

Korozijsko ponašanje CuAlNi legure u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ otopini

Šućurović, Verena

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:167:015843>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-16**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlNi LEGURE U 0,5 mol dm⁻³
H₂SO₄ OTOPINI**

ZAVRŠNI RAD

VERENA ŠUĆUROVIĆ

Matični broj: 1093

Split, rujan 2020.

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

**KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlNi LEGURE U $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$
 H_2SO_4 OTOPINI**

ZAVRŠNI RAD

VERENA ŠUĆUROVIĆ

Matični broj: 1093

Split, rujan 2020.

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

**CORROSION BEHAVIOR OF CuAlNi ALLOY IN $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$
 H_2SO_4 SOLUTION**

BACHELOR THESIS

VERENA ŠUĆUROVIĆ

Parent number: 1093

Split, September 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta.

Mentor: prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

Pomoć pri izradi:

KOROZIJSKO PONAŠANJE CuAlNi LEGURE U 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ OTOPINI Verena Šučurović, 1093

SAŽETAK: U radu su prikazani rezultati ispitivanja korozijskog ponašanja CuAlNi legure (Al 10,4 %, Ni 4,1 %) u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ otopini, pri temperaturama od 20 i 40 °C i brzinama miješanja elektrolita magnetskim miješalom od 150 i 450 o min⁻¹. Ispitivanja su provedena elektrokemijским metodama: mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne polarizacije i potenciodinamičkom polarizacijskom metodom. Rezultati mjerenja pokazali su negativan utjecaj povišenja temperature i brzine miješanja elektrolita koji dovode do porasta gustoće korozijske struje i do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora. Nakon polarizacijskih ispitivanja površine elektroda snimljene su optičkim mikroskopom. Snimke površine elektroda optičkim mikroskopom pokazale su prisutnost interkristalne korozije na površini legure.

Ključne riječi: legure s prisjetljivosti oblika, CuAlNi legura, korozija, elektrokemijske metode

Rad sadrži: 33 stranice, 26 slika, 1 tablicu i 43 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Senka Gudić	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	član
3. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

Datum obrane: 28. 9. 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduated study of chemical technology

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 28

Mentor: dr. sc. Ladislav Vrsalović, Full Professor

Tehnickal assistance:

CORROSION BEHAVIOR OF CuAlNi ALLOY IN 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ SOLUTION

Verena Šučurović, 1093

Abstract: The results of the investigation of corrosion behavior of CuAlNi alloy (Al 10,4 wt. %, Ni 4,1 wt.%) in 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ solution, on temperatures of 20 and 40 °C and stirring with a magnetic stirrer with rates of 150 and 450 o min⁻¹, was presented. Investigations were performed by electrochemical methods: open circuit potential measurements, linear polarization method and potentiodynamic polarization method. The results of the measurements have shown negative impact of electrolyte temperature and stirring rate which is manifested by increase in corrosion current density and decrease in polarization resistance values. After polarization measurements, electrode surface was examined by light microscope. Images of electrode surfaces, obtained by light microscope, have shown the occurrence of intergranular corrosion on the alloy surface.

Keywords: shape memory alloy, CuAlNi alloy, corrosion, electrochemical methods

Thesis contains: 33 pages, 26 pictures, 1 table and 43 literature references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Dr. sc. Senka Gudić, Full prof. – chairperson
2. Dr. sc. Sandra Svilović, Associate prof. – member
3. Dr. sc. Ladislav Vrsalović, Full prof. – supervisor

Defence date: 28 September 2020.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića tijekom veljače 2020. godine.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na podršci koju su mi pružali tijekom dosadašnjeg obrazovanja. Hvala svim mojim prijateljima, a posebno Josipi Š.

Najviše hvala mentoru prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na pruženoj prilici, uloženom vremenu, stručnim savjetima te strpljenju.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pratiti promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 pri temperaturama elektrolita 20 i 40 °C i brzinama miješanja od 150 i 450 o/min.
2. Metodom linearne polarizacije ispitati korozijsko ponašanje CuAlNi legure u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 pri temperaturama elektrolita 20 i 40 °C i brzinama miješanja od 150 i 450 o/min.
3. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitati korozijsko ponašanje CuAlNi legure u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 pri temperaturama elektrolita 20 i 40 °C i brzinama miješanja od 150 i 450 o/min te odrediti elektrokemijske parametre: gustoću korozijske struje (i_{kor}) i korozijski potencijal (E_{kor}).
4. Snimiti površine elektroda optičkim mikroskopom nakon provedenih polarizacijskih ispitivanja.

SAŽETAK

U radu su prikazani rezultati ispitivanja korozijskog ponašanja CuAlNi legure (Al 10,4 %, Ni 4,1 %) u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ otopini, pri temperaturama od 20 i 40 °C i brzinama miješanja elektrolita magnetskim miješalom od 150 i 450 min^{-1} . Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama: mjerenjem potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne polarizacije i potenciodinamičkom polarizacijskom metodom. Rezultati mjerenja pokazali su negativan utjecaj povišenja temperature i brzine miješanja elektrolita koji dovode do porasta gustoće korozijske struje i do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora. Nakon polarizacijskih ispitivanja površine elektroda snimljene su optičkim mikroskopom. Snimke površine elektroda optičkim mikroskopom pokazale su prisutnost interkristalne korozije na površini legure.

Ključne riječi: legure s prisjetljivosti oblika, CuAlNi legura, korozija, elektrokemijske metode

SUMMARY

The results of the investigation of corrosion behavior of CuAlNi alloy (Al 10,4 wt. %, Ni 4,1 wt.%) in $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution, on temperatures of 20 and 40 °C and stirring with a magnetic stirrer with rates of 150 and 450 min^{-1} , was presented. Investigations were performed by electrochemical methods: open circuit potential measurements, linear polarization method and potentiodynamic polarization method. The results of the measurements have shown negative impact of electrolyte temperature and stirring rate which is manifested by increase in corrosion current density and decrease in polarization resistance values. After polarization measurements, electrode surface was examined by light microscope. Images of electrode surfaces, obtained by light microscope, have shown the occurrence of intergranular corrosion on the alloy surface.

Keywords: shape memory alloy, CuAlNi alloy, corrosion, electrochemical methods

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. Bakar	3
1.2. Legure bakra	4
1.3. Legure s prisjetljivosti oblika.....	5
1.3.1. Martenzitna transformacija	5
1.3.2. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika	7
1.3.3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra.....	9
1.3.4. CuAlNi legure s prisjetljivosti oblika.....	10
1.4. Korozija.....	11
1.4.1. Interkristalna korozija	12
1.4.2. Korozija bakra i njegovih legura.....	13
1.5. Eksperimentalne metode	15
1.5.1. Metoda linearne polarizacije	15
1.5.2. Potenciodinamička polarizacijska metoda	16
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
2.1. Priprema radnih elektroda i elektrolita.....	19
2.2. Aparatura i metode mjerenja.....	20
3. REZULTATI.....	22
3.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga	22
3.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije.....	23
3.3. Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom.....	24
3.4. Ispitivanje površine elektroda svjetlosnim mikroskopom.....	25
4. RASPRAVA	27
5. ZAKLJUČCI.....	30
6. LITERATURA.....	31

UVOD

Legure s efektom prisjetljivosti oblika (engl. *Shape memory alloy*, SMA) pripadaju naprednim, tzv. „pametnim“ materijalima koji imaju sposobnost vraćanja u svoje prethodno definirano stanje nakon odgovarajuće temperaturne pobude, kao posljedica fazne transformacije koja se javlja u ovim legurama.⁽¹⁾ Ove legure se mogu plastično deformirati na sobnoj temperaturi, a zatim se izlaganjem povišenoj temperaturi vraćaju u svoj izvorni oblik. Kao rezultat faznih transformacija martenzit-austenit unutar legura, nastaje odgovarajući pomak ili sila koji se mogu praktično iskoristiti. Za njihovo otkriće zaslužan je švedski znanstvenik Arne Ölander, koji je efekt prisjetljivosti oblika uočio na leguri zlata i kadmija, dok je pojam prisjetljivosti oblika prvi upotrijebio Vernon opisujući svoj polimerni dentalni materijal od termoplastične sintetičke smole temeljen na esterima metakrilne kiseline.^(1,2) Značajnija pažnja se počela posvećivati ovim materijalima kada su Buechler i suradnici otkrili efekt prisjetljivosti oblika u leguri NiTi. Do danas postoji više od 20000 patenata vezanih uz različite SMA legure, međutim relativno mali broj legura ima komercijalnu primjenu. Daleko najveći postotak ovih patenata (više od 60 %) odnosio se na područje biomedicine, a zatim na druga područja.⁽³⁾ Najpoznatije i najviše primjenjivane shape memory legure su NiTi legure koje posjeduju superiorna svojstva kao što su visoki efekt prisjetljivosti oblika, visoka korozijska otpornost, biokompatibilnost i povoljna mehanička svojstva, međutim njihova je proizvodnja složena pa je i cijena ovih legura visoka. Osnovna prednost Cu legura s prisjetljivosti oblika pred ostalim legurama s prisjetljivosti oblika je njihova niska cijena, lakša proizvodnja (taljenje, lijevanje i kontrola kemijskog sastava) te mogućnost primjene na višim temperaturama u odnosu na NiTi leguru. Najznačajnija primjena legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra je za proizvodnju aktuatora, senzora i konektora za mikroelektroničke čipove.^(1,4)

Uz navedenu primjenu za proizvodnju aktuatora, senzora i konektora, danas se legure s prisjetljivosti oblika komercijalno primjenjuju u medicini (izrada aparata za ispravljanje ortodontskih anomalija, stentova u kardiovaskularnoj kirurgiji, različitih implantata, fiksativa kostiju i sl.), za izradu fleksibilnih okvira za naočale, u zrakoplovnoj industriji,

elektroindustriji (električne spojnice i prekidači, sigurnosni ventili), telekomunikacijskoj industriji, robotici, automobilskoj industriji, kod mostogradnje itd.^(1,3-6)

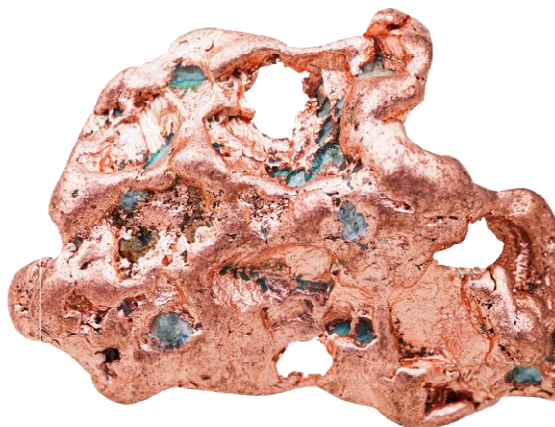
Zbog svoje raznolike primjene, ovi materijali mogu doći u kontakt s različitim korozivnim agensima, što može ugroziti njihov mehanički integritet. Kloridni ioni predstavljaju jedan od najčešćih i najopasnijih korozivnih agensa u prirodi pa se najčešće provode ispitivanja korozivnog ponašanja shape memory legura u NaCl otopinama.⁽⁷⁻¹⁰⁾ Međutim i drugi agresivni ioni mogu značajno utjecati na korozivnu otpornost ovih legura i shodno tome na njihov uporabni radni vijek.

U ovom radu provedena su ispitivanja korozivnog ponašanja CuAlNi legure u 0,5 mol dm⁻³ otopini sumporne kiseline pri različitim temperaturama i brzinama miješanja elektrolita.

1. OPĆI DIO

1.1. Bakar

Bakar, kemijskog simbola Cu, je kemijski element koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi u 1B skupini pod rednim brojem 29. Elementarni bakar prepoznatljiv je po svojoj specifičnoj crvenkastosmeđoj boji. Lako se obrađuje i kuje te se može izvlačiti u vrlo tanke žice. Zbog svoje mekoće, savitljivosti, rastezljivosti i žilavosti pogodan je za lemljenje i zavarivanje. Uslijed duže izloženosti na vlažnom zraku, na površini se presvlači bazičnim bakrovim sulfatom $[\text{CuSO}_4 \times 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, odnosno prepoznatljivim tankim zaštitnim filmom, zeleno-plavom patinom koja ga štiti od daljnje oksidacije.⁽¹¹⁾ Zbog visoke električne vodljivosti bakar je neizostavni dio električnih instalacija i elektronike, što mu je i najvažnija komercijalna primjena. Također, zbog visoke toplinske provodnosti bakar se još koristi i za izradu izmjenjivača topline, kotlova, cijevi itd., i kao legirajući element u metalurgiji. Bakar nije topljiv u razrijeđenim kiselinama (osim u HNO_3 koja ga nagriza) i kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje zbog pozitivnog redoks potencijala. Iako je prisutan i u elementarnom stanju u prirodi, većinu bakra nalazimo u rudama i to najviše u sulfidnim, a potom u oksidnim i karbonatnim rudama.⁽¹¹⁻¹³⁾



Slika 1. Bakar⁽⁸⁾

1.2. Legure bakra

Čisti metali poput aluminija, bakra i željeza u elementarnom stanju uglavnom nemaju dobra mehanička svojstva. Kako bi im se poboljšala mehanička svojstva, u prvom redu čvrstoća i tvrdoća, legiraju se s određenim elementima pri čemu nastaju legure, materijali metalnih svojstava koji se sastoje od najmanje dva elementa od kojih jedan mora biti metal. Legiranjem se, dakle mijenjaju svojstva kao što su čvrstoća, tvrdoća, otpornost na koroziju, električna i toplinska provodnost, boja itd.^(14,15) Legure bakra su materijali široke primjene koji se odlikuju izvrsnim svojstvima. Otpornije su na koroziju i habanje, ali imaju slabiju toplinsku i električnu vodljivost od čistog bakra. Podjela legura bakra temelji se na glavnim legiranim elementima, iako svaka legura može sadržavati niz drugih elemenata kojima se poboljšavaju neka specifična svojstva. Najpoznatije i najprimjenjenije legure bakra su mjed ili mesing i bronca. Mjed je legura bakra sa 20-44 % cinka i eventualno do 3 % olova, a može sadržavati i druge elemente. Bronca predstavlja leguru sa oko 60 % sadržanog bakra u kojoj glavna primjesa ne smije biti cink, a najčešća primjesa je kositar.⁽¹⁶⁾ Otpornost na koroziju kod bronci slična je bakru. Koriste se u izradi izmjenjivača topline, ventila, dijelova brodskih paluba, novca itd. Bronce koje sadrže 5 - 12 % aluminija uz dodatke (nikal, željezo ili mangan) su čvršće od mjedi i kositrenih bronci te imaju veću otpornost prema koroziji zbog tvrdog, zaštitnog sloja Al_2O_3 . Glavna upotreba aluminijskih bronci je u područjima primjene gdje je prisutna morska voda. Upotrebljavaju se za izradu pumpi, dijelova ventila, izmjenjivača topline, propelera, dijelova cijevi itd.⁽¹⁷⁾ Od ostalih legura na bazi bakra sve veći značaj imaju „novo srebro“ i legure s prisjetljivosti oblika.



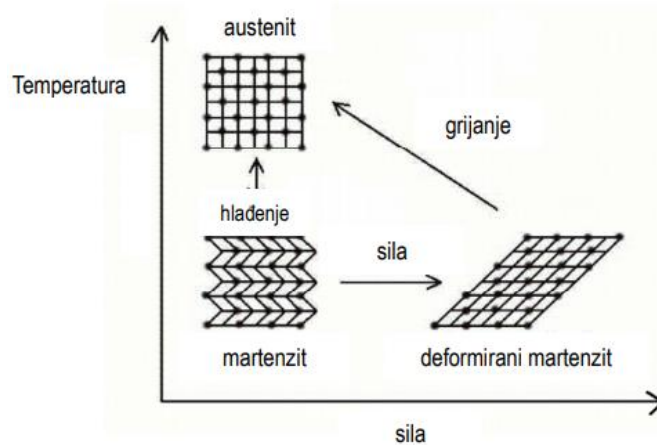
Slika 2. Primjena aluminijskih bronci: ventil (lijevo) i propeler (desno)⁽¹⁷⁾

1.3. Legure s prisjetljivosti oblika

Legure s prisjetljivosti oblika (SMA) imaju sposobnost vraćanja u njihovo prethodno definirano stanje ili oblik, pri određenom postupku toplinske obrade. Ovi materijali plastično se deformiraju na relativno niskim temperaturama, a potom se nakon izloženosti pri višim temperaturama vraćaju u oblik prije deformacije, pri čemu legura može stvoriti silu ili pomak.⁽¹⁾ Razlog zbog kojeg se to događa je austenitno-martenzitna transformacija koja je karakteristična za strukturu slitine, pri čemu je austenitna faza visokotemperaturna, a martenzitna niskotemperaturna faza.⁽¹⁸⁾

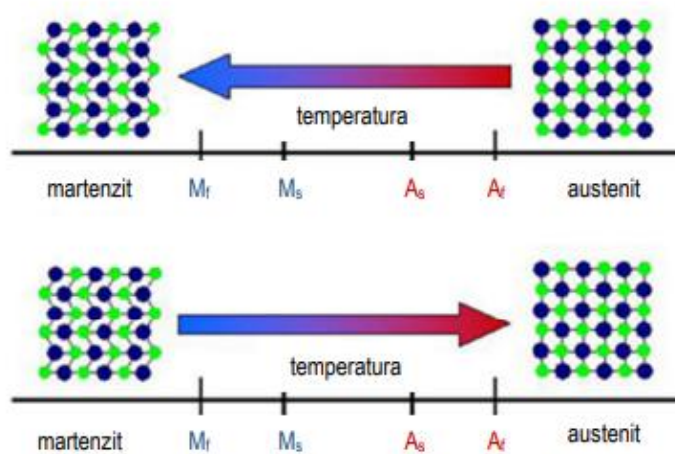
1.3.1. Martenzitna transformacija

Martenzitna transformacija je povratni kristalografski reorijentacijski proces između dviju stabilnih faza.⁽¹⁹⁾ Hlađenjem, legura prelazi u martenzitnu fazu u kojoj se može mehanički deformirati. Oblik nastao deformacijom zadržava se sve dok se legura ne krene zagrijavati. Zagrijavanjem se martenzitna faza pretvara u austenitnu i legura poprima početni oblik (slika 3). Ovaj ciklus je teorijski beskonačno ponovljiv i naziva se „slobodni oporavak“.^(20,21)



Slika 3. Ciklus promjena strukture za SMA legure⁽²⁰⁾

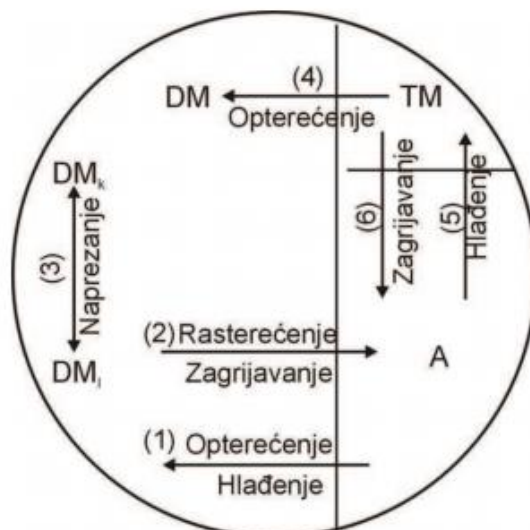
Četiri temperature karakteriziraju ovaj ciklus: A_s – temperatura početka austenitne transformacije, A_f – temperatura završetka austenitne transformacije, M_s – temperatura početka martenzitne transformacije, M_f – temperatura završetka martenzitne transformacije. Faktori koji utječu na ove temperature su: kemijski sastav legure, način toplinske obrade, brzina hlađenja, veličina zrna i broj transformacijskih ciklusa.^(20,21)



Slika 4. Temperaturno inducirane fazne transformacije SMA legura bez djelovanja mehaničke sile ⁽²⁰⁾

Šest je mogućih transformacija između austenita, samoprilagođavajućeg martenzita i martenzita induciranog naprežanjem (slika 5):⁽¹⁶⁾

1. Austenit naprežanjem prelazi u naprežanjem inducirani martenzit ($A \rightarrow DM$).
2. Naprežanjem inducirani martenzit se nakon rasterećenja na visokim temperaturama transformira povratno u austenit ($DM \rightarrow A$).
3. Naprežanjem inducirani martenzit (varijanta k) se pri određenom naprežanju transformira u drugi naprežanjem inducirani martenzit (varijanta l) ($DM_k \rightarrow DM_l$).
4. Samoprilagođavajući martenzit se pri određenom naprežanju transformira u naprežanjem inducirani martenzit ($TM \rightarrow DM$).
5. Austenit se transformira u samoprilagođavajući martenzit ($A \rightarrow TM$).
6. Samoprilagođavajući martenzit se pri zagrijavanju transformira u austenit ($TM \rightarrow A$).

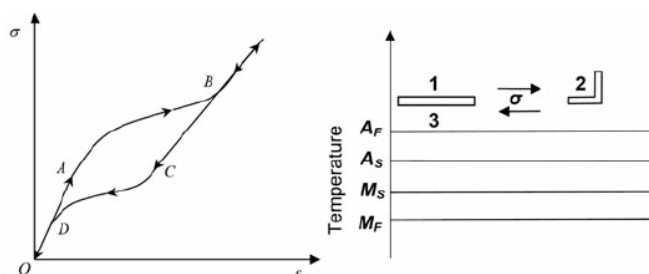


Slika 5. Shematski prikaz šest faznih transformacijalegura s prisjetljivosti oblika; A - austenit, TM - samoprilagođavajući martenzit, DM - naprezanjem inducirani martenzit, DM_k - naprezanjem inducirani martenzit (varijanta k) i DM_l - naprezanjem inducirani martenzit (varijanta l)⁽¹⁹⁾

1.3.2. Termomehaničko ponašanje legura s prisjetljivosti oblika

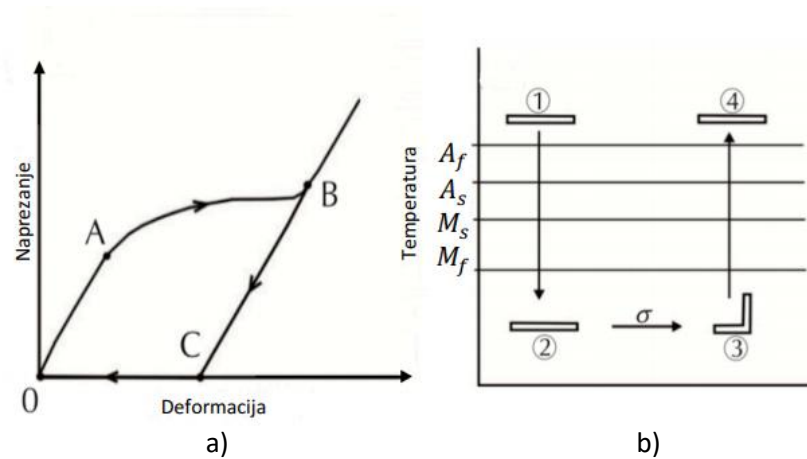
Uslijed martenzitne transformacije, legure s prisjetljivosti oblika pokazuju jedinstvena svojstva: pseudoelastičnost te jednosmjerni i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika.

Pseudoelastičnost predstavlja pojavu koja se odvija na temperaturi gdje je austenitna faza stabilna, a to je temperatura iznad temperature završetka austenitne transformacije. Termomehaničkim opterećenjem uz konstantnu temperaturu naprezanja iz austenitne faze nastaje inducirani martenzit. Ukoliko se prekine djelovanje naprezanja, struktura inducirano martenzita prelazi u izvornu martenzitnu strukturu. Nakon mehaničkog opterećenja pri temperaturi A_f (temperatura završetka austenitne transformacije), SMA legura vraća se u svoj izvorni oblik, bez potrebe za bilo kakvom toplinskom pobudom (slika 6).^(3,19)



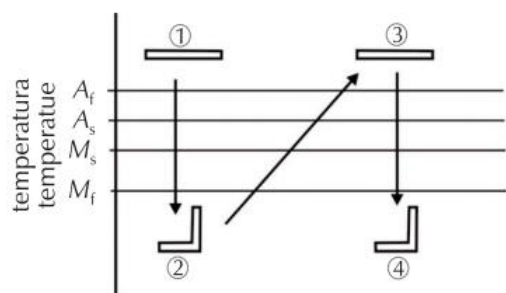
Slika 6. Dijagram naprezanje (σ)-deformcija (ϵ) legure s prisjetljivosti oblika (lijevo) i shematski prikaz pseudoelastičnosti (desno)⁽¹⁹⁾

Jednosmjerni efekt javlja se kod legura koje pokazuju efekt prisjetljivosti oblika samo nakon zagrijavanja. Kod jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika legura pamti samo oblik austenitne faze. Na slici 7. a) točka A predstavlja kritičnu vrijednost napreznja pri kojoj započinje transformacija samoprilagođavajućeg martenzita u deformacijski induciranom martenzitu, te završava u točki B. Pri završetku procesa opterećenje-rasterećenje, legura zadržava određeno istežanje (točka C), koje se može oporaviti zagrijavanjem legure.^(19, 22)



Slika 7. Prikaz dijagrama napreznje-deformacija za leguru s prisjetljivosti oblika (a) i shematski prikaz dijagrama jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika (b)⁽¹⁹⁾

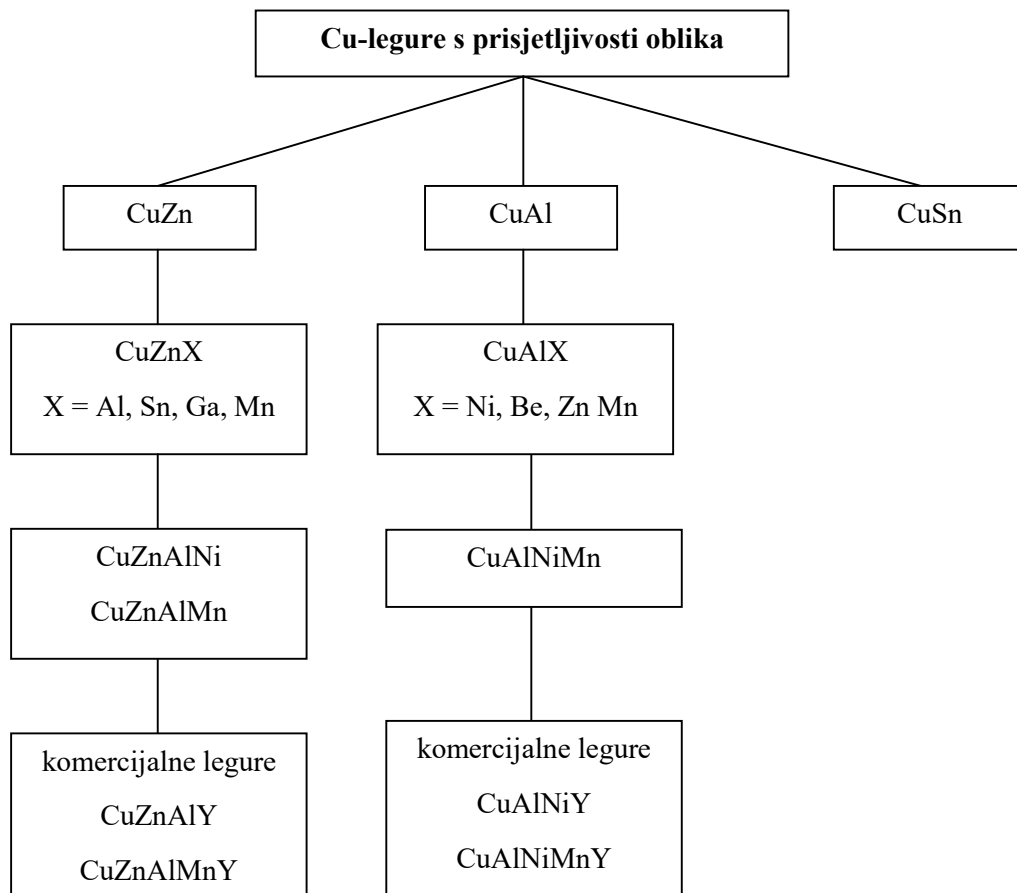
Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika omogućuje promjenu oblika legure tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja, između austenitnog i martenzitnog oblika. Kod ovog efekta promjena temperature dovodi do promjene oblika uzorka bez ikakvog mehaničkog opterećenja (slika 8). Da bi legura „zapamtila“ oba oblika, potrebno ju je naučiti „željenom obliku“, odnosno izvršiti „training“ legure. Dva su načina provođenja „treninga“ legure: termomehaničko cikliranje temperature i stabilizacija inducirano martenzita.^(19,23)



Slika 8. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika⁽¹⁹⁾

1.3.3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra privlačne su za komercijalnu uporabu upravo zbog njihove jednostavnije proizvodnje i niže cijene u odnosu na NiTi legure. Legure bakra iz kojih se odgovarajućim postupcima proizvodnje mogu dobiti legure s prisjetljivosti oblika mogu se podijeliti u 3 skupine: CuZn, CuAl i CuSn legure. Nedostatak ovih legura je lošija mogućnost hladne obrade i stabilizacija martenzitne faze. Zbog toga se dodatnim legiranjem s još jednim ili više legiranih elemenata nastoje poboljšati njihova svojstva (slika 9).⁽⁴⁾



Y = B, Ce, Co, Ti, V, Zr

Slika 9. Sustavi Cu-legura s koji imaju potencijal za proizvodnju legura s prisjetljivosti oblika⁽⁴⁾

Za izradu legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra primjenjuju se klasični metalurški postupci hidrometalurgije i metalurgije praha, zbog čega je proizvodnja istih jednostavnija i jeftinija. Legure karakterizira visokotemperaturna stabilna β -faza, s povišenim temperaturama martenzitne fazne transformacije iznad 100 °C. Također ove legure imaju znatno veću toplinsku i električnu vodljivost. Ograničavajući faktor za industrijsku primjenu legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra je niska toplinska stabilnost, krhkost i nezadovoljavajuća čvrstoća.⁽¹⁾

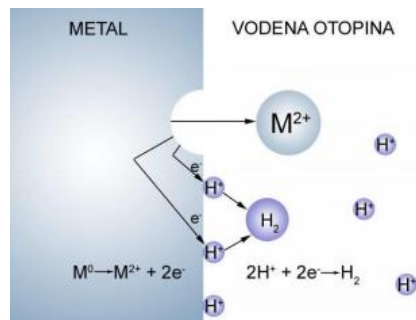
1.3.4. CuAlNi legure s prisjetljivosti oblika

Iako postoji veći broj legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra, CuAlNi legura je od iznimnog značaja zbog svoje dobre električne i toplinske vodljivosti, visoke temperaturne transformacije, toplinske stabilnosti te velike mogućnosti oporavka nakon djelovanja sile, kao i niže cijene zbog jednostavnije i brže proizvodnje.⁽²⁴⁾ Kako bi se spriječila oksidacija aluminija, proizvodnja ovih legura se najčešće provodi u vakuumskim indukcijskim pećima uz zaštitnu atmosferu inertnog plina. CuAlNi legura može se proizvesti i metodom brzog očvršćivanja čime se postiže sitnozrnata mikrostruktura, bolja homogenost, veća otpornost na koroziju te bolja mehanička i električna svojstva. Iako ima više prednosti, metoda brzog očvršćivanja nema pogodne uvjete za dobivanje zadovoljavajućeg efekta prisjetljivosti oblika te se stoga više primjenjuje metoda proizvodnje u vakuumskim indukcijskim pećima.⁽¹⁾ Zbog krupnozrnatosti, CuAlNi legure karakterizira sklonost prema intergranularnom lomu tijekom obrade, krhkost i smanjenje duktilnosti, zbog čega im je primjena ograničena, ukoliko im se ne doda i četvrti legirni element kao npr. Ti, Zr, V, B, ili se ne provede postupak sinteriranja. Optimalan sastav legure je: $\omega(\text{Al}) = 11 - 14 \%$ i $\omega(\text{Ni}) = 3 - 4,5 \%$. Karakteristična temperatura martenzitne transformacije za CuAlNi legure leži između -200 i $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i ovisi prvenstveno o udjelu aluminija, a potom i nikla. Povećavanjem udjela aluminija povećava se stabilnost martenzita, ali se snižava temperatura faznih transformacija. Povećanje udjela nikla dovodi do povećanja krhkosti legure, te je njegov optimalni udio do 4% .^(1,23,24) Prednosti nad drugim Cu-SMA legurama jesu bolja toplinska stabilnost i više radne temperature. Najveći nedostatak CuAlNi legure je relativno mali stupanj reverzibilnosti nakon deformacije (oko 4% za jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika i oko $1,5 \%$ za dvosmjerni). Ove legure pogodne su za prigušenje vibracija u izotermnim uvjetima.⁽¹⁾

1.4. Korozija

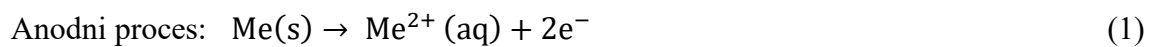
Korozija je kemijska ili elektrokemijska reakcija između materijala, obično metala, i njegovog okoliša, koja uzrokuje propadanje materijala i pogoršavanje njegovih svojstava.⁽²⁵⁾ Procesi korozije danas uzrokuju izuzetno velike troškove koji osim primarnih troškova uslijed zamjene uništenih dijelova podrazumijevaju i troškove kao što su onečišćenje proizvoda, propuštanje medija koji se skladišti ili transportira, zastoji u proizvodnji itd. Nažalost, mnogo puta korozija je bila i uzrok gubitaka ljudskih života te trajnog zagađenja okoliša. Procjena je da na godišnjoj razini štete uzrokovane korozijom iznose oko 2,2 bilijuna američkih dolara odnosno 3 % svjetskog BDP-a.⁽²⁶⁾ Iako se radi o dugotrajnom i tihom procesu, šteta uzrokovana korozijom može biti opasnija i s dugotrajnijim posljedicama u odnosu na štete ostalih prirodnih nepogoda. Međutim proces korozije može se usporiti ili potpuno spriječiti primjenom odgovarajućeg postupka zaštite od korozije. Korozija tijekom duljeg vremena uzrokuje promjenu svojstava materijala što ga može činiti opasnim za okolinu. Iako napada i nemetalne materijale, pojam korozije usko je vezan za metale. Što je negativniji elektrodni potencijal nekog metala, to je on podložniji procesu korozije pri čemu prelazi iz termodinamički nestabilnijeg u stabilnije stanje (korozijski produkti).⁽²⁷⁾ Metale s obzirom na afinitet prema koroziji možemo podijeliti na inertne, aktivne i pasivne. Inertni metali su termodinamički stabilni pa ne reagiraju s okolišem i zbog toga nisu podložni utjecaju korozije (npr. plemeniti metali kao što su zlato i platina). Aktivni metali korodiraju zbog toga što ne pružaju nikakav otpor pokretačkoj sili koja uzrokuje koroziju. Pasivni metali reagiraju s okolinom, ali je brzina korozije usporena zbog stvaranja slabo topljivih korozijskih produkata na njihovoj površini.⁽²⁷⁾

Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti: kemijska, koja se odvija u nevodljivim kapljevina i suhim plinovima i elektrokemijska, koja se odvija kada su metali ili legure u dodiru s elektrolitom. Elektrokemijska korozija prisutna je u vodenim otopinama, talinama soli i hidroksida, vlažnom zraku i tlu, pri čemu su izložene brojne konstrukcije, instalacije, aparati itd.

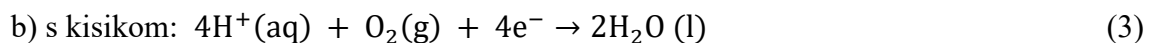


Slika 10. Prikaz elektrokemijske korozije⁽²⁶⁾

Pri koroziji metala (slika 10) na površini se odvijaju sljedeće parcijalne elektrokemijske reakcije:



Katodni proces:



Prema izgledu korozijskog razaranja koroziju možemo podijeliti na opću koroziju kod koje je napadnuta cjelokupna površina metala i lokaliziranu korozija kod koje je napadnut samo dio površine. Obzirom na sredinu u kojoj se odvija proces korozije, razlikujemo atmosfersku, koroziju u tlu, te koroziju u elektrolitima i neelektrolitima.

1.4.1. Interkristalna korozija

Mikrostruktura metala i legura sastoji se od kristalnih zrna, odvojenih granicama zrna. Interkristalna korozija lokalizirani je napad duž granica zrna ili neposredno uz granice zrna, dok glavnina zrna ostaje uglavnom netaknuta korozijom. Ovaj oblik korozije obično je povezan s kemijskim učincima segregacije (nečistoće imaju tendenciju grupiranja na granicama zrna) ili na određenim fazama koje se stvaraju na granicama zrna. To mogu biti i intermetalni spojevi ili spojevi metala s nemetalom (vodik, ugljik, dušik, kisik). Takve nakupine elemenata ili spojeva mogu u neposrednoj blizini stvoriti zone smanjene otpornosti na koroziju. Korozijski napad je obično povezan s grupiranjem određenih elemenata ili stvaranjem spoja na granici zrna. U tom slučaju dolazi do korozije preferencijalnim napadom na fazu na granici zrna ili u susjednoj zoni u kojoj nedostaje element koji je potreban za odgovarajuću otpornost na koroziju (npr. Cr kod nehrđajućih čelika) - što čini graničnu zonu zrna anodnom u odnosu na ostatak

površine. Napad obično napreduje uskim putem duž granice zrna i, u slučaju intenzivnog korozijskog napada na granici zrna, cjelovita zrna mogu se pomaknuti zbog potpunog razaranja njihovih granica.⁽²⁸⁾

Budući da interkristalna korozija može dugo vremena ostati nevidljiva, smatra se jednim od najopasnijih oblika korozije. Uzrokuje iznenadno smanjenje čvrstoće i žilavosti metala što na kraju dovodi do loma konstrukcije. Najčešće napada nehrđajuće čelike te legure na bazi nikla i aluminija.

1.4.2. Korozija bakra i njegovih legura

Bakar slabo podliježe procesu atmosferske korozije zbog svog pozitivnog elektrodnog potencijala. Prepoznatljiv je po stvaranju zaštitnog filma, odnosno patine koja ga štiti od daljnjeg korozijskog utjecaja. Podložnost koroziji ovisi o svojstvima površinskog oksidnog filma, čija stabilnost ovisi o velikom broju čimbenika kao što su temperatura, kemijski sastav te pH elektrolita. Ukoliko je okolina kojoj je izložen bakar u blizini mora, zaštitni film je po sastavu bakreni bazni klorid i oksid. U mekanoj vodi, osobito uz prisutnost CO₂, korodira, dok se u tvrdoj aeriranoj vodi na površini bakra stvara zaštitni sloj bakrenog oksida i hidroksida. U morskoj vodi bakar sporo korodira, a njegovi ioni sprječavaju obraštaj metala organizmima. Bakar korodira u aeriranim neoksidirajućim kiselinama, u otopinama koje sadrže amonijeve, cijanidne, sulfidne, kromatne, stani-(Sn⁴⁺), merkuri-(Hg²⁺) i feri-(Fe³⁺) ione. Ukoliko je u kontaktu s aluminijem, cinkom, magnezijem, čelikom, bakar uzrokuje jaku koroziju tih metala.⁽²⁶⁾

Bakar je korozijski otporan u neoksidirajućim kiselinama, ali u oksidirajućem mediju bakar se ne pasivira što za posljedicu ima vrlo brzo otapanje ili stvaranje kompleksa.⁽²⁹⁾

Još jedna karakteristika bakra je njegova spora i ravnomjerna korozija u kiselinama nižih koncentracija (kloridna, sulfatna, fosfatna itd.) pri čemu aeracija pospješuje daljnju koroziju.

U koncentriranim kiselinama brzina korozije je velika. Primjer otapanja bakra u prisutnosti kiselina općenito prikazujemo parcijalnim reakcijama:⁽³⁰⁾



Legura CuAl ima veću korozijsku otpornost u odnosu na čisti bakar zbog formiranja zaštitnog pasivnog filma sastavljenog od Cu₂O i Al₂O₃ kada je ova legura izložena korozijskoj sredini.^(7,31) Legiranje CuAl legure sa srebrom dovodi do dodatnog

povećanja korozijske otpornosti uslijed nastanka sloja AgCl na površini legure.⁽⁷⁾ Dobra korozijska otpornost CuAlNi legure pripisuje se također nastajanju zaštitnog sloja bakra(I) oksida i aluminijevog oksida, dok je također značajna uloga nikla koji se ugrađuje u Cu₂O oksidni film pri čemu smanjuje broj kationskih šupljina koje su prisutne u Cu₂O.⁽⁹⁾ Legiranjem CuAlNi legure s 0,7 % Ti povećava se korozijska otpornost legure uslijed smanjenja veličine kristalnih zrna, dok legiranjem s Mn uslijed nastanka površinskog sloja manganova oksida koji dodatno štiti leguru od korozije.⁽³²⁾

1.5. Eksperimentalne metode

1.5.1. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije predstavlja nedestruktivnu metodu mjerenja kojom se može dobiti informacija o vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) koji se definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto.⁽³³⁾ Prema F. Mansfeldu odnos struje i potencijala u blizini korozijskog potencijala je linearan, a polarizacijski otpor se određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (8):⁽³⁴⁾

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} \quad (\Omega \text{ cm}^2) \quad (8)$$

gdje je:

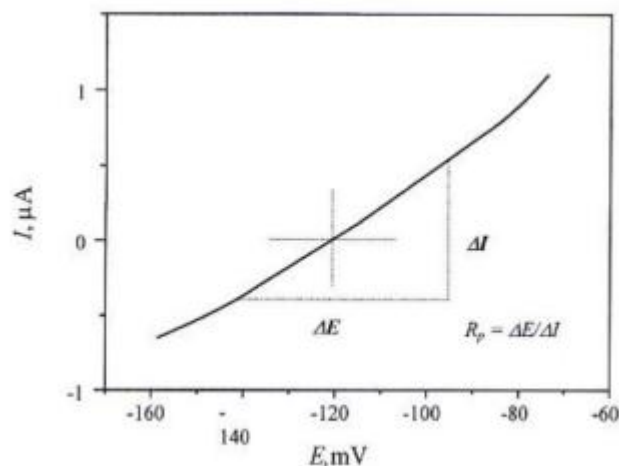
R_p – polarizacijski otpor, $\Omega \text{ cm}^2$

S – površina radne elektrode, cm^2

E – potencijal, mV

I – jakost struje, A

Mjerenje počinje na potencijalu koji je 10-15 mV negativniji od potencijala otvorenog strujnog kruga, a završava na potencijalu koji je 10-15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga, pri čemu se dobije dijagram kao na slici 11.



Slika 11. Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije

Vežu između korozivne struje i polarizacijskog otpora daje Stern-Geary jednadžba (9):

$$i_{kor} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a + b_k) \cdot R_p} \quad (9)$$

gdje su:

b_a - anodni Tafelov nagib,

b_k - katodni Tafelov nagib,

i_{kor} gustoća korozivne struje.

Jednadžba (9) može se prikazati i u obliku:

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

gdje je

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a + b_k)} \quad (11)$$

Iz jednadžbe (10) slijedi da se porastom polarizacijskog otpora smanjuje brzina korozije.

1.5.2. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Butler-Volmerov izraz predstavlja osnovnu jednadžbu elektrokemijske kinetike koja opisuje ovisnost gustoće struje o narinutom prenaponu i iz koje se jasno vidi da je ukupna gustoća struje jednaka razlici anodne i katodne gustoće struje.⁽²²⁾

$$i = i_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{(1-a) \cdot zF}{RT} \cdot \eta \right] - \exp \left[- \frac{azF}{RT} \cdot \eta \right] \right\} \quad (12)$$

pri čemu je:

i = gustoća korozivne struje ($A \cdot m^{-2}$)

i_0 = gustoća struje izmjene ($A \cdot m^{-2}$)

a = koeficijent prijenosa

z = broj izmijenjenih elektrona

F = Faradayeva konstanta $96485 \text{ (C mol}^{-1}\text{)}$

R = opća plinska konstanta ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

T = temperatura (K)

η = prenapon (V)

Jednadžba (12) se može pojednostaviti povećanjem potencijala u katodnom ili anodnom smjeru, jer se na taj način zanemari katodna odnosno anodna komponenta struje. Polarizacijom u anodnom smjeru od potencijala otvorenog strujnog kruga dolazimo u područje u kojem je anodni prenapon toliko velik da se katodna struja može zanemariti pa se jednadžba (12) može napisati na sljedeći način:

$$i = i_0 \exp \left[\frac{(1-a) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta \right] \quad (13)$$

Polarizacijom u katodnom smjeru od potencijala otvorenog strujnog kruga, zbog smanjenja anodne struje ukupna gustoća struje jednaka je gustoći struje reakcije redukcije:

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

Logaritmiranjem izraza za katodnu parcijalnu struju (14) dobije se jednačba (15):

$$\eta = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot a} \log i_0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot a} \log i_k \quad (15)$$

gdje je:

i_0 = gustoća struje izmjene

i_k = katodna gustoća struje

Jednačba (15) predstavlja poznatu Tafelovu jednačbu koja se može napisati na slijedeći način:

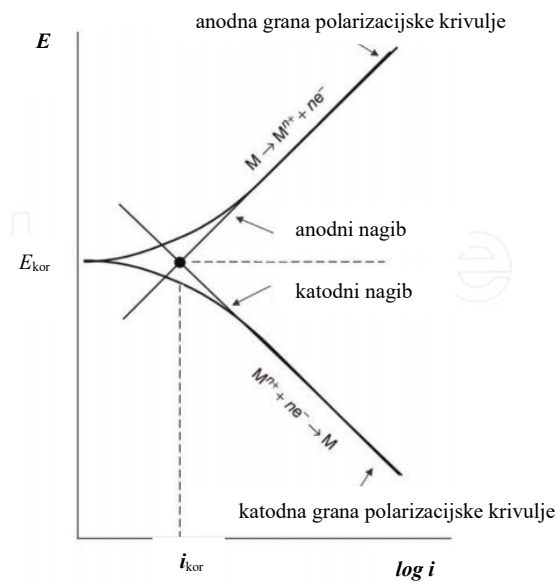
$$\eta = a + b \log i \quad (16)$$

pri čemu je a odsječak na osi y a, b nagib anodnog odnosno katodnog pravca, koji su dani izrazima:

$$b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot a} \quad (17)$$

$$b_k = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot a} \quad (18)$$

Do sličnih izraza može se doći i logaritmiranjem parcijalne anodne struje, tj. izraza (13). Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom najčešće se provodi polarizacijom elektrode od početnog najnegativnijeg potencijala (katodnog potencijala) prema potencijalu otvorenog strujnog kruga s konstantnom brzinom promjene potencijala (uobičajeno 0,2 do 1 mV/s) pri čemu se dobije katodna grana polarizacijske krivulje. Nakon postizanja vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga, potencijal se dalje mijenja u pozitivnom smjeru do postizanja konačnog potencijala, pri čemu se dobije anodna grana polarizacijske krivulje (slika 12).



Slika 12. Određivanje korozivskih parametara iz polarizacijskih mjerenja Tafelovom metodom⁽³⁴⁾

Ekstrapolacijom anodne i katodne krivulje iz Tafelovih linearnih područja do korozivskog potencijala dobiva se izravno gustoća korozivske struje i korozivski potencijal. Također, iz nagiba ovih dijelova određuju se i Tafelove konstante b_a i b_k .²² Potenciodinamička polarizacijska metoda je destruktivna metoda jer se provodi u širokom području potencijala pa se izvodi kao posljednja metoda nakon koje je elektrodna površina nepovratno promijenjena anodnim oksidacijskim procesima.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema radnih elektroda i elektrolita

CuAlNi legura sastava 12,8% Al, 4,1% Ni i 83,1% Cu, proizvedena je taljenjem tehnički čistih komponenti (Cu, Al i Ni) u vakuum indukcijskoj peći u zaštitnoj atmosferi argona, a zatim kontinuiranim vertikalnim lijevanjem prema postupku koji je detaljno opisan u Doktorskom radu Ivane Ivanić.⁽²³⁾ Rezanjem dobivenih šipki CuAlNi legure dobiveni su mali cilindrični uzorci. Njihovim spajanjem s izoliranim bakrenim žicama lemljenjem (slika 13 a) te izolacijom uzoraka pomoću poliakrilata, napravljene su elektrode za elektrokemijska mjerenja (slika 13 b).



Slika 13. Izrada elektroda za elektrokemijska mjerenja

Cilindrična baza svakog uzorka, površine $0,5 \text{ cm}^2$ predstavljala je radnu površinu elektrode, koja je ostavljena neizolirana i koja se prije svakog mjerenja mehanički obrađivala brušenjem vodobrusnim papirima finoće od P400 do P1500 pomoću uređaja za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V prikazanog na slici 14.



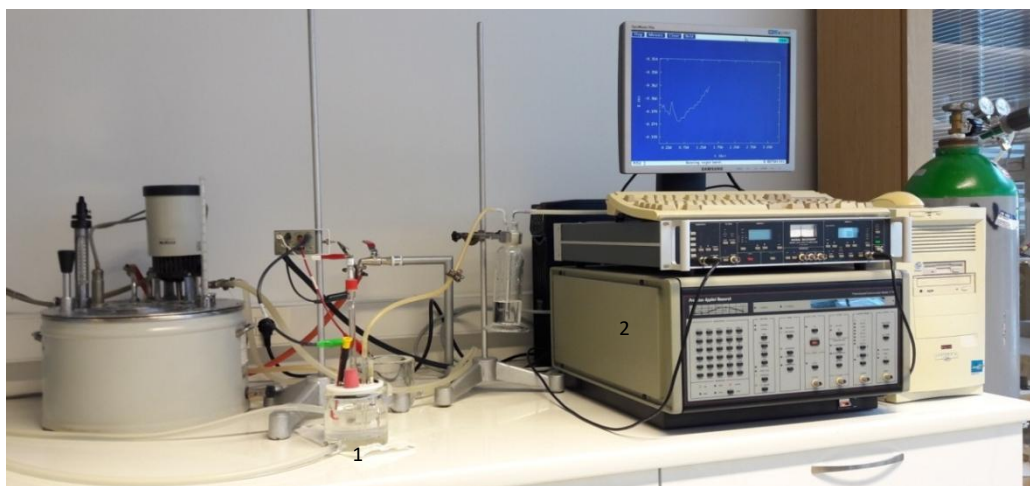
Slika 14. Uređaj za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V

Nakon brušenja, površina je polirana pomoću suspenzije za poliranje (glinica) u kojoj je veličina čestica iznosila 0,5 μm . Nakon poliranja, radna površina elektrode je očišćena ultrazvučno u etanolu u trajanju od 3 minute, a zatim i u deioniziranoj vodi u trajanju od 2 minute.

Elektrokemijska ispitivanja provedena su u 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 otopini koja je pripremljena pipetiranjem izračunatog volumena koncentrirane 96 % otopine H_2SO_4 u odmjernu tikvicu od 2 litre i oprezno polagano razrijeđena do oznake s deioniziranom vodom.

2.2. Aparatura i metode mjerenja

Za provedbu elektrokemijskih ispitivanja CuAlNi legure u 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 otopini korištena je aparatura koja je prikazana na slici 15:



Slika 15. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja

Aparatura se sastojala od staklene elektrokemijske ćelije (1) u kojoj se, osim pripremljene radne elektrode nalazila i zasićena kalomel elektroda (ZKE) kao referentna elektroda i protu-elektroda od Pt-lima. Korištena je ćelija dvostrukih stjenki koja je omogućavala termostatiranje elektrolita na točno određenim temperaturama za provođenje eksperimenta (20 $^{\circ}\text{C}$ i 40 $^{\circ}\text{C}$). Ispod ćelije nalazila se magnetska miješalica Hiedolph MR Hei Standard pomoću koje se provodilo miješanje elektrolita magnetskim miješalom veličine 3 cm, brzinom miješanja od 150 i 450 o/min.

Elektrode su kontaktnim vodičima bile povezane s potencijostatom galvanostatom PAR M273A proizvođača Princeton Applied Research (2) pomoću kojeg su provedena elektrokemijska mjerenja uz korištenje odgovarajućih mjernih programa.

U korozivskim ispitivanjima u ovom radu korištene su slijedeće metode: mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{oc} u trajanju od 90 minuta bilježenjem potencijala svakih 10 sekunda, metoda linearne polarizacije u području potencijala ± 20 mV prema potencijalu otvorenog strujnog kruga uz brzinu promjene potencijala od $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ te potenciodinamička polarizacijska metoda u području potencijala od -250 do 1200 mV prema E_{oc} , s brzinom promjene potencijala od $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja elektroda je ultrazvučno očišćena u deioniziranoj vodi osušena te je njena površina ispitana svjetlosnim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. (slika 16) uz različita uvećanja.

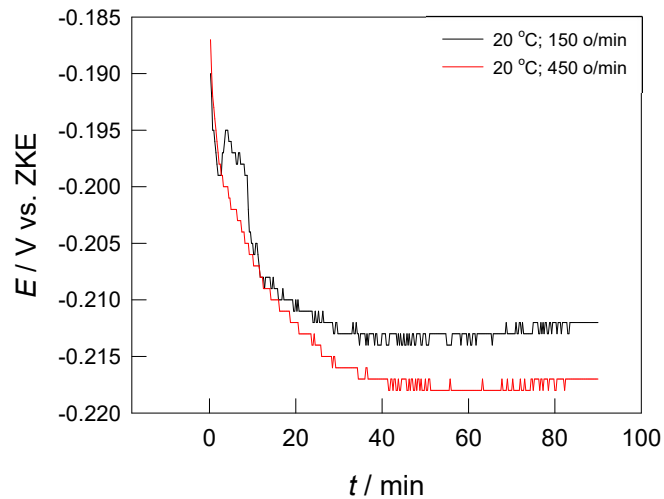


Slika 16. Svjetlosni mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. povezan s računalom

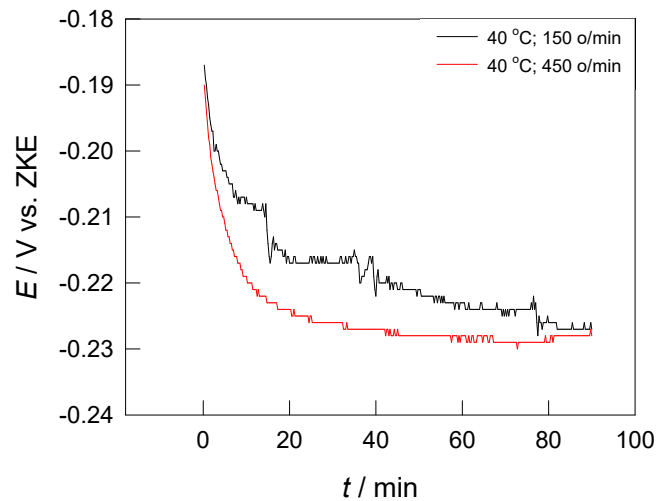
3. REZULTATI

3.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga

Na slikama 17 i 18 prikazane su promjene potencijala otvorenog strujnog kruga CuAlNi legure u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ otopini pri temperaturama 20 i 40 °C i različitim brzinama vrtnje magnetskog miješala (150 i 450 o/min).



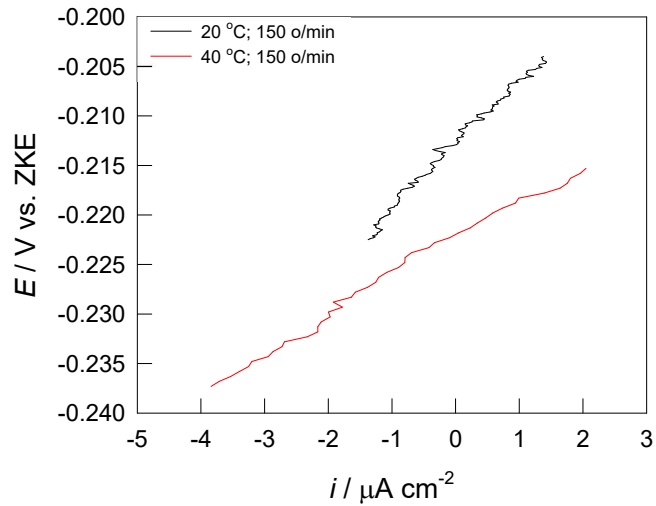
Slika 17. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlNi leguru u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ otopini pri 20 °C i različitim brzinama vrtnje magnetskog miješala



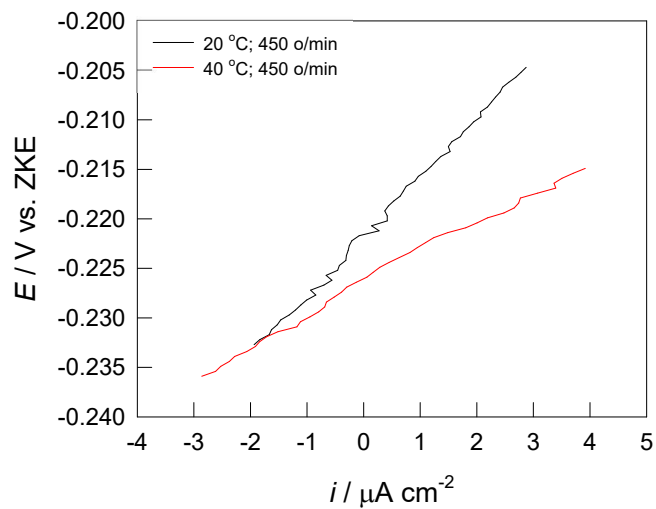
Slika 18. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlNi leguru u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ otopini pri 40 °C i različitim brzinama vrtnje magnetskog miješala

3.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije

Nakon mjerenja vremenske ovisnosti potencijala otvorenog strujnog kruga, na elektrodama je provedeno mjerenje metodom linearne polarizacije, čiji su rezultati prikazani na slikama 19 i 20.



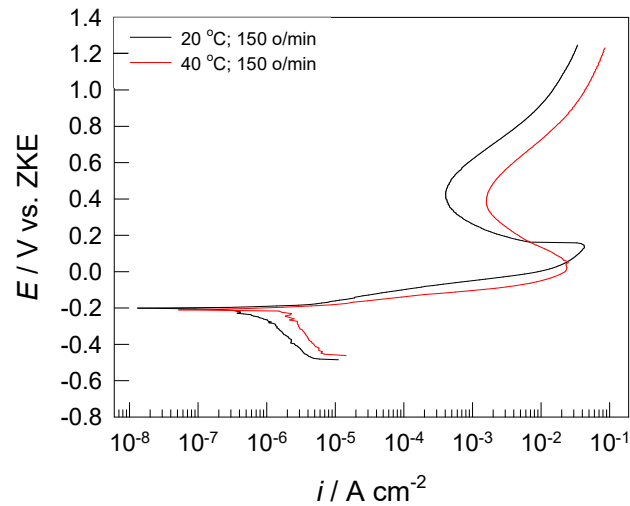
Slika 19. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za CuAlNi leguru u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ otopini pri 150 o/min i različitim temperaturama elektrolita



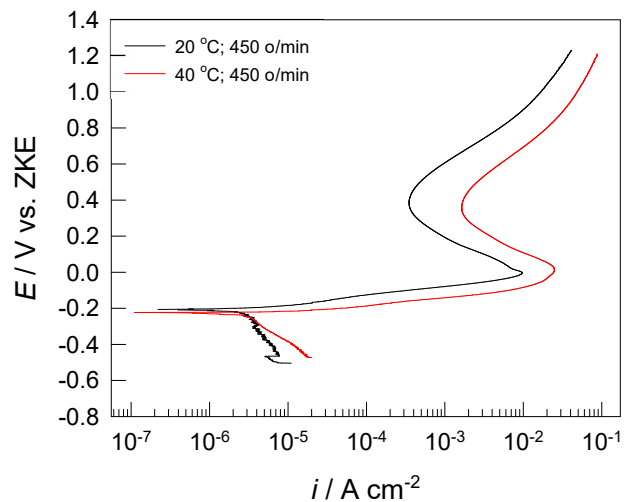
Slika 20. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za CuAlNi leguru u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ otopini pri 450 o/min i različitim temperaturama elektrolita

3.3. Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom

Kao zadnja elektrokemijska metoda ispitivanja, na uzorcima je provedena potenciodinamička polarizacijska metoda u širokom području potencijala, čiji su rezultati prikazani na slikama 21 i 22.



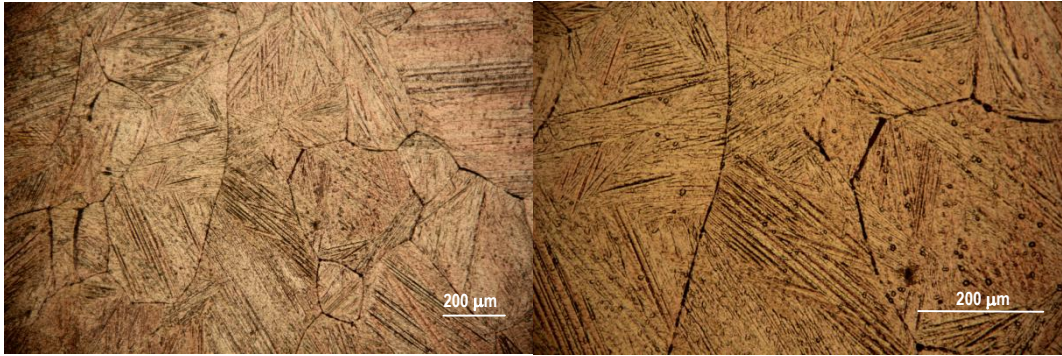
Slika 21. Potenciodinamičke polarizacijskih krivulja za CuAlNi leguru u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ otopini pri 150 o/min i različitim temperaturama elektrolita



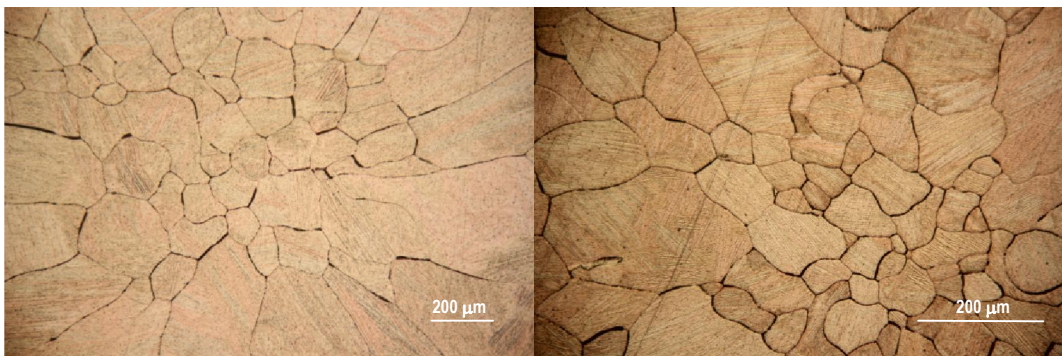
Slika 22. Potenciodinamičke polarizacijskih krivulja za CuAlNi leguru u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ otopini pri 450 o/min i različitim temperaturama elektrolita

3.4. Ispitivanje površine elektroda svjetlosnim mikroskopom

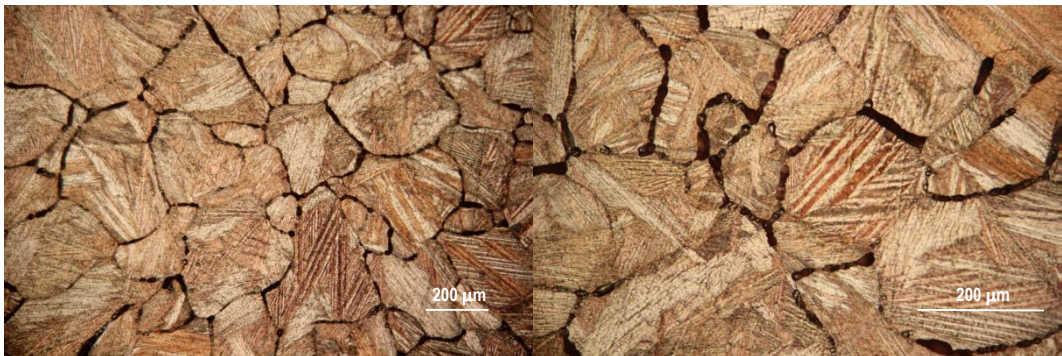
Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površine CuAlNi elektroda su isprane ultrazvučno u deioniziranoj vodi, osušene i ispitane optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 i 200 puta. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 23-26.



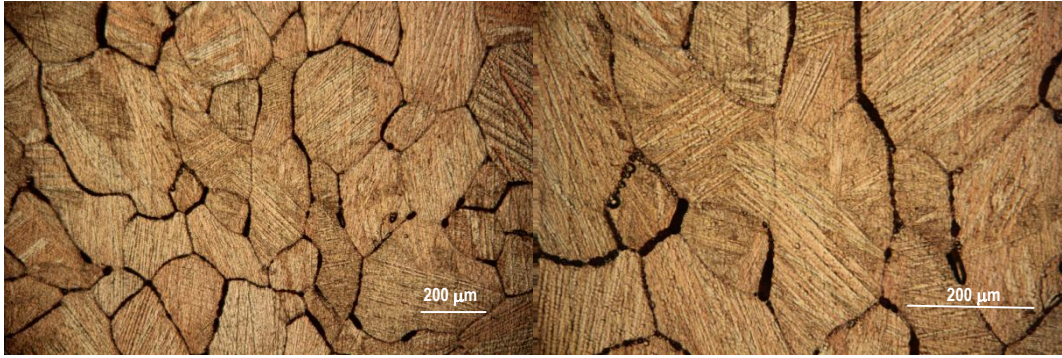
Slika 23. Površina CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ otopini pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i 150 o/min.



Slika 24. Površina CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ otopini pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i 450 o/min.



Slika 25. Površina CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ otopini pri $40 \text{ }^\circ\text{C}$ i 150 o/min.



Slika 26. Površina CuAlNi legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ otopini pri $40 \text{ }^\circ\text{C}$ i 450 o/min .

4. RASPRAVA

Legure CuNi imaju veliku primjenu zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava, visoke toplinske i električne vodljivosti kao i dobre korozijske otpornosti u različitim medijima pri sobnim i umjereno povišenim temperaturama.⁽³⁵⁻³⁷⁾ Ključna uloga Ni povezana je s njegovom ugradnjom u oksidni sloj Cu(I) oksida koji nastaje na površini tijekom korozije legure. Ioni nikla smanjuju broj kationskih šupljina koje su uobičajeno prisutne u površinskom sloju Cu(I) oksida.^(38,39) Legiranjem s aluminijem dolazi do povećanja korozijske otpornosti legure zbog nastajanja pasivnog oksidnog filma Al₂O₃ koji ima znatno veću stabilnost u odnosu na Cu₂O.⁽³⁸⁻⁴⁰⁾ Zbog navedenog, legure CuAlNi imaju sve veću primjenu te zamjenjuju druge legure Cu u određenim područjima primjene.

Najveći broj korozijskih ispitivanja ovih legura proveden je u kloridnim otopinama, s obzirom da su kloridni ioni najčešći i jedan od najopasnijih korodena u prirodi.⁽³⁸⁻⁴²⁾ Ispitivanje u otopinama sulfata također je važno iz tehnološkog aspekta s obzirom da se sumporna kiselina koristi kao jedna od čestih sirovina u kemijskog industriji, a također se koristi i za nagrizanje i čišćenje različitih metala i legura. Iz tog razloga u ovom radu su provedena ispitivanja korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ otopini.

Na slici 17 i 18 prikazani su rezultati mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlNi leguru u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ otopini pri različitim brzinama vrtnje magnetskog miješala i pri različitim temperaturama otopine (20 i 40 °C). Vidljivo je da odmah po uranjanju elektroda u otopinu elektrolita dolazi do naglog negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga što se može pripisati adsorpciji negativnih sulfatnih iona na površinu elektrode koji dovode do početka korozijskog procesa. Badawy i suradnici⁽³⁹⁾ pripisali su ovo negativiranje potencijala u prisustvu sulfatnih iona selektivnim otapanjem aktivnih komponenata s površine legure. Neznatno pozitivniji potencijal otvorenog strujnog kruga dobiven je kod mjerenja pri brzini vrtnje miješala od 150 o/min. Također je vidljivo da se stabilan potencijal otvorenog strujnog kruga uspostavlja u vremenskom periodu od 90 minuta.

Metoda linearne polarizacije, prikazana na slikama 19 i 20, primijenjena je u cilju određivanja vrijednosti polarizacijskog otpora koji predstavlja mjeru korozijske otpornosti metala u određenom mediju pri odgovarajućim uvjetima mjerenja. Što je vrijednost otpora veća to je legura otpornija na koroziju.

Polarizacijski otpor se određuje iz nagiba linearnih dijelova krivulja prema jednadžbi:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dt} \right)_{i \rightarrow 0} \quad (19)$$

Vrijednosti polarizacijskog otpora, određene iz mjerenja, prikazane su u tablici 1 zajedno s vrijednostima korozivskih parametara određenih iz potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja.

Potenciodinamička polarizacijska metoda provedena je kao posljednja elektrokemijska metoda ispitivanja zbog svoje destruktivnosti, u cilju određivanja vrijednosti korozivske struje i korozivskog potencijala. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 21 i 22.

Iz krivulja je vidljivo da porastom temperature dolazi do povećanja katodnih i anodnih gustoća struja a samim time i do porasta korozivske struje. Sličan utjecaj zamijećen je i povećanjem brzine vrtnje magnetskog miješala. Tafelovom ekstrapolacijskom metodom određeni su korozivski parametri koji su prikazani u tablici 1.

Tablica 1. Korozivski parametri određeni iz korozivskih mjerenja

T (°C)	f (o/min)	R_p (k Ω cm ²)	i_{kor} (μ A cm ⁻²)	E_{kor} (V)
20	150	6.436	1.55	-0.208
20	450	5.906	2.26	-0.215
40	150	3.828	3.16	-0.217
40	450	3.025	4.45	-0.233

Iz tablice je vidljivo da s povećanjem temperature elektrolita kao i s povećanjem brzine okretanja miješala dolazi do porasta gustoće korozivske struje, blagog negativiranja korozivskog potencijala kao i do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora, što ukazuje na negativan utjecaj tj. na povećanje brzine korozije.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja, korodirane površine elektroda ispitane su svjetlosnim mikroskopom uz uvećanja 100 i 200 puta, a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 23-26.

Na prikazanim slikama vidljivo je da na površini CuAlNi legure dolazi do interkristalne korozije. Ovaj oblik korozivskog napada javlja se na površini polikristalnih metalnih materijala pri određenim uvjetima. Razlog pojave leži u kemijskoj nehomogenosti kao što su segregacije, precipitacije i nečistoće koje se mogu javiti na granicama zrna. Drugi razlog pojave ovog oblika korozije je veći sadržaj energije na mjestima granice zrna u odnosu na njihovu okolinu. Iz ovog razloga strukturne promijene ili energijska neujednačenost se smatraju glavnim čimbenicima pojave interkristalne korozije. Zamijećeno je da su CuAl legure podložne ovom obliku korozivskog napada. Tako su Kuo i suradnici⁽⁴³⁾ izvijestili su o pojavi interkristalne korozije u sličnim korozivskim

ispitivanjima na CuAl leguri u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ otopini, pri čemu su utvrdili da legiranjem s malom količinom berilija može prevenirati pojavu ovog oblika korozijskog napada. U našim ispitivanjima intenzitet interkristalne korozije raste s povišenjem temperature elektrolita dok brzina vrtnje miješala ima nešto manji utjecaj na intenzitet interkristalne korozije.

5. ZAKLJUČCI

Ispitivanjem korozijskog ponašanja CuAlNi legure s prisjetljivosti oblika u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ otopini pri temperaturama elektrolita od 20 i 40 °C i uz miješanje magnetskim miješalom brzinom od 150 i 450 o/min može se zaključiti slijedeće:

- Povećanje temperature elektrolita i miješanja otopine nema značajniji utjecaj na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga.
- Povećanjem temperature elektrolita i brzine miješanja otopine dovodi do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora te povećanja vrijednosti korozijskih struja što ukazuje na jači korozijski napad na površinu legure.
- Dominantan oblik korozijskog napada na površini elektrode je interkristalna korozija, intenzitet korozijskog napada ovisi o temperaturi otopine kao i o brzini miješanja otopine.

6. LITERATURA

1. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kem. Ind.* **63** (9-10) (2014) 331–344.
2. *M. Ebara*, Shape-memory surfaces for cell mechanobiology, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16** (2015) 014804 (13pp) doi:10.1088/1468-6996/16/1/014804.
3. *A. Subic, M. Leary, J. Mohd Jani*, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* **56** (2014) 1078-1113.
4. *R. Dasgupta*, A look into Cu-Based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, *J. Mater. Res.* **29** (16) (2014) 1681-1698.
5. *G. Machado, M. A. Savi*, Medical applications of shape memory alloys, *Braz. J. Med. Biol. Res.* **36** (2003) 683-691.
6. *D. C. Lagoudas*, Shape memory alloys – Modeling and engineering applications, Springer, USA, 2008.
7. *A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud*, Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5 M NaCl, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 2657-2668.
8. *M. Čolić, R. Rudolf, D. Stamenković, I. Anžel, D. Vučević, M. Jenko, V. Lazić, G. Lojen*, Relationship between microstructure, cytotoxicity and corrosion properties of Cu-Al-Ni shape memory alloy, *Acta Biomaterialia*, **6** (2010) 308-317.
9. *H. Nady, N. H. Helal, M. M. El-Rabiee, W. A. Badawy*, The role of Ni content on the stability of Cu-Al-Ni ternary alloy in neutral chloride solution, *Mat. Chem. Phys.* **134** (2012) 945-950.
10. *L. Vrsalović, I. Ivanić, D. Čudina, L. Lokas, S. Kožuh, M. Gojić*, The influence of chloride ion concentration on the corrosion behavior of the CuAlNi alloy, *Tehnički glasnik* **11** (2017) 67-72.
11. *D. E. Newton*, *Chemical Elements*, 2nd Edition, UXL, 2010., 149.-157.
12. *M. Matulić*, Korozijsko ponašanje CuAlMn legura u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
13. *L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein*, *Corrosion Metal/Environment Reactions*, third edition, 1994.
14. *J. R. Davis*, *Alloying understanding the basic*, ASM international, Ohio, USA, 2002.

15. *S. Kaiser, M. S. Kaiser*, A comparative study of chemical and physical properties of copper and copper alloys affected by acidic, alkaline and saline environments, *J. Electrochem. Sci. Eng.* **10** (4) (2020) 373-384
16. *M. Storić*, Utjecaj koncentracije kloridnih iona na koroziju CuAlMn legure, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
17. <https://copperalliance.org.uk/about-copper/copper-alloys/bronzes/> (3. 9. 2020.)
18. *O. M. A. Taha, M. B. Bahrom, O. Y. Taha, M. S. Aris*, Experimental study on two way shape memory effect training procedure for NiTiNOL shape memory alloy, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* **10** (2015) 7847-7851.
19. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kem. Ind.* **63** (9-10) (2014) 323-330.
20. *S. Šmith*, Ispitivanje korozije traka CuAlMn legure dobivene brzim hlađenjem u 0,9% NaCl otopini, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
21. *D. Cimprič*, Shape memory alloys, Seminarska naloga, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko i fiziko, Ljubljana, 2007.
22. *L. M. Schetky*, Shape- Memory Alloys, *Sci. Am.* **241** (1979) 74-82.
23. *T. Vuković*, Mikrostrukturalna karakterizacija Cu-Al-Mn-Ni legure s prisjetljivosti oblika, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
24. *I. Ivanić*, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
25. *E. O. Obanijesu, V. Pureek, R. Gubner i M. O. Tade*, Obrazovanje o koroziji, oruđe za opstanak industrije prirodnog plina, *NAFTA* **61** (12) (2010) 555-563.
26. *V. Alar*, Kemijska postojanost metala, autoriziranja predavanja, Fakultet Strojarsva i brodogradnje, Zagreb 2015.
27. *J. R. Davis*, *Corrosion Understanding the basics*, ASM International, Ohio, USA, 2000.
28. <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-2/intergranular-corrosion> (10. 9. 2020.)
29. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
30. *S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden and H. F. Ahmed*, Piperidine, piperidones and tetrahydrothiopyrones as inhibitors for the corrosion of copper in H₂SO₄, *Corros. Sci.*, **32** (1991) 193-203.

31. *M. A. Shalik, K. H. Syed, B. R. Golla*, Electrochemical behavior of mechanically alloyed hard Cu-Al alloys in marine environment, *Corros. Sci.* **153** (2019) 249-257.
32. *S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad*, Correlation of microstructure 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.
33. *I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović*, *Korozija i zaštita premazima*, FSB, Zagreb, 2014.
34. *A. Berradja*, *Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates, Corrosion Inhibitors*, Ambrish Singh, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.86743.
35. *I. Milošev, M. Metikoš Huković*, The behaviour of Cu_xNi (x = 10 to 40 wt%) alloys in alkaline solutions containing chloride ions, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1537-1547.
36. *K. M. Ismail, A. M. Fathi, W. A. Badawy*, The influence of Ni content on the stability of copper–nickel alloys in alkaline sulphate solutions, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 823–831.
37. *J. R. Davis*, *Alloying understanding the basics*, ASM International, Materials Park Ohio, USA 2001.
38. *R. F. North, M. J. Pryor*, *Corros. Sci.* **10** (1970) 297.
39. *W. A. Badawy, R. M. El-Sherif, H. Shehata*, Electrochemical stability of Cu–10Al–5Ni alloy in chloride–sulfate electrolytes, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 4501–4505.
40. *M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, A. Kneissl, I. Anžel, S. Gudić, B. Kosec, M. Kliškić*, Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, *J. Alloy. Compd.*, **509** (2011) 9782-9790.
41. *H. Nady, N. H. Helal, M. M. El-Rabiee, W. A. Badawy*, The role of Ni content on the stability of Cu-Al-Ni ternary alloy in neutral chloride solutions, *Mater. Chem. Phys.* **134** (2012) 945-950.
42. *L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, S. Gudić, B. Kosec, M. Gojić*, Effect of heat treatment on corrosion properties of CuAlNi shape memory alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* **28** (2018) 1149-1156.
43. *H. H. Kuo, W. H. Wang, Y. F. Hsu, C. A. Huang*, The corrosion behaviour of Cu-Al and Cu-Al-Be shape memory alloys in 0.5 M H₂SO₄ solution, *Corros. Sci.* **48** (2006) 4352-4364.