Utjecaj pH otopine i koncentracije i Cl- ona na koroziju traka legure CuAlMn dobivene brzim hlađenjem

Franičević, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:167:289378

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ pH OTOPINE I KONCENTRACIJE Cl^- IONA NA KOROZIJU TRAKA CuAlMn LEGURE DOBIVENE BRZIM HLAĐENJEM

DIPLOMSKI RAD

ANA FRANIČEVIĆ

Matični broj: 235

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

UTJECAJ pH OTOPINE I KONCENTRACIJE Cl^- IONA NA KOROZIJU TRAKA CuAlMn LEGURE DOBIVENE BRZIM HLAĐENJEM

DIPLOMSKI RAD

ANA FRANIČEVIĆ
Matični broj: 235

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

THE INFLUENCE OF pH AND Cl^- ION CONCENTRATION ON THE CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY PRODUCED BY RAPID COOLING

DIPLOMA THESIS

ANA FRANIČEVIĆ
Parent number: 235

Split, September 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

UTJECAJ pH OTOPINE I KONCENTRACIJE Cl^- IONA NA KOROZIJU TRAKA LEGURE CuAlMn DOBIVENE BRZIM HLAĐENJEM

Ana Franičević, 235

Sažetak: U radu je ispitano korozijsko ponašanje legure CuAlMn dobivene postupkom brzog hlađenja u NaCl otopini deaeriranoj s Ar. Pratio se utjecaj promjene pH i koncentracije kloridnih iona na korozijske karakteristike legure tako da su ispitivanja provedena pri pH = 3.4, 5.4 i 7.4, a također pri koncentracijama NaCl otopine od 0.1%, 0.9% i 1.5%, pri temperaturi od 37 °C. Korištene su metoda mjerenja otvorenog strujnog kruga, metoda linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon elektrokemijskih ispitivanja elektrodne površine su ultrazvučno isprane u deioniziranoj vodi osušene i ispitane svjetlosnim mikroskopom te je na njima napravljena SEM/EDS analiza. Elektrokemijska ispitivanja su pokazala da povišenje koncentracije elektrolita kao i sniženje pH vrijednosti otopine dovodi do porasta vrijednosti gustoća korozijske struje, smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora i pojave većih oštećenja elektrodne površine uslijed intenzivnijih korozijskih procesa. To je potvrđeno analizom površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja.

Ključne riječi: CuAlMn legura, korozija, NaCl otopina, polarizacija, SEM/EDS

Rad sadrži: 41 stranica, 35 slika, 3 tablice, 43 literature reference

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić	predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	član
3. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član, mentor

Datum obrane: 30. rujna 2019.

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 in Split
Graduate study of Chemical Technology: Environmental Protection

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session No. 19

Supervisor: Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

THE INFLUENCE OF pH AND Cl^- ION CONCENTRATION ON THE CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY PRODUCED BY RAPID COOLING

Ana Franičević, 235

Abstract: The corrosion behavior of CuAlMn alloy obtained by the melt spinning method in NaCl solution deaerated with Ar was investigated. The effect of the electrolyte pH and the concentration of chloride ions on the corrosion characteristics of the alloy was monitored so investigations were carried out at pH = 3.4, 5.4 and 7.4, and also at NaCl solution concentrations of 0.1%, 0.9% and 1.5%, at a temperature of 37 °C. Open circuit potential measurement, linear and potentiodynamic polarization method were used. After electrochemical investigations, electrode surfaces were ultrasonically washed in deionized water, dried and examined with a light microscope and a SEM/EDS analysis. Electrochemical studies have shown that an increase in the electrolyte concentration as well as a decrease in the pH of the solution leads to changes the values of open circuit potential in negative direction, increase in the corrosion current density, decrease in the polarization resistance value, and the appearance of greater damage to the electrode surface due to more intense corrosion processes. This was confirmed by surface electrode analysis after polarization measurements.

Keywords: CuAlMn alloy, corrosion, NaCl solution, polarization, SEM/EDS

Thesis contains: 41 pages, 35 figures, 3 tables, 43 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Full professor dr. sc. Senka Gudić	chair person
2. Associate professor dr. sc. Sandra Svilović	member
3. Full professor dr. sc. Ladislav Vrsalović	supervisor

Defence date: September 30, 2019

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

Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom

HRZZ IP-2014-09-3405.

Rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala,

pod nadzorom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića,

u razdoblju od ožujka do lipnja 2019.

Od srca zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na izdvojenom vremenu, nesebičnoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada.

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

Hvala svim mojim prijateljima s kojima sam uživala u studentskim danima.

ZADATAK

1. Provesti ispitivanje korozijskog ponašanja traka legure CuAlMn dobivene postupkom brzog hlađenja u NaCl otopini deaeriranoj s Ar elektrokemijskim metodama kao što su metoda praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga te metoda linearne i potenciodinamičke polarizacije.

2. Na temelju dobivenih rezultata procijeniti kakav je utjecaj promjene pH i koncentracije kloridnih iona na korozijske karakteristike ispitivane legure. Ispitivanja provesti pri pH = 3.4, 5.4 i 7.4 a također pri koncentracijama NaCl otopine od 0.1%, 0.9% i 1.5%, pri temperaturi od 37 ^{o}C.

3. Nakon elektrokemijskih ispitivanja elektrode ultrazvučno očistiti u deioniziranoj vodi, osušiti i korodirane površine ispitati pod svjetlosnim mikroskopom.

4. Napraviti SEM/EDS analizu odabranih korodiranih uzoraka.

SAŽETAK

U radu je ispitano korozijsko ponašanje legure CuAlMn dobivene postupkom brzog hlađenja u NaCl otopini deaeriranoj s Ar. Pratio se utjecaj promjene pH i koncentracije kloridnih iona na korozijske karakteristike legure tako da su ispitivanja provedena pri pH = 3.4, 5.4 i 7.4, a također pri koncentracijama NaCl otopine od 0.1%, 0.9% i 1.5%, pri temperaturi od 37 ^{o}C. Korištene su metoda mjerenja otvorenog strujnog kruga, metoda linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon elektrokemijskih ispitivanja elektrodne površine su ultrazvučno isprane u deioniziranoj vodi osušene i ispitane svjetlosnim mikroskopom te je na njima napravljena SEM/EDS analiza. Elektrokemijska ispitivanja su pokazala da povišenje koncentracije elektrolita kao i sniženje pH vrijednosti otopine dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga, porasta vrijednosti gustoća korozijske struje, smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora i pojave većih oštećenja elektrodne površine uslijed intenzivnijih korozijskih procesa. To je potvrđeno analizom površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja.

Ključne riječi: CuAlMn legura, korozija, NaCl otopina, polarizacija, SEM/EDS

SUMMARY

The corrosion behavior of CuAlMn alloy obtained by the melt spinning method in NaCl solution deaerated with Ar was investigated. The effect of the electrolyte pH and the concentration of chloride ions on the corrosion characteristics of the alloy was monitored so investigations were carried out at pH = 3.4, 5.4 and 7.4, and also at NaCl solution concentrations of 0.1%, 0.9% and 1.5%, at a temperature of 37 ^{o}C. Open circuit potential measurement, linear and potentiodynamic polarization method were used. After electrochemical investigations, electrode surfaces were ultrasonically washed in deionized water, dried and examined with a light microscope and a SEM/EDS analysis. Electrochemical studies have shown that an increase in the electrolyte concentration as well as a decrease in the pH of the solution leads to changes the values of open circuit potential in negative direction, increase in the corrosion current density, decrease in the polarization resistance value, and the appearance of greater damage to the electrode surface due to more intense corrosion processes. This was confirmed by surface electrode analysis after polarization measurements.

Keywords: CuAlMn alloy, corrosion, NaCl solution, polarization, SEM/EDS

Sadržaj

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. KOROZIJA 2
1.1.1. Proces korozije 2
1.1.2. Klasifikacija korozije 3
1.1.2.1. Elektrokemijska korozija 4
1.2. LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA 6
1.2.1. Martenzitna transformacija 6
1.2.2. Pojave kod legura s prisjetljivosti oblika 9
1.2.2.1. Efekt prisjetljivosti oblika 9
1.2.3. Primjena legura s prisjetljivosti oblika 11
1.2.4. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra 12
1.2.4.1. Korozijsko ponašanje bakra 14
1.3. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE 16
1.3.1. DC – tehnike 17
1.3.1.1. Određivanje potencijala otvorenog kruga 17
1.3.1.2. Metoda linearne polarizacije 17
1.3.1.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda 19
2. EKSPERIMENTALNI DIO 21
2.1. Priprema radnih elektroda i elektrolita 21
2.2. Metode ispitivanja i korištena aparatura 22
3 REZULTATI 25
3.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga 25
3.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije 26
3.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja 27
3.4. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom 28
3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine pretražnim elektronskim mikroskopom 30
3.6. Rezultati ispitivanja površine uzoraka energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS) 32
4. RASPRAVA 34
5. ZAKLJUČCI 37
6. LITERATURA 38

UVOD

Termin legure s prisjetljivosti oblika (engl. *shape memory alloys* (SMA)) primjenjuje se za grupu legura koje pokazuju sposobnost vraćanja u njihovo prethodno definirano stanje ili oblik, određenim postupkom toplinske pobude. Navedeni materijali mogu se plastično deformirati na relativno niskim temperaturama te se nakon izloženosti višim temperaturama vraćaju u oblik prije deformacije. Promjena oblika posljedica je austenitno-martenzitne transformacije u strukturi legure. Kao posljedica martenzitne transformacije javljaju se karakteristične pojave u legurama s prisjetljivosti oblika, a najpoznatije su, efekt prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnost, koje određuju uvjete primjene pojedine vrste legura s prisjetljivosti oblika.[1-3]

Najpoznatija i najviše primjenjivana legura s prisjetljivosti oblika je NiTi legura koja posjeduje superiorna svojstva kao što su visoki efekt prisjetljivosti oblika, dobra pseudoplastičnost, visoka korozijska otpornost, biokompatibilnost i povoljna mehanička svojstva.[3-5] Osnovna prednost Cu-legura s prisjetljivosti oblika pred ostalim legurama s prisjetljivosti oblika je njihova niska cijena, lakša proizvodnja (taljenje, lijevanje i kontrola kemijskog sastava) te mogućnost primjene na višim temperaturama. Od različitih Cu-legura s prisjetljivosti oblika, praktičnu primjenu do danas su pronašle CuAlNi, CuAlZn i CuAlMn legure. Prednost CuAlMn legura u odnosu na druge Cu-legure s prisjetljivosti oblika leži u njenoj boljoj oblikovnosti i većoj sili prilikom vraćanja u svoje početno stanje kao i većem kapacitetu prigušenja vibracija. Najznačajnija primjena Cu-legura s prisjetljivosti oblika je za proizvodnju aktuatora, senzora i konektora za mikroelektroničke čipove.[2,6-8]

Zbog svoje raznolike primjene, ovi materijali bivaju izloženi različitim korozivnim sredinama, što može ugroziti njihov mehanički integritet. Kloridni ioni predstavljanju jedan od najčešćih i najopasnijih korozijskih agensa pa su u ovom radu provedena ispitivanja korozijskog ponašanja CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika u NaCl otopinama, pri čemu se pratio utjecaj koncentracije Cl^- iona i pH vrijednosti otopine.

1. OPĆI DIO

1.1. KOROZIJA

Korozija se definira kao nenamjerno razaranje materijala uslijed djelovanja okoline. Tijekom procesa korozije dolazi do promjene u svojstvima materijala što može podrazumijevati i gubitak korisnih svojstava.[9] Prema normi HRN EN ISO 8044 korozija se definira kao kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do potpunog gubitka funkcionalnih svojstava metala ili tehničkog sustava te zagađenja okoliša. Zbog povećanja korozivnosti okoline uzrokovane zagađenjem, korištenja sve većeg broja legura i metalnih konstrukcija tanjih dimenzija kao i zahtjeva za njihovim što dužim trajanjem, danas se velika pozornost posvećuje koroziji kao i zaštiti od korozije.[10]

Koroziju čini niz kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz svog elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Intenzivnost, brzina i druge karakteristike korozije ovise o više čimbenika koji su određeni materijalom koji korodira i njegovom okolinom.[11]

1.1.1. Proces korozije

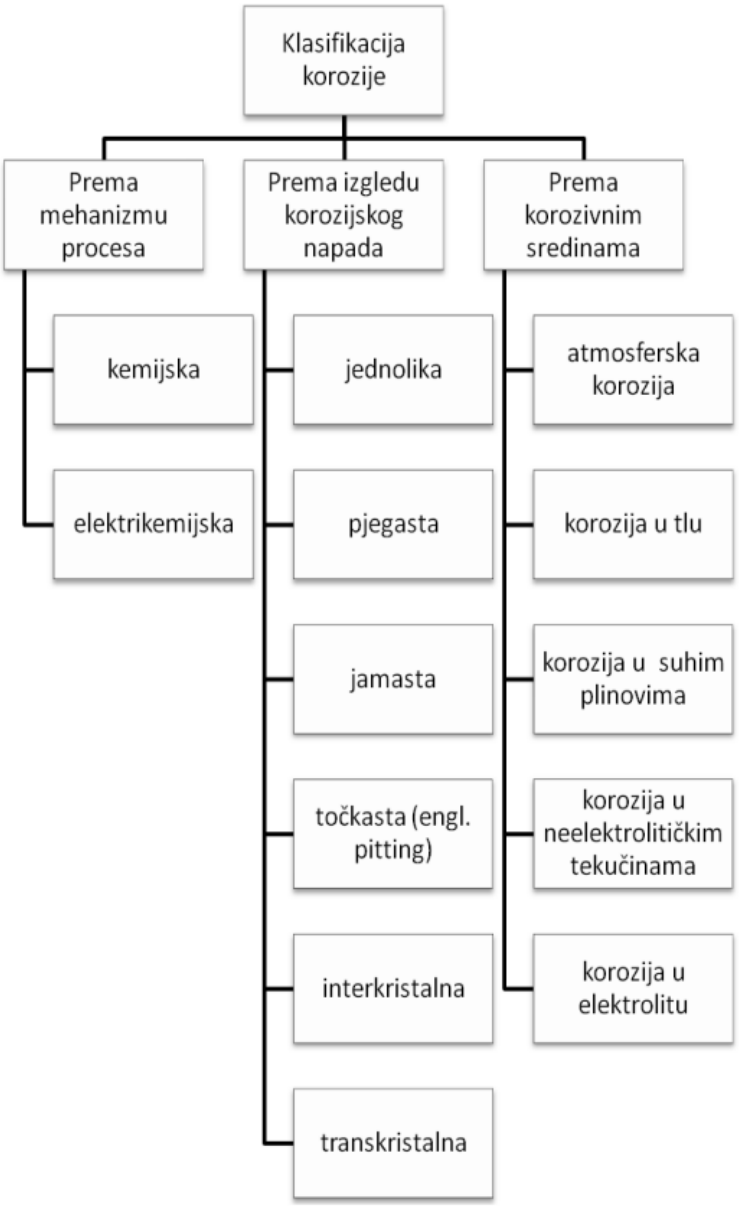
U prirodi se metali nalaze u obliku krutina, odnosno u metalnom stanju. Atomi metala povezani su metalnom vezom. Strukturu metala čini prostorna rešetka u kojoj se nalaze atomi metala, a oko njih su zajednički, delokalizirani elektroni atoma metala, koji su zaslužni za dobru toplinsku i električnu vodljivost metala. Povezivanjem atoma metala s atomima drugih elemenata i njihovim grupiranjem nastali su minerali. Rude, u kojima je koncentriran mineral metala, ishodišna su sirovina u proizvodnji metala.[9]

Metal se dobiva iz ruda pirometalurškim procesima, kojima se sirovini dovodi energija, stoga nastalo metalno stanje sadrži veliku količinu energije. Po svojoj prirodi metali teže svom stabilnom stanju s nižom energijom, ono u kojem su bili u rudama, zbog čega reagiraju s drugim tvarima. U procesu korozije metal snižava energiju i nastaju produkti korozije.[10]

1.1.2. Klasifikacija korozije

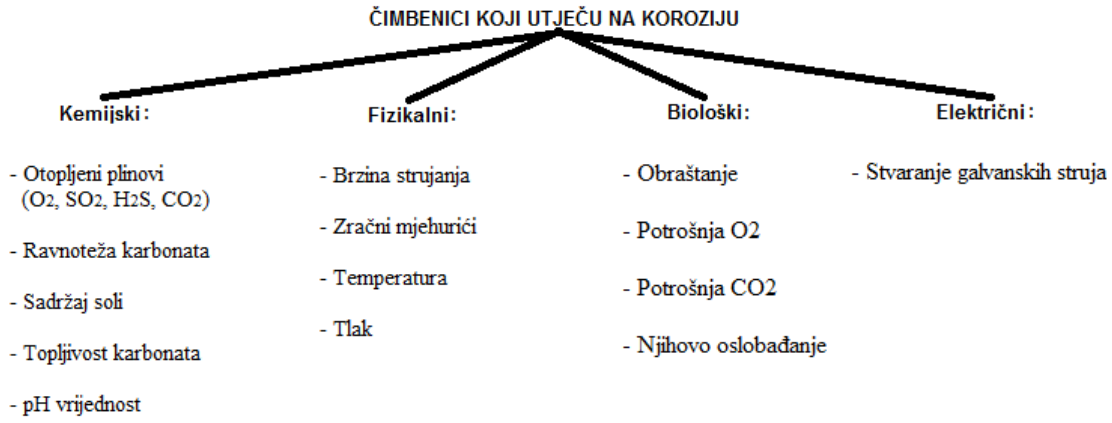
Područje korozije je široko i raznovrsno zbog čega postoji i više podjela i to prema:

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



Slika 1. *Klasifikacija korozijskih procesa*[11]

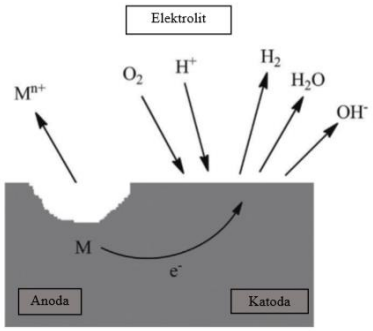
Čimbenici koji utječu na koroziju prikazani su na slici (2):



Slika 2. *Čimbenici koji utječu na koroziju*[12]

1.1.2.1. Elektrokemijska korozija

Korozija metala u elektrolitu uključuje dvije ili više elektrokemijskih reakcija na površini metala(slika 3). Korozijom, elementi metala ili legure iz kristalne rešetke prelaze u okolni medij u ionskom obliku. Promjena energije sustava je pokretačka sila svakog korozijskog procesa. Korozijski produkti mogu biti otopljeni ili kruti, a metal prelazi u oblik niže energije.[13]



Slika 3. *Elektrokemijska korozija* [14]

Osnovni uvjeti za odvijanje elektrokemijske korozije su prisutnost anodnih i katodnih mjesta na površini metala te elektrolit za prijenos elektrona. Elektrokemijska reakcija uključuje gibanje elektrona, što uzrokuje protok struje kroz ćeliju. Na anodnim dijelovima metala dolazi do otapanja i atomi metala u obliku iona prelaze u otopinu pri čemu dolazi do gubitka mase metala. Anoda je uobičajeno mjesto nastanka korozije.

Elektroni nastali anodnom reakcijom otapanja metala iskorištavaju se na katodnim mjestima za reakciju redukcije. Kretanjem nabijenih iona kroz otopinu struja teče od anode ka katodi. Glavna karakteristika elektrokemijskih reakcija je istovremeno odvijanje oksidacije i redukcije.[13] Oksidacijom se otpuštaju elektroni, a redukcijom se vežu.

Sljedećim reakcijama moguće je opisati otapanje metala u otopini kiseline:

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

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

Katoda:

U kiselom mediju:

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

b) u prisustvu kisika: $4H^{+}_{(aq)} + O_{2(g)} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$ (4)

U neutralnom mediju: $H_2O + ½\,O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$ (5)

Kisik u jako kiselim otopinama u pravilu nema značajan utjecaj na proces korozije metala, ali njegov utjecaj do izražaja dolazi u neutralnim otopinama u kojima je dominantna katodna reakcija redukcija kisika.[13]

Brzina elektrokemijske korozije ovisi o mnogim parametrima, a to su:

- vrsta elektrolita,
- sastav i koncentracija otopljenih tvari,
- pH vrijednost,
- stupanj aeracije,
- temperatura,
- relativna brzina strujanja elektrolita,
- produkti korozije čiji se utjecaj znatno povećava ukoliko se nalaze u čvrstom stanju.[15]

Povećanjem koncentracije elektrolita, povećana je vodljivost otopina, a time i brzina korozije. Daljnjim porastom koncentracije proces se ubrzava, postiže maksimalnu vrijednost i počinje usporavati.

Razlog tomu su 2 efekta:

- viskoznost elektrolita raste povećanjem koncentracije što rezultira povećanjem koncentracijske polarizacije,

- dolazi do kočenja kisikove depolarizacije uslijed slabijeg otapanja kisika u koncentriranim otopinama.[15]

1.2. LEGURE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

Legure sa svojstvom prisjetljivosti oblika su metalni materijali koji imaju svojstvo koje se naziva memorijski efekt. Kad se te legure plastično deformiraju na određenoj temperaturi, one će poprimiti svoj izvorni oblik izlaganjem višoj temperaturi, tj. dolazi do njihovog oporavka zbog promjene mikrostrukture. Prilikom oporavka mogu proizvesti pomak ili silu kao funkciju temperature, a mnoge legure mogu proizvesti oboje. Zagrijavanjem ovih legura se može postići promjena oblika i položaja, privlačenje materijala, njegovo proširivanje, savijanje, sabijanje ili vrtnja.[16]

1.2.1. Martenzitna transformacija

Sve legure s prisjetljivosti oblika karakterzira pojava martenzitne fazne transformacije koja predstavlja faznu promjenu između dviju čvrstih faza, a uključuje preraspodjelu atoma unutar kristalne rešetke. Martenzitna transformacija povezana je s neelastičnom deformacijom kristalne rešetke, pri čemu se atomi međusobno i kolektivno pomiču na udaljenosti koje su manje od vrijednosti parametara rešetke.[16]

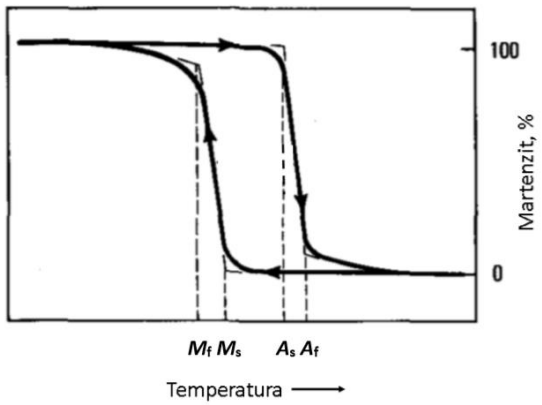
Dvije faze koje su najznačajnije za legure s prisjetljivosti oblika su austenit – A (stabilan na višim temperaturama) i martenzit – M (stabilan na nižim temperaturama), koje imaju različitu kristalnu strukturu.[1] Kada se događa martenzitna transformacija struktura se mijenja iz visoko simetrične (obično kubične) austenitne faze u martenzitnu fazu male simetrije.[16]

Termoelastičnu martenzitnu transformaciju opisuju sljedeće temperature:[17]

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

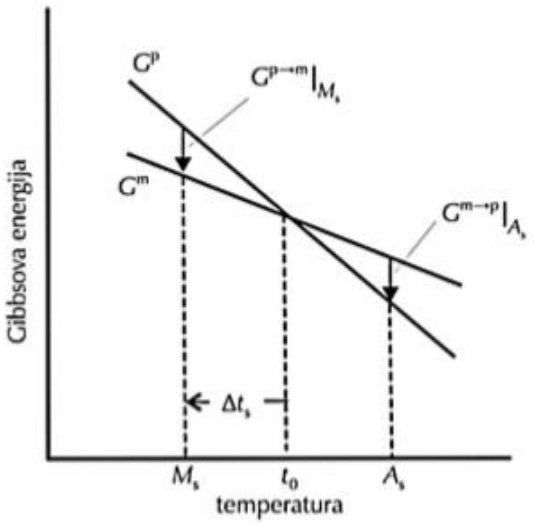
Najvažniji faktori koji utječu na vrijednosti ovih temperatura su: kemijski sastav legure, način toplinske obrade, brzina hlađenja, veličina zrna i broj transformacijskih ciklusa.[17]

Tijekom transformacije, dolazi do pojave temperaturne histereze, zato što se transformacije zagrijavanjem i hlađenjem temperaturno ne preklapaju, kako je prikazano na slici 4.



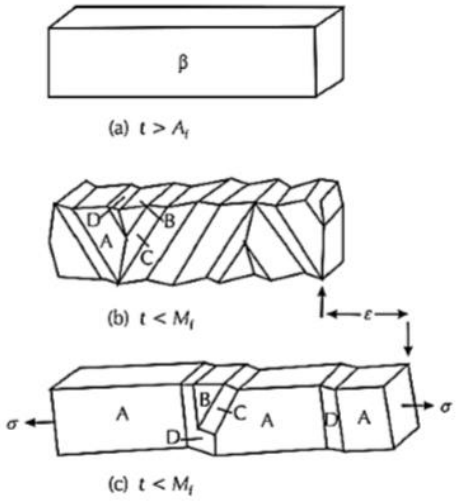
Slika 4. *Martenzitna transformacija u ovisnosti o temperature – shematski prikaz*[18]

Do transformacije dolazi kada Gibbsova energija martenzita postane niža od Gibbsove energije austenita pri temperaturi nižoj od kritične temperature T_0, tj. temperature termodinamičke ravnoteže kod koje su Gibbsove energije obiju faza jednake. Kritična temperatura, T_0, može se opisati kao srednja vrijednost između M_s i A_s. Martenzit nastaje na temperaturi M_s. Promjena slobodne energije predstavlja pokretačku silu procesa za nukleaciju martenzita, a ona je jednaka: $\Delta G^{p\rightarrow m} = G^m - G^p$ gdje su G^m i G^p Gibbsove slobodne energije za martenzitnu i austenitnu fazu (slika 5).



Slika 5. *Shematski prikaz Gibbsove energije austenitne i martenzitne faze te njihova ovisnost o* M_s *i* A_s. ΔT_s *predstavlja pothlađenje potrebno za transformaciju*[17]

Prilikom fazne transformacije ovih legura dolazi do prijelaza iz faze visoke uređenosti (austenitna β-faza – slika 6a) u fazu niske uređenosti (slika 6b). Bez primjene naprezanja, martenzit nastaje spontano, klizanjem ili srastanjem i nema promjene oblika. Ako se primjeni mehaničko opterećenje, martenzitne se pločice reorijentiraju, dolazi do neelastičnog istezanja te u smjeru primijenjenog naprezanja nastaje dominantna varijanta A martenzita (slika 6c).



Slika 6. (a) *Shematski prikaz kristala β faze*, (b) *spontano nastali martenzit (A, B, C, D – sraslačke varijante nakon hlađenja i transformacije u martenzit)*, (c) *martenzitna struktura nakon podvrgavanja naprezanju*[1,18]

Tablica 1. *Faze prisutne u ravnotežnim dijagramima legure CuAlNi*[2]

Faza	Opis
α	primarna čvrsta otopina Al i Ni u bakru, plošno centrirana kubična rešetka
β	visokotemperaturna neuređena faza bazirana na Cu3Al, prostorna centrirana kubična rešetka
β1	niskotemperaturna nezređena faza, bazirana na Cu3Al, D03 struktura
γ1	kompleksna faza Cu9Al4, kubična struktura
martenzit	uređena faza ortorombske strukture
NiAl	uređena faza, prostorna centrirana kubična rešetka

1.2.2. Pojave kod legura s prisjetljivosti oblika

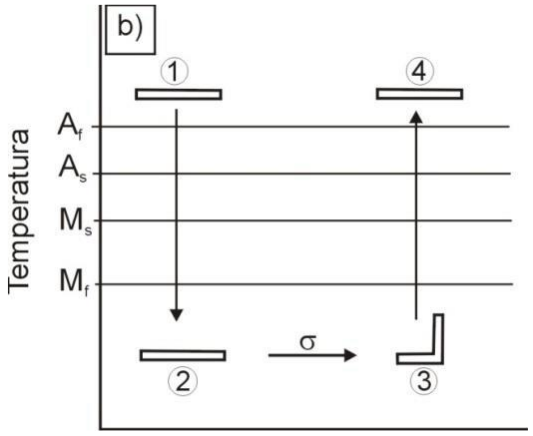
Legure s prisjetljivosti oblika karakterizirane su s nekoliko termomehaničkih pojava poput pseudoplastičnosti, superelastičnosti, efekta prisjetljivosti oblika i tzv. „rubber-like“ ponašanje.[19]

1.2.2.1. Efekt prisjetljivosti oblika

Efekt prisjetljivosti oblika može biti jednosmjerni i dvosmjerni efekt (pseudoplastičnost). U svim legurama s prisjetljivosti oblika trenutačni oblik dobiva se određenim postupkom, tj. toplinskom ili termomehaničkom obradom (tzv. „trening“ ili programiranje slitine). Najpoznatija metoda programiranja je deformiranje na povišenim temperaturama, iznad temperature A_f nakon čega slijedi hlađenje na sobnu temperaturu, pri čemu je legura stalno podvrgnuta naprezanju.[16]

Jednosmjerni efekt

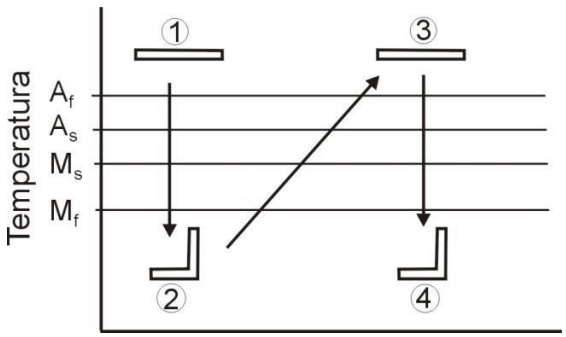
Kada se legura podvrgne mehaničkom opterećenju, naprezanje doseže kritičnu vrijednost, započinje transformacija samoprilagodljivog martenzita u deformacijski inducirani martenzit pod daljnjim opterećenjem. Kada se materijal rastereti legura zadržava dobiveni oblik koji se može oporaviti zagrijavanjem legure, pri čemu se inducira povratna fazna transformacija. Ovaj efekt se naziva jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika u kojem legura „pamti“ oblik austenitne faze, čiji je shematski prikaz dan na slici 7.[12]



Slika 7. *Shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika*[12]

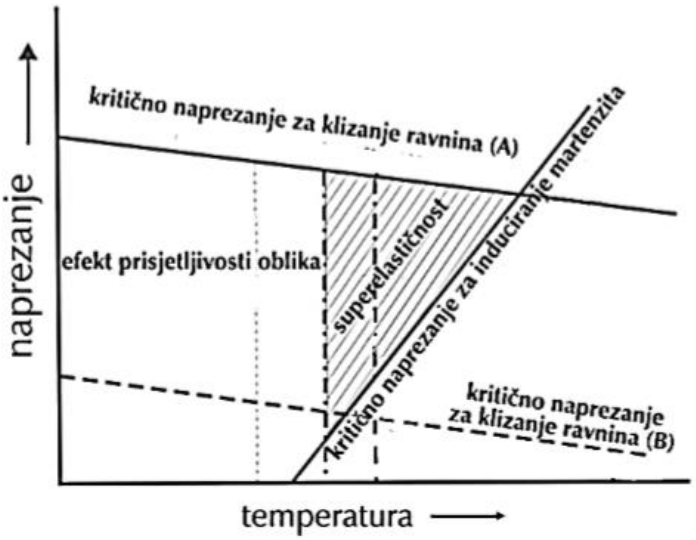
Dvosmjerni efekt

Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika (slika 8) omogućuje da legura mijenja svoj oblik tijekom ciklusa zagrijavanja i hlađenja, između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika. Kako bi legura „zapamtila“ oba oblika, potrebno je izvršiti ″trening″ same legure tj. potrebno je leguru ″naučiti″ željenom obliku.[20]



Slika 8. *Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika*[20]

Pseudoelastičnost i superelastičnost usko su povezani. Pseudoelastična deformacija s naprezanjem induciranom transformacijom austenita u martenzit može se okarakterizirati kao superelastičnost.[1] Odnos je prikazan na slici 9.



Slika 9. *Shematski prikaz područja efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti u ovisnosti o temperaturi i naprezanju*[1]

Superelastičnost je pojava nastajanja martenzitne faze primjenom termomehaničkog opterećenja tijekom kojeg iz austenitne faze, kod konstantne temoerature naprezanjem nastaje inducirani martenzit. Odvija se na temperaturama pri kojima je austenitna faza stabilna, a nastaje uklanjanjem naprezanja.

„Rubber-like“ ponašanje se javlja kod martenzitnog oblika legure, pri kojem se legura deformira kao meka ili pseudoelastična guma (s mogućnošću povrata oblika nakon deformacije). Ovo ponašanje posljedica je reorganizacije atoma unutar kristalne rešetke u nesavršeno posloženoj strukturi legure tijekom dužeg perioda u martenzitnoj fazi.[15]

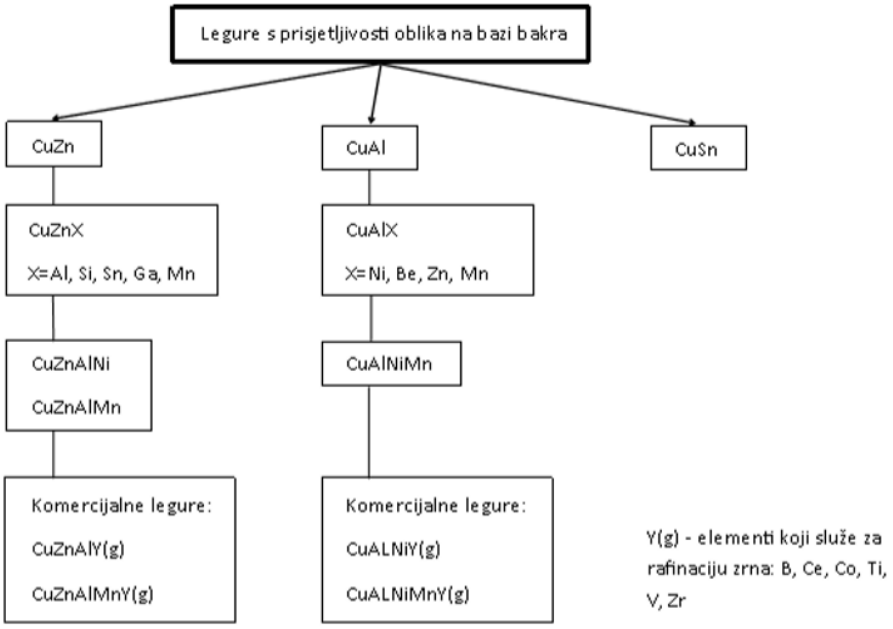
1.2.3. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

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

Koriste se u elektroindustriji za izradu senzora, sigurnosnih ventila, antena za mobilne uređaje, prekidača i električnih spojnica. U strojarskoj industriji primjenu nalaze kao šipke za mostove, cijevne spojnice te elementi za prigušenje vibracija. U medicini se od ovih legura izrađuju implantati (stentovi, fiksatori kralježnice, vijci), filtri krvnih žila, ortodontske naprave, okviri naočala itd.[21]

1.2.4. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure na bazi bakra su zanimljive zbog svoje niske cijene i jednostavnije proizvodnje u usporedbi s NiTi legurama kao komercijalno najzastupljenijima legurama. Mogu se grupirati u tri kategorije s obzirom na glavne legirne elemente: CuZn, CuAl i CuSn legure.[8] Detaljna podjela prikazana je shematski na slici 10.



Slika 10. *Legure na bazi bakra s potencijalom prisjetljivosti oblika*[8]

Leguru CuAlNi karakterizira slaba obradivost i krhkost kao posljedica intergranularnog loma, što ograničava njenu praktičnu primjenu. S druge strane, prednost joj je ta što ima bolju toplinsku stabilnost i više radne temperature: temperature martenzitnih transformacija su u području od -200 do 200°C.[2]

Svojstva legure CuAlNi u odnosu na legure NiTi i CuZnAl prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Usporedba svojstava legure CuAlNi u odnosu na NiTi i CuZnA[2]

Svojstva slitina	CuAlNi	NiTi	CuZnAl
Talište / °C	1000 - 1050	1250	1020
Granica razvlačenja / MPa	400	580	80 - 200
Vlačna čvrstoća / MPa	500 - 800	800 - 1000	500 - 600
Duktilnost / %	5 - 7	54	15
Zamorna čvrstoća (10^6 ciklusa) / MPa	350	350	270
Toplinski kapacitet / J kg^{-1} °C	373 - 574	450 - 620	390 - 400
Toplinska provodnost na 20°C / W mK^{-1}	30 - 75	8,6 - 18	84 - 120
Entalpija transformacije / kJ kg^{-1}	9	28	7
Gustoća / kg m^{-3}	7100 - 7200	6400 - 6500	7540 - 8000
Latentna toplina / J kg^{-1}	7000 - 9000	19000 - 32000	7000 - 9000
Električna otpornost / 10^6 Ωm^{-1}	0,1 - 0,14	0,5 - 1,1	0,07 - 0,12
Koeficijent toplinskog širenja / 10^{-6} K^{-1}	17	6,6 - 11	17
Maksimalno naprezanje pri oporavku / MPa	300 - 600	500 - 900	400 - 700
Uobičajeno radno naprezanje / MPa	70	100 - 130	40
Maksimalna transformacijska deformacija / %			
broj ciklusa: 1	5 - 6	6 - 8	4 - 6
broj ciklusa: < 10^2	4	6 - 8	4
broj ciklusa: <10^5		2 - 4(3)	
broj ciklusa: <10^7		0,5	
Normalni broj toplinskih ciklusa	> $5 \cdot 10^3$	> 10^5	> 10^4
Youngov model elastičnosti / GPa	80 - 100	28 - 83	70 - 100
Temperature transformacija promjene oblika / °C	-200 - 200	-200 - 110	-200 - 150
Temperaturna histereza / °C	20 - 40	2 - 50	5 - 20
Maksimalni jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika / %	6	7	4
Uobičajeni dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika / %	1	3,2	0,8
Maksimalna temperatura pregrijanja / °C	300	400	150
Kapacitet prigušenja vibracija / %	10 - 20	15 - 20	30 - 85
Veličina zrna / µm	25 - 100	1 - 100	50 - 150

1.2.4.1. Korozijsko ponašanje bakra

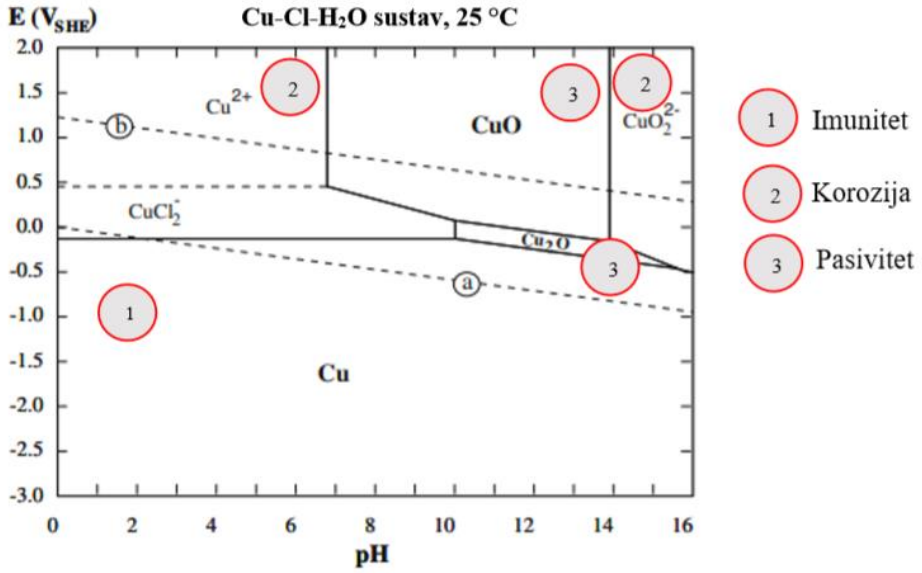
Kada se bakar nalazi u okolišu velike oksidacijske moći, pri povišenim temperaturama (T > 200°C), doći će do njegove oksidacije. Takav proces karakteriziran je pojavom smeđeg, čvrsto prianjajućeg sloja Cu_2O. Brzina oksidacije ovisi o mediju u kojem se bakar nalazi, pa će tako najbrža biti u kisiku dok će u vodenoj pari i ugljikovom(IV) oksidu biti najsporija. U sredinama koje sadrže H_2S i Cl_2 u uvjetima visoke temperature i velike vlažnosti doći će do korozije bakra. Ukoliko bakar dođe u kontakt s gorivima, tekućim mazivima i sl., proces korozije odvijat će se brzo, a karakterizira ga nastanak površinskog sloja crne boje. Takav sloj čine CuS i Cu_2S, a pokazuje slaba zaštitna svojstva.[15]

Bakar se svrstava u materijale koji ne korodiraju u neoksidirajućim kiselinama budući da, zbog standardnog elektrodnog potencijala ne korodira uz razvijanje vodika. Međutim, u oksidirajućim kiselinama će doći do korozije pri čemu se najviše izdvaja koncentrirana dušična kiselina. Otapanje bakra u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini karakterizira nastajanje $[CuCl^2]^-$ i $[CuCl_4]^{2-}$ kompleksa, dok su $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ i $[Cu(NH_3)_2]^+$ kompleksi karakteristični za otapanje bakra u amonijakalnim otopinama. U vodama koje sadrže kisik stvara se zaštitni sloj koji dobro prianja uz površinu metala.[2]

Bakar se u atmosferi s prisutnom vlagom pokriva patinom, odnosno slojem korozijskih produkata plavkaste i zelenkaste boje. Takav sloj ima snažno zaštitno djelovanje, a sastoji se od bakrovog hidroksida i drugih spojeva, ovisno o mediju u kojem se bakar nalazi.[2]

Za proučavanje korozije metala bilo je važno razviti dijagrame koji pokazuju ovisnost elektrodnog potencijala (*E*) o pH vrijednosti. Ovi dijagrami nazivaju se Pourbaixovi dijagrami, a pokazuju stabilnost metala i korozijskih produkata u vodenim otopinama, odnosno uvjete pri kojima je metal stabilan i neće korodirati, pri kojima se pojavljuje pasivnost metala te pri kojima dolazi do korozije.[13]

Na slici 11 je prikazan Pourbaixov dijagram za bakar. Bakar je umjereno plemeniti metal čije se područje imuniteta proteže iznad linije koja predstavlja granicu razvijanja vodika.



Slika 11. *Pourbaixov dijagram za bakar*[21]

Bakar korodira pod umjereno kiselim i jako kiselim uvjetima kada je oksidacijska moć okoliša visoka. Do korozije će također doći i u vrlo alkalnim sredinama u uvjetima srednjeg do jakog oksidacijskog potencijala. Otpornost na koroziju javlja se u neutralnim i alkalnim sredinama budući da je imun u redukcijskim uvjetima i razvija zaštitne filmove (odnosno dolazi do pasivacije) u oksidacijskim uvjetima. Bakar je imun na korozijske napade u visoko redukcijskim, jako kiselim uvjetima, ali će korodirati pod umjereno oksidirajućim, jako kiselim uvjetima. U odsustvu otopljenog kisika ili drugih oksidirajućih tvari, neće doći do korozije u jakoj HCl kiselini, ali ukoliko je prisutno neko oksidirajuće sredstvo brzo dolazi do korozije. Ukoliko je u korozivnoj sredini prisutan kisik to je dovoljno da se povećaju oksidacijski uvjeti te da se bakar iz područja imunosti prevede u područje korozije.[13]

1.2.4.2. Korozijsko ponašanje legura bakra

U proteklih 40 godina provedena su intenzivna istraživanja mehanizama korozije legura bakra.[22,23] Mansfeld i suradnici su ispitivali koroziju legura bakra kao što su Cu-Ni, Cu-Al i Cu-Zn u neutralnoj morskoj vodi.[24] Kod ispitivanih legura utvrđeno je otapanje legirnih elemenata izloženih korozivnom mediju, dok je interkristalna korozija zamijećena na uzorcima koji su bili izloženi morskoj vodi u trajanju od 30 dana.

Yamashita i suradnici[25,26] su zamijetili pojavu interkristalne korozije i korozijskog pucanja uz naprezanje (engl. *stress corrosion cracking*) kod legure Cu-9at.% Al.

Badawy i suradnici su ispitivali utjecaj različitih postotaka legirnog elementa Ni u Cu-Ni legurama pri čemu su utvrdili da s povećanjem sadržaja nikla dolazi do smanjenja korozije u neutralnim otopinama natrijeva klorida.[21,27]

Ispitivanjem korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.1 %; 0.5 %; 0.9 % i 1.5 % NaCl otopini utvrđeno je da povećanjem koncentracije otopine dolazi do porasta gustoća korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora što ukazuje na intenzivniju koroziju legure, pri čemu se jamičasta korozija javlja u 0,5 % otopini NaCl i kod većih koncentracija klorida.[28] Toplinska obrada CuAlNi legure ima povoljan učinak na povećanje korozijske otpornosti legure.[29]

1.3. METODE ISPITIVANJA KOROZIJE

Za praktične primjene su važne brze i točne metode mjerenja brzine korozije. Zbog elektrokemijske prirode korozijskih procesa primjenjuju se različite elektrokemijske metode kako bi se odredila brzina korozije.

Prednosti elektrokemijskih metoda su:
- relativno kratko vrijeme mjerenja,
- visoka točnost,
- mogućnost kontinuiranog praćenja korozije.

Glavni nedostatak svih elektrokemijskih metoda je neizbježan poremećaj korozijskog sustava polarizacijom, koja dovodi do promjene u površinskoj strukturi i hrapavosti, formiranja površinskih slojeva itd.[30]

Kako bi se odredio intenzitet korozije primjenjuju se različite elektrokemijske mjerne tehnike. Razlikuju se:
- Tehnike s istosmjernom strujom (engl. *direct current technics*, DC)
- Tehnike s izmjeničnom strujom (engl. *alternating current technics*, AC)

1.3.1. DC – tehnike

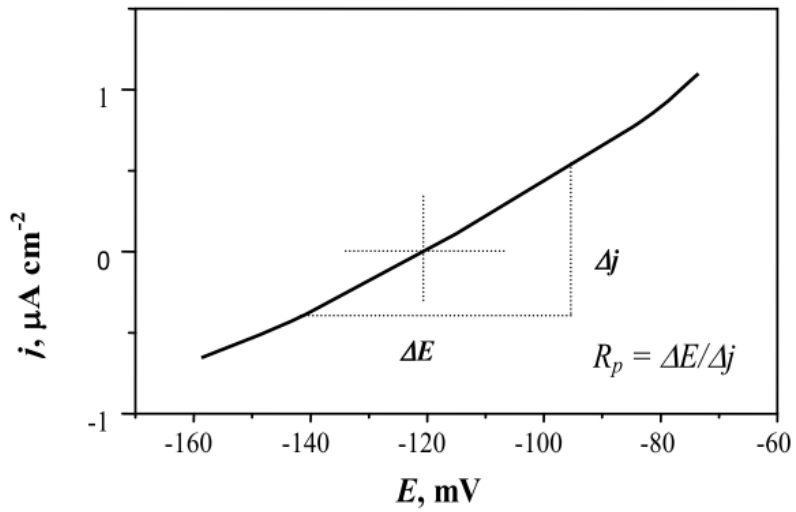
DC tehnike upotrebljavaju polarizacijske metode mjerenja, pri čemu se tijekom mjerenja snimaju krivulje struja - napon. Na temelju rezultata moguće je odrediti korozijsko ponašanje određenih metala pomoću anodnih i katodnih krivulja. Za provedbu ovakvih ispitivanja potrebna je elektrokemijska ćelija u kojoj se nalaze radna, pomoćna, i referentna elektroda. Elektrode se spajaju na uređaj (potenciostat/galvanostat) pomoću kojeg se kontrolira signal pobude (električni napon ili struja).[2] Pri ispitivanju procesa korozije elektrokemijskim tehnikama koje koriste istosmjernu struju, upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj mjerenja je snimiti polarizacijsku krivulju i odrediti korozijske parametre. Na osnovi dobivenih anodnih i katodnih krivulja polarizacije, dobije se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.

1.3.1.1. Određivanje potencijala otvorenog kruga

Mjerenje potencijala otvorenog kruga zasniva se na praćenju potencijala metala odmah po uranjanju elektrode u elektrolit do uspostave stacionarnog stanja. Kod ovog mjerenja ne dovodi se struja izvana već je električni krug između radne i protuelektrode otvoren. Potencijal metala se trenutno mijenja njegovim uranjanjem u otopinu elektrolita zbog adsorpcije suprotno nabijenih iona na njegovu površinu. Promjene vrijednosti potencijala metala mogu biti pozitivne ili negativne, što ovisi o elektrokemijskim procesima koji se odvijaju na površini. Ukoliko se na metalu uronjenom u elektrolit stvara oksidni film, potencijal se pozitivira, dok se u slučaju adsorpcije negativnih iona i stvaranja metalnih kompleksa potencijal negativira. Ove promjene su u početku intenzivne, a zatim se smanjuju s vremenom i u nekom trenutku dolazi do stabilizacije potencijala. Elektrokemijska mjerenja se u pravilu izvode nakon uspostave tzv. stabilnog stanja.[31]

1.3.1.2. Metoda linearne polarizacije

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja – potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 20$ mV). Prema F. Mansfeldu[32], odnos struje i potencijala u tom području je linearan (slika 12).



Slika 12. *Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu*[33]

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

$$R_P = \frac{\Delta E}{\Delta i}\ [\Omega cm^2] \tag{6}$$

Princip određivanja polarizacijskog otpora vrlo je jednostavan. Snimi se polarizacijska krivulja u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga i iz nagiba linearnog dijela krivulje odredi se vrijednost polarizacijskog otpora. M. Stern i A. L. Geary[34] postavili su jednadžbu (7) koja omogućuje izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora, a parametar *B* dobije se iz nagiba Tafelovih pravaca (8):

$$i_{kor} = \frac{B}{R_P} \tag{7}$$

$$B = \frac{\beta_a+\beta_k}{2{,}303\ (\beta_a+\beta_k)} \tag{8}$$

gdje su:

β_a- anodni Tafelov nagib

β_k – katodni Tafelov nagib

i_{kor} – korozijska struja

1.3.1.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Butler -Volmerovom jednadžbom opisana je ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:[10]

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] \right\} - \exp\left[-\frac{\alpha z F}{RT} \eta \right] \quad (9)$$

gdje je:

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

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

α – koeficijent prijenosa

z – broj izmijenjenih elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 9.648 \times 10^4$ C mol^{-1}

R – opća plinska konstanta, $R = 8.314$ J K^{-1} mol^{-1}

T – temperatura (K)

η – prenapon (V)

Iz izraza (9) se jasno vidi da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne gustoće struje i katodne gustoće struje.

Jednadžba se može pojednostaviti povećanjem napona u katodnom ili anodnom smjeru jer se na taj način zanemari katodna odnosno anodna komponenta struje. Kada je anodni prenapon toliko velik da se katodna struja može zanemariti, Butler – Volmerova jednadžba poprima sljedeći oblik:[10]

$$i = i_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (10)$$

Isto tako, ako se povećava katodna polarizacija doći će do smanjenja anodne struje pa su ukupna gustoća struje i gustoća struje redukcije jednake:

$$i = i_0 \exp\left[-\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \quad (11)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiju se jednadžbe tzv. Tafelovih pravaca:

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)}\log i_0 + \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)}\log i_{\mathrm{A}} \tag{12}$$

odnosno

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF\alpha}\log i_0 - \frac{2.303RT}{zF\alpha}\log i_{\mathrm{K}} \tag{13}$$

gdje su:

i_A – gustoća anodne struje

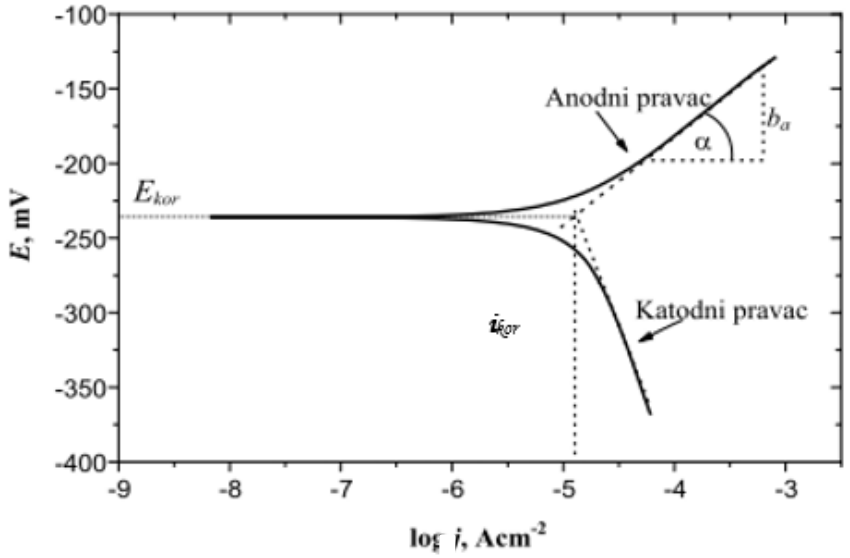
i_K – gustoća katodne struje

b_a i b_k predstavljaju nagibe anodnih odnosno katodnih pravaca, a dani su izrazima:

$$b_{\mathrm{a}} = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \tag{14}$$

$$b_{\mathrm{k}} = -\frac{2.303RT}{zF\alpha} \tag{15}$$

Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izvodi se na način da se ispitivana elektroda polarizira (promjena potencijala radne elektrode) u katodnom i anodnom smjeru do potencijala otvorenog strujnog kruga. Dobiveni rezultati eksperimentalnog mjerenja, gustoća struje i potencijal, prikazuju se u polu – logaritamskom obliku, kao što je prikazano na slici 13.

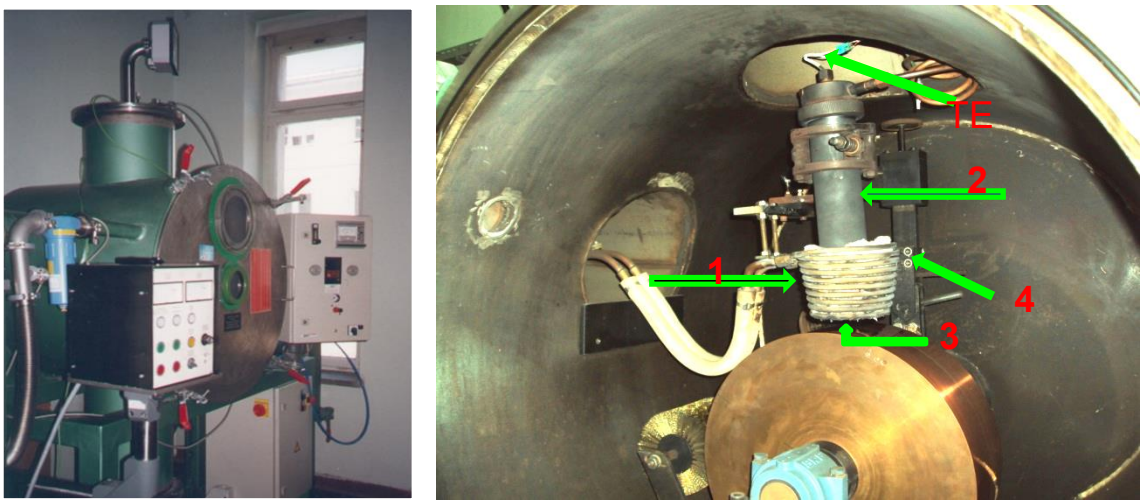


Slika 13. *Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja*[10]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema radnih elektroda i elektrolita

Trake legure CuAlMn (sastava 82.2% Cu, 10.4% Al i 7.4% Mn u mas. %) dobivene su metodom brzog hlađenja (engl. *melt spinning metodom*) na uređaju prikazanom na slici 14.



Slika 14. *a) Fotografija uređaja za dobivanje traka legura metodom brzog hlađenja na Prirodoslovno-tehničkom fakultetu Sveučilišta u Ljubljani, b) fotografija unutrašnjosti uređaja*

Postupak započinje induktivnim taljenjem legure (1) u posebnom loncu za taljenje (2), u kojem vlada nadtlak nad talinom. Talina se preko mlaznice (3), koja se nalazi u donjem dijelu lonca, brizga na obodnu površinu rotirajućeg vodom hlađenog bakrenog valjka promjera 40 cm. Mlaznice su izmjenjive i mogu biti različitih dimenzija, što ovisi o fizikalnim svojstvima taline, a uobičajeno su reda veličine oko 1 mm. Talina zbog površinskog naprezanja ne teče sama, već počinje teći zbog nadtlaka u loncu za taljenje. S brojem (4) označen je modul za pozicioniranje koji omogućava nagib lonca i podešavanje odgovarajućeg kuta između mlaznice i obodne površine valjka, dok je oznakom TE označen termoelement Pt-PtRh (S-tip). Zbog centrifugalne sile talina se odvaja od kotača i nastaje traka legure širine 1 – 5 mm i debljine 20 – 50 µm.

Na ovaj način dobivene tanke trake režu se na odgovarajuće dimenzije, a zatim im se jedan kraj lemljenjem spoji s izoliranom bakrenom žicom. Nakon ultrazvučnog čišćenja u etanolu i sušenja lemni spoj se izolira s poliakrilatom kako bi se spriječila pojava galvanske korozije pri izlaganju elektrode otopini elektrolita.

Na ovaj način dobivene su elektrode koje se zbog male debljine traka ne mogu mehanički obraditi. Površina elektroda obrađuje se ultrazvučnim čišćenjem u etanolu i ispiranjem deioniziranom vodom prije uranjanja u elektrolit.

Kao radni elektrolit koristile su se 0.1%, 0.9% i 1.5% NaCl otopine, koje su se pripremale otapanjem izračunate i izvagane mase soli u deioniziranoj vodi. Otopinama je podešen pH na 7,4 pomoću 0,1 mol dm^{-3} NaOH i 0.1 mol dm^{-3} HCl otopine. U istraživanjima u kojima se pratio utjecaj promjene pH otopine na korozijsko ponašanje legure, pH vrijednost 0.9% NaCl otopine je podešena na vrijednosti 5.4 i 3.4.

2.2. Metode ispitivanja i korištena aparatura

Elektrokemijska ispitivanja korozijskog ponašanja CuAlMn legure u NaCl otopini provedena su pri temperaturi od 37 °C primjenom metode mjerenja otvorenog strujnog kruga, metode linearne polarizacije i potenciodinamičke polarizacijske metode.

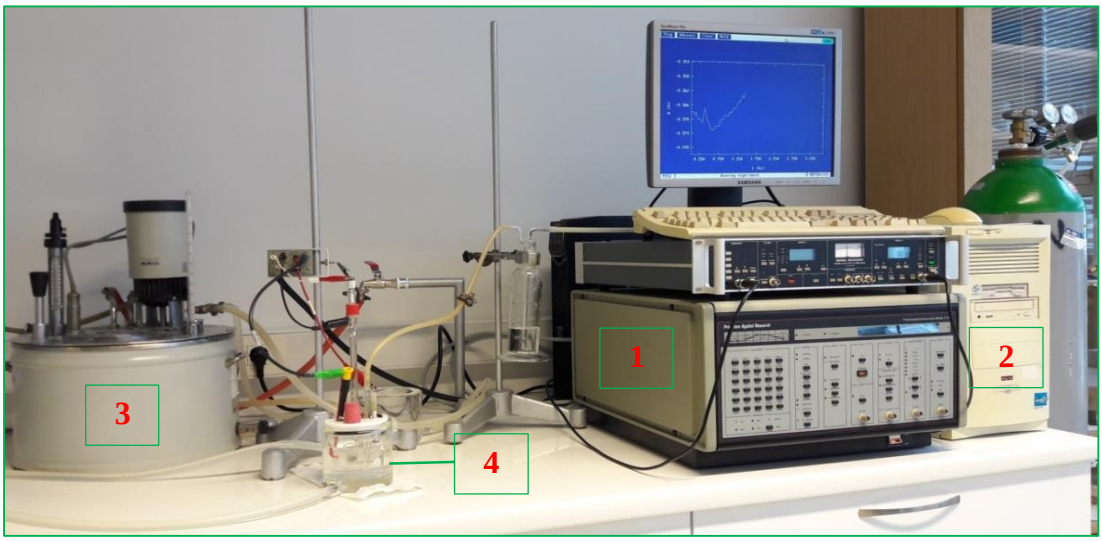
Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{OC}, provedeno je u vremenskom periodu od 60 minuta snimanjem vrijednosti potencijala elektrode svakih 30 sekundi.

Metoda linearne polarizacije primijenjena je u području potencijala od ±20 mV prema E_{OC} pri čemu se potencijal mijenjao od negativih prema pozitivnim vrijednostima s brzinom promjene od 0.2 mV s^{-1}.

Potenciodinamička polarizacijska metoda provedena je u području potencijala od -250 prema E_{OC} do 700 mV s brzinom promjene potencijala 0.5 mV/s.

Nakon elektrokemijskih ispitivanja elektrode su ultrazvučno isprane u deioniziranoj vodi kako bi se s površine uklonili korozijski produkti, osušene, a zatim ispitane pod svjetlosnim mikroskopom uz različita uvećanja. Elektrode su nakon toga spremljene u eksikator u kojem su čuvane do SEM/EDS analize.

Aparatura korištena za elektrokemijska ispitivanja prikazana je na slici 15, a sastojala se od potenciostata/galvanostata Princeton Applied Research PAR M273A (1) spojenog s računalom opremljenog programima za provođenje elektrokemijskih mjerenja (2), termostatske kupelji za održavanje konstantne temperature (3), staklene elektrokemijske ćelije s radnom elektrodom, referentnom zasićenom kalomel elektrodom te Pt-protuelektrodom (4). Otopina elektrolita je prije mjerenja propuhivana s Ar u cilju uklanjanja kisika.



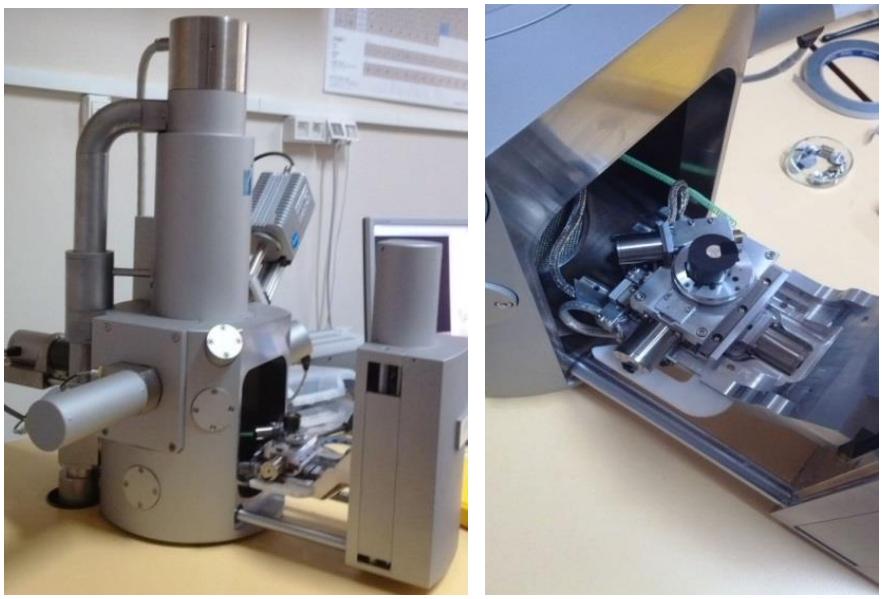
Slika 15. *Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja*

Ispitivanje korodiranih površina provedeno je pomoću svjetlosnog mikroskopa MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. (slika 16.).



Slika 16. *Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.*

Detaljnija analiza stanja površine napravljena je pretražnim elektronskim mikroskopom uz različita uvećanja (slika 17) u Laboratoriju za razvoj i primjenu materijala Metalurškog fakulteta u Sisku, a također je napravljena i EDS analiza površine kako bi se utvrdili udjeli pojedinih elemenata na određenim pozicijama na površini.

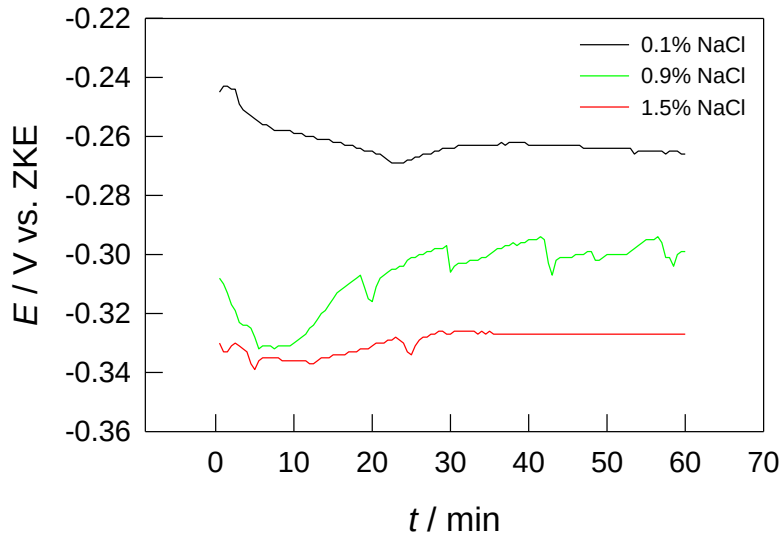


Slika 17. *Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS*

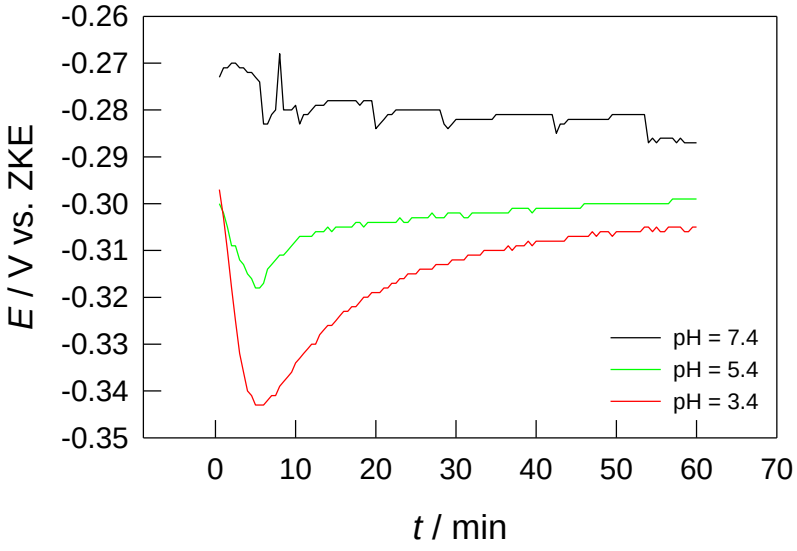
3 REZULTATI

3.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{OC}, CuAlMn legure u NaCl otopini različitih koncentracija, pri temperaturi elektrolita od 37 °C i pH = 7.4 prikazana je na slici 18, dok je na slici 19 prikazana vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0.9 % NaCl otopini (T = 37 °C) pri različitim pH vrijednostima otopine.



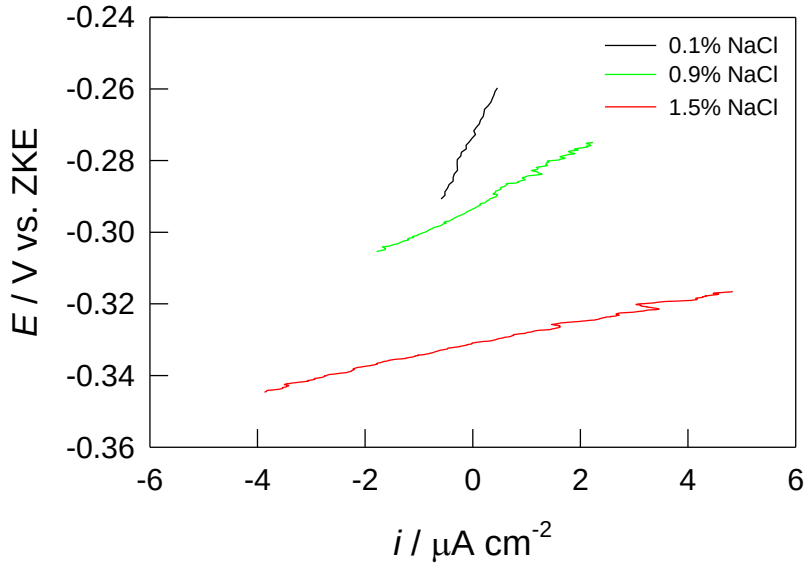
Slika 18. *Vremenska ovisnost E_{OC} za CuAlMn leguru u NaCl otopinama različite koncentracije pri T = 37 °C i pH = 7.4*



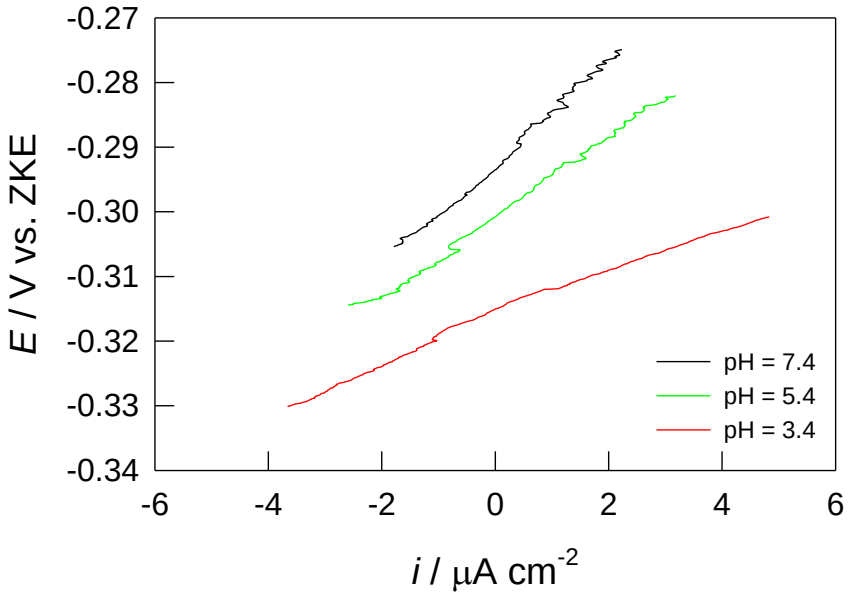
Slika 19. *Vremenska ovisnost E_{OC}* za CuAlMn leguru u 0.9% NaCl otopini različite pH vrijednosti

3.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije

Na slici 20 prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u NaCl otopini različitih koncentracija pri temperaturi elektrolita od 37 °C i pH = 7.4. Utjecaj pH elektrolita na nagib linearnih dijelova polarizacijskih krivulja prikazan je na slici 21.



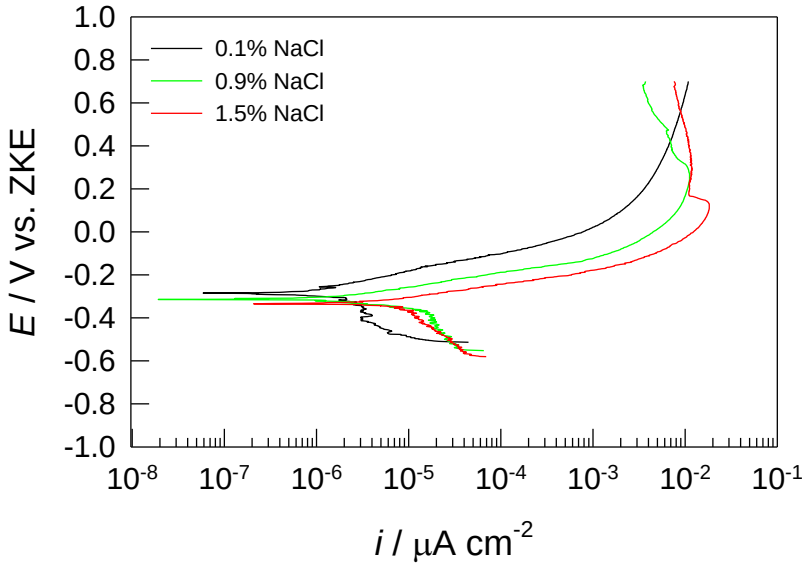
Slika 20. *Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za CuAlMn leguru u NaCl otopini različitih koncentracija*



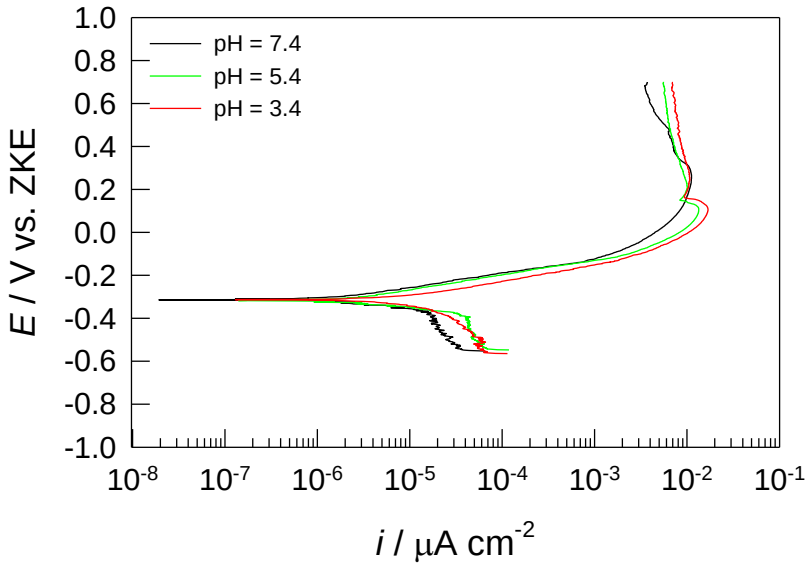
Slika 21. *Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za CuAlMn leguru u 0.9 % NaCl otopini T = 37 °C, različitih pH vrijednosti*

3.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

Na slici 22 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u NaCl otopini različitih koncentracija, dok su na slici 23 prikazane potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0.9 % NaCl otopini pri T = 37 °C i različitim pH vrijednostima otopine.



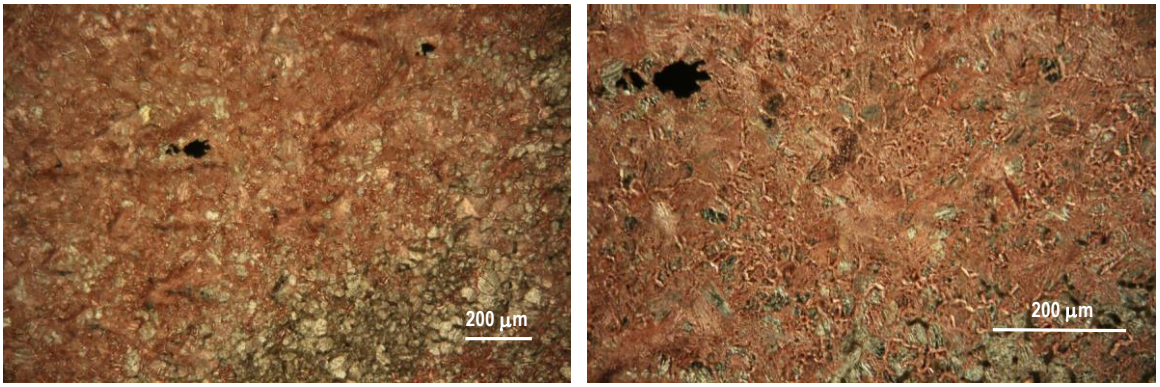
Slika 22. *Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u NaCl otopini različitih koncentracija*



Slika 23. *Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0.9% NaCl otopini (T = 37 °C) različitih pH vrijednosti*

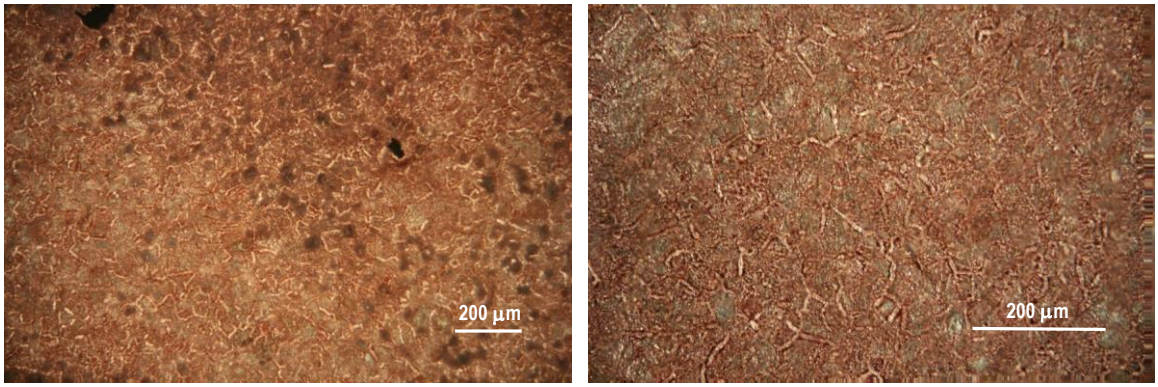
3.4. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površine CuAlMn elektroda ispitane su pomoću optičkog mikroskopa kako bi se utvrdilo stanje njihove površine. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 24-28.



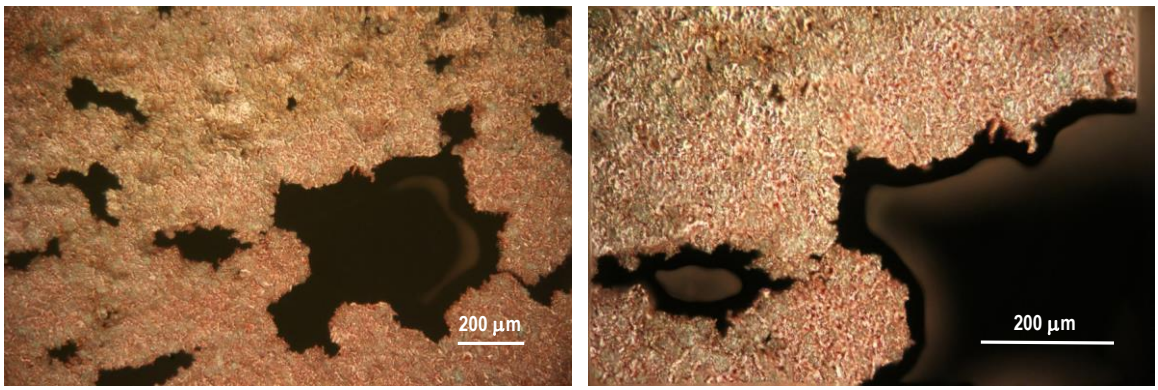
a) b)

Slika 24. *Površina CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.1% NaCl otopini pri pH = 7.4 i T = 37 °C*



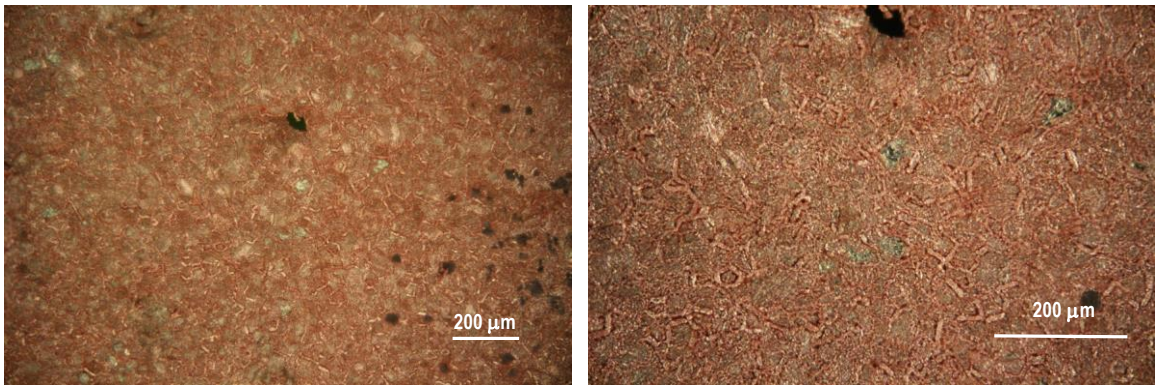
a) b)

Slika 25. *Površina CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9% NaCl otopini pri pH = 7.4 i T = 37 °C*



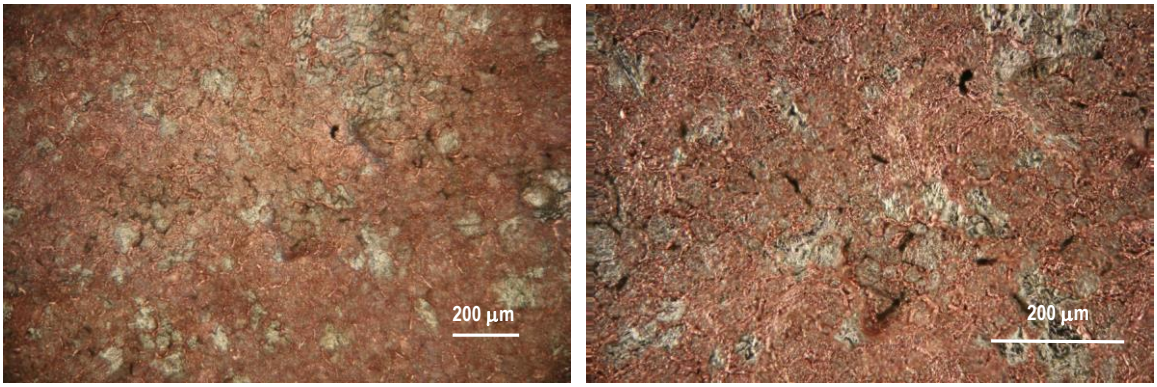
a) b)

Slika 26. *Površina CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1.5% NaCl otopini pri pH = 7.4 i T = 37 °C*



a) b)

Slika 27. *Površina CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9% NaCl otopini pri pH = 5.4 i T = 37 °C*

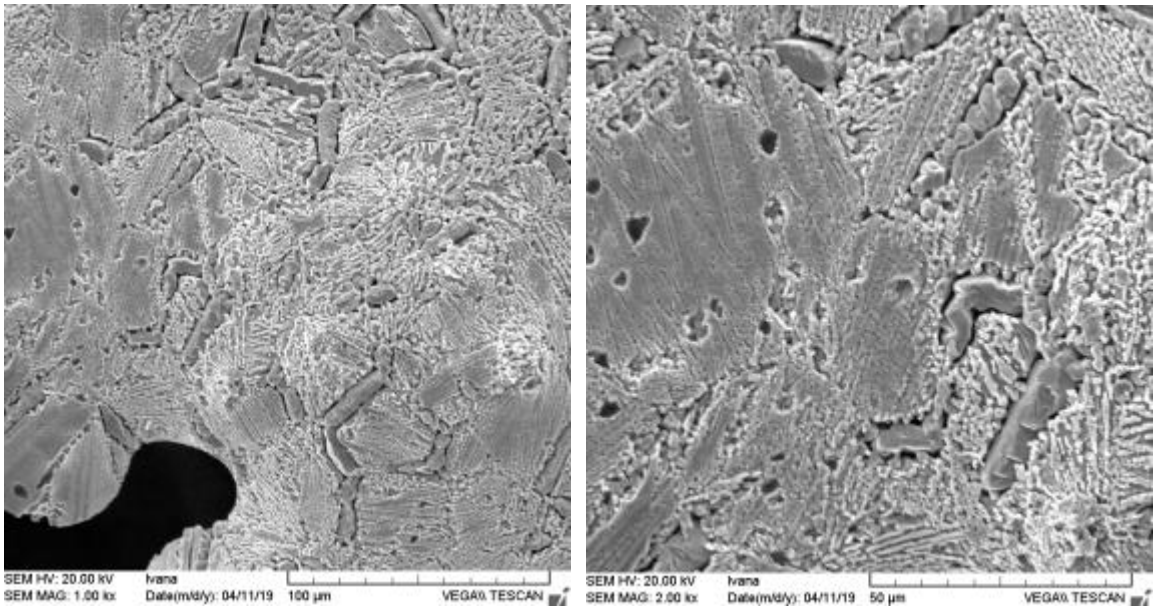


a) b)

Slika 28. *Površina CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9% NaCl otopini pri pH = 3.4 i T = 37 °C*

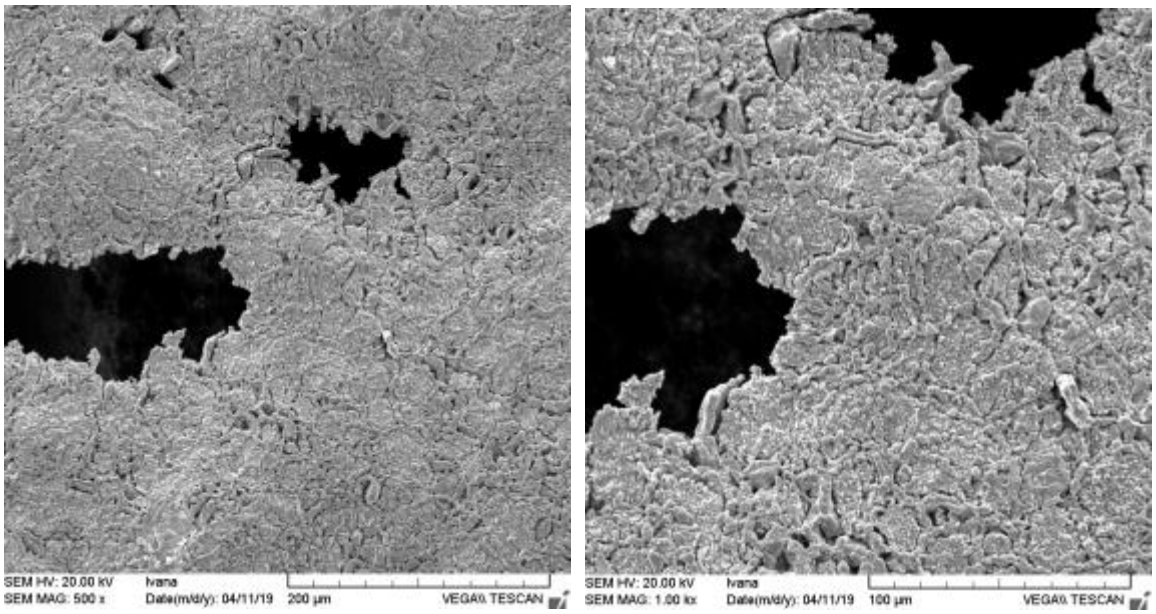
3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine pretražnim elektronskim mikroskopom

Precizniji uvid u stanje površine CuAlMn legure nakon polarizacijskih mjerenja dobiven je ispitivanjem pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa, a rezultati ispitivanja su prikazani na slikama 29-31.



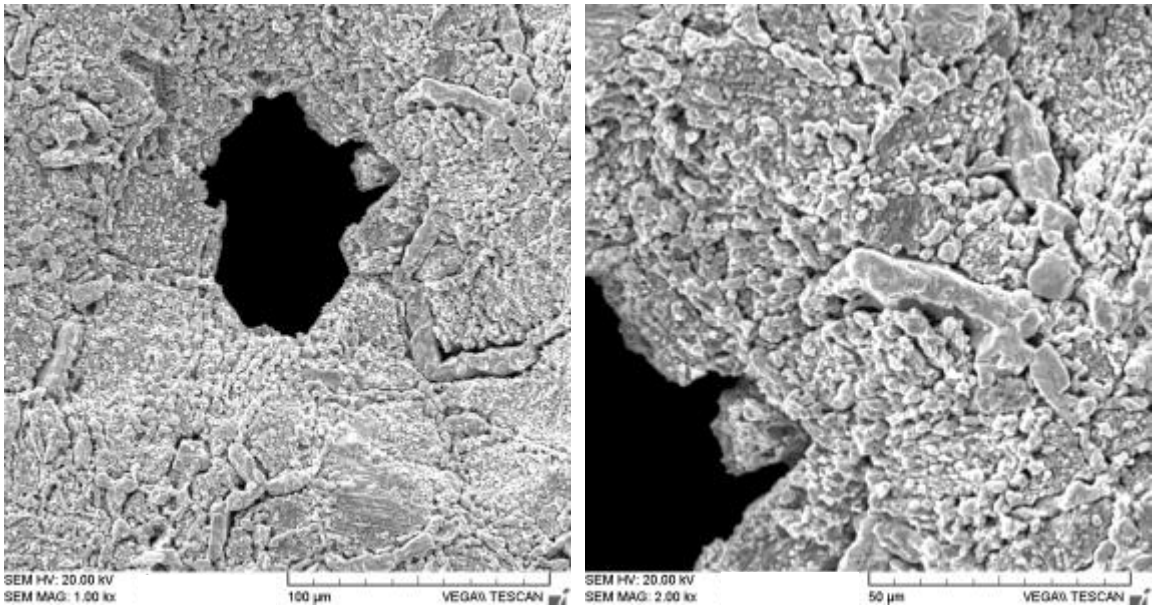
a) b)

Slika 29. *SEM snimke površine CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.1% NaCl otopini pri pH = 7.4 i T = 37 °C pri uvećanju od a) 1000 puta i b) 2000 puta*



a) b)

Slika 30. *SEM snimke površine CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1.5% NaCl otopini pri pH = 7.4 i T = 37 °C pri uvećanju od a) 500 puta i b) 1000 puta*

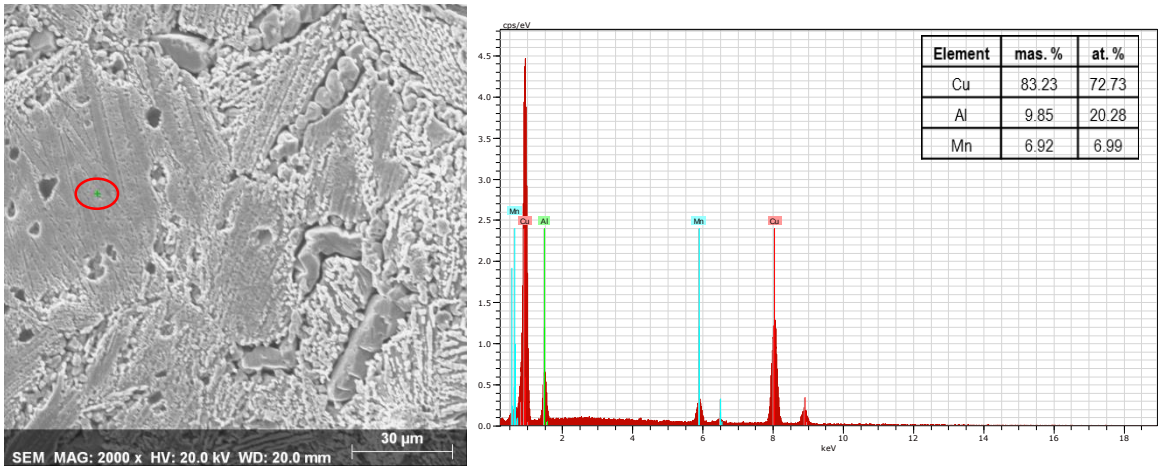


a) b)

Slika 31. SEM Snimke *površine CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9% NaCl otopini pri pH = 3.4 i T = 37 °C pri uvećanju od a) 1000 puta i b) 2000 puta*

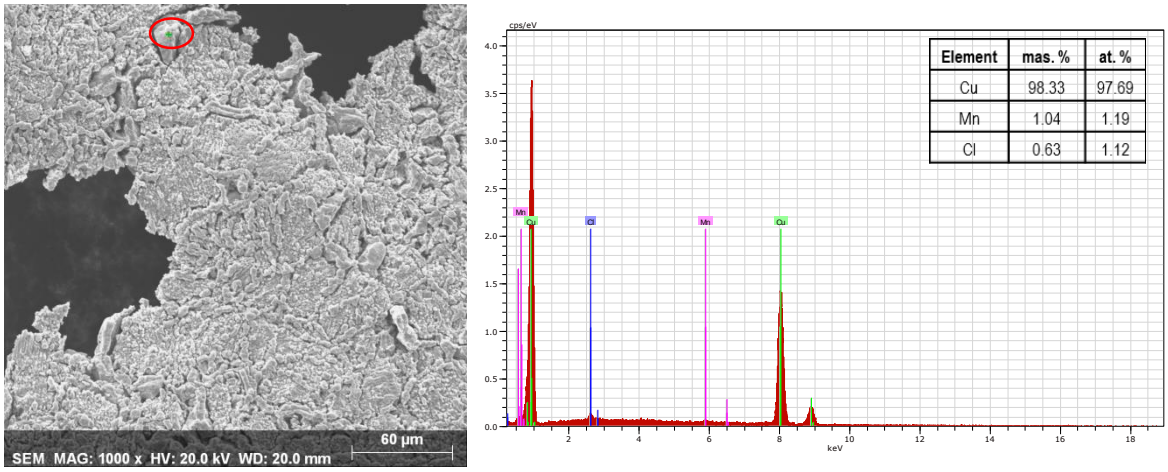
3.6. Rezultati ispitivanja površine uzoraka energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS)

Uz SEM snimke površina korodiranih uzoraka CuAlMn legure na odabranim uzorcima elektroda napravljena je elementarna analiza površine u pojedinim točkama metodom energetski disperzivne rendgenske spektroskopije, a rezultati su prikazani na slikama 32-35.



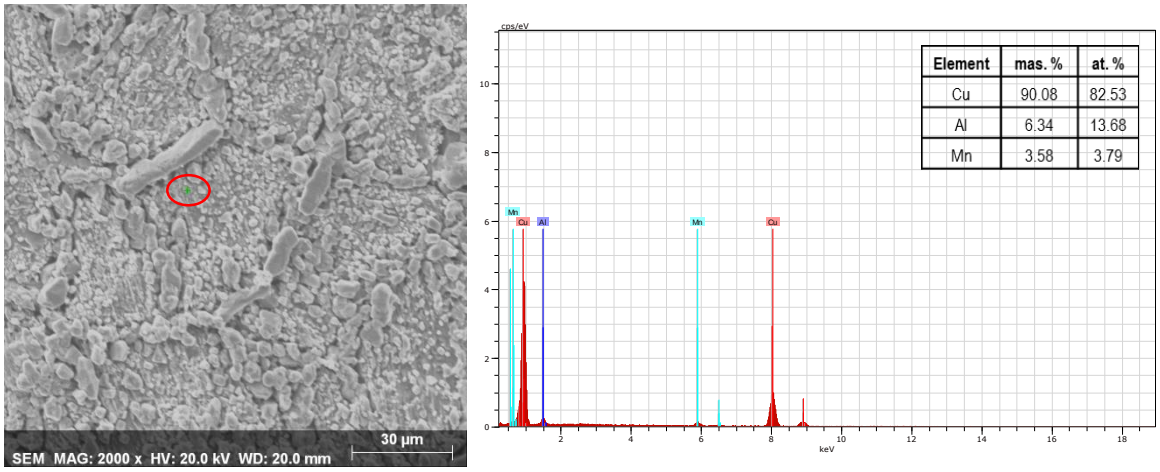
a) b)

Slika 32. *a) SEM snimka površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.1 % NaCl otopini (pH = 7.4 T = 37 °C) uz uvećanje 2000 puta i b) rezultati EDS analize za naznačenu poziciju na slici*



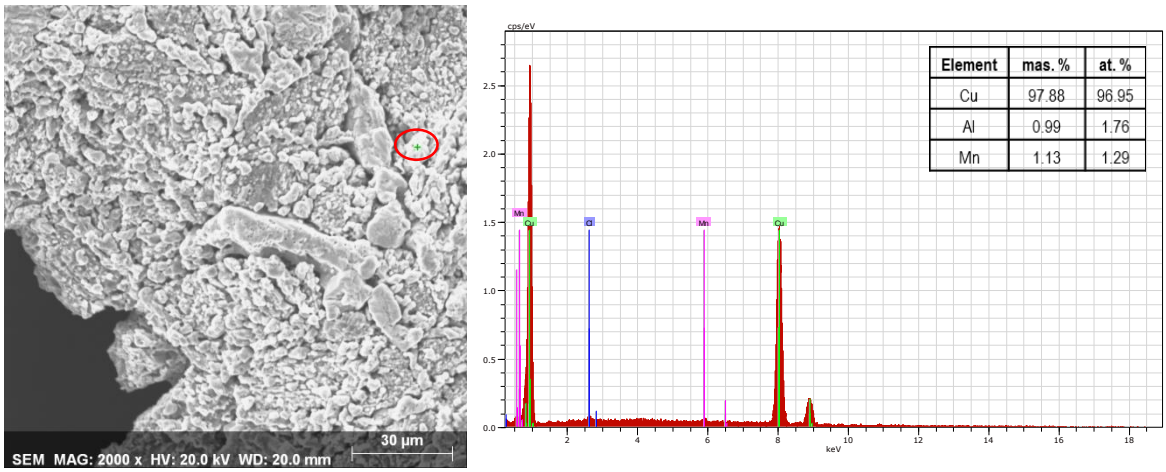
a) b)

Slika 33. *a) SEM snimka površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1.5 % NaCl otopini (pH = 7.4 T = 37 °C) uz uvećanje 1000 puta i b) rezultati EDS analize za naznačenu poziciju na slici*



a) b)

Slika 34. *a) SEM snimka površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9 % NaCl otopini (pH = 5.4 T = 37 °C) uz uvećanje 2000 puta i b) rezultati EDS analize za naznačenu poziciju na slici*



a) b)

Slika 35. *a) SEM snimka površine CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0.9 % NaCl otopini (pH = 3.4 T = 37 °C) uz uvećanje 2000 puta i b) rezultati EDS analize za naznačenu poziciju na slici*

4. RASPRAVA

Legure s prisjetljivosti oblika proizvode se različitim metodama kao što su indukcijsko taljenje, vakuumsko indukcijsko taljenje, brzo hlađenje (*melt spinning*), kontinuirano vertikalno lijevanje, taljenje elektronskim snopom i plazmatsko lučno taljenje.[35-38] Metode brzog očvršćivanja su prihvatljive iako je postupak proizvodnje legura s prisjetljivosti oblika vrlo zahtjevan. Pri visokim brzinama hlađenja, tijekom očvršćivanja i hlađenja, vrlo je kratko vrijeme za odvijanje difuzijskih procesa, uslijed čega dolazi do nastanka sitnozrnate mikrostrukture, visoke topljivosti u čvrstom stanju, manje segregacija, bolje homogenosti s malo ili bez sekundarnih faza. Zbog svega navedenog tako proizvedene legure imaju bolja mehanička svojstva na povišenim temperaturama, manje izražen rast zrna tijekom obrade, bolju otpornost na starenje i smanjenu krhkost, a može doći i do poboljšanja električnih i magnetskih svojstava te korozijske otpornosti legura.[2,39]

U ovom radu ispitano je korozijsko ponašanje traka legure CuAlMn (sastava 82.2% Cu, 10.4% Al i 7.4% Mn u mas. %) koje su dobivene metodom brzog hlađenja. Pri tome su korištene elektrokemijske metode kao što su praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne i potenciodinamičke polarizacije, a ispitan je utjecaj povišenja koncentracije NaCl otopine kao i promjena pH vrijednosti 0,9% NaCl otopine na korozijsko ponašanje legure.

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u NaCl otopini različitih koncentracija pri temperaturi elektrolita od 37 ^{o}C i pH = 7.4 prikazana je na slici 18, dok je na slici 19 prikazana vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure u 0.9 % NaCl otopini (T = 37 ^{o}C) pri različitim pH vrijednostima otopine. Može se vidjeti da s povećanjem koncentracije kloridnih iona kao i sa sniženjem pH vrijednosti elektrolita dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure. Slično ponašanje primijećeno je i kod ispitivanja CuAlNi i CuAlNiMn legura proizvedenih kontinuiranim vertikalnim lijevanjem[28,40] kao i kod traka CuAlMnTi legure.[41]

Metoda linearne polarizacije provedena je s ciljem određivanja vrijednosti polarizacijskog otpora koji predstavlja mjeru korozijske otpornosti materijala. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 20 i 21. Povećanjem koncentracije NaCl otopine kao i sniženjem pH vrijednosti 0.9% NaCl otopine dolazi do smanjenja nagiba linearnih dijelova krivulja, što ukazuje i na smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora.

Također je vidljivo da su linearni dijelovi pomaknuti prema negativnijim potencijalima porastom koncentracije kloridnih iona, što je također uočeno u ranijim ispitivanjima na Cu

legurama s prisjetljivosti oblika.[40-42] Vrijednosti polarizacijskog otpora za CuAlMn leguru u NaCl otopinama različitih koncentracija i pH vrijednosti dane su u tablici 3.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provedena su u širokom području potencijala od -250 prema E_{OC} do 700 mV a rezultati ispitivanja su prikazani na slikama 22 i 23. Na slici 22, koja prikazuje potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u NaCl otopini različitih koncentracija vidljivo je značajno povećanje vrijednosti anodnih gustoća struja s porastom koncentracije kloridnih iona. Ova razlika u gustoćama anodnih struja izražajnija je u odnosu na anodne promjene uzrokovane smanjenjem pH vrijednosti medija (slika 23). Ovakvo ponašanje ukazuje na činjenicu da je utjecaj kloridnih iona značajniji korozijski faktor, što je u skladu s rezultatima istraživanja Arjmanda i Adriaensa.[42] Naime, oni su ispitujući utjecaj pH i koncentracije kloridnih iona na korozijsko ponašanje čistog bakra, utvrdili da je koncentracija kloridnih iona dominantan korozijski faktor i ima najveći utjecaj na vrijednosti anodne gustoće struje.[42] Iz anodnih polarizacijskih krivulja za CuAlMn leguru u 0.9% i 1.5% NaCl otopini također je vidljivo postizanje odgovarajuće maksimalne vrijednosti anodne struje, nakon čega dolazi do određenog smanjenja, uslijed formiranja sloja korozijskih produkata na površini i sporijeg otapanja legure.[27,29,43] Vidljivo je da se ovaj anodni maksimum postiže pri različitim potencijalima ovisno o koncentraciji kloridnih iona, i što je ona veća to je potencijal maksimuma negativniji, te kod anodne krivulje u 0.1% NaCl otopini nije zamijećen jer najvjerojatnije ima pozitivniju vrijednost od 0.7 V. Pojava postizanja maksimuma anodne gustoće struje zamijećena je i kod polarizacijskih krivulja za CuAlMn leguru u 0.9 % NaCl otopini pri čemu se u NaCl otopini pH = 7.4 javlja na pozitivnijim vrijednostima potencijala u odnosu na otopine niže pH vrijednosti.

Vrijednosti korozijskih parametara određene su iz polarizacijskih krivulja i prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. *Korozijski parametri iz polarizacijskih mjerenja*

Otopina NaCl	R_p / kΩ cm^{-2}	i_{kor} / μA cm^{-2}	E_{kor} / V
0.1%, pH = 7.4	29.894	0.70	-0.283
0.9%, pH = 7.4	7.972	3.33	-0.296
1.5%, pH = 7.4	3.215	7.61	-0.335
0.9%, pH = 5.4	6.233	2.10	-0.310
0.9%, pH = 3.4	3.731	6.70	-0.315

Nakon polarizacijskih mjerenja korodirane površine elektroda su ultrazvučno obrađene u deioniziranoj vodi kako bi se s površine uklonili korozijski produkti, a nakon sušenja su ispitane s optičkim mikroskopom uz uvećanja 100 i 200 puta. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na slikama 24-28. Na slikama su vidljiva oštećenja površine koja rastu s povećanjem koncentracije kloridnih iona a također i sa sniženjem pH vrijednosti otopine. Najveća korozijska oštećenja na površini mogu se vidjeti na slici 26 na kojoj je prikazana površina CuAlMn elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1.5% NaCl otopini pri pH = 7.4 i T = 37 ^{o}C. Jasno se vide oštećenja u vidu velikih šupljina koje su nastale potpunim otapanjem pojedinih dijelova trake. Na površini CuAlMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0.9% NaCl otopini pri pH = 3.4 vide se brojne pukotine i oštećenja uslijed procesa korozije (slika 28).

Detaljniji uvid u stanje površine elektroda dobiven je SEM/EDS analizom čiji su rezultati prikazani na slikama 29-35. SEM snimke površine CuAlMn elektroda otkrivaju značajna oštećenja površine već pri najnižoj ispitivanoj koncentraciji klorida (0,1% NaCl). Osim pukotina koje su nastale otapanjem legure, zamjetna je značajna hrapavost površine koja je također nastala korozijskim procesom. Površine CuAlMn elektroda nakon polarizacijskih ispitivanja u 1.5% NaCl otopini i 0.9% pri pH 3.4 imaju znatno veća oštećenja površine uslijed veće agresivnosti elektrolita. EDS analiza na odabranim točkama na površini pokazala je da dolazi do značajnog smanjenja legirnih elemenata (Al i Mn) na uzorcima koji su bili izloženi većim koncentracijama i nižoj pH vrijednosti elektrolita uslijed otapanja površinskih slojeva.

5. ZAKLJUČCI

- Povišenje koncentracije i sniženje pH vrijednosti NaCl otopine dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMn legure.
- Polarizacijska mjerenja su pokazala da vrijednosti polarizacijskog otpora opadaju, a vrijednosti gustoća korozijskih struja rastu s povišenjem koncentracije i sniženjem pH vrijednosti NaCl otopine.
- Ispitivanja površine elektroda optičkim i pretražnim elektronskim mikroskopom nakon polarizacijskih mjerenja otkrila su oštećenja površine koja rastu s povećanjem koncentracije kloridnih iona, a također i sa sniženjem pH vrijednosti otopine. Najveća korozijska oštećenja na površini CuAlMn elektrode nastala su nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 1,5% NaCl otopini pri pH = 7,4 i T = 37 ^{o}C.
- EDS analiza na odabranim točkama na površini pokazala je da dolazi do značajnog smanjenja legirnih elemenata (Al i Mn) na uzorcima koji su bili izloženi većim koncentracijama i nižoj pH vrijednosti elektrolita uslijed otapanja površinskih slojeva.

6. LITERATURA

1. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kem. Ind. **63** (2014) 323-330.

2. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, poizvodnja i primjena, Kem. Ind. **63** (2014) 331-344.

3. *J. M. Jani, M. Leary, A. Subić, M. A. Gibson*, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Mater. Des. **56** (2014) 1078–1113.

4. *T. Kanemura, K. Yokoyama, J. Sakai*, Effect of acid type on corrosion and fracure behavior of Ni-Ti superelastic alloy under sustained tensile load in physiological saline solution containing hydrogen peroxide, Corros. Sci. **50** (2008) 2785-2795.

5. *S. Kožuh, L. Vrsalović, M Gojić, S. Gudić, B. Kosec*, Comparison of the corrosion behavior and surface morphology of NiTi alloy and stainless steels in sodium chloride solution, J. Min. Metall. B, **52** (2016) 53-61.

6. *G. Lojen, I. Anžel A. Kneissl, A. Križman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak,* Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons, J. Mater. Process. Technol. **162-163** (2005) 220-229.

7. *L. Gomidželović, E. Požega, A. Kostov, N. Vuković, V. Krstić, D. Živković, Lj. Balanović,* Thermodynamics and characterization of shape memory Cu-Al-Zn alloys, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **25** (2015) 2630-2636.

8. *R. Dasgupta*. A look into Cu-based shape memory alloys: present scenario and future prospects, J. Mater. Res. **29** (2014) 1681-1698.

9. *Z. Gulišija, Č. Lačnjevac*, Korozija i zaštita materijala, Monografija, ITNMS Beograd, Srbija 2012.

10. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 2007.

11. *M. Šoše*, ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9 % NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.

12. *I. Gotovac*, ispitivanje korozije legure Cu13Al2,5Ni2,5Mn u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.

13. *J. R. Davis*, Corrosion understanding the basics, ASM International, USA 2000

14. URL: https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-electrochemicalcorrosion _fig1_324229067 (27.8.2019.)

15. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb,1990.

16. *C. Darjan*, Shape Memory Alloys, Diplomski rad, Sveučilište u Ljubljani, Fakultet za matematiku i fiziku, 2007.

17. *K. Otsuka, C. M. Wayman*, Shape Memory Materials, University of Cambridge, Cambridge, (1998), 21-24

18. *D. E. Hodgson, M. H. Wu, R. J. Bierman*, Shape Memory Alloys, ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, ASM Handbook Committee, 897-902

19. *I. Ivanić*, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Metalurški fakultet, Sisak 2017.

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

21. *A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, D. Tromans*, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, Mater. Des. **30** (2009) 2425–2430.

22. *M. S. Parvizi, A. Aladjem, J.E. Castle*, Behaviour of 90–10 cupronickel in sea water, Int. Mater. Rev. **33** (1988) 169–200.

23. *G. T. Burstein, G. Gao*, The 1st stages of dezincification of freshly generated brass surfaces in sulfuric-acid-solution, J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 912–921.

24. *F. Mansfeld, G. Liu, H. Xiao, C. H. Tsai, B. J. Little*, The corrosion behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater, Corros. Sci. **36** (1994) 2063–2095.

25. *M. Yamashita, T. Mimaki, S. Hashimoto, S. Miura*, Intergranular corrosion of copper and α-Cu-Al alloy bicrystals, Philos. Mag. A. **63** (1991) 695–705.

26. *M. Yamashita, T. Mimaki, S. Hashimoto, S. Miura*, Stress corrosion cracking of [110] and [100] tilt boundaries of α-Cu-Al alloy, Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop. **63** (1991) 707–726.

27. *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.

28. *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.

29. *L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, S. Gudić, B. Kosec, M. Gojić*, Effect of heat treatment on corrosion properties of CuAlNi shape memory alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **28** (2018) 1149−1156.

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

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

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

33. *A. Granić*, Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2009.

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

35. *G. Lojen, I. Anžel, A. Kneissl, A. Križman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak*, Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons, J. Mater. Process. Tech. **162-163** (2005) 220–229.

36. *M. Gojić, S. Kožuh, B. Kosec, I. Anžel*, Properties and applications of shape memory alloys, IX Naučno-stručni simpozij „Metalni i nemetalni materijali“, Zenica, 2012., Bosna i Hercegovina, 13-23.

37. *M. Gojić, S. Kožuh, I. Anžel, G. Lojen, I. Ivanić, B. Kosec*, Microstructural and phase analysis of CuAlNi shape-memory alloy after continuous casting, Mater. Technol. **47** (2) (2013) 149–152.

38. *K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchya, S. Miyazaki*, Shape memory and superelastic alloys, Technologies and applications, Woodhead publishing limited, Philadelphia, USA, 2011.

39. *Y. Kim, Y Yun, T. Nam*, The effect of the melt spinning processing parameters on the solidification structures in Ti–30 at.% Ni–20 at.% Cu shape memory alloys, Mater. Sci. Eng. A **438-440** (2006) 545-548.

40. *L. Vrsalović, I. Gotovac, S. Gudić, I. Ivanić, S. Kožuh, B. Kosec, M. Bizjak, T. Holjevac Grgurić, R. Pezer, M. Gojić*, Corrosion behavior of CuAlNiMn alloy in 0.9% NaCl solution, 23rd International conference of materials protection and industrial finish KORMAT 2018, Zagreb, Hrvatska, 7-16.

41. *L. Vrsalović, R. Jerčić, S. Gudić, I. Ivanić, S. Kožuh, B. Kosec, M. Bizjak, M. Gojić*, The influence of pH and electrolyte temperature on corrosion behaviour of CuAlMnTi alloy ribbons in NaCl solution, MTSM 2018, 193-198.

42. *F. Arjmand, A. Adriaens*, Influence of pH and chloride concentration on the corrosion behavior of unalloyed copper in NaCl solution: a comparative study between the micro and macro scales, Materials **5** (2012) 2439-2464.
43. *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.