KOROZIJSKO PONAŠANJE LEGURE CuAlMnZn U NaCl OTOPINI

Jerčić, Radosna

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:167:986838

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KOROZIJSKO PONAŠANJE LEGURE CuAlMnZn U NaCl OTOPINI

DIPLOMSKI RAD

RADOSNA JERČIĆ

Matični broj: 254

Split, travanj 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

MATERIJALI

KOROZIJSKO PONAŠANJE LEGURE CuAlMnZn U NaCl OTOPINI

DIPLOMSKI RAD

RADOSNA JERČIĆ

Matični broj: 254

Split, travanj 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

MATERIALS

CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMnZn ALLOY IN NaCl SOLUTION

DIPLOMA THESIS

RADOSNA JERČIĆ

Parent number: 254

Split, April 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

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

Mentor: prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

KOROZIJSKO PONAŠANJE LEGURE CuAlMnZn U NaCl OTOPINI

Radosna Jerčić, broj indeksa: 254

Sažetak:

U radu je provedeno ispitivanje elektrokemijskog ponašanja CuAlMnZn legure u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini različitih koncentracija (0,1, 0,5, 0,9 i 1,5 %) pri T = 20 ^{o}C i pH = 7.4, uz miješanje magnetskom miješalicom s brzinom vrtnje miješala od 150 o/min. Primijenjene su elektrokemijske tehnike kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metode linearne i potenciodinamičke polarizacije. Također je provedeno i mjerenje metodom cikličke voltametrije, u području potencijala od -1.2 V do +1.2 V s brzinom promjene potencijala od 10 mVs^{-1}. Povećanje koncentracije kloridih iona dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga legure, povećanja gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora. Korodirane površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja, ispitane su optičkim mikroskopom.

Ključne riječi: CuAlMnZn legura, korozija, polarizacija, optička mikroskopija, ciklička voltametrija

Rad sadrži: 51 stranicu, 34 slike, 2 tablice i 66 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić	predsjednik
2. doc. dr. sc. Miće Jakić	član
3. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

Datum obrane: 8. travnja 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical Technology: Materials

Scientific area: Technical science
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28
Supervisor: Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor

CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMnZn ALLOY IN NaCl SOLUTION

Radosna Jerčić, indeks number: 254

Abstract:

The electrochemical behavior of CuAlMnZn alloy in NaCl solution of different concentrations (0,1, 0,5, 0,9 and 1,5 %) at T = 20 ºC and pH = 7.4, stirred with a magnetic stirrer with a stirrer speed of 150 rpm, was examined. Electrochemical techniques such as open circuit potential measurement, linear and potentiodynamic polarization methods have been applied. Measurements were also performed by the cyclic voltammetry method, in the potential range from -1.2 V to +1.2 V with a potential scan rate of 10 mVs^{-1}. Increase in concentration of chloride ions leads to a lowering open circuit potential values of alloy, increase in corrosion current density and a decrease in values of the polarization resistance. After polarization measurements, corroded electrode surfaces, were examined with an optical microscope.

Keywords: CuAlMnZn alloy, corrosion, polarization, optical microscopy, cyclic voltametry

Thesis contains: 51 pages, 34 figures, 2 tables and 66 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor	chair person
2. Ph. D. Miće Jakić, Assistant Professor	member
3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor	supervisor

Defence date: April 8, 2021.

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

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

Velika zahvalnost mentoru prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na stručnim i znanstvenim savjetima, izdvojenom vremenu i nesebičnoj pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

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

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na neizmjernoj podršci, razumijevanju te velikoj strpljivosti tijekom studiranja.

Veliko i posebno hvala mojim prijateljima s kojima sam uživala u studenskim danima.

Radosna Jerčić

ZADATAK RADA

1. Provesti ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlMnZn, sastava (11%Al, 3,4%Mn, 3,2%Zn ostatak Cu), dobivena vertikalnim kontinuiranim lijevanjem, u otopinama NaCl različitih koncentracija (0,1%, 0,5%, 0,9% i 1,5%), pri pH = 7,4 i uz miješanje magnetskom miješalicom od 150 o/min. Ispitivanja provesti slijedećim elektrokemijskim metodama: mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke metode, te metodom cikličke voltametrije.

2. Nakon polarizacijskih mjerenja, korodirane površine elektroda ispitati optičkim mikroskopom.

3. Na temelju dobivenih rezultata zaključiti o utjecaju kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlMnZn legure.

SAŽETAK RADA

U radu je provedeno ispitivanje elektrokemijskog ponašanja CuAlMnZn legure u 0,5 mol dm^{-3} NaCl otopini različitih koncentracija (0,1, 0,5, 0,9 i 1,5 %) pri T = 20 ^{o}C i pH = 7,4, uz miješanje magnetskom miješalicom s brzinom vrtnje miješala od 150 o/min. Primijenjene su elektrokemijske tehnike kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metode linearne i potenciodinamičke polarizacije. Također je provedeno i mjerenje metodom cikličke voltametrije, u području potencijala od -1,2 V do + 1,2 V s brzinom promjene potencijala od 10 mVs^{-1}. Povećanje koncentracije kloridnih iona dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga legure, povećanja gustoće korozijske struje i do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora. Korodirane površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja, ispitane su optičkim mikroskopom.

Ključne riječi: CuAlMnZn legura, korozija, polarizacija, optička mikroskopija, ciklička voltametrija

ABSTRACT

The electrochemical behavior of CuAlMnZn alloy in NaCl solution of different concentrations (0.1, 0.5, 0.9 and 1.5 %) at T = 20 ^{o}C and pH = 7.4, stirred with a magnetic stirrer with a stirrer speed of 150 rpm, was examined. Electrochemical techniques such as open circuit potential measurement, linear and potentiodynamic polarization methods have been applied. Measurements were also performed by the cyclic voltammetry method, in the potential range from -1.2 V to + 1.2 V with a potential scan rate of 10 mVs^{-1}. Increase in concentration of chloride ions leads to a lowering alloy open circuit potential values, increase in corrosion current density and a decrease in values of the polarization resistance. After polarization measurements, corroded electrode surfaces, were examined with an optical microscope.

Keywords: CuAlMnZn alloy, corrosion, polarization, optical microscopy, cyclic voltametry

SADRŽAJ

	UVOD	1
1.	**OPĆI DIO**	3
1.1.	**Bakar**	3
1.2.	**Legure bakra**	5
1.3.	**Povijesni razvoj legura s efektom prisjetljivosti oblika**	7
1.3.1.	Legure s efektom prisjetljivosti oblika	9
1.3.2.	Martenzitna transformacija	10
1.3.3.	Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika	12
1.3.4.	Efekt prisjetljivosti oblika	13
1.3.4.1.	Jednosmjerni efekt	14
1.3.4.2.	Dvosmjerni efekt	15
1.3.5.	Pseudoelastičnost	16
1.3.6.	Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra	17
1.3.7.	Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika	19
1.3.8.	Primjena legura s prisjetljivosti oblika	20
1.4.	**Korozija metala**	21
1.4.1.	Kemijska korozija	22
1.4.2.	Elektrokemijska korozija	23
1.4.3.	Korozijsko ponašanje bakra i njegovih legura	24
1.4.4.	Korozijsko ponašanje legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra	26
1.5.	**Elektrokemijske metode ispitivanja korozije metala**	27
1.5.1.	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga	28
1.5.2.	Metoda linearne polarizacije	29
1.5.3.	Potenciodinamička polarizacijska metoda	31
1.5.4.	Ciklička voltametrija	32
2.	**ESPERIMENTALNI DIO**	34
2.1.	Priprema radnih elektroda i elektrolita	34
2.2.	Metode mjerenja i aparatura	35
3.	**REZULTATI**	37
3.1.	Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga	37
3.2.	Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije	38
3.3.	Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja	39
3.4.	Rezultati ispitivanja cikličkom voltametrijom	40

3.5.	Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkom mikroskopijom	41
4.	**RASPRAVA**	43
5.	**ZAKLJUČCI**	46
6.	**LITERATURA**	47

UVOD

Svi materijali i njihovi proizvodi dostupni ljudskom društvu podliježu različitim fizikalnim, kemijskim i biološkim utjecajima kojima su izloženi, a koji na njih mogu štetno djelovati te u konačnici i dovesti do smanjenja njihovih uporabnih vrijednosti. U nepoželjne procese trošenja materijala spada i korozija. Korozija predstavlja nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima.[1] Koroziju kao proces čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena uslijed kojih metal prelazi iz svog elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Kod korozije metala dolazi do prijenosa elektrona, odnosno metalni atomi gube elektrone te postaju pozitivno nabijeni ioni. Tako nabijeni ioni metala prelaze u otopinu gdje u interakciji sa drugim ionima iz okolne sredine tvore nove korozijske produkte.[2] Ovo u konačnici znači da je korozija spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti. Korozija metala predstavlja značajan problem, budući da uslijed korozijskih procesa dolazi do degradacije materijala što može dovesti do puknuća cjevovoda i naftovoda, havarija brodova i zrakoplova, urušavanja raznih konstrukcija (mostova, zgrada) čiji su osnovni konstrukcijski elementi podložni razaranju uslijed korozije što na kraju može imati katastrofalne posljedice i veliki negativan utjecaj na okoliš te zdravlje ljudi.

Bakar i njegove legure predstavljaju jedan od značajnih metalnih konstrukcijskih materijala široke uporabe. Ovi materijali se odlikuju visokom električnom i toplinskom vodljivošću, dobrim mehaničkim svojstvima i korozijskom otpornošću te su zbog toga našli veliku primjenu u izradi izmjenjivača topline, vodiča električne energije u elektronici, izradi reaktora u prehrambenoj i kemijskoj industriji. Bakar se može legirati s mnogim metalima u cilju dobivanja željenih svojstava, a najčešće se legira s aluminijem, niklom, cinkom i kositrom. Posebnu skupinu legura bakra čine tzv. legure s efektom prisjetljivosti oblika (eng. *Shape Memory Alloy* (SMA)). Legure s efektom prisjetljivosti oblika su jedinstvena skupina materijala tzv. pametni materijali koji imaju sposobnost promjene svojih svojstava i mikrostrukture pod utjecajem pobude iz okoline (mehaničkog naprezanja, kemijskog djelovanja, temperature, svjetlosti, električnog ili magnetskog polja i dr.).[3] Ove legure se mogu plastično deformirati pri nižim temperaturama da bi se izlaganjem povišenim temperaturama, vratili u svoj prvobitni oblik. Za postizanje efekta prisjetljivosti oblika nužna je prisutnost reverzibilne (povratne) fazne transformacije austenita u martenzit. U ovu skupinu legura se ubrajaju legure na bazi bakra Cu-Zn-X

(X= Al, Sn, Si, Ga, Mn), Cu-Al-X (X= Zn, Ni, Be, Mn) i Cu-Zn-Al-X (X= Ni, Mn).[4] Značajniju pozornost i interes zadnjih godina privukla je ova skupina legura zbog jedinstvenih svojstava u odnosu na druge materijale koji se koriste u komercijalne svrhe. Glavne karakteristike ove skupine materijala koji posjeduju svojstvo prisjetljivosti oblika uključuju: relativno veliku deformaciju oblika s relativno malom promjenom temperature, dobru oblikovanost te nastajanje relativno velike sile tijekom promjene oblika. Zbog navedenih svojstava legure s efektom prisjetljivosti oblika danas imaju široku primjenu u najrazličitijim inženjerskim područjima kao što su elektrotehnika i računarstvo, robotika, medicina i stomatologija, zrakoplovna industrija.[3] Legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra zbog svojih dobrih toplinskih i električnih svojstava, lakše proizvodnje i niže cijene dobra su alternativna opcija NiTi legurama koje karakterizira složenija proizvodnja i visoka cijena. Nedostatci ovih legura očituju se u nešto slabijoj obradivosti i sklonosti prema krhkom lomu na granicama zrna (legure CuAlNi i CuAlZn). SMA legure na bazi bakra odlikuje široko područje temperaturne transformacije, mala histereza, velik superelastični efekt i visok kapacitet prigušenja vibracija.[5] Zbog svoje široke i raznolike primjene ove legure mogu doći u interakciju s različitim agresivnim sredinama koje često sadrže kloridne ione uslijed čega dolazi do korozijskih procesa. Kako kloridni ioni predstavljaju jedan od najčešćih korozijskih agensa u prirodi, u ovom su radu provedena ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlMnZn sastava 11% Al, 3,4% Mn, 3,2% Zn, ostatak Cu dobivene metodom kontinuiranog lijevanja u NaCl otopini različitih koncentracija (0,1%, 0,5%, 0,9% i 1,5%) pri T = 37 ^{o}C i pH=7,4 vrijednosti otopina.

1. OPĆI DIO

1.1. Bakar

Bakar (lat. *Cuprum*) je metal sjajne, svjetlo crvene do crvenkastosmeđe, karakteristične „bakrene“ boje, male tvrdoće i čvrstoće, vrlo žilav i rastezljiv. Pod nazivom „*aes cyprum*“ (ciparska ruda) ili kraće *cyprium* bio je poznat još u antičko doba jer je gotovo jedino dolazio sa Cipra, na temelju čega je izvedeno latinsko ime *cuprum*. Na temelju latinskog imena potječe simbol Cu koji se koristi kao oznaka za bakar u periodnom sustavu elemenata.[6] Bakar se u prirodi nalazi u obliku svojih spojeva te rjeđe kao elementarna tvar. Na slici 1.[7] prikazan je primjer elementarnog bakra.



Slika 1. *Elementarni bakar*[7]

U periodnom sustavu elemenata bakar se nalazi u 11. skupini, atomskog broja 29, a njegova relativna atomska masa iznosi 63,5463. Bakar se nalazi u 1B skupini, a elemente ove skupine karakterizira po jedan elektron u s-orbitali najvišeg energetskog nivoa te popunjene odgovarajuće d-orbitale. Elektronska konfiguracija bakra je [Ar] $3d^{10}$ $4s^{1}$. Bakar spada u teške metale s obzirom da mu je gustoća veća od 5 g cm^{-3} i iznosi 8.96 g cm^{-3}, a također spada i u obojene metale. Karakterizira ga visoka temperatura vrelišta koja iznosi 3210 ^{o}C, dok je temperatura tališta čistog bakra 1083 ^{o}C. Visoka temperatura tališta ukazuje da u metalnoj vezi pored s-elektrona sudjeluje barem još po jedan d-elektron.[8] U prirodi se ponekad nalazi kako elementarna tvar, ali je uglavnom prisutan u obliku sulfidnih ruda (halkopirit - $CuFeS_2$, halkozin - Cu_2S i bornit - Cu_3FeS_3), oksidnih ruda (kuprit - Cu_2O) te karbonatnih ruda (malahit – $CuCO_3{\times}Cu(OH)_2$ i azurit – $Cu(OH)_2{\times}2CuCO_3$)[9]. Čisti bakar može se lako valjati u vrućem i hladnom stanju te je vrlo žilav i rastezljiv/savitljiv metal. Dobro se spaja lemljenjem i zavarivanjem. Za razliku od

ostalih obojenih metala kao što su olovo, kositar i cink, bakar ima znatno veću tvrdoću. Široka primjena bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, dobrim mehaničkom svojstvima (vlačna čvrstoća iznosi 200–450 N mm^{-2}) te otpornosti na koroziju. Poslije srebra ima najveću vodljivost u odnosu na ostale metale, uz znatno nižu cijenu zbog čega ima prednost u primjeni izrade električnih vodiča i električnih instalacija. Toplinska vodljivost bakra (401 $Wm^{-1}K^{-1}$) je dva puta veća od toplinske vodljivosti aluminija te čak šest puta veća u odnosu na željezo. Zbog otpornosti prema koroziji koristi se za izradu raznih dekorativnih predmeta. Može se legirati s raznim elementima pri čemu se dobiju tehnički značajne legure. Prisustvom raznih nečistoća u bakru značajno se mijenjaju njegova svojstva. Nečistoće u bakru mogu biti u obliku krutih otopina (As, Ni, Fe, Sb i P) ili zbog ograničene topljivosti prisutne u metalu u obliku zasebnih faza (Se, Te, S, Bi i Pb). Primjese As, Sb i Fe koje su potpuno topljive u bakru povećavaju tvrdoću bakra i električnu otpornost, dok neotopljene primjese kao što su Te, Se i S imaju negativan utjecaj na mehaničke osobine bakra. Bakar je otporan na koroziju u vodi i postojan je na atmosfersku koroziju. Dugotrajnim izlaganjem bakra atmosferilijama dolazi do stvaranja oksidnog zaštitnog sloja na površini koji ga štiti od daljnje oksidacije. Prevlaka koja se stvara na površini je bakreni bazični karbonat ($CuCO_3 \times Cu(OH)_2$) zelene je boje i sastoji se od karbonata, oksida i hidroksida bakra.[8] Na slici 2.[10] prikazan je primjer upotrebe bakra za izradu cijevi.



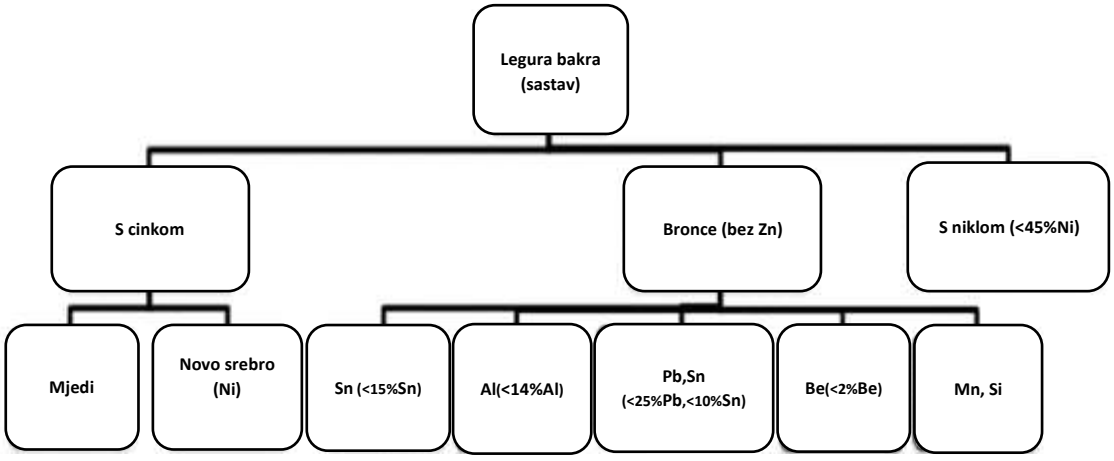
Slika 2. *Primjer upotrebe bakra za izradu cijevi*[10]

1.2. Legure bakra

Po definiciji legura (slitina) je tvar metalnih svojstava koja se sastoji od osnovnog metala, i jednog ili više drugih metala ili rjeđe, nemetala.[11] Često čisti metali nemaju dovoljno dobra mehanička ili kemijska svojstva pa se njihovim legiranjem s drugim elementima omogućava poboljšanje tih svojstava kao što su povećanje čvrstoće, tvrdoće, savitljivosti/rastezljivosti, korozijske otpornosti, električne i toplinske vodljivosti.[12] Pri miješanju dva metala mogući su sljedeći slučajevi:

- metali se miješaju: atomi legirajućeg ili dodanog metala ulaze u kristalnu rešetku osnovnog metala ili matrice pri čemu nastaju kristali mješanci ili čvrste otopine. Dvije su vrste čvrstih otopina: supstitucijske i intersticijske.
- metali stvaraju intermedijarnu fazu ili intermetalni spoj sa strukturom koja se razlikuje od strukture polaznih metala.[13]

Legure bakra danas predstavljaju jednu od najvećih skupina komercijalnih metalnih materijala. Odlikuju se dobrim električnim i toplinskim svojstvima te se primjenjuju kao električni vodiči, otpornošću na koroziju i habanje. Bakrene legure kao materijali imaju odlična mehanička svojstva što omogućuje njihovu jednostavnu obradu metodama hladne i tople deformacije te termičkim metodama. Legure bakra se pretežno klasificiraju ovisno o glavnim legirnim elementima, ali svaka vrsta legura može sadržavati i druge elemente koji će imati utjecaj na specifična svojstva te legure. Glavna vrsta legura bakra su mjed i bronca.[14] Klasifikacija bakrenih legura je prikazana na slici 3.[15]



Slika 3. *Klasifikacija bakrenih legura*[15]

Među najvažnije legure bakra spadaju one koje sadrže aluminij, kositar, berilij, olovo, silicij, mangan te CuNi legure. Po proizvodnji i primjeni nalaze se odmah iza željeza/čelika i aluminija.

Mjed ili mesing naziv je za legure koje kao glavni legirajući element sadrže > 20% Zn, a ukoliko sadrže < 20 % Zn tada se nazivaju tombak. U mjedi je Zn prisutan od 20 – 44 %, s najviše do 3 % Pb. Mjedi ili mesinzi mogu sadržavati legirajuće dodatke u manjoj količini kao što su Sn (do 1,3 %), Al (do 2 %) koji povećava čvrstoću i otpor prema lokalnoj koroziji, Fe (do 1,5 %), Ni (do 2 %), Si (do 0,8 %), Mn (do 3 %) koji povećava čvrstoću u toplom stanju te poboljšava klizna svojstva te takve mjedi spadaju u specijalne vrste mjedi.[1] Dodatkom ovih legirnih elemenata mjedi poboljšava se otpornost prema koroziji, povećava se mehanička čvrstoća te omogućava veća plastična deformacija.[16] Legure s manjom količinom Zn (<39 %) su jednofazne (α-mjedi) te zadržavaju plošno centriranu kubičnu rešetku (FCC) u svojoj strukturi, dok legure s većom količinom Zn (39-44 %) se sastoje od dviju faza (α- i β- mjedi) i u svojoj strukturi uglavnom sadrže prostorno centriranu kubičnu rešetku (BCC). Ove legure karakterizira otpornost na koroziju, tvrđe su od bakra i cinka, a mekše od bronce, zbog čega je lakša njihova strojna obrada. Bolje se izvlače, savijaju i valjaju, odnosno mogu se lijepo lijevati, tokariti i polirati. Kristalna struktura te kompaktna i fina mikrostruktura mjedi rezultira povoljnim svojstvima. Mjedi čine značajnu skupinu legura zbog svoje lijepe boje, dobrih mehaničkih svojstava te lake obradivosti.[8] Najviše se koriste za proizvodnju opruga, ploča, dijelova prekidača i utičnica, cijevi, otkivke, dijelove rasvjetnih tijela, šipke, vodovodne instalacije.[12]

Bronce su legure bakra i kositra u klasičnom smislu, odnosno to su općenito sve legure bakra koje sadrže više od 60 % bakra uz dodatak jednog ili više legirnih elemenata. Pod pojmom bronce danas se podrazumijeva u širem smislu legura bakra i ostalih elemenata, ali bez cinka u značajnijoj količini. Kada se govori o bronci misli se samo na kositrenu broncu, međutim kada kositar u bronci zamijene ostali elementi poput berilija, fosfora, silicija, aluminija i mangana tada se bronca naziva po njima.[16] Dio bronci ima dobra klizna svojstva, a dio je vrlo otporan na koroziju. S obzirom na svoja dobra mehanička svojstva, dobre električne i toplinske vodljivosti, mogućnosti prerade u toplom i hladnom stanju te otpornosti na koroziju, bronce predstavljaju najrasprostranjenije legure bakra s vrlo širokom primjenom kao što je izrada izmjenjivača topline, u brodogradnji te u kemijskoj i petrokemijskoj industriji.[8] Bronce su po korozijskom ponašanju slične bakru,

ali boljih mehaničkih svojstava. Vrste bronca ovise o sastavu. Lakše se tale i dobro se lijevaju (4-10 % Sn) te se rabe za izradu različitih propelera, kovanog novca, ventila, zupčanika, ukrasnih predmeta i skulptura. Kositrena bronca (5 - 20 % Sn, moguće 2 – 7 % Zn) postojanije su u vrućim oksidirajućim plinovima, morskoj vodi, vlažnoj atmosferi, sulfatnoj te organskim kiselinama od bakra. Tvrđa je od bakra, malog koeficijenta trenja, dobar je vodič električne energije te je otporna na erozijsku koroziju osim u lužinama i u kloridnoj kiselini gdje je brzina same korozije veća nego kod bakra. Fosforna bronca koja sadrži malu količinu fosfora (do 1 %) ima dobru livljivost i dobro dezoksidira talinu. Bakar s fosforom tvori fosfid (Cu_3P) koji fino raspšen u matrici doprinosi povećanju čvrstoće i tvrdoće metala, snižava talište ali i smanjuje žilavost i rastezljivost čime fosforna bronca spada u skupinu materijala otpornih na trošenje. Berilijeva bronca (1,5 - 2,5 % Be) se odlikuje povećanjem čvrstoće uz mali pad električne vodljivosti. Silicijeva bronca (do oko 4 % Si) s dodatcima Sn, Mn, Fe, Ni ili Zn se dobro zavaruje, lijeva i oblikuje te je otporna na koroziju. Manganska bronca uz bakar i mangan sadrži i kositar ili aluminij, izrazito je feromagnetična (s prestankom djelovanja magnetskog polja materijal i dalje pokazuje magnetizam). Svijetle je boje, vrlo žilav materijal koji je otporan na kavitaciju i koroziju zbog čega se primjenjuje za izradu brodskih propelera, rotora pumpi i turbina. Dobro se navaruje i važna je za elektrotehniku. Aluminijska bronca (8 – 11 % Al) uz dodatak Sn, Fe, Mn, Ni i Si sve se više koristi kao zamjena za kositrenu broncu zbog nižih troškova nabave aluminija. Odlikuje se visokom čvrstoćom, oblikovanjem deformacijom te lijevanjem. Otporna je na djelovanje atmosferske i kemijske korozije te se zbog toga koristi za izradu zupčanika, ventila, armature i jako opterećenih dijelova koji se upotrebljavaju u korozivnim sredinama.[16,17]

1.3. Povijesni razvoj legura s efektom prisjetljivosti oblika

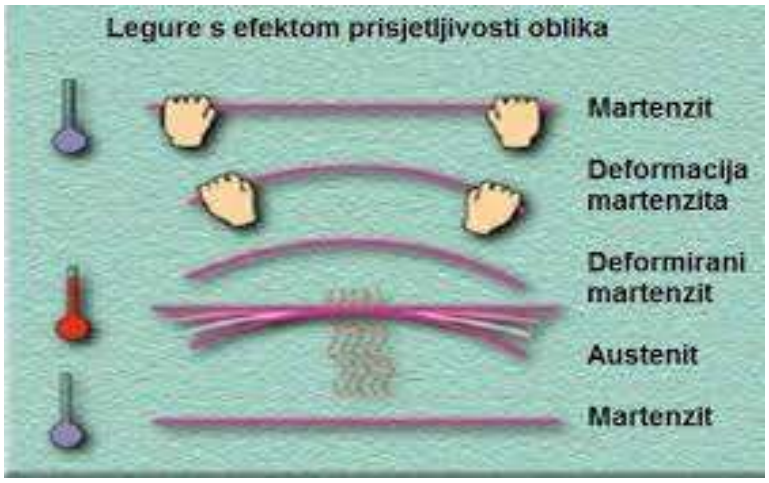
Glavni preduvjet za otkriće i razvoj legura s efektom prisjetljivosti oblika bilo je otkriće martenzitne strukture 1890 – ih godina u čelicima. Zaslužnost za ovo otkriće pripisuje se Adolfu Martensu koji je tada vodio istraživanja s brzinama hlađenja čelika strukture austenita. Proučavanjem tijekom brzog hlađenja uočio je zanimljivu faznu transformaciju austenita u tvrdi i izvitopereni paraeutektoid koji je po njemu dobio naziv martenzit. Najšire proučavan metalurški fenomen tijekom 1900 – ih godina je upravo martenzitna

transformacija. Sve do 1932. godine kada švedski kemičar Gustav Arne Ölander prvi put zapaža efekt prisjetljivosti oblika na leguri zlata i kadmija, ova
transformacija se smatrala ireverzibilnom. Ölander, promatrajući transformaciju čvrste faze u leguri Au-Cd, primjećuje da se martenzitna faza nakon deformacije na sobnoj temperaturi pod utjecajem topline vraća u prvobitni oblik. 1938. godine Greninger i Mooradian prvi opisuju efekt prisjetljivosti oblika na temelju proučavanja legura Cu-Zn i Ni-Ti. 1949. godine Khandros i Kurdjumuv bilježe efekt prisjetljivosti oblika određen termoplastičnim ponašanjem martenzitne faze. Eksperimentalnim opažanjem su utvrdili toplinski ireverzibilne martenzitne strukture u Cu-Zn i Cu-Al legurama. Znanstvenici Chang i Read 50-ih godina 20. stoljeća se također bave ovim fenomenom. Izostanak praktične primjene i industrijske proizvodnje rezultat je visoke cijene materijala, nezadovoljavajućih mehaničkih svojstva legura te kompleksnosti njihove proizvodnje unatoč velikom interesu mnogih znanstvenika i istraživača. Do 1962. godine važnost materijala s efektom prisjetljivosti oblika nije bila prepoznata, sve dok William Buehler i Frederick Wang nisu otkrili ovaj efekt na leguri nikal – titan (NiTi) koja je poznata pod nazivom nitinol. U usporedbi s postojećim SMA legurama tog vremena, nitinol legure su bile jeftinije za proizvodnju uz bolja mehanička svojstva. Brzi razvoj tehnologije doveo je do povećane potražnja za SMA legurama u inženjerstvu, aeronautici, biomedicini, modnoj industriji te drugim područjima industrije. Iako su SMA legure na bazi bakra i željeza poput CuZnAl, CuAlNi i FeMnSi cijenom i mogućnošću nabave pristupačnije, zbog svojih superiornih svojstava legure na bazi nitinola (NiTi) zauzimaju najveći udio u primjeni ovih legura.[18] 1969. godine SMA legure ostvaruju prvi komercijalni uspjeh primjene, kao Cryofit cijevne spojnice izrađene od NiTi legure za borbeni zrakoplov F14. Od 1980-ih godina 20. stoljeća komercijalna primjena NiTi legura se upravo razvija zbog povećane potražnje za lakšim i kompatibilnijim pokretačima naročito u područjima autoindustrije, biomedicine te robotike.[18] Od 1990-ih godina ove legure nalaze primjenu u klima uređajima, ventilima te za električne kabelske priključke.[19] Daljnji razvoj posljednjih godina usmjeren je prema istraživanju povezanosti samog mehanizma prisjetljivosti oblika s termoelastičnom martenzitnom transformacijom kod određenih legura gdje je zapažen efekt superelastičnosti. Trenutno se istražuje optimiziranje sastava materijala u svrhu povećanja stabilnosti, propusnosti te vijeka trajanja. Istraživanjima se pokušava postići bolja stabilnost, šira područja temperature i bolji odziv materijala. U zadnje vrijeme provode se istraživanja na razvoju legura sličnih karakteristika kao legure

s efektom prisjetljivosti oblika, ali koje mijenjaju svoj oblik pod utjecajem magnetskog polja.[5,18]

1.3.1. Legure s efektom prisjetljivosti oblika

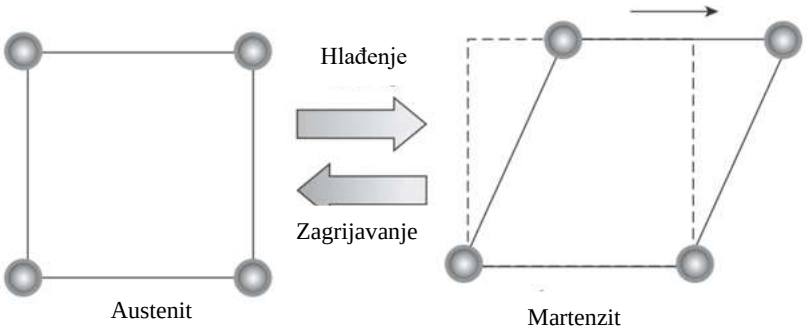
Legure s efektom prisjetljivosti oblika pripadaju jedinstvenoj skupini metala, tzv. "pametnih materijala" što znači da nemehanički signal pretvaraju u mehanički odziv direktnim djelovanjem. Karakteristika ovih materijala je svojstvo „pamćenja" svog originalnog oblika, odnosno kada se ovakva legura plastično deformira na jednoj temperaturi njenim zagrijavanjem iznad te određene temperature ona se „oporavlja", to jest vraća u svoj prvobitni oblik. Pri oporavku ove legure mogu proizvesti silu ili pomak kao odgovor na promjenu temperature, a neke legure mogu proizvesti oba efekta. Izlaganjem ovih legura višim temperaturama može se postići promjena položaja, oblika, privlačenje materijala, njegovo proširivanje, sabijanje, uvijanje te vrtnja. Zbog svojih specifičnih svojstava legure s efektom prisjetljivosti oblika imaju široku primjenu od automobilske i elektro industrije do bioinženjerstva. Osnovne karakteristike materijala koje posjeduju svojstvo prisjetljivosti oblika uključuju: veliku silu tijekom promjene oblika, relativno veliku deformaciju oblika s malom promjenom temperature, dobru oblikovnost, jednostavnost primjene i visoku čvrstoću.[4,20] Legure s efektom prisjetljivosti oblika zbog ovih značajki imaju veliku i široku primjenu u računarstvu, elektrotehnici, stomatologiji, medicini, robotici, zrakoplovnoj te automobilskoj industriji.[21,22] SMA legure imaju dvije stabilne faze: visokotemperaturnu austenitnu fazu koja je dobila naziv prema engleskom metalurgu Williamu Chandleru Austenu te niskotemperaturnu martenzitnu fazu nazvanu prema njemačkom metalurgu Adolfu Martensu. Glavni uvjet za ostvarivanje efekta prisjetljivosti oblika je odvijanje fazne transformacije austenita u martenzit.[23] Navedene faze se razlikuju u kristalnim strukturama. Shematski prikaz promjena oblika pod utjecajem temperature prikazan je na slici 4.[22]



Slika 4. *Transformacija legura s efektom prisjetljivosti oblika*[22]

1.3.2. Martenzitna transformacija

Martenzitna transformacija je ključna transformacija kod legura s efektom prisjetljivosti oblika. Predstavlja reverzibilni proces između dvije čvrste faze prilikom kojeg dolazi do preraspodjele atoma unutar kristalne rešetke. Martenzitna transformacija se javlja kod većine metalnih, polimernih i keramičkih materijala u kojima su atomi pravilno raspoređeni u tri dimenzije te pri tome tvoreći kristalnu strukturu koja predstavlja svaku fazu. Mijenjanjem parametara vanjskih faktora kao što su tlak i temperatura dolazi do promjena u strukturi kristalnih materijala. U kristalnim materijalima se fazna transformacija može podijeli na dvije vrste: difuzijska i bezdifuzijska fazna transformacija. Martenzitna transformacija kod legura s prisjetljivosti oblika spada u skupinu bezdifuzijskih faznih transformacija kod kojih dolazi do smičnih premještanja atoma, odnosno transformacija iz više temperaturne faze iz krutog u kruto stanje niže temperaturne faze. Pomak svakog pojedinog atoma je manji od njihove međusobne udaljenosti što može stvoriti velika smična naprezanja. Promjena volumena tijekom ove transformacije može biti mala.[24] Dvije najznačajnije faze kod legura s prisjetljivosti oblika su austenit (A) koji je stabilan na visokim temperaturama i martenzit (M) koji je stabilan na niskim temperaturama, a razlikuju se u kristalnim strukturama. Austenitna faza se javlja samo u jednoj varijanti, a martenzitna faza se može javiti u 24 varijante. Moguće je nastajanje šest skupina martenzitnih pločica s po četiri međusobno različite orijentacije martenzita. Morfologija martenzita može biti samoprilagođavajuća ili inducirana naprezanjem, a martenzitna faza nastaje u obliku iglica, štapića ili tankih pločica s jasno definiranom kristalnom orijentacijom.[4] Na slici 5.[24] prikazana je promjena oblika jedinične ćelije tijekom martenzitne transformacije.



Slika 5. *Prikaz promjene oblika jedinične ćelije tijekom martenzitne transformacije*[24]

Fazni prijelazi se ne odvijaju pri nekoj određenoj temperaturi nego u odgovarajućem području koje može biti različito za svaki pojedini sustav. Karakteristične temperature koje opisuju termoelastičnu martenzitnu transformaciju su:

A_s – temperatura početka stvaranja austenita

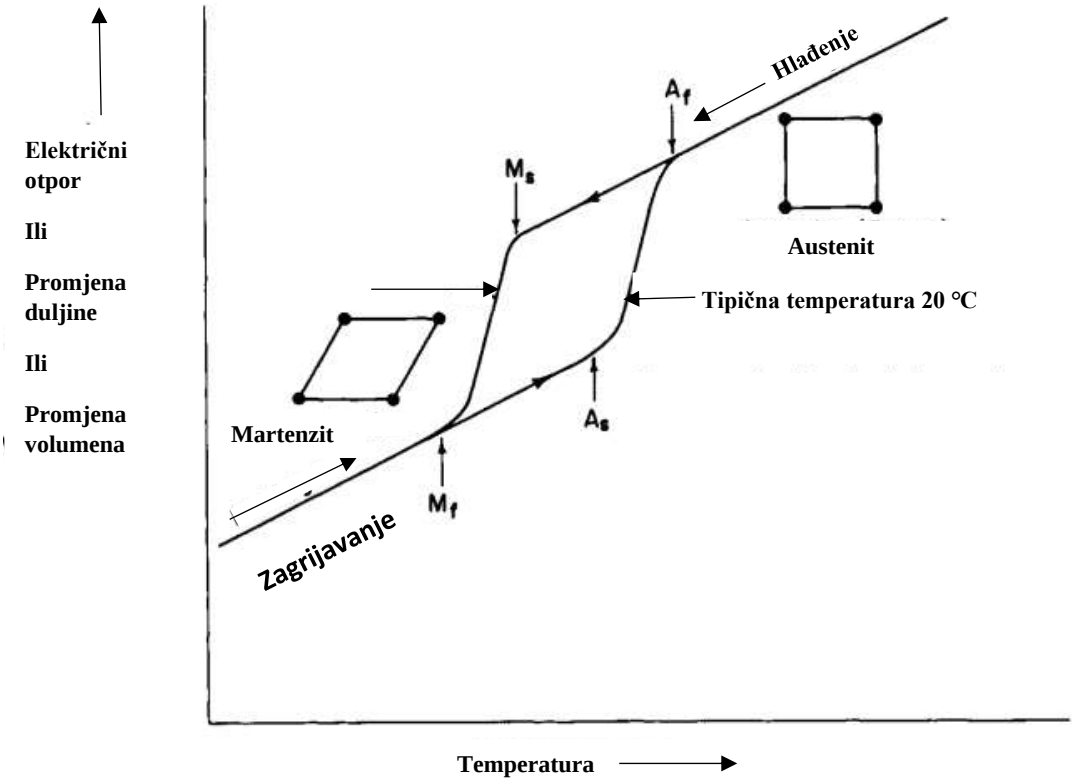
A_f – temperatura završetka stvaranja austenita

M_s – temperatura početka stvaranja martenzita

M_f – temperatura završetka stvaranja martenzita

Budući da su sva fizikalna svojstva austenita i martenzita različita, prijelazom jedne faze u dugu odnosno približavanjem tzv. točki transformacije dolazi do značajnih promjena u svojstvima. Ova svojstva se mogu iskoristiti za praćenje transformacije. Primjenjuje se krivulja histereze koja se odnosi na martenzitnu transformaciju, gdje temperatura transformacije oscilira između hlađenja i zagrijavanja legure. Na mikroskopskoj razini histereza se može promatrati kao trenje koje je uzrokovano pokretljivošću atoma na martenzitnoj granici.[25] Hlađenjem legure započinje martenzitna transformacija od M_s (engl. *martensite start*) do M_f (engl. *martensite finish*). Pri tome dolazi do promjene i narušavanja kristalne rešetke, ali ne dolazi do difuzije i promjene položaja atoma. Deformacija traje dok se ne postigne kritična temperatura, odnosno temperatura završetka martenzitne transformacije (M_f). Ukoliko se legura zagrijava transformacija se tada odvija u suprotnom smjeru, odnosno martenzit se tada transformira u austenit. Austenitna transformacija počinje na temperaturi A_s (engl. *austenite start*), završava na temperaturi austenitne transformacije A_f (engl. *austenite finish*).[26,27] Glavni utjecajni faktori na navedene temperature transformacije SMA legura su veličina zrna, kemijski sastav legure, toplinska obrada, broj transformacijskih ciklusa te brzina hlađenja.[4] Kako se

transformacije tijekom hlađenja i zagrijavanja ne odvijaju pri istim temperaturama, javljaju se razlike između temperatura odnosno dolazi do pojave temperaturne histereze, kako je prikazano na slici 6.[25]



Slika 6. *Hipotetski dijagram promjene svojstava u ovisnosti o temperaturi za martenzitnu transformaciju*[25]

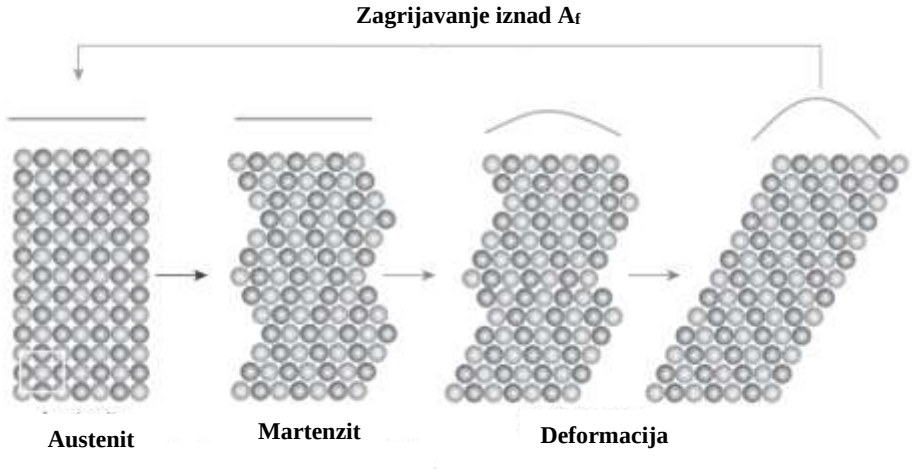
1.3.3. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

Ponašanje legura s efektom prisjetljivosti oblika može se opisati pomoću termoelastičnog svojstva austenita i martenzita, kritičnog naprezanja i temperature ravnoteže povezane s faznim dijagramima.[19] SMA legure karakteriziraju pojave poput pseudoplastičnosti, superelastičnosti, tzv. ponašanje „rubber–like“ te efekta prisjetljivosti oblika. Najvažniji oblici termomehaničkog ponašanja SMA legura su pseudoplastičnost i efekt prisjetljivosti oblika.[28] Ove dvije pojave su vrlo usko povezane. Efekt prisjetljivosti oblika se javlja na temperaturama ispod A_s, a pseudoplastičnost se javlja iznad temperature A_f. U temperaturnom području između ovih temperatura obje pojave mogu postojati. Pseudoplastičnost je elastična deformacija koja prestankom mehaničkog naprezanja nestaje. „Rubber – like“ ponašanje predstavlja deformaciju martenzita koju uzrokuje

kretanje granica dvojnika. Deformacija je manja od pseudoplastične deformacije, a veća od stvarne plastične deformacije.[4]

1.3.4. Efekt prisjetljivosti oblika

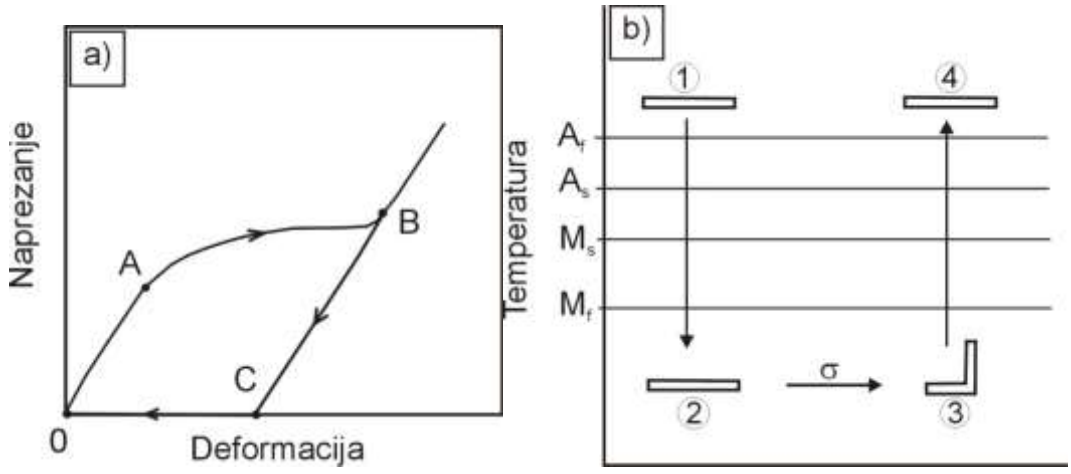
Poznato je da legure s efektom prisjetljivosti oblika spadaju u „pametne“ materijale koji imaju sposobnost vraćanja u prvobitni oblik. Između martenzitne (niskotemperaturne) i austenitne (visokotemperaturne) faze se odvija povratna promjena uzrokovana promjenom unutar kristalografske strukture materijala. Austenit i martenzit imaju isti kemijski sastav, a razlikuju se u kristalografskoj strukturi te su im fizikalna svojstva potpuno različita. Ukoliko se legura s prisjetljivosti oblika deformira u martenzitnoj fazi, zaostala deformacija se može oporaviti zagrijavanjem u austenitnu fazu. Promjena faza unutar legure hlađenjem i zagrijavanjem je teorijski beskonačna, ali je u praksi ipak ograničena jer dolazi do tzv. efekta starenja legure. Efekt „treniranja“ ili programiranja materijala kojom se SMA legura vraća u svoj prvobitni oblik koristi se za dizajniranje uređaja poput aktuatora.[29] Razlikuju se tri moguća efekta prisjetljivosti oblika: jednosmjerni efekt, dvosmjerni efekt te pseudoelastičnost. Slika 7.[24] prikazuje mehanizam efekta prisjetljivosti oblika na primjeru žice. SMA legura ima na sobnoj temperaturi martenzitnu fazu, a temperatura martenzitne transformacije je znatno iznad sobne temperature. Žica se lako deformira uz nastanak samoprilagođavajućeg ili naprezanjem induciranog martenzita. Ukoliko zagrijemo deformiranu žicu na temperaturu završetka austenitne faze (A_f), martenzit se transformira u austenit te žica poprima svoj prvotni oblik. Hlađenjem materijala na sobnu temperaturu, žica se transformira natrag u martenzit, ali sada njen oblik ostaje nepromijenjen zbog nastale samoprilagođavajuće martenzitne strukture.[24] Na slici 7.[24] je prikazan mehanizam efekta prisjetljivosti oblika.



Slika 7. *Mehanizam efekta prisjetljivosti oblika*[24]

1.3.4.1. Jednosmjerni efekt

Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika karakterizira pojava da legura „pamti“ samo oblik austenitne faze. Ako leguru koja je u stanju samoprilagođavajućeg martenzita podvrgnemo nekom mehaničkom opterećenju koji ju deformira, a zatim je rasteretimo legura ostaje i dalje deformirana. Nakon što se legura ponovno zagrije do temperature A_f (završetak austenitne faze), vraća se u svoj prvobitni oblik sve dok naprezanje ne izazove trajno plastično tečenje. Deformaciju mogu izazvati savijanje, napetost, kompresija, itd.[4,30] Na slici 8.a[4] prikazan je dijagram naprezanje – deformacija legure s prisjetljivosti oblika. Djelovanjem mehaničkog opterećenja na leguru naprezanje dostiže kritične vrijednosti u točki A, tada martenzit započinje svoju transformaciju koja završava u točki B. Nakon završetka procesa opterećenje – rasterećenje legura zadržava određeni oblik, odnosno određeno istezanje koje se nalazi u točki C. Ponovnim zagrijavanjem legure inducira se povratna fazna transformacija, te se oporavlja tzv. zaostalo istezanje. Na slici 8.b[4] je shematski prikazan jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, gdje brojevi 1 i 4 prikazuju originalni oblik legure, broj 2 prikazuje oblik nakon hlađenja, a broj 3 prikazuje oblik legure nakon naprezanja.[4]

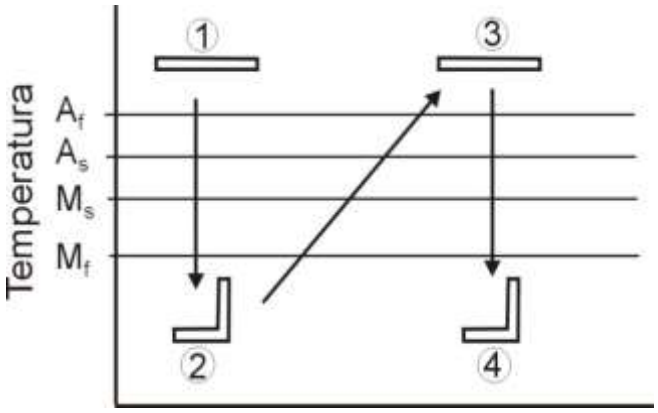


(a) (b)

Slika 8. *Prikaz dijagrama naprezanje – deformacija legure s prisjetljivosti oblika (a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjtljivosti oblika (b)*[4]

1.3.4.2. Dvosmjerni efekt

Za razliku od jednosmjernog efekta gdje legura „pamti“ samo oblik austenitne faze, kod dvosmjernog efekta legura mijenja svoj oblik tijekom zagrijavanja i hlađenja, odnosno pamti promjenu oblika između visokotemperaturnog i niskotemperaturrnog područja. Kako bi legura mogla „zapamtiti“ oba oblika potrebno je napraviti tzv. „trening“ legure. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika legure moguće je dobit na dva načina. Jedan od načina treninga za legure s prisjetljivosti oblika je termomehaničko cikliranje legure u kojoj dolazi do promjene oblika legure uslijed promjene temperature. Drugi način je stabilizacija naprezanjem induciranog martenzita koji se odvija u jednom ciklusu. Prate se precipitati γ–faze te deformacijsko polje koje nastaje ili nestaje kod promjene temperature. Podvrgavanjem SMA legura s dvosmjernim efektom malom naprezanju dolazi do znatnog pogoršanja dvosmjernog efekta, zbog toga je još uvijek jednosmjerni efekt korišteniji.[4] Na slici 9.[4] prikazan je dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, gdje brojevi 1 i 3 prikazuju originalni oblik legure, a brojevi 2 i 4 prikazuju oblik nakon hlađenja.[4]

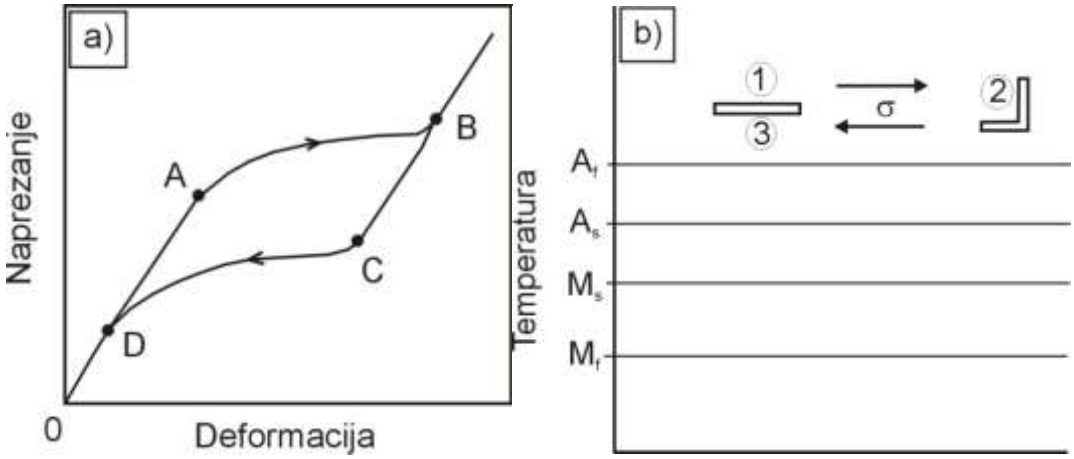


Slika 9. *Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika*[4]

1.3.5. Pseudoelastičnost

Pojam pseudoelastičnosti odnosi se na elastičnu deformaciju koja nestaje prestankom mehaničkog naprezanja. Pseudoplastično ponašanje legura je povezano s transformacijom austenita u inducirani martenzit nastalog naprezanjem pri konstantnoj temperaturi. Rezultat toga je stvaranje naprezanja tijekom opterećenja, a nakon rasterećenja pri temperaturama iznad završetka austenitne faze (A_f) dolazi do oporavka. Pseudoelastično termomehaničko opterećenje treba se odvijati na dovoljno visokim temperaturama gdje postoji stabilna faza austenita. Zatim se pod primjetnim opterećenjem razvija u naprezanjem inducirani martenzit. Na kraju se vraća u austenitnu fazu kada prestane naprezanje. Ako se naprezanje i rasterećenje odvija iznad temperature početka austenitne faze tada dolazi samo do djelomičnog oporavka materijala od deformacije, za razliku kada dolazi do potpunog oporavka od deformacije nakon rasterećenja ako se procesi naprezanje – rasterećenje odvijaju iznad temperature završetka austenitne faze.[19] Na slici 10.a[4] prikazan je dijagram naprezanje – deformacija legure s prisjetljivosti oblika. Dijagram prikazuje kada je prisutno mehaničko opterećenje tijekom ispitivanja legure, javlja se elastična deformacija dok se ne postigne kritična vrijednost u točki A. Nakon postizanja kritične vrijednosti započinje martenzitna transformacija (austenit → martenzit), koja završava u točki B. U točki B prisutan je samo naprezanjem inducirani martenzit. Prestankom opterećenja slijedi rasterećenje tijekom kojeg se legura elastično oporavlja od točke B do točke C. Na kraju se odvija reverzibilna transformacija martenzita u austenit od točke C do točke D. Nema zaostalog istezanja.[4,19] Shematski

prikaz pseudoelastičnosti je prikazan na slici 10.b.[4] gdje brojevi 1 i 3 prikazuju originalni oblik legure, a broj 2 oblik legure nakon deformacije.[4]



(a) (b)

Slika 10. *Prikaz dijagrama naprezanje – deformacija legure s prisjetljivosti oblika (a) i shematski prikaz pseudoelastičnosti (b)*[4]

1.3.6. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Veliki broj legura s efektom prisjetljivosti oblika danas je dostupan, ali samo su legure na bazi nikla i titana, te legure na bazi bakra našle široku komercijalnu primjenu u svijetu. Neke od bakrenih legura su CuAl, CuZn, CuSn, CuAlBe, CuAlMn, a najpoznatije iz ove skupine legura su CuZnAl (bakar – cink – aluminij) i CuAlNi (bakar – aluminij – nikal). Ove legure se modificiraju s manganom, kobaltom, cerijem, borom, vanadijem, titanom, cirkonijem i željezom, čime se usitnjava zrno što direktno utječe na kritične temperature faznih transformacija. Male promjene u sastavu SMA legura znatno mijenjaju fizikalna i mehanička svojstva legura. Glavna prednost SMA legura na bazi bakra su relativno niski troškovi proizvodnje što omogućava njihovu proizvodnju metalurškim postupcima poput metalurgije praha i hidrometalurgije. Legure na bazi NiTi su nazvane nitinol posjeduju odličnu biokompatibilnost, visoku čvrstoću, korozijsku postojanost, otpornost prema toplinskom i mehaničkom zamoru, ali u konačnici njihova cijena je relativno visoka. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra imaju jako dobru električnu i toplinsku vodljivost, široki raspon temperatura transformacije, te visok koeficijent prigušenja. Imaju manju histerezu s promjenom temperature u odnosu na NiTi legure, što ovisi o sastavu legure. Budući da se izrađuju od jeftinijih materijala, odlična su alternativna

opcija NiTi legurama zbog njihove visoke cijene. Ograničenost ovih legura su velika sklonost prema krhosti i teška obradivost.[31,32]

Cu – Zn – Al legura

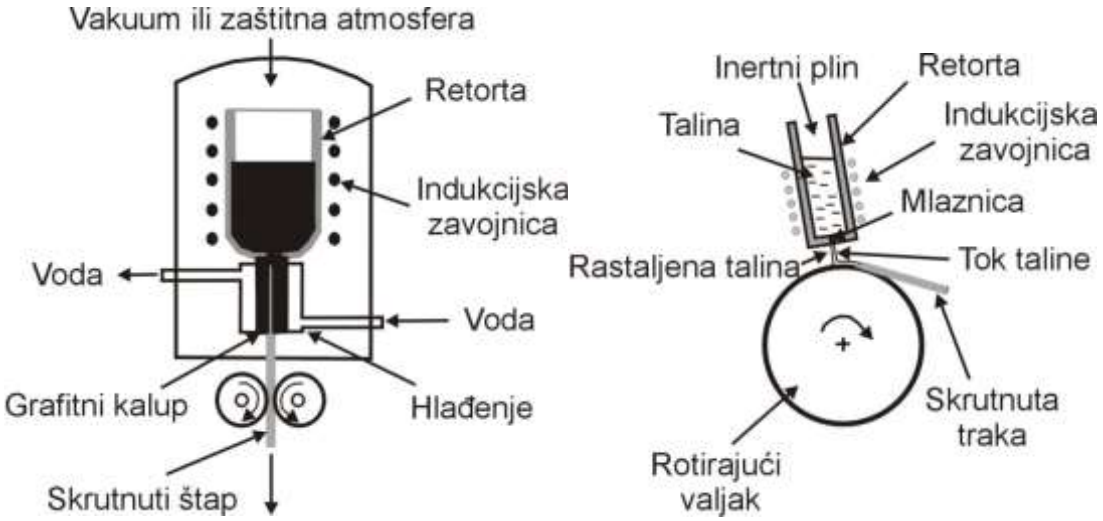
CuZnAl je druga po redu komercijalno najviše primjenjena legura odmah nakon NiTi. Kod ove legure može doći do martenzitne transformacije ispod sobne temperature. Obično je sastav ove legure 15 – 30 % Zn, 3 - 7 % Al te ostalo bakar. Dodatkom cinka smanjuju se troškovi i povećava se dostupnost legure na tržištu. Komercijalnu primjenu ove legure ograničava tendencija početne faze, koja se pri pregrijavanju ili starenju raspada na svoju ravnotežnu fazu. Zbog toga je temperatura transformacije ograničena na približno 100 °C te je potrebna stabilizacija martenzita.[31] Glavne prednosti ove legure je nizak trošak sirovine potrebne za izradu, dobra obradivost te značajna svojstva prisjetljivosti oblika što je rezultat udjela aluminija. Mogu pokazivati dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika.

Cu – Al – Ni legura

CuAlNi legura obično sadrži oko 4 % Ni. Osnovna prednost ove legure u odnosu na druge legure na bazi bakra je toplinska postojanost, odnosno otpornost na visokotemperaturne promjene. Nisu osjetljive na utjecaj starenja. Dodatkom više od 4 % Ni legura postaje lomljiva, te je temperaturna transformacija cijelog sustava smanjena. Mehanička svojstva su zbog krhosti legure ograničena, ali legiranjem s Zr, Ti, V i B te pravilnom metalurškom obradom poboljšava se duktilnost i mehanička svojstva.[33]

1.3.7. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika

Kontrola kemijskog sastava legure te termomehanička obrada za postizanje efekta prisjetljivosti oblika neke su od poteškoća koje se javljaju tijekom proizvodnje SMA legura. Melt spinning (brzo očvršćivanje), vertikalno lijevanje, indukcijsko taljenje neke su od tehnoloških metoda i postupaka proizvodnje SMA legura. Kombinacijom tehnika vruće (valjanje, kovanje) i hladne deformacije (valjanje, vučenje) te toplinske obrade nastaje konačni proizvod.[31] Slika 11a.[31] prikazuje shematski prikaz metode kontinuiranog vertikalnog lijevanja legure, a slika 11b.[31] melt spinning metodu. Kod metode kontinuiranog vertikalnog lijevanja legura se skrućuje unutar kristalizatora koji se hladi vodom. Štap vertikalno izlazi između valjaka koji se okreću u smjeru izlaska taline. Melt spinning metoda se koristi za dobivanje traka, žica ili vlakana na način da se tanki mlaz taline očvršćuje naglim hlađenjem u dodiru s vodom hlađenim bakrenim rotirajućim valjkom. Temeperatura rotirajućeg valjka kao i brzina njegove vrtnje te brzina istjecanja mlaza taline ključni su parametri koji određuju svojstva dobivene trake.[31]



(a) (b)

Slika 11. *Shematski prikaz tehnike kontinuiranog vertikalnog lijevanja legure (a) i melt spinning tehniku (b)*[31]

1.3.8. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika pripadaju skupini tzv. prilagodljivih materijala, te imaju široku primjenu u različitim područjima. U današnje vrijeme najviše se primjenjuju u području medicine, dok su se u početku razvoja najviše primjenjivale u vojnoj i zrakoplovnoj industriji za izradu cijevnih spojnica i prekidača. Primjenu pronalaze u strojarskoj industriji za izradu opruga, motora, hidrauličkih spojeva, za osiguravanje temperaturnih promjena elektromehaničkim kontrolnim spojevima. Vrlo tanke vrpce SMA legure mogu poslužiti za izradu mikrouređaja za mikrosustave poput mikrocrpki, mikrovalova i mikroomotača, mikrohvataljki i mikrozrcala. Korištenje legura s prisjetljivosti oblika u robotici je još uvijek u istraživačkoj fazi. U građevinskoj industriji SMA legure su našle primjenu u obliku inteligentne betonske konstrukcije koja poprima oblik naprezanja kojima je podvrgnuta. Armatura napravljena od legura s prisjetljivosti oblika smanjuje mikropukotine. Primjena u medicini se odnosi na stentove jer se više od 50 % ugrađenih stentova temelje na Ni - Ti leguri s prisjetljivosti oblika koje gotovo savršeno prijanjaju uz stijenke krvnih žila, u ortopedskoj kirurgiji-vijci, u oftalmologiji tj. u području optike se koriste za izradu okvira naočala na bazi titana, u stomatologiji za zubne proteze. Široku primjenu ove legure su pronašle u biomedicini gdje se najviše koriste za implantate i proteze, u aeronautici se koriste za smanjenje šumova, u svemirskoj tehnici ih se koristi za izradu antena, te u nuklearnim elektranama za izradu različitih cijevi.[31,34] Na slici 12. je prikazana široka primjena legura s prisjetljivosti oblika.



Slika 12. *Primjena legura s prisjetljivosti oblika*

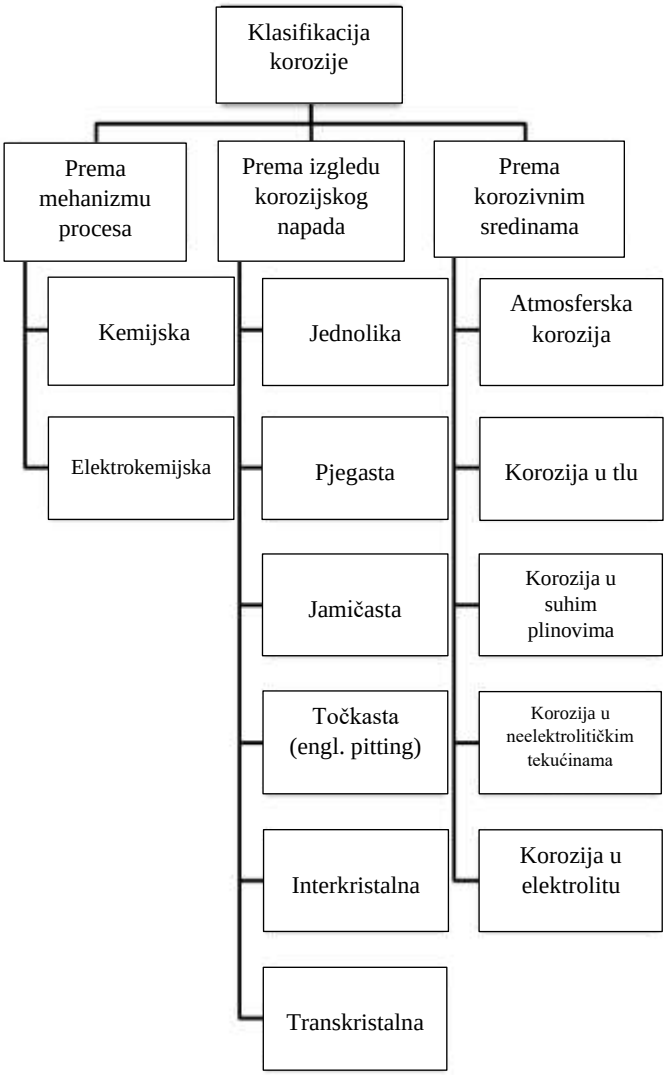
1.4. Korozija metala

Definicija korozije prema HRN EN ISO 8044:2015 glasi: „Korozija je fizikalno–kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do potpunog gubitka funkcionalnih svojstava metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine“.[35] Naziv korozija potječe od lat. *corrodere*, što znači nagrizati. U tehničkom smislu korozija predstavlja nepoželjno trošenje konstrukcijskih metala kemijskim djelovanjem okoline. Korozija je spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti. Općenito se pojam korozije odnosi na metale, ali isto tako korodirati mogu i anorganski nemetali poput keramike, stakla i betona te organski materijali kao što su drvo i polimerni materijali pri čemu se češće koristi izraz degradacija ili razgradnja materijala. Proces korozije nastaje jer metal prirodno teži prijelazu u stabilno stanje, odnosno u stanje najmanje unutarnje energije.[8] Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz svog elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi.[14]

Koroziju možemo podijeliti prema:

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

Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti kemijska i elektrokemijska.[8] Na slici 13.[1] prikazana je klasifikacija korozijskih procesa.



Slika 13. *Klasifikacija korozijskh procesa*[1]

1.4.1. Kemijska korozija

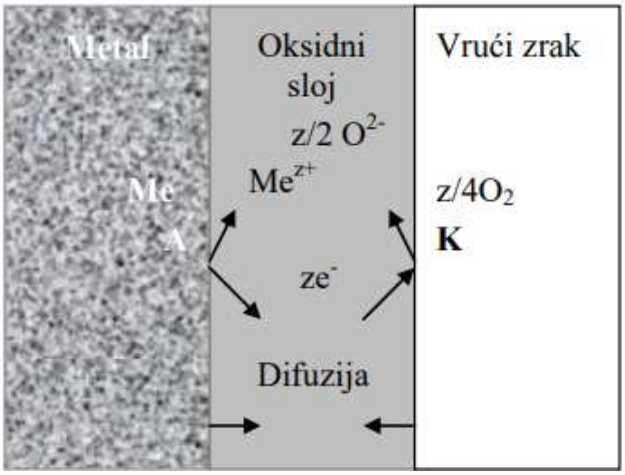
Kemijska korozija je kemijski proces između barem jedne faze ili komponente metala i barem jedne komponente okoline koji se odvija u neelektrolitima. Rezultat su nastali površinski spojevi na metalu, najčešće sulfidi ili oksidi. Kemijska korozija se odvija u vrućim plinovima (npr. dimni plinovi) te u nevodenim tekućinama (goriva, maziva) koja ne provode električnu struju. Suhoća plinova je osnovni preduvjet za nastanak kemijske korozije jer njihova visoka temperatura ne dozvoljava nastanak vode ili vodene otopine na samom metalu, jer bi inače došlo do odvijanja elektrokemijske korozije. Prilikom eksploatacije, prerade i obrade pri visokim temperaturama metali i njihove legure dolaze u interakciju te reagiraju sa zrakom ili drugim plinovima koji sadrže kisik ili njegove spojeve. Posljedica toga je nastajanje termičkih oksida na njihovoj površini. Sredine u kojima se odvija kemijska korozija dijele se na oksidirajuće i reducirajuće. Oksidirajuća

atmosfera je bogata molekularnim kisikom, aktivnost kisika ovdje je visoka, a kontrolira se koncentracijom molekularnog kisika. Za razliku od oksidirajuće atmosfere, u reducirajućoj atmosferi aktivnost kisika je vrlo mala te se kontrolira pomoću odnosa CO/CO_2 i H_2/H_2O. Rezultat takve korozije je oksid koji tvori sloj na površini metala. Reakcija oksidacije metala u zraku ili drugim plinovima može se objasniti redoks procesom koji se sastoji od dvije polureakcije, a to su oksidacija metala i redukcija kisika:

A: $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$ (oksidacija – reakcija na međupovršini metal/oksidni sloj)

K: $z/4\ O_2 + ze^- \rightarrow z/2\ O^{2-}$ (redukcija – reakcija na međupovršini oksidni sloj/ vrući zrak).[1,36]

Na slici 14.[36] prikazan je mehanizam kemijske korozije, odnosno oksidacije metala u vrućem zraku.



Slika 14. *Oksidacija metala u vrućem zraku; z – valencija metala*[36]

1.4.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je kemijski redukcijsko – oksidacijski proces, odnosno redoks proces u sustavu metal/elektrolit. Drugim riječima to je proces u kojem se atom metala gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion koji će u sekundarnim procesima stvoriti korozijske produkte. Oksidacija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (reducens) oslobađa elektrone, a redukcija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (oksidans) veže elektrone. Najveći dio korozijskih procesa spada u elektrokemijsku koroziju. Elektrokemijska korozija se odvija po zakonima elektrokemijske kinetike u otopinama elektrolita kao što su prirodna i tehnička voda, vodena otopina kiselina, lužina, soli i drugih tvari te u tlu i atmosferi. Atmosfera nije elektrolit, ali kondenzat koji nastaje na

metalnoj površini zbog vlažnosti zraka stvara elektrolit koji zatim pokreće elektrokemijski proces korozije. Korozijski galvanski članci koji nastaju na površini metala izloženoj elektrolitu pokreću elektrokemijsku koroziju. Na anodnim dijelovima dolazi do korozije jer se na tim mjestima metal troši uslijed ionizacije. Otapanjem metala u elektrolitu oslobađa se višak elektrona koji putuju prema katodi gdje se vežu s oksidansima (depolarizatori) iz okoline što predstavlja reakciju redukcije. Kretanjem nabijenih iona kroz otopinu, struja protječe od anode prema katodi.[12,36] Otapanje metala u kiselini prikazano je sljedećom reakcijom:

$$Me_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightarrow Me^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} \quad (1)$$

Parcijalne elektrokemijske reakcije se mogu prikazati kao:

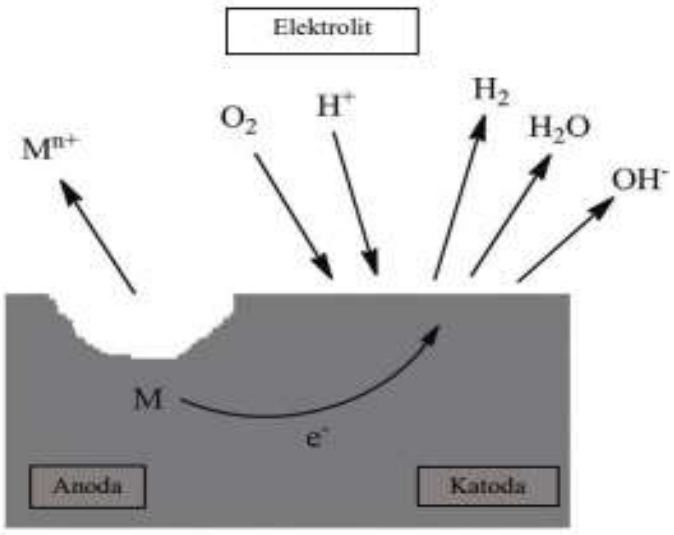
Anodni proces: $Me_{(s)} \rightarrow Me^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$ (2)

Katodni proces:

a) bez kisika: $2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)}$ (3)

b) s kisikom: $4H^{+}_{(aq)} + O_{2(g)} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$ (4)[8]

Slika 15.[46] prikazuje mehanizam elektrokemijske korozije.



Slika 15. *Mehanizam elektrokemijske korozije*[46]

1.4.3. Korozijsko ponašanje bakra i njegovih legura

Standardni potencijali bakra iznose: $E°(Cu/Cu^{2+}) = +0{,}337$ V; $E°(Cu/Cu^{+}) = +0{,}520$ V, što ukazuje da bakar u neoksidirajućim kiselinama ne korodira uz razvijanje vodika. Bakar korodira u aeriranim kiselinama bez oksidativnih svojstava, te u otopinama koje

sadrže cijanidne, amonijeve, kromatne, sulfidne, stani -(Sn^{4+}), merkuri –(Hg^{2+}) i feri –(Fe^{3+}) ione, što dovodi do stvaranja lako topivih produkata korozije $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $Cu[(CN)_3]^{2-}$, $Cu[(CN)_4]^{3-}$. Također je neotporan prema organskim sumpornim spojevima koje se nalaze u nafti i gumi. Karakteristično je da u kiselinama nižih koncentracija poput kloridne, sulfatne i fosfatne korozija bakra je ravnomjerna i spora. To je rezultat nedovoljne energije vodika da oksidira bakar. U koncentriranoj kloridnoj kiselini brzina korozije je velika, bakar će korodirati uz prisustvo nekog jakog oksidansa kao što je kisik pri tome tvoreći kompleksne ione $[CuCl_2]^-$ i $[CuCl_4]^{2-}$. Otapanje bakra u prisutnosti kiselina se općenito opisuje sljedećim parcijalnim reakcijama:

$$A: Cu \rightarrow Cu^+ + e^- \quad (5)$$

$$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^- \quad (6)$$

$$K: 1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad (7)$$

U vodenim otopinama bakar također sporo korodira, ali u prisustvu kisika koji proces značajno ubrzava. Jaki oksidansi kao što su $Fe(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $SnCl_4$, $Ag(NO_3)$ i $Hg(NO_3)_2$ ubrzavaju proces korozije bakra, te sa njegovim ionima stvaraju topljive produkte. Bakar je prilično otporan na atmosfersku koroziju, jer na njegovoj površini nastaje zaštitni sloj (tzv. patina) korozijskih produkata. Sloj sadrži bazni bakreni sulfat $CuSO_4 \times 3Cu(OH)_2$. U otopinama sulfata gdje bakar korodira dolazi do prevlačenja bakra crnom ili smeđom patinom kemijske formule CuS, Cu_2S što dovodi do problema jer ovi slojevi ugrožavaju sigurnost kod električnih uređaja i instalacija. U kontaktu s korozivnim medijem kao što je morska voda zaštitni sloj na njegovoj površini sadrži bakreni bazni klorid. Istraživanja su pokazala da je spoj $CuCl_2^-$ dominantan kloridni kompleks u morskoj vodi. U morskoj vodi bakar neznatno korodira, te njegovi ioni sprečavaju obraštanje metala organizmima uslijed svog biocidnog djelovanja. Sloj bakrenog oksida i hidroksida se stvara na bakru u aeriranoj vodi (bogata kisikom), dok u mekanoj vodi bakar korodira pogotovo ako sadrži CO_2. Ukoliko vrući vodik ne sadrži amonijev hidroksid, lužine ni zrna Cu_2O tada on na bakar ne djeluje korozivno.[36,37]

1.4.4. Korozijsko ponašanje legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Korozijsko ponašanje legura bakra značajno ovisi o sastavu elektrolita u kontaktu s površinom legure, kao i o legirajućim elementima prisutnim u Cu-legurama, načinu dobivanja te naknadnoj toplinskoj obradi. Najčešći legirni elementi koji se nalaze u legurama s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su aluminij, nikal, mangan i cink. Prisustvo cinka u Cu-Al-Mn leguri s prisjetljivosti oblika značajno snižava temperaturu nastajanja martenzita. Količina Zn ili omjer Mn:Zn ima vrlo važnu ulogu pri kontroliranju temperature faznih prijelaza.[38]

Ispitivanja Alanemea i Olubambia[39] su pokazala dobru korozijsku otpornost Cu-Zn-Al legura u 3.5% NaCl i 0.3mol dm^{-3} H_2SO_4 otopini.

Povećanje sadržaja Al u Cu-legurama s prisjetljivosti oblika dovodi do povećanja stabilnosti martenzitne faze a također i do smanjenja temperature fazne pretvorbe.[40]

S aspekta korozijske otpornosti, aluminij je jedan od legirnih elemenata koji povećavaju otpornost na koroziju legura bakra zbog stvaranja zaštitnog sloja Al_2O_3, zajedno s Cu_2O, koji se brzo stvara na površini izloženoj korozivnom okolišu. Stvaranje ovih stabilnih pasivnih slojeva na Cu-Al legurama uglavnom je posljedica većeg afiniteta aluminija prema kisiku, i značajnijoj stabilnosti Al_2O_3 u odnosu na Cu_2O.[41-43]

Relativno veliki broj istraživanja Cu-legura posvećen je utjecaju Ni na mehanička i korozijska svojstva legura. Tako su istraživanja utjecaja Ni na korozijsku otpornost Cu-legura[44-45], pokazala da se pasivni film na legurama Cu-xNi (x = 10-40 wt%) sastoji od vanjskog CuO / $Cu(OH)_2$ sloja koji prekriva zaštitni sloj Cu_2O koji sadrži ugrađene katione nikla. Ugradnja kationa nikla događa se zbog nepravilne strukture unutarnjeg sloja Cu_2O, koji stoga može prihvatiti velike količine stranih iona, poput nikla ili željeza. Nedavne studije također su potvrdile su da je prisutnost nikla važna u pasivizaciji Cu – Ni legura zbog njegove ugradnje u oksidni sloj, a time i smanjenja broja kationskih šupljina u Cu(I) oksidu nastalom na površini korodirane legure.[46-48] Uključivanje nikla i željeza (u legure Cu-Ni-Fe) dovodi do smanjenja ionske i elektroničke vodljivosti oksidnog filma.[44,49] Nady i suradnici pokazali su da povećanje sadržaja nikla smanjuje brzinu korozije trokomponentnih legura Cu-Al-Ni u otopinama klorida.[48] Prisustvo mangana kao legirnog elementa u Cu-legurama utječe na veličinu kristalnog zrna, pa tako i na mehanička i korozijska svojstva legura. Naime, Mn se lako i brzo raspršuje kroz masu legure i akumulira na granicama zrna i tako sprječava daljnji rast zrna.[42,50] Ispitivanja su pokazala da takvo rafiniranje mikrostrukture, dovodi do poboljšanjem mehaničkih svojstava a ujedno i povećava i korozijsku otpornost legura jer ova fina sitno-zrnata

mikrostruktura legura pozitivno utječe na kompaktnost i stabilnost pasivnog oksidnog filma.[42] Pozitivan utjecaj na povećanje korozijske stabilnosti Cu-legura s prisjetljivosti oblika zamijećen je pri legiranju s malim količinama Be, Ti i Ag. Smanjenje veličine zrna kao rezultat dodavanja Ti dovodi do stvaranja homogenog pasivnog filma, što rezultira povećanjem njegove otpornosti na jamičastu koroziju. Štoviše, prisutnost Ti i Mn u pasivnom filmu (u obliku Al_2TiO_5, TiO_2, $TiCl_2$ i $CuMnO_2$, Mn_2O_3) štiti Cu-legure s prisjetljivosti oblika od agresivnog djelovanja Cl-iona bolje od površinskih slojeva korozijskih produkata koji se stvaraju na osnovnoj leguri, dok prisutnost nanočestica Ag dovode do stvaranja površinskih produkata korozije srebrnog klorida, bakrenog oksida, aluminijevog oksida/hidroksida i srebrovog oksida koji djeluju kao zaštitni sloj i poboljšavaju otpornost na koroziju Cu-Al-Ni-Ag SMA.[42,51] Dodatak tantala kao legirnog elementa Cu-Al-Ni leguri u količini do 3% dovodi do smanjenja poroznosti i veličine zrna legure te porasta temperatura faznih transformacija. Provedena korozijska ispitivanja u 3% NaCl otopini pokazala su porast korozijske otpornosti legura s povećanjem sadržaja Ta uslijed nastanka stabilnijeg površinskog pasivnog oksidnog filma koji sadrži tantal oksi-hidroksid što je rezultiralo boljom otpornošću na koroziju.[52]

Ispitivanja Vrsalovića i suradnika pokazala su povoljan utjecaj toplinske obrade na korozijsku otpornost CuAlNi i CuAlMn legura s prisjetljivosti oblika.[53,54]

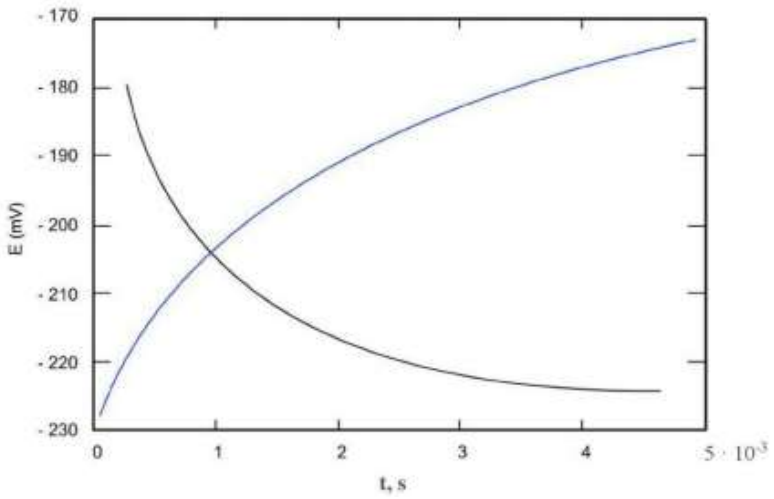
1.5. Elektrokemijske metode ispitivanja korozije metala

Kod elektrokemijskih reakcija reaktanti su nabijene čestice, pa na brzinu reakcije izravno utječe razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju. Povezanost između brzine reakcije, struje i potencijala, koja je karakteristična za elektrokemijske reakcije predstavlja važno uporište u analizi procesa na elektrodama, pa su elektrokemijske metode usmjerenje na eksperimentalno određivanje među-ovisnosti između jakosti (gustoće) struje i elektrodnog potencijala (prenapona). Sve elektrokemijske metode se direktno temelje na Faraday-evim zakonima. Prednosti ovih metoda su: relativno kratko vrijeme mjerenja, visoka točnost i mogućnost kontinuiranog praćenja korozije. Glavni nedostatak može predstavljati poremećaj korozijskog sustava nametnutom polarizacijom, koji dovodi do formiranja površinskih slojeva te uzrokuje hrapavost. Za određivanje intenziteta korozije primjenjuju se različite elektrokemijske mjerne metode. Razlikuju se:

- metode s istosmjernom strujom (engl. *Direct Current technics*, DC), pri čemu se koriste polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska ili galvanostatska polarizacija) u cilju snimanja krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju snimeljenih krivulja moguće je dobiti sliku o koroszijskom ponašanju materijala u odgovoarajućem elektrolitu.
- metode s izmjeničnom strujom (engl. *Alternating Curren technics*, AC), kod kojih u pravilu ne dolazi do narušavanja sustava.[55]

1.5.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC})

Elektrokemijska mjerenja moguće je provesti u bilo kojem trenutku od uranjanja elektrode u elektrolit. Međutim, početne brzine korozijskih procesa se razlikuju od onih koje se mjere nakon određenog vremena, što može dovesti do pogrešaka u procjeni korozijske otpornosti metala i legura. Iz tog razloga sustav metal – elektrolit je potrebno stabilizirati prije polarizacijskog mjerenja tj. potrebno je vidjeti koliko je vremena potrebno za postizanje stabilnog stanja pri kojem će se provoditi elektrokemijska mjerenja. Iz tog razloga, nakon uranjanja radne elektrode u elektrolit, kao funkcija vremena prati se razlika potencijala između referentne i radne elektrode pri otvorenom strujnom krugu.[8] Na slici 16.[56] prikazane su vremenske promjene potencijala u slučaju kada dolazi do njegovog pozitiviranja (plava linija) ili negativiranja (crna linija).



Slika 16. *Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga*[56]

Metodom određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga prati se vrijednost potencijala metala odmah nakon njegovog uranjanja u elektrolit, pa do uspostave stacionarnog stanja. Nakon uranjanja metala u elektrolit dolazi do trenutne promjene potencijala metala jer je potrebno određeno vrijeme u kojem dolazi do transformacije površine metala/legure koja

je bila izložena zraku prije uranjanja u elektrolit, te je na njoj u pravilu formiran oksidni film, u električni dvostruki sloj koji nastaje hidratacijom površine i adsorpcijom suprotno nabijenih iona na površini. Naime površinski metalni atomi u kontaktu s elektrolitom napuštaju kristalnu rešetku u obliku pozitivnih kationa ostavljajući elektrone metalu, i difundiraju u elektrolit kao hidratizirani ioni. Višak negativnog naboja na površini metala dovodi do privlačenja pozitivnih iona ali sloj molekula vode oko iona sprječava izravan kontakt s površinom i proces redukcije. Susjedni sloj elektrolita uz površinu metala sadrži molekule vode, metalne ione i ione elektrolita te se po sastavu razlikuje od sastava otopine elektrolita udaljene od metala. Negativno nabijena površina metala i susjedni sloj elektrolita zajedno čine električni dvostruki sloj. Nakon određenog vremena na nekoj vrijednosti potencijala koji je jednak potencijalu otvorenog kruga E_{OC} ili korozijskom potencijalu E_{kor} uspostavlja se stacionarno stanje. Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, jer su anodna struja otapanja i katodna struja redukcije istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Promjene vrijednosti potencijala mogu biti pozitivne ili negativne, ovisno o elektrokemijskim promjena na površini metala. Pozitiviranje vrijednosti potencijala E_{OC} s vremenom ukazuje na stvaranje oksidnog sloja na površini metala uronjenog u elektrolit, dok negativiranje vrijednosti potencijala E_{OC} ukazuju na nestabilnosti na površini radne elektrode, odnosno odvijanje korozijskih procesa na površini. Na samom početku ispitivanja promjene potencijala često su vrlo intenzivne, ali s vremenom dolazi do sve manjih oscilacija vrijednosti i stabilizacije potencijala.[56,57]

1.5.2. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije se zasniva na polarizaciji elektrode u uskom području potencijala oko vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga. Koristi se za određivanje polarizacijskog otpora (R_p), odnosno otpora prema koroziji. Metoda se provodi snimanjem krivulje potencijal – struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{OC} \pm 20$ mV), pa je iz tog razloga ovo nedestruktivna metoda, što znači da mjerenjem ne dolazi do promjena na površini ispitivanog metala u elektrolitu pa se može primjenjivati za vremensko praćenje promjena polarizacijskog otpora. Prema Mansfeldu, odnos struje i potencijala u području neposredne blizine korozijskog

potencijala je linearan, te iz toga proizlazi da se vrijednost polarizacijskog otpora R_p može odrediti iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_P = \frac{\Delta E}{\Delta_i} \tag{8}$$

R_p – polarizacijski otpor, kΩ cm^2

E – potencijal, mV

i – gustoća električna struje, A cm^{-2}

Iz Stern – Geary jednadžbe moguće je izračunati vrijednosti korozijske struje pomoću određenih vrijednosti polarizacisjkog otpora te parametra B koji se dobije iz nagiba Tafelovih pravaca:

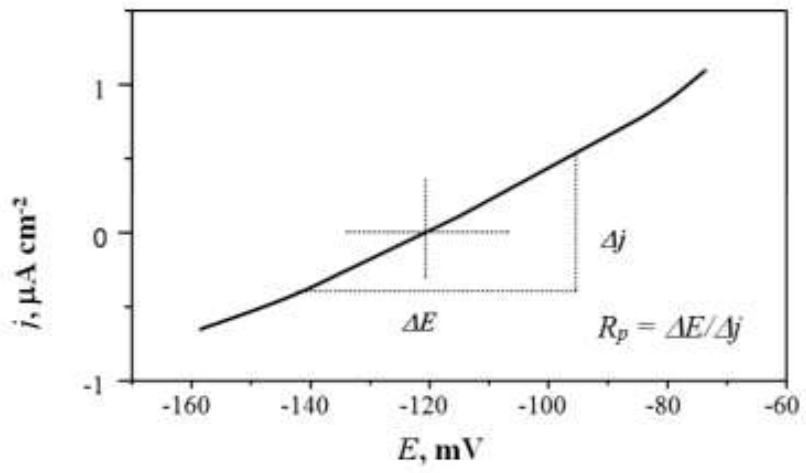
$$i_{corr} = B/R_p \tag{9}$$

$$i_{corr} = (b_a \times b_k)/2{,}303 \times (b_a + b_k)R_p \tag{10}$$

i – gustoća korozijske struje, A cm^{-2}

b_a i b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca (V dekada^{-1}).[58,59]

Na slici 17.[60] je grafički prikaz ovisnosti struje o potencijalu i određivanje polarizacijskog otpora.



Slika 17. *Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije*[60]

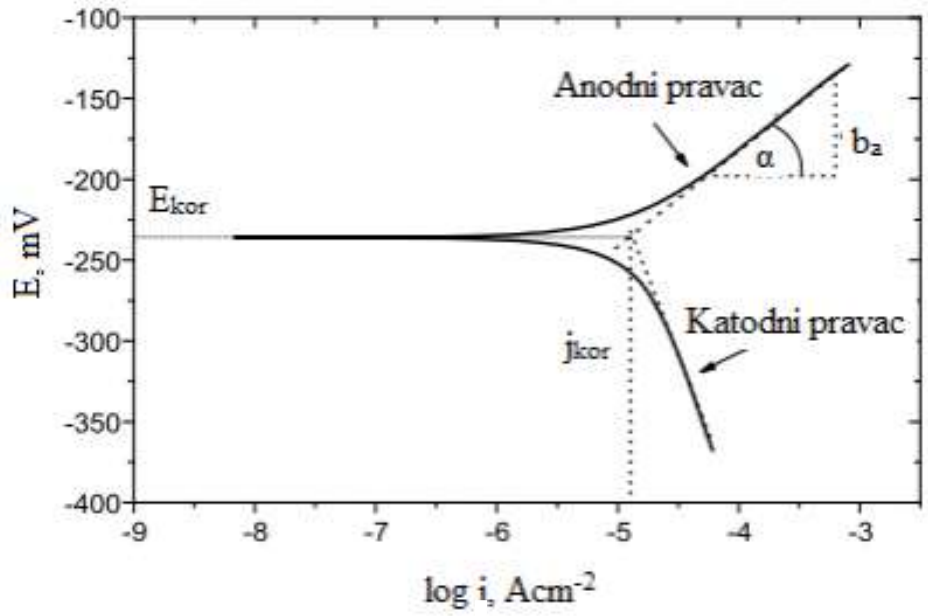
Linearni porast gustoće struje uočava se s porastom potencijala. Struja je jednaka nuli na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Polaritet struje se mijenja iz katodnog u anodni, prolaskom potencijala točkom koja odgovara potencijalu otvorenog strujnog kruga. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora ukazuju na veću otpornost metala u ispitivanom elektrolitu.

1.5.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Metoda Tafelove ekstrapolacije se temelji na *Butler – Volmerovoj* jednadžbi. Predstavlja jednu od temeljnih jednadžbi elektrokemijske kinetike, kojom se opisuje ukupna struja koja prolazi granicom faza na kojoj se zbivaju jedna anodna i jedna katodna reakcija. Tafelova jednadžba glasi*:*

$$\eta = a + b \times log\ i \qquad (11)$$

Gdje parametri (a_a i a_k) predstavljaju nagib i odsječak (b_a i b_k) anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca. Tafelova ovisnost eksperimentalno se može naći samo u području većih polarizacija. Ova metoda je zapravo grafička metoda određivanja korozijskih parametara. Budući da se potenciodinamička polarizacijska mjerenja provode u širokom području potencijala (najčešće $E = E_{corr} \pm 250$ mV), rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom se prikazuju u polu-logaritamskom obliku, gdje je na osi apscisa logaritam gustoće struje (*log i*) a na osi ordinata potencijal (*E*). Na slici 18.[8] je prikazano određivanje korozijskih parametara Tafelovom metodom.



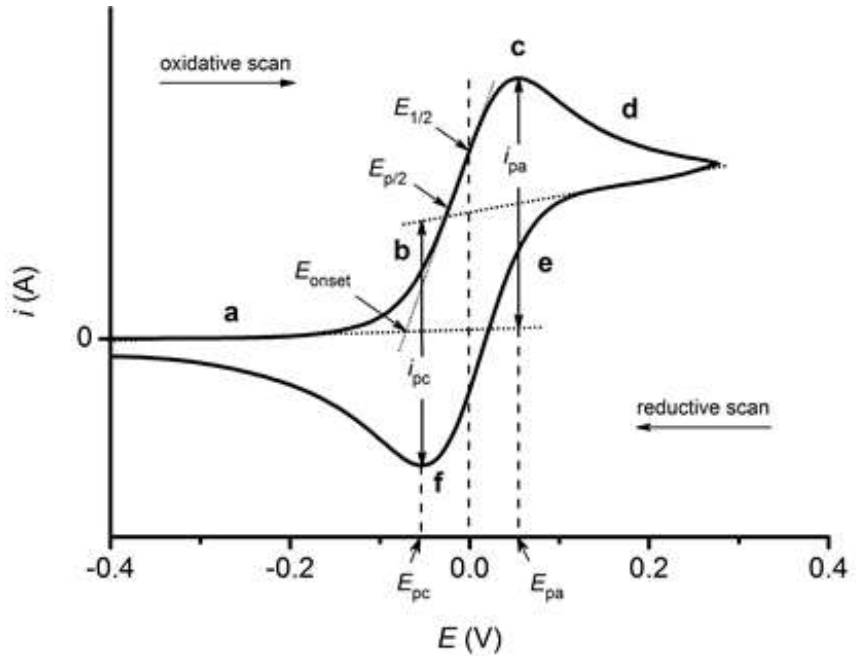
Slika 18. *Metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja (Tafelova metoda)*[8]

Na prikazanom grafu polarizacijske krivulje, vidljiva su dva linearna područja tzv. Tafelova područja. Jedno je smješteno na anodnoj, a drugo na katodnoj strani krivulje. Linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca se ekstrapoliraju, te se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti korozijskog potencijala E_{corr} i gustoće korozijske struje i_{corr}.

Iz tangensa kuta koji svaki od pravaca zatvara s apscisom dobiju se Tafelove konstante b_a i b_k koje se koriste u daljnjem proračunu. Ova metoda je destruktivna i brza, te omogućava izravno određivanje gustoće korozijske struje koja pak predstavlja mjeru intenziteta odvijanja korozijskih procesa.[8,56,60]

1.5.4. Ciklička voltametrija

Prema definiciji "ciklička voltametrija" je elektrokemijska metoda mjerenja pomoću koje se proučavaju mehanizam i kinetika elektrokemijskih reakcija.[61,62] Izvodi se mjerenjem jakosti struje u ovisnosti o potencijalu koji je doveden do radne elektrode. Tijekom postupka se mjeri jakost struje u ovisnosti o potencijalu, koji se mijenja u vremenu od neke određene početne do određene konačne vrijednosti i natrag na početnu vrijednost. Smjer promjene potencijala se mijenja na određenoj točki vrijednosti potencijala te se potencijal vraća na početnu vrijednost, zbog toga i potječe naziv ciklička voltametrija. Potencijal radne elektrode se mijenja konstantnom brzinom (u milivoltima po sekundi, mV/s), te se mjeri protok struje u proteklom vremenu. Rezultati mjerenja mogu se prikazati grafički kao ovisnosti struje o primijenjenom potencijalu, odnosno voltamogram. Dijagram cikličke voltametrije služi za ocjenu sklonosti prema piting koroziji. Na slici 19.[66] je prikazan voltamogram.



Slika 19. *Ciklički voltamogram oksido–redukcijskog procesa sa glavnim točkama*[66]

Mjerena jakost struje poraste, kako se potencijal približava redoks potencijalu uzorka. Kada promjena potencijala prijeđe preko potencijala karakterističnog za redoks proces, tada nastaje pik (strujni vrh) upravo zbog promjene oksidacijskog stanja uzorka. Zatim dolazi do pada jakosti struje uslijed smanjenja koncentracije uzorka u blizini elektrode. Potencijal kada ponovno postigne početnu vrijednost dolazi do oksidacije/redukcije produkata nastalih u prvoj polovini ciklusa. O brzini prijenosa tvari, elektrona te kemijskih reakcija ovisi oblik cikličkog voltamograma. Parametri voltametrije su potencijali vrha redukcije (E_{pc}) i oksidacije (E_{pa}) te vršne jakosti struje (i_{pc} i i_{pa}).[63]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema radnih elektroda i elektrolita

CuAlMnZn legura sastava 11% Al, 3,4%Mn, 3,2%Zn ostatak Cu, proizvedena je taljenjem tehnički čistih komponenti u vakuum indukcijskoj peći u zaštitnoj atmosferi argona, a zatim kontinuiranim vertikalnim lijevanjem prema postupku koji je detaljnije opisan u radu Vrsalovića i suradnika.[54] Ovim postupkom dobivene su šipke legure promjera 8 mm, iz kojih su rezanjem dobiveni mali cilindrični uzorci, koji su lemljenjem spojeni s izoliranim bakrenim žicama. Nakon lemljenja i ultrazvučnog čišćenja lemnog spoja u etanolu uzorci su stavljeni u odgovarajuće silikonske kalupe u koje je ulivena poliakrilatna smjesa za izolaciju uzoraka.

Nakon 10-ak minuta došlo je do procesa polimerizacije i zagrijavanja smjese koja je iz pastoznog oblika prešla u potpuno kruti oblik, potpuno izolirajući metalne valjčiće sa svih strana osim nasuprotne baze valjčića od one koja je zalemljena za bakrenu žicu. Na ovaj način napravljene su elektrode na kojima su provedena daljnja elektrokemijska mjerenja (slika 20b).



Slika 20. *Izrada elektroda za elektrokemijska mjerenja*

Neizolirana baza cilindričnog valjka legure predstavljala je radnu površinu elektrode, koja je prije svakog mjerenja, obrađena brušenjem vodo-brusnim papirima različite finoće (do P 2500) korištenjem uređaja za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V prikazanim na slici 21.



Slika 21. *Mehanička obrada elektroda na uređaju Metkon Forcipol 1V*

Nakon brušenja, provedeno je i poliranje površine na istom uređaju pomoću odgovarajuće tkanine na koju se nanosila suspenzija za poliranje (glinica) u kojoj je veličina čestica iznosila 0.5 μm. Elektroda je zatim ultrazvučno očišćena u etanolu u trajanju od 3 minute i u deioniziranoj vodi u trajanju od 2 minute kako bi se uklonile zaostale sitne čestice s njene površine.

Elektrokemijska ispitivanja provedena su u 0,1, 0,5, 0,9 i 1,5 % NaCl otopini.

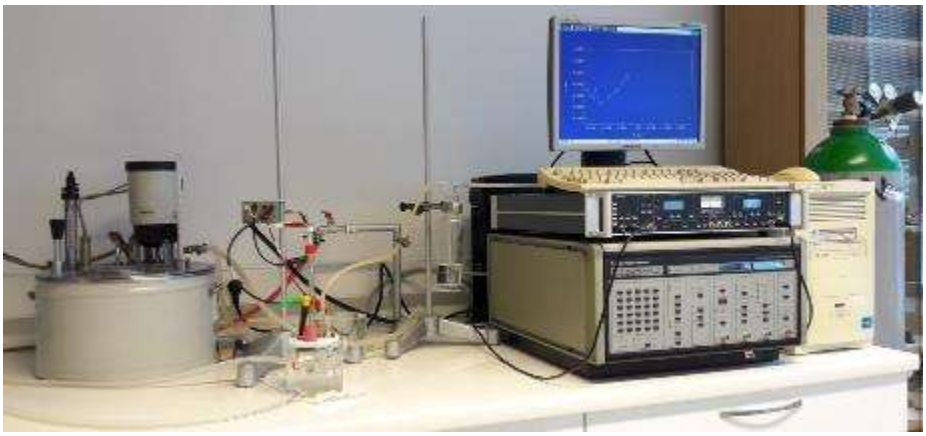
Otopine su pripremljene vaganjem izračunate mase NaCl na analitičkoj vagi a zatim otapanjem s deioniziranom vodom u odmjernoj tikvici od 1 litre. Odgovarajući pH otopine (pH = 7,4) podešen je preciznim doziranjem 0,1 mol dm^{-3} otopine NaOH pomoću pH metra Seven Multi proizvođača Metler Toledo, Švicarska.

2.2. Metode mjerenja i aparatura

Za provedbu planiranih ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlMnZn u NaCl otopinama korištene su sljedeće elektrokemijske metode:

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

Pri tome je korištena je aparatura sastavljena od Potenciostata/galvanostata PAR M273A proizvođača Princeton Applied Research, USA, staklene elektrokemijske ćelije dvostrukih stjenki koja je bila povezana s cirkulirajućoj termostatskoj kupelji Huber Kiss, Njemačka, magnetske miješalice IKA, Njemačka s kojom je provedeno miješanje elektrolita u elektrokemijskoj ćeliji. Potenciostat/galvanostat je bio povezan s računalom te se preko računalnih programa namještali uvjeti mjerenja i snimali mjerni podatci. (slika 22):



Slika 22. *Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja*

U staklenoj elektrokemijskoj ćeliji, osim pripremljene radne elektrode nalazila i Ag/AgCl elektroda kao referentna elektroda i protu-elektroda od Pt-lima.

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

Mjerenja metodom linearne polarizacije provedena su području potencijala ±20 mV prema potencijalu otvorenog strujnog kruga uz brzinu promjene potencijala od 0,2 mV s^{-1}.

Potenciodinamička polarizacijska metoda provedena je u području potencijala od -250 do 800 mV prema E_{OC}, s brzinom promjene potencijala od 0,25 mV s^{-1}.

Ciklički voltamogrami snimani su u području potencijala od -1,2 do 1,2 V s brzinom promjene potencijala od 10 mVs^{-1}.

Nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja, površine elektroda su ispitan korištenjem svjetlosnog mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co (slika 23).

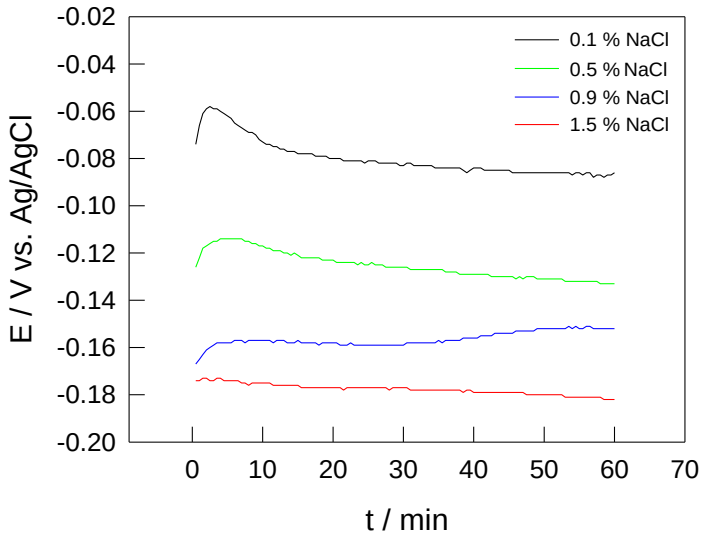


Slika 23. *Svjetlosni mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. povezan s računalom*

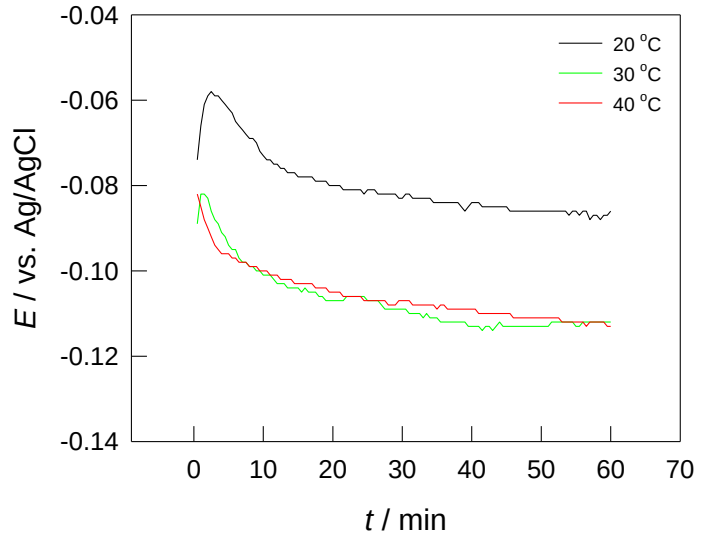
3. REZULTATI

3.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga

Promjene vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMnZn legure u 0,1 %, 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini, prikazane su na slici 24. dok su rezultati ispitivanja utjecaja temperature na vrijednosti E_{OC} prikazani na slici 25. Ispitivanja su provedena snimanjem vrijednosti potencijala svakih 10 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.



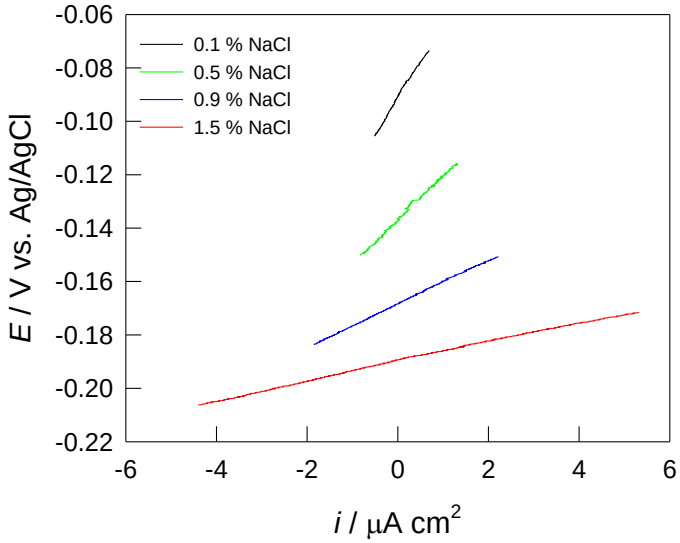
Slika 24. *Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMnZn legure u 0,1 % (-),0,5 % (-), 0,9 % (-) i 1,5 % (-) NaCl otopini*



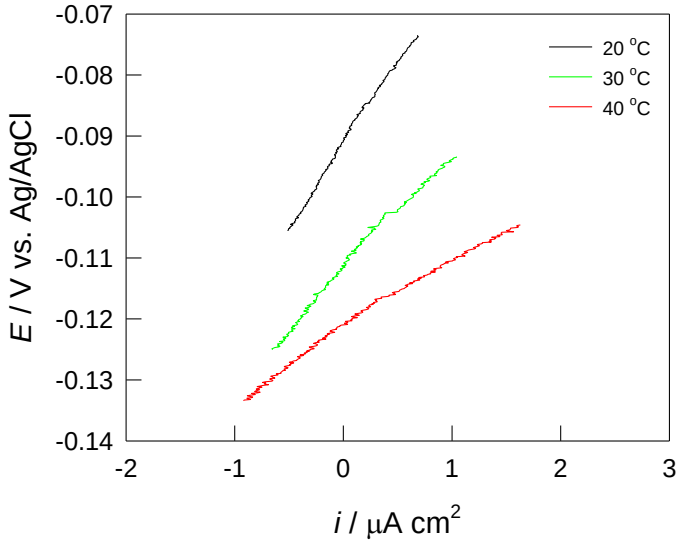
Slika 25. *Utjecaj temperature na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMnZn legure u 0,1 % NaCl otopini pri temperaturama 20 °C (-), 30 °C (-) i 40 °C (-)*

3.2. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije

Na slici 26. prikazane su polarizacijske krivulje dobiveni mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlMnZn leguru u 0,1 %, 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini pri T = 20 ^{o}C. Utjecaj temperature na linearne dijelove polarizacijskih krivulja prikazan je na slici 27. Iz nagiba linearnih dijelova krivulja, u području oko korozijskog potencijala, određene su vrijednosti polarizacijskog otpora R_p.



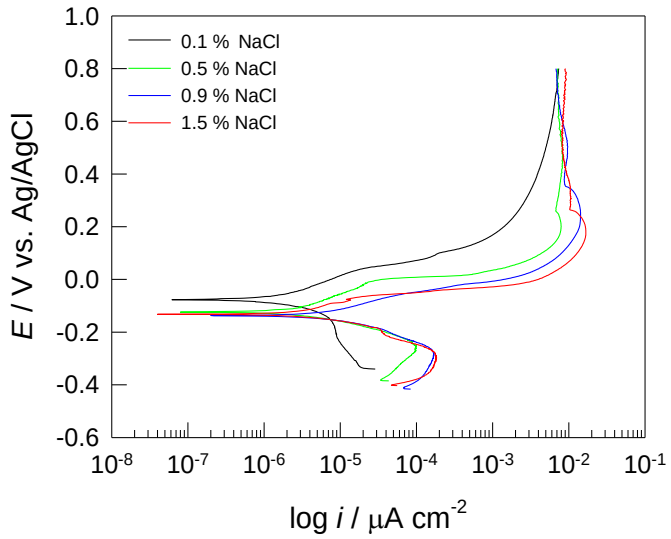
Slika 26. *Krivulje linearne polarizacije za CuAlMnZn u 0,1 % (-), 0,5 % (-), 0,9 % (-) i 1,5 % (-) NaCl otopini*



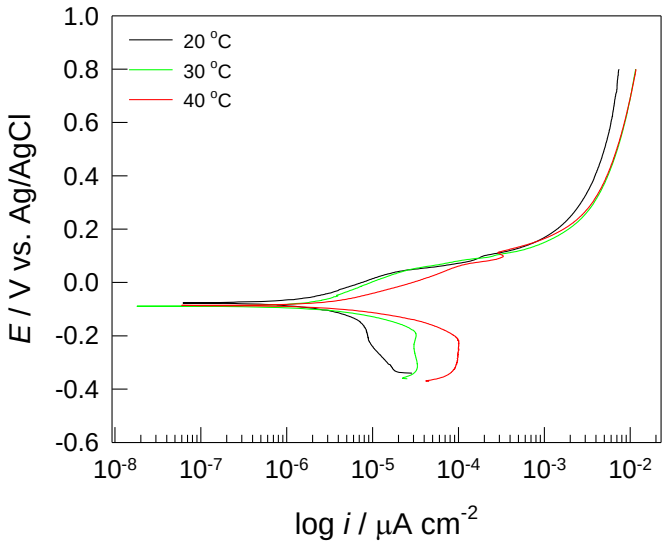
Slika 27. *Utjecaj temperature na linearne dijelove polarizacijskih krivulja dobivenih mjerenjem metodom linearne polarizacije za CuAlMnZn leguru u 0,1 % NaCl otopini pri temperaturama 20 °C (-), 30 °C (-) i 40 °C (-)*

3.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

Na slici 28. prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMnZn leguru u 0,1 %, 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini pri T = 20 °C i brzini vrtnje magnetskog miješala od 150 o min^{-1}. Utjecaj temperature elektrolita (0,1 % NaCl otopine) na polarizacijske krivulje prikazan je na slici 29.



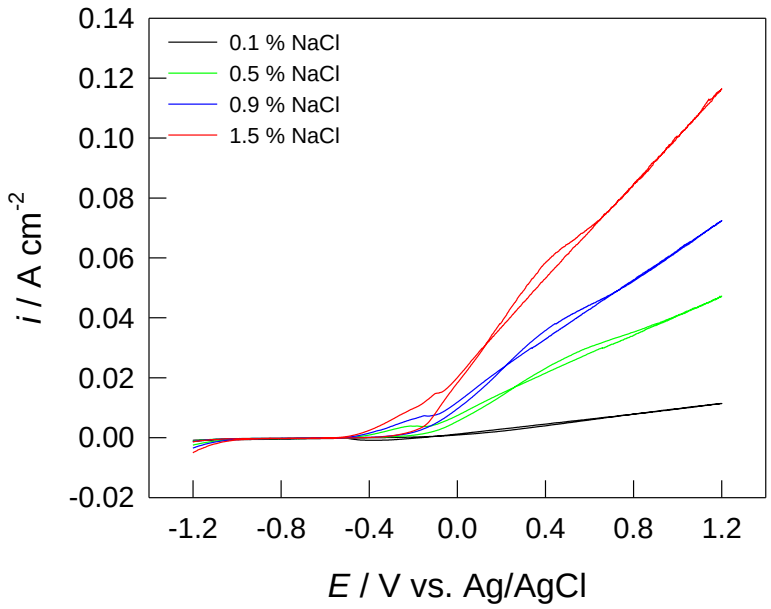
Slika 28. *Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMnZn u 0,1 % (-), 0,5 % (-), 0,9 % (-) i 1,5 % (-) NaCl otopini*



Slika 29. *Utjecaj temperature na potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMnZn leguru u 0,1 % (-), 0,5 % (-), 0,9 % (-) i 1,5 % (-) NaCl otopini*

3.4. Rezultati ispitivanja cikličnom voltametrijom

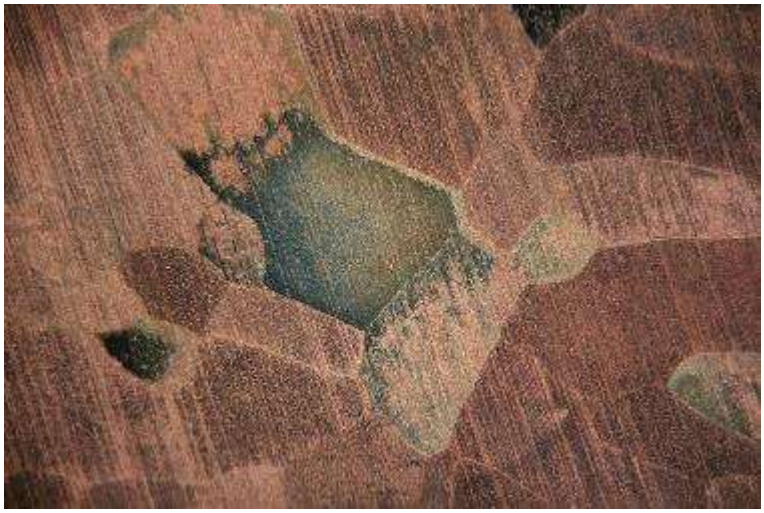
Na slici 30. prikazane su krivulje cikličke voltametrije za CuAlMnZn leguru u 0,1 %, 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl otopini pri T = 20 °C i brzini vrtnje magnetskog miješala od 150 o min^{-1}.



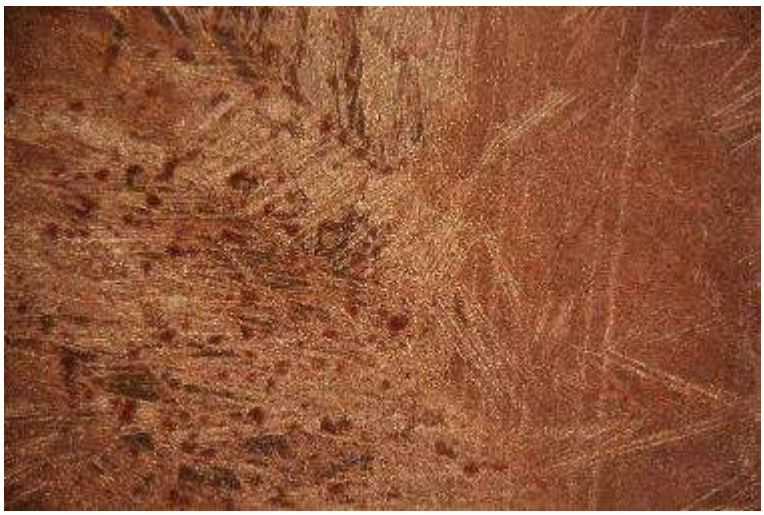
Slika 30. *Krivulje cikličke voltametrije za CuAlMnZn u 0,1 % (-), 0,5 % (-), 0,9 % (-) i 1,5 % (-) NaCl otopini*

3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkom mikroskopijom

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površina CuAlMnZn elektrode ispitana je pomoću optičkog mikroskopa kako bi se utvrdilo njen stupanj korodiranosti. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 31. nakon potenciodinamičke polarizacije u 0,1 %NaCl; na slici 32. nakon potenciodinamičke polarizacije u 0,5 %NaCl; na slici 33. nakon potenciodinamičke polarizacije u 0,9 %NaCl i na slici 34. nakon potenciodinamičke polarizacije u 1,5 %NaCl otopini.



Slika 31. *Površina CuAlMnZn elektrode nakon polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl otopini uz uvećanje 100×*



Slika 32. *Površina CuAlMnZn elektrode nakon polarizacijskog mjerenja u 0,5 % NaCl otopini uz uvećanje 100×*



Slika 33. *Površina CuAlMnZn elektrode nakon polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini uz uvećanje 100×*



Slika 34. *Površina CuAlMnZn elektrode nakon polarizacijskog mjerenja u 1,5 % NaCl otopini uz uvećanje 100×*

4. RASPRAVA

Na slici 24. prikazani su rezultati praćenja vremenskih promjena potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMnZn legure u 0,1 %, 0,5 %, 0,9 % i 1,5 % NaCl pri T = 20 ^{o}C i pH = 7,4. Ispitivanja su provedena snimanjem potencijala svakih 10 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta. Vidljivo je da se potencijal otvorenog strujnog kruga legure negativira s povećanjem koncentracije klorida u otopini tako da je E_{OC} za CuAlMnZn leguru u 1,5 % otopini NaCl negativniji za oko 80 mV u odnosu na vrijednost E_{OC} za CuAlMnZn leguru u 0,1 % NaCl otopini. Slično ponašanje zabilježeno je pri ispitivanju utjecaja koncentracije kloridnih iona na koroziju CuAlNi legure. Utjecaj temperature elektrolita na vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMnZn legure u 0,1 % NaCl otopini prikazan je na slici 25. Vidljivo je da povećanje temperature sa 20 ^{o}C na 30 ^{o}C dolazi do negativiranja potencijala E_{OC} dok se daljnjim povećanjem temperature na 40 ^{o}C potencijal E_{OC} značajnije ne mijenja. Također je primjetno polagano negativiranje potencijala legure s vremenom pri svim ispitivanim temperaturama.

Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, na elektrodi je izvršeno mjerenje metodom linearne polarizacije u uskom području potencijala, kako bi se odredila vrijednost polarizacijskog otpora, a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 26. i 27. kao i tablici 1.

Tablica 1. *Vrijednosti polarizacijskog otpora određene mjerenjem metodom linearne polarizacije*

NaCl otopina %	**T ^{o}C**	**R_p** kΩ cm^2
0,1	20	27,356
0,5	20	16,535
0,9	20	8,230
1,5	20	3,652
0,1	30	19,295
0,1	40	11,350

Prezentirani rezultati na slikama 26. i 27. kao i izračunate vrijednosti polarizacijskog otpora koje su prikazane u tablici 1, pokazuju negativan utjecaj povećanja koncentracije kloridnih iona kao i temperature elektrolita na korozijsku otpornost materijala, jer dolazi do smanjenja nagiba linearnih dijelova krivulja, tj. do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora.

Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja provedena su kao posljednja elektrokemijska metoda u širokom području potencijala zbog čega ova metoda spada u

destruktivne metode te su nakon ispitivanja na površini legure zamjetna korozijska oštećenja. Usporedni prikaz polarizacijskih krivulja za CuAlMnZn leguru u NaCl otopinama različitih koncentracija prikazan je na slici 28. Katodni dijelovi polarizacijske krivulje trebali bi odgovarati reakciji redukcije kisika s obzirom da su ispitivanja provedena u neutralnoj otopini NaCl bez propuhivanja s inertnim plinom. Vidljiva je značajna razlika u vrijednosti katodnih gustoća struja kod ispitivanja s najnižom koncentracijom NaCl, dok su vrijednosti katodnih gustoća struje kod viših koncentracija NaCl slične. Povišenje koncentracije NaCl otopine značajno utječe na vrijednosti anodnih gustoća struja, koje značajno rastu s porastom koncentracije kloridnih iona, slično kao i kod polarizacijskih ispitivanja CuAlNi legure.[64] Kao i kod katodnog dijela krivulje, najveća razlika u anodnim dijelovima krivulje se može zamijetiti kod mjerenja s 0,1 % i 0,5 % otopinom NaCl, dok je kod ispitivanja s većim koncentracijama kloridnih iona ova razlika sve manja. Tako početni dio anodne krivulje za CuAlMnZn leguru kod ispitivanja u 0,1 % NaCl otopini odmah nakon korozijskog potencijala ima najstrmiji nagib koji se smanjuje povećanjem koncentracije kloridnih iona zbog intenzivnijeg anodnog otapanja. Nakon područja sa strmijim nagibom, slijedi područje znatno manjeg nagiba u kojem je vidljiv relativno veliki porast struje uz relativno malu promjenu potencijala što nam pokazuje da u ovom području dolazi do kontinuiranog otapanja Cu u obliku Cu(I) iona. Treće područje je područje relativno visokih anodnih gustoća struja. Kod anodnih krivulja za CuAlMnZn leguru u 0,5, 0,9 i 1,5 % otopini NaCl vidljiva je pojava anodnog strujnog maksimuma čija je vrijednost veća što je veća koncentracija kloridnih iona. Nakon postizanja strujnog maksimuma, dolazi do malog smanjenja anodnih gustoća struja, zbog stvaranja sloja korozijskog produkta na površini elektrode koji stvara dodatni otpor otapanju legure. Ova je pojava zamijećena ispitivanjem korozijskog ponašanja i drugih Cu-legura s prisjetljivosti oblika kao što su CuAlNi, CuAlMn i CuAlAg legure.[43,53,54,64,65] Međutim za razliku od navedenih i ranije ispitanih legura, u slučaju CuAlMnZn legure ovo smanjenje vrijednosti anodne gustoće struje je manje izraženo, što ukazuje da je sloj korozijskih produkata slabije vezan za površinu legure ili ima veću topljivost u odnosu na korozijske produkte koji nastaju na CuAlNi i CuAlMn leguri.

Vrijednosti korozijskih parametara, određene iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja povlačenjem tangenti u Tafelovom području, prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. *Vrijednosti korozijskih parametara određenih iz potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja*

Otopina / temperatura °C	E_{corr} **V**	i_{corr} **µA cm^{-2}**	b_c **V dek^{-1}**	b_a **V dek^{-1}**
0,1 % NaCl; 20 °C	-0,072	1,49	-0,103	0,103
0,5 % NaCl; 20 °C	-0,108	2,92	-0,065	0,092
0,9 % NaCl; 20 °C	-0,118	3,70	-0,052	0,063
1,5 % NaCl; 20 °C	-0,177	5,35	-0,071	0,075
0,1 % NaCl; 30 °C	-0,084	1,91	-0,064	0,120
0,1 % NaCl; 40 °C	-0,086	4,88	-0,109	0,080

Vidljivo je da s porastom koncentracije elektrolita dolazi do negativiranja korozijskog potencijala kao i do porasta gustoće korozijske struje, do koje dolazi i porastom temperature elektrolita.

Na slici 30. prikazani su ciklički voltamogrami za CuAlMnZn leguru u NaCl otopinama različitih koncentracija, pri 20 °C. Ispitivanja su provedena na elektrodama koje su prethodno mehanički obrađene brušenjem i poliranjem te očišćene ultrazvučno u etanolu i deioniziranoj vodi. Mjerenja su provedena u širokom području potencijala od -1,2 V do 1,2 V s brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1}. Vidljivo je da s porastom koncentracije kloridinih iona dolazi do značajnog porasta gustoća struja.

Ispitivanje korodiranih površina optičkim mikroskopom provedeno je nakon potenciodinamičkih polariazcijskih mjerenja uz uvećanje od 100 puta a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 31-34. Prije ispitivanja elektrode su isprane ultrazvučno u deioniziranoj vodi i osušene, kako bi se uklonili zaostali korozijski produkti na površini. Na slici 31. koja prikazuje površinu CuAlMnZn elektrode nakon polarizacijskog mjerenja u 0,1 % NaCl otopini, jasno su vidljive granice zrna legure kao da je provedeno nagrizanje površine odgovarajućom otopinom za nagrizanje. Ovo ukazuje na pojavu opće korozije površine, a mala točkasta oštećenja i na mogući početak lokaliziranog oblika jamičaste korozije. Na slici 32. prikazana je površina CuAlMnZn elektrode nakon polarizacijskog mjerenja u 0,5 % NaCl otopini na kojoj više nisu vidljive granice zrna, a na površini su primjetna veća oštećenja u odnosu na ispitivanja provedena u najnižoj koncentraciji NaCl otopine. Povećanjem koncentracije kloridnih iona dovodi do intenzivnije korozije površine CuAlMnZn legure, što je vidljivo na slikama 33. i 34., na kojima se mogu vidjeti male pukotine i brazde na površini nastale procesom korozije. Za detaljniji uvid u stanje površine kao i elementarnog sastava na površini bilo bi potrebno napraviti SEM/EDS analizu, koja u ovom radu nije napravljena.

5. ZAKLJUČCI

- Potencijal otvorenog strujnog kruga CuAlMnZn legure negativira s povećanjem koncentracije kloridnih iona kao i s povećanjem temperature elektrolita.
- Vrijednosti polarizacijskog otpora smanjuju se s povišenjem konventracije kloridnih iona i povećanjem temperature elektrolita.
- Potenciodinamičkim polarizacijskim ispitivanjima utvrđeno je da povišenje koncentracije elektrolita dovodi do značajnog porasta anodnih gustoća struja pa tako i do porasta korozijske struje, a sličan efekt ima i povišenje temperature elektrolita.
- Ciklički voltamogrami za CuAlMnZn leguru u NaCl otopinama različitih koncentracija pokazuju da s porastom koncentracije kloridinih iona dolazi do značajnog porasta gustoća struja što ukazuje na intenzivnije odvijanje elektrodnih reakcija.
- Ispitivanja površine elektroda optičkim mikroskopom nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja pokazala su da povećanjem koncentracije kloridnih iona dovodi do intenzivnije korozije površine CuAlMnZn legure.

6. LITERATURA

1. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
2. *L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein*, Corrosion, Metal/Environment Reactions, third edition, Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 1994.
3. *L. M. Schetky*, Shape – Memory Alloys, Sci. Am. **241** (1979) 74-82.
4. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kemija u industriji **63** (2014), 9-10; 323-330.
5. *I. Škrinjarić*, 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. URL:https://chemnetschool.blogspot.hr/2014/11/gvoze-bakar-i-aluminijum.html (24.02.2021.)
8. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
9. *Z. Gulišija, Č. Lačnjavec*, Korozija i zaštita materijala, ITNMS, Beograd, Srbija, 2012.
10. URL:https://www.sunflexmetal.net/cupro-nickel-supplier-exporter-in-saudi-arabia/ (25.02.2021.)
11. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. URL:https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=56649.
12. *J. R. Davis*, Alloying understanding the basics, ASM International, USA 2001.
13. *A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, D. Tromans*, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, Mater. Des. **30** (2009) 2425-2430.
14. *M. Šoše*, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini, Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, listopad 2014.
15. *A. Granić*, Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
16. *Igor Gabrić, Slaven Šitić*, Materijali I, Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za stručne studije, Studij: Konstrukcijsko strojarstvo, Split, rujan 2012.

17. bronca. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. URL:https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=9685.
18. *J. Mohd Jani, M. Leary, A Subic, Mark A. Gibson*, A rewiew of shape memory alloy research, applications and opportunities, Materials and Design **56** (2014) 1078-1113.
19. *D. C. Lagoudas*, Shape Memory Alloys Modeling and Engeneering Applications, Springer, Texas, USA 2008.
20. *D. Stoeckel*, The Shape Memory Effect – Phenomenon, Alloys and Applications, Conference Proceedings: Shape Memory Alloys for Power Systems EPRI, 1995., 1-13.
21. *W. Huang*, Shape memory alloys and their application to actuators for deployable structures, PhD Thesis, University of Cambridge, Cambridge, UK, 1998.
22. URL:https://webdocs.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/sma.html (27.02.2021.)
23. *D. E. Hodgson, Ming H. W. Wu, R. J. Biermann*, Shape Memory Alloys, ASM Handbook Volume 2: Properties and selection Nonferrous Alloys and Special – Purpose Materials, ASM Handbook Committee, (1992), 897-902.
24. *K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki*, Shape Memory and Superelastic Alloys Tehnologies and Applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
25. *T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stockel, C. M. Wayman*, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth – Heinemann, Essex, UK, 1990.
26. *A. Khandelwal, V. Buravalla*, Models for Shape Memory Alloy Behavior: An overview of modeling approaches, International journal of structural changes in solids – Mechanics and Applications I (2009), 111-148.
27. *O. Kastner*, First Principles Modelling of Shape Memory Alloys Molecular Dynamics Simulations, Springer, Bochum, Germany, 2012.
28. *I. Ivanić*, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
29. *C. Cismasiu*, Shape Memory Alloys, Sciyo, Rijeka, Croatia, 2010.
30. *D. Cimprič*, Shape memory alloys, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematico in fiziko, 2007., Ljubljana.
31. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II.dio): podjela, proizvodnja i primjena, Kemija u industriji **63** (2014), 9-10; 331-344.
32. *L. Lecce, A. Concilio*, Shape Memory Alloy Engineering for Aerospace, Structual and Biomedical Applications, ELSEVIER, Waltham, USA, 2015.

33. *H. Y. Peng, Y. D. Yu, D. X. Li*, High resolution electron microscopy studies of martensite around X_s precipitate sin Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy, Acta Materiala **45** (1997) 12, 5153-5161.

34. *L. G. Machado, M. A. Savi*, Medical applications of shape memory alloys, Braz. J. Med. Biol. Res. **36** (2003) 683-691.

35. HRN EN ISO 8044:2015, Korozija i zaštita metala i legura – Osnovni nazivi i definicije, Hrvatski zavod za norme, 2015.

36. *Vesna Alar*, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.

37. *L. Terzić*, Ispitivanje korozije legure CuAlNi u 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2019.

38. *R. Dasgupta*, A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, Journal of Materials Research, **29** (2014) **16**, 1681-1698.

39. *K. K. Alaneme, P.Olubambi*, Mechanical and corrosion behaviour of iron modified Cu-Zn-Al alloys, Acta Metallurgica Slovaca, **19** (2013) 292-301.

40. *S. N. Saud. Al-Humairi*, Cu-Based shape memory alloys: modified structures and their related properties, Intechopen books, 2019, DOI: 10.5772/intechopen.86193.

41. *M. A. Shaik, K. H. Syed, B. R. Golla*, Electrochemical behavior of mechanically alloyed hard Cu-Al alloys in marine environment, Corros. Sci. **153** (2019) 249-257.

42. *S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad*, Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu-Al-Ni-X (X=Mn or Ti), Trans. Nonferrous Met. Soc. China **25** (2015) 1158-1170.

43. *M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, A. Kneissl, I. Anžel, S. Gudić, B. Kosec, M. Kliškić*, Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, J. Alloys Compd. **509** (2011) 9782-9790.

44 *I. Milošev, M. Metikoš Huković*, The behaviour of Cu-xNi (x = 10 to 40 wt%) alloys in alkaline solutions containing chloride ions Electrochim. Acta **42** (1997) 1537-1548.

45 *I. Milošev, M. Metikoš-Huković*, Effect of chloride concentration range on the corrosion resistance of Cu–xNi alloys, J. Appl. Electrochem. **29** (1999) 393-402.

46 *A. Schussler, H. E. Exner*, The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater—II. The corrosion mechanism in the presence of sulphide pollution, Corros. Sci. **34** (1993) 1803-1811.

47 *W. A. Badawy, R. M. El-Sherif, H. Shehata*, Electrochemical stability of Cu-10Al-5Ni alloy in chloride-sulphate electrolytes, Electrochim. Acta **54** (2009) 4501-4505.

48. *H. Nady, N. H. Helal, M. M. Rabiee, W. A. Badawy*, The role of Ni content on the stability of Cu-Al-Ni ternary alloy in neutral chloride solution, Mater. Chem. Phys. **134** (2012) 945-950.

49. *W. Badawy, M. El-Rabiee, N. Helal, H. Nady*, Effect of nickel content on the electrochemical behavior of Cu–Al–Ni alloys in chloride free neutral solutions, Electrochim. Acta **56** (2010) 913-918.

50. *A. O. Moghaddam, M. Ketabchi, R. Bahrami*, Kinetic grain growth, shape memory and corrosion behavior of two Cu-based shape memory alloys after thermomechanical treatment, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **23** (2013) 2896−2904.

51. *S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad*, Microstructure and corrosion behaviour of Cu-Al-Ni shape memory alloys with Ag nanoparticles, Mater. Corros., **66** (6) (2014) 527–534.

52 *S. N. Saud, E. Hamzah, H. R. Baskhdheshi-Rad, T. Abubakar*, Effect of Ta Additions on the Microstructure, Damping, and Shape Memory Behaviour of Prealloyed Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, Scanning, 2017, Article ID 1789454, 13 pages, https://doi.org/10.1155/2017/1789454

53. *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** (6) (2018) 1149-1156.

54. *L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, B. Kosec, M. Bizjak, J. Kovač, U. Gabor, M. Gojić*, Influence of heat treatment on the corrosion properties of CuAlMn shape memory alloys, Corros. Rev. **37** (2019) 579-589.

55. *W. J. Lorenz, F. Mansfeld*, Determination of Corrosion rates by electrochemical DC and AC methods, Corros. Sci. **21** (1981) 647-672.

56. *I. Stojanović*, Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.

57. *W. S. Tait*, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers & scientists, Pair O Docs Publications, Wisconsin, USA, 1994.

58. *F. Mansfeld*, Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements, Corrosion **29** (1973) 397-402.

59. *M. Stern, A. L. Geary*, Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, J. Electrochem. Soc. **104** (1957) 56-63.

60. *Ž. Petrović*, Laboratorijske vježbe iz kolegija Mehanizmi elektrokemijske korozije i zaštite, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
61. *E. Generalić*, „Ciklička voltametrija“. *Englesko – hrvatski kemijski riječnik & glosar.* https://glossary.periodni.com (3.03.2021.)
62. *B. Nigović, S. Behetić*, Elektroanalitika u farmaciji, *Farm Glas*, 2007., **63**, 163-175.
63. *Irena Kuliš*, Elektrokemijska karakterizacija kompleksa bakra sa Schiffovom bazom, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strosssmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2015.
64. *L. Vrsalović, I. Ivanić, D. Čudina, L. Lokas, S. Kožuh, M. Gojić*, The influence of chloride ion concentration on the corrosion behavior of the CuAlNi alloy, Tehnički glasnik/ Technical Journal. **11** (2017) 67-72.
65. *A.V. Benedetti, P.T.A. Sumodjo, K. Nobe, P.L. Cabot, W.G. Proud*, Electrochemical studies of copper, copper–aluminium and copper–aluminium–silver alloys: impedance results in 0.5 M NaCl, Electrochim. Acta **40** (1995) 2657–2668.
66. https://www.ossila.com/pages/cyclic-voltametry (25.03.2021.)