# Ispitivanje korozije legure Cu13Al2,5Ni2,5Mn u NaCl otopini

**Gotovac, Ivan**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:167:807854

*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**

# ISPITIVANJE KOROZIJE LEGURE Cu13Al2,5Ni2,5Mn U NaCl OTOPINI

**DIPLOMSKI RAD**

Ivan Gotovac

Matični broj: 172

Split, listopad 2017.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE MEDITERANSKE KULTURE**

# ISPITIVANJE KOROZIJE LEGURE Cu13Al2,5Ni2,5Mn U NaCl OTOPINI

**DIPLOMSKI RAD**

Ivan Gotovac

Matični broj: 172

Split, listopad 2017.

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**MEDITERANEAN CULTURES**

# CORROSION INVESTIGATION OF Cu13Al2.5Ni2.5Mn ALLOY IN NaCl SOLUTION

**DIPLOMA THESIS**

Ivan Gotovac

Matični broj: 172

Split, October 2017.

**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 XXI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.
**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
**Pomoć pri izradi:**

# ISPITIVANJE KOROZIJE LEGURE Cu13Al2,5Ni2,5Mn U NaCl OTOPINI

Ivan Gotovac, 172

**Sažetak:**

U radu je detaljno analizirano korozijsko ponašanje legure u deaeriranoj 0,9 % NaCl otopini pri pH 3,4, 5,4 i 7,4 te pri temperaturama elektrolita 25, 37 i 50 $^{o}$C, u mirujućoj otopini i uz miješanje otopine magnetskom miješalicom. Ispitivanje utjecaja pH na koroziju legure provedena je mjerenjem pri pH vrijednostima od 3,4, 5,4 i 7,4 i temperaturi elektrolita od 37 $^{o}$C. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne i potenciodinamičke polarizacije. Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanje temperature kao i smanjenje pH vrijednosti elektrolita dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure, porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora, dok miješanje elektrolita ne utječe na vrijednost korozijskog potencijala, ali dovodi do porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora. Nakon provedenih polarizacijskih ispitivanja, korodirane površine elektroda vizualno su analizirane pomoću optičkog mikroskopa uz različita uvećanja. Mikroskopske snimke su pokazale značajna korozijska oštećenja na površini CuAlNiMn legure koja se manifestiraju u vidu svojevrsnog listanja, pri čemu je veći dio površine prekriven s listićima korozijskih produkata labavo vezanim za površinu koji se uzdižu s površine elektrode. Na površinama elektroda s kojih su uklonjeni labavo vezani korozijski produkti vidljiva su oštećenja nastala jamičastom korozijom. SEM analiza površine otkrila je postojanje dvaju slojeva na površini legure: vanjski izrazito oštećen, koji predstavlja listiće korozijskih produkata labavo vezane za površinu, i unutarnji sloj na kojem su također vidljiva značajna korozijska oštećenja. EDS analizom određen je elementarni sastav korozijskih produkata na površini uzoraka.

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

**Rad sadrži:** 42 stranice, 36 slika, 2 tablice i 32 literaturne reference

**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:** 17. listopad 2017.

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

**BASIC DOCUMENT CARD**

**DIPLOMA THESIS**

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

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

# CORROSION INVESTIGATION OF Cu13Al2.5Ni2.5Mn ALLOY IN NaCl SOLUTION

Ivan Gotovac, 172

**Abstract:**

The corrosion behavior of the alloy in deaerated 0.9% NaCl solution at pH 3,4, 5,4 and 7,4 and temperatures of 25, 37 and 50 $^{o}$C, in a still solution and in stirring solution with a magnetic stirrer was investigated. The influence of solution pH on alloy corrosion were investigated in solution pH of 3,4, 5,4 and 7,4 at 37 $^{o}$C. The measurements were conducted by electrochemical methods such as monitoring the open circuit potential, linear and potentiodynamic polarization methods. The results of the investigations have shown that increasing the temperature as well as decreasing the pH of the electrolyte leads to the negation of the open circuit current of the CuAlNiMn alloy, the increase of the corrosion current density and decrease of the polarization resistance values, while electrolyte stirring does not affect the corrosion potential but increases the corrosion current density and decreases the value of polarization resistance.
After the polarization measurements, the corroded electrode surface was examined using an optical microscope with different magnifications. Microscopic images have shown the significant corrosion damages on the CuAlNiMn alloy surface, which manifests itself in the form of a thin leaf, with a larger part of the surface being covered with sheets of corrosion products loosely bonded to the surface which were rised from the surface of the electrode. Clean electrode surfaces from which corrosion products are removed have visible damage caused by pitting corrosion. SEM surface analysis revealed the existence of two layers on the surface of the alloy: the exterior is extremely damaged, which represent sheets of loosely bonded surface, and an inner layer that also shows significant corrosion damage. The elemental composition of corrosion products on the surface of the samples was determined by EDS analysis.

**Keywords**: shape memory alloy, CuAlNiMn alloy, corrosion, electrochemical metods, SEM/EDS analysis

**Thesis contains:** 42 pages, 36 pictures, 2 tables and 32 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 17, 2017.

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

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

Rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala,
pod nadzorom izv. prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića,
u razdoblju od lipnja do kolovoza 2017.

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

**ZADATAK RADA**

1. Izvršiti praćenje promjene potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure u 0,9 % NaCl otopini pri različitim temperaturama (25, 37 i 50 $^{o}$C), kao i pri pH vrijednostima od 3,4, 5,4 i 7,4.
2. Odrediti vrijednosti polarizacijskog otpora ($R_p$) legure CuAlNiMn u 0,9 % NaCl otopini pri pH= 7,4 te pri temperaturama elektrolita 25, 37 i 50 $^{o}$C metodom linearne polarizacije te ispitati utjecaj mješanja otopine pri brzini vrtnje miješala 150 o min$^{-1}$ na korozijsko ponašanje legure.
3. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitati korozijsko ponašanje CuAlNiMn legure u 0,9 % NaCl otopini bez i uz miješanje elektrolita, kao i utjecaj temperature na koroziju legure te odrediti sljedeće elektrokemijske parametre: gustoću korozijske struje ($i_{kor}$), korozijski potencijal ($E_{kor}$) te nagibe anodnih ($\beta_a$) i katodnih ($\beta_k$) Tafelovih pravaca.
4. Ispitati površine elektroda optičkim mikroskopom nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja.
5. Napraviti SEM/EDS analizu površine odabranih uzorka.

**SAŽETAK RADA**

U radu je detaljno analizirano korozijsko ponašanje legure u deaeriranoj 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4 te pri temperaturama elektrolita 25, 37 i 50 $^{o}$C, u mirujućoj otopini i uz miješanje otopine magnetskom miješalicom. Ispitivanje utjecaja pH na koroziju legure provedena je mjerenjem pri pH vrijednostima od 3,4, 5,4 i 7,4 i temperaturi elektrolita od 37 $^{o}$C. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne i potenciodinamičke polarizacije. Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanje temperature kao i smanjenje pH vrijednosti elektrolita dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure, porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora, dok miješanje elektrolita ne utječe na vrijednost korozijskog potencijala, ali dovodi do porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora. Nakon provedenih polarizacijskih ispitivanja, korodirane površine elektroda vizualno su analizirane pomoću optičkog mikroskopa uz različita uvećanja. Mikroskopske snimke su pokazale značajna korozijska oštećenja na površini CuAlNiMn legure koja se manifestiraju u vidu svojevrsnog listanja, pri čemu je veći dio površine prekriven s listićima korozijskih produkata labavo vezanim za površinu koji se uzdižu s površine elektrode. Na površinama elektroda s kojih su uklonjeni labavo vezani korozijski produkti vidljiva su oštećenja nastala jamičastom korozijom. SEM analiza površine otkrila je postojanje dvaju slojeva na površini legure: vanjski izrazito oštećen, koji predstavlja listiće korozijskih produkata labavo vezane za površinu, i unutarnji sloj na kojem su također vidljiva značajna korozijska oštećenja. EDS analizom određen je elementarni sastav korozijskih produkata na površini uzoraka.

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

**ABSTRACT**

The corrosion behavior of the alloy in deaerated 0.9% NaCl solution at pH 7.4, and temperatures of 25, 37 and 50 $^{o}$C, in a still solution and in stirring solution with a magnetic stirrer was investigated. The influence of solution pH on alloy corrosion were investigated in solution pH of 3,4, 5,4 and 7,4 at 37 $^{o}$C. The measurements were conducted by electrochemical methods such as monitoring the open circuit potential, linear and potentiodynamic polarization methods. The results of the investigations have shown that increasing the temperature as well as decreasing the pH of the electrolyte leads to the negation of the open circuit current of the CuAlNiMn alloy, the increase of the corrosion current density and decrease of the polarization resistance values, while electrolyte stirring does not affect the corrosion potential but increases the corrosion current density and decreases the value of polarization resistance.

After the polarization measurements, the corroded electrode surface was examined using an optical microscope with different magnifications. Microscopic images have shown the significant corrosion damages on the CuAlNiMn alloy surface, which manifests itself in the form of a thin leaf, with a larger part of the surface being covered with sheets of corrosion products loosely bonded to the surface which were rised from the surface of the electrode. Clean electrode surfaces from which corrosion products are removed have visible damage caused by pitting corrosion. SEM surface analysis revealed the existence of two layers on the surface of the alloy: the exterior is extremely damaged, which represent sheets of loosely bonded surface, and an inner layer that also shows significant corrosion damage. The elemental composition of corrosion products on the surface of the samples was determined by EDS analysis.

**Keywords**: shape memory alloy, CuAlNiMn alloy, corrosion, electrochemical metods, SEM/EDS analysis

**SADRŽAJ:**


UVOD ..... 1

1. OPĆI DIO ..... 2

1.1. Bakar ..... 2

1.2. Legure bakra ..... 3

1.3. Legure s efektom prisjetljivosti oblika ..... 4

1.4. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika ..... 7

1.4.1. Efekt prisjetljivosti oblika ..... 7

1.4.1.1. Jednosmjerni efekt ..... 7

1.4.1.2. Dvosmjerni efekt ..... 7

1.4.2. Pseudoelastičnost ..... 8

1.5. Legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra ..... 9

1.6. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika ..... 10

1.7. Primjena legura s prisjetljivosti oblika ..... 11

1.8. Korozija metala ..... 12

1.8.1. Korozija bakra i njegovih legura ..... 14

1.9. Metode ispitivanja korozije ..... 15

1.10. Eksperimentalne metode ..... 16

1.10.1. Potenciodinamička polarizacijska metoda ..... 16

1.10.2. Metoda linearne polarizacije ..... 18

2. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 20

2.1. Priprema uzoraka CuAlNiMn legure ..... 20

2.2. Aparatura ..... 21

2.3. Priprema otopina ..... 22

2.4. Metode mjerenja ..... 22

2.5. Rezultati ..... 24

2.5.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga ..... 24

2.5.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije ..... 26

2.5.3. Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ..... 28

2.5.4. Ispitivanje površine legure optičkim mikroskopom ..... 30

2.5.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnom elektronskom mikroskopijom ..... 33

3. RASPRAVA ..... 35
4. ZAKLJUČCI ..... 39
5. LITERATURA ..... 40

## UVOD

Korozija je nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima.[1] Korozija razara metale i anorganske nemetale, a sudjeluje i u oštećivanju (degradaciji) organskih materijala, ali treba naglasiti i da je korozija spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti.

Kada se govori o koroziji, obično se misli na koroziju metala. Razlog iz kojeg se korozija metala tretira posebno u odnosu na razaranje drugih materijala je velika električna vodljivost metala zbog čega je njihova korozija u pravilu elektrokemijske prirode.[1]

Bakar i njegove legure spadaju u skupinu tehnički najprimjenjivanijih metalnih materijala koji imaju veliku primjenu u elektrotehnici (proizvodnja električnih vodiča), u proizvodnji izmjenjivača topline, kotlova u prehrambenoj i kemijskoj industriji, građevinarstvu itd. Razlog njihove velike primjene leži u svojstvima ovih materijala, u prvom redu visokoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, dobroj korozijskoj otpornosti te povoljnim mehaničkim svojstvima.

U posebnu skupinu legura bakra spadaju legure s prisjetljivosti oblika. Termin legure s prisjetljivosti oblika primjenjuje se na grupu metalnih materijala koji pokazuju sposobnost vraćanja u njihovo prethodno definirano stanje ili oblik, pri određenom postupku toplinske obrade.[2] Navedeni materijali se mogu plastično deformirati na relativno niskim temperaturama da bi se uslijed izloženosti višim temperaturama vratili u svoje početno stanje. Ova promjena oblika rezultat je austenitno-martenzitne transformacije u strukturi legure.[2] Kao posljedica navedene transformacije ove legure posjeduju karakteristična svojstva kao što su pseudoelastičnost, efekt prisjetljivosti oblika i tzv. „rubber-like“ ponašanje zbog čega pronalaze veliku primjenu u različitim tehnološkim granama kao što su elektrotehnika i računarstvo, robotika, automobilska i zrakoplovna industrija itd.[3-5] Zbog vrlo raznolike primjene, ovi materijali bivaju izloženi različitim korozivnim sredinama, što može ugroziti njihov mehanički integritet. Iz tog razloga se provode ispitivanja korozijske otpornosti ovih materijala pri različitim uvjetima.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Bakar

Elementarni bakar je metal sjajne svijetle crvene do crvenkastosmeđe boje. Latinski naziv za bakar je *cuprum* iz kojeg je i izveden simbol za element (Cu).[6] Bakar se najčešće javlja u obliku spojeva (azurit, halkopirit,halkozin i drugi), ali se može naći i u izvornom obliku (slika 1).[7]

U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Lako je obradiv i kovak pa se kuje, valja i izvlači u vrlo tanke žice. Nakon srebra je najbolji vodič topline i elektriciteta, što ga čini idealnim za električne instalacije i elektroniku i to mu je najvažnija komercijalna upotreba.



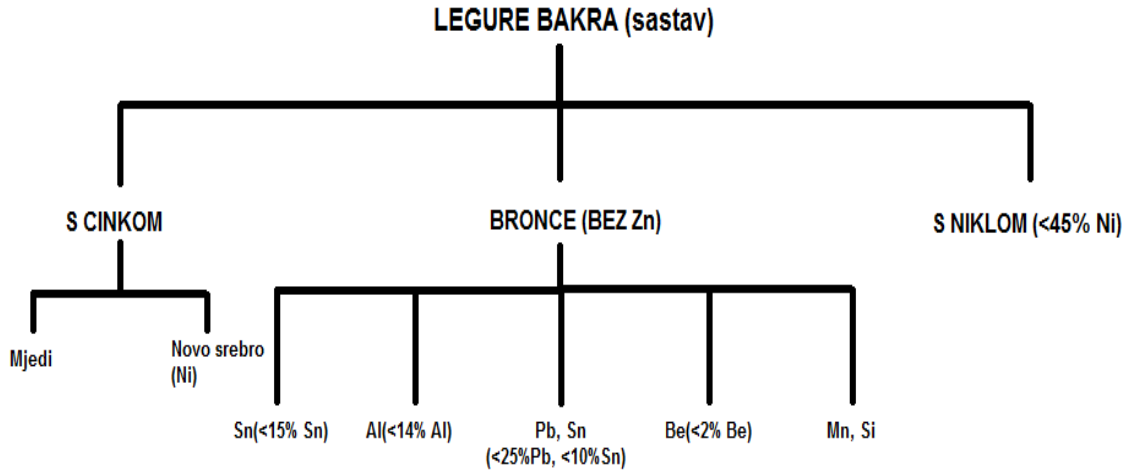
**Slika 1.** *Elementarni bakar*

Bakar je otporan na koroziju, utjecaj vode i relativno je postojan na zraku. Dužim stajanjem na zraku potamni zbog nastajanja bakrovih oksida na površini, a utjecajem atmosferilija na bakrenim predmetima tijekom vremena dolazi do pojave zeleno-bijele (malahit) do plavo-zelene patine (bazični bakrov(II) karbonat, $Cu_2(OH)_2CO_3$), koja predstavlja zaštitni površinski sloj i štiti ga od daljnje oksidacije.[7]

## 1.2. Legure bakra

Legura je mješavina metala s jednim ili više drugih elemenata. Legira se s ciljem poboljšanja mehaničkih ili kemijskih svojstava metala (povećanje čvrstoće, obradivosti ili smanjenja podložnosti koroziji).[8]

Legure bakra su tehnički materijali dobrih mehaničkih svojstava. Čvršće su od čistog bakra, lakše se lijevaju, obrađuju i zavaruju te su jako otporne na djelovanje korozije i habanja, ali im je mana slabija toplinska i električna vodljivost u odnosu na čisti bakar. Legure bakra klasificiraju se prema glavnim legirnim elementima, ali svaka vrsta sadržava i druge elemente koji mogu značajno utjecati na specifična svojstva same legure (slika 2).[6]




**Slika 2.** *Klasifikacija bakrovih legura*

Najpoznatije bakrove legure su mjedi i bronce. Mjed ili mesing je legura bakra i cinka, iako može sadržavati i manje količine drugih metala (Sn, Fe, Mn, Ni, Al i Si).

Mesinzi su otporni na koroziju, tvrđi su od bakra i cinka, mekši su od bronce te se iz tog razloga lakše obrađuju, mogu se dobro tokariti, lijevati i polirati. Razlog povoljnih svojstava mjedi su njezine kristalne strukture te fine i kompaktne mikrostrukture.

Bronce su općenito sve bakrene legure koje sadrže više od 60 % bakra uz dodatak jednoga (najčešće kositar) ili više legiranih elemenata (fosfor, silicij, aluminij ili cink), među kojima cink nije glavni sastojak (glavni legirni dodatak).

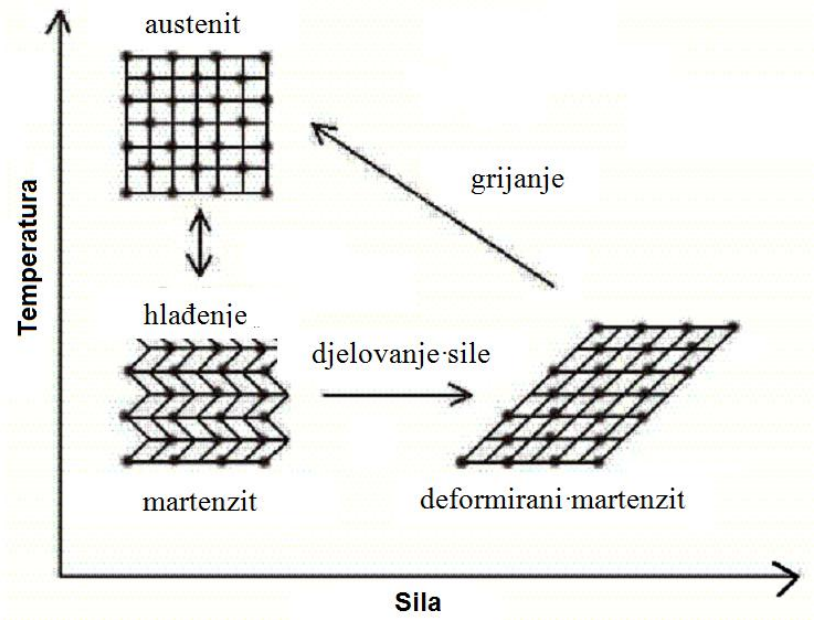
Svojstva mnogobrojnih vrsta bronce, njihova primjena i ime ovise o vrsti i udjelu dodanih sastojaka. Posjeduju veliku čvrstoću i tvrdoću (tvrđe su od bakra), kao i dobru otpornost na koroziju. Lakše se tale i dobro se lijevaju pa se iz tog razloga koriste za

izradu različitih ventila, zupčanika, novca, ukrasnih predmeta, skulptura, dijelova brodskih paluba i propelera.[9]

### 1.3. Legure s efektom prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika (engl. Shape Memory Alloys, SMA) funkcionalni su materijali s jedinstvenim svojstvom prisjetljivosti oblika. Prisjetljivost oblika specifična je sposobnost materijala koja je posljedica martenzitne fazne transformacije, a karakterizira je povratak legure u oblik koji je imala prije deformacije.[10]

SMA se mogu plastično deformirati na relativno niskim temperaturama te se nakon izloženosti višim temperaturama vraćaju u početni oblik. Povratkom u prethodno stanje zbog promjene temperature legura može stvoriti silu ili pomak. Legura na djelovanje topline odgovara mjenjanjem položaja i oblika te se može savijati, stisnuti, širiti i povlačiti (slika 3).




**Slika 3.** *Ciklus promjena strukture SMA legure*[11]

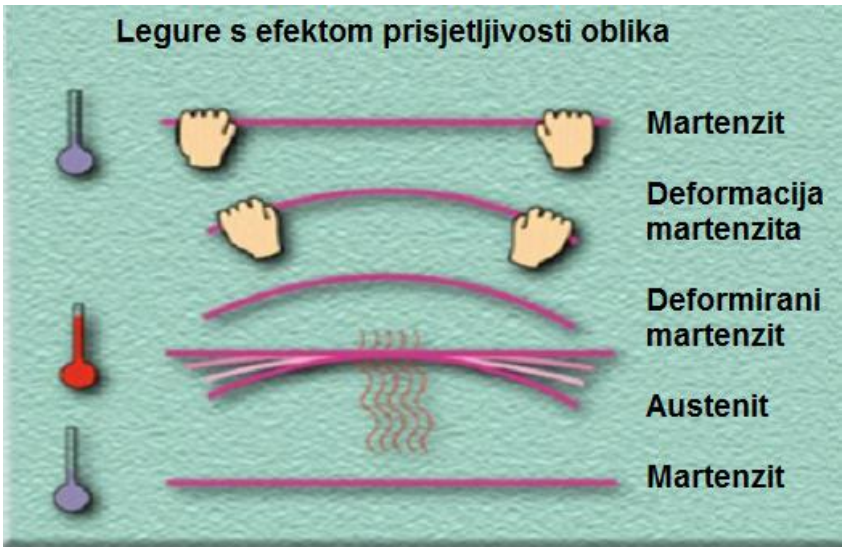
Važne karakteristike materijala koji posjeduju svojstvo prisjetljivosti oblika uključuju veliku silu tijekom promjene oblika, relativno veliku deformaciju oblika s malom promjenom temperature, visoku čvrstoću, dobru oblikovnost i jednostavnost primjene. Iz tog razloga SMA imaju veliku primjenu u raznim granama (elektrotehnici i računarstvu, medicini, stomatologiji, automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, robotici itd.).

Legure s prisjetljivosti oblika imaju dvije stabilne faze:

- visokotemperaturnu fazu austenit

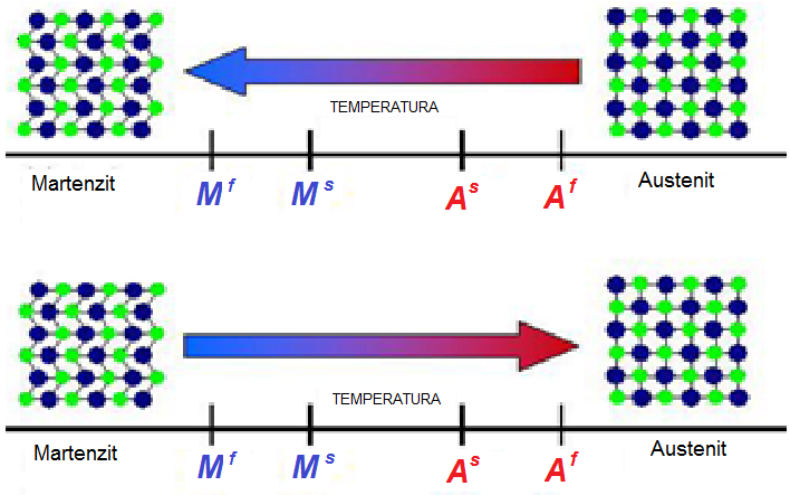
- niskotemperaturnu fazu martenzit.

Promjena oblika pod utjecajem temperature prikazana je na slici 4.[12]



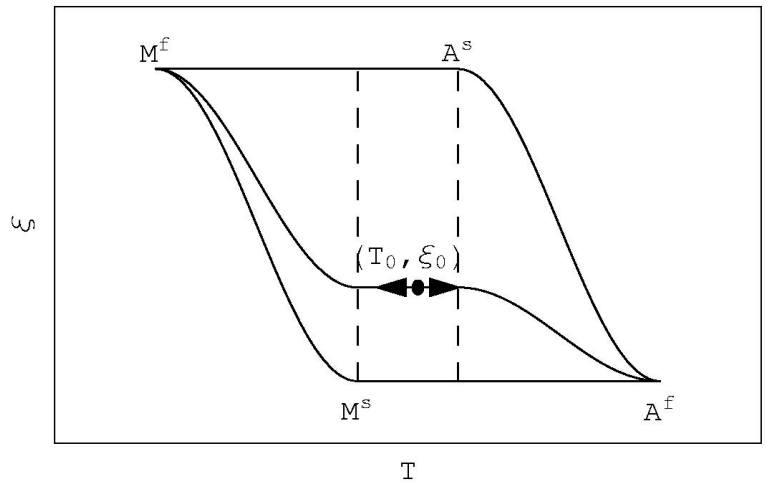

**Slika 4.** *Prikaz promjene oblika pod utjecajem temperature*[12]

Dok je austenit stabilniji na većim temperaturama, martenzit je stabilniji pri nižim. U odnosu na kristal austenitne faze, martenzit nastaje u obliku tankih pločica i ima bolje definiranu kristalnu orijentaciju. Proces prikazan na (slici 5) definiraju 4 kritične temperature: temperature početka i završetka austenitne transformacije ($A^s$ i $A^f$) te temperature početka i završetka martenzitne transformacije ($M^s$ i $M^f$).




**Slika 5.** *Temperaturno inducirane fazne transformacije SMA legura bez djelovanja mehaničke sile*[13]

Prilikom procesa transformacije austenita u martenzit dolazi do pojave histereze jer se transformacije odvijaju na različitim temperaturama (slika 6).[6]




**Slika 6.** *Prikaz temperatura martenzitne transformacije i temperaturne histereze*[6]

$\xi$ - udio martenzita u materijalu

$\xi_o$ i $T_o$ - početni uvjeti pri kojima legura sadrži određeni postotak martenzita ($\xi_o$) i austenita (1-$\xi_o$) pri temperaturi $T_o$.

Transformacijske temperature ($M^s$, $M^f$, $A^s$, $A^f$) određuju se mjerenjima određenih fizikalnih svojstava kao funkcija temperature, jer se velik broj fizikalnih svojstava značajno mijenja na početku ili na kraju martenzitne transformacije.

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

a) jednosmjerni efekt
b) dvosmjerni efekt
c) pseudoelastičnost.

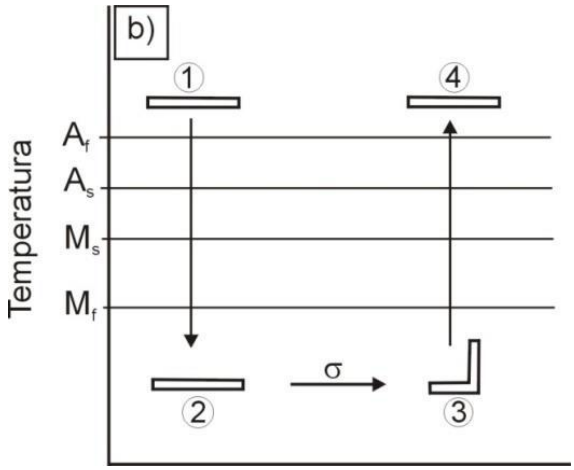
### 1.4. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

Najvažniji oblici termomehaničkog ponašanja legura s prisjetljivosti oblika su pseudoelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika.

#### 1.4.1. *Efekt prisjetljivosti oblika*

##### 1.4.1.1. *Jednosmjerni efekt*

Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika specifičan je po tome što legura pamti samo oblik austenitne faze. Ukoliko je legura u stanju samoprilagođavajućeg martenzita deformirana nekim mehaničkim opterećenjem, a zatim je rasterećena, legura će i dalje ostati deformirana.[13,14] Ponovnim zagrijavanjem do temperature završetka austenitne transformacije, legura se vraća u svoj prvobitni oblik (slika 7). Ovaj efekt naziva se jednosmjernim efektom prisjetljivosti oblika.



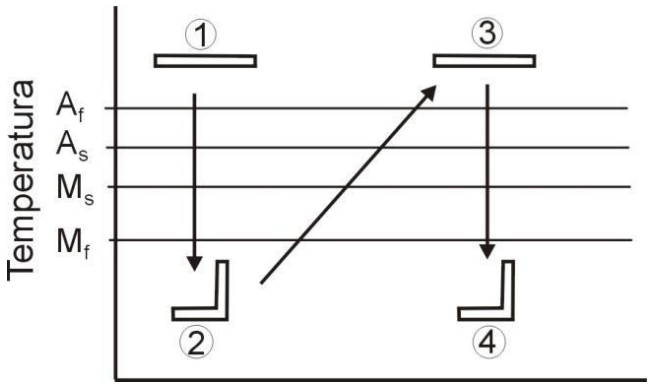

**Slika 7.** *Shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika*[13]

##### 1.4.1.2.*Dvosmjerni efekt*

U slučaju dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika, izlaganjem legure s prisjetljivosti oblika temperaturnim promjenama, omogućavamo samoj leguri s prisjetljivosti oblika mjenjanje oblika između niskotemperaturnog i visokotemperaturnog.

Kako bi legura mogla naučiti svoj željeni oblik, potrebno je provesti, tzv. trening legure, koji se može provesti na više načina.[13]

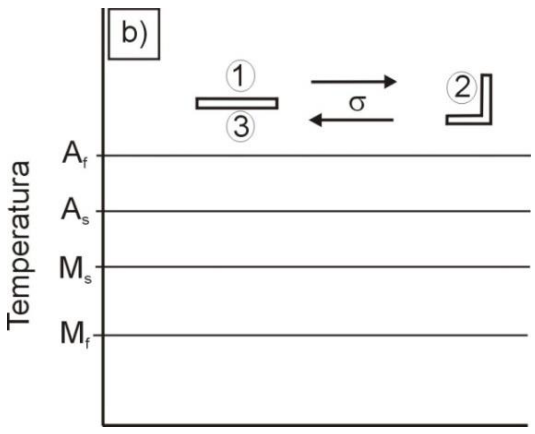
Trening se može provoditi na više načina, a jedan od načina treniranja legure je termomehaničko cikliranje legure (promjena oblika legure promjenom temperature). Postoji i metoda treninga gdje se primjenjuje naprezanje za stabilizaciju induciranog martenzita te dolazi do rasta precipitata γ-faze. Tako se prati deformacijsko polje koje može nastati ili nestati promjenom temperature.




**Slika 8.** *Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika*[15]

### 1.4.2. *Pseudoelastičnost*

Pseudoelastičnost se opisuje kao pojava nastanka martenzitne faze uz primjenu termomehaničkog opterećenja. Odvija se na temperaturama većim od temperature završetka austenitne transformacije i na tom području je austenitna faza stabilna. Termomehaničkim opterećenjem uz konstantnu temperaturu iz austenitne faze nastaje inducirani martenzit i njegova struktura je stabilna samo uz konstantnu primjenu sile dok prestankom djelovanja sile prelazi u izvornu martenzitnu fazu.
Shematski prikaz pseudoelastičnosti je prikazan na slici 9.[15]

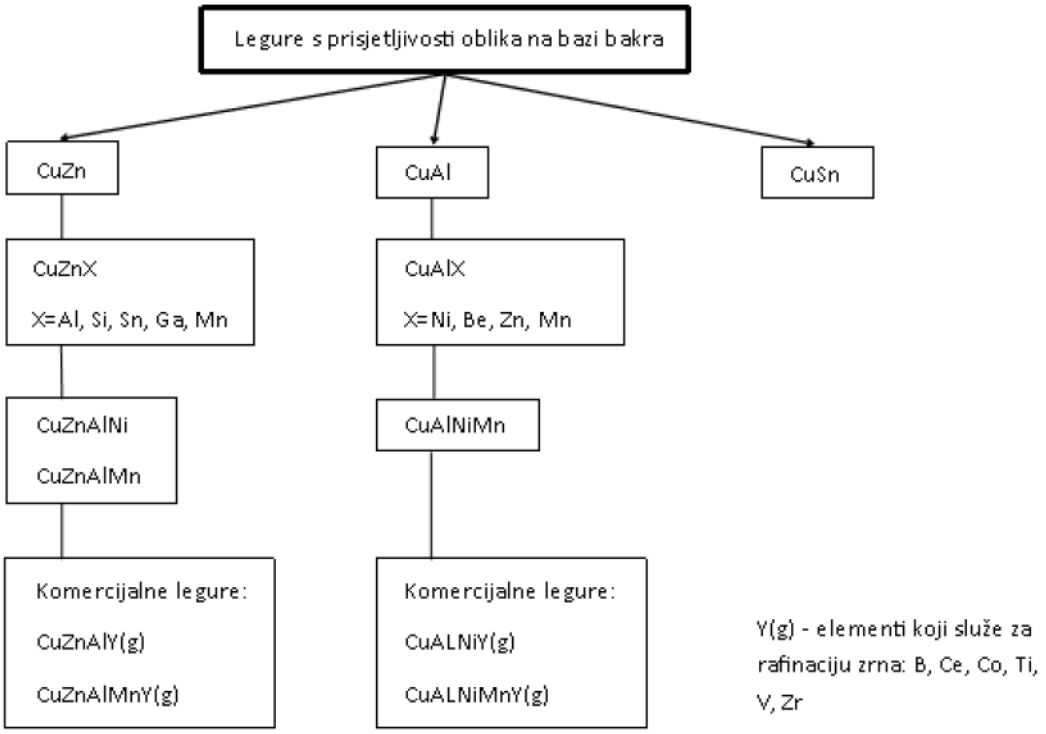



**Slika 9.** *Shematski prikaz pseudoelastičnosti*[15]

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

Najpoznatije legure na bazi bakra koje se koriste su bakar-cink-aluminij (CuZnAl) i bakar-aluminij-nikal (CuAlNi) ili se modificiraju s četvrtom komponentom (mangan, bor, cerij, kobalt, željezo, titan, vanadij i cirkonij) za poboljšanje mikrostrukture.

Detaljnija podjela prikazana je na slici 10.[16]




**Slika 10.** *Podjela legura na bazi bakra s potencijalnom prisjetljivosti oblika*[16]

Nedostatak legure CuAlNi je loša obradivost i krhkost te slaba rastezljivost kao posljedica intergranularnog loma što ograničava njenu primjenu. Modificiranjem CuAlNi legure dodatkom mangana kao četvrte komponente dolazi do povećanja granice razvlačenja, žilavosti i prokaljivosti. Prednost ove legure u odnosu na druge legure s prisjetljivosti oblika je bolja toplinska stabilnost.

CuZnAl legure su osjetljive na postupke zagrijavanja jer to može dovesti do gašenja faze disocijacije ili promjene temperature transformiranja. Razina naprezanja ograničena je na oko 200 MPa, zbog niskog kritičnog smičnog naprezanja.

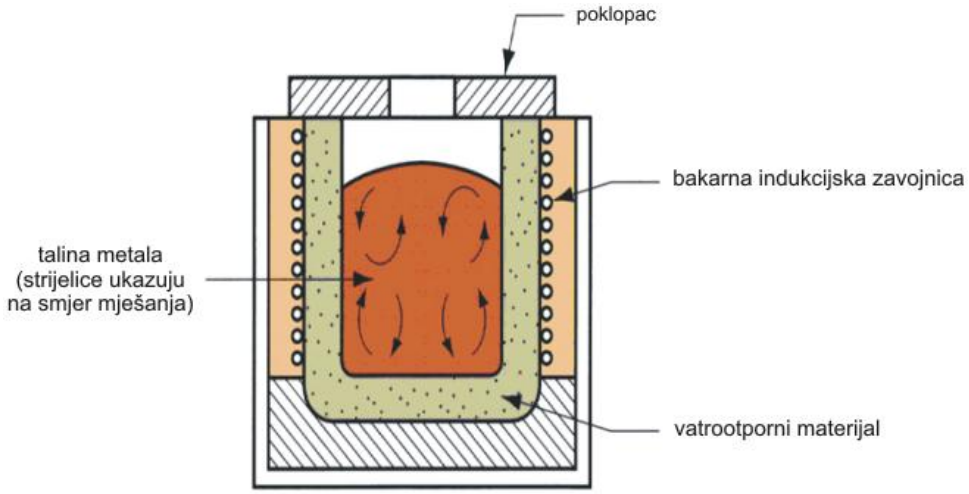
CuAlNi legure nisu toliko osjetljive na utjecaj starenja. Kao i kod CuZnAl legura, temperature transformacije mogu se mijenjati promjenom udjela aluminija ili nikla u leguri. Promjena udjela aluminija može promijeniti početnu temperaturu martenzitne transformacije ($M^s$) od -140 °C do 100 °C.[17]

### 1.6. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika

Legure s efektom prisjetljivosti oblika proizvode se različitim tehnološkim postupcima, kao što su indukcijsko taljenje, vakuumsko indukcijsko taljenje, kontinuirano vertikalno lijevanje, taljenje elektronskim snopom, plazmatsko lučno taljenje i brzo očvršćivanje.[18-20]

Dobivene legure obrađuju se vrućom i hladnom deformacijom i na taj način se dobiva konačni proizvod. Princip rada indukcijskog taljenja je mješanje taline izmjeničnom strujom čime dobivamo mogućnost veće kontrole kemijskog sastava i veću homogenost (slika 11).

Prednosti korištenja metode brzog očvršćivanja su bolja homogenost, nastanak sitnozrnate mikrostrukture i u konačnici manja segregacija. Legure proizvedene na ovaj način trebale bi imati i veću otpornost na koroziju i bolja mehanička i električna svojstva.

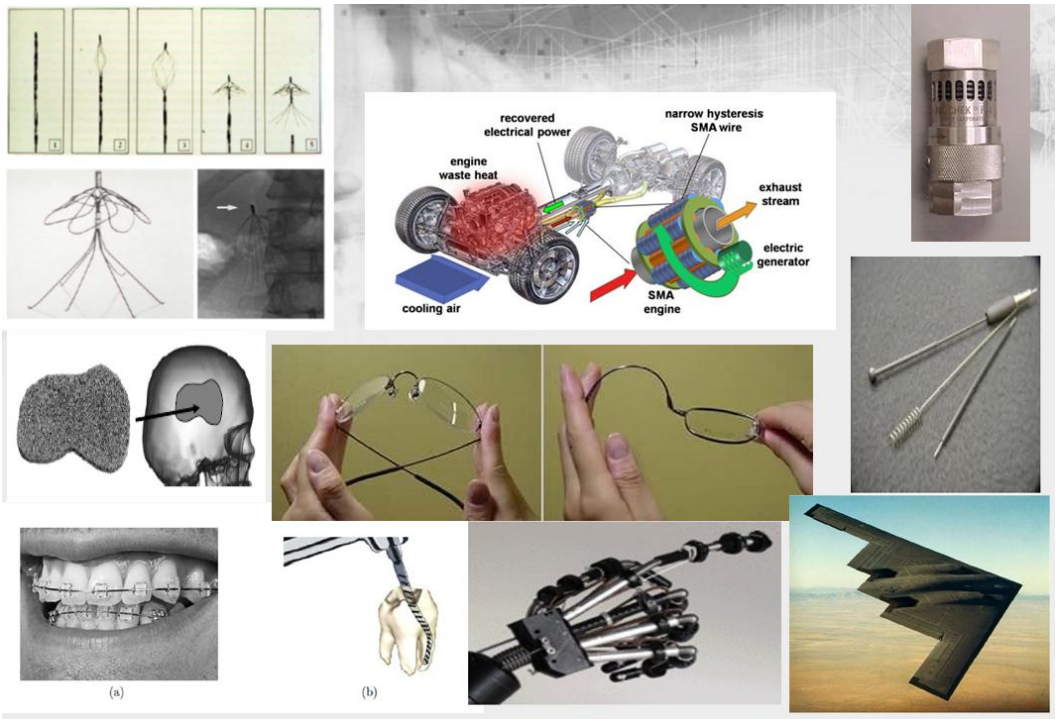



**Slika 11.** *Shematski prikaz indukcijskog taljenja*[21]

### 1.7. *Primjena legura s prisjetljivosti oblika*

Legure s efektom prisjetljivosti oblika relativno su novi materijal na tržištu te zbog svojih iznimnih svojstava imaju široku mogućnost primjene. Koriste se u 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. Koriste se i u medicini za izradu implantata (stentovi, fiksatori kralježnice, vijci), filtara krvnih žila, ortdontskih naprava, okvira naočala itd.[15]

Na slici 12 prikazana je široka primjena legura s prisjetljivosti oblika.



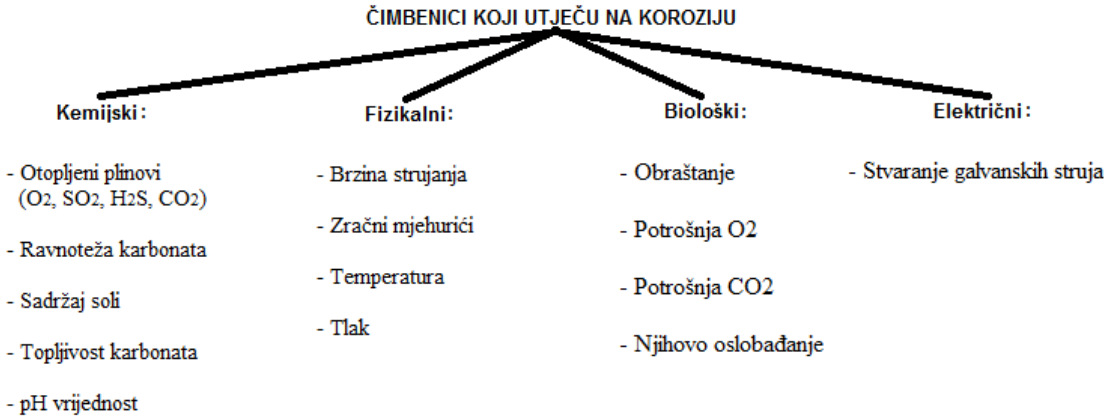

**Slika 12.** *Prikaz široke primjene legura s prisjetljivosti oblika*

Na tržištu se najčešće koriste NiTi legure zbog svojih izvanrednih svojstava, kao što su duktilnost, pseudoelastičnost i dobra otpornost prema koroziji.

Zbog visoke cijene koštanja NiTi legura u praktičnoj primjeni ih često zamjenjuju CuAlNi legure ili njene četverokomponentne inačice CuAlNiX (X = mangan, kobalt, željezo, titan i dr.).

## 1.8. Korozija metala

Korozija nastaje zbog prirodne težnje metala da prijeđe u stabilno stanje.[22] Korozija je neželjeni proces s kojim se svakodnevno susrećemo, a koji se događa zbog fizikalno – kemijskog međudjelovanja metala i okoline u kojoj se metal nalazi i povodom toga dolazi do oštećenja metala, odnosno do promjene njegovih mehaničkih svojstava.
Čimbenici koji utječu na koroziju prikazani su na slici 13.




**Slika 13.** *Čimbenici koji utječu na koroziju*[22]

Prema samom mehanizmu djelovanja procesi korozije se mogu podijeliti na kemijske i elektrokemijske procese. Kemijska korozija je najčešće oksidacija metala spajanjem s kisikom pri izlaganju suhim plinovima koji sadrže kisik ili njegove spojeve i to prije svega u vrućem zraku ili u plinovima izgaranja. Proizvod je takve korozije oksid, koji tvori sloj na metalu ili se od njega odvaja. U prvom slučaju, koji je češći, s povećanjem debljine sloja oksidacija teče sve sporije, a u drugom se nastavak odvija neometano.
Njabolji primjer kemijske korozije s kisikom pri čemu se uspostavlja ravnoteža:

$$xMe + \frac{y}{2}O_2 \leftrightarrow Me_xO_y \qquad (1)$$

Elektrokemijska korozija je vrsta korozije koja se zbiva u elektrolitima. Elektrokemijsku koroziju uzrokuje djelovanje galvanskih članaka nastalih na površini metala koji je izložen djelovanju elektrolita. Neplemenitiji dijelovi površine postaju anode, na kojima se metal troši otapanjem u elektrolitu u obliku kationa uz istodobno oslobađanje viška elektrona, koji kroz metal putuju prema plemenitijim dijelovima površine, katodama, gdje se vežu s oksidansima iz okoline (elektrokemijska redukcija).
Na primjer, otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati sljedećom reakcijom:

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

Rastavljanjem na parcijalne elektrokemijske procese dobiva se:

$$Me_{(s)} \rightarrow Me^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \quad (3)$$

Katodni proces:

a) bez kisika: $2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)}$ (4)

b) s kisikom: $4H^{+}_{(aq)} + O_{2(g)} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$ (5)

U neutralnom mediju:

$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} \quad (6)$$

Prema izgledu korozijskog napada razlikuju se jednolika (opća), jamičasta (pitting), interkristalna i transkristalna korozija, dok se prema korozivnim sredinama razlikuju atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija u suhim plinovima, korozija u tekućinama (elektrolitima i neelektrolitima), biokorozija i dr.[15]

### 1.8.1. *Korozija bakra i njegovih legura*

Bakar spada u materijale korozijski otporne u neoksidirajućim kiselinama, ali u oksidirajućim mediju moguće je vrlo brzo otapanje ili stvaranje kompleksa.[23]

Još jedna karakteristika bakra je njegova spora i ravnomjerna korozija u kiselinama nižih koncentracija (kloridna, sulfatna, fosfatna i dr.) pri čemu aeracija pospješuje daljnju koroziju. U koncentriranoj kloridnoj kiselini je brzina korozije velika, zbog stvaranje kompleksnih iona $[CuCl_2]^-$ i $[CuCl_4]^{2-}$.

Otapanje bakra u kiselinama opisuje se sljedećim parcijalnim reakcijama:

A: $Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$ (7)

$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$ (8)

K: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (9)

Bakar sporo korodira i u vodenim otopinama, ovisno o dostupnom kisiku koji na bakar djeluje kao depolarizator. Za ubrzavanju korozije su zaslužni i jaki oksidansi ($FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuCl_2$, $SnCl_4$, $Hg(NO_3)_2$ i $AgNO_3$) te dolazi do nastajanja topljivih produkata. Osnovni produkt korozije bakra je $Cu^{2+}$, dok $Cu^+$ nastaje samo ako nastaju stabilni kompleksi.[24]

Korodiranjem bakra u otopini sulfida, bakar se prevlači smeđom ili crnom patinom (CuS, $Cu_2S$) te kod električnih uređaja i instalacija ovi slojevi oksida i sulfida stvaraju probleme i ugrožavaju pouzdanost.

Problem stvaraju i otopine koje sadrže amonijeve soli ili cijanide jer time dolazi do stvaranja lako topivih produkata korozije $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $Cu[(CN)_3]^{2-}$ i $Cu[(CN)_4]^{3-}$.

Proučavanjem korozije bakra i njegovih legura u kloridnim medijima došlo se do zaključka da kloridni ioni imaju veliki utjecaj na samu koroziju bakra. Početnim istraživanjima utvrđeno je da se zaštitni filmovi nastali na površini bakra sastoje uglavnom od produkata korozije. U neutralnim otopinama klorida, glavni korozijski produkt je bakrov klorid CuCl koji nastaje reakcijom:

$Cu^+ + Cl^- \rightarrow CuCl$ (10)

Nadalje, bakrov klorid, koji je slabo topljiv u razrijeđenom natrij kloridu prelazi u bakrov oksid, glavni sastojak debljih površinskih filmova. Nakon toga dolazi do oksidacije bakrovog oksida u bakrov hidroksid ($Cu(OH)_2$), atakamit ($Cu_2(OH)_3Cl$) ili malahit ($CuCO_3 \times Cu(OH)_2$) u kontaktu s morskom vodom.

Kod većih koncentracija kloridnih iona (> 0,7 mol $dm^{-3}$) dolazi do stvaranja kloridnih kompleksa:

$$Cu^{+} + 2Cl^{-} \Leftrightarrow CuCl_2^{-} + Cl^{-} \Leftrightarrow CuCl_3^{2-} + Cl^{-} \Leftrightarrow CuCl_4^{3-} \quad (11)$$

$$K_1 = \frac{\left[CuCl_2^{-}\right]}{\left[Cu^{+}\right]\left[Cl^{-}\right]^2} = 10^5 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^{6} \quad (12)$$

Ravnoteža reakcije pomiče se u desno kada koncentracija $CuCl_2^-$ kompleksa naraste te dolazi do taloženja bakrovog (I) oksida na površini:

$$2CuCl_2^{-} + 2OH^{-} \Leftrightarrow Cu_2O + H_2O + 4Cl^{-} \quad (13)$$

O koncentraciji kloridnih iona ovisi i stabilnost $Cu_2O$, što je koncentracija kloridnih iona veća, stabilnost $Cu_2O$ je manja i obratno.

### 1.9. Metode ispitivanja korozije

Zbog raznovrsnosti korozijske problematike, vrlo su raznorodne metode ispitivanja i oprema kojom se provode ispitivanja korozijskih uzoraka i sustava.

Podjela metoda za ispitivanje korozije:[1]

- *Kontrola površine metala* - podrazumijeva vizualni pregled površine metala. Tom metodom se može se utvrditi je li uopće došlo do korozije, da li je ona zahvatila cijelu izloženu površinu ili samo jedan njen dio i pretpostaviti o kojem obliku korozije je riječ (boja i oblik korozijskih produkata). Za dobivanje potpunijeg uvida u stanje površine korodiranog metala, mikroskopom se pregledava njegova površina. Primjenom suvremenih tehnika može se odrediti i sastav korozijskih produkata (rendgenska difrakcija, nuklearna magnetska rezonancija i druge suvremene tehnike).
- *Gravimetrijska metoda* - zasniva se na mjerenjima promjene mase, prilikom izlaganja metala agresivnom mediju
- *Volumetrijska metoda* - za razliku od prethodne metode, u ovoj metodi se mjeri promjena volumena vodika nastalog prilikom korozije metala u kiselini ili utrošenog kisika tijekom oksidacije metala.
- *Analitičke metode* - ovim metodama se mjeri promjena koncentracija korozijskih produkata u otopini. Primjenjuju se razne analitičke metode (spektrofotometrija, polarografija, kolorimetrija, volumetrija i dr.)

- *Konduktometrijske metode* - u ovim metodama mjerimo razliku električnog otpora između metala prije izlaganja korozivnom mediju i nakon izlaganja korozivnom mediju.
- *Elektrokemijske metode* - omogućavaju bolju analizu katodnih i anodonih procesa koji se događaju prilikom korozije metala u nekom mediju. Koriste se dvije različite tehnike, s izmjeničnom (engl. Alternating Current, AC) i istosmjernom strujom (Direct Current, DC).

## 1.10. Eksperimentalne metode

### 1.10.1. *Potenciodinamička polarizacijska metoda*

Butler – Volmerov izraz pretstavlja osnovnu jednadžbu elektrokemijske kinetike i njima se opisuje ovisnost gustoće struje o primijenjenom prenaponu:[25,26]

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[ \frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] \right\} - \exp\left[ -\frac{\alpha z F}{RT} \eta \right] \quad (14)$$

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 × 104 C $mol^{-1}$

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

T – temperatura (K)

$\eta$ – prenapon (V)

Ova jednadžba predstavlja i jednadžbu polarizacijske krivulje u slučaju kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz prethodnog izraza se može isčitati da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne gustoće struje i katodne gustoće struje. Polarizacijom u anodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije pa su ukupna gustoća struje i anodna gustoća struje jednake:

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

Ukoliko se polarizira u katodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije pa su ukupna gustoća struje i gustoća struje redukcije jednake:

$$i = -i_0 \exp\left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right] \tag{16}$$

Logaritmiranjem prethodnih izraza dobiva se:

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)}\log i_0 + \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)}\log i_a \tag{17}$$

Odnosno:

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF\alpha}\log i_0 - \frac{2.303RT}{zF\alpha}\log i_k \tag{18}$$

gdje su:

$i_a$ – gustoća anodne struje

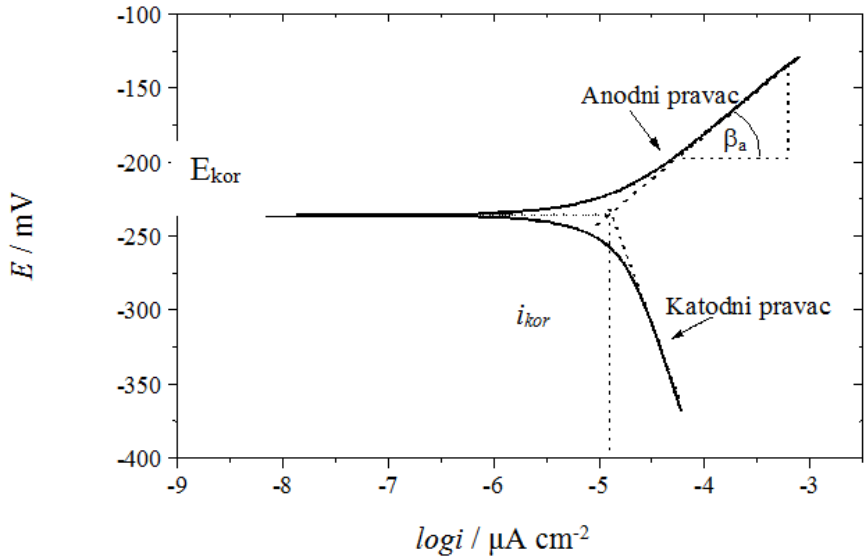
$i_k$ – gustoća katodne struje

Nagibi anodnih ($\beta_a$) i katodnih ($\beta_k$) pravaca dati su izrazima:

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \tag{19}$$

$$\beta_k = \frac{2.303RT}{zF\alpha} \tag{20}$$

Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izvodi se na način da se ispitivana elektroda polarizira (promjena potencijala radne elektrode) u katodnom i anodnom smjeru od potencijala otvorenog strujnog kruga. Eksperimentalno dobivene vrijednosti gustoće struje ($i$) i potencijala ($E$) prikazuju se u polu-logaritamskom obliku kao $E$ - log $i$.[27] Određivanje parametara ovom metodom prikazano je na slici 14.[15]




**Slika 14.** *Određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja (Tafelova metoda)*

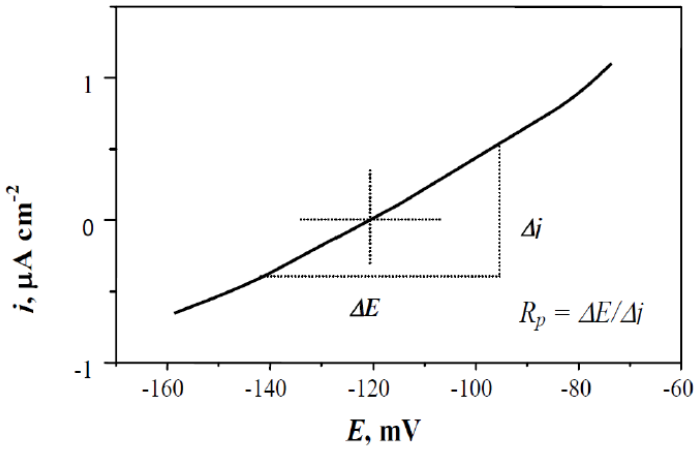
Na prethodnoj slici postoje dva linearna područja, tzv. Tafelova područja.

Jedno linearno područje smješteno je na anodnoj grani krivulje, a drugo na katodnoj grani krivulje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog linearnog dijela polarizacijske krivulje na vrijednost korozijskog potencijala dobije se vrijednost gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala. Tafelove konstante $\beta_a$ i $\beta_k$ računaju se iz nagiba linearnog dijela anodne odnosno katodne grane polarizacijske krivulje. Metoda je brza i omogućuje izravno određivanje korozijske struje, ali je destruktivna, pa je nakon svakog mjerenja potrebno provesti obradu elektrode.[27]

### 1.10.2. *Metoda linearne polarizacije*

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna metoda. Znanstvenici Stern i Geary postavili su teorijske osnove za ovu metodu ustvrdivši da se u području potencijala (10-15 mV) oko potencijala otvorenog strujnog kruga pojavljuje linearna ovisnost struje i potencijala.

Mjerenje obično započinje na potencijalu koji je 15 mV negativniji u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga, a završava na potencijalu koji je 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Kao rezultat mjerenja dobije se struja u ovisnosti o potencijalu (slika 15).




**Slika 15.** *Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu*[28]

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

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \ (\Omega \ \mathrm{cm}^2) \tag{21}$$

Stern – Gearyevom jednadžbom prikazuje se odnos korozijske struje i polarizacijskog otpora:[29]

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \times \beta_k}{2.303(\beta_a + \beta_k)R_p} \tag{22}$$

gdje su:

$\beta_a$ - anodni Tafelov nagib

$\beta_k$ – katodni Tafelov nagib

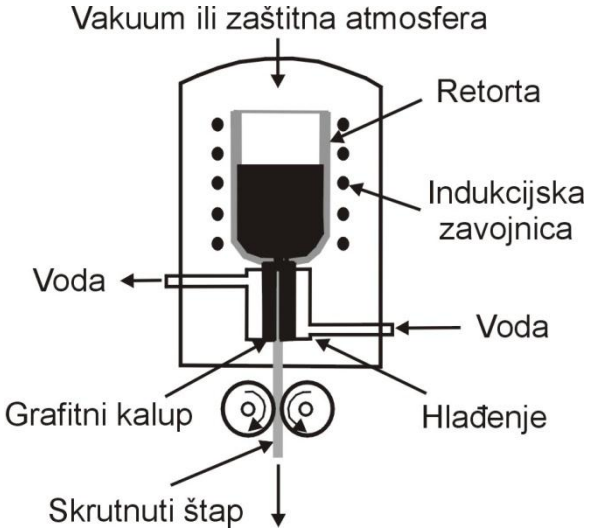
$i_{kor}$ – korozijska struja

Iz ove relacije se može isčitati da je vrijednost polarizacijskog otpora obrnuto proporcionalna vrijednostima korozijske struje i brzine korozije.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Priprema uzoraka CuAlNiMn legure

Legura s prisjetljivosti oblika Cu13-Al2,5-Ni2,5-Mn dobivena je taljenjem tehnički čistih komponenti (Cu, Al, Ni i Mn) u vakuum indukcijskoj peći u zaštitnoj atmosferi argona. Na peć za taljenje spojen je uređaj za vertikalno kontinuirano lijevanje te se cijeli postupak (taljenje i lijevanje) provodi u zaštitnoj atmosferi. Shematski prikaz tehnologije vertikalnog kontinuiranog lijevanja legure CuAlNiMn dan je na slici 16. Legura se skrućuje u kristalizatoru koji se hladi vodom pri čemu nastaje štap legure određenog promjera koji izlazi između valjaka koji se okreću u smjeru istjecanja taline.




**Slika 16.** *Shematski prikaz lijevanja slitine CuAlNi tehnologijom vertikalnog lijevanja*[3]

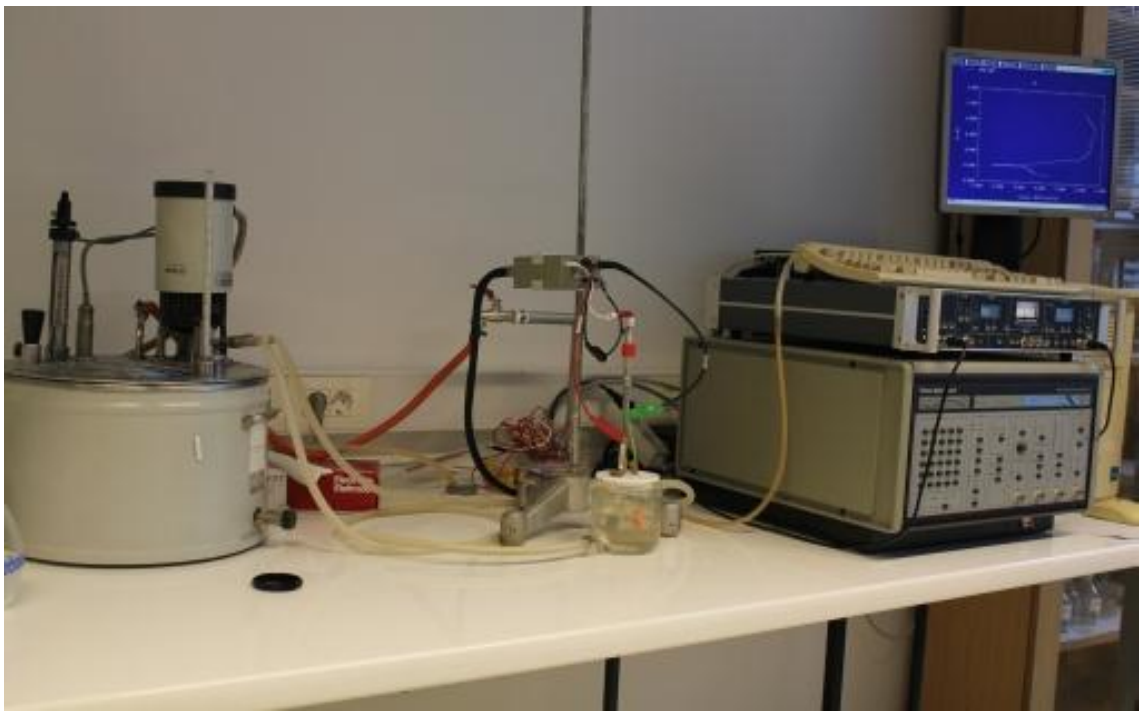
Valjkasti uzorci koji su korišteni za izradu radnih elektroda dobiveni su rezanjem legure CuAlNiMn u obliku štapa. Izrada CuAlNiMn elektroda za elektrokemijska mjerenja sastojala se od spajanja izolirane bakrene žica s bazom valjkastog uzorka legure lemljenjem, u cilju ostvarivanja električnog kontakta. Slijedilo je izoliranje uzorka legure polirepar zaštitnom masom pri čemu je baza valjka površine 0,5 $cm^2$ ostala neizolirana i služila je kao radna površina u kontaktu s elektrolitom.

Mehanička obrada elektrodnih površina sastojala se od postupka brušenja s brusnim papirima finoće: 400, 600, 800, 1000 i 1500. Nakon brušenja elektroda je isprana deioniziranom vodom te polirana pastom za poliranje veličine čestica 0,5 μm. Polirana elektroda odmašćena je u ultrazvučnoj kupelji u etanolu te je intenzivno isprana deioniziranom vodom i uronjena u otopinu elektrolita.

## 2.2. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu su provedena na aparaturi koja je prikazana na slici 17, a koja se sastojala od sljedećih komponenti:

- standardne korozijske ćelije s dvostrukom stjenkom,
- PAR M273A Potenciostata/Galvanostata,
- računala s programom za korozijska mjerenja,
- termostatske kupelji.



**Slika 17.** *Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja.*

Stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stijenki, povezan je silikonskim cijevima s termostatom u cilju održavanja temperature elektrolita na željenoj vrijednosti. U elektrokemijski reaktor osim radne elektrode smještena je i protuelektroda od platinskog lima kao i zasićena kalomel elektroda (ZKE) kao referentna elektroda. Referentna elektroda nalazila se u Luggin kapilari ispunjenom zasićenom KCl otopinom preko koje je bila u kontaktu s radnom elektrodom.

### 2.3. Priprema otopina

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu provedena su u 0,9 % NaCl otopini, pH=7,4, 5,4 i 3,4. Otopine su pripremljene otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi. Točne vrijednosti pH podešavane su pomoću 0,1 mol $dm^{-3}$ HCl i 0,1 mol $dm^{-3}$ NaOH otopine a mjerene su pH-metrom Metler Toledo Seven Multi.
Prije uranjanja radne elektrode u otopinu otopina elektrolita je intenzivno propuhivana sa argonom u trajanju od 20 minuta, a lagano propuhivanje je nastavljeno i tijekom mjerenja.

### 2.4. Metode mjerenja

U ovom radu ispitan je utjecaj porasta temperature, promjena pH vrijednosti otopine i utjecaj gibanja elektrolita na koroziju CuAlNiMn legure u 0.9 % NaCl otopini. Ispitivanja utjecaja pH vrijednosti izvršena su u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 $^{o}$C i pH vrijednosti otopine 3,4, 5,4 i 7,4. Ispitivanja utjecaja temperature na koroziju CuAlNiMn legure provedena su mjerenjima pri temperaturama 25 $^{o}$C, 37 $^{o}$C i 50 $^{o}$C, dok je utjecaj gibanja elektrolita ispitan gibanjem otopine pomoću magnetske miješalice pri brzini vrtnje od 150 o $min^{-1}$.

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga ($E_{OC}$) na leguri CuAlNiMn u otopini NaCl praćena je u periodu od 60 minuta, bilježenjem potencijala svakih 30 sekundi.

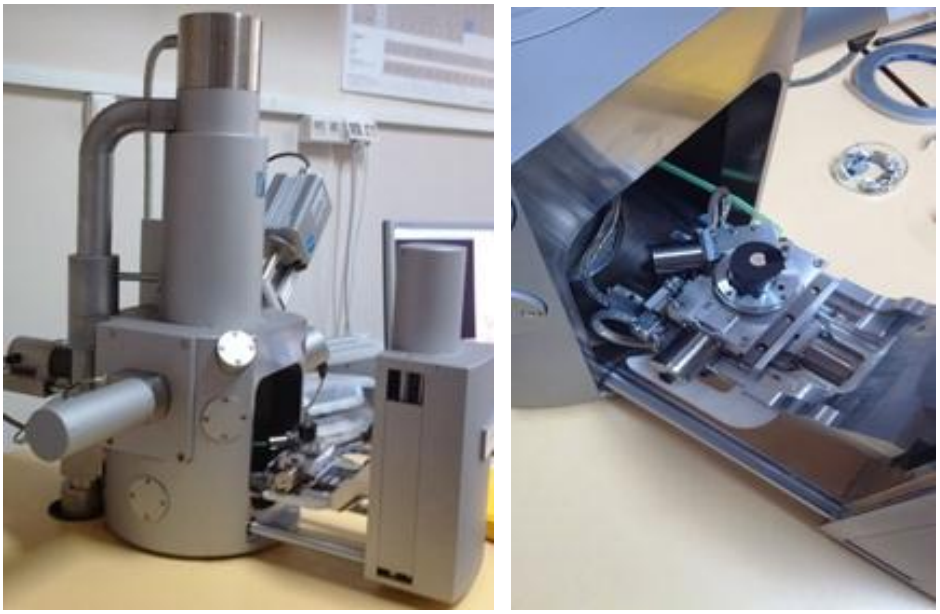
Mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije provedeno je u području potencijala ±20 mV oko $E_{OC}$ uz zadanu brzinu promjene potencijala od 0,2 mV/s.
Metoda potenciodinamičke polarizacije je posljednja metoda koja se koristila u ovom radu zbog svoje destruktivnosti. Mjerenje se provodilo u području potencijala od -250 mV u odnosu na $E_{OC}$ do 1,1 V u odnosu na potencijal referentne elektrode uz brzinu promjene potencijala u iznosu od 0,5 mV/s.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površine elektroda isprane su u deioniziranoj vodi, osušene u eksikatoru, a zatim im je površina vizualno analizirana pomoću optičkog mikroskopa prikazanog na slici 18, povezanog s fotoaparatom Canon EOS 550D, uz uvećanje od 50, 100 i 200 puta.



**Slika 18.** *Optički mikroskop*

U Laboratoriju za razvoj i primjenu materijala Metalurškog fakulteta u Sisku napravljena je detaljnija analiza stanja površine pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. Scanning Electron Microscopy, SEM) uz različita uvećanja (slika 19), a također je napravljena i (engl. Energy Dispersive Spectrometry, EDS) analiza površine kako bi se utvrdili udjeli pojedinih elemenata na površini.

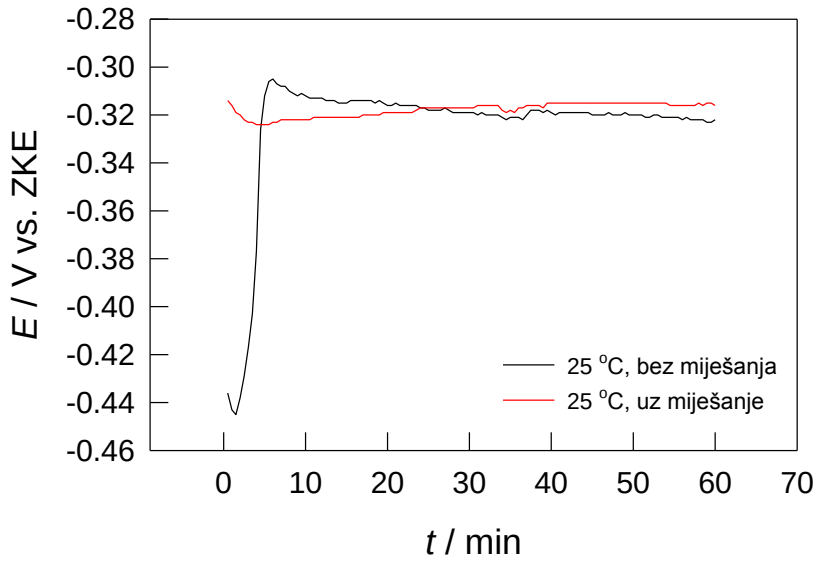


**Slika 19.** *Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS*

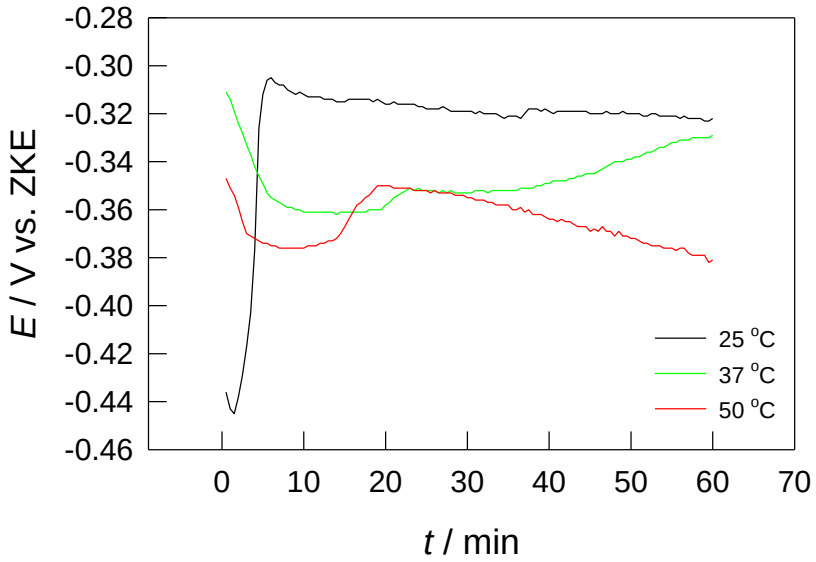
## 2.5. Rezultati

### 2.5.1. *Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga*

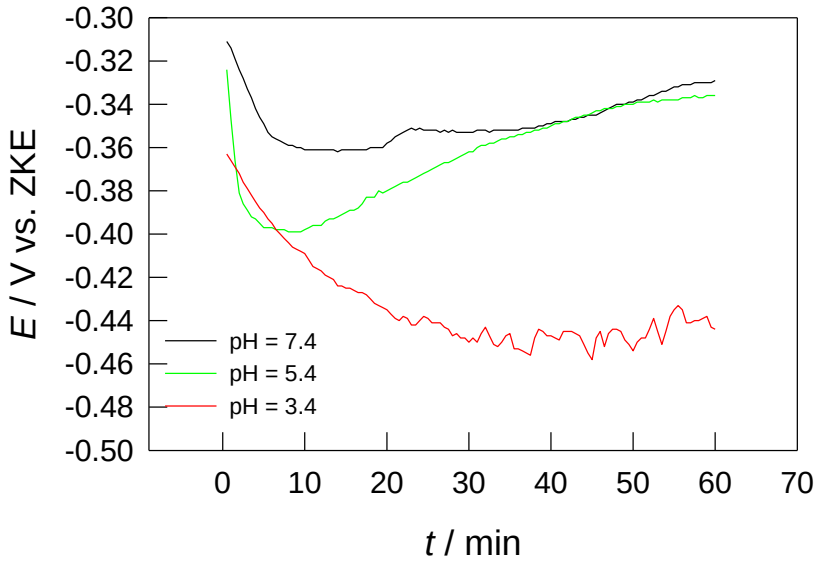
Na slici 20. prikazana je vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure u 0,9 %, NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom. Utjecaj temperature na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga prikazana je na slici 21, dok je utjecaj pH otopine prikazan na slici 22. Ispitivanja su provedena snimanjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.




**Slika 20.** *Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure u 0,9 % NaCl otopini pH= 7,4, bez miješanja* (-), *i uz miješanje magnetskom miješalicom (-)*



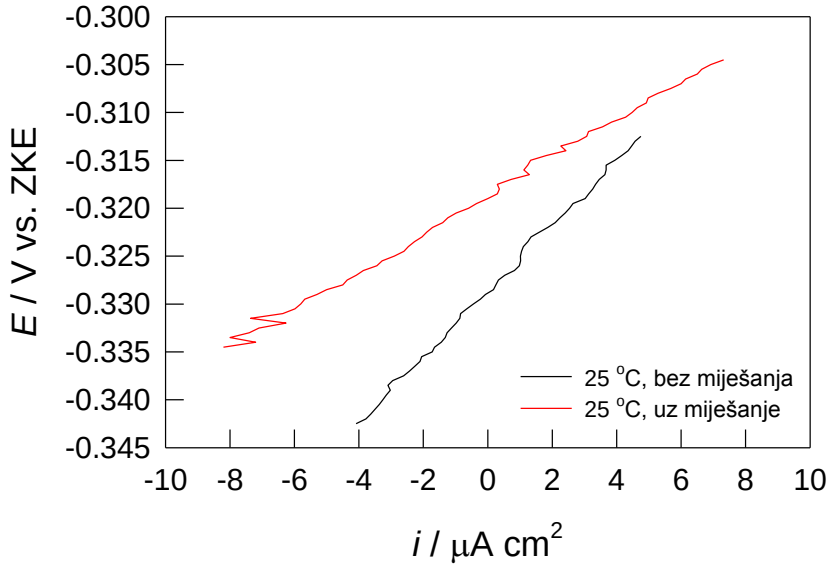

**Slika 21.** *Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure u 0,9 % NaCl otopini pH= 7,4, pri 25 °C* (-), *37 °C (-) i 50 °C (-)*



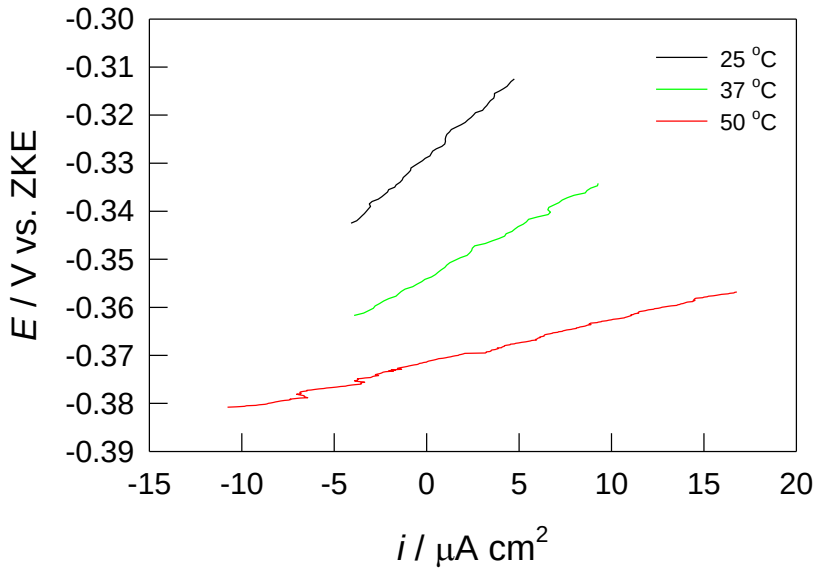

**Slika 22.** *Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4* (-), *pH = 5,4 (-) i pH = 3,4 (-)*

### 2.5.2. *Mjerenje metodom linearne polarizacije*

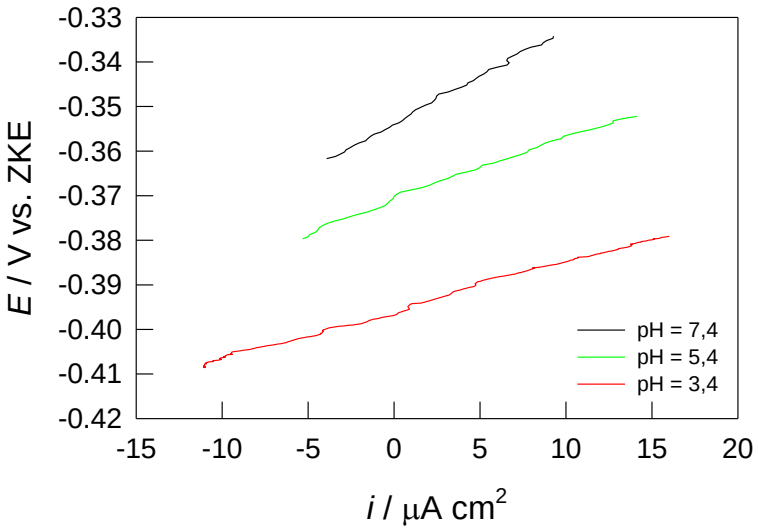
Na slici 23 prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlNiMn leguru u 0,9 %, NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom. Utjecaj temperature na nagib linearnih dijelova polarizacijskih krivulja prikazana je na slici 24, dok je utjecaj pH otopine prikazan na slici 25.




**Slika 23.** *Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije za CuAlNiMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pH= 7,4, bez miješanja* (-) *i uz miješanje magnetskom miješalicom % (-)*



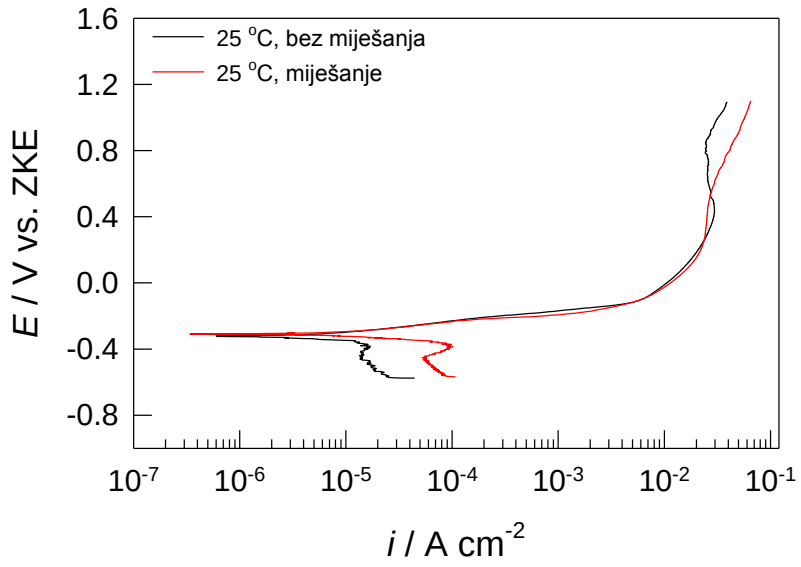

**Slika 24.** *Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije za CuAlNiMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pH= 7,4, pri 25 °C* (-), *37 °C (-) i 50 °C (-)*



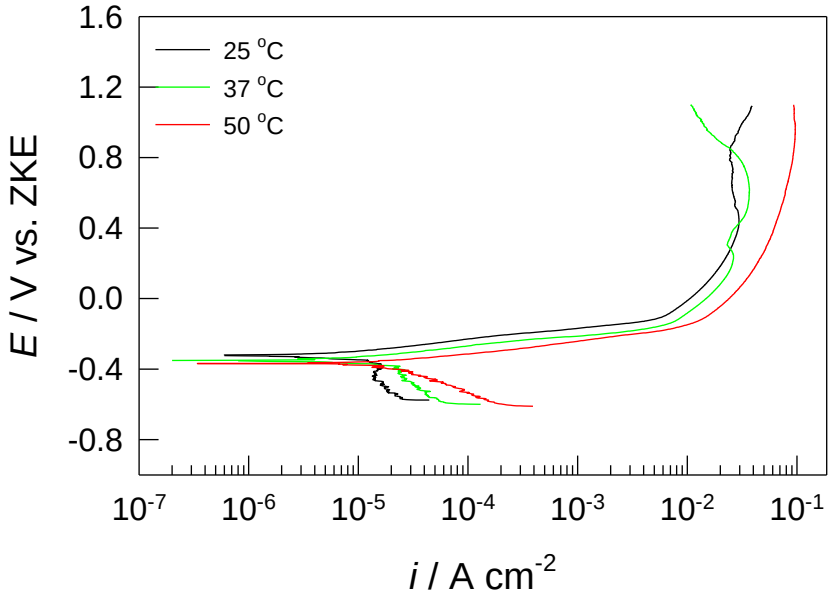

**Slika 25.** *Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije za CuAlNiMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4* (-), *pH = 5,4 (-) i pH = 3,4 (-)*

### 2.5.3. *Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom*

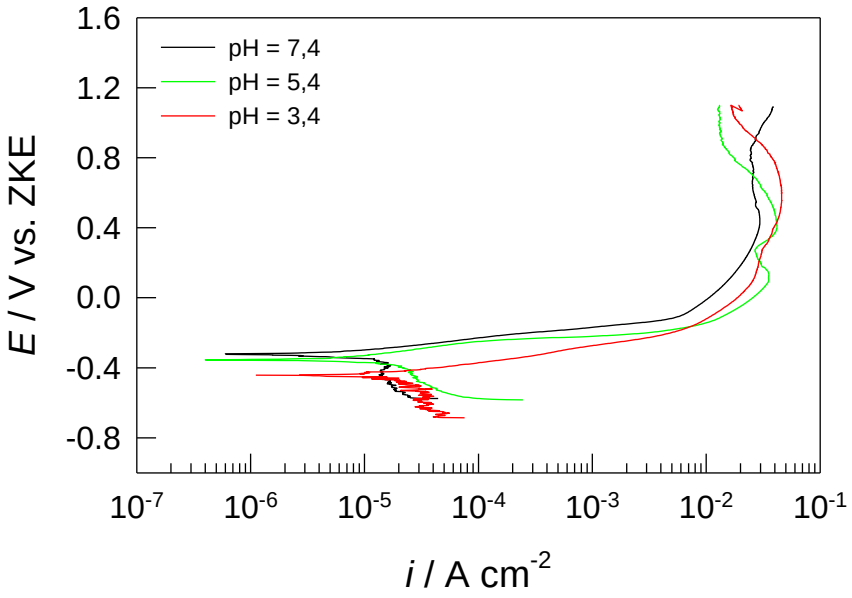
Na slici 26 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNiMn leguru u 0,9 %, NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom. Utjecaj temperature na potenciodinamičke polarizacijske krivulje prikazan je na slici 27, dok je utjecaj pH otopine prikazan na slici 28.




**Slika 26.** *Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNiMn leguru u otopini NaCl pH=7,4, bez miješanja* (-) *i uz miješanje magnetskom miješalicom (-)*



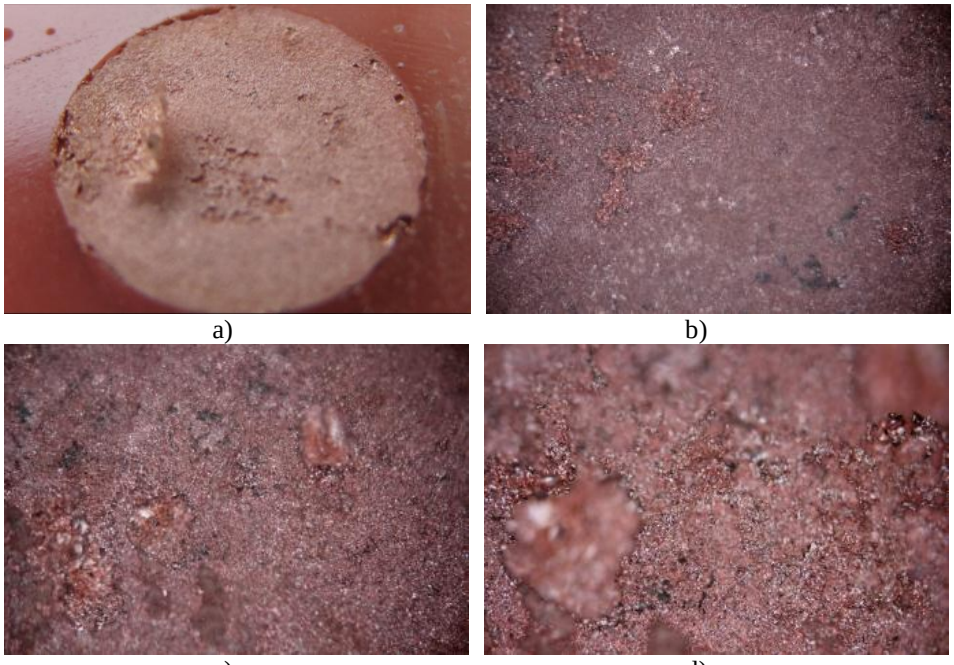

**Slika 27.** *Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNiMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pH= 7,4 pri 25 °C* (-), *37 °C (-) i 50 °C (-)*




**Slika 28.** *Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNiMn leguru u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 7,4* (-), *pH = 5,4 (-) i pH = 3,4 (-)*

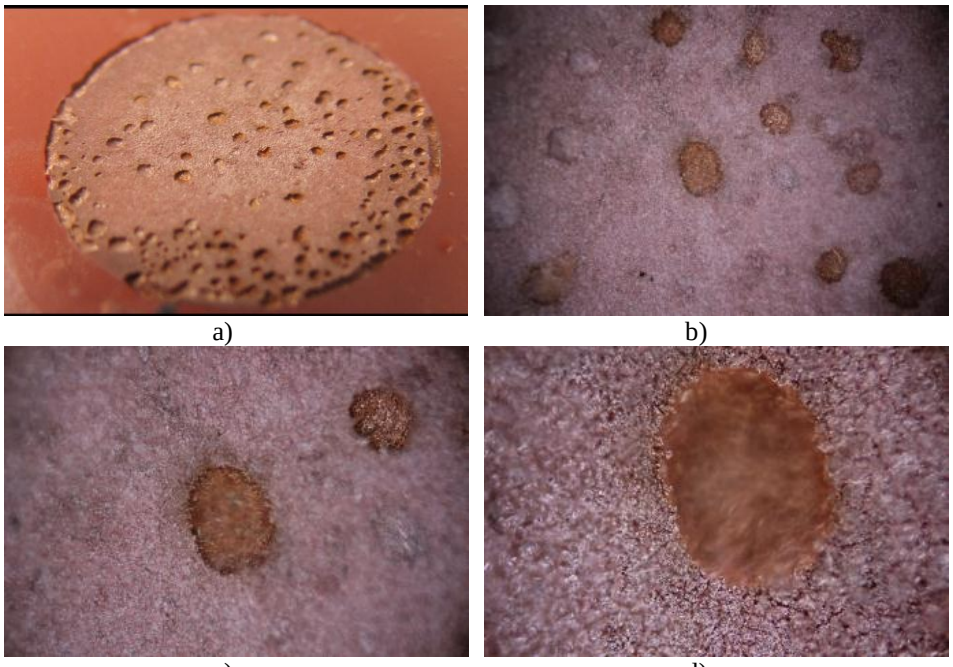
### 2.5.4. *Ispitivanje površine legure optičkim mikroskopom*

Nakon polarizacijskih mjerenja površina CuAlNiMn elektrode vizualno je analizirana pomoću optičkog mikroskopa. Rezultati ispitivanja površine elektrode u 0,9 % NaCl otopini pri 25 $^{o}$C bez miješanja prikazani su na slici 29, a uz miješanje na slici 30:



a) b) c) d)

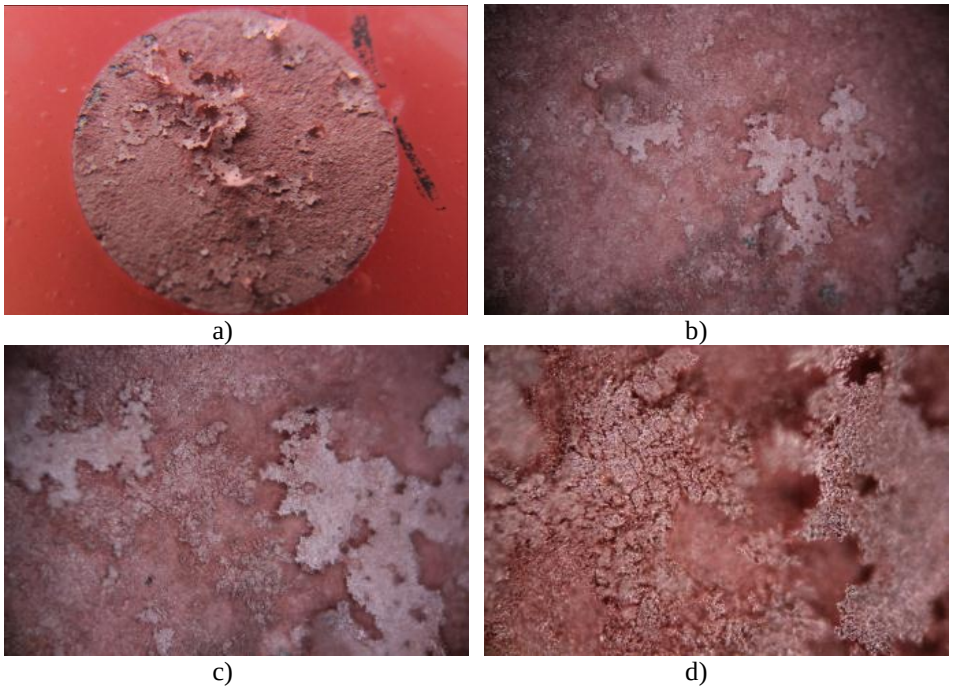
**Slika 29.***Snimke površine CuAlNiMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini, T = 25 $^{o}$C, pH = 7,4: a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta*



a) b) c) d)

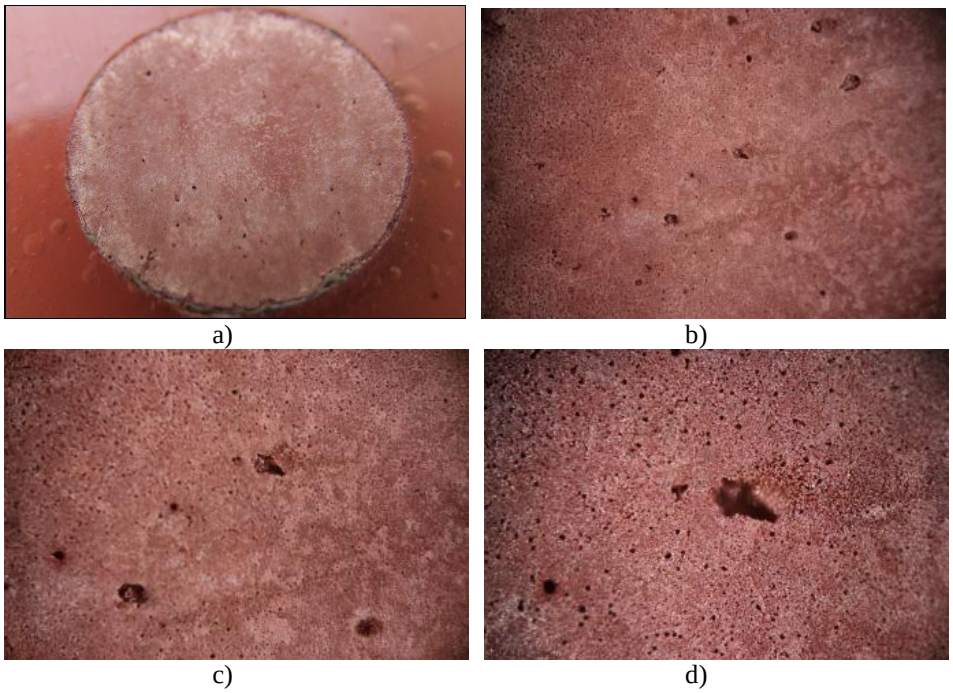
**Slika 30.** *Snimke površine CuAlNiMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,9% NaCl otopini, T = 25 $^{o}$C, pH = 7,4, uz miješanje elektrolita: a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta*

Na slici 31 prikazano je stanje površine CuAlNiMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini pri 37 $^{o}$C, a na slici 32 pri 50 $^{o}$C:



a) b) c) d)

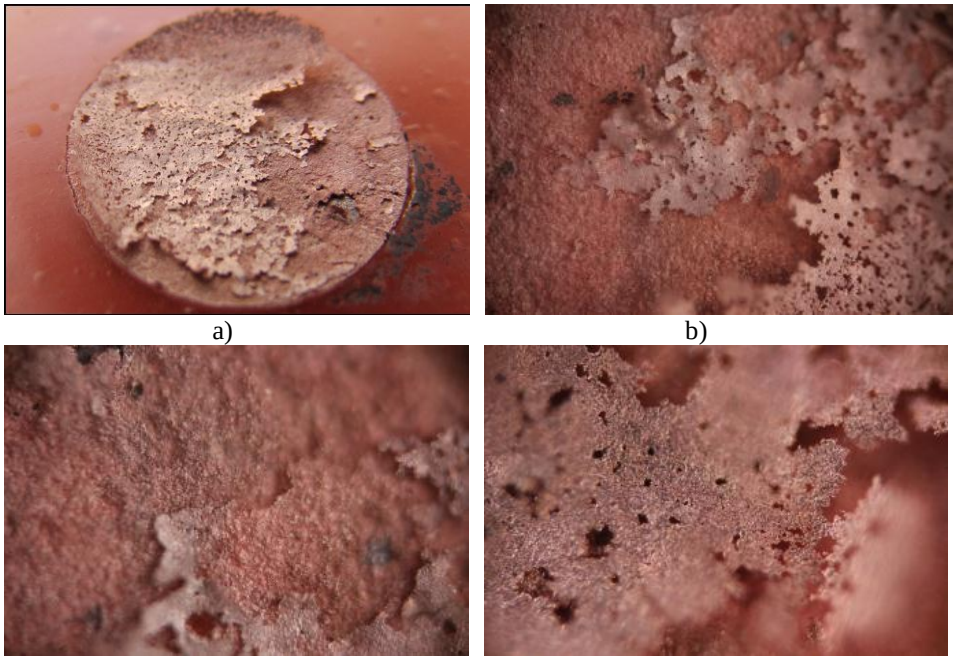
**Slika 31.** *Snimke površine CuAlNiMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u mirujućoj 0,9% NaCl otopini, T = 37 $^{o}$C, pH = 7,4: a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta*



a) b) c) d)

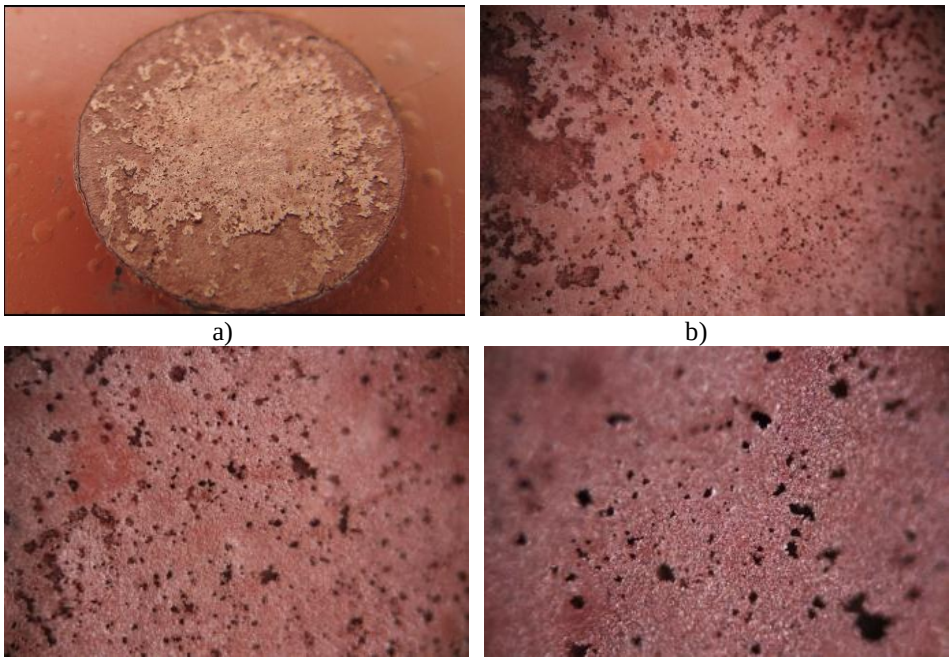
**Slika 32.** *Snimke površine CuAlNiMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u 0,9 % NaCl otopini uz miješanje, T = 50 $^{o}$C, pH = 7,4: a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta*

Na slici 33 prikazano je stanje površine CuAlNiMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri 37 $^{o}$C i pH = 5,4, a na slici 34 pri pH = 3,4:



a) b) c) d)

**Slika 33.** *Snimke površine CuAlNiMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini, T = 37 $^{o}$C, pH = 5,4: a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta*

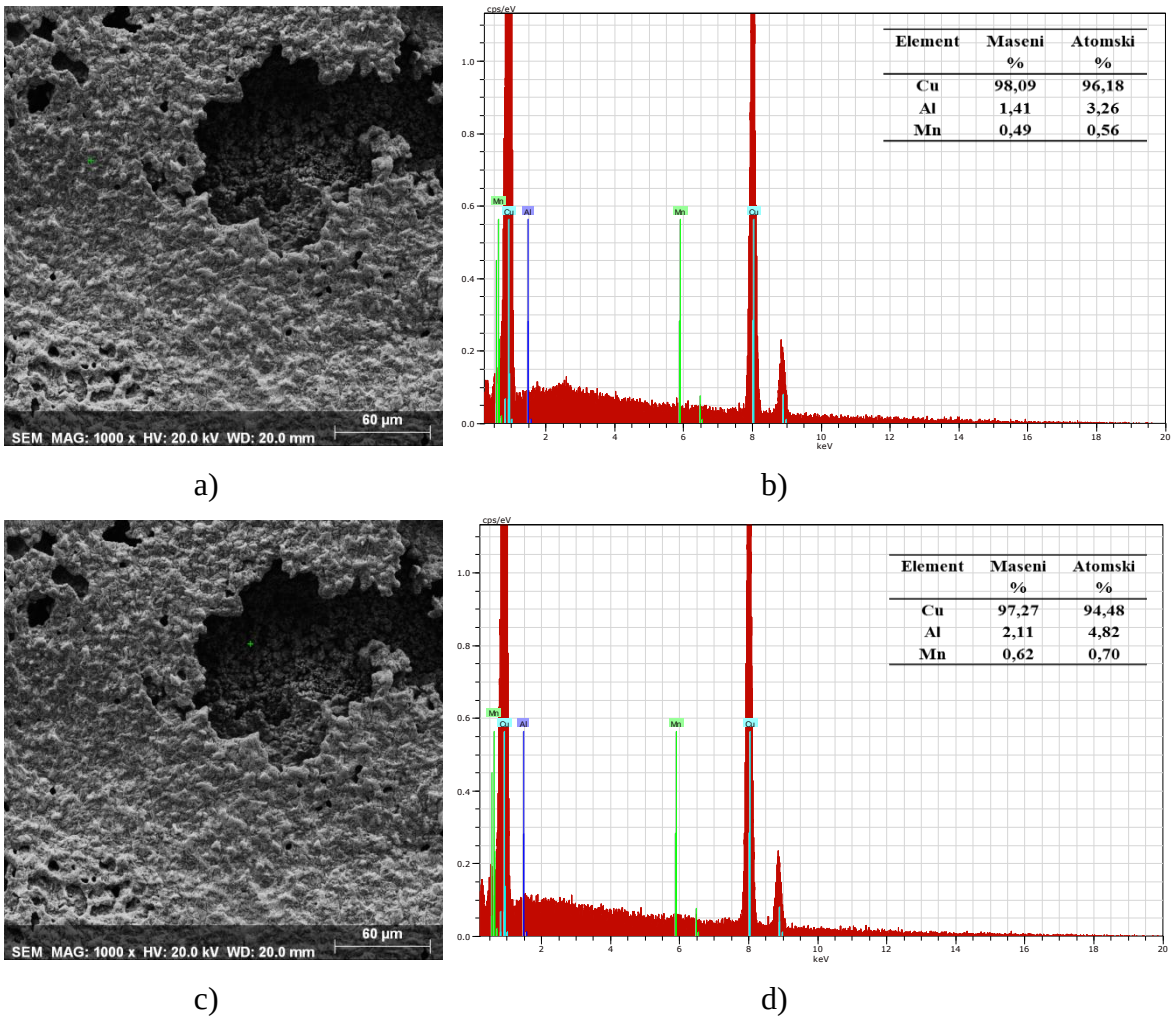


a) b) c) d)

**Slika 34.** *Snimke površine CuAlNiMn elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini, T = 37 $^{o}$C, pH = 3,4: a) makro snimka, b) uvećanje 50 puta, c) uvećanje 100 puta, d) uvećanje 200 puta*

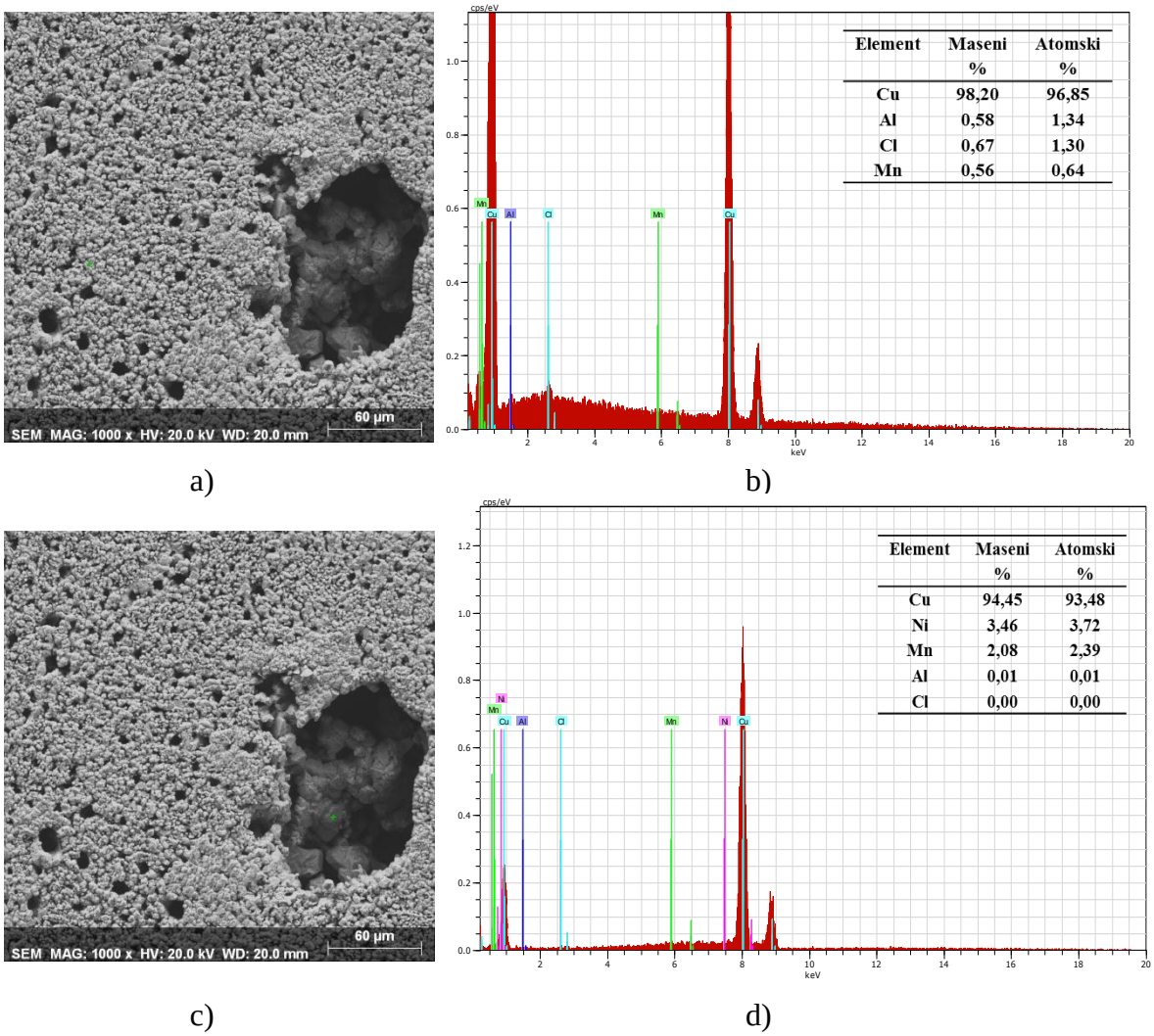
### 2.5.5. *Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnom elektronskom mikroskopijom*

Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNiMn nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 $^{o}$C i pH = 7,4, prikazani su na slici 35:




**Slika 35.** *SEM snimke površine uzorka CuAlNiMn legure nakon polarizacijskog mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4 i T = 37 $^{o}$C) uz uvećanje 1000 puta a) i c) i pripadajuće EDS analize b) i d)*

Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNiMn nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 50 $^{o}$C i pH = 7,4, prikazani su na slici 36:




**Slika 36.** *SEM snimke površine uzorka CuAlNiMn legure nakon polarizacijskog mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4 i T = 50 $^{o}$C) uz uvećanje 1000 puta a) i c) i pripadajuće EDS analize b) i d)*

## 3. RASPRAVA

Na slici 20 prikazana je vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure u 0,9 %, NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom, pri temperaturi elektrolita od 25 $^{o}$C. Iz slike je vidljivo da miješanje ne utječe na stabilnu vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga, ali utječe na brzinu njegove stabilizacije, koja je u slučaju miješanja znatno brža. Utjecaj temperature na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga prikazana je na slici 21. Vidljivo je da porast temperature dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure, što je posebno izraženo kod ispitivanja pri 50 $^{o}$C. Utjecaj pH otopine na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga prikazan na slici 22. Sniženje pH vrijednosti elektrolita dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure, što je posebno izraženo u samom početku mjerenja. Pri pH vrijednosti otopine 5,4, nakon početnog negativiranja vrijednosti potencijala u prvih 10-ak minuta od uranjanja elektrode u otopinu elektrolita dolazi do pozitiviranja vrijednosti potencijala tako da je razlika u vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlNiMn leguru u NaCl otopini pri pH = 7,4 i pH = 5,4 nakon 60 minuta mjerenja minimalna. Različito ponašanje pokazuje ispitivana legura u NaCl otopini pri pH = 3,4, kod koje se vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga negativira u prvih 35 minuta od uranjanja u otopinu, a zatim slijedi stabilizacija potencijala, uz određene fluktuacije vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga koje nisu zabilježene mjerenjima pri višim vrijednostima pH otopine. Razlog ovakvom ponašanju vjerojatno leži u činjenici da pri nižem pH otopine NaCl dolazi do veće adsorpcije kloridnih iona na površinu, što uzrokuje negativiranje potencijala otvorenog strujnog kruga, a također dolazi do početnog otapanja legure s površine zbog čega dolazi do pojave fluktuacija potencijala.

Na slici 22 prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlNiMn leguru u 0,9 %, NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom, dok je utjecaj temperature na nagib linearnih dijelova polarizacijskih krivulja prikazana je na slici 24, a utjecaj pH otopine prikazan na slici 24.

Iz dijagrama je vidljivo da miješanje elektrolita, povišenje temperature elektrolita kao i snižavanje pH vrijednosti elektrolita imaju negativan utjecaj na korozijsku stabilnost legure jer dovode do smanjenja nagiba linearnih dijelova krivulja što ukazuje na

smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora. Vrijednosti polarizacijskog otpora prikazane su u tablici 1.

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

| **uvjeti mjerenja** | $\boldsymbol{R_p}$ (kΩ cm$^2$) |
|---|---|
| 25 $^o$C, pH = 7,4 | 3.420 |
| 25 $^o$C, miješanje | 1.972 |
| 37 $^o$C, pH = 7,4 | 2.120 |
| 37 $^o$C, pH = 5,4 | 1.739 |
| 37 $^o$C, pH = 3,4 | 1.204 |
| 50 $^o$C, pH = 7,4 | 0.914 |

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provodila su se u u širokom području potencijala od -250 mV od $E_{OC}$ pa do 1,1 V, a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 26, 27 i 28. Na slici 26 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlNiMn leguru u 0,9 %, NaCl otopini bez miješanja i uz miješanje magnetskom miješalicom. Razlike u polarizacijskim krivuljama vidljive su u katodnom dijelu pri čemu su katodne gustoće struje veće kod mjerenja uz miješanje što je posljedica brže difuzije $H^+$ iona i eventualno zaostalog $O_2$ do elektrode te samim time i bržeg odvijanja katodne reakcije.

Utjecaj temperature na potenciodinamičke polarizacijske krivulje prikazan je na slici 27, dok je utjecaj pH otopine prikazan na slici 28. Porast temperature elektrolita dovodi do povećanja anodnih i katodnih gustoća struje što rezultira i većom gustoćom korozijske struje, tj. većim korozijskim napadom na CuAlNiMn leguru. Također dolazi i do negativiranja korozijskog potencijala s povećanjem temperature elektrolita.

Sniženje pH elektrolita (slika 28) znatno utječe na povećanje anodne gustoće struje, a također dovodi i do negativiranja korozijskog potencijala.

Korozijski parametri određeni su iz potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja i prikazani su u tablici 2.

**Tablica 2.** *Korozijski parametri iz potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja*

| uvjeti mjerenja | $\beta_k$ (V dek$^{-1}$) | $\beta_k$ (V dek$^{-1}$) | $i_{kor}$ (μA cm$^{-1}$) | $E_{kor}$ (V) |
|---|---|---|---|---|
| 25 $^oC$, pH = 7,4 | -0,463 | 0,069 | 7,3 | -0.320 |
| 25 $^oC$, miješanje | -0,473 | 0,069 | 18,5 | -0.308 |
| 37 $^oC$, pH = 7,4 | -0,296 | 0,083 | 10,7 | -0.354 |
| 37 $^oC$, pH = 5,4 | -0,314 | 0,068 | 11,2 | -0.354 |
| 37 $^oC$, pH = 3,4 | -0,415 | 0,086 | 14.6 | -0.441 |
| 50 $^oC$, pH = 7,4 | -0,387 | 0,088 | 22,1 | -0.391 |

Nakon polarizacijskih mjerenja površina CuAlNiMn elektrode ispitana je pomoću optičkog mikroskopa. Rezultati ispitivanja površine elektrode u 0,9 % NaCl otopini pri 25 $^oC$ bez miješanja prikazani su na slici 29, a uz miješanje na slici 30.

Na makro snimci površine CuAlNiMn legure nakon polarizacijskog mjerenja u mirujućoj 0.9 % NaCl otopini pri temperaturi od 25 $^oC$ (slika 29 a)) vidljiva su značajna oštećenja uslijed korozijskih procesa. S površine dolazi do otkidanja tankih slojeva korozijskih produkata, dok stanje na rubovima elektrode ukazuje na pojavu jamičaste korozije. Ovakvo ponašanje razlikuje se od ponašanja legure CuAlNi koja je ispitivana pri sličnim uvjetima i kod koje je dominantan korozijski napad bio jamičasta korozija, ali bez pojave navedenih slabo prionjivih površinskih slojeva.[30] Miješanje otopine dovodi do uklanjanja površinskih slojeva tako da se na površini elektrode vidi intenzivna jamičasta korozija (slika 30 a - d)).

Na slici 31 prikazano je stanje površine CuAlNiMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u mirujućoj 0,9 % NaCl otopini pri 37 $^oC$, a na slici 32 pri 50 $^oC$. Nakon polarizacijskog mjerenja pri 37 $^oC$ (slika 31), vidljiva su intenzivna korozijska oštećenja na površini elektrode u vidu svojevrsnog listanja, pri čemu je veći dio površine prekriven s listićima korozijskih produkata labavo vezanim za površinu koji se uzdižu s površine elektrode. Nakon polarizacijskih mjerenja pri 50 $^oC$, površina CuAlNiMn legure u potpunosti je šupljikava uslijed jamičaste korozije (slika 32). Slična zapažanja primijećena su na uzorcima legure nakon ispitivanja u 0,9 % NaCl otopini pri pH = 5,4 i pH = 3,4 (slike 33 i 34). Nakon ispitivanja u otopini pri pH = 5,4, vidljivo je intenzivno odvajanje površinskih slojeva s tijela elektrode (slika 33). U kiselijoj otopini NaCl (pH = 3,4) veći dio površinskih slojeva se otopio uslijed intenzivnije korozije, a preostali dio je izrazito šupljikav (slika 34 c) i d)).

Detaljnije informacije o stanju površine uzoraka dala je SEM/EDS analiza čiji su rezultati prikazani na slikama 35 i 36. Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNiMn nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 $^{o}$C i pH = 7,4, prikazani su na slici 35. Vidljiva su dva sloja na površini legure i to izrazito oštećen vanjski, koji predstavlja listiće korozijskih produkata koji su labavo vezani za površinu, i unutarnji sloj na kojem su također vidljiva značajna korozijska oštećenja. EDS analiza površine pokazala je prisustvo Cu, Al i Mn u oba sloja pri čemu je dominantan Cu. Očito je da je nikal tijekom polarizacijskih mjerenja otopljen u potpunosti s površine. Rezultati topografske analize uzoraka CuAlNiMn nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 50 $^{o}$C i pH = 7,4, prikazani su na slici 36. I ovdje su vidljiva dva sloja korozijskih produkata na površini elektrode, s time što vanjski površinski sloj djeluje kompaktnije u odnosu na površinski sloj koji je nastao prilikom polarizacijskog mjerenja pri 37 $^{o}$C. Elementarni sastav površinskog sloja pokazuje da je dominantan element Cu, a nađeni su još Al, Mn i Cl, s time što je količina Al otprilike za 50 % manja u odnosu na količinu Al prisutnu u površinskom sloju pri 37 $^{o}$C. Zanimljivo je da EDS analiza unutarnjeg sloja pokazuje prisustvo Ni u razmjerno većem udjelu, kao i veći postotak Mn u odnosu na unutarnji sloj elektrode polarizirane u NaCl otopini pri 37 $^{o}$C. No, za razliku od CuAlNi elektrode, kod koje su nastajali površinski slojevi korozijskih produkata u obliku izdignutih „šiljaka“, ispod kojih su se nalazile jamice,[31] kod ispitivane CuAlNiMn legure dolazi do znatno većeg korozijskog razaranja površine. Ova zapažanja su u suprotnosti s podacima iz literature prema kojima legiranje CuAlNi legure s elementima kao što su Mn ili Ti dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava legure i povećanja njihove korozijske otpornosti.[32] Saud i suradnici[32] su utvrdili da dodatak Mn kao legirnog elementa CuAlNi leguri u količini do 0.7 % dovodi do povećanja korozijske otpornosti legure uslijed smanjenja veličine zrna u materijalu kao i povećanja stabilnosti pasivnog filma na površini legure. Međutim, daljnjim povećanjem sadržaja Mn u leguri dolazi do povećanja veličine zrna u materijalu i smanjenja korozijske otpornosti. Kako je u ispitivanoj leguri sadržaj Mn relativno visok (2,5 %), to bi mogao biti jedan od razloga pogoršanja korozijske otpornosti uslijed rasta zrna.

# 4. ZAKLJUČCI

- Povećanje temperature kao i smanjenje pH vrijednosti elektrolita dovodi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNiMn legure, porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora, dok miješanje elektrolita ne utječe na vrijednost korozijskog potencijala, ali dovodi do porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora.

- Mikroskopske snimke pokazuju značajna korozijska oštećenja na površini CuAlNiMn legure koja se manifestiraju u vidu svojevrsnog listanja, pri čemu je veći dio površine prekriven s listićima korozijskih produkata labavo vezanim za površinu koji se uzdižu s površine elektrode. Na površinama elektroda s kojih su uklonjeni labavo vezani korozijski produkti vidljiva su oštećenja nastala jamičastom korozijom.

- SEM analiza površine otkrila je postojanje dvaju slojeva na površini legure: vanjski izrazito oštećen, koji predstavlja listiće korozijskih produkata labavo vezane za površinu, i unutarnji sloj na kojem su također vidljiva značajna korozijska oštećenja.

- EDS analizom površine utvrđen je različiti elementarni sastav slojeva u ovisnosti od temperature elektrolita u kojem su napravljena polarizacijska mjerenja. Tako je na površini uzorka nakon polarizacijskih mjerenja pri 37 $^{o}$C nađen kao dominantan element Cu, uz Al i Mn, dok Ni nije detektiran ni u gornjem ni u unutarnjem površinskom sloju legure. Kod uzorka legure na kojem je polarizacijsko mjerenje rađeno u otopini elektrolita pri 50 $^{o}$C, dominantan element Cu, a nađeni su još Al, Mn i Cl, s time što je količina Al otprilike za 50 % manja u odnosu na količinu Al prisutnu u površinskom sloju pri 37 $^{o}$C. U unutarnjem sloju nađen je Ni u razmjerno većem postotku, kao i veći postotak Mn u odnosu na unutarnji sloj elektrode polarizirane u NaCl otopini pri 37 $^{o}$C.

## 5. LITERATURA


1. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007.
2. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, Kem. Ind. **63** (9-10) (2014) 323-330.
3. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, Kem. Ind. **63** (9-10) (2014) 331-344.
4. *R. Dasgupta,* A look into Cu-base shape memory alloys: Present scenario and future prospects, J. Mater. Res. **29** (16) (2014) 1681-1697.
5. *D. C. Lagoudas,* Shape memory alloys – Modeling and engineering applications, Springer, USA, 2008.
6. *M. Šoše*, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9% NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
7. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element) (6.9.2017.)
8. URL: https://bs.wikipedia.org/wiki/Legura (7.9.2017.)
9. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Bronca (7.9.2017.)
10. *T. Filetin,* Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2000.
11. *D. Ćubela*, Legure koje pamte svoj oblik, Mašinstvo **2** (2002) 83-92.
12. *S. M. Al-Qawabah,* Effect of Direct Extrusion on the Microstructure, Microhardness, Surface Roughness and Mechanical Characteristics of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy, SMA, JJMIE **6** (2012) 175-181.
13. Texas A&M Smart Lab,"Introduction to Shape Memory Alloys" http://smart.tamu.edu/overview/overview.html, 2006.
14. *D. Čudina*, utjecaj koncentracije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi legure, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
15. *G. Machado, M. A. Savi*, Medical applications of shape memory alloys, Braz. J. Med. Biol. Res. **36** (2003) 683-691.
16. *R. Dasgupta,* A look into Cu based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, Journal of Material Research, 29 (2014) 1681-1698.
17. *H. Funakubo* (Ed.), Shape Memory Alloys, Gordon and Breach Science Publishers, 1987.

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

19. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, D. Čubela*, Razvoj Cu slitina s prisjetljivosti oblika, Conference Proceedings of Techno – Educa 2012., Zenica, BiH, 2012., str. 82-87.

20. *R. Zarnetta, S. Kneip, Ch. Somsen, A. Ludwig*, High – throughput characterization of mechanical properities of Ti-Ni-Cu shape memory thin films at elevated temperature, Mat. Sci. Eng. A **528** (2011) 6552-6557.

21. URL: http://textarchive.ru/c-2289447-pall.html (9.9.2017.)

22. URL:https://www.scribd.com/document/14026774/Klasifikacija-procesa-korozije (13.9.2017.)

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

24. *G. D. Bengough, R.M. Jones, R. Pirret*, Diagnosis od Brass Condenser Tube Corrosion, J. Inst. Metals **23** (1920) 65-158.

25. *O'M. Bockris, A. K. N. Reddy*, „Modern Electrochemistry“, Vol.2, Plenum Press, New York, 1970.

26. *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.

27. PAR, Application Note CORR-4, „Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques“

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

29. *M. Stern*, A method for determining corrosion rates from linear polarization data, *Corrosion,* **14** (1958) 440.

30. *M. Gojić, L. Vrsalović, S. Gudić, S. Kožuh, I. Ivanić, B. Kosec,* Effect of electrolyte temperature on corrosion behaviour of CuAlNi alloy in 0.9% NaCl solution, Proceedings of 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Srbija, (2015) 363-368.

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

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