

# Ispitivanje korozije traka CuAlMn legure dobivene brzim hlađenjem u 0,9% NaCl otopini

---

Šmith, Silvestar

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:782740>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-28**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

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

**ZAVRŠNI RAD**

Silvestar Šmith

Matični broj: 12

Split, rujan 2019.



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ ZAŠTITA  
I OPORABA MATERIJALA

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

ZAVRŠNI RAD

Silvestar Šmith

Matični broj: 12

Split, rujan 2019.



UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY MATERIALS  
PROTECTION AND RECYCLING

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

BACHELOR THESIS

Silvestar Šmith

Parent number: 12

Split, September 2019.

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## ZAVRŠNI RAD

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Studij:** Preddiplomski stručni studij zaštita i uporaba materijala

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

**Mentor:** prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

**Pomoć pri izradi:**

### ISPITIVANJE KOROZIJE TRAKA CuAlMn LEGURE DOBIVENE BRZIM HLADENJEM U 0,9% NaCl OTOPINI

Silvestar Šmith, 12

#### **Sažetak:**

U radu je provedeno ispitivanje korozijskog ponašanja traka legure CuAlMn (Al 10,4%, Mn 7,4%) koje su dobivene metodom brzog hlađenja (engl. *melt spinning method*) u 0,9% NaCl otopini deaeriranoj s Ar (pH = 7,4) na temperaturama od 10 °C, 24 °C, i 50 °C. Mjerenja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne polarizacije te potenciodinamičke polarizacije. Korodirane površine elektroda pregledane su optičkim mikroskopom te je na njima provedena SEM/EDS analiza. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja su pokazali da povišenjem temperature elektrolita dolazi do porasta gustoće korozijske struje i do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora. Snimke površine optičkim i elektronskim mikroskopom nakon polarizacijskih ispitivanja pokazale su da povećanjem temperature elektrolita dolazi i do većih oštećenja površine.

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

**Rad sadrži:** 35 stranica, 29 slika, 2 tablice i 27 literaturnih referenci

**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:** 3. rujna 2019.

**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:** Professional Study of Materials Protection and Recycling

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 21.

**Mentor:** Ph.D. Ladislav Vrsalović, full Professor

**Technical assistance:**

### INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOR OF CuAlMn ALLOY RIBBONS MADE BY RAPID SOLIDIFICATION IN 0.9% NaCl SOLUTION

Silvestar Šmith, 12

#### Abstract:

Investigation of corrosion behaviour of CuAlMn alloy ribbons (Al 10.4 wt.%, Mn 7.4 wt.%) made by melt spinning methods in 0.9% NaCl solution deaerated with Ar (pH=7.4) on temperatures of 10 °C, 24 °C, 37 °C, 50 °C was performed. Measurements have been carried out by electrochemical methods such as monitoring the open circuit potential, linear polarization and potentiodynamic polarization method. The corroded surfaces of the electrode were examined by an optical microscope, and a SEM/EDS analysis was performed. The results of the electrochemical investigation have shown that elevation of the electrolytic temperature results in the increase in corrosion current density and decrease in polarization resistance values. Light and electron microscopy surface images after polarization investigation have shown that increase in electrolyte temperature results in higher surface corrosion damages.

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

**Thesis contains:** 35 pages, 29 figures, 2 tables, 27 references

**Origin in:** Croatian

**Defence committee:**

- |                                                |              |
|------------------------------------------------|--------------|
| 1. Ph. D. Senka Gudić, full Professor          | chair person |
| 2. Ph. D. Sandra Svilović, associate Professor | member       |
| 3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, full Professor   | supervisor   |

**Defence date:** 3. September 2019.

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

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

*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 veljače do svibnja 2019.*

*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na stručnom vodstvu te razumijevanju i pomoći tijekom izrade završnog rada.*

*Najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su me uvijek podupirali i uvjerovali u moj uspjeh.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti ispitivanja korozijskog ponašanja traka legure CuAlMn dobivene *melt spinning* metodom u 0,9% NaCl otopini deaeriranoj s Ar. Ispitivanje provesti na temperaturama elektrolita od 10 °C, 24 °C i 50 °C. Pri ispitivanju koristiti metodu mjerenja otvorenog strujnog kruga, metodu linearne polarizacije i metodu potenciodinamičke polarizacije.
2. Nakon elektrokemijskih ispitivanja korodirane površine elektroda ispitati pod svjetlosnim mikroskopom uz odgovarajuće uvećanje.
3. Napraviti SEM/EDS analizu površine ispitivanih uzoraka.

## SAŽETAK

U radu je provedeno ispitivanje korozijskog ponašanja traka legure CuAlMn (Al 10,4%, Mn 7,4%) koje su dobivene metodom brzog hlađenja (engl. *melt spinning metodom*) u 0,9% NaCl otopini deaeriranoj s Ar (pH = 7,4) na temperaturama od 10 °C, 24 °C, 37 °C i 50 °C. Mjerenja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metodom linearne polarizacije te potenciodinamičke polarizacije. Korodirane površine elektroda pregledane su svjetlosnim mikroskopom te je na njima provedena SEM/EDS analiza. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja su pokazali da povišenjem temperature elektrolita dolazi do porasta gustoće korozijske struje i do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora. Snimke površine optičkim i elektronskim mikroskopom nakon polarizacijskih ispitivanja pokazale su da povećanjem temperature elektrolita dolazi i do većih oštećenja površine.

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

## **ABSTRACT**

Investigation of corrosion behaviour of CuAlMn alloy ribbons (Al 10,4 wt.%, Mn 7,4 wt.%) made by melt spinning methods in 0,9% NaCl solution deaerated with Ar (pH=7,4) on temperatures of 10 °C, 24 °C, 37 °C, 50 °C was performed. Measurements have been carried out by electrochemical methods such as monitoring the open circuit potential, linear polarization and potentiodynamic polarization method. The corroded surfaces of the electrode were examined by an light microscope, and a SEM/EDS analysis was performed. Results of the electrochemical investigation have shown that elevation of the electrolytic temperature results in the increase in corrosion current density and decrease in polarization resistance values. Light and electron microscopy surface images after polarization investigation have shown that increase in electrolyte temperature results in higher surface corrosion damages.

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



## SADRŽAJ

1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Povijest legura s efektom prisjetljivosti oblika .....	2
1.1.2. Svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika .....	2
1.1.3. Legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra .....	6
1.1.4. CuAlMn legure .....	7
1.1.5. Dobivanje legura na bazi bakra .....	8
1.1.6. Primjena legura s prisjetljivosti oblika .....	10
1.2. Korozija metala .....	11
1.2.1. Korozijska otpornost legura bakra .....	13
1.2.2. Metode ispitivanja korozije metala .....	14
1.3. Eksperimentalne metode .....	16
1.3.1. Metoda linearne polarizacije .....	16
1.3.2. Potenciodinamička polarizacija .....	17
1.3.3. Elektronska pretražna mikroskopija .....	19
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
2.1. Priprema radne elektrode .....	21
2.2. Aparatura .....	21
2.3. Priprema otopine .....	22
2.4. Metode mjerenja .....	23
3. REZULTATI .....	24
3.1. Rezultati praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga .....	24
3.2. Rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije .....	25
3.3. Rezultati mjerenja potenciodinamičkom polarizacijskom metodom .....	26
3.4. Rezultati ispitivanja površine svjetlosnim mikroskopom .....	27
3.5. Rezultati ispitivanja površine pretražnim elektronskim mikroskopom .....	28
3.6. EDS analiza površine uzoraka .....	29
4. RASPRAVA .....	31
5. ZAKLJUČAK .....	33
6. LITERATURA .....	34

## UVOD

Legure s prisjetljivosti oblika (engl. *shape memory alloys* – SMA) su metalne legure kod kojih dolazi do fazne transformacije i prelaska iz martenzitne u austenitnu fazu temperaturnom pobudom. Ove legure se mogu pri niskim temperaturama plastično deformirati, a nakon izloženosti povišenoj temperaturi vraćaju se u oblik prije deformacije, zbog čega se zovu „pametni” materijali. Do danas je otkriven relativno veliki broj legura koje pokazuju ova svojstva, međutim malo legura je pronašlo praktičnu primjenu.<sup>1</sup> Tako najveću praktičnu primjenu imaju NiTi legure koje se zbog biokompatibilnosti, velikog efekta prisjetljivosti oblika i visoke korozijske otpornosti koriste u medicinske i inženjerske svrhe, te SMA legure na bazi bakra koje zbog dobrih svojstava i niže cijene nalaze primjenu u elektrotehnici, informatičkoj tehnologiji, robotici, za izradu aktuatora, u automobilskoj industriji itd.<sup>2,3</sup> Legure na bazi željeza i plemenitih metala za sada nemaju značajniju industrijsku primjenu. Ove legure se proizvode postupcima indukcijskog taljenja, brzog očvršćivanja (*melt spinning*) i kontinuiranim vertikalnim lijevanjem. Najpoznatija legura s prisjetljivosti oblika je NiTi (Nitinol) čija temperaturna fazna transformacija ovisi o sadržaju nikla u leguri, a obično iznosi od  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bitno svojstvo legure NiTi je visoka korozijska otpornost zbog nastajanja površinskog oksidnog filma  $\text{TiO}_2$ , pa je ovo jedan od najčešćih materijala za izradu metalnih implantata, a koristi se i u mnogim granama industrije kao što su strojarstvo, elektrotehnika, automobilska i zrakoplovna industrija i dr. zbog svojih termoelektričnih i termotehničkih svojstava i biokompatibilnosti.<sup>4</sup> Alternativa skupim NiTi legurama u industrijskim granama su legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra zbog dobrih električnih i toplinskih svojstava, lakše proizvodnje i niske cijene, ali primjenu im ograničava niska toplinska stabilnost, krhkost i nezadovoljavajuća čvrstoća. SMA legure na bazi bakra imaju široko područje temperaturne transformacije, velik superelastični efekt, malu histerezu i visok kapacitet prigušenja vibracija, i ta poželjna svojstva su omogućila praktičnu primjenu ovih legura.<sup>3</sup> Raznolika primjena ovih legura dovodi ih u kontakt s različitim agresivnim agensima u kojima dolazi do nastajanja korozijskih procesa koji mogu ograničiti njihovu primjenu. U prirodi su kloridni ioni jedan od najčešćih korodenata, pa su u ovom radu provedena ispitivanja korozijskog ponašanja legure CuAlMn u NaCl otopini. S obzirom da temperatura ima veliki utjecaj na brzinu odvijanja korozije, praćen je utjecaj povišenja temperature elektrolita na korozijsko ponašanje ispitivane legure.

## 1. OPĆI DIO

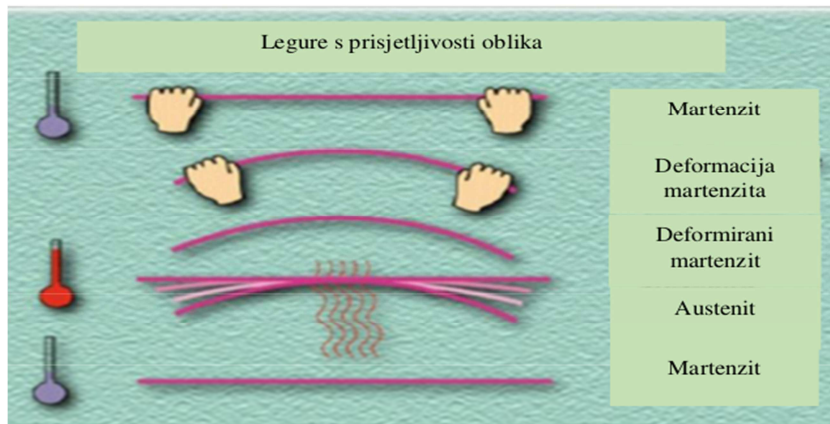
### 1.1. Povijest legura s efektom prisjetljivosti oblika

Otkriće martenzitne strukture u čelicima 1890. godine od strane Adolfa Martensa bio je preduvjet kasnijeg otkrića i razvoja legura s efektom prisjetljivosti oblika. Martens je utvrdio da brzim hlađenjem taline čelika nastaje čelik strukture austenita koji se transformira u izvitopereni i tvrdi paraeutektoid koji predstavlja martenzitnu strukturu. Martenzitna transformacija se smatrala ireverzibilna do 1932. godine kada je švedski kemičar Gustav Arne Ölander otkrio efekt prisjetljivosti oblika u leguri zlata i kadmija kod koje se uočilo da martenzitna faza poprima austenitni oblik s promjenom temperature. Objašnjenje reverzibilne transformacije martenzita su predstavili 1949. godine Khandros i Kurdjumov svojim eksperimentom opažanja toplinske reverzibilne martenzitne strukture u CuZn i CuAl legurama.<sup>2</sup> Otkrićem efekta prisjetljivosti oblika kod NiTi legure 1963. godine započinje i praktična primjena ovih legura zbog nešto niže cijene i povoljnijih mehaničkih svojstava u odnosu na AuCd leguru, pa su se NiTi legure počele koristiti u vojnoj industriji za izradu dijelova za borbene zrakoplove, u automobilskoj industriji, robotici i biomedicini. Komercijalnom primjenom NiTi legura i razvojem legura s prisjetljivosti oblika, istraživanjem je uočen i efekt superelastičnosti koji je povezan s efektom prisjetljivosti oblika. Zbog takvog efekta započelo je razvijanje legura koje mijenjaju oblik pod utjecajem magnetskog polja. Proizvodnja „pametnih” materijala do 2016. godine na globalnom tržištu postiže vrijednost preko 40 milijardi USD dolara i one postaju dio modernih široko primjenjivih industrijskih materijala.<sup>2-4</sup>

### 1.1.2. Svojstva legura s efektom prisjetljivosti oblika

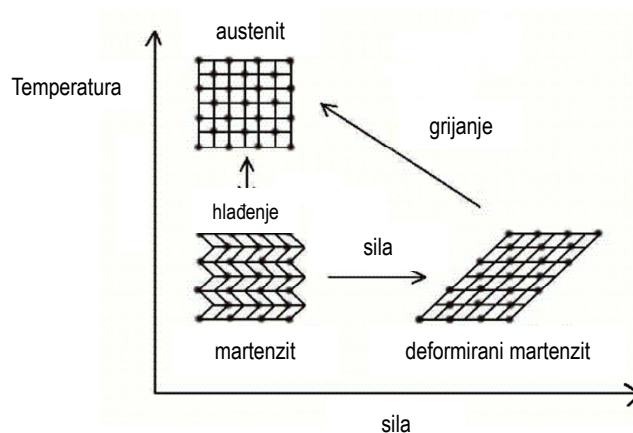
Legure s prisjetljivosti oblika pripadaju skupini novih metalnih materijala te se od drugih legura razlikuju po pseudoelastičnosti i efektu prisjetljivosti oblika. Kada je legura oblikovana u određeni oblik, može se promjenom temperature vratiti u svoj početni oblik. SMA legure imaju dvije stabilne faze: visokotemperaturnu austenitnu fazu i niskotemperaturnu martenzitnu fazu. Na slici 1. prikazana je transformacija legura promjenom temperature.<sup>5</sup>

Martenzitnom transformacijom u strukturi homogene tvari pojavljuju se svojstva pseudoelastičnosti, efekt prisjetljivosti oblika (jednosmjerni i dvosmjerni) te opća obilježja martenzitne transformacije.



**Slika 1.** Fazne transformacije kod legura s prisjetljivosti oblika<sup>5</sup>

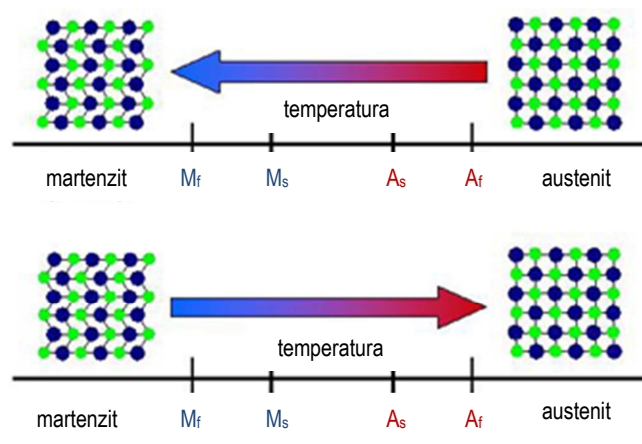
Martenzitna transformacija kod ovih legura se može odviti pri niskim temperaturama, i odvija se bez procesa difuzije, gotovo trenutno (prijelaz prvog reda). Termoelastični martenzit razvija se iz visokotemperaturne austenitne faze, legura se hladi i prelazi u martenzitnu fazu u kojoj se legura može mehanički deformirati. Povišenjem temperature u zagrijanom materijalu martenzitna struktura se transformira u austenitnu i legura se vraća u prvobitni oblik. Ovaj ciklus je teorijski beskonačno ponovljiv i naziva se „slobodni oporavak” a prikazan je slikom 2.<sup>6</sup>



**Slika 2.** Ciklus promjena strukture za SMA legure<sup>5</sup>

Sam proces je definiran s 4 kritične temperature: početna temperatura martenzitne transformacije  $M_S$  pri kojoj započinje prijelaz austenitne u martenzitnu strukturu, završna temperatura martenzitne transformacije  $M_f$  pri kojoj dolazi do potpunog prijelaza u martenzitnu strukturu, početna temperatura austenitne transformacije  $A_S$  na

kojoj počinje prijelaz martenzitne u austenitnu strukturu i konačna temperatura austenitne transformacije  $A_f$  na kojoj legura ima u potpunosti austenitnu strukturu. Proces fazne transformacije prikazan je slikom 3.<sup>6,7</sup>



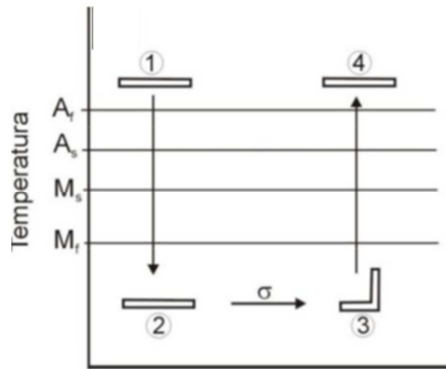
**Slika 3.** *Temperaturno inducirane fazne transformacije SMA legura bez djelovanja mehaničke sile<sup>6</sup>*

Legure s efektom prisjetljivosti oblika pokazuju tri moguća efekta prisjetljivosti oblika:

- jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika,
- dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika i
- pseudoelastičnost.<sup>8,9</sup>

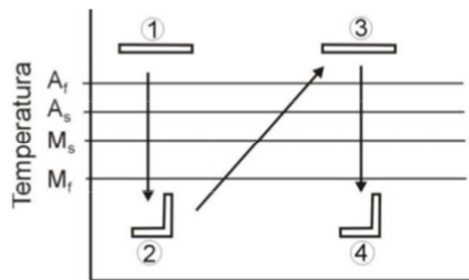
### **Efekt prisjetljivosti oblika**

- Jednosmjerni efekt: Jednosmjerni efekt nastaje kada se uzorak izloži mehaničkom opterećenju pri čemu naprezanje dosegne kritičnu vrijednost te se deformacijski inducirani martenzit transformira u samoprilagođavajući martenzit. Nakon završetka procesa legura zadržava određeni oblik, a zaostalo istežanje se oporavi induciranjem povratne faze transformacije (slika 4.). To se postiže zagrijavanjem legure i kod ovoga efekta legura „zapamti” samo oblik austenitne faze.<sup>8,9</sup>



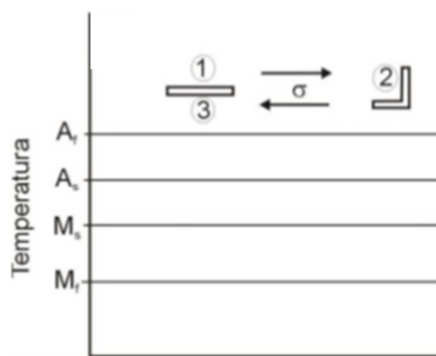
**Slika 4.** Shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika<sup>9</sup>

- b) Dvosmjerni efekt: dvosmjerni efekt omogućuje promjenu oblika legure tokom zagrijavanja i hlađenja između visoko-temperaturnog i nisko-temperaturnog oblika. Kod ovog efekta tijekom martenzitne transformacije dolazi do mikrostrukturnih promjena. Da bi legura „zapamtila” oba oblika unutarnje naprezanje mora biti stabilno prilikom temperaturne promjene. Slika 5. prikazuje shemu dvosmjernog efekta.<sup>8,9</sup>



**Slika 5.** Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika<sup>9</sup>

- c) Pseudoelastičnost: Pseudoelastičnost (slika 6.) se događa na temperaturi iznad temperature završetka austenitne transformacije, tu je austenitna faza stabilna. To je pojava nastanka martenzitne faze uz primjenu termomehaničkog opterećenja. Iz austenitne faze termomehaničkim opterećenjem i uz konstantnu temperaturu naprezanja nastaje inducirani martenzit. Struktura ovog martenzita je stabilna samo uz konstantnu primjenu sile, a prestankom djelovanja sile prelazi u izvornu martenzitnu fazu.<sup>9</sup>



Slika 6. Shematski prikaz pseudoelastičnosti<sup>9</sup>

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

SMA legure na bazi bakra u usporedbi sa NiTi SMA legurama su prihvatljiva alternativa u nemedicinskoj primjeni i to zbog dobrih mehaničkih svojstava električne i toplinske vodljivosti te znatno niže cijene. Legure na bazi bakra imaju nižu histerezu od SMA legure NiTi, a temperaturna transformacija značajno ovisi o sastavu SMA legure na bazi bakra. Glavne legure s prisjetljivosti oblika na bazi bakra su legure na bazi Cu-Zn-X i Cu-Al-X, gdje X označava različite legirne elemente. Treći element se najčešće dodaje radi promjene mikrostrukture ili temperaturne transformacije, a najčešće je riječ o niklu, beriliju, manganu, srebru, titanu i kositru. Legure na bazi bakra mogu se lako deformirati pri niskim temperaturama u martenzitnoj fazi te podvrgnuti starenju što utječe na temperaturnu transformaciju i rezultira faznom stabiliziranjem.<sup>10</sup> Legiranjem CuAl legure poboljšava se deformabilnost i druga svojstva. Primjenjuju se u širim temperaturnim intervalima zbog dodavanja trećeg elementa što proširuje jednu fazu pri visokim temperaturama i povisuje toplinsku stabilnost legure. CuZn legure se mogu transformirati u stanje martenzita i ispod sobne temperature. Tijekom pregrijavanja ili starenja legure dolazi do razgradnje legure pa su radne temperature ograničene na 100 °C. Temperature transformacije znatno ovise o sastavu legure, a zbog niskog tališta cink može biti izgubljen tijekom procesa dobivanja legure uslijed isparavanja pa proces mora biti strogo kontroliran.<sup>11</sup> Legure na bazi bakra koje se najviše komercijalno koriste su CuAlNi i CuAlMn legure koje su manje osjetljive na utjecaj starenja, a temperature transformacije mijenjaju se promjenom sadržaja aluminijskog, nikla ili mangana. Leguru CuAlNi je teže proizvesti pa se često dodaje mangan za poboljšanje rastezljivosti, dok dodatak titana služi oplemenjivanju zrna.<sup>10</sup> Primarno ograničenje CuAlNi sustava je

slaba istežljivost zbog prijeloma na granici zrna. CuAlNi legura je prilično krta na niskim temperaturama i jedino se može vruće obrađivati. CuZnAl legure su osjetljive na postupak zagrijavanja pa može doći do promjene temperature transformacije. Razina naprezanja je oko 200 MPa zbog niskog kritičnog smičnog naprezanja. Legura pokazuje dobru pseudoelastičnost, ali napetosna transformacija ograničena na 3-4 %. U tablici 1. su dane karakteristike ovih legura.<sup>11,12</sup>

U današnje vrijeme u razvoju su i nekoliko drugih legura na bazi bakra s efektom prisjetljivosti oblika su poput CuAlBe, CuAlAg i CuAlNb za primjenu pri visokim temperaturama.<sup>10</sup>

**Tablica 1.** Osobine legura s efektom prisjetljivosti oblika na bazi bakra<sup>10</sup>

<b>Fizikalna svojstva</b>	<b>CuZnAl</b>	<b>CuAlNi</b>
temperatura taljenja [°C]	950-1020	1000-1050
gustoća [g cm <sup>-3</sup> ]	7,64	7,12
električni otpor [ $\mu\Omega$ cm]	8,5-8,7	11-13
toplinska vodljivost W m <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]	120	30-43
toplinski kapacitet [J kg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]	400	373-574
<b>Mehanička svojstva</b>		
<i>E</i> [GPa]	72 / 70	85 / 80
B – faze martenzita		
<i>R<sub>e</sub></i> [MPa]	350 / 80	400 / 130
B – faze martenzita		
<i>R<sub>m</sub></i> [MPa]	600	500-800
<b>Osobine prisjetljivosti oblika</b>		
temperatura transformacije [°C]	< 120	< 200
elastična deformacija [%]	4	4
histereza [ $\Delta$ °C]	15-25	15-20

#### 1.1.4. CuAlMn legure

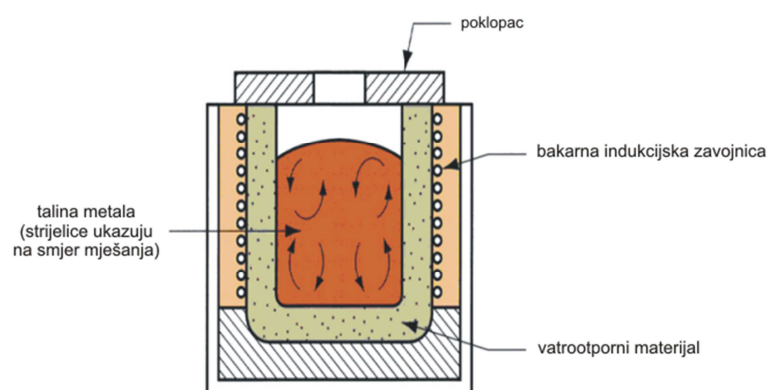
CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika imaju poboljšanu duktilnosti i oblikovljivost, ako je udio Al manji od 18 masenih postotaka. Odlikuju se velikom superelastičnom deformacijom usporedivom s NiTi legurama i ostalim svojstvima poput dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika i visokog kapaciteta prigušenja.<sup>13</sup> Efekt prisjetljivosti oblika kod legura na bazi bakra određen je količinom martenzita, dok na kapacitet prigušenja vibracija utječe količina i debljina pločica martenzita. CuAlMn legure s manjim udjelom Al i većim udjelom Mn pokazuju dobru duktilnost, faznu stabilizaciju, efekt prisjetljivosti oblika, optimalnu veličinu zrna i dobru hladnu obradivost.<sup>14</sup> CuAlMn legure pokazuju više stabilnu superelastičnost pri temperaturnim promjenama jer im superelastično naprezanje manje ovisi o temperaturi nego kod NiTi legura.<sup>3</sup>



Karakteristike CuAlMn legura ovisne su o udjelu Al i Mn; temperature transformacije se smanjuju porastom udjela Al i Mn, a legure s manjim udjelom Al i većim udjelom Mn pokazuju dobru superelastičnost zbog smanjenja uređenosti  $\beta$ -faze što dovodi do povećanja duktilnosti i strojne obradivosti CuAlMn legura.<sup>3,15</sup> Neuređena beta faza je stabilna na visokim temperaturama i kaljenjem se transformira u martenzitnu strukturu. Mikro legiranje CuAlMn legura rezultira poboljšanjem prisjetljivosti oblika, ali i smanjenjem temperature transformacije. Dodavanje nikla CuAlMn legurama dovodi do postizanja sitno-zrnate mikrostrukture. Orijehtacija zrna utječe na efekt prisjetljivosti oblika CuAlMn legura jer eliminira zapreke martenzitnoj transformaciji i povećava temperaturu transformacije.<sup>3</sup>

### 1.1.5. Dobivanje legura na bazi bakra

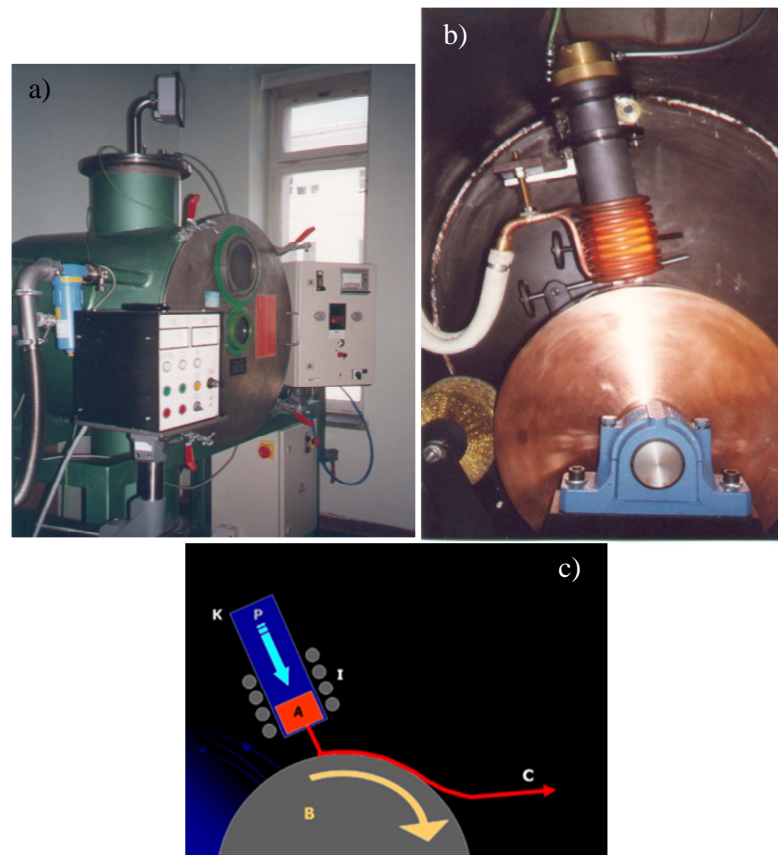
Legure s efektom prisjetljivosti oblika proizvode se različitim tehnološkim postupcima, kao što su indukcijsko taljenje, vakuumsko indukcijsko taljenje, kontinuirano vertikalno lijevanje, taljenje elektronskim snopom, plazmatsko lučno taljenje te metoda brzog hlađenja. Glavna prednost koja je svojstvena indukcijskom taljenju je induktivno miješanje taline. U indukcijskoj peći, metalno punjenje se tali ili grije generiranom strujom elektromagnetskog polja. Kad metal postane rastaljen, ovo polje uzrokuje miješanje taline. Na slici 7 prikazano je induktivno miješanje. Stalna kretanja miješaju talinu te stvaraju homogenu mješavinu i pomažu stvoriti leguru.



Slika 7. Indukcijsko miješanje unutar peći<sup>16</sup>

Kod metode brzog hlađenja taljenje se odvija u posebnom loncu za taljenje koji omogućuje nadtlak iznad taline. Talina se pomoću mlaznice brizga na obodnu površinu rotirajućeg bakrenog kotača na kojem se hladi velikom brzinom. Zbog centrifugalne sile

talina se odvaja od kotača i nastaje traka legure. Prednosti korištenja metode brzog očvršćivanja su bolja homogenost, nastanak sitnozrnate mikrostrukture i u konačnici manje segregacija. Legure proizvedene na ovaj način trebale bi imati i veću otpornost na koroziju i bolja mehanička i električna svojstva. Na slici 8 prikazan je uređaj za dobivanje traka legura metodom brzog hlađenja kao i shematski prikaz dobivanja trake.<sup>17,18,19</sup>



**Slika 8.** a) Uređaj za dobivanje traka metodom brzog hlađenja, b) fotografija grafitnog lonca za taljenje i bakrenog kotača, c) princip rada<sup>20</sup>

### 1.1.6. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Legure s efektom prisjetljivosti oblika relativno su novi materijal na tržištu te zbog svojih iznimnih svojstava imaju široku mogućnost primjene. Koriste se u elektroindustriji za izradu senzora, sigurnosnih ventila, aktuatora, antena za mobilne uređaje, prekidača i električnih spojnika. U strojarskoj industriji primjenu nalaze kao šipke za mostove, cijevne spojnice te elementi za prigušenje vibracija. Koriste se i u medicini za izradu implantata (stentovi, fiksatori kralježnice, vijci), filtara krvnih žila, ortodontskih naprava, okvira naočala itd. Na slici 9 prikazana je široka primjena legura s prisjetljivosti oblika.



Slika 9. Primjena legura s prisjetljivosti oblika

Na tržištu najveću primjenu nalaze NiTi legure zbog svojih izvanrednih svojstava, kao što su duktilnost, pseudoelastičnost i dobra otpornost prema koroziji. Zbog visoke cijene NiTi legura u praktičnoj primjeni ih često zamjenjuju CuAlNi legure ili njene četverokomponentne inačice CuAlNiX (X = mangan, kobalt, željezo, titan i dr.).<sup>7</sup>

## 1.2. Korozija metala

Korozija je nagrizanje površine čvrstih tvari, osobito metala, kemijskim ili elektrokemijskim djelovanjem fizikalnih, kemijskih i bioloških agensa. Korozija je skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Intenzivnost i druge karakteristike korozije ovise o materijalu koji korodira i njegovoj okolini.<sup>21</sup>

Kako je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više podjela i to prema:

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

Prema mehanizmu procesa, korozija može biti:

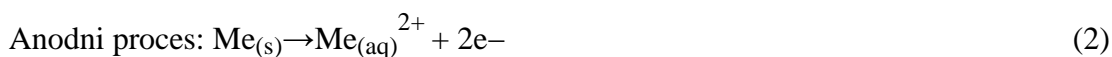
- kemijska i
- elektrokemijska.<sup>22</sup>

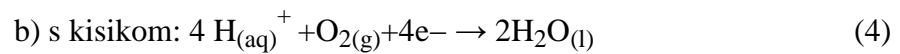
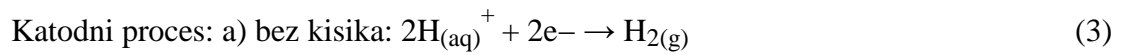
Kemijska korozija je posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline, a obuhvaća koroziju u neelektrolitima i u suhim plinovima. Proizvod takve korozije je oksid, koji tvori sloj na metalu ili se od njega odvaja. Primjer reakcije kemijske korozije je oksidacija metala s kisikom pri čemu se može uspostaviti ravnoteža:



Elektrokemijska korozija nastaje zbog elektrokemijskih reakcija između metala i okoline. Elektrokemijska korozija metala je kemijski oksidacijski-redukcijski proces u sustavu metal/elektrolit. U elektrokemijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije elektrokemijske parcijalne reakcije, oksidacija i redukcija. Ova vrsta korozije odvija se prema zakonima elektrokemijske kinetike u otopinama elektrolita kao što su voda, vodene otopine kiselina, lužina i soli. Elektrokemijska korozija odvija se putem najmanje jedne anodne i jedne katodne reakcije. Neplemenitiji dijelovi površine postaju anode, na kojima se metal troši otapanjem u elektrolitu u obliku kationa uz istodobno oslobađanje viška elektrona, koji kroz metal putuju prema plemenitijim dijelovima površine, katodama, gdje se vežu s oksidansima iz okoline (elektrokemijska redukcija).

Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati sljedećom reakcijom: Parcijalne elektrokemijske reakcije mogu se prikazati kao:





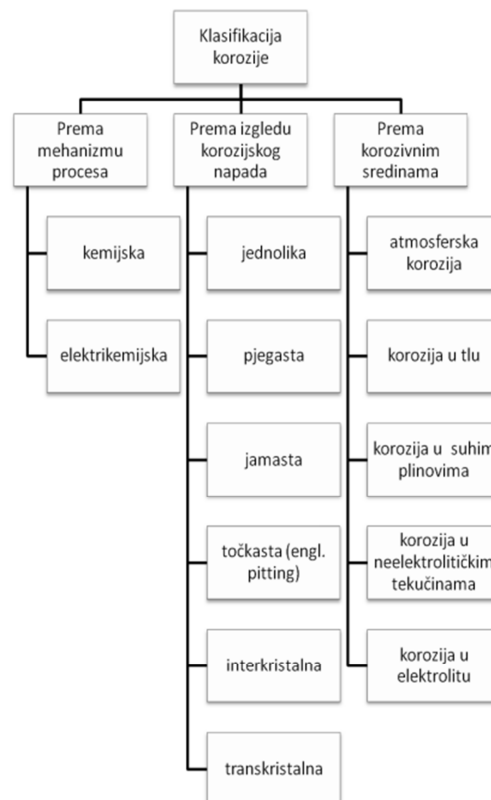
Prema izgledu korozijskog napada razlikuju se:

- \* jednolika (opća) korozija,
- \* pjegasta korozija,
- \* jamasta korozija,
- \* točkasta (engl. *pitting*) korozija,
- \* interkristalna korozija i
- \* transkristalna korozija.

Prema korozivnim sredinama razlikuju se:

- \* atmosferska korozija,
- \* korozija u tlu,
- \* korozija u suhim plinovima i
- \* korozija u tekućinama (elektrolitima i neelektrolitima).<sup>6</sup>

Na slici 10 dan je shematski prikaz klasifikacije korozijskih procesa:



**Slika 10.** Klasifikacija korozijskih procesa<sup>23</sup>

### 1.2.1. Korozijska otpornost legura bakra

Prema standardnim elektrodnim potencijalima:

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,337 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{+}) = +0,520 \text{ V}$$

Bakar ne korodira uz razvijanje vodika i prema tome ubrajamo ga u materijale korozijski otporne u neoksidirajućim kiselinama. Međutim to ne vrijedi za oksidirajuće medije, u oksidirajućem je mediju moguće brzo otapanje bakra jer se bakar ne pasivira.<sup>22</sup> U kiselinama niskih koncentracija (kloridna, sulfatna, fosforna, fluoridna, octena itd.) bakar korodira prilično jednoliko i sporo. Treba naglasiti da aeracija u određenoj mjeri znatno pospješuje koroziju u kiselim sredinama, a posebno treba naglasiti da dušična kiselina ( $\text{HNO}_3$ ) sama djeluje oksidativno i brzo razara bakar, pogotovo ukoliko sadrži tragove nitritne kiseline ( $\text{HNO}_2$ ). U koncentriranim kiselinama kao što je  $\text{HCl}$  brzina korozije je velika. Otapanje bakra u prisutnosti kiselina općenito prikazujemo sljedećim parcijalnim reakcijama:<sup>22</sup>



Koncentrirane jake lužine ( $\text{NaOH}$  i  $\text{KOH}$ ) polako i ravnomjerno nagrizzaju bakar slično kao i kod kiselina niskih koncentracija pri čemu nastaju ioni  $\text{HCuO}^{2-}$ .

U vodenim otopinama bakar korodira prilično sporo. Intenzitet ovog procesa određuje dostupnost kisika koji na bakar djeluje kao depolarizator čak i u kiselim sredinama. Osim kisika koroziju ubrzavaju i jaki oksidansi kao što su  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{AgNO}_3$  koji s ionima bakra daju topljive produkte. Otopine ostalih soli mogu postati opasne samo uz snažnu aeraciju ili brzo strujanje, pri čemu se redovito pojavljuju pjegasta i točkasta korozija. U otopinama sulfida bakar polako korodira prevlačeći se smeđom ili crnom patinom ( $\text{Cu}_2\text{S}$  ili  $\text{CuS}$ ) slabih zaštitnih svojstava. Slojevi oksida i sulfida nastali kemijskom korozijom bakrenih kontakata naglo povećavaju električni otpor, što ugrožava pouzdanost električnih uređaja i instalacija. Osobito su agresivne aerirane otopine koje sadrže amonijeve soli ili cijanide jer tada nastaju lako topljivi produkti korozije sa stabilnim kompleksnim ionima. U elektrolitima osnovni produkt korozije bakra je  $\text{Cu}^{2+}$ , dok  $\text{Cu}^{+}$  nastaje samo ako nastaju stabilni kompleksi. Čisti bakar se rijetko koristi kao konstrukcijski materijal pogotovo

ako je izložen kloridnom mediju, međutim legure na bazi bakra, poput bakar-nikla, aluminijskih bronci te nikal-aluminijskih bronci se nalaze u širokoj primjeni u pomorstvu.<sup>21</sup> Krajem 20. stoljeća, korozija bakra i njegovih legura je intenzivno proučavana u kloridnim medijima, gdje je uočeno da kloridni ioni imaju jak utjecaj na mehanizam korozije. Bengough i suradnici<sup>23</sup> proveli su prva istraživanja još 1920. godine. Oni su proučavali djelovanje morske vode na koroziju bakra te su ustanovili da se na površini bakra stvaraju zaštitni (pasivni) filmovi koji se sastoje uglavnom od produkata korozije. Pretpostavili su da je bakrov klorid glavni korozijski produkt koji nastaje u neutralnim otopinama klorida te su predložili da bakrov klorid daljnjim reakcijama prelazi u bakrov oksid te da on s vremenom u kontaktu sa morskom vodom oksidira u bakrov hidroksid ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), atakamit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) ili malahit ( $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$ ).<sup>23</sup> Bianchi i suradnici su utvrdili da je  $\text{CuCl}_2^-$  dominantan kloridni kompleks bakra u morskoj vodi i elektrolitima.



Slika 11. Korozija bakra<sup>25</sup>

### 1.2.2. Metode ispitivanja korozije metala

Metode ispitivanja korozije su brojne. Najčešće se mogu podijeliti na:

- kontrola površine metala (vizualna ili mikroskopski),
- gravimetrijske metode,
- volumetrijske metode,
- analitičke metode,
- konduktometrijske metode,
- elektrokemijske metode.

**Kontrola površine metala** predstavlja vizualni pregled površine korodiranog metala pri čemu je moguće odrediti o kojem se obliku korozije radi, kakva je boja, veličina i postotak korozijskog produkta. Da bi se dobio što bolji uvid u stanje površine korodiranog metala i presjeka, materijali se pregledavaju uz pomoć mikroskopa

(svjetlosni i elektronski) radi uvećanja što daje bolji uvid u korozijski proces. Moguće je odrediti i sastav korozijskih produkata na određenim mjestima materijala primjenom raznih suvremenih tehnika, a neke od njih su rendgenska difrakcija, nuklearna magnetska rezonancija, infracrvena spektrometrija i dr.

**Gravimetrijske metode** se temelje na mjerenju promjena mase uzorka koji je izložen agresivnom mediju. Upotrebljavaju se metode mjerenja gubitka mase i metode mjerenja prirasta mase.

**Volumetrijske metode** temelje se na mjerenju volumena plina (vodika) nastalog prilikom korozije metala u kiselini ili utrošenog kisika prilikom oksidacije metala.

**Analitičke metode** temelje se na određivanju koncentracija korozijskih produkata u otopini primjenom raznih analitičkih metoda kao što su spektrofotometrija, polarografija, kolorimetrija, volumetrija i dr.

**Konduktometrijske metode** temelje se na mjerenju električnog otpora metalnih predmeta prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini.

**Elektrokemijske metode** primjenjuju se tehnike s istosmjernom strujom (engl. *direct current*, DC) ili izmjeničnom strujom (engl. *alternating current*, AC). Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se različite polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Cilj ovih mjerenja je što točnije definirati anodne i katodne procese koji se odvijaju pri procesu korozije materijala u određenom mediju. Metode temeljene na izmjeničnoj struji razvijene su nešto kasnije od metoda temeljenih na istosmjernoj struji. Karakteristična metoda mjerenja je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).<sup>22</sup>

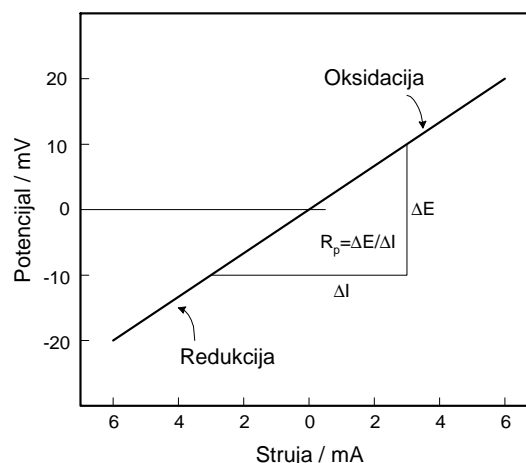


### 1.3. Eksperimentalne metode

- Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenskom periodu od 60 minuta ( $E_{OC}$ ),
- metoda linearne polarizacije,
- potenciodinamička polarizacijska metoda.

#### 1.3.1. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije ili metoda mjerenja polarizacijskog otpora podrazumijeva snimanje  $i$ - $E$  ovisnosti u uskom području potencijala tj.  $\pm 20$  mV vs.  $E_{OC}$ . Teorijske osnove ove metode postavili su znanstvenici Stern i Geary.<sup>26</sup> Kao što se vidi sa slike 12 struja linearno raste s porastom potencijala elektrode. Na korozijskom potencijalu struja je jednaka nuli. Elektrodni polaritet se mijenja iz katodnog u anodni pri prolazu kroz točku koja odgovara korozijskom potencijalu.



Slika 12. Eksperimentalno određivanje  $R_p$

Korozijska struja,  $i_{kor}$ , je u vezi s nagibom pravca na dijagramu preko sljedećeg izraza:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_k}{2.3(i_{kor})(b_a + b_k)} \quad (8)$$

gdje su  $b_a$  i  $b_k$  anodni i katodni Tafelovi nagibi ( $V \text{ dek}^{-1}$ ),  $\Delta E/\Delta i$  je nagib pravca na slici 12 s jedinicom otpora ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) te predstavlja korozijski ili polarizacijski otpor. Preuređenjem jednadžbe (8) dobiva se izraz za  $i_{kor}$ :

$$i_{kor} = \frac{b_a b_k}{2.3(b_a + b_k)} \left( \frac{\Delta i}{\Delta E} \right) \quad (9)$$

Kako je  $\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p$ , izraz (9) poprima oblik poznate Stern-Gearyeve jednadžbe:<sup>25</sup>

$$i_{\text{kor}} = \frac{b_a b_k}{2.3(b_a + b_k) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

Iz jednadžbe (10) proizlazi da što je veća vrijednost polarizacijskog otpora, manja je vrijednost korozijske struje, tj. manja je brzina korozije.<sup>25</sup>

### 1.3.2. Potenciodinamička polarizacija

Butler–Volmerova jednadžba je temelj metode Tafelove ekstrapolacije:<sup>22</sup>

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (11)$$

gdje je:

$i$  – gustoća struje ( $\text{A cm}^{-2}$ )

$i_0$  – gustoća struje izmjene ( $\text{A cm}^{-2}$ )

$\eta$  – prenapon (V)

$z$  – broj elektrona

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

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

$T$  – termodinamička temperatura (K)

$\alpha$  – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 – 1)

Ukoliko se poveća anodni prenapon, doći će do ubrzavanja reakcije oksidacije, a reakcija redukcije će se usporiti. Kada se prenapon poveća toliko da struja redukcije postane zanemariva, Butler–Volmerova jednadžba može se prikazati na sljedeći način:

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

Logaritmiranjem poprima oblik:

$$\eta = \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log i_0 + \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log i \quad (13)$$

Jednadžbu je moguće prikazati na sljedeći način, a naziva se Tafelova jednadžba:

$$\eta = a + b \times \log i \quad (14)$$

pri čemu su Tafelove konstante

$$a_a = \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log i_0 \quad (15)$$

$$b_a = \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \quad (16)$$

Suprotno, ako se povećava katodni prenapon ubrzava se reakcija redukcije, a smanjuje se reakcija oksidacije. Kada se prenapon poveća toliko da struja oksidacije postane zanemariva Butler–Volmerova jednadžba može se prikazati izrazom (17):

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ -\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (17)$$

Jednadžba (17) logaritmiranjem poprima oblik (18):

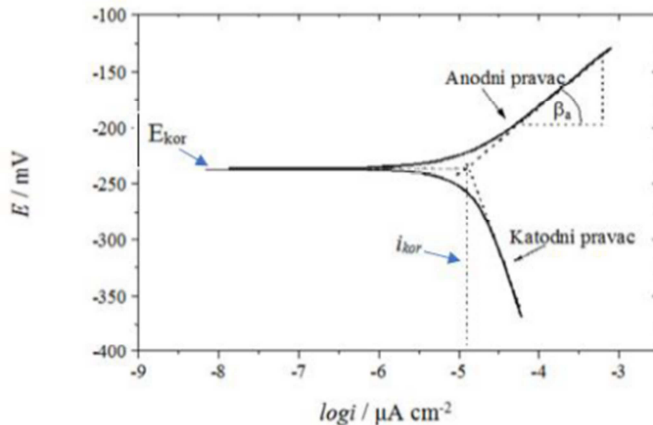
$$\eta = \frac{2,303 RT}{zF\alpha} \log i_0 - \frac{2,303 RT}{zF\alpha} \log i \quad (18)$$

Pri čemu su Tafelove konstante izražene kao:

$$a_k = \frac{2,303 RT}{zF\alpha} \log i_0 \quad (19)$$

$$b_k = -\frac{2,303 RT}{zF\alpha} \quad (20)$$

Mjerenja metodom potenciodinamičke polarizacije provode se promjenom potencijala radne elektrode (polariziranjem ispitivane elektrode) od potencijala otvorenog strujnog kruga u katodnom i anodnom smjeru. Eksperimentalno izmjerene vrijednosti gustoće struje  $i$  i potencijala  $E$  prikazuju se u polu-logaritamskom obliku kao  $E - \log i$  (slika 13). Na prikazanoj polarizacijskoj krivulji moguće je uočiti dva linearna područja, jedno na anodnoj, a drugo na katodnoj grani krivulje - tzv. Tafelova područja. Vrijednost gustoće korozijske struje dobiva se ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje na vrijednost korozijskog potencijala, a iz nagiba linearnih dijelova izračunavaju se Tafelove konstante<sup>22</sup>



**Slika 13.** Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja.<sup>22</sup>

Ukoliko se ekstrapolacijski pravci ne sijeku na korozijskom potencijalu, tada kompleksniji mehanizmi utječu na jednu od reakcija. U ovom slučaju za određivanje korozijske struje koristi se linearnija Tafelova krivulja. Metoda je brza i omogućuje izravno određivanje korozijske struje, ali je destruktivna, pa je nakon svakog mjerenja potrebno provesti odgovarajuću obradu elektrode.

### 1.3.3. Elektronska pretražna mikroskopija

Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoji se od skeniranja površine ispitivanog uzorka s veoma preciznim i fokusiranim snopom elektrona. U komori mikroskopa na nosaču se nalazi uzorak, a katoda smještena u emisijskoj komori predstavlja izvor elektrona. Elektrone u uzorku pobuđuje snop elektrona iz katode. Elektroni iz katode (tzv. elektronski top) se ubrzavaju na putu između katode i anode pod visokim naponom. Pomoću magnetskih leća elektroni se usmjeravaju i fokusiraju na površinu uzorka. Za vrijeme rada kolona i komora elektronskog mikroskopa se nalaze pod niskim ili visokim vakuumom. Za dobivanje slike i provođenje SEM analize koriste se razni efekti nastali prilikom udara elektrona u površinu uzorka. Pretražni elektronski mikroskop može koristiti slijedeće osnovne tipove detektora:<sup>27</sup>

- SE (engl. *Secondary Electron*) – detektor sekundarnih elektrona,
- BSE (engl. *Back Scatter Electron*) – detektor povratnog raspršenja,
- EDS (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*) – energijsko disperzijski spektrometar.

Odbijene elektrone iz elektronskog snopa mikroskopa nastale prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak nazivamo elektronima povratnog raspršenja ili BSE. Takve elektrone detektiramo pomoću detektora povratnog raspršenja. Mikrosnimak uzorka se pomoću BSE detektora prikazuje u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. Izbijene elektrone iz elektronskog omotača atoma uzorka nastale u trenutku sudara snopa elektrona i uzorka nazivamo sekundarni elektroni ili SE. SE detektor je posebno pogodan za proučavanje morfologije s obzirom da prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji. Nakon izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje prazno mjesto. Navedeno prazno mjesto se zatim popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Pri tom se emitira jedan kvant energije ili X-zraka prilikom skoka elektrona. Za svaki kemijski element je karakteristična energija ovako nastalog zračenja te EDS detektor detektira ovu vrstu zračenja. Na temelju X zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa možemo odrediti kemijski sastav uzorka pomoću EDS detektora. Karakterizacija mikrostrukture istraživane CuAlMn legure provedena je pri različitim povećanjima na pretražnom elektronskom mikroskopu TESCAN VEGA 5136LS (slika 14.).



**Slika 14.** *Pretražni elektronski mikroskop TESCAN VEGA 5136LS*

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Priprema radne elektrode

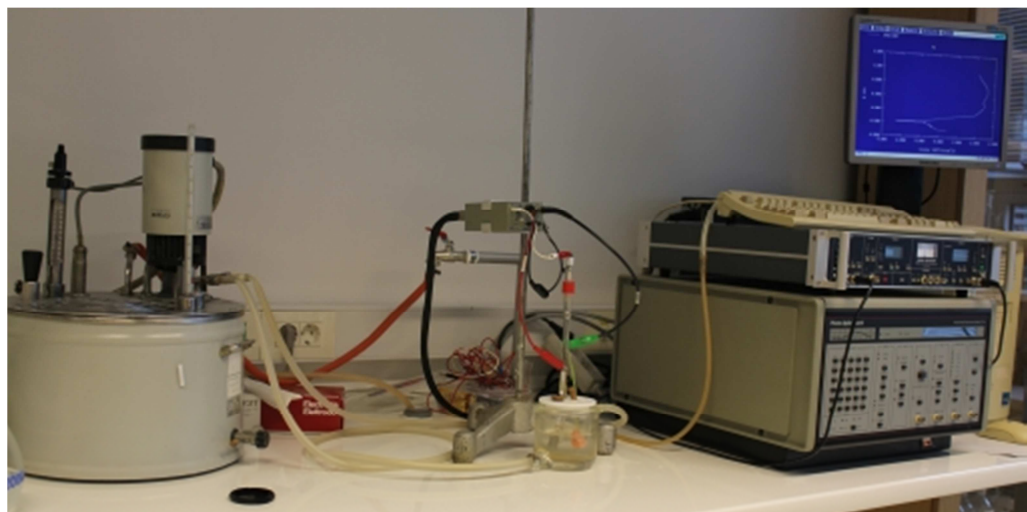
Za proizvodnju traka legure CuAlMn sastava 82,2% Cu, 10,4% Al i 7,4% Mn korištena je metoda brzog hlađenja. Legura se priprema taljenjem komponenti legure u peći u inertnoj atmosferi argona, koja sprječava oksidaciju i onečišćenje legure prilikom taljenja. Talina pada na brzorotirajući bakreni kotač 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  $\mu\text{m}$ . Cijeli postupak se odvija u inertnoj atmosferi argona.

Rezanjem traka legure CuAlMn na odgovarajuće dimenzije, njihovim lemljenjem s izoliranom bakrenom žicom te izolacijom s poliakrilatom dobivene su elektrode na kojima su provedena elektrokemijska mjerenja. Elektrode su prije mjerenja odmašćene u ultrazvučnoj kupelji u etanolu te su intenzivno isprane deioniziranom vodom.

### 2.2. Aparatura

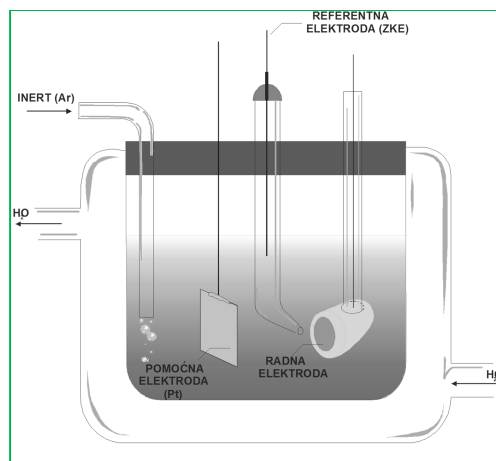
Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu su provedena na aparaturi koja je prikazana na slici 15, a koja se sastojala od sljedećih komponenti:

- standardne korozivne ćelije s dvostrukom stjenkom,
- PAR M273A potencijostata/galvanostata,
- računala s programom za korozivna mjerenja,
- termostatske kupelji.



Slika 15. Aparatura za elektrokemijska mjerenja

Stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stijenki (slika 16), omogućavao je povezivanje s termostatom i održavanje temperature elektrolita na željenoj vrijednosti. Protuelektroda je bila izrađena od platinskog lima, dok je kao referentna elektroda korištena zasićena kalomel elektroda (ZKE), koja je bila smještena u Luggin kapilaru preko koje je bila u kontaktu s radnom elektrodom.



**Slika 16.** Shematski prikaz staklenog elektrokemijskog reaktora

### 2.3. Priprema otopine

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu provedena su u 0,9 % NaCl otopini, pH=7,4. Otopine su pripravljene otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi. Vrijednosti pH otopina mjerene su pH-metrom MetlerToledo Seven Multi, a točne vrijednosti pH podešavane su pomoću 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HCl i 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH otopine. Otopina elektrolita je intenzivno propuhivana s argonom u trajanju od 10 minuta prije uranjanja elektrode u otopinu, a lagano propuhivanje je nastavljeno i tijekom mjerenja.

## 2.4. Metode mjerenja

U ovom radu je ispitan utjecaj promjene temperature na koroziju legure CuAlMn u 0,9% NaCl otopini. Ispitivanja utjecaja temperature na koroziju legure CuAlMn provedena su na temperaturama od 10 °C, 24°C, i 50°C.

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

Mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije provedeno je u području potencijala -20 mV do +15 mV prema  $E_{OC}$  uz zadanu brzinu promjene potencijala od 0,2 mV/s.

Metoda potenciodinamičke polarizacije je posljednja elektrokemijska metoda koja se koristila u ovom radu zbog svoje destruktivnosti. Mjerenje se provodilo u području potencijala od -250 mV do 700 mV prema  $E_{OC}$  uz brzinu promjene potencijala u iznosu od 0,5 mV/s.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površine elektroda isprane su u deioniziranoj vodi, a zatim im je površina ispitana pomoću optičkog mikroskopa prikazanog na slici 17 pri različitim uvećanjima, a uzorak je nakon toga stavljen na sušenje u eksikator.



**Slika 17.** Svjetlosni mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

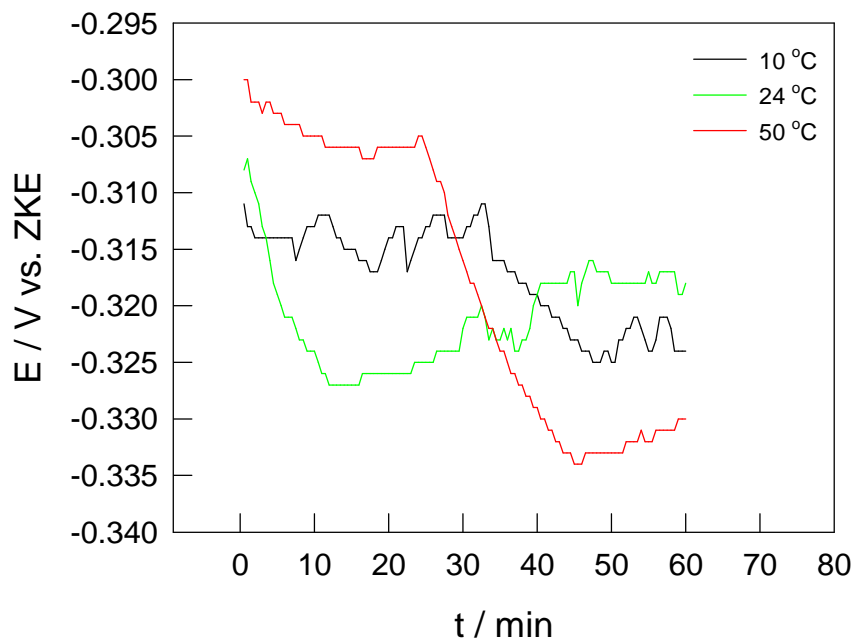
Detaljnija analiza stanja površine napravljena je pretražnim elektronskim mikroskopom uz različita uvećanja u Laboratoriju za razvoj i primjenu materijala Metalurškog fakulteta u Sisku, a također je napravljena i EDS analiza površine kako bi se utvrdili udjeli pojedinih elemenata na površini pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa TescanVega TS5136LS.



### 3. REZULTATI

#### 3.1. Rezultati praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga

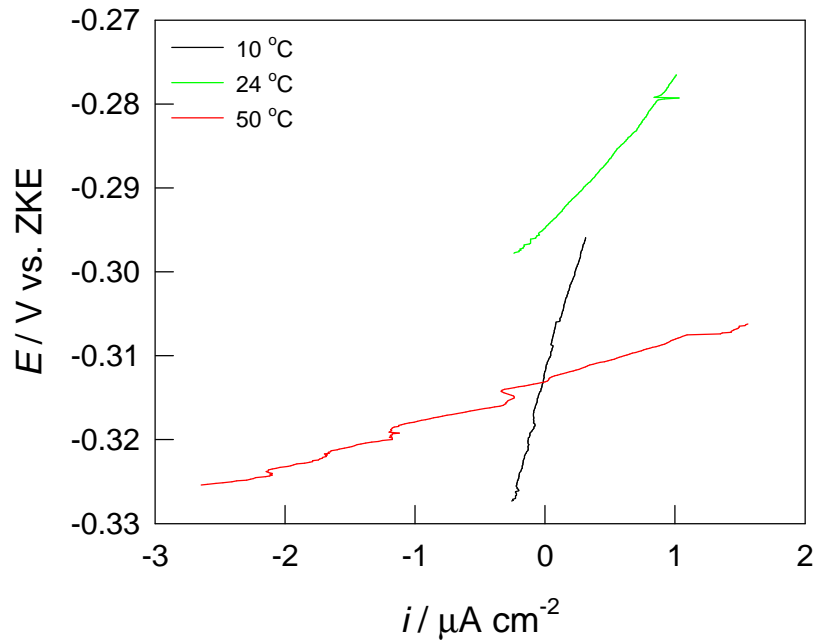
Na slici 18 prikazani su rezultati mjerenja promjena potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri različitim temperaturama elektrolita.



**Slika 18.** Vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u 0,9% NaCl otopini (pH = 7,4) pri različitim temperaturama elektrolita

### 3.2. Rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije

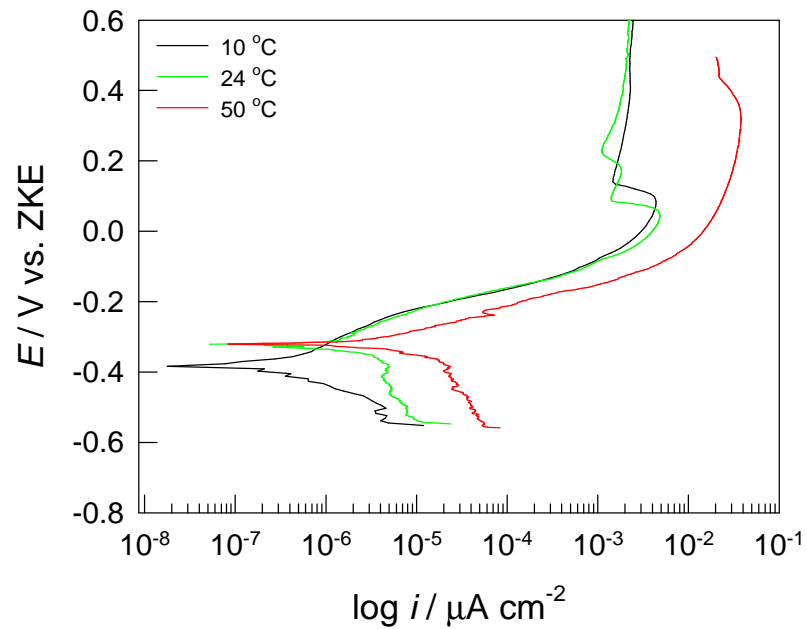
Na slici 19 prikazani su rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri različitim temperaturama elektrolita.



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

### 3.3. Rezultati mjerenja potenciodinamičkom polarizacijskom metodom

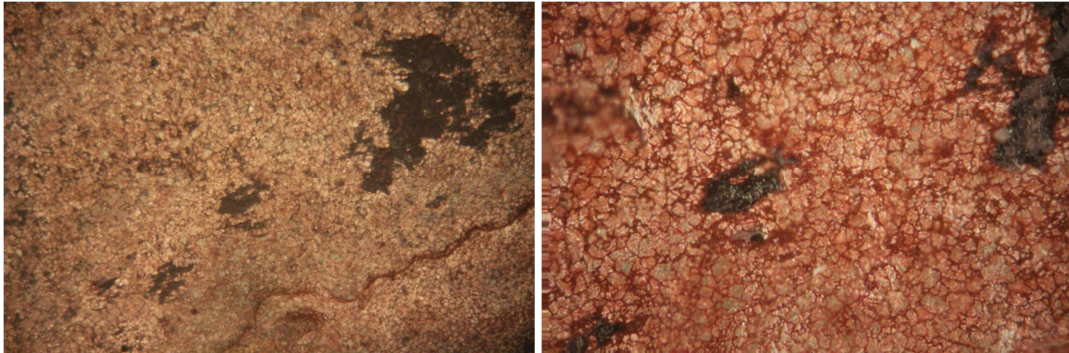
Na slici 20 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri različitim temperaturama elektrolita.



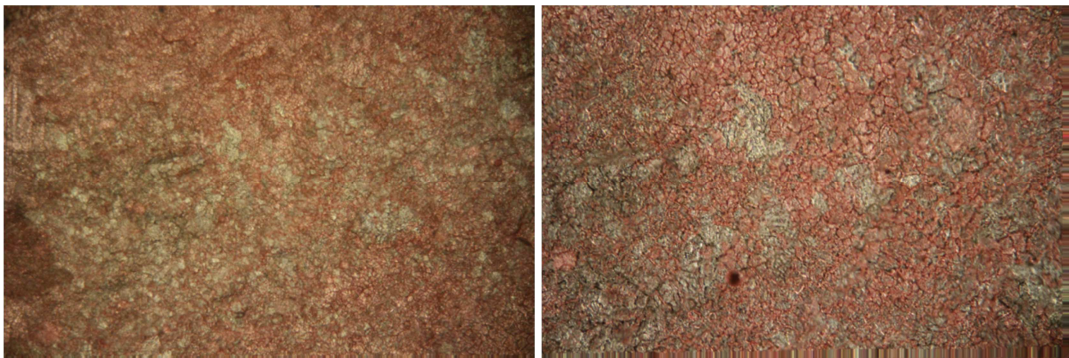
**Slika 20.** Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAlMn leguru u 0,9% NaCl otopini (pH = 7,4) pri različitim temperaturama elektrolita

### 3.4. Rezultati ispitivanja površine svjetlosnim mikroskopom

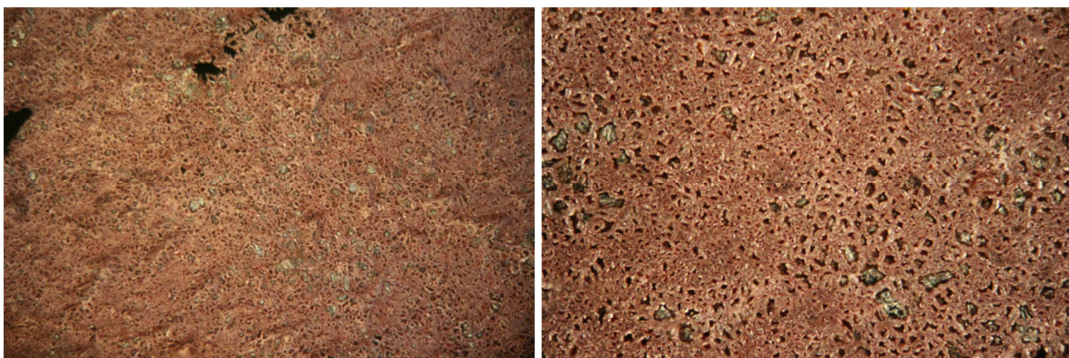
Stanje površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja ispitano je svjetlosnim mikroskopom uz uvećanja od 100 i 200 puta



**Slika 21.** Površina CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini ( $pH = 7,4$ ) pri  $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz uvećanje od 100 i 200 puta



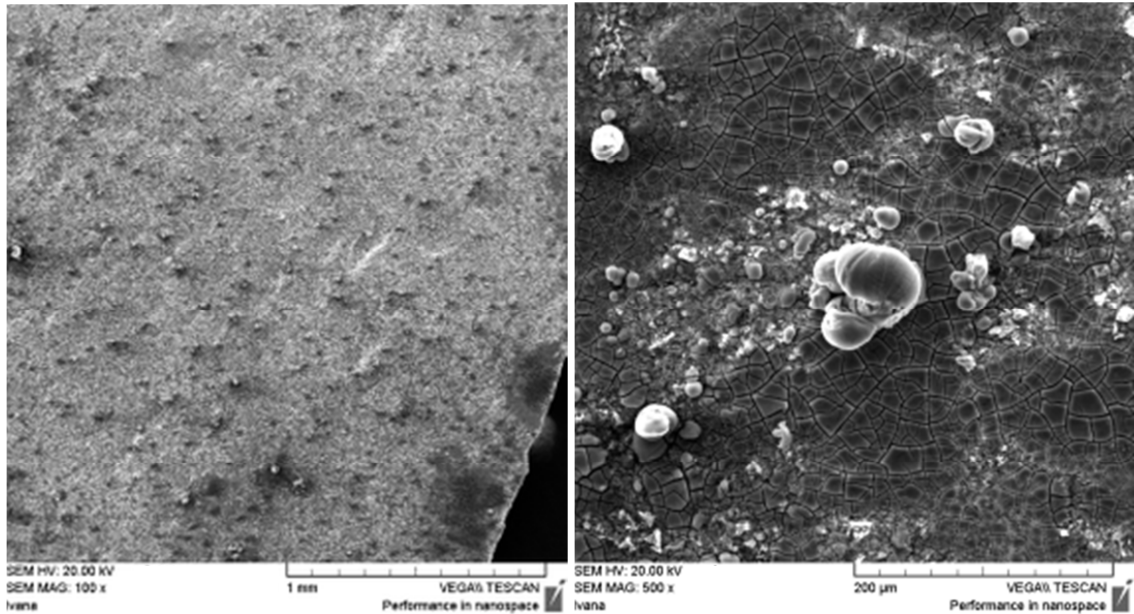
**Slika 22.** Površina CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini ( $pH = 7,4$ ) pri  $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz uvećanje od 100 i 200 puta



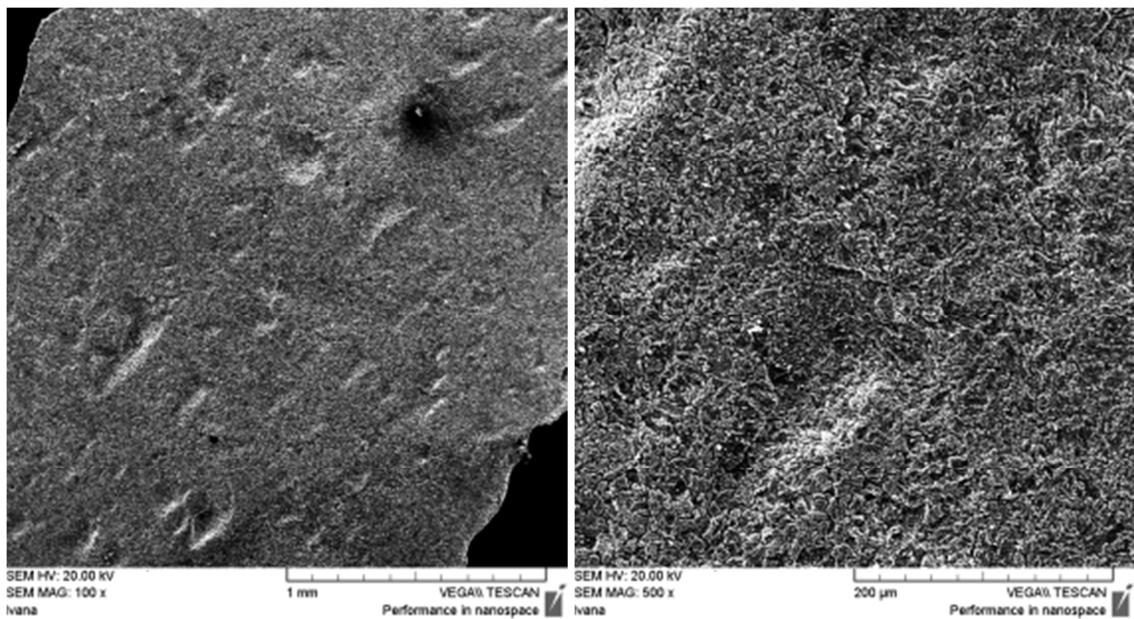
**Slika 23.** Površina CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini ( $pH = 7,4$ ) pri  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz uvećanje od 100 i 200 puta

### 3.5. Rezultati ispitivanja površine pretražnim elektronskim mikroskopom

Detaljnija analiza stanja površine napravljena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa, dok je elementarni sastav određen u pojedinim točkama primjenom energetske disperzivne rendgenske spektroskopije (EDS).

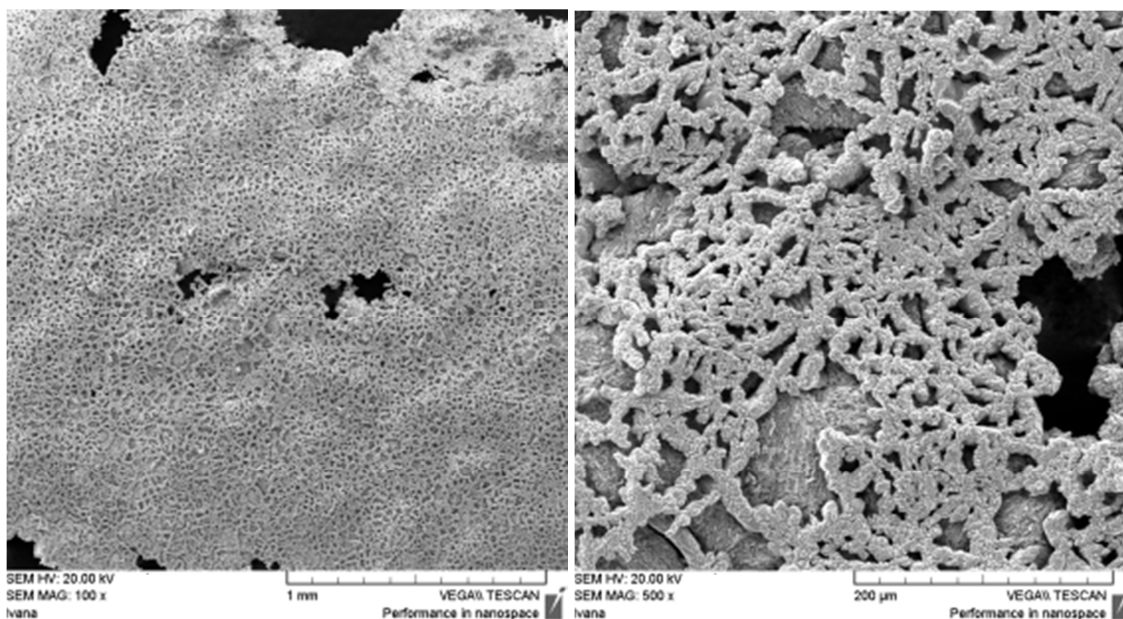


**Slika 24.** Površina CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini ( $pH = 7,4$ ) pri  $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz uvećanje od 100 i 500 puta



**Slika 25.** Površina CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini ( $pH = 7,4$ ) pri  $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz uvećanje od 100 i 500 puta

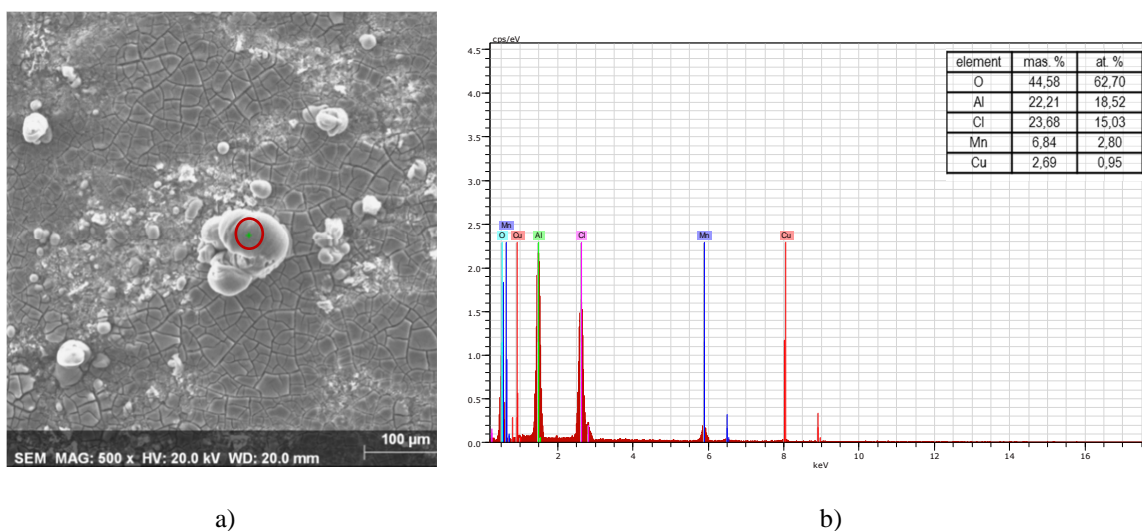




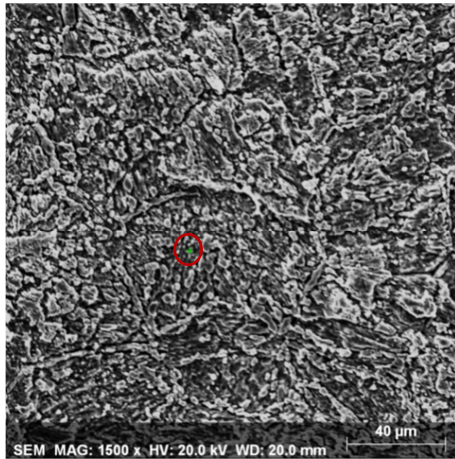
**Slika 26.** Površina CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini ( $pH = 7,4$ ) pri  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz uvećanje od 100 i 500 puta

### 3.6. EDS analiza površine uzoraka

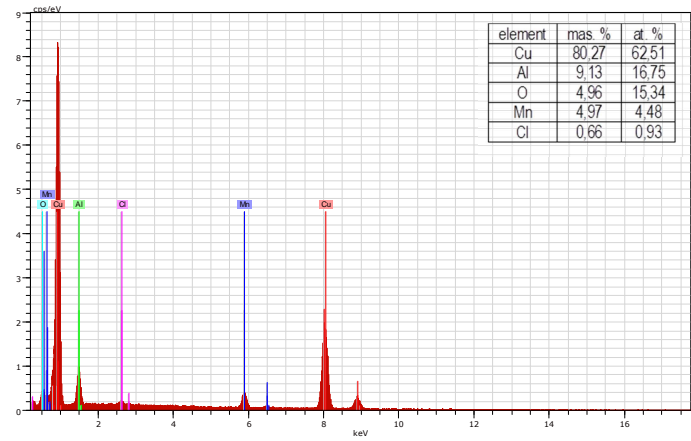
Na odabranim uzorcima elektroda napravljena je elementarna analiza površine u pojedinim točkama metodom energetski disperzivne rendgenske spektroskopije, a rezultati su prikazani na slikama 27-29:



**Slika 27.** a) SEM snimka CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini ( $pH = 7,4$ ) pri  $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  s označenim točkom za EDS analizu; b) EDS analiza površine

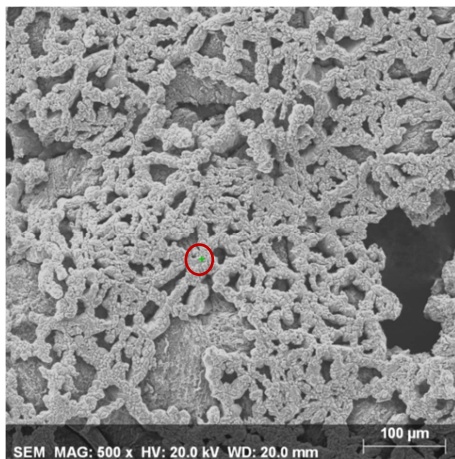


a)

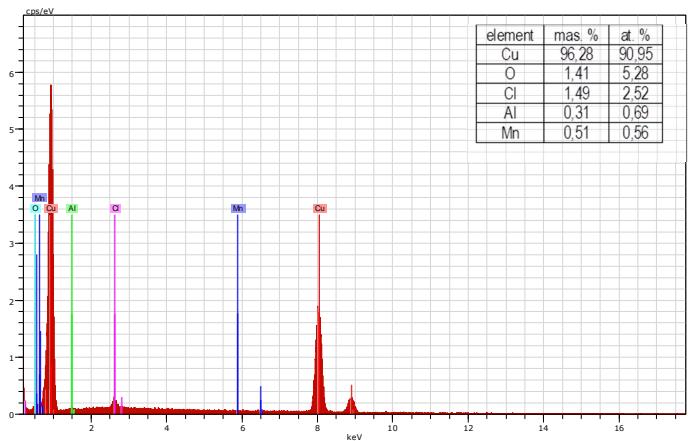


b)

**Slika 28.** a) SEM snimka CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini ( $pH = 7,4$ ) pri  $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$  s označenim točkom za EDS analizu; b) EDS analiza površine



a)



b)

**Slika 29.** a) SEM snimka CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini ( $pH = 7,4$ ) pri  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  s označenim točkom za EDS analizu; b) EDS analiza površine

#### 4. RASPRAVA

U ovom radu ispitan je utjecaj temperature elektrolita na korozijsko ponašanje legure CuAlMn sastava 82,2 % Cu, 10,4 % Al i 7,4 % Mn proizvedene u obliku trake metodom brzog hlađenja. Na slici 18 prikazani su rezultati mjerenja promjena potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAlMn leguru u 0,9 % NaCl otopini (pH = 7,4) pri različitim temperaturama elektrolita. Vidljivo je da po uranjanju elektroda u otopinu elektrolita dolazi do promjena potencijala otvorenog strujnog kruga. Promjene se uglavnom manifestiraju u negativiranju potencijala otvorenog strujnog kruga te njegovoj naknadnoj stabilizaciji. Iz prikazanih dijagrama ne možemo uočiti pravilnost promjena s obzirom na temperaturu elektrolita. Konačne vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga imaju relativno sličnu vrijednost i razlikuju se unutar 30-tak mV s time što je najnegativniju vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga pokazao uzorak CuAlMn legure uronjen u otopinu NaCl zagrijanu na 50 °C dok je najpozitivniju vrijednost potencijala pokazao uzorak CuAlMn legure u NaCl otopini pri 24 °C.

Nakon 60 minutnog praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga pristupilo se mjerenju metodom linearne polarizacije čiji su rezultati prikazani na slici 19. Iz slike je vidljivo da s povišenjem temperature elektrolita dolazi do opadanja nagiba linearnih dijelova krivulja što ukazuje i na smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora. Numeričke vrijednosti određene iz nagiba pravaca prikazanih na slici 19 dane su u tablici 1.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja napravljena su u širokom području potencijala u cilju utvrđivanja anodnog ponašanja ispitivane legure pri različitim temperaturama elektrolita, a rezultati su prikazani na slici 20. Porastom temperature elektrolita rastu anodne i katodne gustoće struje što rezultira i većom korozijskom strujom odnosno intenzivnijom korozijom.

Numeričke vrijednosti korozijskih parametara određenih iz polarizacijskih mjerenja prikazane su u tablici 2.

**Tablica 2.** Korozijski parametri za CuAlMn leguru u 0,9% NaCl otopini

T / °C	$E_{kor} / V$	$i / \mu A cm^{-2}$	$R_p / k\Omega cm^2$
10	-0,383	0,50	56,868
24	-0,307	1,91	17,287
50	-0,292	8,86	4,989



Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja korodirane površine elektroda su ultrazvučno očišćene u deioniziranoj vodi, osušene, a zatim im je površina ispitana svjetlosnim mikroskopom uz uvećanja od 100 i 200 puta. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 21-23. Na slici 21, koja prikazuje površinu CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini (pH = 7,4) pri  $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz uvećanje od 100 i 200 puta vidljivi su ostaci korozivskih produkata (smeđi dijelovi na slici). Veće uvećanje pokazuje raspucanu površinu uslijed korozivskih procesa. Povišenjem temperature korozivska oštećenja postaju intenzivnija što je vidljivo na slikama 22 i 23.

Detaljnije informacije o stanje površine uzoraka nakon polarizacijskih mjerenja dobivene su ispitivanjem pretražnim elektronskim mikroskopom, a rezultati ispitivanja su prikazani na slikama 24-26. Površinski ostaci korozivskih produkata jasno su vidljivi na slici 24 na kojoj je prikazana površina CuAlMn legure nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,9% NaCl otopini (pH = 7,4) pri  $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz uvećanje od 100 i 500 puta. Značajno veća korozivska oštećenja vidljiva su na površini elektrode nakon polarizacijskih mjerenja pri  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  (slika 25), dok je na slici 26 na pojedinim mjestima na površini došlo do potpunog otapanja legure i pojave većih pukotina.

Na odabranim uzorcima elektroda napravljena je elementarna analiza površine u pojedinim točkama metodom energetski disperzivne rendgenske spektroskopije (EDS), a rezultati su prikazani na slikama 27-29. Analiza površinskog produkta korozije na uzorku nakon potenciodinamičke polarizacije provedene pri  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (slike 27 a) i b)) pokazala je da se sastoji u najvećem postotku od O, Al i Cl te u malom postotku od Mn i Cu, iz čega se može zaključiti da se radi o aluminijevom oksidu i oksikloridnim kompleksima. Kod polarizacijskih mjerenja pri višim temperaturama elektrolita dolazi do smanjenja postotka aluminijskog oksida, kisika, klora i mangana uz istovremeni porast postotka bakra što ukazuje na otapanje površinskih korozivskih produkata uslijed intenzivnijeg odvijanja korozivskih procesa.

## 5. ZAKLJUČAK

- Po uranjanju CuAlMn elektroda u otopinu elektrolita dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga te njegove naknadne stabilizacije. Konačne vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga imaju relativno sličnu vrijednost i razlikuju se unutar 30-tak mV s time što je najnegativniju vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga pokazao uzorak CuAlMn legure uronjen u otopinu NaCl zagrijanu na 50 °C.
- Porastom temperature elektrolita dolazi do opadanja nagiba linearnih dijelova krivulja što ukazuje i na smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora.
- Porastom temperature elektrolita rastu anodne i katodne gustoće struje, a time i korozijska struja odnosno korozija materijala je intenzivnija.
- Ispitivanja površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja svjetlosnim i pretražnim elektronskim mikroskopom pokazala su da s povišenjem temperature elektrolita dolazi do sve većih oštećenja površine uslijed intenzivnije korozije.
- EDS analiza na odabranim mjestima površine elektroda nakon polarizacijskih mjerenja pokazala je da pri višim temperaturama elektrolita dolazi do smanjenja postotka aluminijskog, kisika, klora i mangana uz istovremeni porast postotka bakra što ukazuje na otapanje površinskih korozijskih produkata uslijed intenzivnijeg odvijanja korozijskih procesa.

## 6. LITERATURA

1. *L. M. Schetky*, Shape-Memory Alloys, *Sci. Am.* 241 (1979) 74-82.
2. *A. Vračan*, Analiza prijelomnih površina CuAlNi legura s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
3. *I. Škrinjarić*, Utjecaj toplinske obrade na mehanička svojstva CuAlMn legure s prisjetljivosti oblika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
4. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kem. Ind.* 63 (9-10) (2014) 331-344.
5. *S. M. Al-Qawabah*, Effect of direct extrusion on the microstructure, microhardness, surface roughness and mechanical characteristics of Cu-Zn-Al shape memory alloy, *JJMIE* 6 (2012) 175-181.
6. Texas A&M Smart Lab, „Introduction to Shape Memory Alloys“, <http://smart.tamu.edu/overview/overview.html>, 2006.
7. *A. C. Kneissl, E. Unterweger, M. Bruncko, G. Lojen, K. Mehrabi, H. Scherngell*, Microstructure and properties of NiTi and CuAlNi shape memory alloys, *MJOM* 14 (2008) 89-100.
8. *J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, M. A. Gibson*, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* 56 (2014) 1078-1113.
9. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (I.dio): najznačajnija svojstva, *Kem. Ind.* 63 (9-10) (2014) 323-330.
10. *D. Čubela*, Legure koje pamte svoj oblik, *Mašinstvo* 2 (2002) 83-92.
11. *K. Otsuka, C. M. Wayman*, Shape Memory Materials, University of Cambridge, Cambridge, England, 1998.
12. *H. Funakubo* (Ed.), Shape Memory Alloys, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, SAD, 1987.
13. *K. K. Alaneme, E. A. Okotete*, Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options – A review of copper and iron based shape memory metallic systems, *Eng. Sci. Technol. Int J.* 19 (3) (2016) 1582 – 1592.
14. *Y.Q. Jiao, Y.H. Wen, N. Li, J.Q. He, J. Teng*, Effect of solution treatment on damping capacity and shape memory effect of a CuAlMn alloy, *J. Alloy. Compd.* 491 (2010) 627 – 630.

15. *U.S. Mallik, V. Sampath*, Effect of composition and ageing on damping characteristics of Cu–Al–Mn shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng.* 478 (1–2) (2008) 48– 55.
16. URL: <http://textarchive.ru/c-2289447-pall.html> (1. 7. 2019.)
17. *M. Gojić, S. Kožuh, B. Kosec, I. Anžel*, Properties and applications of shape memory alloys, IX Naučno – stručni simpozij „Metalni i nemetalni materijali“, Zenica, 2012., 13-23.
18. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, D. Čubela*, Razvoj Cu slitina s prisjetljivosti oblika, Conference Proceedings of Techno – Educa 2012., Zenica, BiH, 2012., 82-87.
19. *R. Zarnetta, S. Kneip, Ch. Somsen, A. Ludwig*, High – throughput characterization of mechanical properties of Ti-Ni-Cu shape memory thin films at elevated temperature, *Mat. Sci. Eng. A* 528 (2011) 6552-6557.
- 20 URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Melt\\_spinning](https://en.wikipedia.org/wiki/Melt_spinning) (1. 7. 2019.)
21. *Lj. Grlić*, Mali kemijski leksikon, Naprijed, Zagreb, 1988.,str 110.
22. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
23. *A. Granić*, Inhibitori korozije bronce, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
24. *G. D. Bengough, R.M. Jones, R. Pirret*, Diagnosis od brass condenser tube corrosion, *J. Inst. Metals* 23 (1920) 65-158.
25. URL: <https://www.pexels.com/photo/copper-corroded-corrosion-pipe-1156542/> (1. 7. 2019.)
26. *M. Stern, A. L. Geary*, Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56-63.
27. *L. Šimeg*, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.