Ispitivanje korozije traka CuAlMnTi legure dobivene brzim hlađenjem u 0.9% NaCl otopini

Jerčić, Radosna

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:887104

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 TRAKA CuAlMnTi LEGURE DOBIVENE BRZIM HLAĐENJEM U 0,9 % NaCl OTOPINI

ZAVRŠNI RAD

Radosna Jerčić
Matični broj: 896
Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE KOROZIJE TRAKA CuAlMnTi LEGURE DOBIVENE BRZIM HLAĐENJEM U 0,9 % NaCl OTOPINI

ZAVRŠNI RAD

Radosna Jerčić
Matični broj: 896
Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMnTi ALLOY RIBONS MADE BY RAPID SOLIDIFICATION IN 0.9 % NaCl SOLUTION

BACHELOR THESIS

Radosna Jerčić
Parent number: 896
Split, September 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 29. studenog 2017. godine.
Mentor: prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
Pomoć pri izradi:

ISPITIVANJE KOROZIJE TRAKA CuAlMnTi LEGURE DOBIVENE BRZIM HLAĐENJEM U 0,9 % NaCl OTOPINI

Radosna Jerčić, 896

Sažetak:

Korozijsko ponašanje CuAlMnTi traka dobivenih brzim hlađenjem ispitano je u 0,9% NaCl otopini pri temperaturama10, 24, 37 i 50 ^{o}C. Također je ispitan i utjecaj pH vrijednost elektrolita na koroziju traka CuAlMnTi legure u 0,9 % NaCl otopini pH vrijednosti 3,4, 5,4 i 7,4.
Mjerenja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metodama linearne i potenciodinamičke polarizacije. Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanje temperature elektrolita i sniženje pH vrijednosti dovodi do negativiranja vrijednosti korozijskog potencijala, porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora što ukazuje na veći korozijski napad na CuAlMnTi leguru.
Na snimkama površine koje su dobivene svjetlosnim mikroskopom vidljiva su oštećenja površine uslijed korozijskog procesa, koja se povećavaju s povišenjem temperature elektrolita i sniženjem pH vrijednosti otopine. Jamičasta korozija vidljiva je nakon polarizacijskog ispitivanja pri 50 ^{o}C. SEM snimke su potvrdile negativan utjecaj povišenja temperature i sniženja pH vrijednosti elektrolita na koroziju CuAlMnTi legure. EDS analizom utvrđena je prisutnost svih legirnih elemenata na površini, ali se njihov postotak smanjuje osobito sniženjem pH vrijednosti elektrolita. Bakar i aluminij se najprije otapaju s površine a zatim mangan, dok se postotak Ti značajnije ne mijenja uslijed korozijskih procesa što potvrđuje njegovu izrazitu korozijsku otpornost.

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

Rad sadrži: 35 stranica, 32 slike, 2 tablice i 27 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Senka Gudić	predsjednik
2. doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član
3. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

Datum obrane:

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

BASIC DOCUMENT CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Undergraduated Study of 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. III. held on 29 November 2017.
Mentor: Ph.D. Ladislav Vrsalović, Full Professor
Tehnical assistance:

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMnTi ALLOY RIBONS MADE BY RAPID SOLIDIFICATION IN 0.9 % NaCl SOLUTION

Radosna Jerčić, 896

Abstract:

The corrosion behavior of CuAlMnTi alloy ribbons obtained by rapid cooling was assayed in 0.9% NaCl solution at temperatures of 10, 24, 37 and 50 ^{o}C. The influence of different pH value of electrolyte on corrosion of CuAlMnTi alloy ribbons in 0.9% NaCl (pH = 3.4, 5.4 and 7.4) was also investigated.
Measurements were performed by electrochemical methods such as monitoring the open circuit current potential, linear and potentiodynamic polarization methods. The results of the measurements have shown that the increase in temperature of the electrolyte and the decrease of pH value leads to a change of corrosion potential values in negative direction, a rise in corrosion current density values, and a decrease in polarization resistance values, indicating a higher corrosion attack on CuAlMnTi alloy.
Surface images obtained by a light microscope show surface damages due to the corrosion process, which are increased by elevation of the electrolyte temperature and by lowering the pH of the solution. Pitting corrosion is visible after a polarization test at 50 ^{o}C. Results of SEM investigations confirmed the negative influence of temperature elevation and lower electrolyte pH on CuAlMnTi alloy corrosion. By EDS analysis, the presence of all alloying elements on the surface was determined, but their percentage decreased, especially by lowering the pH of the electrolyte. Copper and aluminum first dissolve from the surface and then manganese, whereas the percentage does not significantly change due to corrosion processes, which confirms its marked corrosion resistance.

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

Thesis contains: 35 pages, 32 pictures, 2 tables and 27 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1.Ph. D. Senka Gudić, Full Professor	chair person
2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, Assistant Professor	member
3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor	supervisor

Defence date:

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.

Završni rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od kolovoza do rujna 2018 godine.

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na objašnjenima, savjetima i 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 na pomoći i susretljivosti pri realizaciji ispitivanja površine uzoraka SEM/EDS analizom, koja su se izvodila na Metalurškom Fakultetu u Sisku. Zahvaljujem se i svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog i Metalurškog fakulteta koji su na bilo koji način pomogli pri realizaciji ovih ispitivanja. Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti ispitivanja korozijskog ponašanja traka legure CuAlMnTi dobivene melt spinning metodom u 0,9% NaCl otopini deaeriranoj s Ar. Ispitivanja provesti na temperaturama elektrolita od 10 ^{o}C, 24 ^{o}C, 37 ^{o}C i 50 ^{o}C. Također ispitati i utjecaj promjene pH vrijednosti elektrolita na korozijsku otpornost legure mjerenjima u otopini NaCl pH = 3,4, 5,4 i 7,4 pri 37 ^{o}C. Pri ispitivanju koristiti metodu mjerenja otvorenog strujnog kruga, metodu linearne polarizacije i potenciodinamičku polarizacijsku metodu.
2. Nakon elektrokemijskih ispitivanja elektrode osušiti i fotografirati njihove površine digitalnim fotoaparatom u makro načinu snimanja kao i pod svjetlosnim mikroskopom.
3. Napraviti SEM/EDS analizu površine ispitivanih uzorka.

SAŽETAK

Korozijsko ponašanje CuAlMnTi traka dobivenih brzim hlađenjem ispitano je u 0,9% NaCl otopini pri temperaturama10, 24, 37 i 50 ^{o}C. Također je ispitan i utjecaj pH vrijednost elektrolita na koroziju traka CuAlMnTi legure u 0,9 % NaCl otopini pH vrijednosti 3,4, 5,4 i 7,4.

Mjerenja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metodama linearne i potenciodinamičke polarizacije. Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanje temperature elektrolita i sniženje vrijednosti pH dovodi do negativiranja vrijednosti korozijskog potencijala, porasta gustoće korozijske struje i smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora što ukazuje na veći korozijski napad na CuAlMnTi leguru.

Na snimkama površine koje su dobivene svjetlosnim mikroskopom vidljiva su oštećenja površine uslijed korozijskog procesa, koja se povećavaju s povišenjem temperature elektrolita i sniženjem pH vrijednosti otopine. Jamičasta korozija vidljiva je nakon polarizacijskog ispitivanja pri 50 ^{o}C. SEM snimke su potvrdile negativan utjecaj povišenja temperature i sniženja pH vrijednosti elektrolita na koroziju CuAlMnTi legure. EDS analizom utvrđena je prisutnost svih legirnih elemenata na površini, ali se njihov postotak smanjuje osobito sniženjem pH vrijednosti elektrolita. Bakar i aluminij se najprije otapaju s površine a zatim mangan, dok se postotak Ti značajnije ne mijenja uslijed korozijskih procesa što potvrđuje njegovu izrazitu korozijsku otpornost.

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

ABSTRACT

The corrosion behavior of CuAlMnTi alloy ribbons obtained by rapid cooling was assayed in 0.9% NaCl solution at temperatures of 10, 24, 37 and 50 ^{o}C. The influence of different pH value of electrolyte on corrosion of CuAlMnTi alloy ribbons in 0.9% NaCl (pH = 3.4, 5.4 and 7.4) was also investigated.

Measurements were performed by electrochemical methods such as monitoring the open circuit current potential, linear and potentiodynamic polarization methods. The results of the measurements have shown that the increase in temperature of the electrolyte and the decrease of pH value leads to a change of corrosion potential values in negative direction, a rise in corrosion current density values, and a decrease in polarization resistance values, indicating a higher corrosion attack on CuAlMnTi alloy.

Surface images obtained by a light microscope show surface damages due to the corrosion process, which are increased by elevation of the electrolyte temperature and by lowering the pH of the solution. Pitting corrosion is visible after a polarization test at 50 ^{o}C. Results of SEM investigations confirmed the negative influence of temperature elevation and lower electrolyte pH on CuAlMnTi alloy corrosion. By EDS analysis, the presence of all alloying elements on the surface was determined, but their percentage decreased, especially by lowering the pH of the electrolyte. Copper and aluminum first dissolve from the surface and then manganese, whereas the percentage does not significantly change due to corrosion processes, which confirms its marked corrosion resistance.

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

SADRŽAJ

	UVOD ……..	1
1.	Opći dio…….	2
1.1.	Razvoj legura s prosjetljivosti oblika……	2
1.1.2.	Svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika……	3
1.1.2.1.	Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika……..	5
1.1.2.2.	Efekt prisjetljivosti oblika…….	5
1.1.3.	Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra…….	7
1.1.4.	Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra……..	9
1.1.5.	Primjena legura s prisjetljivosti oblika…….	9
1.2.	Korozija metala…….	10
1.2.1.	Kemijska korozija…….	11
1.2.2.	Elektokemijska korozija……	12
1.2.3.	Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala……	12
1.2.4.	Korozija bakra i njegovih legura……...	12
1.3.	Metode ispitivanja korozije……...	14
1.4.	Eksperimentalne metode……...	15
1.4.1.	Metoda linearne polarizacije…….	15
1.4.2.	Potenciodinamička metoda……...	15
1.4.3.	Pretražna elektronska mikroskopija……..	17
2.	EKSPERIMENTALNI DIO…….	18
2.1.	Priprema radne elektrode……..	18
2.2.	Priprema otopina……...	19
2.3.	Aparatura……	20
2.4.	Metode mjerenja……	21
3.	Rezultati…….....	23
3.1.	Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga……..	23
3.2.	Mjerenje metodom linearne polarizacije……	24
3.3.	Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja…….	25
3.4.	Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom……..	26
3.5.	Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnim elektronskim mikroskopom……..	28
4.	RASPRAVA…….	30
5.	ZAKLJUČCI…….	33
6.	LITERATURA……	34

UVOD

Materijalni proizvodi ljudskog društva izloženi su različitim kemijskim, fizikalnim i biološkim utjecajima koji mogu štetno djelovati na njih smanjujući tako njihovu upotrebnu vrijednost. Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Proces korozije čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi, što znači da je korozija spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti.[1,2]

Legure s efektom prisjetljivosti oblika (eng. *Shape Memory Alloy* (SMA)) jedinstvena su vrsta materijala tzv. pametni materijali koji imaju sposobnost promjene svoje mikrostrukture i svojstva pod utjecajem pobude iz okoline (temperature, mehaničkog naprezanja, kemijskog djelovanja, električnog ili magnetskog polja, svjetlosti i dr.).[3] Ove legure su privukle značajnu pozornost i interes zadnjih godina zbog jedinstvenih svojstava u odnosu na druge materijale koji se koriste u komercijalne svrhe. Glavne značajke materijala koji posjeduju svojstvo prisjetljivosti oblika uključuju: relativno veliku silu tijekom promjene oblika, relativno veliku deformaciju oblika s relativno malom promjenom temperature te dobru oblikovanost. Zbog ovih svojstava legure s efektom prisjetljivosti oblika danas se široko koriste u najrazličitijim inženjerskim primjenama kao što su elektrotehnika i računarstvo, robotika, zrakoplovna industrija, medicina i stomatologija.[3] Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra zbog svojih dobrih električnih i toplinskih svojstava, lakše proizvodnje kao i niže cijene dobra su alternativa opcija skupim NiTi legurama. Nedostaci ovih legura očituju se u slabijoj obradivosti i sklonosti prema krhkom lomu. SMA legure na bazi bakra imaju široko područje temperaturne transformacije, velik superelastični efekt, malu histerezu i visok kapacitet prigušenja vibracija.[4] Zbog široke primjene ovih legura one mogu doći u kontakt s različitim agresivnim sredinama uslijed čega može doći do nastanka korozijskih procesa. Kako kloridni ioni predstavljaju jedan od najčešćih korozijskih agensa u prirodi, u ovom su radu provedena ispitivanja korozijskog ponašanja CuAlMnTi legure u 0,9 % NaCl otopini pri različitim temperaturama i pH vrijednostima otopine.

1. Opći dio

1.1. Razvoj legura s prisjetljivosti oblika

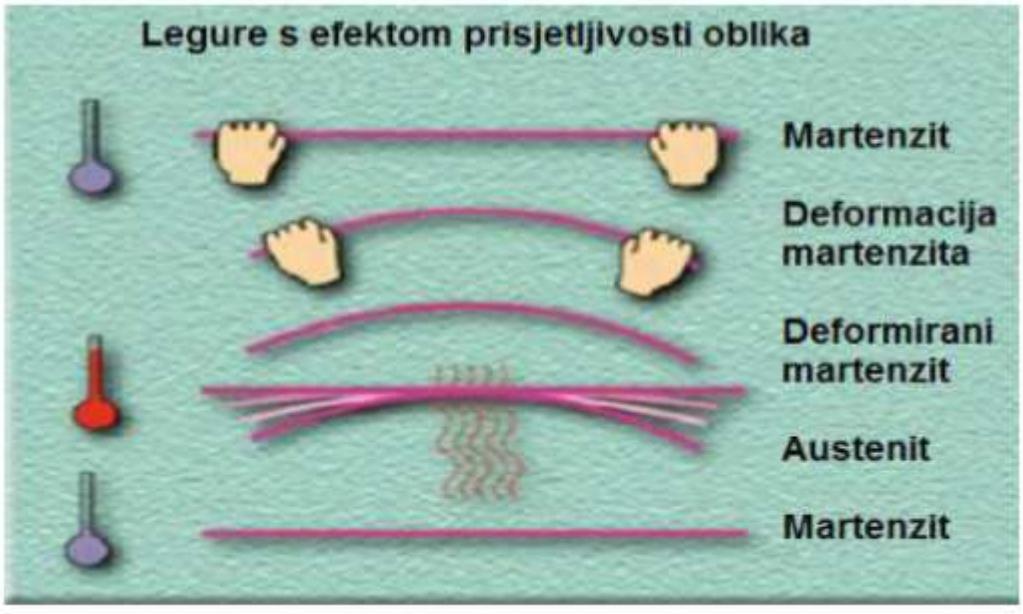
Preduvjet za otkriće i sami razvoj legura s efektom prisjetljivosti bilo je otkriće martenzitne strukture 1890. godine u čelicima za koje je zaslužan Adolf Martens koji je tada eksperimentirao s brzinama hlađenja čelika strukture austenita. Prilikom brzog hlađenja uočio je transformaciju austenita u izvitopereni i tvrdi paraeutektoid koji je po njemu nazvan martenzit. Martenzitna transformacija jedan je od najšire proučavanih metalurških fenomena tijekom 1900.-ih godina.

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 je uočeno da martenzitna faza može poprimiti oblik koji se s promjenom temperature mijenja. Reverzibilnu transformaciju martenzita prvi su objavili Khandros i Kurdjumuv 1949. godine eksperimentalnim opažanjem toplinski ireverzibilne martenzitne strukture u CuZn i CuAl legurama. Unatoč velikom interesu mnogih istraživača zbog visoke cijene materijala, kompleksnosti proizvodnje i nezadovoljavajućih mehaničkih svojstva legura izostala je praktična primjena i industrijska proizvodnja. Nakon otkrića efekta prisjetljivosti oblika kod NiTi legure 1963. godine omogućena je komercijalizacija primjene legura s prisjetljivosti oblika. Od NiTi legure su izrađene Cryofit cijevne spojnice u SAD-u 1970. godine koje su služile za povezivanje cijevi u borbenim zrakoplovima.

Glavna karakteristika ovih spojnica bila je niska temperatura fazne transformacije, zbog kojih su čuvane u tekućem dušiku do ugradnje. Kasnije se ovaj problem pokušao riješiti razvojem novih legura koje bi imale veću temperaturu histereze. Komercijalna primjena NiTi legura razvijala se zbog sve veće potražnje za lakšim i kompaktnijim pokretačima, posebno u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, robotici i biomedicini.[4,5] U sljedećim godinama nastavlja se proučavanje mehanizma prisjetljivosti oblika, kao i njegova povezanost s termoelastičnom martenzitnom transformacijom u određenim legurama, uočen je pritom još jedan efekt pod nazivom superelastičnost, koji je usko povezan s efektom prisjetljivosti oblika.[6]

1.1.2. Svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika

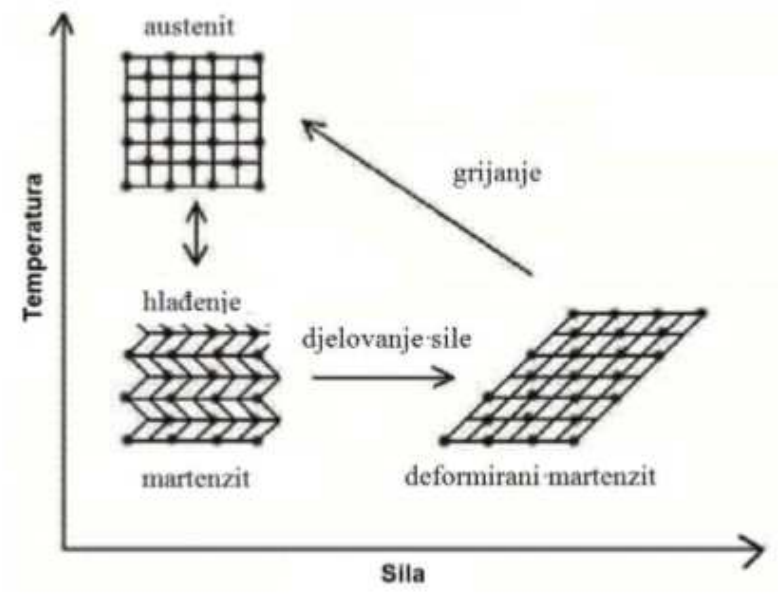
Legure s efektom prisjetljivosti oblika su jedinstvena skupina legura koje, kada su oblikovane u određeni oblik, mogu se vratiti u svoj početni oblik promjenom temperature. SMA imaju dvije stabilne faze: visokotemperaturnu austenitnu fazu (nazvanu prema engleskom metalurgu Williamu Chandleru Austenu), i niskotemperaturnu martenzitnu fazu (nazvanu prema njemačkom metalurgu Adolfu Martensu). Shematski prikaz promjena oblika pod utjecajem temperature prikazan je na slici 1.[7]



Slika 1. *Transformacija legura s efektom prisjetljivosti oblika*[7]

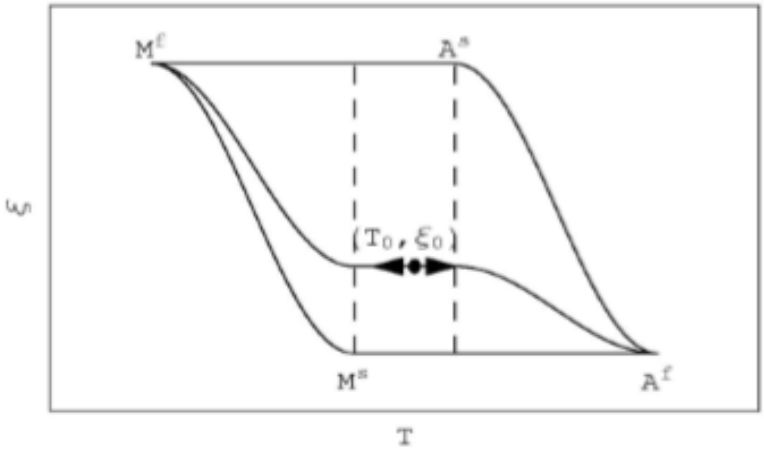
Glavna i osnovna karakteristika legura s efektom prisjetljivosti oblika je pojava martenzitne fazne transformacije, koja predstavlja faznu promjenu između dvije čvrste faze, i uključuje preraspodjelu atoma unutar kristalne rešetke. Martenzitna transformacija je povezana s neelastičnom deformacijom kristalne rešetke bez uključenih difuzijskih procesa. Fazna transformacija je rezultat združenog zajedničkog gibanja atoma na udaljenosti manjoj od parametara kristalne rešetke. Činjenica je da se martenzitna transformacija može dogoditi i pri niskim temperaturama, pri kojima atomska pokretljivost može biti veoma mala, što rezultira transformacijom bez procesa difuzije, pa je martenzitna fazna transformacija gotovo trenutna (prijelaz prvog reda). Termoelastični martenzit razvija se iz visokotemperaturne austenitne faze (polazna faza). Legura se prvo hladi i prelazi u martenzitnu fazu u kojoj se legura može mehanički deformirati. Sve dok se održavaju niske temperature legura ostaje

deformirana, ali ako se materijal zagrije do određene temperature, martenzitna struktura se transformira u austenitnu i legura se vraća u početni oblik. Taj ciklus je teorijski beskonačno ponovljiv i naziva se ¨slobodni oporavak¨, a prikazan je na slici 2.[8]



Slika 2. *Ciklus promjena strukture za SMA legure*[8]

Fazni prijelazi se ne odvijaju na nekoj određenoj temperaturi već u odgovarajućem temperaturnom području koje može biti različito za svaki pojedini sustav. Hlađenjem materijala bez primjene vanjske sile dolazi do transformacije iz austenitne strukture u strukturu sparenog martenzita (eng. *twinned martensite*). Grijanjem ove strukture odvija se povratna fazna transformacija u austenit.[8] Prilikom procesa transformacije austenita u martenzit dolazi do pojave histereze jer se transformacije odvijaju na različitim temperaturama (slika 3.)[7]



Slika 3. *Prikaz temperaturne martenzitne transformacije i temperaturne histereze*[7]

ξ-udio martenzita u materijalu

ξ_0 i T_0- početni uvjeti pri kojima legura sadrži određeni postotak martenzitne (ξ_0) i austenita

(1- ξ_0) pri temperaturi T_0

Transformacijske temperature (M_s, M_f, A_s, A_f) određuju se mjerenjima određenih fizikalnih svojstava u funkciji temperature, jer se velik broj fizikalnih svojstava značajno mijenja na početku ili na kraju martentitne transformacije. Ponašanje legura s efektom prisjetljivosti oblika određeno je s tri moguća efekta prisjetljivosti oblika:

a) jednosmjerni efekt,
b) dvosmjerni efekt,
c) pseudoplastičnost.[8]

1.1.2.1. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika karakterizira nekoliko specifičnih pojava poput pseudoplastičnosti, superelastičnosti, efekta prisjetljivosti oblika i tzv. ponašanje ″rubber-like″. Dva su najvažnija oblika termomehaničkog ponašanja legura s prisjetljivosti oblika – pseudoplastičnost i efekt prisjetljivosti oblika.[9]

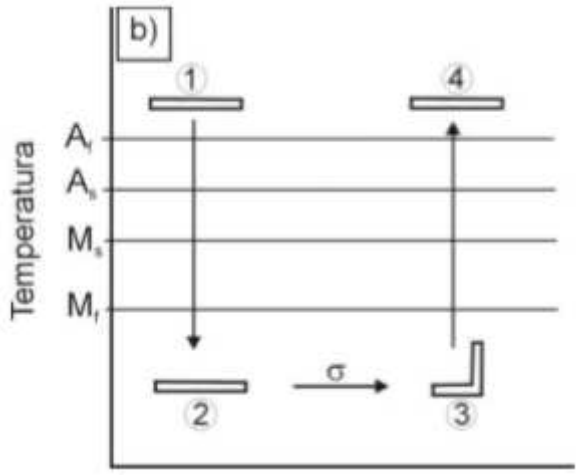
1.1.2.2. Efekt prisjetljivosti oblika

Efekt prisjetljivosti oblika može biti jednosmjerni i dvosmjerni efekt (pseudoplastičnost). Termin *efekt prisjetljivosti oblika* u početku je upotrebljavan za pojavu oporavka oblika koji je primijećen kod nekih legura. U svim materijalima s prisjetljivosti oblika trenutačni oblik dobiva se određenim postupkom, tj. toplinskom ili termomehaničkom obradom (tzv. ″trening″ ili programiranje slitine).

Najpoznatija metoda programiranja je deformiranje na povišenim temperaturama, iznad temperature A_f nakon čega slijedi hlađenje na sobnu temperaturu, pri čemu je legura stalno podvrgnuta naprezanju.[10]

a) Jednosmjerni efekt

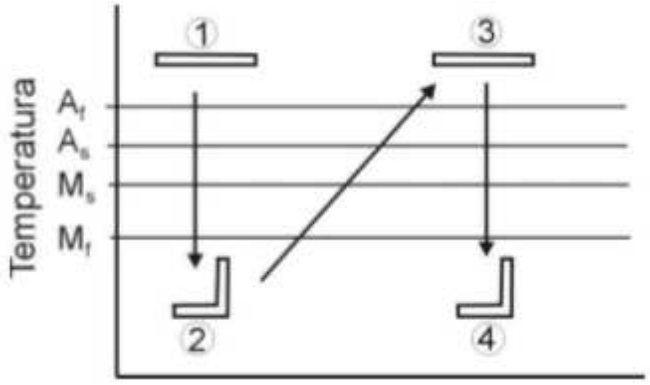
Kada se uzorak podvrgne mehaničkom opterećenju, naprezanje dostiže kritičnu vrijednost, nakon čega započinje transformacija samoprilagođavajućeg martenzita u deformacijski inducirani martenzit dok se opterećenje i dalje primjenjuje. Kada proces opterećenja završi, legura zadržava određeni oblik koji se može oporaviti zagrijavanjem legure pri čemu se inducira povratna fazna transformacija. Ovaj efekt se naziva jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika.[8]



Slika 4. *Shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika*[8]

b) Dvosmjerni efekt

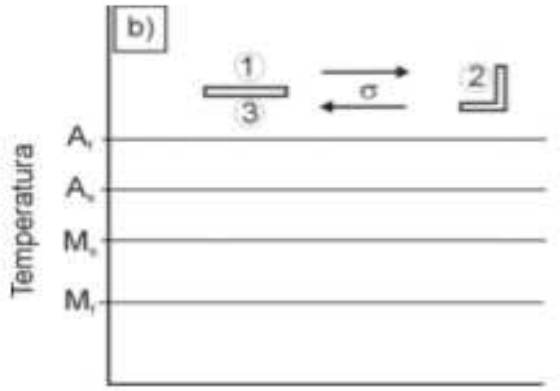
Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika omogućuje da legura mijenja svoj oblik tijekom toplinskih ciklusa (zagrijavanja i hlađenja), između visokotemperaturnog i niskotemperaturnog oblika. Da bi legura mogla ″zapamtiti″ oba oblika, potrebno je izvršiti ″trening″ same legure tj. potrebno je leguru ″naučiti″ željenom obliku.[11]



Slika 5. *Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika*[11]

c) Pseudoplastičnost

Pseudoplastičnost je pojava nastajanja martenzitne faze primjenom termomehaničkog opterećenja tijekom kojeg iz austenitne faze nastaje inducirani martenzit naprezanjem pri konstantnoj temperaturi. Pseudoelastičnost se javlja u području gdje je austenitna faza stabilna, odnosno na temperaturama iznad temperature A_f. Neelastična deformacija je povezana s pojavom pseudoelastičnosti, koja nestaje nakon martenzitno-austenitne transformacije, odnosno nakon rasterećenja.[10] Shematski prikaz pseudoelastičnosti je prikazan na slici broj 6.[10]



Slika 6. *Shematski prikaz pseudoelastičnosti*[10]

1.1.3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra koje nalaze komercijalnu upotrebu su bakar-cink-aluminij (CuAlZn) i bakar-aluminij-nikal (CuAlNi) ili njihove četverokomponentne modifikacije koje sadrže mangan, kobalt, cerij, bor, vanadij, željezo, cirkonij i titan, koji se dodaju zbog poboljšavanja mikrostrukture.[10] NiTi legure s prisjetljivosti oblika pokazuju odlična mehanička svojstva kao što su izvrsna pseudoelastičnost i svojstva prisjetljivosti oblika te biokompatibilnost. Njihova je cijena znatno veće od cijene legura na bazi bakra.

Alternativu za NiTi legure čine legure Cu s prisjetljivošću oblika zbog svoje dobre električne i toplinske vodljivosti te mogućnosti oblikovanja i obrade. Legure na bazi bakra imaju manju histerezu s promjenom temperature u odnosu na NiTi legure, što značajno ovisi o sastavu legure.[12]

Legura CuAlNi pokazuje nedostatke kao što su loša obradivost i krhkost te slaba rastezljivost kao posljedica intergranularnog loma što ograničava njenu primjenu.

Modificiranjem legure dodatkom mangana kao četvrte komponente dolazi do povećanja žilavosti, prokaljivosti i granica razvlačenja.

Prednost legure CuAlNi u odnosu na druge legure s prisjetljivosti oblika je bolja toplinska stabilnost. CuAlNi legure nisu osjetljive na utjecaj starenja. Legure CuAlZn su osjetljive na postupke zagrijavanja jer to može dovesti do promjene temperature transformacije ili do gašenja faze disocijacije. Kod CuAlZn legura, promjenom udjela aluminija ili nikla u leguri mijenjaju se temperaturne transformacije. Promjena udjela aluminija može promijeniti početnu temperaturu martenzitne transformacije (M^s) od -140 ^oC do 100 ^oC.[8,13] Relativna promjena temperature transformacije nije značajna te će histereza ostati konstantna. U posljednje vrijeme dolazi do razvoja nekoliko drugih legura na bazi bakra s efektom prisjetljivosti oblika poput bakar-aluminij-mangan legure (CuAlMn) koja ima dobru rastezljivost i bakar-aluminij-niobij legure (CuAlNb) koja je pogodna za primjenu pri visokim temperaturama. Većina ovih legura se tali u indukcijskim pećima, slično taljenju bronce. Za sprječavanje oksidacije aluminija te isparavanje cinka neophodno je koristiti zaštitni fluks iznad taline, zbog toga je nužno lijevanje izvoditi u zaštitnoj atmosferi dušika ili nekog drugog inertnog plina. Navedene legure se mogu vruće obrađivati na zraku.[5] U tablici 1 dan je usporedan prikaz osobina legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra.[14]

Tablica 1.*Osobine legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra*[14]

Fizikalna svojstva	**CuZnAl**	**CuAlNi**
temperatura taljenja (^oC)	950-1020	1000-1050
gustoća (g cm^{-2})	7,64	7,12
električni otpor (μΩ cm^{-1})	8,5-9,7	11-13
toplinska vodljivost (W $m^{-1}{}^oC^{-1}$)	120	30-43
toplinski kapacitet (J $kg^{-1}{}^oC^{-1}$)	400	373-574
Mehanička svojstva		
E, [GPa]β – faze/martenzita	72/70	85/80
Re [MPa]β – faze / martenzita	350/80	400/130
Rm [MPa]	600	500-800
Osobine prisjetljivosti oblika		
temperatura transformacije (^oC)	< 120	< 200
elastična deformacija (%)	4	4
histereza (Δ^oC)	15-25	15-20

1.1.4. Proizvodnja legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

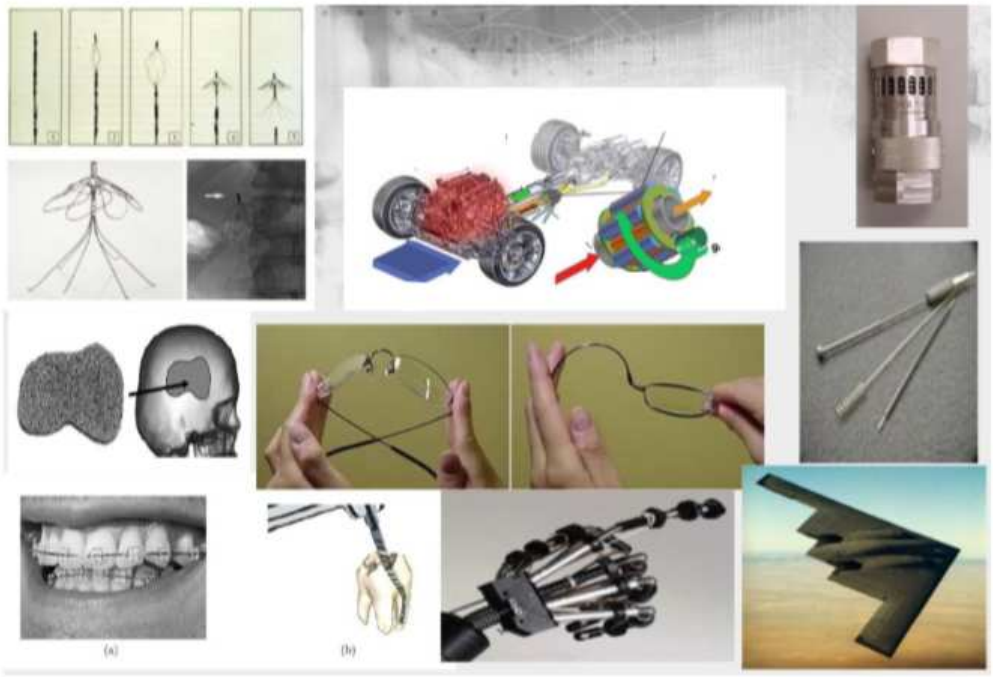
Tehnološki postupci proizvodnje legura s prisjetljivosti oblika su indukcijsko taljenje, vakuumsko indukcijsko taljenje, brzo očvršćivanje (*melt spinning*), taljenje vertikalnim snopom, kontinuirano vertikalno lijevanje te plazmatsko lučno taljenje. Nakon ovih postupaka dobivanja slijedi obrada vrućom deformacijom (kovanje, valjanje) te hladnom deformacijom (vučenje i valjanje).

Konačni proizvod se dobije kombinacijom ovih tehnika i toplinske obrade. Prednosti indukcijskog taljenja su mogućnost kontrole kemijskog sastava te homogenost jer izmjenična struja miješa talinu. Metodom brzog hlađenja pri visokim brzinama hlađenja, veoma kratko vrijeme je dostupno za odvijanje difuzijskih procesa što dovodi do stvaranja sitnozrnate mikrostrukture. Sitnozrnata struktura dovodi do visoke topljivosti u čvrstom stanju te manje segregacije, što u konačnici znači da legure proizvedene na ovaj način tj. ovim postupkom pokazuju bolju otpornost na starenje i koroziju te imaju bolja mehanička svojstva na povišenim temperaturama.[12]

1.1.5. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika su relativno novi funkcionalni materijali koji imaju široku mogućnost primjene. Primjenjuju se u mnogim granama industrije kao što su strojarska industrija (šipke za mostove, elementi prigušenja vibracija), elektroindustrija (električne spojnice i prekidači, antene mobilnih uređaja, sigurnosni ventili) te medicina (okviri naočala, ortodonske naprave, ortopedska kirurgija-vijci, stentovi). Legure NiTi su najviše zastupljene na tržištu biomedicine, zrakoplovne industrije, automobilske industrije zbog visokog efekta prisjetljivosti oblika, dobre pseudoplastičnosti, korozijske otpornosti te biokompatibilnosti.

Također, legura NiTi se upotrebljava kao materijal za proizvodnju mikrouređaja za mikrosustave. Legure CuAlNi su jeftinije od legura NiTi, te se također mogu upotrebljavati kao konektori za mikročipove.[12] Na slici 7. prikazana je široka primjena legura s prisjetljivosti oblika.[8]



Slika 7. *Primjena legura s prisjetljivosti oblika*[8]

1.2. Korozija metala

Korozija je nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala djelovanjem fizikalnih, kemijskih i bioloških agensa.[2] Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi.[14] Područje korozije je vrlo široko i raznovrsno, pa postoji više podjela i to prema:

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

S obzirom na mehanizam djelovanja, korozijski procesi mogu se podijeliti na kemijske i elektrokemijske.

Na slici 8. prikazana je klasifikacija korozijskih procesa.[1]



Slika 8. *Klasifikacija korozijskih procesa*[1]

1.2.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija je proces reakcije atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline pri čemu izravno nastaju korozijski produkti. Kemijska korozija se može odvijati u neelektrolitima i suhim plinovima. U praksi najvažniji mediji koji izazivaju kemijsku koroziju su organske tekućine i vrući plinovi. Suhoća plinova je uvjet nastanka kemijske korozije u plinovima, zbog toga što njihova visoka temperatura ne dopušta nastanak vode ni vodene otopine na samom metalu, bilo adsorpcijom ili kondenzacijom, jer bi u protivnom došlo do odvijanja elektrokemijske korozije. Osim kemijske korozije u vrućim plinovima, drugi oblik kemijske korozije nastaje u tekućim neelektrolitima. U organskim tekućinama se odvija kemijska korozija ukoliko su one bezvodne (tekuća goriva i maziva) jer inače dolazi do elektrokemijske korozije.[15]

1.2.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je pojava kod koje atomi metala izlazeći iz rešetke gube elektrone, pri čemu primarno nastaju slobodni ioni koji tek sekundarnim procesima daju produkte korozije. Elektrokemijska korozija se zbiva u otopinama elektrolita kao što su voda, vodene otopine kiselina, lužina ili soli prema zakonima elektrokemijske kinetike. Odvija se putem najmanje jedne anodne i jedne katodne reakcije. Razlika potencijala može nastati kao posljedica kristalografske nehomogenosti površine metala, neravnomjerno nanesenih filmova i prevlaka na metalnoj površini elektrolita neujednačenog sastava, temperature, koncentracije iona i brzine protjecanja elektrolita te neravnomjerne pristupačnosti kisika otopljenog u elektrolitu i dr.[9,15]

1.2.3. Utjecaj vanjskih čimbenika na koroziju metala

Brzina korozije ovisi o karakteristikama okoliša, najznačajniji utjecaj imaju pH vrijednost, prisutnost aniona koji sudjeluju u primarnim i sekundarnim reakcijama, prisutnost kisika, temperatura, kretanje medija i dr. Kod promatranja utjecaja pH vrijednosti otopine treba istaknuti da H^+ ioni mogu izravno sudjelovati u elektrodnoj reakciji kao katodni depolarizatori ili neizravno sudjelovanjem u sekundarnim reakcijama pri čemu dolazi do stvaranja zaštitnih slojeva na metalu. Za razliku od H^+ iona, OH^- ioni mogu sudjelovati u sekundarnim reakcijama, u kojima često nastaju produkti koji prekrivaju površinu metala te smanjuju korozijski proces.[1,15] Promjena temperature utječe na korozijske procese. Porast temperature dovodi do porasta brzine pojedinih korozijskih procesa.[16]

1.2.4. Korozija bakra i njegovih legura

Bakar pripada skupini materijala korozijski otpornih u neoksidirajućim kiselinama, ali u oksidirajućem mediju moguće je vrlo brzo otapanje ili stvaranje kompleksa.[1] 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 brzina korozije je velika, zbog stvaranja kompleksnih iona $[CuCl_2]^-$ i $[CuCl_4]^{2-}$. Otapanje bakra u kiselinama opisuje se sljedećim parcijalnim reakcijama:

A: $Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$ (1)

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

K: $1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (3)

Bakar sporo korodira i u vodenim otopinama, ovisno o dostupnom kisiku koji na bakar djeluje kao depolarizator. Za ubrzavanje korozije zaslužni su i jaki oksidansi ($FeCl_3$, $Fe(SO_4)_3$, $SnCl_4$, $Hg(NO_3)_2$ i $Ag(NO_3)$ prilikom čega dolazi do stvaranja topljivih produkata. Osnovni produkt korozije bakra je Cu^{2+}, dok Cu^+ nastaje samo ako nastaju stabilni kompleksi.[1] 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, zbog stvaranja lako topljivih produkata korozije. 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. Tako je u neutralnim otopinama klorida glavni korozijski produkt bakrov klorid. Bakrov klorid je slabo topljiv u razrijeđenoj otopini natrijeva klorida te prelazi u bakrov oksid, koji je glavni sastojak debljih površinskih filmova. Pretpostavljeno je da bakrov oksid u kontaktu s morskom vodom vremenom prelazi u bakrov hidroksid ($Cu(OH)_2$), atakmit ($Cu(OH)_3Cl$) ili malahit ($CuCO_3 \times Cu(OH)_2$. Istraživanja su pokazala da je $CuCl_2^-$ dominantan kloridni kompleks bakra u morskoj vodi.

1.3. Metode ispitivanja korozije

Metode ispitivanja korozije dijele se na:

a) **Kontrolu površine metala** - predstavlja vizualni pregled površine metala. Tom metodom se može odrediti je li uopće došlo do korozije i koliki je dio površine zahvaćen korozijom. Za dobivanje boljeg i potpunijeg uvida u stanje površine korodiranog metala njegova površina se često pregledava mikroskopom uz različita uvećanja.

   Za određivanje sastava korozijskih produkata primjenjuju se suvremene metode poput rendgenske difrakcije, nuklearne magnetske rezonancije, infracrvene spektroskopije te druge suvremene metode.

b) **Gravimetrijsku metodu** - temelji se na mjerenju promjene mase uzorka izloženog agresivnom mediju.

c) **Volumetrijska metoda** - temelji se na mjerenju promjene volumena nastalog vodika prilikom korozije metala u kiselini ili utrošenog kisika tijekom oksidacije metala.

d) **Analitičke metode** - temelje se na mjerenju promjena koncentracija korozijskih produkata u otopini primjenom raznih analitičkih metoda (spektrofotometrija, polarografija, kolorimetrija, volumetrija i dr.)

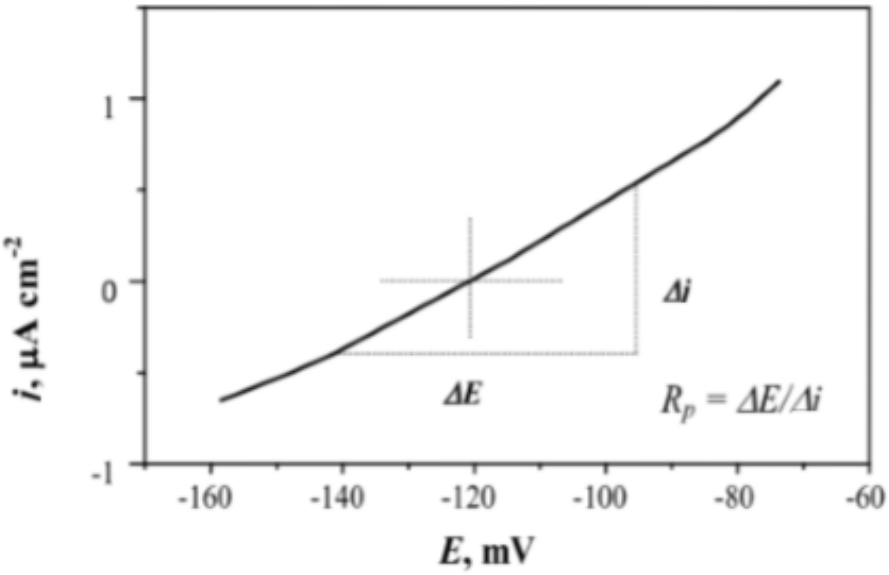
e) **Konduktometrijske metode** - temelje se na mjerenju razlike električnog otpora između metala prije izlaganja korozivnom mediju i nakon izlaganja korozivnom mediju.

f) **Elektrokemijske metode** - koriste se pri ispitivanju mehanizma korozijskih procesa. Omogućavaju bolju analizu anodnih i katodnih procesa nastalih tijekom korozije metala u nekom mediju. Koriste se dvije različite tehnike, s izmjeničnom (eng. *Alternating Current*, AC) i istosmjernom strujom (eng. *Direct Current*, DC).[1,17]

1.4. Eksperimentalne metode

1.4.1. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je brza nedestruktivna metoda ispitivanja korozijske otpornosti materijala. Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja - potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala (± 20 mV prema E_{kor}). Odnos struje i potencijala u tom području je linearan (linearna polarizacija),[18] pa se vrijednost polarizacijskog otpora, R_p, određuje se iz nagiba dobivenog pravca (slika 9.):



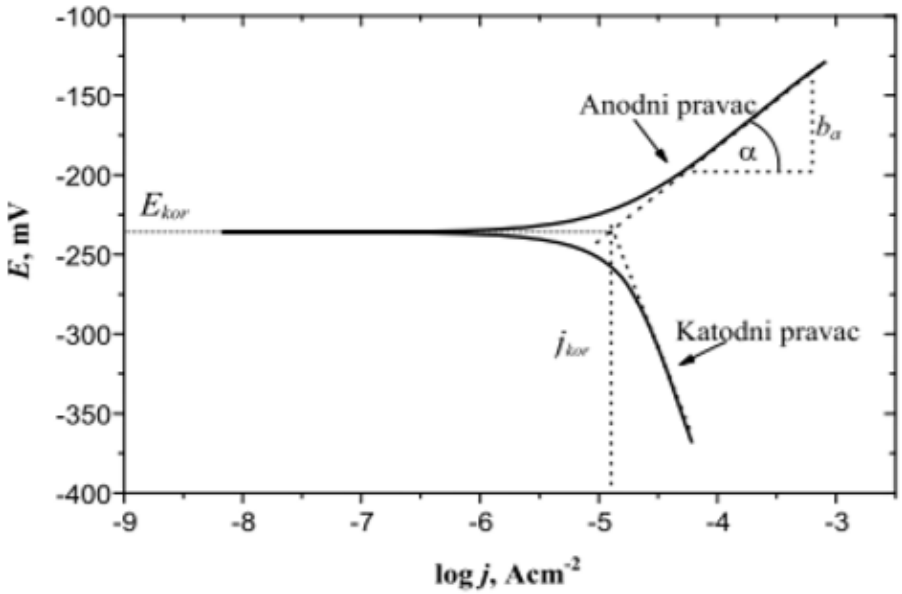
Slika 9. *Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu*[18]

Princip određivanja polarizacijskog otpora je jednostavan. Snimi se polarizacijska krivulja te se u blizini korozijskog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, izračuna nagib pravca koji predstavlja polarizacijski otpor.[15]

1.4.2. Potenciodinamička metoda

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provode se u širokom području potencijala, uslijed čega je ovo destruktivna metoda koja se na uzorku može primijeniti samo jednom. Po završetku mjerenja površina uzorka oštećena je zbog odvijanja korozijskih procesa. Mjerenje ovom metodom se izvodi na način da se ispitivana elektroda

polarizira od potencijala otvorenog strujnog kruga u katodnom i anodnom smjeru. Eksperimentalno dobivene vrijednosti gustoće struje (*i*) i potencijala (*E*) prikazuju se u polu-logaritamskom obliku kao *E* - log *i*.[5] Određivanje korozijskih parametara potenciodinamičkom metodom prikazano je na slici 10.[2]



Slika 10. *Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja*[2]

Na slici su vidljiva dva linearna područja, tzv. Tafelova područja. Jedno linearno područje je smješteno na anodnoj grani krivulje, a drugo na katodnoj grani krivulje. Ekstrapolacijom katodnog i anodnog linearnog dijela polarizacijske krivulje do njihovog sjecišta omogućava određivanje korozijskog potencijala, E_{kor}, i gustoće korozijske struje, i_{kor}. Ova metoda omogućuje izravno određivanje gustoće korozijske struje koja predstavlja mjeru intenziteta odvijanja korozijskog procesa.[8]

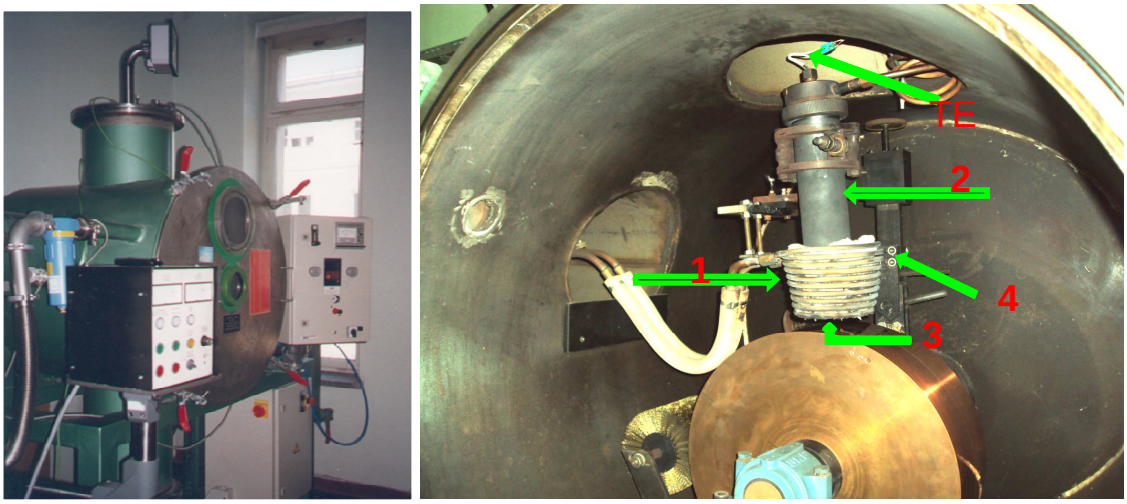
1.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni elektronski mikroskop (eng. *Scanning Electron Microscope* – SEM) pretražuje površinu fokusiranim snopom elektrona. Elektronski snop u interakciji s površinom uzorka proizvodi i šalje različite signale na temelju kojih se dobivaju informacije o topografiji i sastavu površine uzorka. Elektroni imaju mnogo kraće valne duljine, što omogućuje bolju rezoluciju. Tri su glavne prednosti korištenja SEM-a u odnosu na svjetlosni mikroskop: velika povećanja do 1000000 puta (kod svjetlosnog mikroskopa uvećanje je oko 1000 puta), velika dubina polja (mnogo puta veća nego kod svjetlosnog mikroskopa) i bočna prostorna rezolucija od 3 nm (u odnosu na 200 nm za svjetlosni mikroskop).[5,9] SEM uređaj je elektronski uređaj u kojem se elektronskom puškom proizvode elektroni, koji se sakupljaju pomoću elektromagnetskih leća u određeni snop 5-10 nm. Snop se usmjerava na uzorak te se pomoću elektromagnetskih leća vodi duž površine uzorka. Većina elektronskih mikroskopa opremljena je i sustavom za energetsko disperzijsku spektrometriju EDS (eng. *Energy Dispersive Spectroscopy*). Takav sustav služi za određivanje elementarnog sastava analiziranog materijala, te je točnost kvantitativne analize oko 1 % uz granicu detekcije 50-100 ppm.[19]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema radne elektrode

Metodom brzog hlađenja na bakrenom kotaču (engl. *melt spinning*) dobivene su tanke trake legure CuAlMnTi sastava 82,3 % Cu, 8,3 % Al, 9,4 % Mn i 1 % Ti (izraženo u masenim %). Na slici 11. prikazan je uređaj na kojem su dobivene trake legure na kojoj su provedena korozijska ispitivanja, a koji se nalazi na Naravoslovnotehniškom fakultetu Sveučilišta u Ljubljani.



Slika 11. *a) Uređaj za dobivanje traka legura metodom brzog hlađenja, b) unutrašnjost uređaja*

Postupak započinje induktivnim taljenjem (1) u posebnom loncu za taljenje (2), u kojem je omogućen nadtlak nad talinom. Talina se preko mlaznice (3), koja se nalazi u donjem dijelu lonca, brizga na obodnu površinu rotirajućega valjka promjera 40 cm. Mlaznice su izmjenjive i mogu biti različitih dimenzija, što ovisi o fizikalnim svojstvima taline, a uobičajeno su reda veličine oko 1 mm. Talina zbog površinskog naprezanja ne teče sama, već počinje teći zbog nadtlaka u loncu za taljenje. Uređaj ima i modul za pozicioniranje (4), koji omogućava nagib lonca i namiještanje odgovarajućeg kuta između mlaznice i obodne površine valjka. Oznaka TE na slici b) odnosi se na termoelement Pt-PtRh (S-tip). Talina pada na brzo-rotirajući bakreni kotač na kojem se hladi velikom brzinom. Zbog centrifugalne sile talina se odvaja od kotača i nastaje traka legure širine 1 – 5 mm i debljine 20 – 50 µm.

Na ovaj način dobivena je traka legure CuAlMnTi navedenog sastava. Za pripravu elektroda trake su odrezane na odgovarajuće dimenzije, nakon čega je slijedilo spajanje s izoliranom bakrenom žicom u cilju postizanja električnog kontakta. Zalemljeni spoj se očistio ultrazvučno s etanolom, osušio i prekrio izolacijskom smjesom koja je

sprječavala kontakt lemnog spoja s elektrolitom. Na slici 12. prikazana je elektroda dobivena opisanim načinom.



a) b)

Slika 12. a) *Traka legure dobivena postupkom brzog hlađenja;* b) *pripremljena elektroda za elektrokemijska mjerenja*

Zbog male debljine CuAlMnTi traka nije se mogla provesti mehanička obrada brušenjem i poliranjem već je površina elektroda obrađena ultrazvučnim odmašćivanjem u etanolu i ispiranjem deioniziranom vodom prije uranjanja u elektrolit.

2.2. Priprema otopina

Ispitivanja u ovom radu provedena su u 0,9 % otopini NaCl, pH = 7,4, pri različitim temperaturama otopine (T = 10 ^{o}C, 24 ^{o}C, 37 ^{o}C i 50 ^{o}C), a također su provedena mjerenja pri T = 37 ^{o}C i različitim pH vrijednostima 0,9% NaCl otopine (pH = 3,4 i 5,4). Otopine su pripremljene otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi. Točne vrijednosti pH otopina podešavane su dodatkom NaOH i HCl otopine koncentracija 0,1 mol dm^{-3}, pri čemu je vrijednost pH otopina mjerena pH-metrom Seven Multi firme Mettler Toledo prikazanim na slici 13.

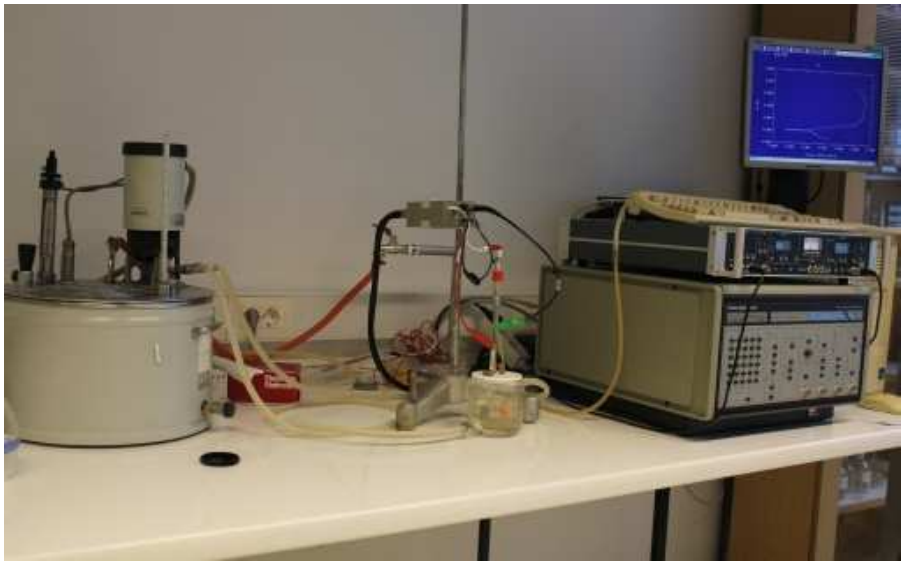


Slika 13. *pH metar Seven Multi firme Mettler Toledo*

2.3. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu su provedena na aparaturi koja je prikazana na slici 14., a koja se sastojala od slijedećih komponenti:

- standardne elektrokemijske ćelije s dvostrukom stjenkom,
- Potenciostata/Galvanostata PAR 273A, *Princeton Applied Research,*
- termostatske kupelji,
- računala s programom za korozijska mjerenja.



Slika 14. *Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja*

Korištena je staklena elektrokemijska ćelija dvostrukih stjenki čime je omogućeno njeno spajanje na termostatsku kupelj i podešavanje odgovarajuće temperature. U ćeliji su se uz radnu elektrodu nalazile i platinska protuelektroda kao i referentna zasićena kalomel elektroda (ZKE). Referentna elektroda je bila smještena u Luggin kapilaru ispunjenu sa zasićenom KCl otopinom, a čiji vrh završava sa staklenom fritom koja omogućuje električni kontakt bez istjecanja otopine iz kapilare. Sve vrijednosti potencijala prikazane u ovom radu odnose se na zasićenu kalomel elektrodu. Kroz staklenu cjevčicu omogućeno je upuhivanje inertnog plina Ar u elektrolit čime se provodila deaeracija otopine.

2.4. Metode mjerenja

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) CuAlMnTi legure u NaCl otopini praćena je u periodu od 60 minuta snimanjem potencijala svakih 30 sekunda. Otopina je tijekom mjerenja konstantno propuhivana argonom, mjehurić po mjehurić. Utjecaj temperature elektrolita na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMnTi legure ispitan je u deaeriranoj 0,9 % NaCl otopini pri temperaturama 10 ^{o}C, 24 ^{o}C, 37 ^{o}C i 50 ^{o}C na prethodno opisan način.

Nakon mjerenja E_{OC}, bez vađenja elektrode iz otopine elektrolita nastavljeno je mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije. Mjerenje se provodilo u području potencijala ± 20 mV oko E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 0,2 mV-s^{-1}.

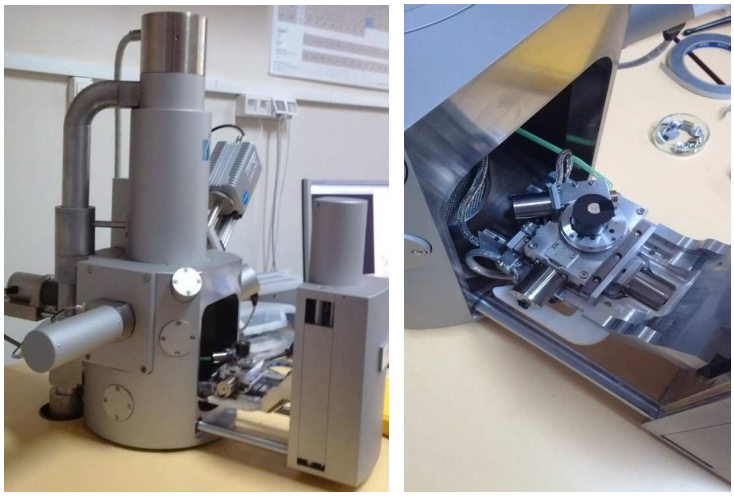
Metoda potenciodinamičke polarizacije provedena je u području potencijala od -250 mV u odnosu na E_{OC} do 0,7 V u odnosu na potencijal referentne elektrode uz brzinu promjene potencijala od 0,5 mV-s^{-1}.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površine elektroda isprane su s deioniziranom vodom, osušene u eksikatoru, a zatim im je površina fotografirana s fotoaparatom Canon IXUS 1000 u makro načinu rada te ispitana optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. (slika 15.).



Slika 15. *Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.*

Detaljnija analiza stanja površine napravljena je pretražnim elektronskim mikroskopom uz različita uvećanja (slika 16.) 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.

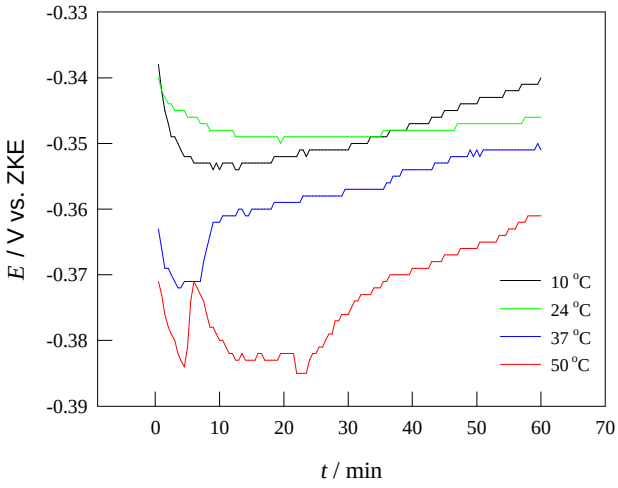


Slika 16. *Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS*

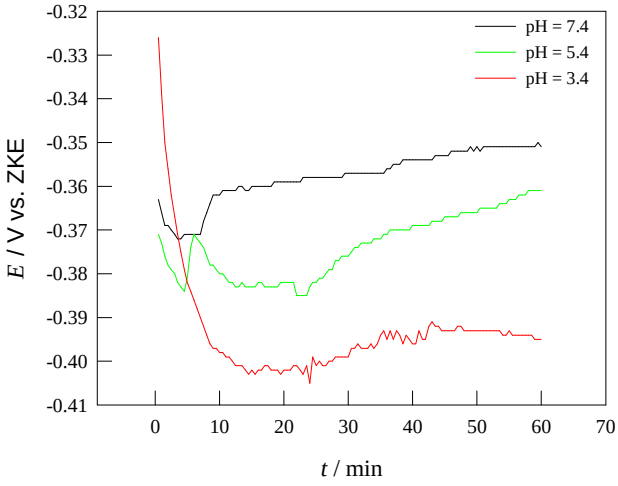
3. Rezultati

3.1. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMnTi legure u 0,9 % NaCl otopini pri temperaturama elektrolita od 10 °C, 24 °C, 37 °C i 50 °C prikazana je na slici 17., dok je na slici 18. prikazana vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMnTi legure u 0,9 % NaCl otopini pri različitim pH vrijednostima otopine (pH = 3,4, 5,4 i 7,4) pri T = 37 °C. Ispitivanja su provedena mjerenjem potencijala svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 60 minuta.



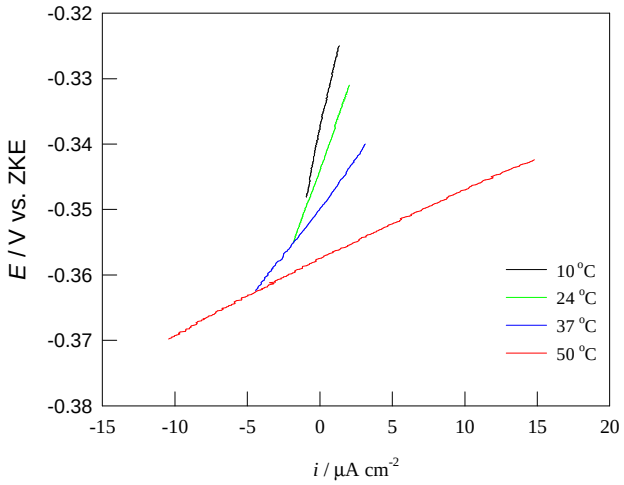
Slika 17. *Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o temperaturi za CuAlMnTi leguru u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri različitim temperaturama elektrolita*



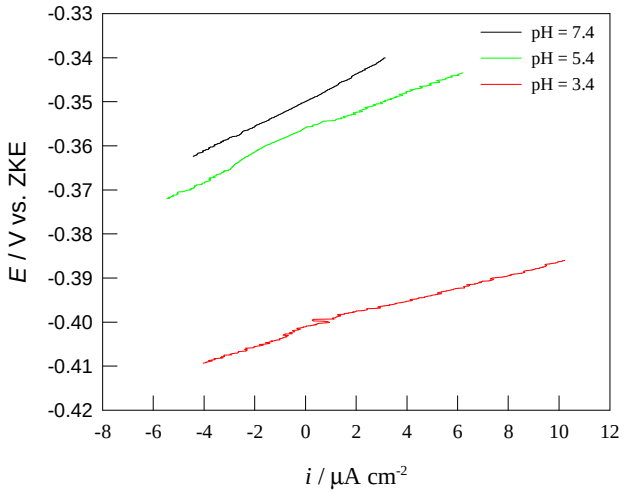
Slika 18. *Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o pH otopine za CuAlMnTi leguru u 0,9 % NaCl otopini (T = 37 °C)*

3.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije

Na slici 19. prikazane su polarizacijske krivulje dobivene mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuAlMnTi leguru u 0,9 % NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita. Utjecaj pH elektrolita na nagib linearnih dijelova polarizacijskih krivulja prikazan je na slici 20.



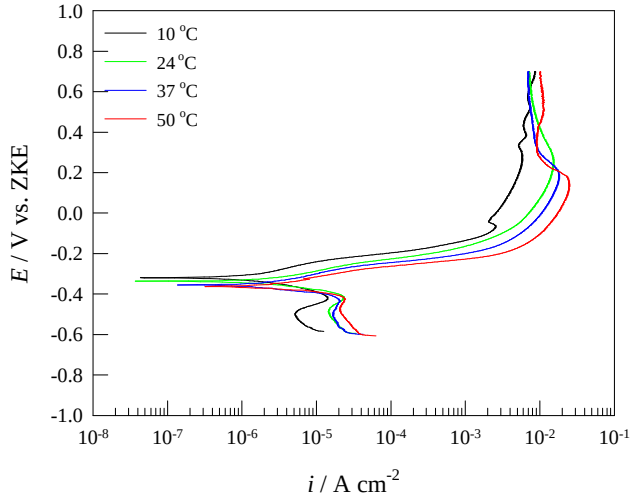
Slika 19. *Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za CuAlMnTi leguru u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri različitim temperaturama elektrolita*



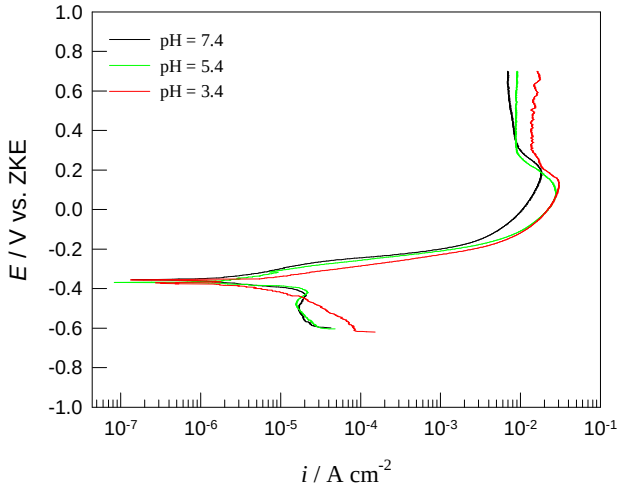
Slika 20. *Linearni djelovi polarizacijskih krivulja za CuAlMnTi leguru u 0,9 % NaCl otopini (T = 37 °C) i različitim pH vrijednostima otopine*

3.3. Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja

Na slici 21. prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMnTi leguru u 0,9 % NaCl otopini pri različitim temperaturama elektrolita, dok su na slici 22. prikazane potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMnTi leguru u 0,9 % NaCl otopini kor različitih pH vrijednosti (pri T = 37 ^{o}C).



Slika 21. *Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMnTi leguru u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri različitim temperaturama elektrolita*



Slika 22. *Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMnTi leguru u 0,9 % NaCl otopini (T = 37 ^{o}C) i različitim pH vrijednostima otopine*

3.4. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda optičkim mikroskopom

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površina CuAlMnTi elektrode fotografirana je pomoću digitalnog fotoaparata Canon IXUS 1000 u makro načinu rada te optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 puta kako bi se utvrdilo stanje površine. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 23.-28.



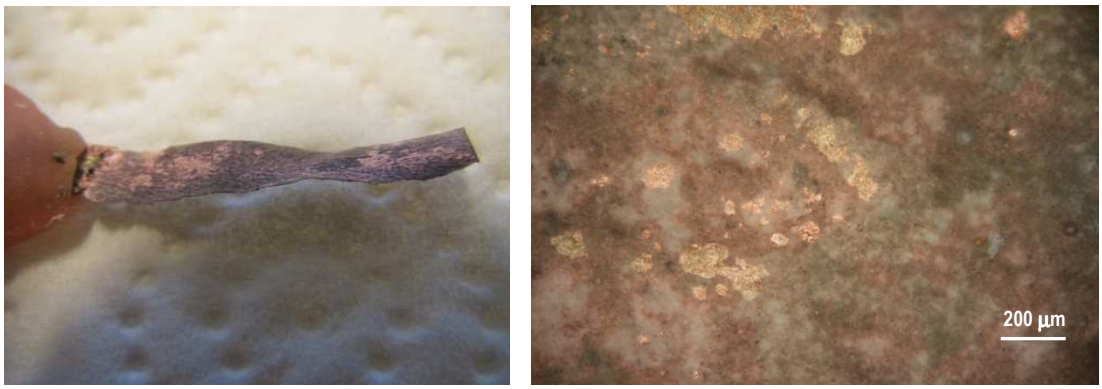
a) b)

Slika 23. *a) makro snimka i b) mikroskopska snimka površine CuAlMnTi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri T = 10 ^{o}C*



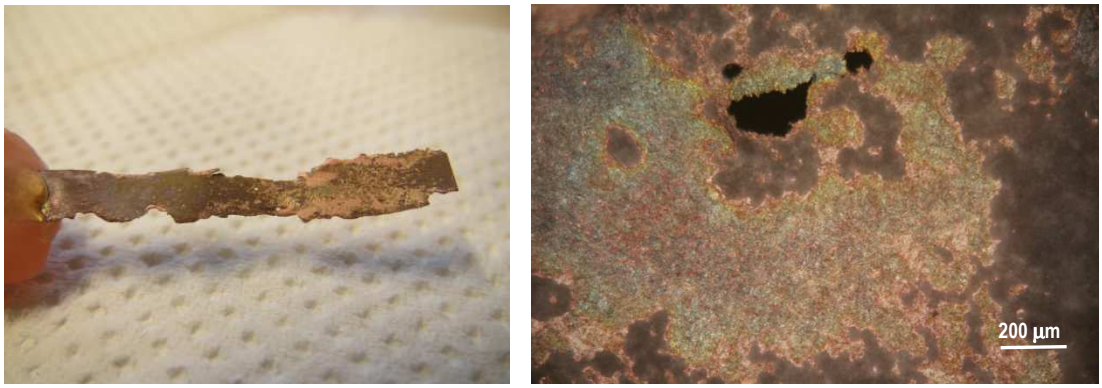
a) b)

Slika 24. *a) makro snimka i b) mikroskopska snimka površine CuAlMnTi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri T = 24 ^{o}C*



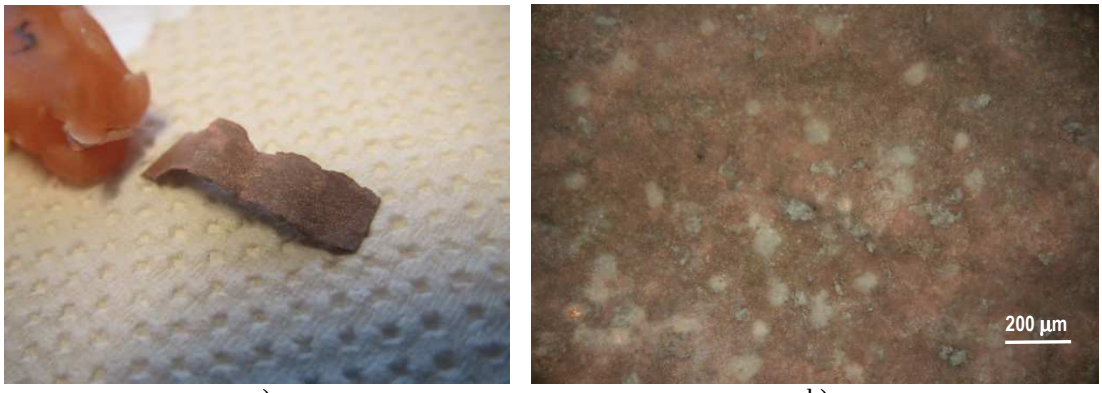
a) b)

Slika 25. *a) makro snimka i b) mikroskopska snimka površine CuAlMnTi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri T = 37 ^{o}C*



a) b)

Slika 26. *a) makro snimka i b) mikroskopska snimka površine CuAlMnTi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri T = 50 °C*



a) b)

Slika 27. *a) makro snimka i b) mikroskopska snimka površine CuAlMnTi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 5,4) pri T = 37 °C*

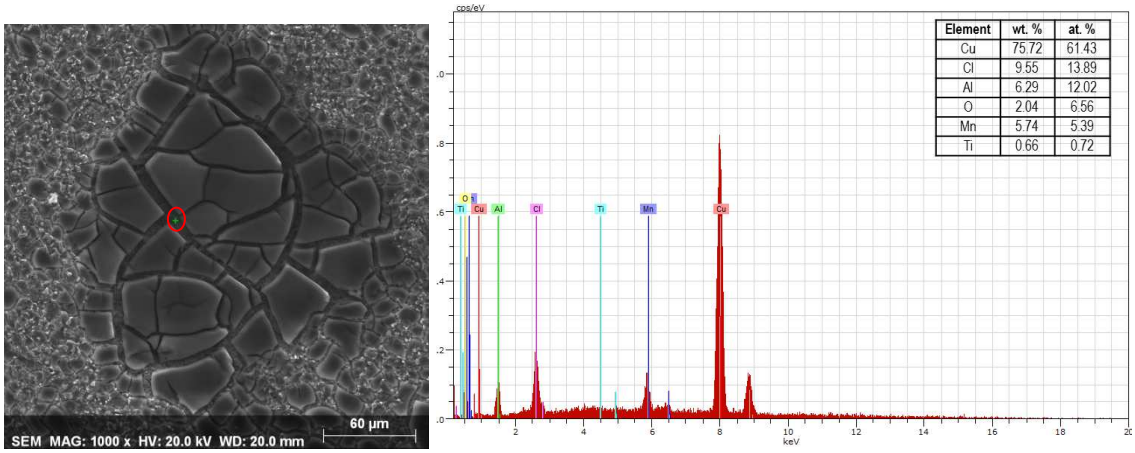


a) b)

Slika 28. *a) makro snimka i b) mikroskopska snimka površine CuAlMnTi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 3,4) pri T = 37 °C*

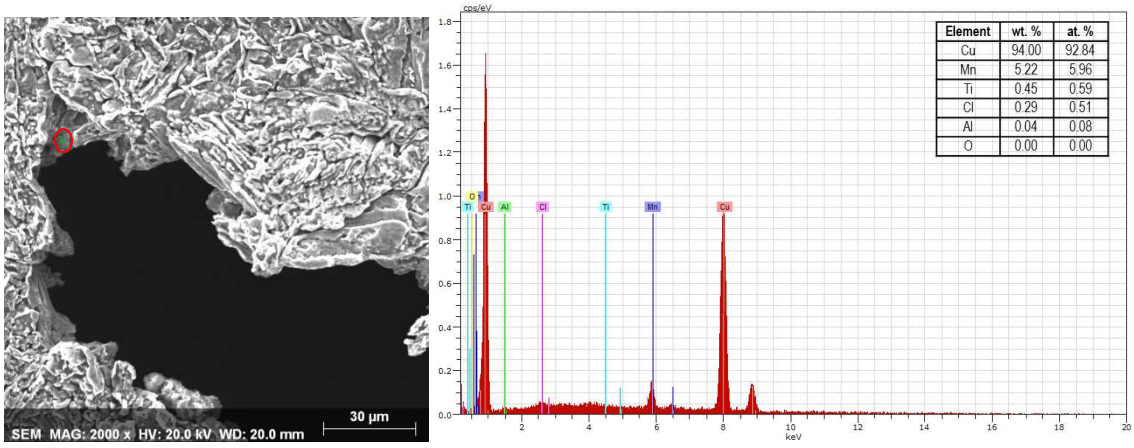
3.5. Rezultati ispitivanja stanja površine elektroda pretražnim elektronskim mikroskopom

Rezultati topografske analize uzoraka CuAlMnTi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 10^{o} C i pH = 7,4, prikazani su na slici 29., a pri 50 ^{o}C na slici 30.



a) b)

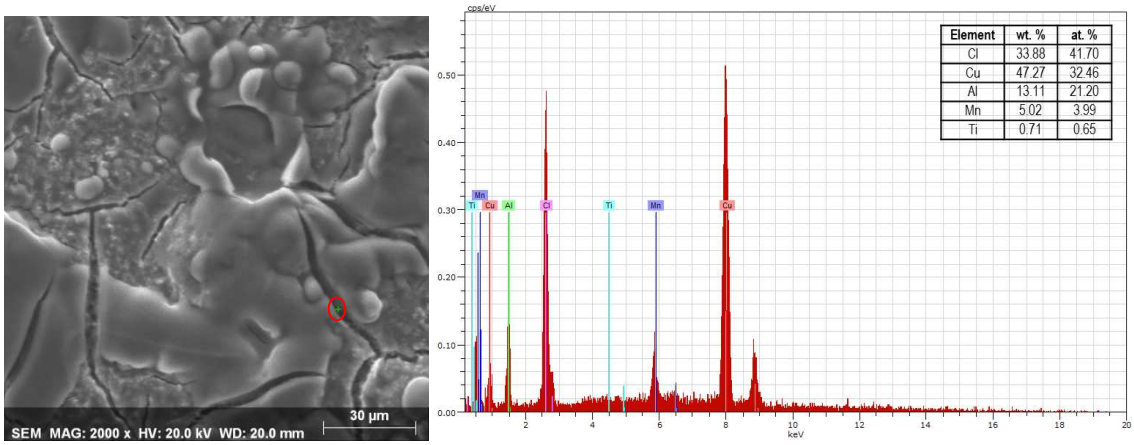
Slika 29. *a) SEM snimka i b) EDS analiza površine CuAlMnTi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri T = 10 ^{o}C*



a) b)

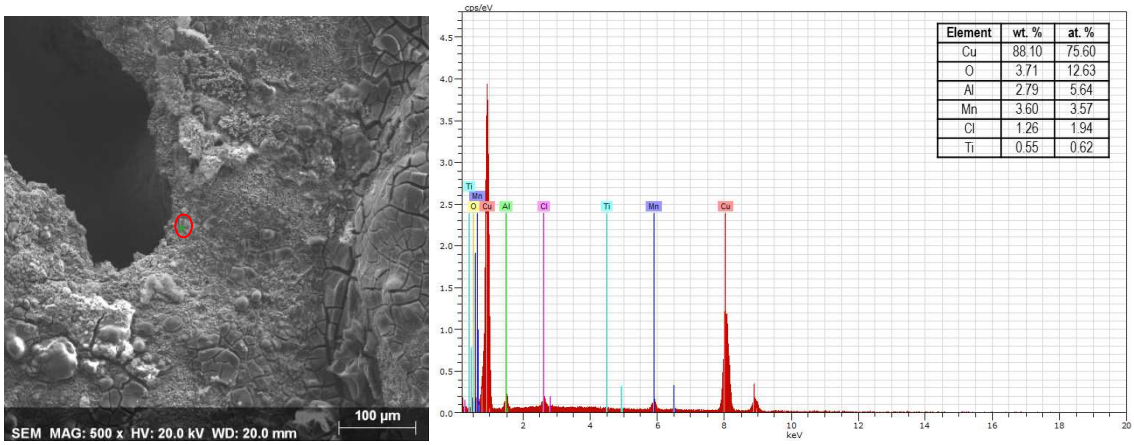
Slika 30. *a) SEM snimka i b) EDS analiza površine CuAlMnTi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri T = 50 ^{o}C*

Rezultati topografske analize uzoraka CuAlMnTi nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini pri T = 37 ^{o}C i različitim pH vrijednostima otopine, prikazani su na slikama 31. i 32.



a) b)

Slika 31. *a) SEM snimka i b) EDS analiza površine CuAlMnTi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri T = 37 ^{o}C*



a) b)

Slika 32. *a) SEM snimka i b) EDS analiza površine CuAlMnTi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9 % NaCl otopini (pH = 3,4) pri T = 37 ^{o}C*

4. RASPRAVA

U radu je ispitano korozijsko ponašanje traka legure CuAlMnTi u 0,9 % NaCl otopini pri različitim temperaturama i pH vrijednostima elektrolita. Trake legure CuAlMnTi dobivene su postupkom brzog hlađenja kako bi se dobila sitnozrnata mikrostruktura legure. Naime Cu legure s prisjetljivosti oblika proizvedene konvencionalnim postupcima kao što je npr. vertikalno lijevanje često su vrlo krhke što je povezano s njihovom velikom anizotropijom i krupnozrnatom mikrostrukturom.[10,12,20,21] Postoji nekoliko načina kojima se može utjecati na krupnozrnatost mikrostrukture kao što su mikrolegiranje ili primjena postupka brzog hlađenja kod kojeg se proces vodi na način da nastaje veliki broj kristalnih klica uz ograničenje njihovog rasta.[22,25]

Prednosti metode brzog hlađenja u odnosu na konvencionalne metode dobivanja legura su sljedeće: veća topljivost legirnih elemenata, sposobnost stvaranja metastabilnih faza, smanjenje segregacije dodataka i rafiniranje mikrostrukture.[23,25] S druge strane utvrđeno je da dodatak četvrtog legirnog elementa u malim količinama može poboljšati mehanička svojstva ovih legura. Tako su Adachi i suradnici utvrdili da dodatak Ti CuAlNi leguri može dovesti do smanjenja veličine zrna kristala što dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava legure, dok su Morris i Gunter utvrdili da dodatak bora i cirkonija dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava uslijed smanjenja krupnozrnatosti mikrostrukture.[26,27]

Slika 17. pokazuje utjecaj temperature 0,9 % NaCl otopine (pH = 7,4) na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMnTi legure. Vidljivo je da odmah po uranjanju elektrode u otopinu elektrolita dolazi do negativiranja vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga uslijed adsorpcije kloridnih iona na površinu elektrode. Nakon kraćeg vremenskog perioda dolazi do pozitiviranja potencijala otvorenog strujnog kruga. Porastom temperature elektrolita E_{oc} postaje sve negativniji, te su najnegativnije vrijednosti E_{oc} zabilježene pri 50 ^{o}C. Smanjenjem pH vrijednosti otopine dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlMnTi legure (slika 18.).

Metoda linearne polarizacije provedena je u cilju određivanja vrijednosti polarizacijskog otpora koji predstavlja mjeru otpornosti materijala na koroziju. U ovim mjerenjima mjeri se gustoća struje u uskom području potencijala oko $E_{oc,}$ a iz nagiba linearnog dijela krivulje određuje se vrijednost R_p. Kako je vrijednosti R_p obrnuto proporcijonalna gustoći korozijske struje (i_{kor}) veća vrijednost R_p znači i manju vrijednosti i_{kor} tj. manju koroziju. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 19 i 20.

Iz dijagrama je vidljivo da s povišenjem temperature elektrolita kao i sniženjem pH vrijednosti dolazi do opadanja nagiba linearnih dijelova krivulja, što ukazuje na intenzivniju koroziju CuAlMnTi legure. Određene vrijednosti polarizacijskog otpora dane su u tablici 2.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provedena su u širokom području potencijala a rezultati su prikazani na slikama 21. i 22. Povećanjem temperature elektrolita (slika 21.) dolazi do porasta katodnih i anodnih gustoća struja što ukazuje na intenzivnije odvijanje katodnih i anodnih procesa i rezultira s većom vrijednosti gustoće korozijske struje. Anodni dio krivulje za CuAlMnTi leguru u 0,9 % NaCl otopini pri T = 10 ^{o}C razlikuje se od anodnih dijelova krivulja snimljenih pri višim temperaturama elektrolita. Naime, pri višim temperaturama elektrolita vidljiva je pojava prijelaza iz aktivnog u pasivno stanje zbog nastajanja korozijskih produkata na površini koji usporavaju daljnje otapanje legure. Ova pojava nije vidljiva na anodnoj krivulji snimljenoj pri 10 ^{o}C, vrijednosti anodnih gustoća struja su znatno niže pa je i odvijanje korozijskih procesa sporije. Sniženje pH vrijednosti otopine (slika 22.) dovodi do porasta anodnih gustoća struja, a time i do veće gustoće korozijske struje. Iz polarizacijskih mjerenja određeni su korozijski parametri koji su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. *Korozijski parametri iz polarizacijskih mjerenja.*

Uvjeti mjerenja	E_{kor} / V	i_{kor} / $\mu A\ cm^{-2}$	R_p / $k\Omega\ cm^2$
10 ^{o}C; pH = 7,4	-0,314	1,17	9,440
24 ^{o}C; pH = 7,4	-0,339	1,62	4,214
37 ^{o}C; pH = 7,4	-0,357	1,94	2,909
37 ^{o}C; pH = 5,4	-0,365	2,16	2,456
37 ^{o}C; pH = 3,4	-0,362	4,03	1,194
50 ^{o}C; pH = 7,4	-0,352	2,80	1,395

Iz tablice je vidljivo da povišenje temperature elektrolita dovodi do negativiranja vrijednosti korozijskog potencijala kao i povećanja gustoća korozijske struje i sniženja vrijednosti polarizacijskog otpora što ukazuje na intenziviranje korozijskih procesa. Snižavanje pH vrijednosti otopine također dovodi do porasta gustoće korozijske struje i do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora dok je utjecaj na vrijednost korozijskog potencijala neznatan.

Nakon polarizacijskih ispitivanja elektrode su ultrazvučno očišćene u deioniziranoj vodi, osušene, a zatim su njihove površine snimljene digitalnim fotoaparatom Canon Ixus 1000 u makro načinu rada te pomoću optičkog mikroskopa uz uvećanje 100 puta (slike 23.-28.). Iz prikazanih slika je vidljivo da s povećanjem temperature elektrolita dolazi do većeg korozijskog oštećenja površine. Zanimljivo je da pri nižim temperaturama ne dolazi do pojave jamičaste korozije. Jamičasta korozija CuAlMnTi legure primijećena je tek kod ispitivanja pri 50 ^{o}C i pri ispitivanju u 0,9 % NaCl otopini pH = 3,4.

Detaljnija analiza površine provedena je ispitivanjem pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa, a rezultati analize dani su na slikama 29.-32. Na slici 29. a) prikazana je snimka dijela površine elektrode nakon polarizacijskog mjerenja pri 10 ^{o}C na kojoj je jasno vidljiv ispucani dio korozijskog produkta zaostalog na površini. EDS elementarna analiza korozijskog produkta (slika 29. b)) je pokazala da se uglavnom sastoji od klorida i oksida bakra, aluminija mangana i titana, s time što je relativno visok postotak glavnih legirnih elemenata nađen u korozijskom produktu, što ukazuje na slabije korozijske procese.

Negativan utjecaj povišenja temperature na koroziju CuAlMnTi legure jasno je vidljiv na slici 30. a) koja prikazuje stanje površine legure nakon polarizacijskog mjerenja pri 50 ^{o}C. Na slici su vidljiva znatno veća korozijska oštećenja kao i pukotina nastala otapanjem legure. EDS analiza površine uz rub pukotine je pokazala da je aluminij potpuno otopljen jer nije detektiran na površini, dok je postotak titana i mangana sličan kao i kod ispitivanja pri 10 ^{o}C.

Na slici 31. a) prikazano je stanje površine CuAlMnTi legure nakon polarizacijskih mjerenja pri T = 37 ^{o}C i pH = 7,4. Na površini elektrode vidljivi su raspucani slojevi korozijskih produkata sastavljeni uglavnom od bakrova i aluminijeva klorida, uz prisutan mangani i titan u postotku koji je sličan kao i za prethodna ispitivanja pri različitim temperaturama (slika 31. b)). Sniženjem pH vrijednosti otopine dolazi do znatno većeg otapanja i pojave pukotina (slika 32. a)). Također dolazi do smanjenja sadržaja Al i Mn u odnosu na ispitivanje pri pH = 7,4, zbog njihovog otapanja s površine legure.

5. ZAKLJUČCI

- Povišenje temperature elektrolita i sniženje pH vrijednosti 0,9 % NaCl otopine dovodi do negativiranja vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga.
- Porast gustoće korozijske struje kao i smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora zamijećeni su kod mjerenja pri višim temperaturama elektrolita i pri nižim pH vrijednostima otopine, što ukazuje na intenzivnije korozijske procese.
- Makro snimke elektrodnih površina nakon polarizacijskih mjerenja kao i mikroskopske snimke pokazale su da povišenjem temperature elektrolita i sniženjem pH vrijednosti otopine dolazi do većih oštećenja površine elektroda uslijed intenzivnije korozije.
- SEM snimke su potvrdile negativan utjecaj povišenja temperature i sniženja pH vrijednosti elektrolita na koroziju CuAlMnTi legure. EDS analizom utvrđena je prisutnost svih legirnih elemenata na površini, ali se njihov postotak smanjuje osobito sniženjem pH vrijednosti elektrolita. Bakar i aluminij se najprije otapaju s površine a zatim mangan, dok se postotak Ti značajnije ne mijenja uslijed korozijskih procesa što potvrđuje njegovu izrazitu korozijsku otpornost.

6. 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. *L. M. Schetky*, Shape- Memory Alloys, Sci. Am. 241 (1979) 74-82.

4. *I. Škrinjarić*, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.

5. *I. Garvanović*, Ispitivanje korozije traka CuAlNi legure dobivene hlađenjem u NaCl otopini, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.

6. *A. Vračan*, Analiza prijelomnih površina CuAlNi legura s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.

7. *M. Šoše*, NiTi legure s efektom prisjetljivosti oblika, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012.

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

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

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

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

12. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, Kem. Ind. 63 (2014) p. 331-334.

13. *H. Funakubo (Ed.)*, Shape Memory Alloys, Gordon and Breach Science Publishers, 1987.

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

15. *M. Storić*, Utjecaj koncentracije kloridnih iona na koroziju CuAlMn legure, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.

16. *S. Martinez, I. Štern*, Korozija i zaštita – eksperimentalne metode, Hinus, Zagreb, 1999.

17. *I. Esih*, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.

18. *F. Mansfeld*, Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements, Corrosion 29 (1973) p. 397-402.

19. *S. Kožuh*, Utjecaj toplinske obrade na svojstva i mikrostrukturu zavarenog austenitnog nehrđajućeg čelika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.

20. *S. Yang, F. Zhang, J. Wu, Y. Lu, Z. Shi, C. Wang, X. Liu*, Superelasticity and shape memory effect in Cu-Al-Mn-C shape memory alloys, Materials and Design 115 (2017) 17-25.

21. *S. Sathish, U. S. Mallik, T. N. Raju*, Microstructure and shape memory effect of Cu-Zn-Ni shape memory alloys, JMMCE, 2 (2014) 71-77.

22. *K. K. Alaneme, E. A. Okotete, M. O. Bodunrin*, Microstructural analysis and corrosion behavior of Fe, B and Fe-B-modified Cu-Zn-Al shape memory alloys, Corros. Rev., 35 (2017) 1-9.

23. *S. Matsuoka, M. Hasebe, R. Oshima, F. E. Fujita*, Improvement of ductility of melt spun Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons by addition of Ti or Zn, Japanese Journal of Applied Physics, 22 (1983) L528-L530.

24. *M. Bizjak, B. Karpe, G. Jakša, J. Kovač*, Surface precipitation of chromium in rapidly solidified Cu-Cr alloys, Apply. Surf. Sci. 277 (2013) 83-87.

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

26. *K. Adachi, K. Shoji, Y. Hamada*, Formation of (X) phases and origin of grain refinement effect in Cu–Al–Ni shape memory alloys added with titanium, ISIJ Int., 29 (1989) 378–87.

27. *M. A. Morris, S. Gunter*, Effect of heat treatment and thermal cycling on transformation temperatures of ductile Cu–Al–Ni–Mn–B alloys, Scripta Metallurgica et Materiala, 26 (1992) 1663–1668.