Utjecaj ph otopine natrijevog klorida na korozijsko ponašanje CuAlNi legure

Dorbić, Kata

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:167:858670

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

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 NATRIJEVA KLORIDA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlNi LEGURE

DIPLOMSKI RAD

KATA DORBIĆ

Mat. br. 147

Split, listopad 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

MEDITERANSKE KULTURE

UTJECAJ pH OTOPINE NATRIJEVA KLORIDA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlNi LEGURE

DIPLOMSKI RAD

KATA DORBIĆ

Mat. br. 147

Split, listopad 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

MEDITERRANEAN CULTURES

THE EFFECT OF pH OF SODIUM CHLORIDE SOLUTION ON THE CORROSION BEHAVIOR OF CuAlNi ALLOY

DIPLOMA THESIS

KATA DORBIĆ

Parent number: 147

Split, October 2016

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Diplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na IV. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
Pomoć pri izradi:

UTJECAJ pH OTOPINE NATRIJEV KLORIDA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlNi LEGURE

KATA DORBIĆ, 147

Sažetak

U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja pH 0,9 % NaCl otopine na korozijsko ponašanje legure s prisjeljivosti oblika CuAlNi, nakon toplinske obrade kaljenjem, mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije.
Nakon polarizacijskih mjerenja, površine elektroda ispitane su optičkim mikroskopom, a također je na njima napravljena i SEM/EDS analiza. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja su pokazali da sniženje pH otopine dovodi do povećanja vrijednosti gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora što ukazuje na intenzivniji korozijski proces na CuAlNi leguru. Rezultati ispitivanja pretražnim elektronskim mikroskopom, nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja, otkrili su površinske produkte korozije u obliku šiljaka. EDS analiza površine pokazala je prisustvo značajnih količina oksida i klorida. Nakon uklanjanja površinskih slojeva, jamice nastale jamičastom korozijom jasno su vidljive pod optičkim mikroskopom.

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

Rad sadrži: 44 stranice, 22 slike, 4 tablice, 40 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednik
2. doc. dr. sc. Ivana Smoljko	član
3. izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

Datum obrane: 3. listopada 2016.

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
Study: Graduated study of chemical technology

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. IV.
Mentor: Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor
Technical assistance:

THE EFFECT OF pH OF SODIUM CHLORIDE SOLUTION ON THE CORROSION BEHAVIOR OF CuAlNi ALLOY

KATA DORBIĆ, 147

Abstract

In the present Thesis, the effect of pH of the 0,9 % NaCl solution on the corrosion behavior of CuAlNi shape memory alloy (SMA) after quenching in water were studied by means of open circuit potential (E_{OC}) measurements, linear and potentiodynamic polarization measurements.
After polarization measurements, electrode surfaces were investigated by optical microscope and also with SEM/EDS analysis. The results of electrochemical investigations have shown that decrease in pH leads to increase in corrosion current density and decrease in values of polarization resistance, which indicated the higher corrosion attack on CuAlNi alloy. Scanning electron microscopy investigations, after potentiodynamic polarizations measurements, revealed surface corrosion products in the form of spikes. The EDS analysis has showed that the surface contains the significant amount of oxygen and chloride compounds. After removing the surface layers of corrosion products optical microscopy (OM) examinations showed clearly visible pits on electrode surface.

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

Thesis contains: 44 pages, 22 figures, 4 tables and 40 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Sandra Svilović, Associate Professor — chair person
2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor — member
3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor — supervisor

Defence date: October 3, 2016

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

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od srpnja do rujna 2016. godine.

Zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na objašnjenima, savjetima i svesrdnoj pomoći koju mi je pružio prilikom izrade ovog rada.
Također se želim zahvaliti i prof. dr. sc. Mirku Gojiću, voditelju projekta IP-2014-09-3405 i Ivani Ivanić, mag. ing. met. na pomoći i susretljivosti pri realizaciji ispitivanja površine uzoraka optičkom mikroskopijom i SEM/EDS analizom, koja su se izvodila na Metalurškom Fakultetu u Sisku, kao i na stručnim savjetima prilikom obrade rezultata rada. Zahvaljujem se i svim djelatnicima Metalurškog fakulteta koji su na bilo koji način pomogli pri realizaciji ovih ispitivanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Izvršiti praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini, T = 37 ^{o}C pri pH = 3,4; 5,4 i 7,4.
2. Metodom linearne polarizacije odrediti vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini, T = 37 ^{o}C pri pH = 3,4; 5,4 i 7,4.
3. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitati korozijsko ponašanje CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini, T = 37 ^{o}C pri pH = 3,4; 5,4 i 7,4 te odrediti elektrokemijske parametre: korozijski potencijal (E_{kor}), gustoću korozijske struje (i_{kor}) te nagibe anodnih (β_a) i katodnih (β_k) Tafelovih pravaca.
4. Ispitati površine elektroda pretražnim elektronskim mikroskopom te odrediti udjele pojedinih elemenata na površini EDS analizom.
5. Snimiti površine elektroda optičkim mikroskopom nakon uklanjanja korozijskih produkata s površine elektrode.

SAŽETAK

U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja pH 0,9 % NaCl otopine na korozijsko ponašanje legure CuAlNi nakon toplinske obrade kaljenjem, mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije.

Nakon polarizacijskih mjerenja, površine elektroda ispitane su optičkim mikroskopom, a također je na njima napravljena i SEM/EDS analiza. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja su pokazali da sniženje pH otopine dovodi do povećanja vrijednosti gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora što ukazuje na intenzivniji korozijski proces na CuAlNi leguru. Rezultati ispitivanja pretražnim elektronskim mikroskopom, nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja, otkrila su površinske produkte korozije u obliku šiljaka. EDS analiza površine pokazala je prisustvo značajnih količina oksida i klorida. Nakon uklanjanja površinskih slojeva jamice nastale jamičastom korozijom jasno su vidljive pod optičkim mikroskopom.

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

ABSTRACT

In the present Thesis, the effect of pH of the 0,9 % NaCl solution on the corrosion behavior of CuAlNi shape memory alloy (SMA) after quenching in water were studied by means of open circuit potential (E_{OC}) measurements, linear and potentiodynamic polarization measurements.

After polarization measurements, electrode surfaces were investigated by optical microscope and also with SEM/EDS analysis. The results of electrochemical investigations have shown that decrease in pH leads to increase in corrosion current density and decrease in polarization resistance, which indicated the higher corrosion attack on CuAlNi alloy. Scanning electron microscopy investigations, after potentiodynamic polarizations measurements, revealed surface corrosion products in the form of spikes. The EDS analysis has showed that the surface contains the significant amount of oxygen and chloride compounds. After removing the surface layers of corrosion products, optical microscopy (OM) examinations showed clearly visible pits on electrode surface.

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

Sadržaj

	UVOD	1
1.	OPĆI DIO	2
1.1.	Legure s prisjetljivosti oblika	2
1.2.	Razvoj legura s prisjetljivosti oblika	2
1.3.	Martenzitna transformacija	3
1.4.	Pojave kod legura s prisjetljivosti oblika	7
1.5.	Efekt prisjetljivosti oblika	8
1.5.1.	Jednosmjerni efekt	8
1.5.2.	Dvosmjerni efekt	8
1.6.	Primjena legura s prisjetljivosti oblika	9
1.7.	Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra	10
1.8.	Korozija	12
1.8.1.	Vrste korozije s obzirom na mehanizam	13
1.8.1.1.	Kemijska korozija	13
1.8.1.2.	Elektrokemijska korozija	14
1.8.2.	Podjela korozije prema geometrijskom obliku	15
1.8.3.	Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala	18
1.9.	Korozija bakra i njegovih legura	19
1.10.	Eksperimentalne metode	21
1.10.1.	Određivanje brzine korozije elektrokemijskim tehnikama	21
1.10.2.	Metoda linearne polarizacije	21
1.10.3.	Potenciodinamička polarizacijska metoda	22
2.	EKSPERIMENTALNI DIO	25
2.1.	Priprema radne elektrode	25
2.2.	Priprema otopina	25
2.3.	Aparatura	25
2.4.	Metode mjerenja	26
2.5.	Rezultati	28
2.5.1.	Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga	28
2.5.2.	Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije	29
2.5.3.	Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja	30
2.5.4.	Rezultati ispitivanja površine pretražnom elektronskom mikroskopijom	31
2.5.5.	Rezultati ispitivanja površine optičkom mikroskopijom	37
3.	RASPRAVA	38
4.	ZAKLJUČCI	41
5.	LITERATURA	42

UVOD

Materijalni proizvodi ljudskog društva izloženi su različitim kemijskim, fizikalnim i biološkim utjecajima koji mogu štetno djelovati na te proizvode smanjujući njihovu upotrebnu vrijednost. Korozija je nepoželjno (štetno) trošenje konstrukcijskog materijala kemijskim djelovanjem okoline te je često povezano s fizikalnim i/ili biološkim oštećivanjem koje se može odvijati istodobno ili uzastopno s korozijom (mehaničko, erozija, abrazija, kavitacija, toplinsko, UV). Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi od elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi.[1,2] Konačna posljedica ovog procesa obično je neupotrebljivost proizvoda nakon određenog vijeka trajanja te je vrlo štetna ukoliko do nje dođe prije tehničkog zastarijevanja.[1]

Bakar i njegove legure imaju široku praktičnu primjenu zbog visoke električne i toplinske vodljivosti, povoljnih mehaničkih svojstava i dobre korozijske otpornosti. Primjenjuju se u elektronici, za proizvodnju električnih vodiča, izmjenjivača topline, kotlova u prehrambenoj i kemijskoj industriji te za izradu pokrova u graditeljstvu. U posebnu skupinu legura bakra spadaju tzv. legure s efektom prisjetljivosti oblika kod kojih dolazi do fazne transformacije pri nižim temperaturama uslijed čega dolazi do promjene volumena i oblika kao i promjene strukture. U ovu grupu legura ubrajaju se legure na bazi bakra oblika Cu-Zn-X (X = Al, Si, Sn, Ga, Mn), Cu-Al-X (X = Ni, Be, Zn, Mn) i Cu-Zn-Al-X (X = Ni, Mn).[3] Zbog vrlo raznolike primjene, ove legure bivaju izložene različitim korozivnim sredinama, što može ugroziti njihov mehanički integritet. Zbog toga je važno provesti ispitivanja korozijske otpornosti ovih materijala u različitim sredinama, osobito u kloridnim otopinama iz razloga što kloridni ioni predstavljanju jedan od najčešćih i najopasnijih korozijskih agensa.

1. OPĆI DIO

1.1. Legure s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika metalni su materijali koji imaju svojstvo koje se naziva memorijski efekt. Ako se takve legure plastično deformiraju na jednoj temperaturi, one će se u potpunosti „oporaviti“, tj. poprimiti svoj izvorni oblik izlaganjem višoj temperaturi. Prilikom oporavka ove legure mogu proizvesti pomak ili silu kao funkciju temperature. U mnogim legurama moguća je kombinacija oba efekta: pomaka i sile. Zagrijavanjem se, kod ovih legura, može postići promjena oblika, položaja, privlačenje materijala, njegovo proširivanje, sabijanje, savijanje ili vrtnja.[3]

1.2. Razvoj legura s prisjetljivosti oblika

Prvi korak u otkriću legura s prisjetljivosti oblika je napravio Adolf Martens krajem 19. stoljeća, koji je radio s čelikom.[4] On je tada eksperimentirao s brzinama hlađenja austenita* i prilikom izrazito brzog hlađenja uočio transformaciju austenita u izvitopereni i tvrdi paraeutektoid koji je po njemu nazvan martenzit. Ova transformacija smatrala se ireverzibilnom do 1932. godine kada je švedski kemičar Gustav Arne Ölander zapazio efekt prisjetljivosti oblika na leguri zlata i kadmija kod koje se pokazalo da martenzitna faza može poprimiti oblik koji se s promjenom temperature mijenja.[3] Gerninger i Mooradian su 1938. godine uočili nastanak i nestajanje martenzitne faze pri promjenama temperature legure CuZn.[5] Koncept reverzibilne transformacije martenzita uvelike su istraživali Kurdjumov i Khandros koji su radili s legurama CuZn i CuAl, a rezultate objavili 1949., te Chang i Read koji su radili s legurom AuCd, a svoje rezultate objavili 1951. godine.[4,5,6] Do 1953. godine termoelastična martenzitna transformacija uočena je i u nekim drugim legurama.[4] Ovi pronalasci tada nisu pronašli svoju praktičnu primjenu.

1962. godine William J. Buehler i njegovi suradnici u Vojnom pomorskom Laboratoriju (*engl. Naval Ordnance Laboratory*) u SAD-u uočili su efekt prisjetljivosti oblika u leguri NiTi i nazvali su tu leguru NiTiNOL (kratica za nikal-titan Naval Ordnance Laboratory). Buehlerov zadatak bio je pronaći materijal s visokom

*Austenit - naziv za intersticijsku čvrstu otopinu ugljika u γ-željezu s plošno centriranom kubičnom kristalnom rešetkom.

temperaturom tališta i velikom otpornošću na udarce za izradu nosa vojnog projektila SUBROC. Buehler je odabrao dvanaest vrsta materijala čiju je otpornost na udarce određivao lupajući ih čekićem. Tom je prilikom zabilježio najveću otpornost kod legure NiTi koja je također pokazivala i zadovoljavajuća svojstva elastičnosti, oblikovanja i zamora materijala. Jednoga je dana uzeo nekoliko poluga NiTiNOL-a iz peći za taljenje i položio ih na stol kako bi se ohladile. Pritom je jednu polugu iz znatiželje namjerno ispustio na pod pri čemu je poluga proizvela zvuk sličan zvonjavi. Buehler je zatim tu polugu brzo ohladio pod mlazom hladne vode i ponovo je bacio na pod. Ovaj put je proizvedeni zvuk bio zagušen. Buehler je zaključio da je došlo do promjene u atomskoj strukturi poluge koja se mogla mijenjati jednostavnim zagrijavanjem i hlađenjem na sobnu temperaturu, no još nije znao da ovo svojstvo reorganizacije atomske strukture može dovesti do efekta prisjetljivosti oblika. Godine 1960. se Buehlerovoj istraživačkoj grupi pridružio Raymond Wiley koji je radio na analizama grešaka kod različitih materijala. Jednom je prilikom na sastanku s direktorima prezentirao otpornost NiTiNOL-a na zamor materijala. Pritom je donio uzorak ovog materijala kojeg su direktori savijali i vraćali u prvobitan položaj kako bi vidjeli ponašanje materijala. Jedan od njih, David Muzzey, želio je vidjeti kako bi se ovaj uzorak ponašao pri višoj temperaturi. Stavio je savinuti uzorak materijala nad plamen upaljača. Na veliko iznenađenje svih prisutnih, uzorak se potpuno ispravio. Buehler je povezao ovakvo djelovanje s akustičnim ponašanjem koje je ranije uočio. Nakon ovoga NiTi legure su povećale interes za razvoj proizvoda baziranih na legurama s prisjetljivosti oblika.[7]

1.3. Martenzitna transformacija

Glavno svojstvo svih legura s prisjetljivosti oblika je pojava martenzitne fazne transformacije koja predstavlja faznu promjenu između dviju čvrstih faza i 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.[7] Dvije faze najznačajnije za legure s prisjetljivosti oblika su austenit – A (koji je stabilan na višim temperaturama) i martenzit – M (koji je stabilan na nižim temperaturama), a međusobno se razlikuju u kristalnim strukturama.[3] Kada se događa martenzitna transformacija legura s prisjetljivosti oblika, struktura se mijenja iz visoko simetrične (obično kubične) austenitne faze u martenzitnu fazu male simetrije.[7]

Cjelokupni ciklus austenitno-martenzitne transformacije karakteriziran je sljedećim temperaturama[8]:

A_s – temperatura početka austenitne transformacije,

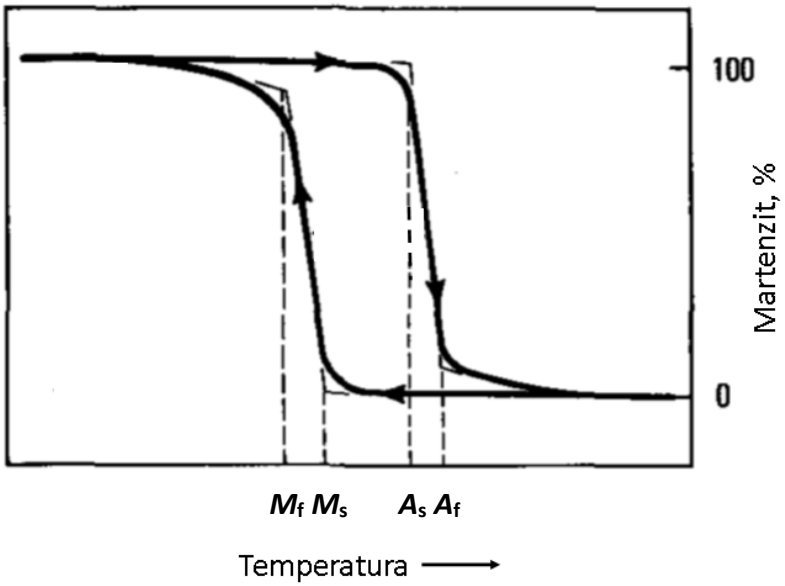
A_f – temperatura završetka austenitne transformacije,

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.[8]

Tijekom transformacije, dolazi do temperaturne histereze, jer se transformacije koje se odvijaju zagrijavanjem i hlađenjem temperaturno ne preklapaju, kako je prikazano na slici 1.



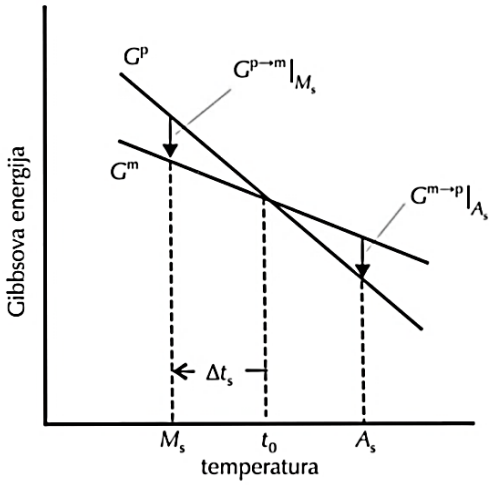
Slika 1. *Martenzitna transformacija u ovisnosti o temperaturi – shematski prikaz*[(6)]

Do martenzitne transformacije dolazi kada Gibbsova energija martenzita postane niža od Gibbsove energije austenita pri temperaturi koja je niža od kritične temperature t_0 koja predstavlja temperaturu termodinamičke ravnoteže pri kojoj su Gibbsove energije obiju faza jednake. Kritična temperatura t_0 može se predstaviti kao srednja vrijednost između M_s i A_s.

Martenzit počinje nastajati na temperaturi M_s. Promjena slobodne energije predstavlja pokretačku silu procesa za nukleaciju martenzita, a ona je jednaka:

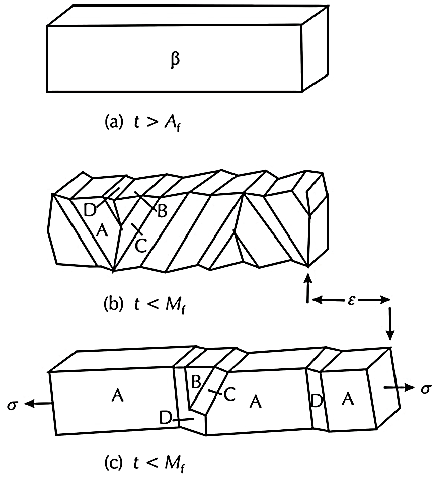
$$\Delta G^{p \rightarrow m} = G^m - G^p$$

gdje su G^m i G^p Gibbsove slobodne energije za martenzitnu i austenitnu fazu (slika 2).



Slika 2. *Shematski prikaz Gibbsove energije austenitne i martenzitne faze te njihova ovisnost o* M_s *i* A_s. Δt_s *predstavlja pothlađenje potrebno za transformaciju.* [8]

Prilikom fazne transformacije legure s prisjetljivosti oblika, transformacija kreće iz faze visoke uređenosti (austenitna β faza – slika 3a) u fazu niske uređenosti (slika 3b). Ukoliko nema primjene naprezanja, martenzit nastaje spontano srastanjem ili klizanjem te nema promjene oblika. Ako se primjeni mehaničko opterećenje, martenzitne se pločice reorijentiraju, te dolazi do neelastičnog istezanja, gdje u smjeru primijenjenog naprezanja nastaje dominantna varijanta A martenzita (slika 3c).



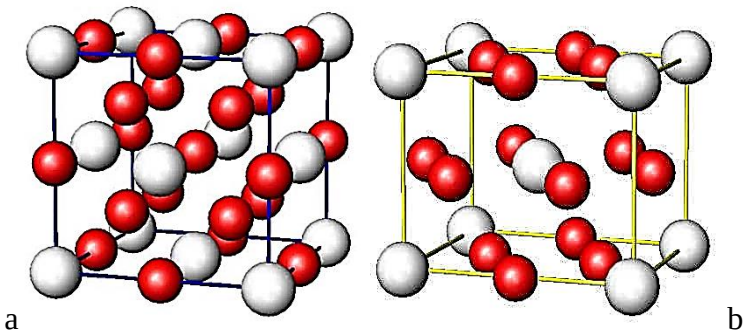
Slika 3. *(a) Shematski prikaz kristala β faze, (b) spontano nastali martenzit (A, B, C, D – sraslačke varijante nakon hlađenja i transformacije u martenzit), (c) martenzitna struktura nakon podvrgavanja naprezanju*[3,6]

Nakon zagrijavanja iznad određene temperature martenzit se transformira u austenit pri čemu deformacija nestaje.

Kod legura CuAlNi s prisjetljivosti oblika iz početne austenitne β faze mogu nastati dva tipa toplinski induciranog martenzita: 18R (β_1') i 2H (γ_1'), što ovisi o kemijskom sastavu legure, toplinskoj obradi i uvjetima naprezanja. Kod legura s niskim sadržajem aluminija (maseni udio 11-13 %) hlađenjem nastaje martenzit 18R. Ako je sadržaj aluminija veći, formira se martenzit 2H. Ukoliko je sadržaj aluminija na granici ovih vrijednosti, tada u strukturi mogu postojati oba oblika. Ovi tipovi martenzita pokazuju različite transformacijske karakteristike.[9] Na slici 4. prikazane su strukture $D0_3$ i 2H martenzitna struktura u CuAlNi leguri.

Tablica 1. *Faze prisutne u ravnotežnim dijagramima legure CuAlNi*[9]

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



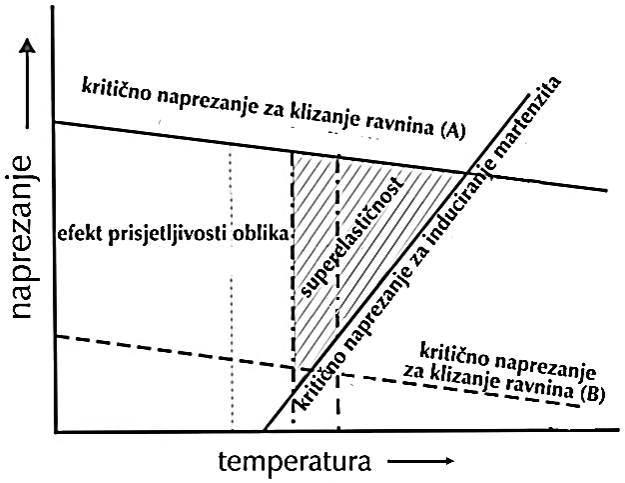
a b

Slika 4. *Strukture $D0_3$ (a) i 2H martenzitna struktura (b) u CuAlNi leguri*[10]

1.4. Pojave kod legura s prisjetljivosti oblika

Osim svojstva prisjetljivosti oblika, legure s prisjetljivosti oblika karakterizirane su i s nekoliko drugih specifičnih pojava: pseudoelastičnost, superelastičnost i tzv.“rubber-like“ ponašanje.[3]

Pseudoelastičnost i superelastičnost usko su povezane. Pseudoelastična deformacija s naprezanjem induciranom transformacijom austenita u martenzit može se okarakterizirati kao superelastičnost.[3] Odnos je prikazan na slici 5.



Slika 5. *Shematski prikaz područja efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti u ovisnosti o temperaturi i naprezanju*[3]

Superelastičnost je dakle pojava nastajanja martenzitne faze primjenom opterećenja, pri izotermalnim uvjetima (temperatura se održava iznad vrijednosti A_f). Prestankom opterećenja, legura poprima svoj originalan oblik transformacijom u austenitnu fazu – pojava pseudoelastičnosti.

„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.[11]

1.5. Efekt prisjetljivosti oblika

1.5.1. Jednosmjerni efekt

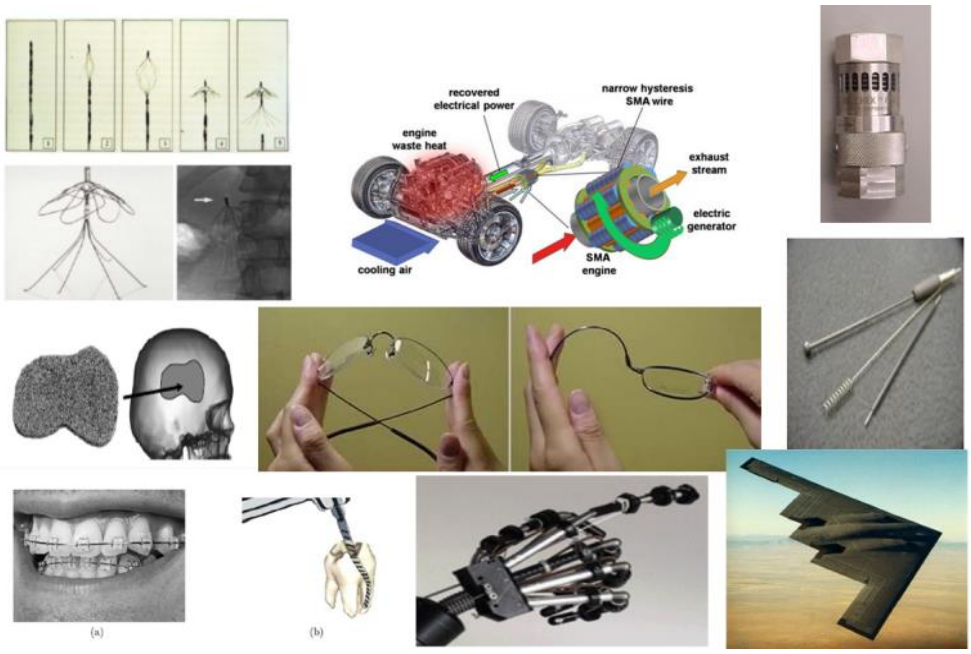
Kada se legura podvrgne mehaničkom opterećenju, naprezanje dostiže kritičnu vrijednost, nakon čega započinje transformacija samoprilagođavajućeg martenzita u deformacijski induciranom martenzitu dok se opterećenje primjenjuje. Prestankom opterećenja, legura zadržava određeni istegnuti oblik koji se može oporaviti zagrijavanjem legure pri čemu se inducira povratna fazna transformacija. Ovaj efekt naziva se jednosmjernim efektom prisjetljivosti oblika.[3]

1.5.2. Dvosmjerni efekt

Svaki put kada se na leguru s prisjetljivosti oblika primijeni opterećenje u martenzitnoj fazi, legura zadržava određeni oblik nakon prestanka opterećenja. Zagrijavanjem legura prelazi u austenitnu fazu i vraća svoj prvotni oblik. Međutim, uočeno je da oporavak materijala nije potpun. Mala deformacija zaostaje nakon svakog ciklusa opterećenja što dovodi do pojave makroskopskih transformacijskih deformacija. Na ovaj način unutarnje elastično naprezanje postaje pokretačka sila niskotemperaturnog oblika. Ovakvi termomehanički ciklusi legure rezultiraju tzv. „treningom“ ili programiranjem legure. Mogu se primijeniti različite metode programiranja, npr. induciranje nehomogene plastične deformacije na martenzitnu ili austenitnu fazu; starenjem pod konstantnim opterećenjem, u austenitnoj fazi kako bi se stabilizirala početna faza, ili u martenzitnoj fazi kako bi se kreirala precipitatna faza; termomehanički bilo superelastičnim ili termalnim ciklusima. Glavni rezultat programiranja legure je razvoj dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika pri kojem je promjena oblika prisutna tijekom hlađenja i tijekom zagrijavanja. Legura ima dva stabilna oblika: visokotemperaturni oblik u austenitu i niskotemperaturni oblik u martenzitu. Pritom se prijelaz iz visokotemperaturnog oblika u niskotemperaturni oblik postiže bez primjene opterećenja.[12]

1.6. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika nalaze široku praktičnu primjenu kao što se može vidjeti na slici 6. [9,13]



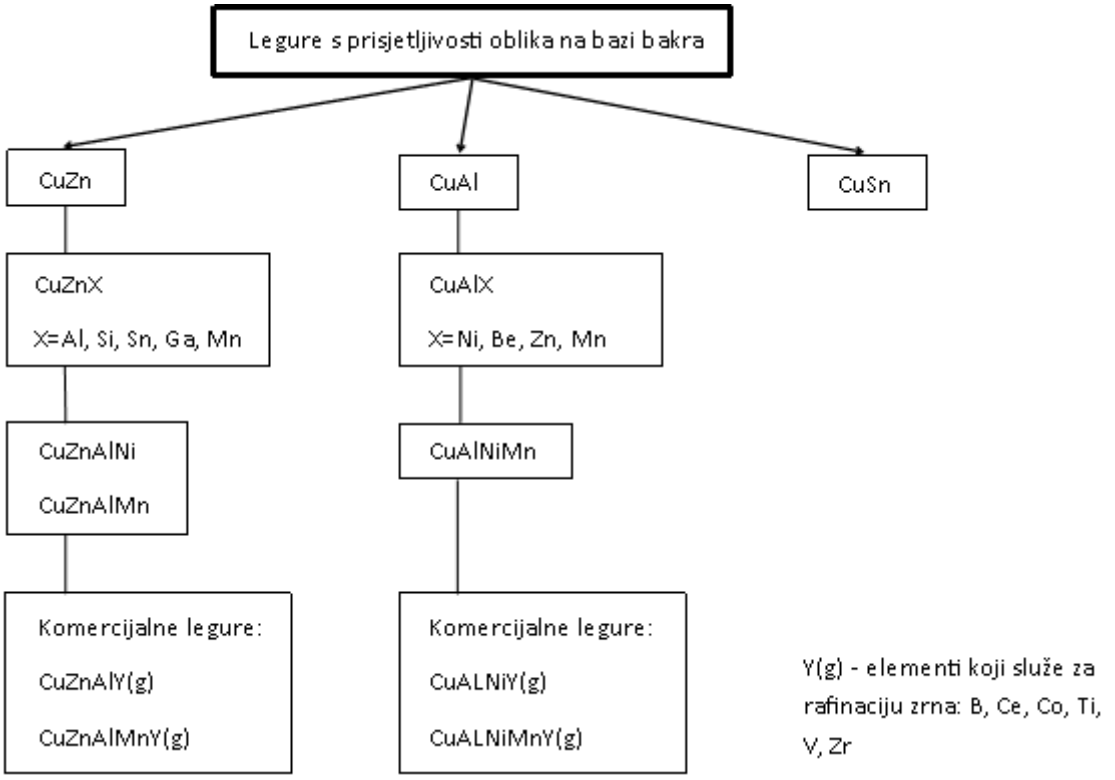
Slika 6. *Primjena legura s prisjetljivosti oblika*

Na komercijalnom tržištu dominiraju legure poput nitinola NiTi, jer imaju vrlo 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, aktuatora, 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.

1.7. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure na bazi bakra komercijalno su zanimljive zbog svoje niske cijene u usporedbi s NiTi legurama kao komercijalno najzastupljenijima pogotovo u biomedicinskom području zahvaljujući biološkoj kompatibilnosti. Ove legure s potencijalom prisjetljivosti oblika mogu se grupirati u tri kategorije: CuZn, CuAl i CuSn. Detaljna podjela prikazana je shematski na slici 7.



Slika 7. *Legure na bazi bakra s potencijalom prisjetljivosti oblika*[14]

Leguru CuAlNi karakterizira slaba obradivost i krhkost kao posljedica intergranularnog loma, što ograničava njenu praktičnu primjenu. S druge strane, prednost joj je u odnosu na druge legure s prisjetljivosti oblika ta što ima bolju toplinsku stabilnost i više radne temperature: temperature martenzitnih transformacija su u području od -200 do 200°C. Legure CuAlNi su važan funkcionalni materijal za aktuatore i senzore, te se mogu upotrebljavati kao konektori za mikroelektrične čipove.[9] 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 CuZnAl*[9]

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

1.8. Korozija

Prema HRN EN ISO 8044 normi, korozija je fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjene upotrebnih svojstava metala, te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine.[15]
Korozija je proces trošenja metala djelovanjem okoliša, a to djelovanje može biti mehaničko, kemijsko i/ili biološko. Čimbenici koji utječu na koroziju dijele se na:

a) kemijske čimbenike,
b) fizikalne čimbenike,
c) biološke čimbenike i
d) električne čimbenike.

a) Kemijski čimbenici mogu biti:

- otopljeni plinovi (O_2, SO_2, H_2S, CO_2),
- ravnoteža karbonata,
- sadržaj soli,
- topljivost karbonata i
- pH vrijednost.

b) Fizikalni čimbenici mogu biti:

- brzina strujanja (utjecaj ovisi o karakteristikama materijala i okolini kojoj je materijal izložen),
- zračni mjehurići,
- temperatura (povećanjem temperature povećava se brzina korozije) i
- tlak.

c) Biološki čimbenici mogu biti:

- obrastanje,
- potrošnja kisika,
- potrošnja ugljičnog dioksida i
- njihovo oslobađanje.

d) **Električni čimbenici** su:

- stvaranje galvanskih struja – u slučaju kontakta različitih materijala manje plemeniti metal poprima ulogu anode te dolazi do njegovog otapanja i trošenja.

1.8.1. Vrste korozije s obzirom na mehanizam

S obzirom na mehanizam procesa, korozija može biti kemijska i elektrokemijska.

1.8.1.1. Kemijska korozija

Reakcija atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline pri čemu izravno nastaju korozijski produkti naziva se kemijska korozija. Odvija se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju novi spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi).[1] Vrući plinovi i organske tekućine su najvažniji mediji koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala. Uvjet nastanka kemijske korozije u plinovima je suhoća ovih plinova, tj. njihova visoka temperatura koja ne dopušta nastanak vode ni vodene otopine na metalu, bilo kondenzacijom ili adsorpcijom, jer bi u protivnom došlo do odvijanja elektrokemijske korozije.

Vrući oksidativni plinovi sadrže kisik i ugljikov dioksid pa s metalima stvaraju okside.

Kemijska korozija u organskim tekućinama odvija se samo ukoliko su one bezvodne (tekuća goriva i maziva, otapala za odmašćivanje, smjese ugljikovodika i sl.). Ova vrsta korozije najčešće nastaje djelovanjem maziva na dijelove strojeva.[1]

Metali neelektrokemijski korodiraju pri vrućem oblikovanju i spajanju (npr. lijevanju, kovanju, valjanju, izvlačenju, zavarivanju, lemljenju), u industrijskim pećima, motorima s unutarnjim izgaranjem, termoenergetskim postrojenjima, na plohama koje se podmazuju i sl.

Brzina i tok kemijske korozije ovise o sastavu i strukturi metala koji korodira, fizikalnim uvjetima (temperaturi, hrapavosti površine, naprezanju i napetosti, brzini gibanja okoline), agresivnosti okoline koja okružuje metal (sastavu i koncentraciji okoline), te fizikalnim i kemijskim svojstvima produkata korozije. Glatke metalne površine manje su sklone koroziji od hrapavih kod kojih je kontaktna površina s okolinom mnogo veća, a sukladno tome i korozija kao površinska reakcija. Onečišćenja na površini metala povećavaju mogućnost pojave korozije zbog nemogućnosti nastajanja kvalitetnog zaštitnog sloja. Lako oksidirajuće legirne komponente značajno smanjuju brzinu korozije u oksidacijskoj sredini. Naprezanja i napetosti u početku ubrzavaju kemijsku koroziju kao posljedica više energijske razine površine i nepovoljnog utjecaja tih pojava na kvalitetu primarnog sloja produkata korozije.

Kako bi se na osnovu zaštitnog sloja smanjila korozija, korozijski produkti moraju biti kruti i fizikalno-kemijski stabilni pri zadanim uvjetima, dok volumen korozijskih produkata mora biti jednak ili veći od volumena korodirajućeg metala (zaštitni sloj mora potpuno prekriti površinu metala).[17]

1.8.1.2. Elektrokemijska korozija

Pojava kod koje atomi metala izlazeći iz kristalne rešetke gube elektrone, pri čemu primarno nastaju slobodni ioni koji tek sekundarnim procesima daju produkte korozije, naziva se elektrokemijska korozija. Ova vrsta korozije odvija se u otopinama elektrolita kao što su voda, vodene otopine kiselina, lužina i soli, a prema zakonima elektrokemijske kinetike. Elektrokemijska korozija odvija se putem najmanje jedne anodne i jedne katodne reakcije.

Jedan od načina pojave elektrokemijske korozije je stvaranje mikroelemenata na tehničkim metalima koji nisu potpuno čisti pa time ni elektrokemijski homogeni. Razlika potencijala može nastati kao posljedica:

- neravnomjernih vanjskih i unutarnjih naprezanja i deformacije,
- kristalografske nehomogenosti površine metala,
- neravnomjerno nanesenih filmova i prevlaka na metalnoj površini,
- elektrolita neujednačenog sastava, koncentracije, brzine protjecanja i temperature,
- mikrobiološke kontaminacije s mikroorganizmima koji u vodi reduciraju npr. sulfate u sulfide,
- neujednačenog osvjetljenja,
- lutajućih struja na podzemnim i podvodnim cjevovodima ili
- neravnomjerne pristupačnosti kisika otopljenog u elektrolitu.

Zbog lokalne razlike potencijala na površini uronjenoj u elektrolit, isti materijal postaje i anoda i katoda. Do stvaranja mikroelemenata, a time i do pojave elektrokemijske korozije, najčešće dolazi zbog diferencijalne aeracije, tj. različite koncentracije otopljenog kisika u točkama elektrolita.

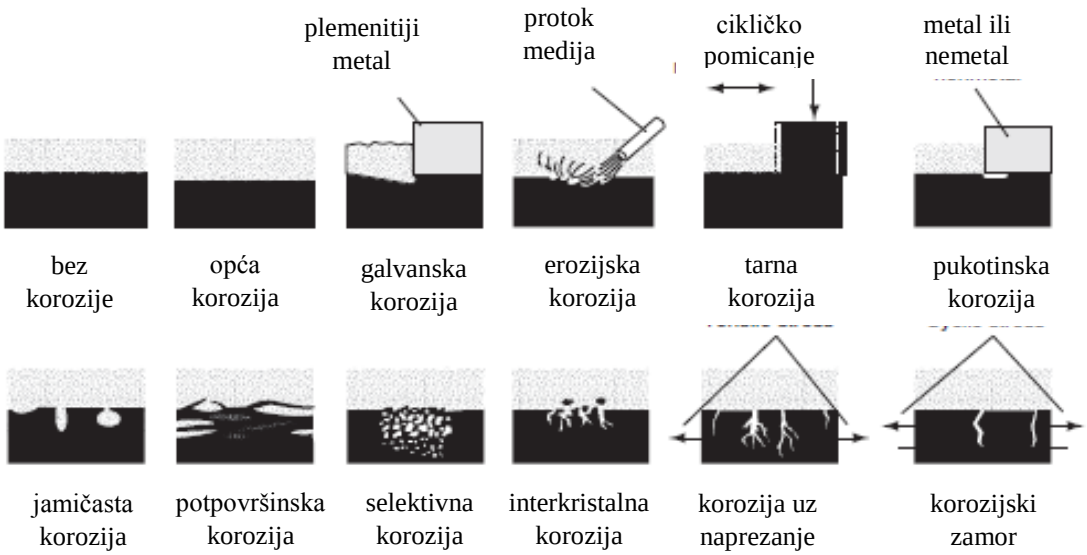
Drugi način nastanka elektrokemijske korozije je stvaranjem galvanskog članka. Korozijski članak je kratko spojen galvanski članak u korozijskom sustavu u kojem je korodirajući metal jedna od elektroda. U galvanskim člancima s elektrodama čiji potencijal ovisi o aktivnosti njihovih odgovarajućih iona otapa se elektroda s negativnijim potencijalom[17] (Tablica 3).

Tablica 3. *Tablica standardnih elektrodnih potencijala*

Elektrokemijski ili EMF niz	
Reakcija	**E° pri 25°C (V vs NHE)**
$Au\text{-}Au^{3+}$	+1,498
$Pt\text{-}Pt^{2+}$	+1,2
$Ag\text{-}Ag^{+}$	+0,799
$Hg\text{-}Hg_2^{2+}$	+0,788
$Cu\text{-}Cu^{2+}$	+0,337
$H_2\text{-}H^{+}$	0.000
$Ni\text{-}Ni^{2+}$	-0,250
$Fe\text{-}Fe^{2+}$	-0,440
$Cr\text{-}Cr^{3+}$	-0,744
$Zn\text{-}Zn^{2+}$	-0,763
$Al\text{-}Al^{3+}$	-1,662
$Mg\text{-}Mg^{2+}$	-2,363
$Na\text{-}Na^{+}$	-2,714

1.8.2. Podjela korozije prema geometrijskom obliku

Na slici 8. prikazani su različiti oblici korozijskog napada u ovisnosti o geometrijskom obliku napada: [18]



Slika 8. *Shematski prikaz različitih oblika korozije*[18]

- Opća korozija karakterizira se kao korozija s ravnomjernim smanjenjem debljine metala. Do opće korozije dolazi kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije.

Tijekom odvijanja ovog tipa korozije dolazi do zamijene anodnih i katodnih mjesta, uslijed čega je otapanje metala približno jednako po cijeloj površini metala.

Brzina odvijanja ovog tipa korozije se predstavlja dubinom prodiranja procesa korozije u metal u određenom vremenskom periodu. Ovaj oblik korozije je znatno manje opasan od lokalnih vidova korozije jer omogućava lako predviđanje vijeka trajanja konstrukcije.

- Galvanska korozija nastaje uslijed električnog kontakta dvaju različitih metala. U prisustvu elektrolita nastaje galvanski članak. Kada nastane galvanski članak, jedan od metala postaje pretežno (ili u cijelosti) anoda i korodira brzinom većom od one kojom bi korodirao da nije spojen u galvanski članak, a drugi postaje pretežno (ili u cijelosti) katoda i korodira manjom brzinom nego da nije spojen u galvanski članak.
- Erozijska korozija nastaje zbog oštećenja površinskih slojeva materijala uslijed djelovanja fluida. Ovaj oblik korozije javlja se na materijalu u protočnim sustavima, a uključuje koroziju i eroziju.
- Tarna korozija javlja se u sustavima u kojima dolazi do trenja metala koji su izloženi utjecaju vlage ili drugog korozivnog agensa.
- Jamičasta korozija je mjestimična korozija kod koje dolazi do oštećenja u obliku šupljina ili jamica koje se protežu od površine u unutrašnjost metala. Pritom su oštećenja na površini obično prekrivena slojem korozijskih produkata koji ne štite metal od daljnje korozije, ali mogu spriječiti otkrivanje korozijskog oštećenja sve dok ne dođe do perforacije stjenke.

Kako bi došlo do pojave jamičaste korozije, potrebna su četiri uvjeta:

- na površini metala mora postojati oksidni sloj,
- u otopini moraju biti prisutni ioni koji će agresivno djelovati na metal (najčešće Cl^-, SO_4^{2-}, a u manjoj mjeri Br^-, I^- i ClO_4^-),
- mora se prijeći kritična vrijednost potencijala E_{pit} (kritični pitting potencijal ili potencijal inicijacije jamičaste korozije) – ovaj prelazak može biti trenutačan i lokalan i
- mora biti prisutna pokretačka sila (vanjska ili unutarnja).

Mehanizam propagacije jamičaste korozije je autokatalitički jer njegovo odvijanje stvara još povoljnije uvjete za nastavak procesa.[17]

- Korozija u zazorima (pukotinska korozija, korozija u procjepu) je pojava korozije do koje dolazi kada je dio površine metala u zaštićenom (izdvojenom) okolišu u odnosu na ostatak metala. Obično započinje nastankom članka diferencijalne aeracije. Naime, odvijanjem korozije u zazoru, potroši se kisik iz malog volumena elektrolita u zazoru zbog slabijeg pritjecanja kisika, dok je na otvorenoj površini pritjecanje kisika neometano. U zazoru se povećava koncentracija otopljenih metalnih kationa što privlači negativno nabijene ione iz otopine, pri čemu dolazi do reakcije koja značajno smanjuje pH vrijednost što dovodi do povećanja brzine otapanja metala. Mehanizam propagacije korozije u zazorima je autokatalitički.[18]
- Potpovršinska korozija se pojavljuje kada se žarišta rupičaste korozije šire u dubini materijala te ga raslojavaju. Najraširenija je u valjanim metalima u dodiru s morskom vodom i s kiselinama. Na površini materijala pri tome često nastaju mjehuri jer se u njegovoj unutrašnjosti gomilaju čvrsti korozijski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenog materijala.[19]
- Selektivna korozija predstavlja oblik korozije legura kod kojih komponente reagiraju s okolinom u udjelima različitim od njihova udjela u leguri. Neke komponente legure su elektrokemijski aktivnije i anodno se otapaju u galvanskom kontaktu s plemenitijim komponentama. Najvažniji primjer selektivnog otapanja je otapanje cinka iz mjedi ili tzv. decinkacija. Mesing (mjed) je legura bakra i cinka. Kako je cink anodan prema bakru u morskoj vodi, on korodira ostavljajući šupljikavu masu bakra nalik spužvi.
- Interkristalna korozija je vid lokalne korozije koja razara materijal na granicama zrna (granula, kristalita) šireći se na taj način u dubinu. Ovaj oblik korozije se najčešće javlja kod nehrđajućih čelika i na legurama na bazi aluminija i nikla. Jedan je od najopasnijih oblika korozije jer može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Konačna posljedica interkristalne korozije je lom ili čak raspad materijala u zrna.
- Korozijski lom uz naprezanje (engl. *stress corrosion cracking*) je razaranje materijala izazvano sinergističkim djelovanjem korozije i naprezanja. Do ove vrste korozijskog oštećenja dolazi uslijed relativno malog konstantnog vlačnog naprezanja legure izložene korozivnom okolišu.

- Korozijski zamor je proces koji uključuje koroziju i izmjenično naprezanje metala te obično dovodi do pucanja metala. Što je ponavljanje ciklusa naprezanja češće, to je vrijeme nastajanja korozijskog zamora kraće.[18]

1.8.3. Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala

Brzina korozije ovisi o obilježju okoliša. Najznačajnija su pH, prisutnost kisika, aniona koji sudjeluju u primarnim i sekundarnim reakcijama, temperatura, kretanje medija i dr.[20]

- ***Utjecaj pH medija***

H^+ ioni izravno sudjeluju u elektrodnoj reakciji kao katodni depolarizatori ili neizravno sudjelovanjem u sekundarnim reakcijama pri čemu dolazi do promjena svojstva okoliša ili zaštitnih slojeva na metalu.

OH^- ioni najčešće sudjeluju u sekundarnim reakcijama, pri čemu mogu nastati produkti koji prekrivaju površinu metala i smanjuju korozijski proces.

- ***Prisutnost otopljenih mineralnih soli***

Otopljene soli dovode do povećanja električne vodljivosti vode i na taj način olakšavaju protok korozijske struje.[13] Soli mogu djelovati oksidirajuće, mogu mijenjati pH medija ili su neutralne. NaCl je sol koja ne mijenja pH vrijednost otopine te je prisutna u morskoj i boćatoj vodi, tijelu sisavaca i dr. Zbog prisutnih Cl^- iona djeluje stimulativno na korozijske procese, dok u većim koncentracijama može u nekim slučajevima doći i do smanjenja brzine korozije zbog smanjenja topljivosti kisika.[20]

- ***Utjecaj temperature***

Promjena temperature, ovisno o obilježju korozijskog sustava, utječe na korozijski proces na različite načine. Porast temperature, prema Arrheniusovoj jednadžbi, dovodi do povećanja brzine pojedinih korozijskih procesa. Međutim, ako je prevladavajuća katodna reakcija redukcija kisika i to u otvorenom sustavu, porastom temperature se smanjuje topljivost kisika, što izaziva smanjenje brzine korozije. Kod zatvorenog sustava, korozija se intenzivira porastom temperature jer u elektrolitu ostaje otopljen kisik.[20]

- ***Kretanje medija***

Općenito gledajući, povećanje brzine relativnog gibanja korozivnog medija i površine metala može dovesti do povećanja brzine korozije uslijed veće brzine kojom korozijski

agensi dolaze na metalnu površinu. Također manja je debljina prijanjajućih naslaga na metalu kroz koje korozijski agensi difundiraju do površine samog metala, i kroz koje difundiraju produkti korozije. Protok fluida odstranjuje i korozijske produkte koji bi se inače mogli akumulirati na površini i tako smanjivati ili sprječavati daljnju koroziju.[21] Velike brzine gibanja fluida mogu dovesti do pojave erozijske korozije koju karakterizira konstantno uklanjanje zaštitnih filmova s površine metala abrazivnim djelovanjem čestica fluida, što rezultira lokaliziranim korozijskim napadom na golu metalnu površinu. U slučaju erozijske korozije, što je veća brzina gibanja fluida, to je veće abrazivno djelovanje njegovih čestica.[22]

1.9. Korozija bakra i njegovih legura

Istraživanjem procesa korozije bakra u kloridnim otopinama ustanovljeno je da se pri korozijskom potencijalu stvaraju najmanje dvije vrste korozijskih produkata: CuCl i $Cu_2O \times CuCl$ se brzo formiraju, a Cu_2O postaje glavna komponenta površinskog filma nakon duljeg vremena uranjanja u otopini NaCl.[23,24]

Daljnjim istraživanjima Leea i Nobea[25] kao i Brauna i Nobea[26] utvrđeno je da kod većih koncentracija kloridnih iona (> 0,7 mol dm^{-3}) dolazi do stvaranja kloridnih kompleksa prema reakcijama:

$$Cu^{+} + 2Cl^{-} \rightarrow CuCl_2^{-} + Cl^{-} \leftrightarrow CuCl_3^{2-} + Cl^{-} \leftrightarrow CuCl_4^{3-} \quad (1)$$

Prilikom hidrolize $CuCl_2^{-}$ iona u otopini NaCl može doći do taloženja bakar(I) oksida:

$$2CuCl_2^{-} + H_2O \leftrightarrow Cu_2O + 2H^{+} + 4Cl^{-} \quad (2)$$

ili izravnom oksidacijom bakra:

$$Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^{+} + 2e^{-} \quad (3)$$

Stvoreni pasivni film na metalu (npr. Cu_2O) nema dobra zaštitna svojstva pa u prisutnosti agresivnih iona može doći do pojave točkaste, tj. pitting korozije.[27]

Korozijsku otpornost legura 90Cu-10Ni i 70Cu-30Ni u uvjetima gibanja aerirane morske vode ispitivali su Mcdonald i suradnici.[28] Utvrdili su da legura 70Cu-30Ni ima veću otpornost na koroziju pri koncentracijama otopljenog kisika ispod 6,6 ppm, dok pri većim koncentracijama kisika korozijska otpornost se smanjuje i približno je jednaka za obje legure. Ispitivanja Benedettia i suradnika[29] na Cu-Al i

Cu-Al-Ag legurama u 0,5 mol dm^{-3} NaCl otopini su pokazala da prisustvo aluminija i srebra povećava korozijsku otpornost u odnosu na čisti bakar iz razloga što na površini legura uz CuCl i Cu_2O nastaju i AgCl, Al_2O_3, $Al(OH)_3$ koji posjeduju zaštitna svojstva i smanjuju koroziju.

Badawy i suradnici[30] su ispitujući koroziju Cu-10Al-5Ni legure u kloridno-sulfatnim elektrolitima utvrdili da prisustvo niske koncentracije sulfatnih iona (< 0,10 mol dm^{-3}) smanjuje brzinu korozije uslijed formiranja filma $Cu(SO_4)$ na površini legure. Ispitivanjem korozije CuAlNi legure u deaeriranoj 0,5 mol dm^{-3} NaCl otopini Gojić i suradnici[31] su utvrdili da s povećanjem vremena izlaganja legure NaCl otopini dolazi i do kontinuiranog rasta površinskog pasivnog filma sastavljenog od Al_7Cu_4Ni, $Al_7Cu_{23}Ni$, CuO i CuCl spojeva.

Ispitujući mikrostrukturu i korozijsko ponašanje CuAlNi legure s nanočesticama srebra u NaCl otopini, Saud i suradnici su utvrdili da dodatak nanočestica srebra utječe na temperaturu martenzitne transformacije uslijed promjena u mikrostrukturi legure zbog formiranja precipitata bogatih srebrom, kao i intermetalnih spojeva sa srebrom. Nanočestice srebra dovode do pozitiviranja korozijskog potencijala kao i do smanjenja gustoće korozijske struje uslijed formiranja korozijskih produkata na površini sastavljenih od srebrova klorida, bakar oksida, aluminij oksida/hidroksida i srebro oksida.[32]

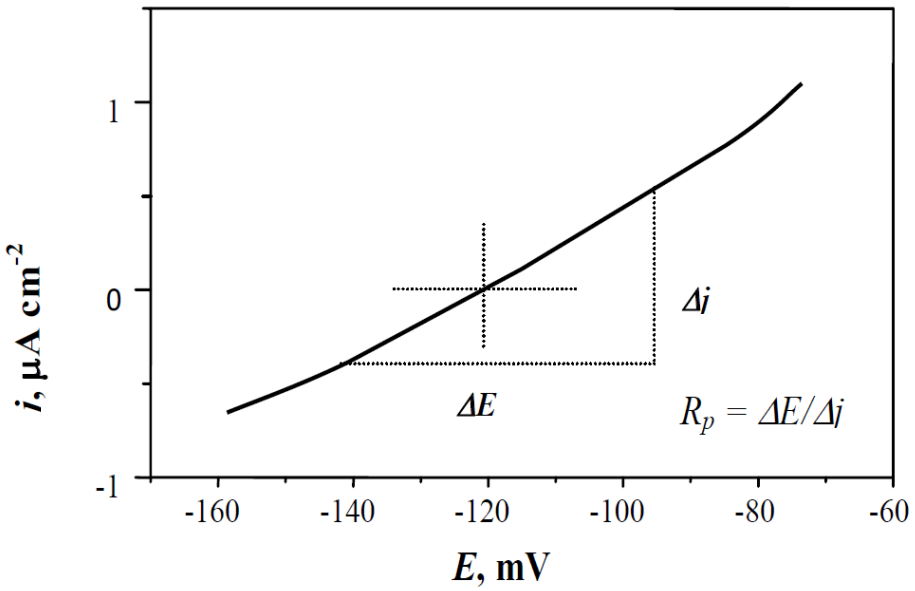
1.10. Eksperimentalne metode

1.10.1. Određivanje brzine korozije elektrokemijskim tehnikama

Pri ispitivanjima procesa korozije elektrokemijskim tehnikama koje koriste istosmjernu struju - DC (engl. *Direct Current*) tehnikama, 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.

1.10.2. 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[33], odnos struje i potencijala u tom području je linearan (slika 9).



Slika 9. *Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu*[24]

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

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}(\Omega cm^2) \quad (4)$$

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 (5) koja omogućuje izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora, a parametar *B* dobije se iz nagiba Tafelovih pravaca (6):

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (5)$$

$$B = \frac{\beta_a + \beta_k}{2{,}303(\beta_a + \beta_k)} \quad (6)$$

gdje su:

β_a- anodni Tafelov nagib

β_k – katodni Tafelov nagib

i_{kor} – korozijska struja

1.10.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Butler – Volmerov izraz je osnovna jednadžba elektrokemijske kinetike, a predstavlja ovisnost gustoće struje o primijenjenom naponu: [35,36]

$$i = i_0\left\{\exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right] - \exp\left[-\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right]\right\} \quad (7)$$

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, $F = 9{,}648\times10^4$ C mol^{-1}

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

T – temperatura (K)

η – prenapon (V)

Ova jednadžba ujedno predstavlja i jednadžbu polarizacijske krivulje za slučaj kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz izraza (7) 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 slijedeći oblik:

$$i = i_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] \tag{8}$$

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

$$i = -i_0 \exp\left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right] \tag{9}$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiju se jednadžbe tzv. Tafelovih pravaca:

$$\eta = \frac{2{,}303RT}{zF(1-\alpha)}\log i_0 + \frac{2{,}303RT}{zF(1-\alpha)}\log i_{\mathrm{A}} \tag{10}$$

odnosno

$$\eta = \frac{2{,}303RT}{zF\alpha}\log i_0 - \frac{2{,}303RT}{zF\alpha}\log i_{\mathrm{K}} \tag{11}$$

gdje su:

i_A – gustoća anodne struje

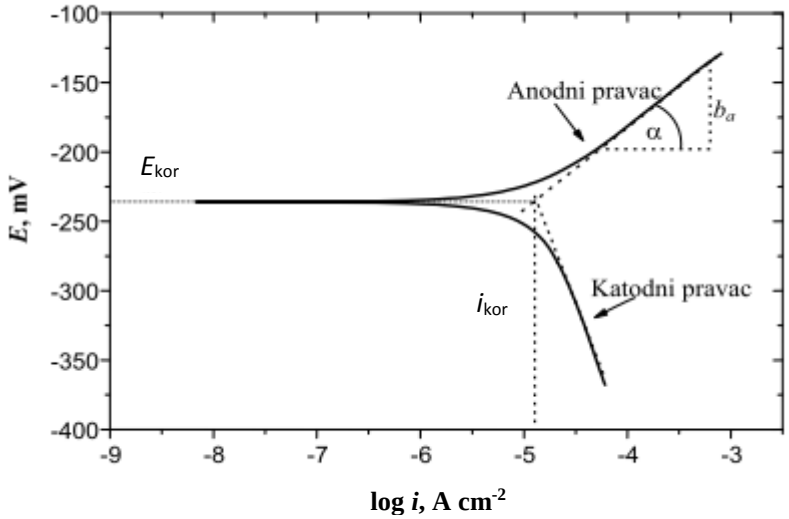
i_K – gustoća katodne struje

β_a i β_k predstavljaju nagibe anodnih odnosno katodnih pravaca, a dani su izrazima:

$$\beta_{\mathrm{a}} = \frac{2{,}303RT}{zF(1-\alpha)} \tag{12}$$

$$\beta_{\mathrm{k}} = \frac{2{,}303RT}{zF\alpha} \tag{13}$$

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 10.



Slika10. *Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja*[24]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema radne elektrode

Uzorak CuAlNi legure sastava 84,67 % Cu, 11,29 % Al i 4,05 % Ni izliven je u obliku šipke promjera 8 mm. Nakon lijevanja, legura je obrađena žarenjem na 850 ^{o}C u vremenu od 60 minuta, a zatim naglo ohlađena u vodi. Rezanjem šipke dobiveni su valjkasti uzorci koji su korišteni za izradu elektroda. Uzorak CuAlNi legure u obliku valjka zalemljen je za izoliranu bakrenu žicu kako bi se osigurao dobar električni kontakt, a zatim je sa svih strana zaštićen polirepar zaštitnom masom. Neizolirana baza valjka površine 0,502 cm^2 je služila kao radna površina i bila u kontaktu s elektrolitom.

Prije svakog mjerenja površina radne elektrode je mehanički obrađena brušenjem s brusnim papirom različite finoće: 400, 600, 800, 1000 i 1200. Elektroda je zatim intenzivno ispirana mlazom destilirane vode, polirana s polir pastom veličine čestica 0,05 μm, odmašćena ultrazvučno u etanolu, pa potom intenzivno isprana destiliranom i redestiliranom vodom i uronjena u otopinu elektrolita.

2.2. Priprema otopina

Ispitivanja su provedena u 0,9 % NaCl otopini pH = 3,4; 5,4 i 7,4. Otopina je pripremljena otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi. Nakon otapanja pH otopine se podešavao na navedene vrijednosti dodavanjem male količine otopina HCl i NaOH.

Prije svakog mjerenja otopina je deaerirana 20 minuta propuhivanjem s argonom kako bi se otklonio utjecaj kisika na korozijsko ponašanje legure u otopini.

2.3. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu provedena su na aparaturi prikazanoj na slici 11, a koja se sastojala od sljedećih komponenata:

- staklenog elektrokemijskog reaktora opremljenog referentnom zasićenom kalomel elektrodom i Pt-protuelektrodom,
- potenciostata/galvanostata PAR 273A Princeton Applied Research,
- računala,
- termostata.



Slika 11. *Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja.*

U ovim ispitivanjima korišten je stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stjenki, čime je omogućeno povezivanje s termostatom i održavanje temperature elektrolita na željenoj vrijednosti. Elektrokemijski reaktor, osim radne elektrode, bio je opremljen i s protuelektrodom od platinskog lima te zasićenom kalomel elektrodom (ZKE) kao referentnom elektrodom. Kalomel elektroda smještena je u Luggin kapilaru te je preko nje bila u kontaktu s radnom elektrodom.

2.4. Metode mjerenja

Za određivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini različitih pH vrijednosti, korištene su sljedeće metode:

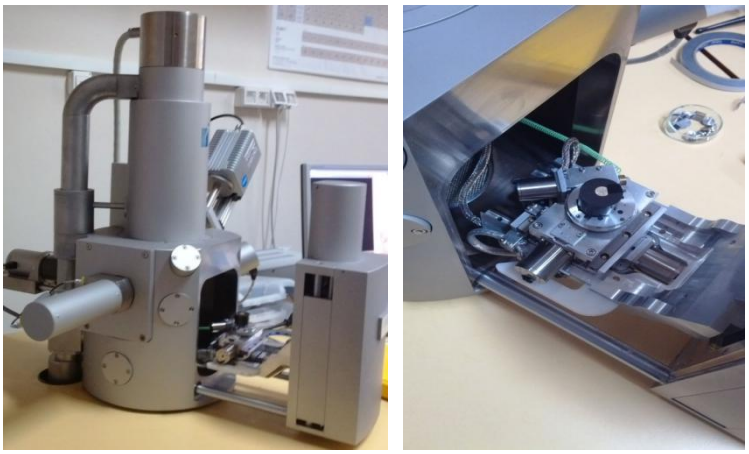
- praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenskom periodu od 60 minuta,
- metoda linearne polarizacije i
- potenciodinamička polarizacijska metoda.

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini praćena je u vremenskom periodu od 60 minuta pri temperaturi otopine od 37 ^{o}C i pH vrijednosti 3,4; 5,4 i 7,4. Potencijali elektrode su bilježeni svakih 30 sekundi.

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

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja izvršena su odmah nakon mjerenja metodom linearne polarizacije s brzinom promjene potencijala 1 mV s^{-1}, u području potencijala od -250 mV prema E_{OC} do 1100 mV.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja elektrode su osušene u eksikatoru, a zatim je napravljena detaljna analiza površinskih korozijskih produkata pretražnim elektronskim mikroskopom uz uvećanja od 50, 100, 500 i 1000 puta (slika 12.) 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 površini.



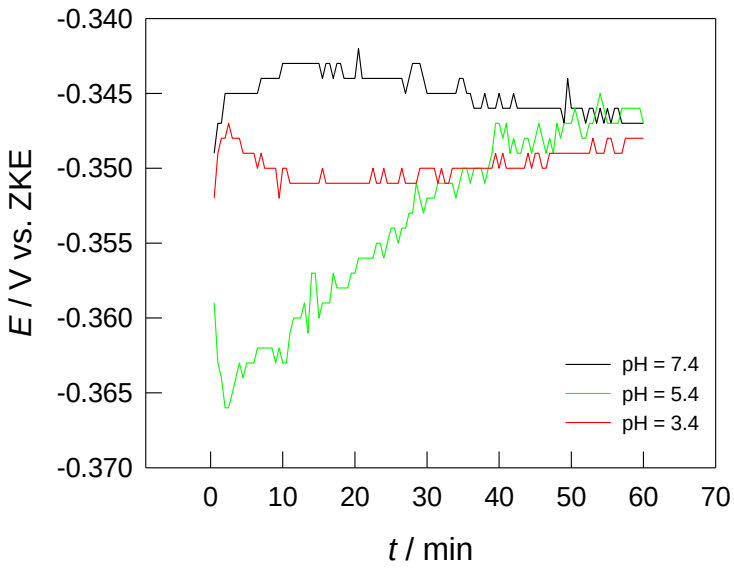
Slika 12. *Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS*

Nakon SEM/EDS analize, korozijski produkti na površini CuAlNi legure uklonjeni su pomoću ultrazvučne kupelji, a zatim je površina uzoraka pregledana optičkim mikroskopom uz različita uvećanja.

2.5. Rezultati

2.5.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga

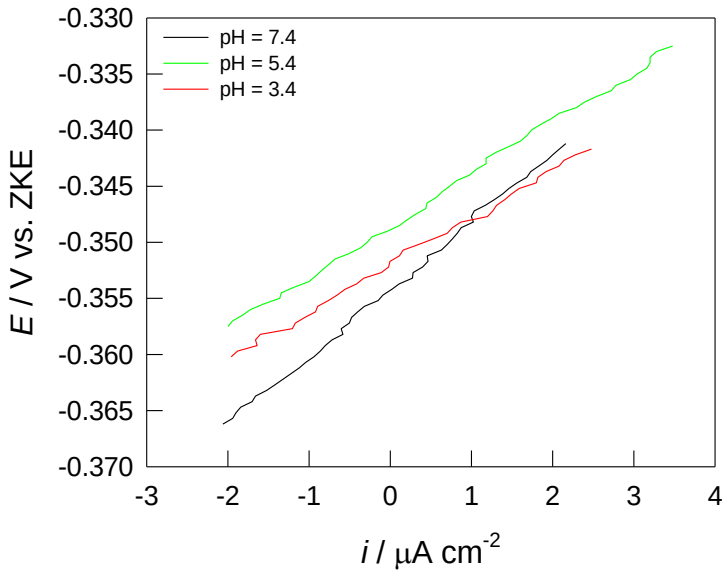
Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 3,4; 5,4 i 7,4 prikazana je na slici 13. Ispitivanja su provedena bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.



Slika 13. *Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 3,4 (-), pH = 5,4 (-) i pH = 7,4 (-)*

2.5.2. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije

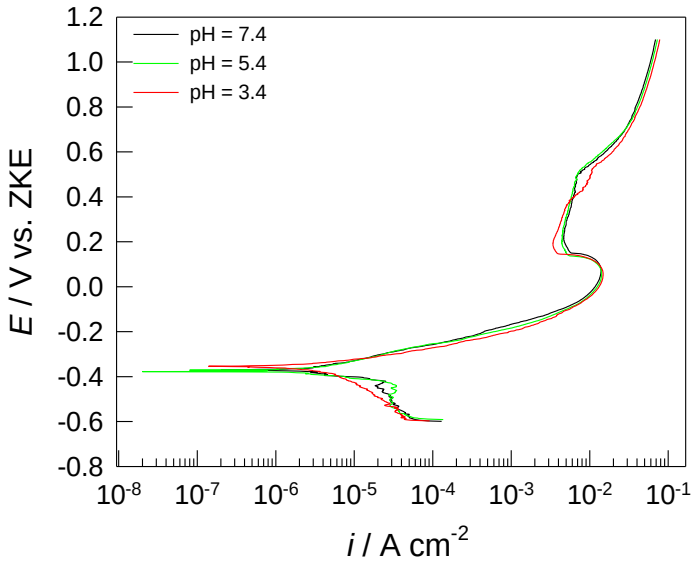
Na slici 14. prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlNi leguru u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 °C i različitim pH vrijednostima elektrolita. Iz linearnih dijelova krivulja, u području oko korozijskog potencijala, određene su vrijednosti polarizacijskog otpora R_p.



Slika 14. *Krivulje linearne polarizacije za CuAlNi u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 3,4 (-), pH = 5,4 (-) i pH = 7,4 (-)*

2.5.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

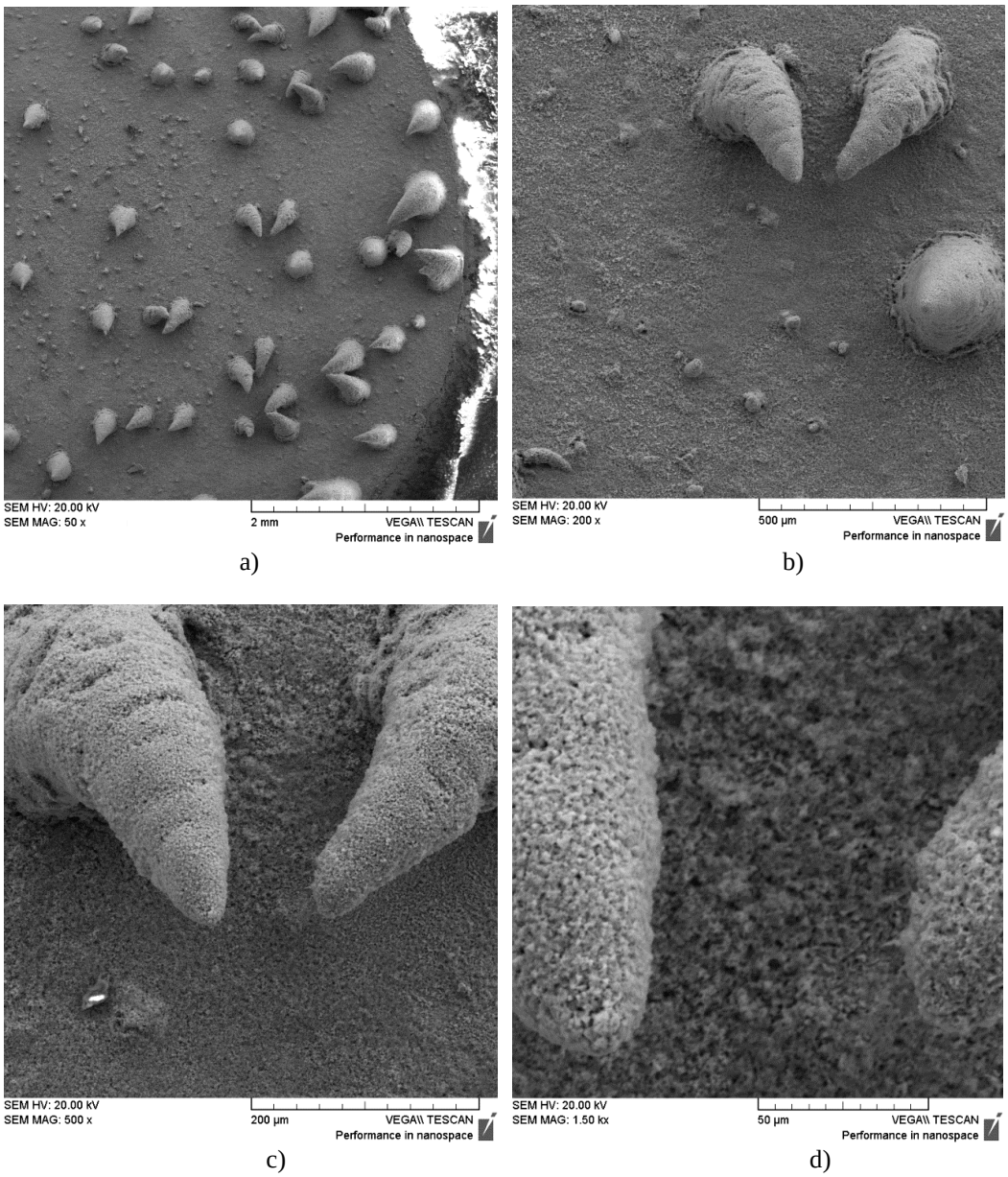
Na slici 15. prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi leguru u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 ^{o}C i različitim pH vrijednostima elektrolita.



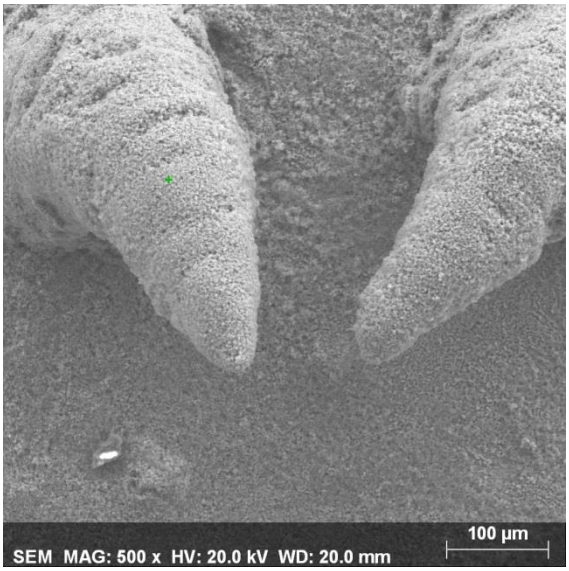
Slika 15. *Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNi u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 3,4 (-),pH = 5,4 (-) i pH = 7,4 (-)*

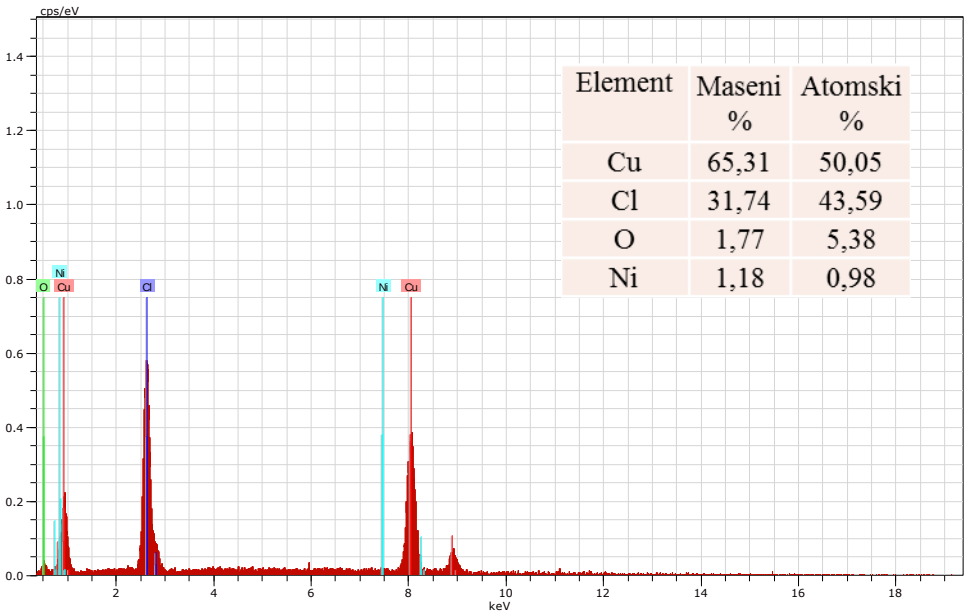
2.5.4. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnom elektronskom mikroskopijom

Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 ^{o}C i pH = 3,4, prikazani su na slikama 16. i 17.



Slika 16. *SEM snimke površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 3,4) uz uvećanja od a) 50 puta; b) 200 puta; c) 500 puta i d) 1500 puta*

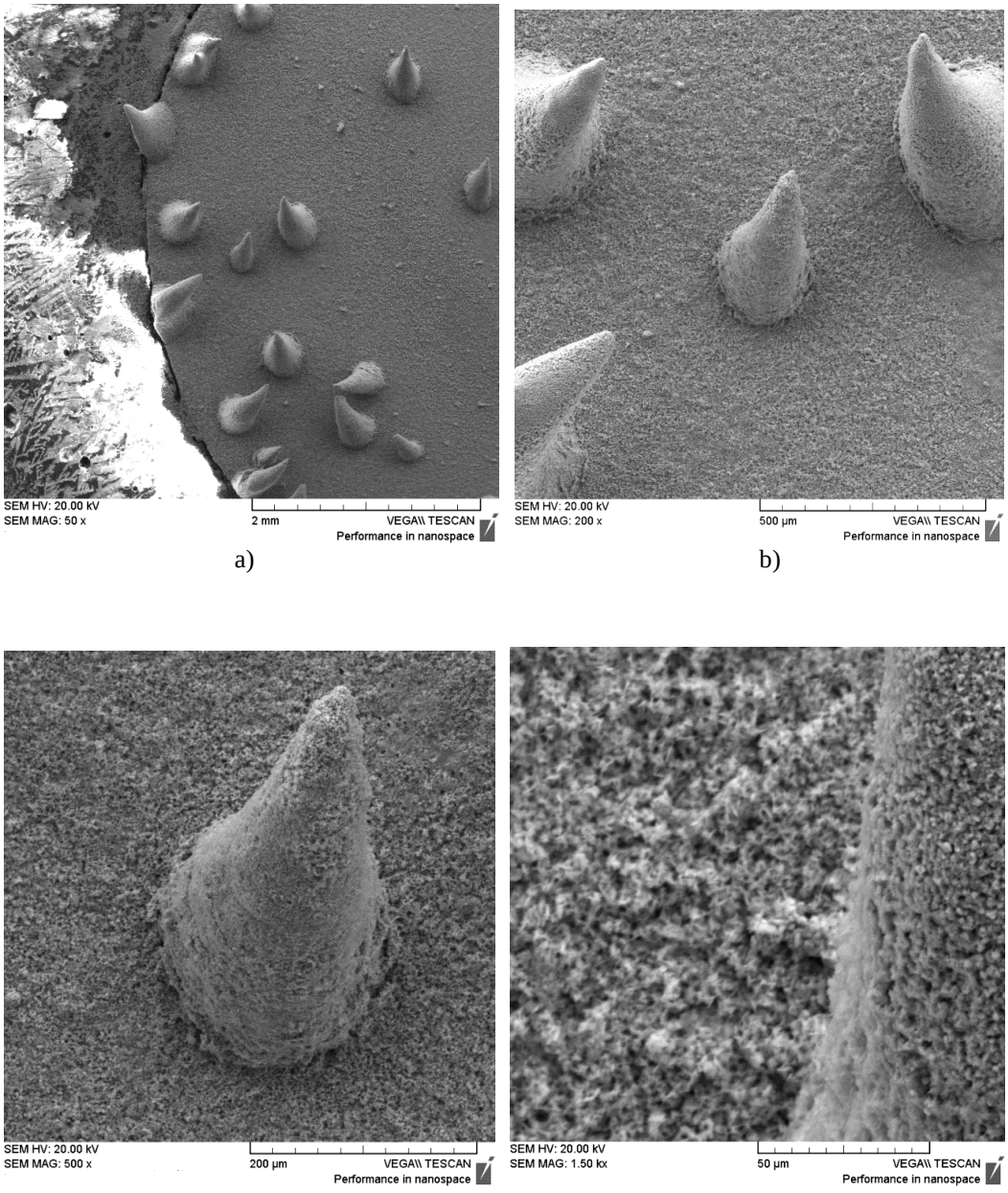




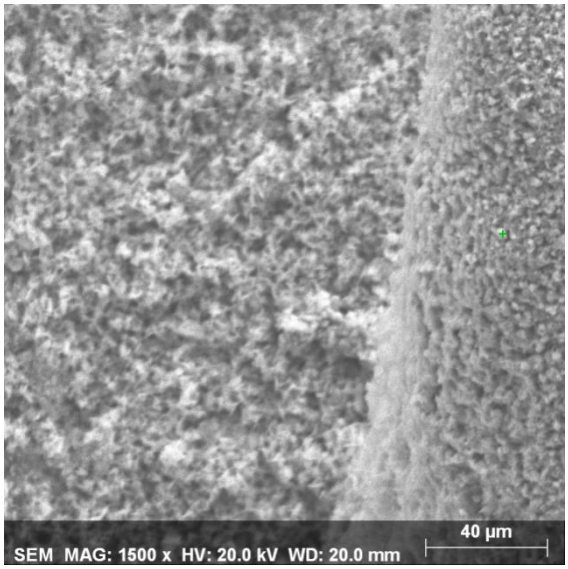
Element	Maseni %	Atomski %
Cu	65,31	50,05
Cl	31,74	43,59
O	1,77	5,38
Ni	1,18	0,98

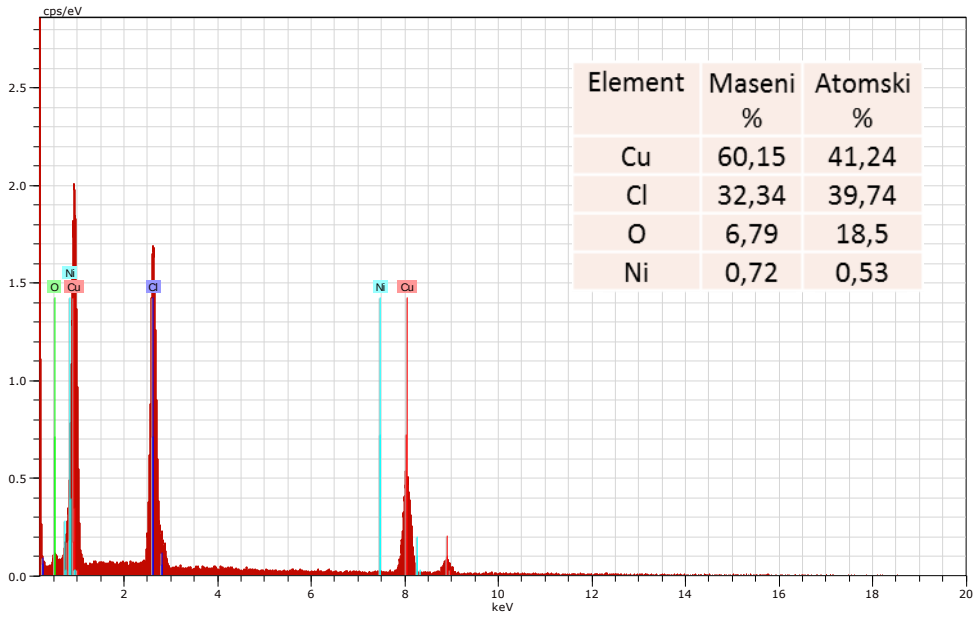
Slika 17. *SEM snimka površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 3,4) uz uvećanje 500 puta i pripadajuća EDS analiza*

Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 ^{o}C i pH = 5,4, prikazani su na slikama 18. i 19.



Slika 18. *SEM snimke površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 5,4) uz uvećanja od a) 50 puta; b) 200 puta; c) 500 puta i d) 1500 puta*

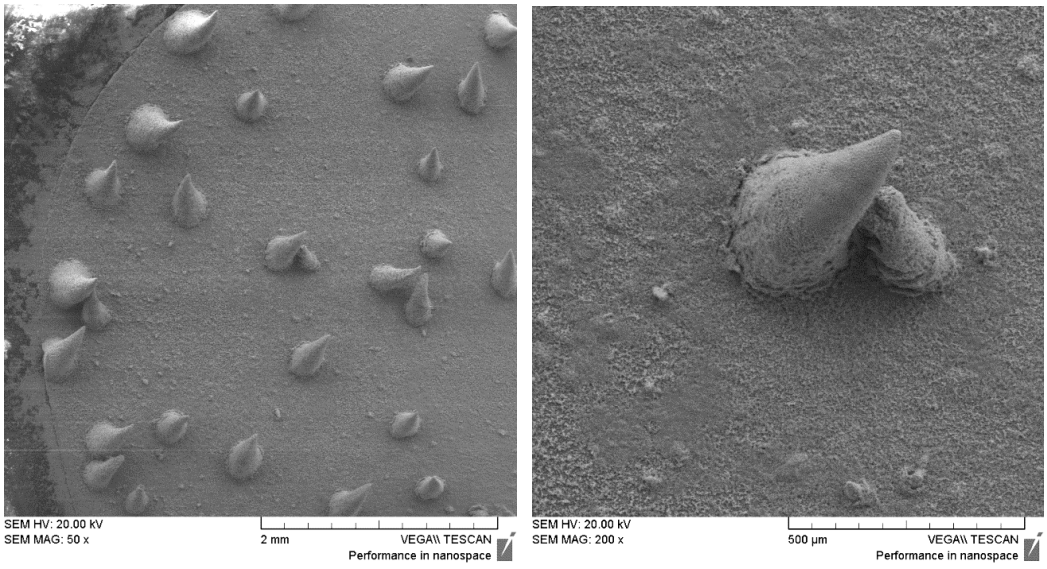




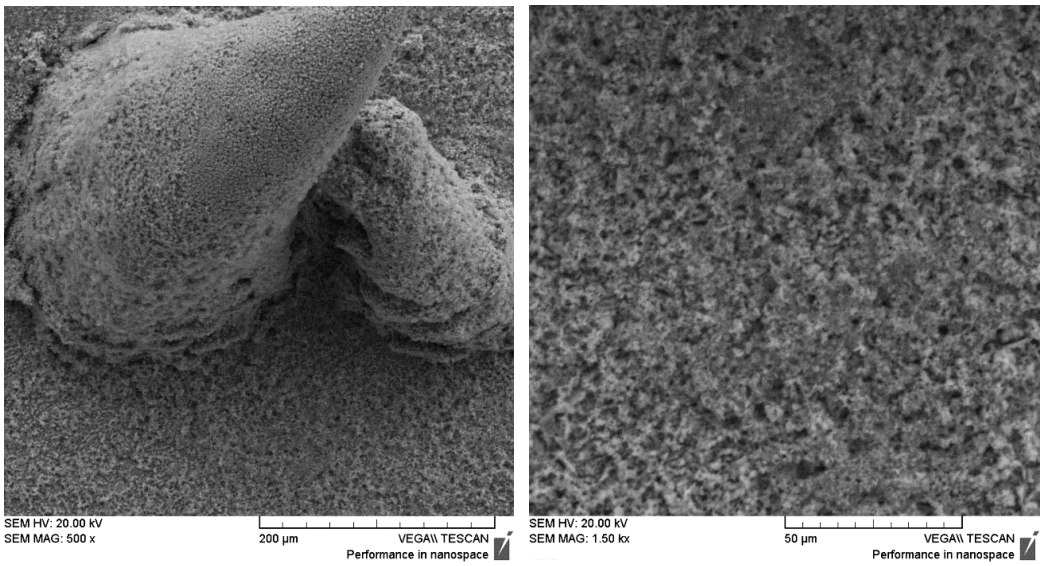
Element	Maseni %	Atomski %
Cu	60,15	41,24
Cl	32,34	39,74
O	6,79	18,5
Ni	0,72	0,53

Slika 19. *SEM snimka površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 5,4) uz uvećanje 1500 puta i pripadajuća EDS analiza*

Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 ^{o}C i pH = 7,4, prikazani su na slikama 20. i 21.

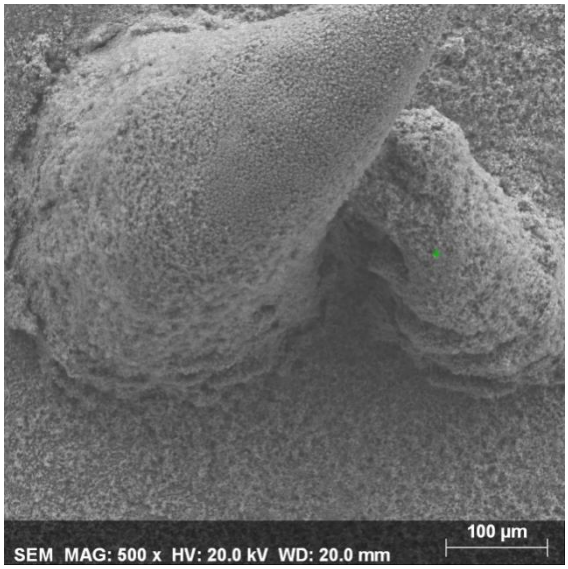


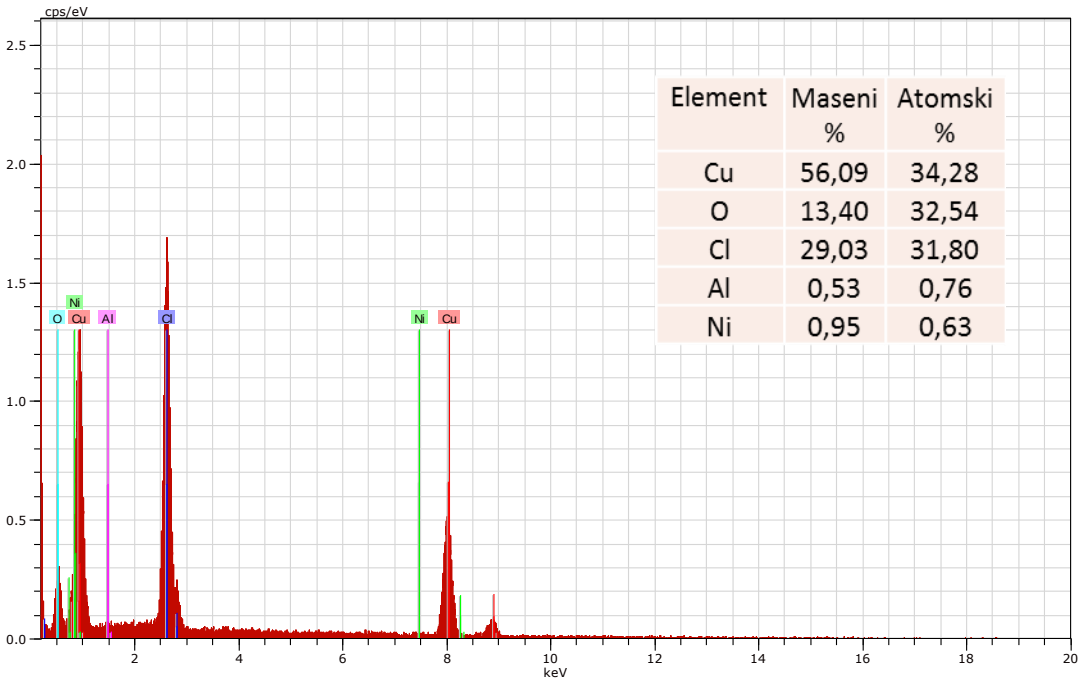
a) b)



c) d)

Slika 20. *SEM snimke površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) uz uvećanja od a) 50 puta; b) 200 puta; c) 500 puta i d) 1500 puta*



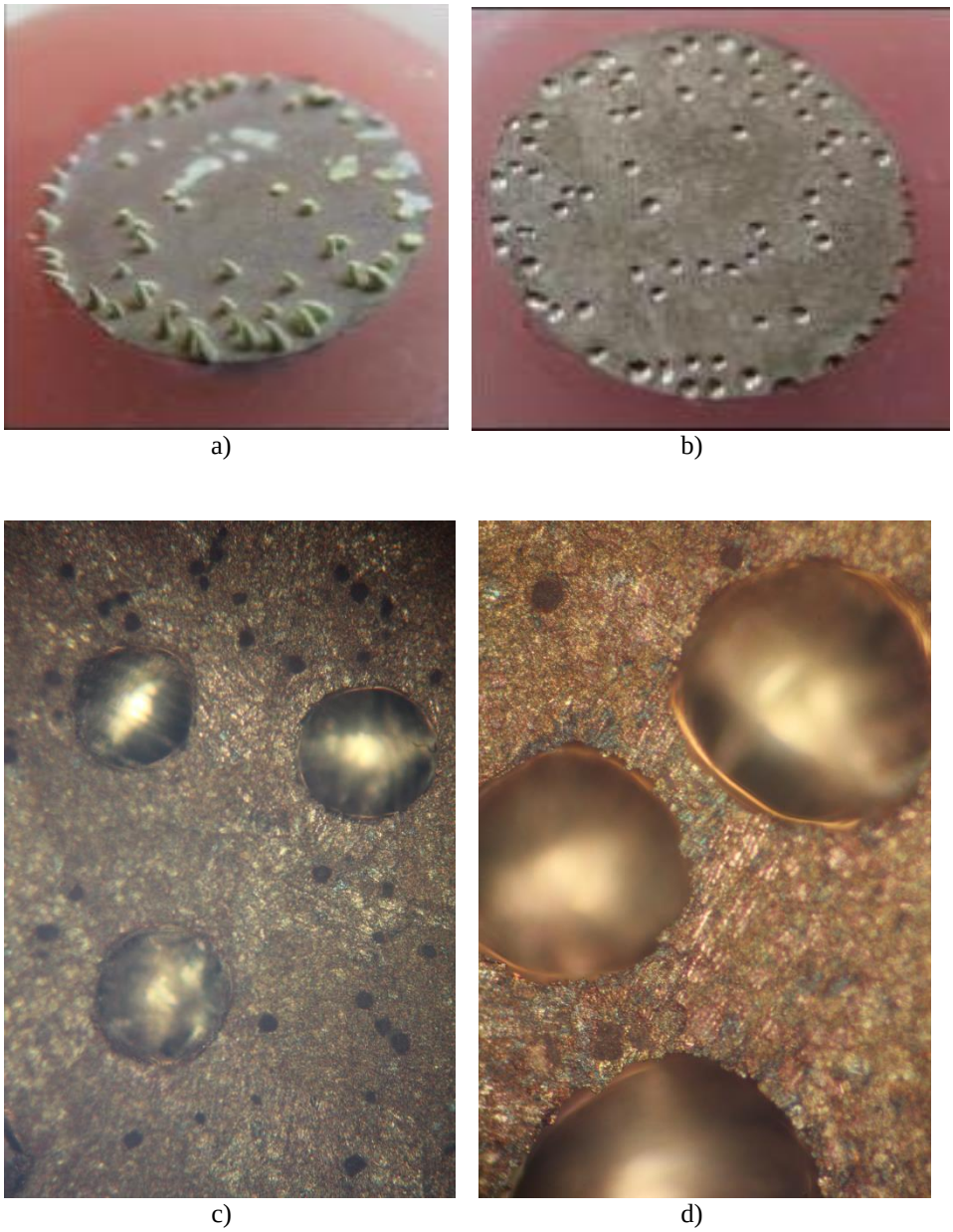


Element	Maseni %	Atomski %
Cu	56,09	34,28
O	13,40	32,54
Cl	29,03	31,80
Al	0,53	0,76
Ni	0,95	0,63

Slika 21. *SEM snimka površine uzorka CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) uz uvećanje 500 puta i pripadajuća EDS analiza*

2.5.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkom mikroskopijom

Kako bi se utvrdila jamičasta korozija na površini CuAlNi legura nakon SEM/EDX analize s površine uzorka koji je ispitivan u 0,9 % NaCl otopini pH = 7,4 uklonjen je sloj korozijskih produkata u deioniziranoj vodi pomoću ultrazvučne kupelji. Nakon uklanjanja površinskih slojeva i sušenja elektrode, površina elektrode je pregledana optičkim mikroskopom, a rezultati ispitivanja dani su na slici 22.



Slika 22. *Površina CuAlNi elektrode nakon polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pH = 7,4: a) makro snimka nakon mjerenja, b) nakon obrade u ultrazvučnoj kupelji, c) mikroskopska snimka uz uvećanje 100 puta, d) mikroskopska snimka uz uvećanje 200 puta.*

3. RASPRAVA

Na samom početku ispitivanja provedeno je praćenje vremenskih promjena potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 ºC i pH = 3,4; 5,4 i 7,4, a rezultati su prikazani na slici 13. Ispitivanja su provedena bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta. Može se vidjeti da su promjene potencijala otvorenog strujnog kruga relativno male, a najveća promjena je zabilježena kod ispitivanja u otopini NaCl pri pH = 5,4, a iznosila je oko 20 mV. Nakon 60 minuta, konačne vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlNi leguru u 0,9% NaCl otopini pri različitim pH otopine bile su gotovo identične.

Nakon stabilizacije potencijala otvorenog strujnog kruga, napravljena su mjerenja metodom linearne polarizacije u cilju određivanja vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p). Polarizacijski otpor se definira kao otpor uzorka na oksidaciju tijekom polarizacije vanjskim potencijalom.[37] Gustoća korozijske struje povezana je s polarizacijskim otporom preko izraza (14):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \tag{14}$$

Vrijednosti polarizacijskog otpora određene su iz nagiba linearnog dijela krivulja linearne polarizacije (slika 14.) i prikazane su u tablici 4. Vidljivo je da smanjenje pH vrijednosti otopine dovodi do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora CuAlNi legure, što znači da dolazi do opadanja korozijske otpornosti legure smanjenjem pH otopine.

Nakon mjerenja metodom linearne polarizacije, elektroda je polarizirana u širokom području potencijala od -250 mV prema E_{oc} do 1,1 V. Rezultati potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja prikazani su na slici 15, dok su korozijski parametri za CuAlNi leguru određeni iz polarizacijskih krivulja prikazani u tablici 4.

Promjene u katodnim dijelovima krivulja za CuAlNi leguru kod ispitivanja pri pH 7,4 i 5,4 ukazuju na mogućnost odvijanja dviju katodnih reakcija: redukcije kisika i izlučivanja vodika. Iako je otopina deaerirana s argonom 20 minuta prije uranjanja elektroda u otopinu kao i tijekom samog ispitivanja najvjerojatnije je u otopini prisutno nešto zaostalog otopljenog kisika koji se reducira katodnom reakcijom.

Kod ispitivanja u NaCl otopini pri pH = 3,4, viši katodni Tafelov nagib ukazuje na odvijanje samo jedne katodne reakcije i to reakcije razvijanja vodika.

Anodni dijelovi krivulja mogu se podijeliti na 3 područja, što je utvrđeno ranijim ispitivanjima na ovoj leguri u NaCl otopini.[32,38,39]

Odmah nakon korozijskog potencijala, u prvom području – tzv. Tafelovom području polarizacijsko ponašanje CuAlNi legure određeno je otapanjem bakra i nastajanjem kompleksa ($CuCl_2^-$) koji difundira s površine elektrode u otopinu.[32,40]

Nakon prvog područja u kojem struja raste gotovo linearno s promjenom potencijala, u drugom aktivno-pasivnom području dolazi do smanjenja gustoće struje zbog formiranja teško-topljivih korozijskih produkata na površini, najvjerojatnije bakrovih oksida i klorida,[29,32,40] ali također je moguć i nastanak sloja aluminij oksid/hidroksida, koji je nađen na površini legura Cu-Al i Cu-Al-Ag u sličnim korozijskim ispitivanjima.[40]

Daljnje pozitiviranje potencijala dovodi do ponovnog porasta anodne gustoće struje, što se može objasniti razaranjem korozijskih produkata na površini i nastavkom otapanja legure stvaranjem topljivih Cu (II) spojeva.[40]

Sniženje pH otopine dovodi do porasta anodne gustoće struje i do smanjenja širine pseudopasivnog područja, što ukazuje na intenzivnije otapanje legure pri nižim pH vrijednostima otopine.

Tablica 4. *Korozijski parametri za CuAlNi leguru u 0,9 % NaCl otopini pri različitim pH otopine*

pH	$-\beta_k$ / V dec^{-1}	β_a / V dec^{-1}	i_{kor} / μA cm^{-2}	E_{kor} / V	R_p / kΩ cm^{-2}
7.4	0.052	0.077	2.98	-0.375	5.985
5.4	0.047	0.074	3.20	-0.378	4.634
3.4	0.180	0.066	4.08	-0.362	4.183

Iz tablice 4 vidljiv je porast gustoće korozijske struje sa sniženjem pH vrijednosti otopine što ukazuje na intenzivniju koroziju legure.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja, elektrode su osušene na zraku, a zatim je njihova površina ispitana pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) uz uvećanja od 50, 200, 500 i 1500 puta.

Na slici 16. i 17. prikazani su rezultati topografske analize uzoraka CuAlNi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 ^{o}C i pH = 3,4. Vidljivo je da je površina elektrode prekrivena slojem korozijskih produkata koji se na pojedinim mjestima uzdižu s površine u obliku šiljaka. EDS analiza jednog od uzdignutih šiljaka pokazala je najveći sadržaj bakra i klora, uz manji postotak kisika i nikla, što ukazuje da je dominantan korozijski produkt bakrov klorid. Slični rezultati zabilježeni su i za CuAlNi leguru na kojoj je bila provedena potenciodinamička polarizacija u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 ^{o}C i pH = 5,4, kao i za CuAlNi leguru na kojoj je bila provedena potenciodinamička polarizacija u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4 (slike 18-21). Povećanjem pH vrijednosti otopine, povećava se i postotak kisika što ukazuje da kod povećanja pH vrijednosti otopine bakrov klorid prelazi u bakrov oksid (slika 18 i slika 20). EDS analiza uzorka ispitivanog u NaCl otopini pri pH = 7,4 detektirala je i mali postotak aluminija u površinskom sloju, što ukazuje na ugradnju aluminijeva oksida/hidroksida u sloj korozijskih produkata na površini CuAlNi legure, što je zamijećeno i u ranijim istraživanjima.[31,39]

Na slici 22 a), prikazana je površina CuAlNi elektrode nakon polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pH = 7,4 snimljena digitalnim foto aparatom Canon Ixus 1000 u makro načinu rada. Na površini su jasno vidljivi korozijski produkti koji su analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom. Nakon analize elektronskim mikroskopom, površinski korozijski produkti uklonjeni su pomoću ultrazvučne kupelji u deioniziranoj vodi, nakon čega su na površini jasno vidljive jamice koje su snimljene digitalnim foto aparatom (slika 22 b). Rezultati mikroskopske analize površine uz uvećanje 100 puta, i 200 puta prikazani su na slici 22 c) i d).

Vidljivo je da je jamičasta korozija dominantan korozijski napad na ispitivanu leguru. Oko formiranih jamica može se vidjeti velik broj manjih tamnih točaka koje najvjerojatnije predstavljaju mjesta na kojima su se počele formirati jamice. Pri uvećanju od 200 puta može se vidjeti da je površina oko jamica nepravilna i hrapava uslijed odvijanja opće korozije.

4. ZAKLJUČCI

- Rezultati elektrokemijskih mjerenja su pokazali da snižavanje vrijednosti pH otopine NaCl dovodi do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora i povećanja vrijednosti korozijske struje, kao i smanjenja širine pseudopasivnog područja, što ukazuje da dolazi do intenzivnije korozije CuAlNi legure.

- SEM analiza površine elektroda nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja ukazala je na prisustvo korozijskih produkata u obliku šiljaka.

- EDS analizom, napravljenom na površini šiljaka, utvrđeno je prisustvo značajne količine kisika i klora što ukazuje da se korozijski produkti uglavnom sastoje od bakrova klorida i oksida.

- Nakon uklanjanja korozijskih produkata s površine elektrode utvrđene su jamice na mjestima na kojima su prije uklanjanja zapaženi korozijski produkti u obliku šiljaka. Mikroskopske snimke elektrode ukazuju da dolazi do jamičaste korozije uz prisutnu opću koroziju na površini.

5. LITERATURA

1. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
2. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2007.
3. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio) najznačajnija svojstva, Kem. Ind. **63** (2014) 323−330.
4. *P. K. Kumar, D. C. Lagoudas*, Introduction to Shape Memory Alloys, Springer Science & Business Media, LLC 2008.
5. *I. Mihálcz,* Foundamental Characteristics and Design Method for Nickel-Titanium Shape Memory Alloy, Periodica Polytechnica Ser. Mech. Eng. **45** (2001) 75-86.
6. *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, p 897-902
7. *C. Darjan*, Shape Memory Alloys, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za Matemetiko in Fiziko, Odelek za Fiziko, 2007.
8. *K. Otsuka, C. M. Wayman*, Shape Memory Materials, University of Cambridge, Cambridge, (1998), pp. 21-24.
9. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II dio): podjela, proizvodnja i primjena, Kem. ind. **63** (2014) 331-344.
10. URL: www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure2.html (11.6.2016.)
11. *X. Ren, K. Otsuka*, Origin of rubber-like behaviour in metal alloys, Nature **389**, (1997) 579-582.
12. URL: http://smart.tamu.edu/overview/smaintro/simple/pseudoelastic.html (11.6. 2016.)
13. *T. Filetin*, pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, (2000).
14. *R. Dasgupta*, A look into Cu based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, Journal of Material Research, **29** (2014) 1681-1698.
15. URL: http://documents.tips/documents/predavanja-materijali-ii-drugi-dio.html (25.8.2016.)
16. *I. Esih*, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, FSB Zagreb, 2003.
17. URL: www.corrosion-project.info/predavanja (14.6.2016.)

18. *J. R. Davis*, Corrosion understanding the basic, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2000.
19. *T. Levanić*, Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB Zagreb, 2009.
20. *S. Martinez, I. Štern*, Korozija i zaštita – eksperimentalne metode, Hinus, Zagreb, 1999.
21. *F. L. LaQue, H. R. Copson*, Otpornost metala i legura na koroziju, Naučna knjiga, Beograd, (1975) 65.
22. *L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein*, Corrosion, volume 1, Metal/Enviroment Reaction, third edition, Butterworth Heinemann, 1994.
23. *C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. M. Musiani*, J. Appl. Electrochem. **18** (1988) 374.
24. *A. Granić*, Inhibitori korozije bronce, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2009.
25. *H. P. Lee, K. Nobe*, Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodissolution in Chloride Media, J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 2035–2043.
26. *M. Braun, K. Nobe*, Electrodissolution Kinetics of Copper in Acidic Chloride Solutions, J. Electrochem. Soc. **126** (1979) 1666–1671.
27. *R. Winston Revie*, Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley and Sons, USA, 2000.
28. *D. D. Mcdonald, B. C. Syrett, S. S. Wing*, The corrosion of copper–nickel alloys 706 and 715 in flowing sea water. I – Effects of oxygen, Corrosion **34** (1977) 289–301.
29. *A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud*, Electrochemical studies of copper, coper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5 M NaCl, Electrochim. Acta **40** (1995) 2657-2668.
30. *W. A. Badawy, R. M. El-Sherif, H. Shehata*, Electrochemical stability of Cu-10Al-5Ni alloy in chloride-sulphate electrolytes, Electochim. Acta **54** (2009) 4501-4505.
31. *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. Alloy. Compd. **509** (2011) 9782-9790.

32. *S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad,* Microstructure and corrosion beahvior of Cu-Al-Ni shape memory alloys with Ag nanoparticles, Materials and Corrosion **66** (2015) 527-534.
33. *F. Mansfeld,* Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements, Corrosion **29** (1973) 397-402.
34. *M. Stern, A. L. Geary,* Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, J. Electrochem. Soc., **104** (1957) 56.
35. *O'M. Bockris, A. K. N. Reddy*, Modern Electrochemistry, Vol.2, Plenum Press, New York, 1970.
36. *D. Landolt*, Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion, P. Marcus, J. Oudar (ur.) Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, New York, 1995.
37. Princeton Applied Research, Electrochemistry and Corrosion: Overview and Techniques, Application Note CORR-4, (2010) 1-15.
38. *M. Šoše*, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9% NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
39. *D. Čudina*, Utjecaj koncentracije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi legure, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
40. *J. M. Gomez de Salazar, A. Soria, M. I. Barrena,* Corrosion behaviour of Cu-based shape memory alloys, diffusion bonded, J. Alloy Compd. **387** (2005) 109-114.