudoelastičnost kao i visoku otpornost prema koroziji. Primjenjuju se u različitim sferama ljudske djelatnosti – od medicine, gdje se prvenstveno koriste nikal-titan legure zbog svoje biokompatibilnosti, do elektrotehnike i strojarstva, računalne industrije, automobilske i zrakoplovne industrije, robotike itd.<sup>(18)</sup>

Na slici 9. prikazana je široka primjena legura s prisjetljivosti oblika.



**Slika 9.** Prikaz široke primjene legura s prisjetljivosti oblika

## 1.6. Korozija metala

Korozija je definirana kao nenamjerno trošenje metala djelovanjem fizikalnih, kemijskih i bioloških agensa.<sup>(1)</sup> Tijekom korozije metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi kao posljedica kemijskih ili elektrokemijskih promjena. Spontan je proces koji se ne može spriječiti nego samo usporiti.<sup>(19)</sup>

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

Intenzivnost i druge karakteristike korozije ovise o čimbenicima koji su određeni materijalom koji korodira (unutarnji čimbenici korozije) i njegovom okolinom (vanjski čimbenici korozije).<sup>(20)</sup>

Kako je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više podjela i to prema:

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

Prema mehanizmu procesa, korozija može biti<sup>(20)</sup>

- kemijska
- elektrokemijska.



**Slika 10.** Klasifikacija korozije.<sup>(20)</sup>

Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline, a obuhvaća koroziju u neelektrolitima i u suhim plinovima. Takve korozije proizvod je oksid, koji tvori sloj na metalu ili se od njega odvaja.

Primjer reakcije kemijske korozije je oksidacija metala s kisikom pri čemu se može uspostaviti ravnoteža:

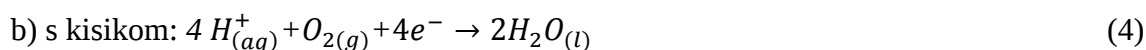


Elektrokemijska korozija nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Elektrokemijska korozija metala je kemijski reduksijsko-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit. U elektrokemijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije, oksidacija i redukcija. Ova vrsta korozije odvija se prema zakonima elektrokemijske kinetike u otopinama elektrolita kao što su voda, vodene otopine kiselina, lužina i soli. Elektrokemijska korozija odvija se putem najmanje jedne anodne i jedne katodne reakcije. Neplemenitiji dijelovi površine postaju anode, na kojima se metal troši otapanjem u elektrolitu u obliku kationa uz istodobno oslobađanje viška elektrona, koji kroz metal putuju prema plemenitijim dijelovima površine, katodama, gdje se vežu s oksidansima iz okoline (elektrokemijska redukcija). Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati sljedećom reakcijom:

Parcijalne elektrokemijske reakcije mogu se prikazati kao:



Katodni proces:



Prema izgledu korozijskog napada razlikuju se:

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

Prema korozivnim sredinama razlikuju se:

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

### 1.7. Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala

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

Pri utjecaju pH medija  $H^+$  ioni izravno sudjeluju u elektrodnoj reakciji kao katodni depolarizatori ili neizravno sudjeluju u sekundarnim reakcijama pri čemu dolazi do promjena svojstva okoliša ili zaštitnih slojeva na metalu.  $OH^-$  ioni sudjeluju u sekundarnim reakcijama pri čemu mogu nastati produkti koji prekrivaju površinu metala te smanjuju korozijski proces.

Prisutnost otopljenih mineralnih soli dovode do povećanja električne vodljivosti fluida te na taj način olakšavaju protok korozijske struje. Prisutne soli mogu djelovati oksidirajuće te mogu mijenjati pH otopine ili mogu biti neutralne. NaCl je sol koja ne mijenja pH vrijednost otopine, najviše je zastupljena u morskoj vodi, a zbog prisutnih  $Cl^-$  iona djeluje stimulativno na korozijske procese dok u većim koncentracijama može doći do smanjene brzine korozije zbog smanjene topljivosti kisika.<sup>(22)</sup>

Promjena temperature, ovisno o obilježju korozijskog sustava, utječe na korozijski proces na različite načine.<sup>(22)</sup> Porast temperature, prema Arrheniusovoj jednadžbi, dovodi do povećanja brzine pojedinih korozijskih procesa. Međutim, ako je prevladavajuća katodna reakcija redukcija kisika i to u otvorenom sustavu, porastom temperature se smanjuje topljivost kisika, što izaziva smanjenje brzine korozije. Kod zatvorenog sustava, korozija se intenzivira porastom temperature jer u elektrolitu ostaje otopljen kisik.

Povećanje brzine gibanja korozivnog medija i površine metala može dovesti do povećanja brzine korozije uslijed čega je veće brzina kojom korozijski agensi dolaze na

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

### 1.8. Korozija bakra i njegovih legura

Bakar je korozijski otporan materijal u neoksidirajućim kiselinama, ali u oksidirajućem mediju moguće je vrlo brzo otapanje ili stvaranje kompleksa.<sup>(1)</sup> Još jedna karakteristika bakra je njegova spora i ravnomjerna korozija u kiselinama nižih koncentracija (kloridna, sulfatna, fosfatna i dr.) pri čemu aeracija pospješuje daljnju koroziju, dok je u koncentriranoj kloridnoj kiselini brzina korozije velika, zbog stvaranje kompleksnih iona  $[\text{CuCl}_2]^-$  i  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

Otapanje bakra u prisutnosti kiselina općenito se prikazuje parcijalnim reakcijama:



Bakar sporo korodira i u vodenim otopinama, ovisno o dostupnom kisiku koji na bakar djeluje kao depolarizator. Za ubrzavanje korozije zaslužni su i jaki oksidansi ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  pri čemu dolazi do nastajanja topljivih produkata.

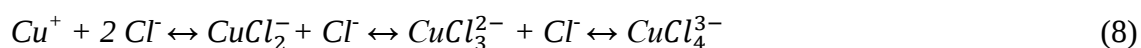
Osnovni produkt korozije bakra je  $\text{Cu}^{2+}$ , dok  $\text{Cu}^+$  nastaje samo ako nastaju stabilni kompleksi.<sup>(24)</sup>

Korodiranjem bakra u otopini koje sadrže amonijeve soli ili cijanide dolazi do stvaranja lako topivih produkata korozije  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{Cu}[(\text{CN})_3]^{2-}$  i  $\text{Cu}[(\text{CN})_4]^{3-}$ .

Problem stvaraju i otopine koje sadrže sulfide, pri čemu se na površini bakra stvara smeđa ili crna patina ( $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) te kod električnih uređaja i instalacija ovi slojevi oksida i sulfida stvaraju probleme i ugrožavaju pouzdanost.

Istraživanjem procesa korozije bakra u kloridnim otopinama ustanovljeno je da se pri korozijskom potencijalu stvaraju najmanje dvije vrste korozijskih produkata:  $\text{CuCl}$  i  $\text{Cu}_2\text{O} \times \text{CuCl}$  se brzo formiraju, a  $\text{Cu}_2\text{O}$  postaje glavna komponenta površinskog filma nakon duljeg vremena uranjanja u otopini  $\text{NaCl}$ .<sup>(25,26)</sup>

Daljnjim istraživanjima Leea i Nobe<sup>(27)</sup> kao i Brauna i Nobe<sup>(28)</sup> utvrđeno je da kod većih koncentracija kloridnih iona ( $> 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ ) dolazi do stvaranja kloridnih kompleksa  $[\text{CuCl}_2]^-$  i  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  prema reakcijama:



$$K_1 = \frac{(\text{CuCl}_2^-)}{(\text{Cu}^+)(\text{Cu}^-)} = 10^5 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \quad (9)$$

Prilikom hidrolize  $\text{CuCl}_2^-$  iona u otopini  $\text{NaCl}$  može doći do taloženja bakar(I) oksida:



ili izravnom oksidacijom bakra:



O koncentraciji kloridnih iona ovisi i stabilnost  $\text{Cu}_2\text{O}$ , što je koncentracija kloridnih iona veća, stabilnost  $\text{Cu}_2\text{O}$  je manja i obratno.

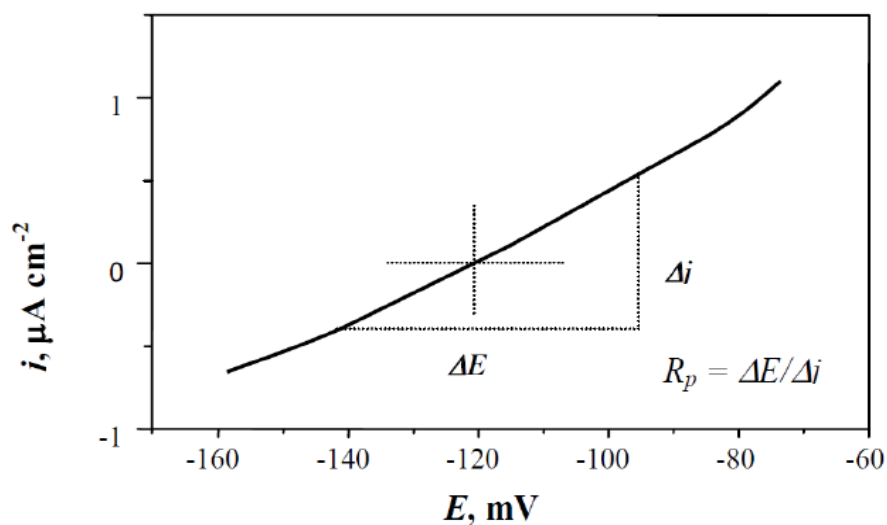
## 1.9. Eksperimentalne metode

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

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

### 1.9.1. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije se naziva i metoda polarizacijskog otpora jer se uobičajeno koristi za određivanje polarizacijskog otpora. Metoda polarizacijskog otpora se provodi snimanjem struja-potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ( $E = E_{kor} \pm 20 \text{ mV}$ ). Korozijska struja, preko koje se računa brzina korozije, povezana je s polarizacijskim otporom, tj. nagibom pravca u dijagramu struja–potencijal (slika 11.)



Slika 11. Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije<sup>(29)</sup>

Vrijednost polarizacijskog otpora ( $R_p$ ), određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (\Omega\text{cm}^2) \quad (12)$$

Stern- Gearyevom jednadžbom prikazuje se odnos korozijske struje i polarizacijskog otpora<sup>(33)</sup>

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (13)$$

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \times \beta_k}{2.303(\beta_a + \beta_k)R_p} \quad (14)$$

gdje su:

$\beta_a$  -anodni Tafelov nagib

$\beta_k$  - katodni Tafelov nagib

Iz ove relacije se može vidjeti da je vrijednost polarizacijskog otpora obrnuto proporcionalna vrijednostima korozijske struje i brzine korozije.<sup>(14)</sup>

### 1.9.2. Potenciodinamička metoda

Butler – Volmerov izraz predstavlja osnovnu jednadžbu elektrokemijske kinetike i njima se opisuje ovisnost gustoće struje o primijenjenom prenaponu<sup>(30,31)</sup>

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha zF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (15)$$

gdje je:

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

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

$\alpha$  – koeficijent prijenosa

$z$  – broj izmijenjenih elektrona

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 9648\ C\ mol^{-1}$

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

$T$  – temperatura (K)

$\eta$  – prenapon (V)

Prikazana jednadžba predstavlja jednadžbu polarizacijske krivulje u slučaju kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz izraza (15) se jasno vidi da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne gustoće struje i katodne gustoće struje.

Polarizacijom u anodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije pa su ukupna gustoća struje i anodna gustoća struje jednake:

$$i = i_0 \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (16)$$

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

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

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiju se jednačbe tzv. Tafelovih pravaca:

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log i_0 + \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log i_a \quad (18)$$

odnosno

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF\alpha} \log i_0 - \frac{2.303RT}{zF\alpha} \log i_k \quad (19)$$

gdje su:

$i_a$  – gustoća anodne struje

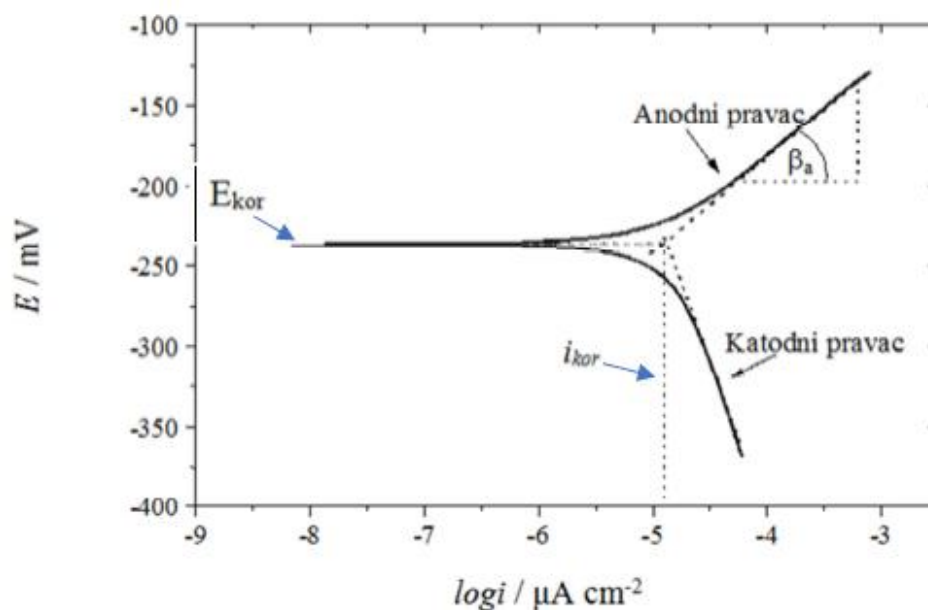
$i_k$  – gustoća katodne struje

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

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (20)$$

$$\beta_k = \frac{2.303RT}{zF\alpha} \quad (21)$$

Mjerenja metodom potenciodinamičke polarizacije izvode se na način da se ispitivana elektroda polarizira od potencijala otvorenog strujnog kruga u katodnom i anodnom smjeru. Dobiveni rezultati eksperimentalnog mjerenja, gustoća struje ( $i$ ) i potencijal ( $E$ ), prikazuju se u polu – logaritamskom obliku<sup>(32)</sup> kao što je prikazano na slici 12.



**Slika 12.** Tafelova metoda određivanja korozivskih parametara iz polarizacijskih mjerenja<sup>(32)</sup>

Na prikazanoj polarizacijskoj krivulji postoje dva linearna područja, tzv. Tafelova područja. Jedno linearno područje smješteno je na anodnoj grani krivulje, a drugo na katodnoj grani krivulje.

Vrijednost korozivske gustoće struje dobiva se ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje na vrijednost korozivskog potencijala. Iz nagiba linearnih dijelova određuju se Tafelove konstante  $\beta_a$  i  $\beta_k$ . Ova metoda je brza i omogućuje izravno određivanje korozivske struje, ali je i destruktivna pa je nakon svakog mjerenja potrebno provesti odgovarajuću obradu elektrode.<sup>(32)</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

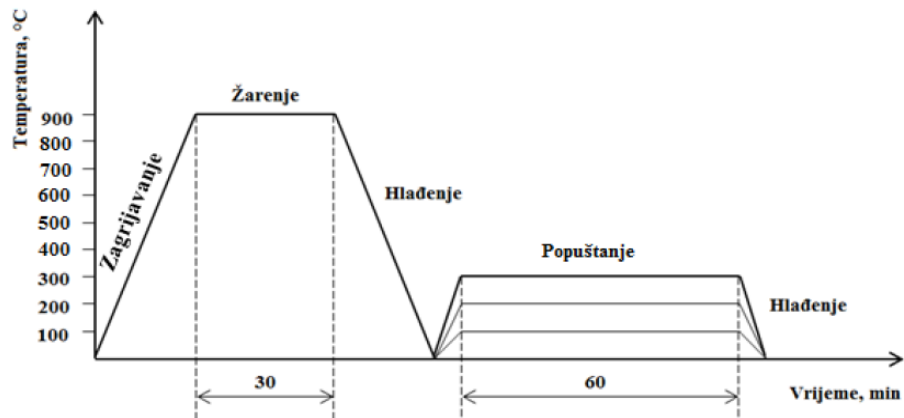
### 2.1. Priprema radne elektrode

Za proizvodnju CuAlMn legure sastava 82,3 % Cu, 8,3 % Al i 9,4 % Mn provedeno je taljenje tehnički čistih komponenata (Cu, Al, Mn) u vakuum indukcijskoj peći u zaštitnoj atmosferi argona. Primijenjen je postupak kontinuiranog vertikalnog lijevanja pri čemu je dobivena CuAlMn legura u obliku šipke promjera 8 mm (slika 13).



**Slika 13.** Fotografija cilindričnih šipki CuAlMn legure proizvedenih kontinuiranim vertikalnim lijevanjem<sup>(33)</sup>

Nakon lijevanja, na pojedinim uzorcima legure provedeni su postupci toplinske obrade u komornim elektrootpornim pećima za žarenje postupcima kaljenja i popuštanja. Toplinska obrada se u prvom slučaju sastojala od žarenja uzorka legura na 900 °C te zadržavanja na ovoj temperaturi 30 minuta a zatim hlađenja u vodi sobne temperature. Drugi uzorak legure je također žaren na 900 °C te zadržan na ovoj temperaturi 30 minuta, a zatim ohlađen u vodi sobne temperature. Nakon hlađenja provedeno je popuštanje uzorka legure na temperaturi od 300 °C u vremenskom periodu od 60 minuta. Nakon 60 minuta provedeno je naglo hlađenje u vodi sobne temperature. Na slici 14 je shematski prikazan provedeni postupak toplinske obrade CuAlMn legure.



**Slika 14.** Shematski prikaz provedenog postupka toplinske obrade CuAlMn legure<sup>(33)</sup>

Ispitivanja su provedena na uzorcima CuAlMn legura bez toplinske obrade (uzorak 1) i uz toplinsku obradu kaljenjem (uzorak 2) i kaljenjem i popuštanjem (uzorak 3). Rezanjem šipki CuAlMn legure dobiveni su uzorci u obliku valjaka visine 1 cm od kojih su pripremljene elektrode za elektrokemijska mjerenja. Priprema elektroda sastojala se od lemljenja uzoraka CuAlMn legure za izoliranu bakrenu žicu kako bi se osigurao dobar električni kontakt, nakon čega je uzorak sa svih strana zaštićen polirepar zaštitnom masom. Neizolirana baza valjka površine  $0.502 \text{ cm}^2$  je služila kao radna površina i bila u kontaktu s elektrolitom.

Prije svakog elektrokemijskog mjerenja, površina radne elektrode je mehanički obrađena brušenjem na mokro s brusnim papirom različite finoće: 400, 600, 800, 1000 i 1200 pomoću uređaja Metkon Forcipol 1V (slika 15.).



**Slika 15.** Uređaj za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V

Elektroda je zatim intenzivno ispirana mlazom destilirane vode, polirana sa suspenzijom aluminijeva oksida za poliranje firme Presi, veličine čestica  $0,3\ \mu\text{m}$ , odmašćena ultrazvučno u etanolu, pa potom intenzivno isprana destiliranom i redestiliranom vodom i uronjena u otopinu elektrolita.

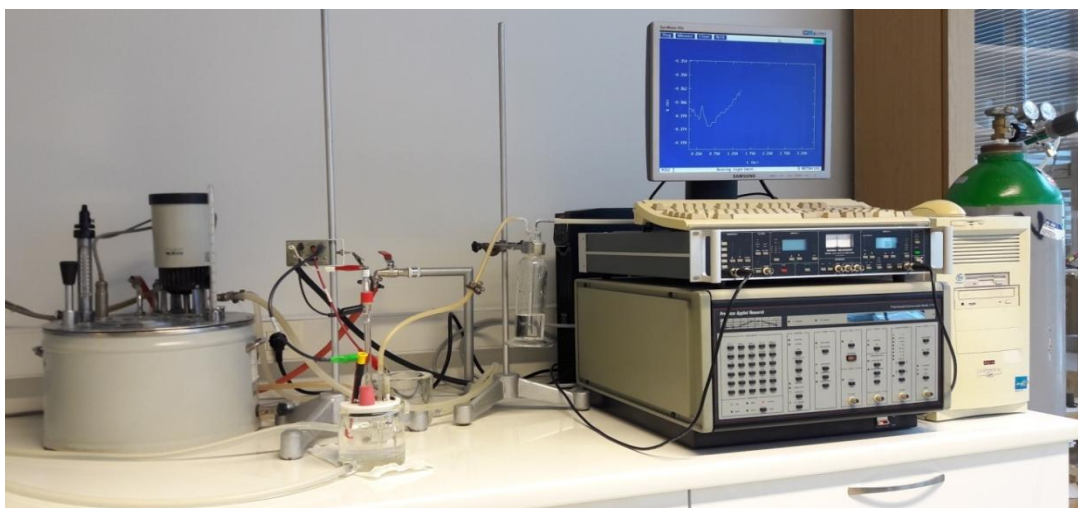
## 2.2. Priprema otopina

Ispitivanja su provedena u 0,1, 0,9 i 1,5% NaCl otopini  $\text{pH} = 7,4$ ,  $T = 37\ ^\circ\text{C}$ . Otopina je pripremljena otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi. Nakon otapanja, pH otopine podešen je na vrijednost od 7,4 dodavanjem male količine otopina HCl i NaOH. Prije svakog mjerenja otopina je deaerirana 20 minuta propuhivanjem s argonom.

## 2.3. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu provedena su na aparaturi prikazanoj na slici 16, a koja se sastojala od sljedećih komponenata:

- staklenog elektrokemijskog reaktora,
- potencijostata/galvanostata PAR 273A Princeton Applied Research,
- računala,
- termostata.



*Slika 16. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja.*

Korišten je stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stijenki, čime je omogućeno povezivanje s termostatom i održavanje temperature elektrolita na željenoj vrijednosti. Elektrokemijski reaktor je uz radnu elektrodu, bio je opremljen i s protuelektrodom od platinskog lima te zasićenom kalomel elektrodom (ZKE) kao referentnom elektrodom. Referentna elektroda smještena je u Luggin kapilaru te je preko nje bila u kontaktu s radnom elektrodom.

## 2.4. Metode mjerenja

Za određivanje korozijskog ponašanja CuAlMn legure u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini korištene su sljedeće metode:

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

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u NaCl otopinama praćena je u vremenskom periodu od 60 minuta pri temperaturi otopine od 37 °C i pH vrijednosti 7,4. Potencijali elektrode su bilježeni svakih 30 sekunda.

Odmah nakon praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga, pristupilo se određivanju polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije u području potencijala od  $\pm 15$  mV oko potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ). Brzina promjene potencijala iznosila je  $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ .

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja izvršena su odmah nakon mjerenja metodom linearne polarizacije s brzinom promjene potencijala  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , u području potencijala od -250 mV prema  $E_{OC}$  do 1500 mV.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja elektrode su osušene u eksikatoru, te im je površina pregledana optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments Co. (slika 17.).



**Slika 17.** *Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments Co.*

Detaljna analiza površinskih korozijskih produkata napravljena je pretražnim elektronskim mikroskopom JEOL JSM 5610 (slika 18.) na Naravoslovnotehniškem fakultetu Sveučilišta u Ljubljani.

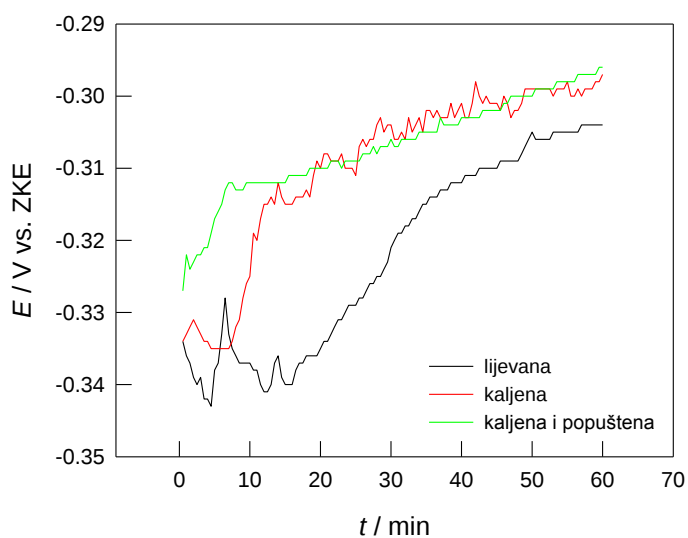


**Slika 18.** *Pretražni elektronski mikroskop JEOL JSM-5610*

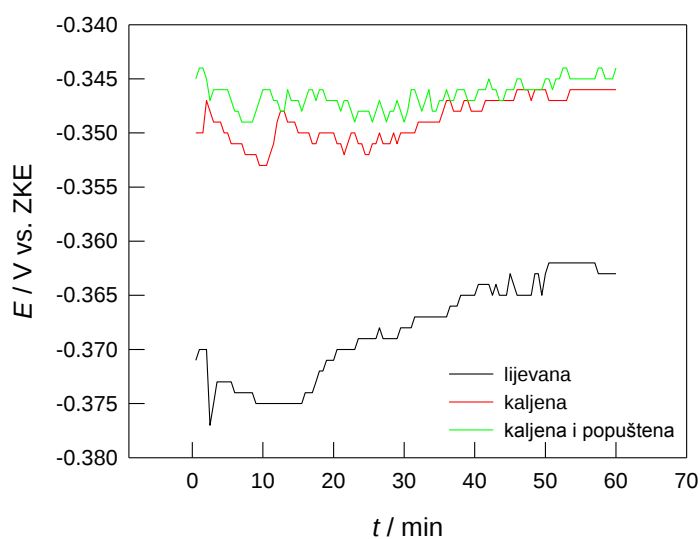
### 3. REZULTATI

#### 3.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga

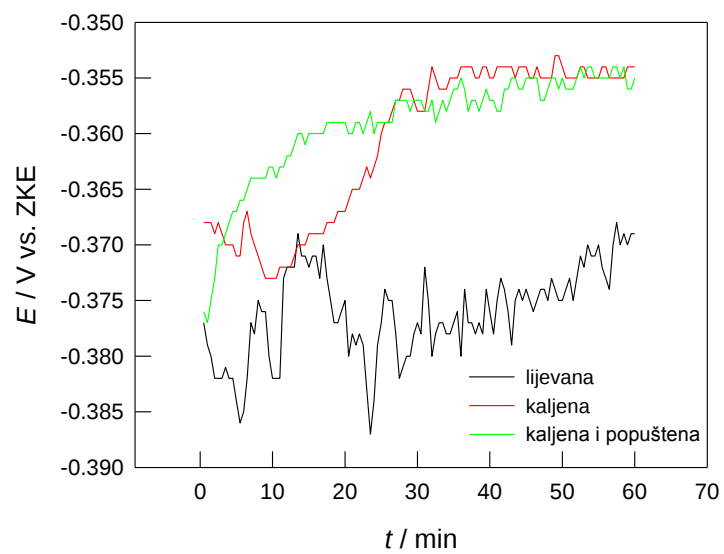
Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0,1 % NaCl otopini prikazana je na slici 19, u 0,9 % otopini na slici 20, a u 1,5 % otopini na slici 21. Ispitivanja su provedena mjerenjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.



**Slika 19.** Promjene vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u 0,1% NaCl otopini pri 37 °C i pH = 7,4



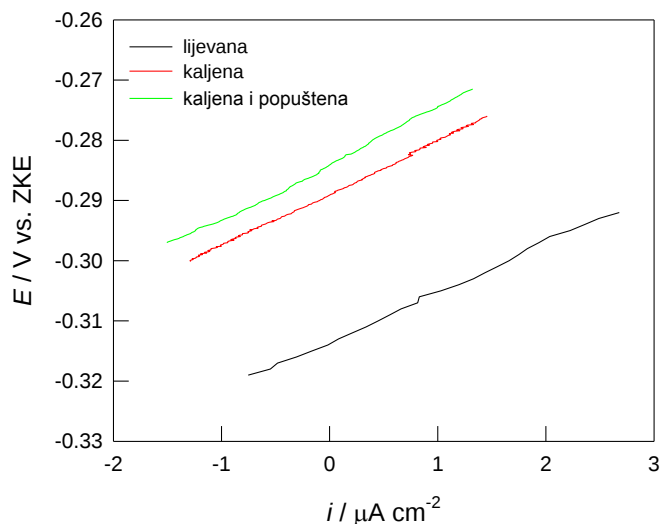
**Slika 20.** Promjene vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u 0,9% NaCl otopini pri 37 °C i pH = 7,4.



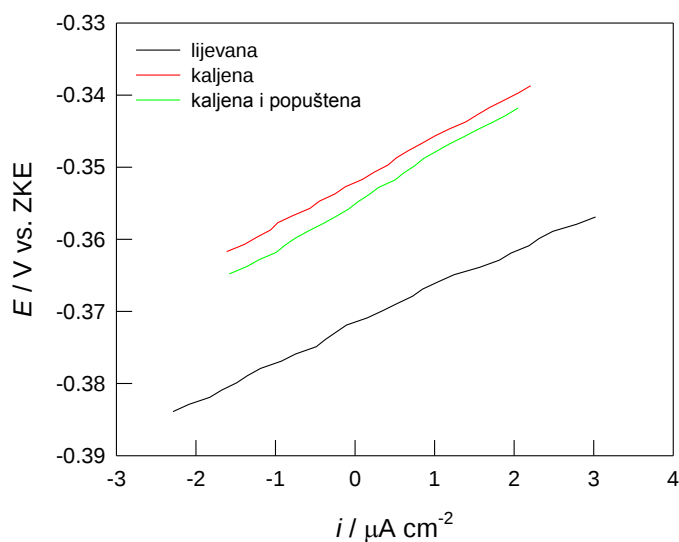
**Slika 21.** Promjene vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u 1,5% NaCl otopini pri 37 °C i pH = 7,4

### 3.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije

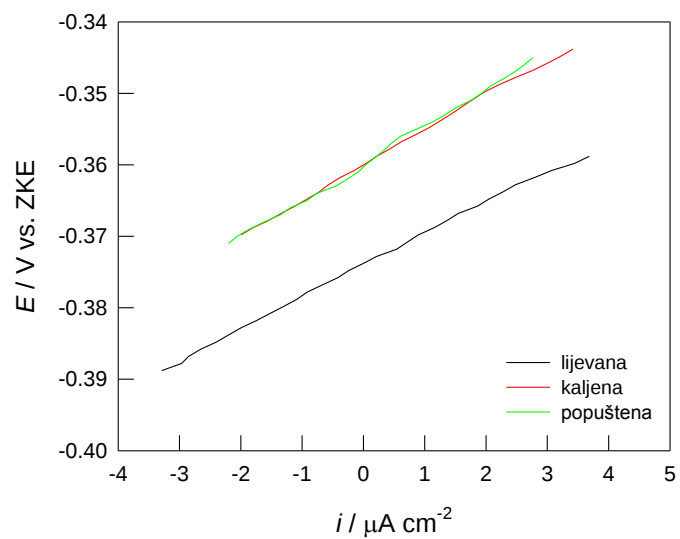
Na slici 22 prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0,1 %, NaCl otopini, na slici 23 u 0,9 % NaCl otopini a na slici 24 u 1,5 % NaCl otopini.



**Slika 22.** Linearni djelovi krivulja linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0,1% NaCl otopini pri 37 °C i pH = 7,4.



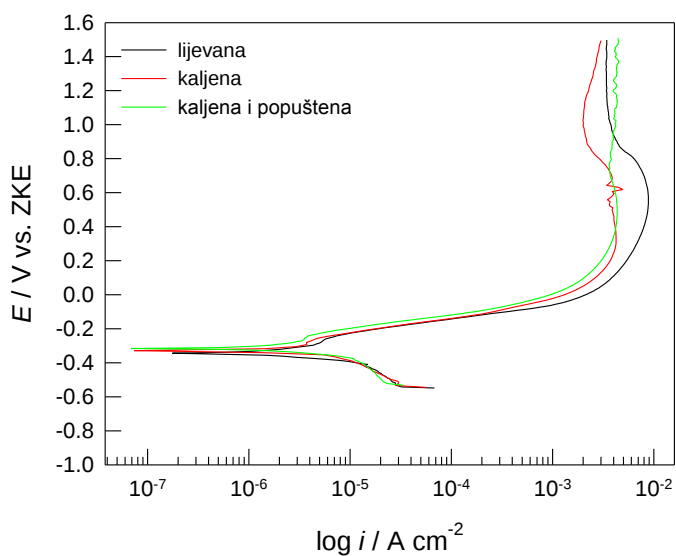
**Slika 23.** Linearni djelovi krivulja linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0,9% NaCl otopini pri 37 °C i pH = 7,4.



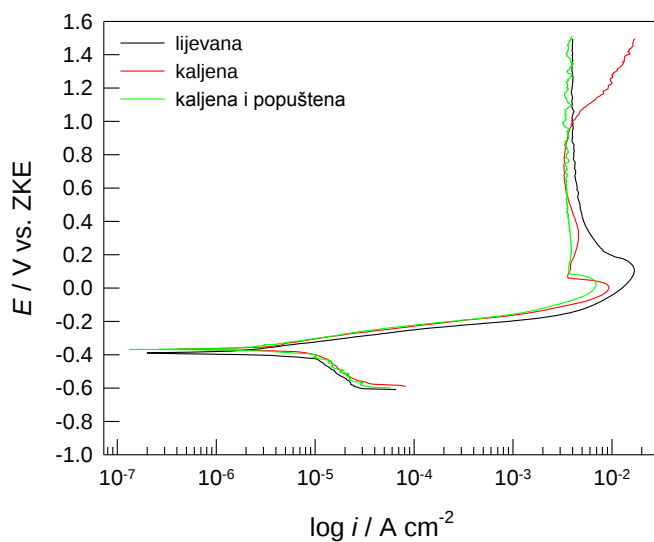
**Slika 24.** Linearni djelovi krivulja linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 1,5% NaCl otopini pri 37°C i pH = 7,4.

### 3.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

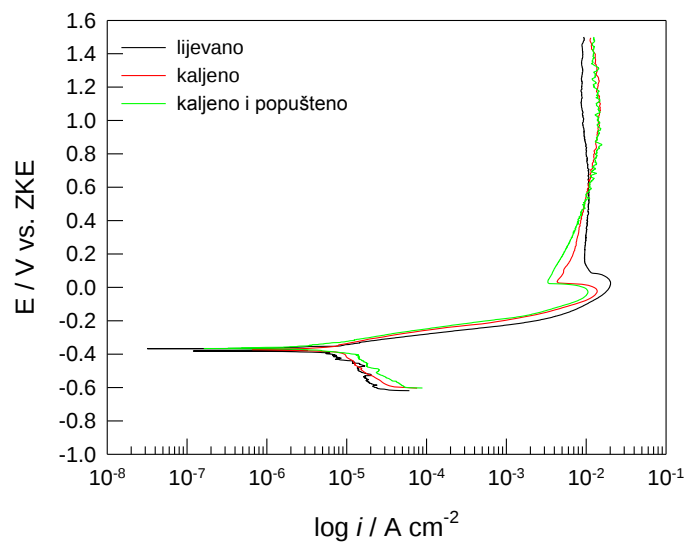
Na slici 25 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,1 % NaCl otopini, na slici 26 u 0,9 % NaCl otopini a na slici 27 u 1,5 % NaCl otopini.



**Slika 25.** Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,1% NaCl otopini pri  $37^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 7,4$



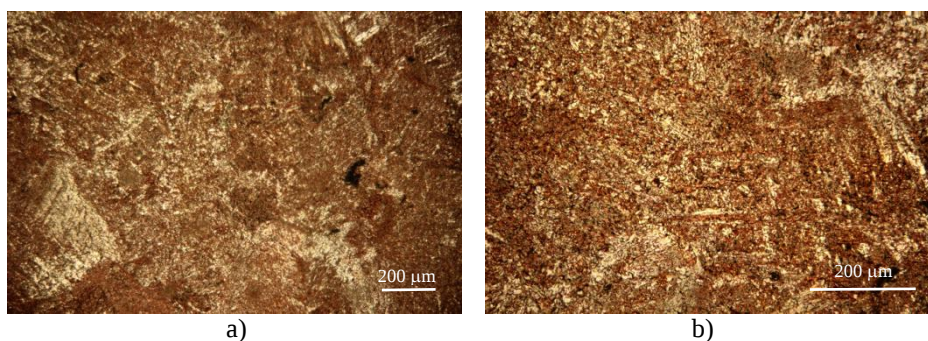
**Slika 26.** Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pri  $37^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 7,4$



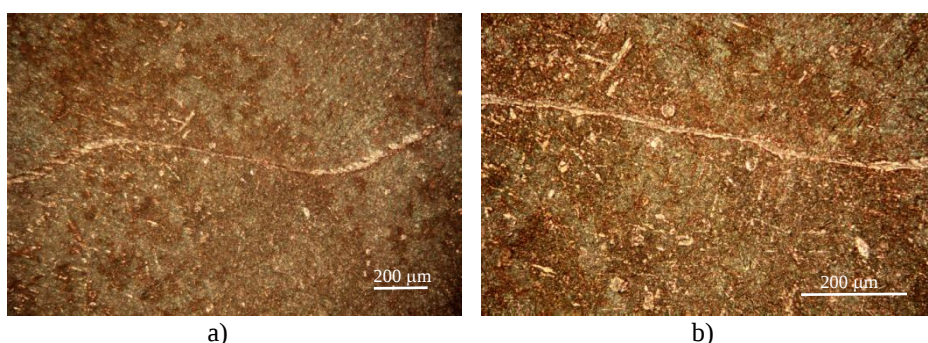
**Slika 27.** Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 1,5% NaCl otopini pri 37 °C i pH = 7,4

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

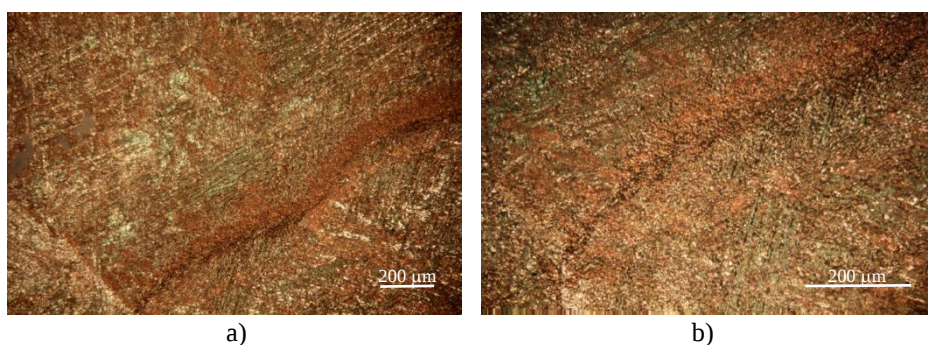
Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površine CuAlMn elektroda ispitane su optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 i 200 puta kako bi se utvrdilo stanje površine. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 28-36.



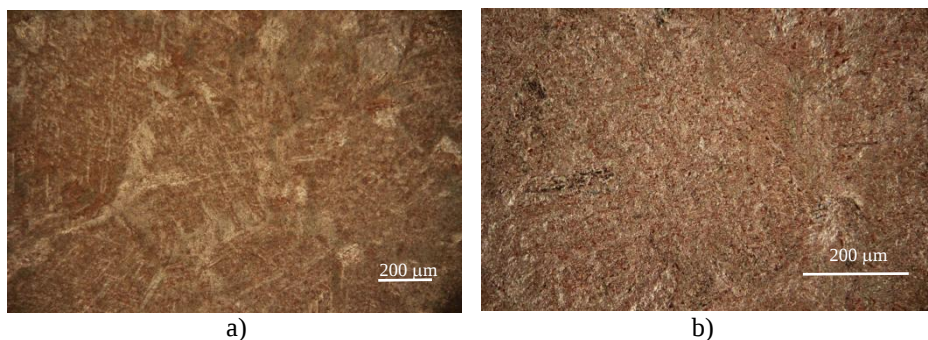
**Slika 28.** Mikroskopska snimka površine CuAlMn legure (lijevano stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl otopini uz uvećanje a) 100 puta i b) 200 puta



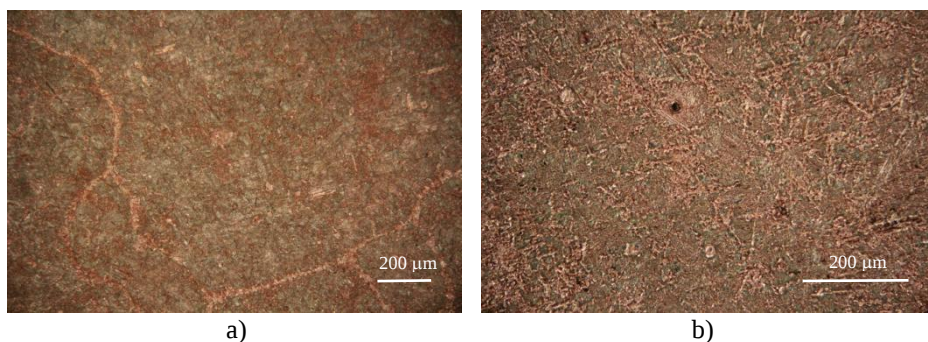
**Slika 29.** Mikroskopska snimka površine CuAlMn legure (kaljeno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl otopini uz uvećanje a) 100 puta i b) 200 puta



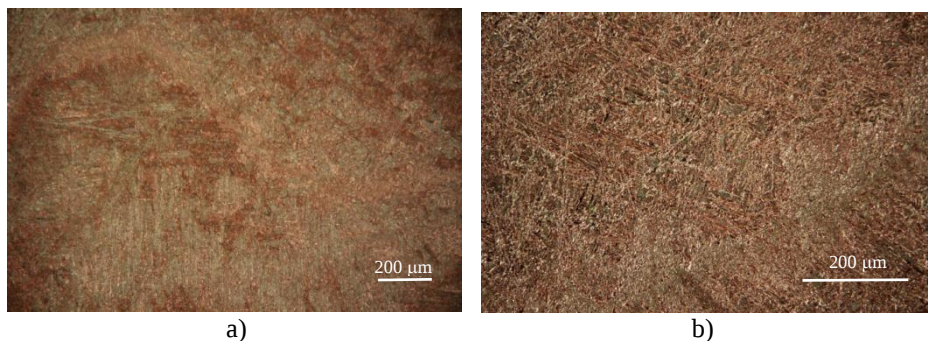
**Slika 30.** Mikroskopska snimka površine CuAlMn legure (kaljeno i popušteno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl otopini uz uvećanje a) 100 puta i b) 200 puta



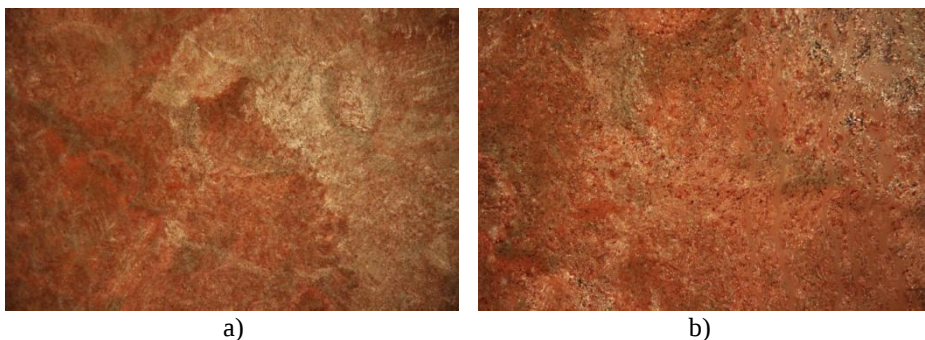
**Slika 31.** Mikroskopska snimka površine CuAlMn legure (lijevano stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini uz uvećanje a) 100 puta i b) 200 puta



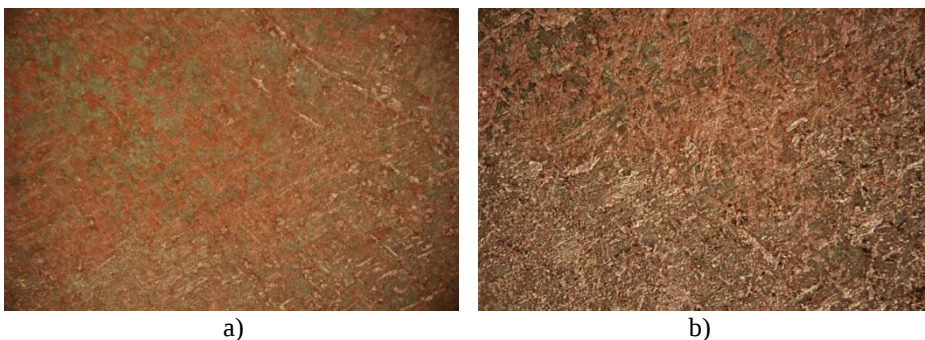
**Slika 32.** Mikroskopska snimka površine CuAlMn legure (kaljeno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini uz uvećanje a) 100 puta i b) 200 puta



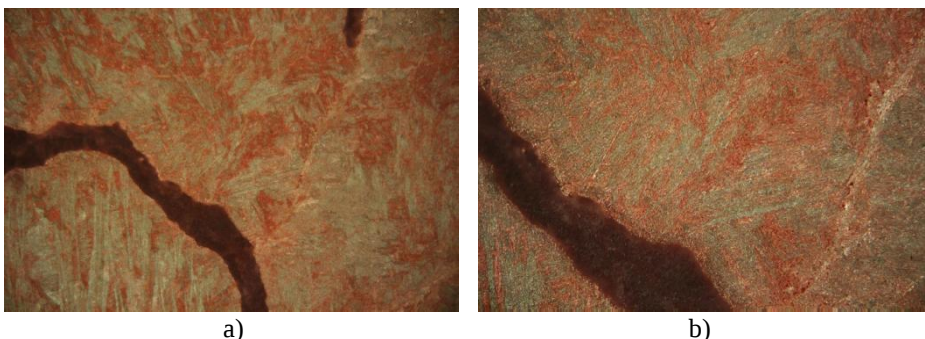
**Slika 33.** Mikroskopska snimka površine CuAlMn legure (kaljeno i popušteno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini uz uvećanje a) 100 puta i b) 200 puta



**Slika 34.** Mikroskopska snimka površine CuAlMn legure (lijevano stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1,5 % NaCl otopini uz uvećanje a) 100 puta i b) 200 puta



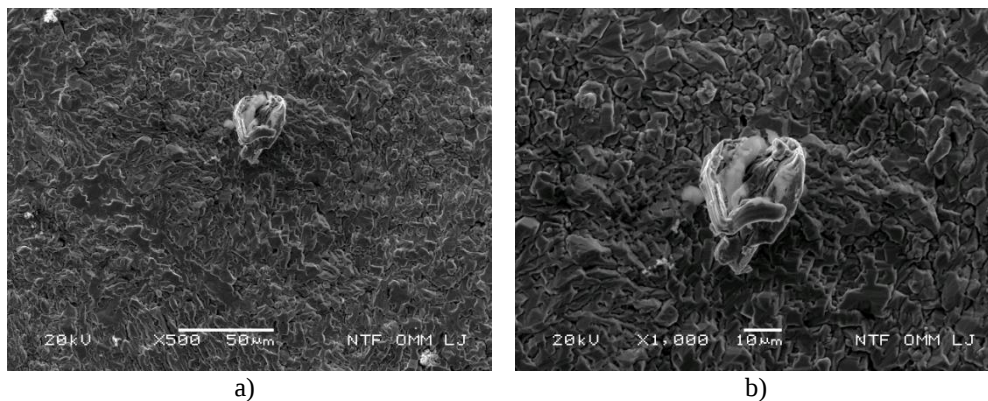
**Slika 35.** Mikroskopska snimka površine CuAlMn legure (kaljeno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1,5% NaCl otopini uz uvećanje a) 100 puta i b) 200 puta



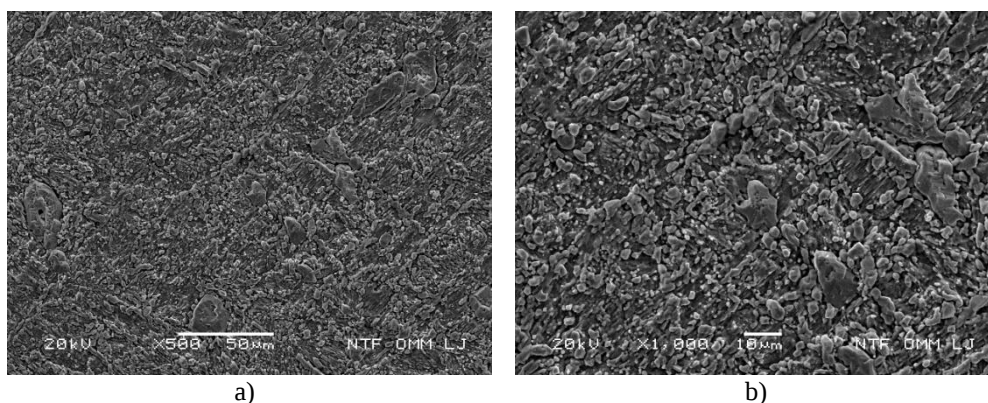
**Slika 36.** Mikroskopska snimka površine CuAlMn legure (kaljeno i popušteno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1,5 % NaCl otopini uz uvećanje a) 100 puta i b) 200 puta

### 3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM)

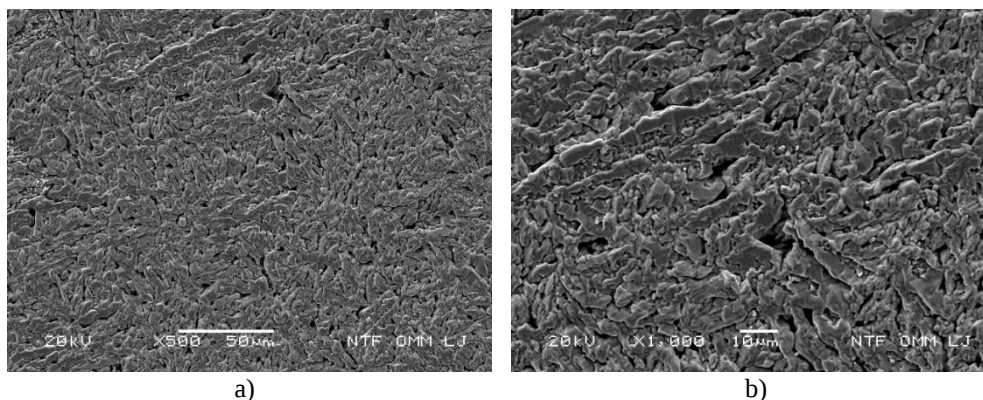
Detaljniji uvid u stanje površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja u 0,1% i 0,9% NaCl otopini dobiven je ispitivanjem s pretražnim elektronskim mikroskopom JEOL 5610 a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 37-42.



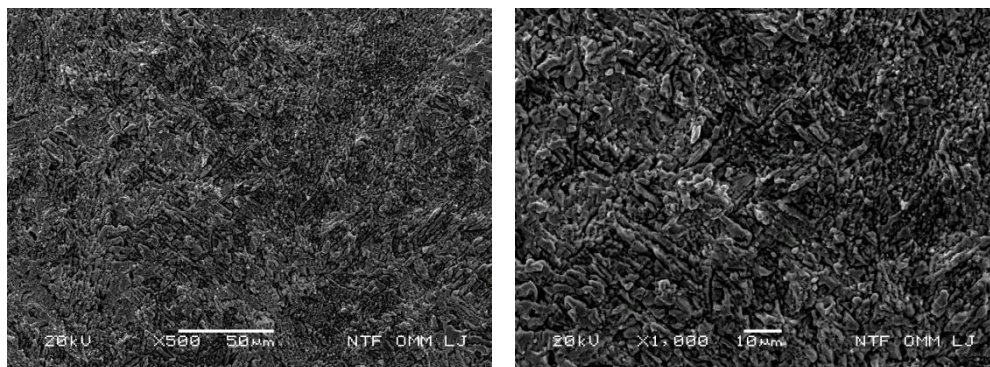
**Slika 37.** SEM snimka površine CuAlMn legure (lijevano stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl otopini ( $pH = 7,4$   $T = 37^{\circ}C$ ) uz uvećanje 500 puta a) i 1000 puta b)



**Slika 38.** SEM snimka površine CuAlMn legure (kaljeno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl otopini ( $pH = 7,4$   $T = 37^{\circ}C$ ) uz uvećanje 500 puta a) i 1000 puta b)



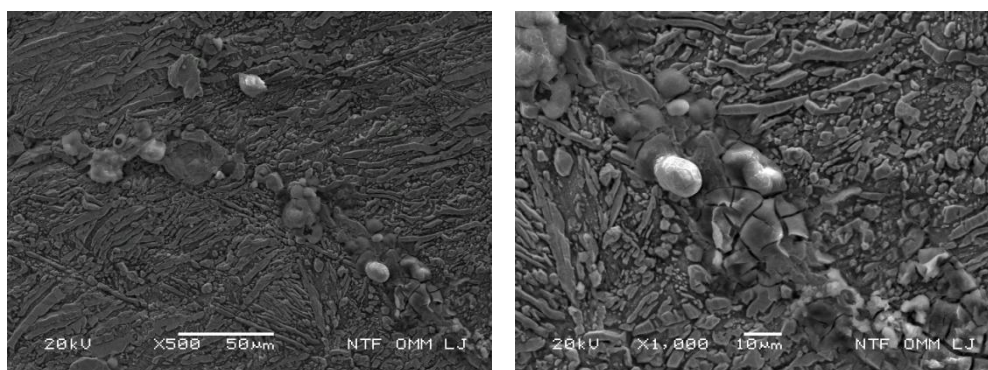
**Slika 39.** SEM snimka površine CuAlMn legure (kaljeno i popušteno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl otopini ( $pH = 7,4$   $T = 37^{\circ}C$ ) uz uvećanje 500 puta a) i 1000 puta b)



a)

b)

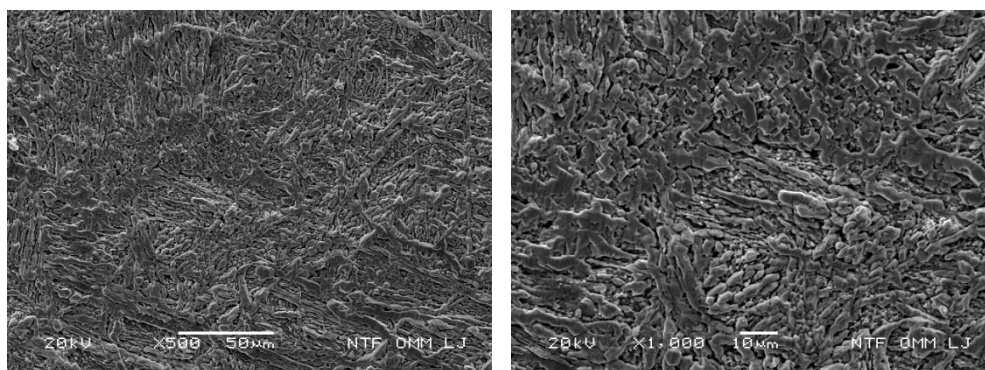
**Slika 40.** SEM snimka površine CuAlMn legure (lijevano stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini ( $\text{pH} = 7,4$   $T = 37^\circ\text{C}$ ) uz uvećanje 500 puta a) i 1000 puta b)



a)

b)

**Slika 41.** SEM snimka površine CuAlMn legure (kaljeno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini ( $\text{pH} = 7,4$   $T = 37^\circ\text{C}$ ) uz uvećanje 500 puta a) i 1000 puta b)



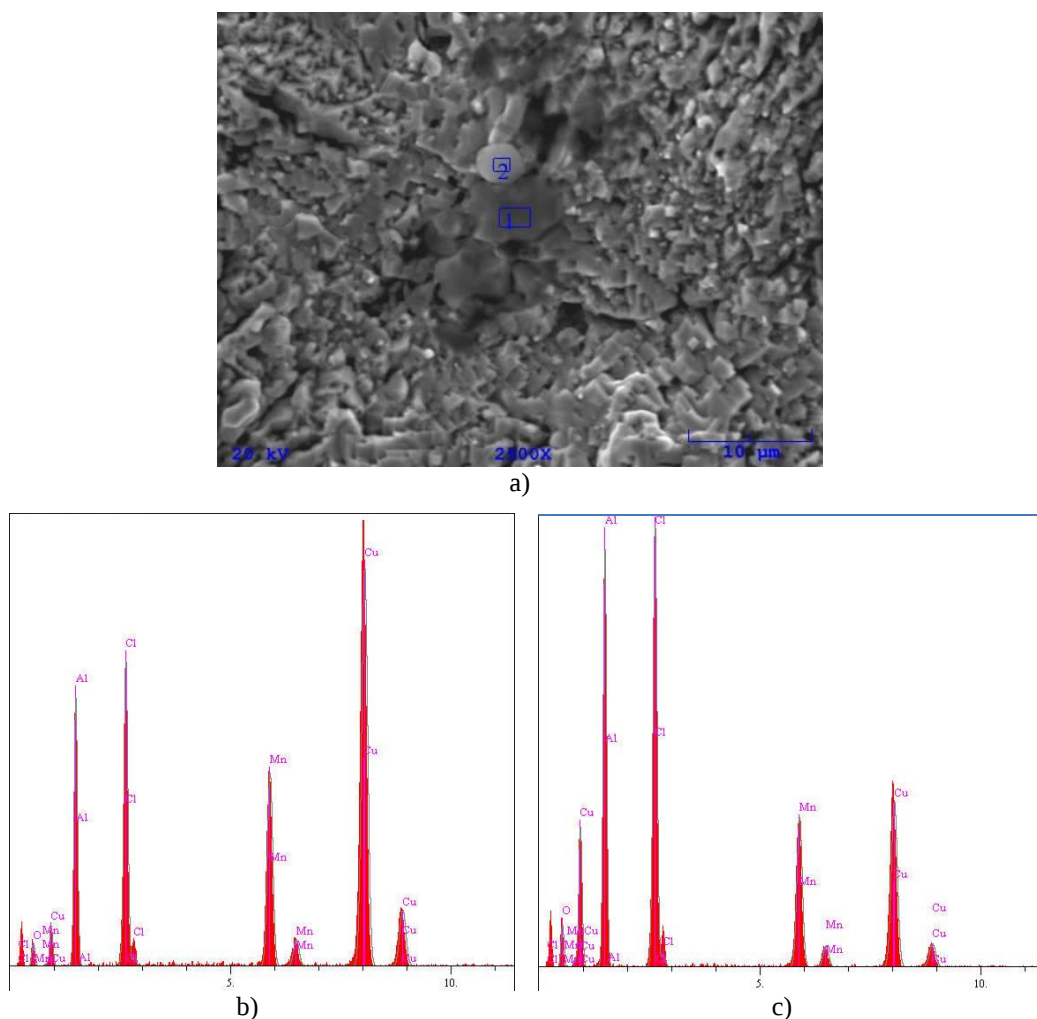
a)

b)

**Slika 42.** SEM snimka površine CuAlMn legure (kaljeno i popušteno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini ( $\text{pH} = 7,4$   $T = 37^\circ\text{C}$ ) uz uvećanje 500 puta a) i 1000 puta b)

### 3.6. Rezultati ispitivanja površine uzoraka energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS)

Na odabranim uzorcima elektroda nakon polarizacijskih mjerenja napravljena je elementarna analiza površine u pojedinim točkama metodom energetski disperzivne rendgenske spektroskopije, a rezultati su prikazani na slikama 43 i 44.

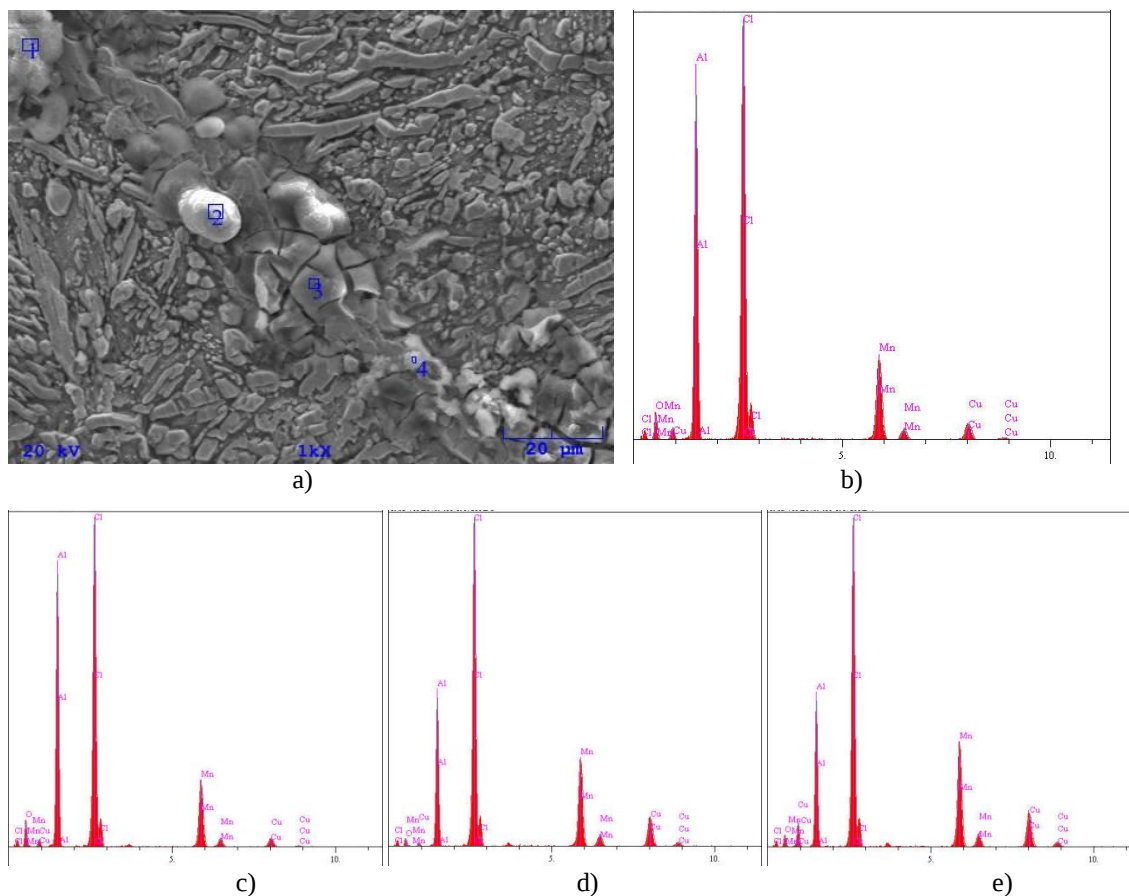


**Slika 43.** a) SEM snimka površine CuAlMn legure (lijevano stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini ( $\text{pH} = 7,4$   $T = 37^\circ\text{C}$ ) uz uvećanje 2500 puta i rezultati EDS analize za poziciju 1 a) i poziciju 2 b)

Sastav elemenata na pozicijama 1 i 2 prikazan je u tablici 2:

**Tablica 2.** Elementarni sastav na površini lijevane CuAlMn legure određen na pozicijama 1 i 2

| Element | pozicija 1 |        | pozicija 2 |        |
|---------|------------|--------|------------|--------|
|         | wt. %      | at. %  | wt. %      | at. %  |
| O       | 1,619      | 4,965  | 5,004      | 12,381 |
| Al      | 11,230     | 20,429 | 20,757     | 30,453 |
| Cl      | 9,437      | 13,065 | 19,100     | 21,327 |
| Mn      | 12,546     | 11,208 | 15,281     | 11,010 |
| Cu      | 65,168     | 50,333 | 39,858     | 24,829 |



**Slika 44 .a)** SEM snimka površine CuAlMn legure (kaljeno stanje) nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini ( $\text{pH} = 7,4$   $T = 37^\circ\text{C}$ ) uz uvećanje 2500 puta i rezultati EDS analize za poziciju 1 b), poziciju 2 c), poziciji 3 d) i poziciju 4 e)

Sastav elemenata na pozicijama 1, 2, 3, 4 prikazan je u tablici 3:

**Tablica 3.** *Elementarni sastav lijevane CuAlMn legure određen na pozicijama 1, 2, 3 i 4*

|           | pozicija 1 |        | pozicija 2 |        | pozicija 3 |        | pozicija 4 |        |
|-----------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| Element   | wt. %      | at. %  | wt. %      | at. %  | wt. %      | at. %  | wt. %      | at. %  |
| <b>O</b>  | 8,393      | 17,167 | 10,844     | 21,406 | 2,871      | 6,923  | 3,881      | 9,413  |
| <b>Al</b> | 27,096     | 32,863 | 26,981     | 31,582 | 17,186     | 24,570 | 15,920     | 22,895 |
| <b>Cl</b> | 37,262     | 34,395 | 37,090     | 33,041 | 36,528     | 39,746 | 33,329     | 36,479 |
| <b>Mn</b> | 19,101     | 11,378 | 19,307     | 11,099 | 25,293     | 17,760 | 27,094     | 19,137 |
| <b>Cu</b> | 8,148      | 4,196  | 5,778      | 2,872  | 18,122     | 11,001 | 19,775     | 12,075 |

## 4. RASPRAVA

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra imaju superiornija svojstva u odnosu na legure na bazi Fe, ali lošija svojstva u usporedbi s legurama NiTi (nitinol). Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra istražuju se prvenstveno zbog ekonomičnije i lakše proizvodnje korištenjem tehnika lijevanja i metalurgije praha. Također nemaju visoku razinu reaktivnosti koja zahtijeva posebne atmosferske uvjete u pećima tijekom taljenja kao u slučaju proizvodnje nitinola. Daljnje prednosti legura na bazi bakra je njihovo široko područje temperaturne transformacije, veliki superelastični efekt, mala histereza i visoki kapacitet prigušenja vibracija. Sva ova poželjna svojstva proširila su potencijal primjene ovih legura.<sup>(34)</sup> Najznačajnija i najčešće korištena legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra je CuAlNi legura.<sup>(35)</sup> Nedostatak CuAlNi legure je njena sklonost interkristalnom krtom lomu koji je posljedica velike elastične anizotropije i sklonosti formiranja krupnozrnatih kristala.<sup>(35,36)</sup> Ispitivanja su pokazala da CuAlMn legura ima veću duktilnost i oblikovnost u odnosu na CuAlNi leguru uz zadovoljavajući efekt prisjetljivosti oblika. Veća duktilnosti i oblikovnost posljedica su niskog stupnja atomske uređenosti, koja dozvoljava deformaciju materijala u kompleksne oblike valjanjem, kovanjem i rezanjem.<sup>(37)</sup> CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika, kao i druge Cu-legure s prisjetljivosti oblika, može imati svojstvo prisjetljivosti oblika samo ukoliko se martenzitna transformacija odvija u potpunosti. Toplinskom obradom legura osigurava se stabilizacija martenzitne faze te tako i dobra svojstva prisjetljivosti oblika.<sup>(36,38)</sup> Istraživanja su usmjerena uglavnom na utjecaj toplinske obrade legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra na njihova mehanička svojstva legura i mikrostrukturu dok je objavljenih radova na temu utjecaja toplinske obrade na korozijsku otpornost legura vrlo malo.<sup>(36,38,39-42)</sup> U ovom radu ispitano je korozijsko ponašanje legure CuAlMn dobivene postupkom kontinuiranog lijevanja prije i nakon toplinske obrade koja se sastojala od žarenja na temperaturi od 900 °C i hlađenja u vodi sobne temperature (kaljeno stanje) kao i žarenja i hlađenja a zatim popuštanja na temperaturi od 300 °C (popušteno stanje) nakon čega je ponovno provedeno hlađenje u vodi sobne temperature. Ispitivanja su provedena u 0,1%, 0,9% i 1,5% NaCl otopini pH = 7,4 pri T = 37 °C. Rezultati praćenja promjene potencijala otvorenog strujnog kruga uzoraka CuAlMn legure u NaCl otopinama prikazani su na slikama 19-21.

Na slici 19 prikazane su promjene vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u 0,1% NaCl gdje se može vidjeti da se potencijal otvorenog strujnog kruga pozitivira s vremenom za sve ispitivane uzorke. Stabilna vrijednost potencijala postiže se za oko 50 minuta od uranjanja elektrode u otopinu elektrolita, pri čemu toplinski obrađeni uzorci pokazuju blago pozitivniju vrijednost potencijala u odnosu na lijevani uzorak. Slično ponašanje zapaženo je i kod ispitivanja u 0,9% i 1,5% NaCl otopini s time što povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do stabilizacije potencijala pri nešto negativnijim vrijednostima.

Nakon stabilizacije potencijala napravljeno je mjerenje metodom linearne polarizacije u uskom području potencijala od  $\pm 20$  mV prema  $E_{oc}$  u cilju određivanja vrijednosti polarizacijskog otpora. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 22-24. Iz nagiba linearnih dijelova krivulja određene su vrijednosti polarizacijskog otpora koje su prikazane u tablici 4.

**Tablica 4.** Vrijednosti polarizacijskog otpora CuAlMn legure u NaCl otopinama

| CuAlMn legura / NaCl otopina | Polarizacijski otpor ( $R_p$ / $k\Omega\text{ cm}^{-2}$ ) |       |       |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------|-------|
|                              | 0,1 %                                                     | 0,9 % | 1,5 % |
| lijevana                     | 8,223                                                     | 5,188 | 4,326 |
| kaljena                      | 8,667                                                     | 6,022 | 4,882 |
| kaljena i popuštena          | 9,369                                                     | 6,565 | 5,200 |

Iz tablice je vidljivo da je polarizacijski otpor toplinski obrađenih uzoraka CuAlMn legure nešto veći u odnosu na lijevanu leguru. Također je vidljivo da se s povećanjem koncentracije kloridnih iona vrijednost polarizacijskog otpora smanjuje što ukazuje na intenzivniju koroziju legure.

Posljednja primijenjena elektrokemijska metoda ispitivanja bila je potenciodinamička polarizacijska metoda koja je provedena u širokom području potencijala kako bi se dobio uvid u anodno ponašanje legure podvrgnute različitoj toplinskoj obradi. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 25-27. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje sastavljene su od dvije grane: katodne, koja je rezultat odvijanja katodnih reakcija u sustavu, koje su najčešće reakcija razvijanja vodika (za kisele ili deaerirane otopine) ili reakcija redukcije kisika i anodne, koja je rezultat anodnih reakcija tj. reakcija otapanja legure. Na slici 25 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,1 % NaCl otopini. Sličan oblik krivulje sugerira i slično elektrokemijsko ponašanje toplinski neobrađene i toplinski obrađene CuAlMn legure.

Vidljivo je da su dobivene anodne gustoće struje nešto niže kod toplinski obrađene legure. Pozitiviranjem vrijednosti anodnog potencijala dolazi do približavanja vrijednosti anodnih gustoća struja tako da nakon 1 V najveću vrijednosti anodne gustoće struje pokazuje kaljena i popuštena CuAlMn legura. Povećanjem koncentracije elektrolita dolazi i do rasta anodnih gustoća struja za sve ispitivane uzorke CuAlMn legure. Kod ispitivanja CuAlMn legure u 0,9 % NaCl otopini iznad potencijala od 0,9 V najveće vrijednosti anodne gustoće struje pokazuje kaljena legura, dok lijevana i popuštena legura imaju vrlo slične vrijednosti. Kod najveće koncentracije NaCl otopine do potencijala od 0,6 V manje vrijednosti anodne gustoće struje pokazuju uzorci toplinski obrađene CuAlMn legure dok iznad ove vrijednosti potencijala zabilježene su veće vrijednosti anodne gustoće struje kod toplinski obrađenih uzoraka legure u odnosu na lijevani uzorak. Iz polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri koji su prikazani u tablici 5.

**Tablica 5.** Korozijski parametri za CuAlMn leguru u NaCl otopini

| <b>CuAlMn legura</b> | <b>NaCl otopina</b> | $E_{kor} /$<br>V | $i_{kor} /$<br>$\mu A\ cm^{-2}$ |
|----------------------|---------------------|------------------|---------------------------------|
| lijevana             | 0,1 %               | -0,332           | 5,1                             |
| kaljena              | 0,1 %               | -0,328           | 4,6                             |
| popuštena            | 0,1 %               | -0,320           | 4,1                             |
| lijevana             | 0,9 %               | -0,373           | 7,0                             |
| kaljena              | 0,9 %               | -0,368           | 6,5                             |
| popuštena            | 0,9 %               | -0,362           | 6,1                             |
| lijevana             | 1,5 %               | -0,367           | 8,2                             |
| kaljena              | 1,5 %               | -0,372           | 7,7                             |
| popuštena            | 1,5 %               | -0,365           | 7,3                             |

Iz tablice je vidljivo da vrijednosti gustoća korozijske struje svih uzoraka rastu s porastom koncentracije kloridnih iona što pokazuje da dolazi do intenzivnije korozije legure. Također s povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi i do negativiranja korozijskog potencijala. Najmanje vrijednosti gustoće korozijske struje i najpozitivnije vrijednosti korozijskog potencijala dobivene su mjerenjem s kaljenim i popuštenim uzorkom CuAlMn legure za sve koncentracije NaCl otopine, međutim razlike u vrijednostima gustoća korozijskih struja i korozijskih potencijala dobivene mjerenjima s lijevanom i kaljenom CuAlMn legurom nisu velike.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površine CuAlMn elektroda ispitane su optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 i 200 puta kako bi se utvrdilo stanje površine. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 28-36. Na mikroskopskim

snimkama se može vidjeti hrapava površina elektroda uslijed odvijanja korozijskih procesa. Toplinska obrada CuAlMn legure ne dovodi do značajnih razlika u izgledu korodiranih površina elektroda, dok povećanje koncentracije elektrolita dovodi do povećanja oštećenja površine. Mikroskopske snimke površine ukazuju da dolazi do opće korozije legure, a jamičasta korozija koja je karakteristična za CuAlNi leguru nije zamijećena ovim ispitivanjima.<sup>(42)</sup>

Detaljniji uvid u stanje površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja u 0,1% i 0,9% NaCl otopini dobiven je ispitivanjem s pretražnim elektronskim mikroskopom JEOL 5610 a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 37-42. Na slikama je vidljivo da uslijed velike anodne polarizacije (do 1,5V) dolazi do značajnih oštećenja površine elektroda već i kod polarizacijskih ispitivanja u 0,1 % NaCl otopini. Isprekidani slojevi korozijskih produkata jasno su vidljivi na površini elektroda, kao i pukotine i kanalići nastali njihovim otapanjem. Elementarna analiza površine u pojedinim točkama metodom energetske disperzivne rendgenske spektroskopije (slike 43 i 44) pokazale su da se korozijski produkti sastoje od aluminijeva i manganova oksida i klorida čiji se postotak razlikuje u ovisnosti od mjesta na kojoj je provedena analiza. Značajno manji sadržaj bakra nađen je na površini kaljenog uzorka CuAlMn legure u odnosu na površinu uzorka lijevane CuAlMn legure bez toplinske obrade (tablice 2 i 3).

## 5. ZAKLJUČCI

- Mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorke CuAlMn legure lijevane, kaljene i kaljene i popuštene u 0,1 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini su pokazala da toplinski obrađeni uzorci pokazuju nešto pozitivniju vrijednost potencijala u odnosu na lijevani uzorak. Povećanjem koncentracije kloridnih iona dolazi do stabilizacije potencijala pri nešto negativnijim vrijednostima za sve ispitivane uzorke CuAlMn.
- Polarizacijski otpor toplinski obrađenih uzoraka CuAlMn legure nešto veći u odnosu na lijevanu leguru. Također je vidljivo da se s povećanjem koncentracije kloridnih iona vrijednost polarizacijskog otpora smanjuje što ukazuje na intenzivniju koroziju legure.
- Ispitivanja potenciodinamičkom polarizacijskom metodom su pokazala da su anodne gustoće struje nešto niže za toplinski obrađene uzorke legure kod nižih vrijednosti anodnih potencijala, dok kod visokih vrijednosti anodnih potencijala anodne gustoće struje postaju veće ili jednake vrijednostima koje su dobivene za lijevanu leguru. Najmanje vrijednosti gustoće korozijske struje i najpozitivnije vrijednosti korozijskog potencijala dobivene su mjerenjem s kaljenim i popuštenim uzorkom CuAlMn legure za sve koncentracije NaCl otopine, međutim razlike u vrijednostima gustoća korozijskih struja i korozijskih potencijala dobivene mjerenjima s lijevanom i kaljenom CuAlMn legurom nisu velike. Vrijednosti gustoća korozijske struje rastu s porastom koncentracije kloridnih iona a također dolazi i do negativiranja korozijskog potencijala.
- Na mikroskopskim snimkama površine nakon polarizacijskih mjerenja se može vidjeti hrapava površina elektroda uslijed odvijanja korozijskih procesa. Povećanje koncentracije elektrolita dovodi do povećanja oštećenja površine elektroda.
- Ispitivanja pretražnom elektronskom mikroskopijom pokazala su da je površina prekrivena isprekidanim slojevima korozijskih produkata, kao i pukotinama i kanalićima koji su nastali njihovim otapanjem. Elementarna analiza površine metodom energetske disperzivne rendgenske spektroskopije pokazale su da se korozijski produkti sastoje od aluminijeva i manganova oksida i klorida čiji se

postotak razlikuje u ovisnosti od mjesta na kojoj je provedena analiza. Značajno manji sadržaj bakra na površini nađen je kaljenog uzorka CuAlMn legure u odnosu na površinu uzorka lijevane CuAlMn legure bez toplinske obrade.

## 6. LITERATURA

1. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
2. *L. M. Schetky*, Shape- Memory Alloys, Sci. Am. **241** (1979) 74-82.
3. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kem. Ind. **63** (2014) 323-330
4. *A. Vračan*, analiza prijelomnih površina CuAlNi legura s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
5. *I. Škrinjaric*, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
6. *D. Čudina*, Utjecaj koncentracije kloridnih iona na koroziju CuAlNi legure, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, rujan 2016.
7. *K. Dorbić*, Utjecaj pH otopine natrijeva klorida na korozijsko ponašanje CuAlNi legure, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, listopad 2016.
8. *S. M. Al-Qawabah*, Effect of Direct Extrusion on the Microstructure, Microhardness, Surface Roughness and Mechanical Characteristics of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy, SMA, JJMIE **6**(2012) 175-181.
9. *D. Čubela*, Legure koje pamte svoj oblik, Mašinstvo **2**(2002) 83-92.
10. *K. Otsuka, C. M. Wayman*, Shape Memory Materials, University of Cambridge, Cambridge, England, 1998.
11. *D. C. Lagoudas*, Shape memory alloys modeling and engineering applications, Springer, New York, USA, 2008.
12. *K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki*, Shape Memory and Superelastic Alloys Technologies and Applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
13. *I. Gotovac*, Ispitivanje korozije legure Cu<sub>13</sub>Al<sub>2</sub>, 5Ni<sub>2</sub>, 5Mn u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.

14. Texas A&M Smart Lab, "Introduction to Shape Memory Alloys" <http://smart.tamu.edu/overview/overview.html>, 2006.
15. R. Dasgupta, A look into Cu based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, *Journal of Material Research* **29** (2014) 1681-1698.
16. H. Funakubo(Ed.), *Shape Memory Alloys*, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, SAD, 1987.
17. H.Y Peng, Y.D. Yu, D.X Li, High resolution electron microscopy studies of martensite around X3 precipitates in Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy, *Acta Materialia* **45**(1997) 5153-5161.
18. G. Machado, M. A. Savi, Medical applications of shape memory alloys, *Braz. J. Med. Biol. Res.* **36**(2003) 683-691.
19. E. Stupnišek-Lisac, *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
20. M. Šoše, NiTi legure s efektom prisjetljivosti oblika, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012.
21. M. Šoše, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9 % NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
22. S. Martinez, I. Štern, *Korozija i zaštita – eksperimentalne metode*, Hinus, Zagreb, 1999.
23. L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, *Corrosion*, volume 1, Metal/Environment Reaction, third edition, Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 1994.
24. G. D. Bengough, R.M. Jones, R. Pirret, Diagnosis of Brass Condenser Tube Corrosion, *J. Inst. Metals* **23**(1920) 65-158.
25. C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. M. Musiani, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I: Steady-state investigation, *J. Appl. Electrochem.* **18**(1988) 374-383
26. A. Granić, Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2009.

27. *H. P. Lee, K. Nobe*, Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodisolution in Chloride Media, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 2035–2043.
28. *M. Braun, K. Nobe*, Electrodisolution Kinetics of Copper in Acidic Chloride Solutions, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1666–1671.
29. *M. Stern*, A method for determining corrosion rates from linear polarization data, *Corrosion*, **14** (1958) 440.
30. *O'M. Bockris, A. K. N. Reddy*, „Modern Electrochemistry“, Vol.2, Plenum Press, New York, SAD, 1970.
31. *D. Landolt*, Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion, P. Marcus, J. Oudar (ur.) „Corrosion Mechanisms in Theory and Practice“, Marcel Dekker, New York, SAD, 1995.
32. Princeton Applied Research, Application Note CORR-4, Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques, Oak Ridge, TN 37830, SAD, 2010.
33. *I. Škrinjaric*, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, 2017.
34. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kem. Ind.* **63** (2014) 331-344.
35. *S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad, M. Zamri, M. Tanemura*, Effect of Mn additions on the structure, mechanical properties and corrosion behavior of Cu-Al-Ni shape memory alloys, *JMEPEG* **23** (2014) 3620-3629.
36. *I. Ivanić*, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitina s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
37. *R. Kainuma*, Recent progress in shape memory alloys, *Mater. Trans.* **59** (2018) 327-331.

38. *M. O. Lai, L. Lu, W. H. Lee*, Influence of heat treatment on properties of copper-based shape memory alloy, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 1537-1543.
39. *I. Ivanić, S. Kožuh, F. Kosel, B. Kosec, I. Anžel, M. Bizjak, M. Gojić*, The influence of heat treatment on fracture surface morphology of the CuAlNi shape memory alloy, *Eng. Fail. Anal.* **77** (2017) 85-92.
40. *P. Slama, J. Dlouhy, M. Kover*, Influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of aluminium bronze, *Mater. Tehnol.* **48** (2014) 599-604.
41. *S. Kožuh, M. Gojić, I. Ivanić, T. Holjevac-Grgurić, B. Kosec, I. Anžel*, The effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, *Kem. Ind.* **67** (2018) 11-17.
42. *L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, S. Gudić, B. Kosec, M. Gojić*, Effect of heat treatment on corrosion properties of CuAlNi shape memory alloy, *Trans. Nonferrous Met.Soc.China* **28** (2018) 1149-1156.