

KOROZIJA SMA MATERIALA

Stanica Nedović, Špiro Ivošević

Univerzitet Crne Gore, Pomorski fakultet Kotor, Put I Bokeljske brigade, 85 331 Dobrota, Crna Gora, spiroi@ucg.ac.me

SAŽETAK

Istraživanje novih materijala na bazi memorijskog oblika danas zauzima posebnu pažnju istraživača u raznim industrijskim oblastima, kao što su medicina, saobraćaj, robotika i dr. U ovom radu se analizira mogućnost primjene SMA (*shape memory alloys*) u pomorskoj industriji u smislu praćenja ponašanja legura memorijskog oblika u različitim morskim okruženju. Predmet istraživanja su legure Cu-Al-Ni i Ni-Ti CC obrađene kontinuiranim livenjem u pravougaonog obliku šipki i Ni-Ti as cast obrađena livenjem u okruglom obliku diska. Uzorcima je mjerena hemijski sastav na početku, nakon šest i dvanaest mjeseci. Uzorci su analizirani metodom energijskom disperzionom spektrofotometrijskom analizom koja prikazuje promjene hemijskog sastava. Prema dobijenim rezultatima, oksidacija kod Cu-Al-Ni ukazuje na pasivizaciju aluminijuma i pad bakra koji ukazuje formiranje jama, dok oksidacija kod Ni-Ti legura ukazuju na pasivizaciju titanijuma. Upoređujući Ni-Ti legure, može se zaključiti da Ni-Ti CC ukazuje na ravnomjerni hemijski sastav nikla i titanijuma i time na bolje ponašanje u morskome okruženju od Ni-Ti as cast. Praćenjem hemijskog sastava kod svih legura zaključujemo da je najintenzivniji proces korozije na površini mora, dok je najslabiji na zraku.

Ključne riječi: legure memorijskog oblika, Ni-Ti, Cu-Al-Ni, korozija, morska voda.

UVOD

Odbor za tehničku saradnju odobrio je vezu između rada tehničke pomoći IMO-a (International maritime organization – Međunarodna pomorska organizacija) i Agende za održivi razvoj do 2030. godine (IMO, 2017). Agenda za održivi razvoj do 2030 i njeni ciljevi održivog razvoja SDG (Sustainable Development Goals) nacrt su za postizanje bolje i održivije budućnosti (IMO, 2019). Konvencija zahtijeva da brodovi imaju plan reciklaže i popis opasnih materijala, također radi na jačanju tehničkih kapaciteta u upravljanju otpadnim vodama na brodovima i u lukama, kao i na promociji reciklaže, čistijih tehnologija proizvodnje (IMO, 2020). Da bi se podstakao prenos tehnologije IMO je uspostavio globalnu mrežu centara za pomorsku tehnološku suradnju MTCC (Maritime Technology Cooperation Centres) kako bi promovisao primjenu tehnologija sa niskim emisijama ugljenika i operacijama u pomorskom saobraćaju kao i podsticaj primjene moderne informacijske i komunikacione tehnologije i elektronske razmjene informacija između brodova i luka (IMO, 2020). Cilj ovog rada je doprinijeti inovaciji novih materijala u izgradnji i industrijalizaciji u pomorskim svrhama.

SMA – legure memorijskog oblika (SMA – *shape memory alloys*) obimno su proučavane zbog njihovih naprednijih osobina. Razvojem tehnologije SMA-i poput binarnih i ternarnih sistema na bazi Cu (Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn), Ni-Ti i visokotemperaturne legure memorijskog oblika obično se koriste u automobilske, vazduhoplovne i medicinske industriji (Canbay et al, 2013). SMA – legure memorijskog oblika koriste martenzitno austenitnu transformaciju da bi dostigle superelastičnost ili pseudoelastičnost, OWME – jednosmjerni efekat memorijskog oblika (OWME – *one way memory effect*) i TWME – dvosmjerni efekat memorijskog oblika (TWME – *two way memory effect*) (Rottier, Van-den-Broeck, Peeters, & Arras, 2011). SMA karakteriziraju temperature austenita i martenzita na početku i na kraju (As – austenite start, Af – austenite finish, Ms – martensite start, Mf – martensite finish). Ove karakteristične temperature mogu se promijeniti toplotnom obradom ili naprezanjem (Canbay, & Karagoz, 2013). Proizvodne tehnologije SMA – legura memorijskog oblika su indukcijsko

topljenje, topljenje električnim lukom, tehnika predilnog topljenja – melt spinning technique, metalurgija prahova, sinteza sagorijevanja itd. Proizvodi mogu biti toplo obrađeni (kovanje, valjanje), hladna obrada (vučenje žice, valjanje) itd (Kneissl, Unterweger, & Lojen, 2006; Ibarra, Vicente-Recarte, Pérez-Landazábal, Nó, & San-Juan, 2004). Posljednjih godina tehnika kontinuiranog livenja jedna je od tehnologija proizvodnja SMA – legura na osnovi Cu-Al-Ni zahvaljujući posebnom konkurentnom mehanizmu rasta kristala i stvaranju livenog proizvoda povoljne teksture (Gojić et al., 2011; Wang, Liu, & Xie, 2012). Pošto je rastopljeni Ni-Ti vrlo reaktivan, obično se proizvodi vakuumskim indukcijskim topljenjem VIM (Vacuum induction melting) ili vakuumskim lučnim taljenjem VAR (Vacuum arc remelting). Odgovarajućim površinskim obradama otpornost na koroziju može se značajno poboljšati. U proizvodnji žica, šipki, cijevi i tankih limova, gore opisani alternativni postupci ne mogu se primijeniti. Takvi se proizvodi i dalje proizvode livenjem, valjanjem i izvlačenjem (žice). Ako proizvodnja počinje sa debelim ingotima, potrebne su brojne faze valjanja i međužarenja kako bi se dobio željeni poluproizvod koji je dugotrajan i skup. U takvom slučaju kontinuirano livenje može biti poželjnija alternativa kod livenja ingota (Lojen, Stambolić, Šetina-Batić, & Rudolf, 2020).

SMA legure Cu-Al-Ni podložne su koroziji u gaziranoj vodi koja sadrže sulfide. Jamičasta korozija – pitting corrosion se takođe može pojaviti ispod naslaga i na povišenim temperaturama (Ijsseling, 1989). SMA legure Cu-Al-Ni pokazuju podložnost okruženju i sa time nastanak korozijskih procesa kao što su napetosno korozijsko pucanje (SCC – stress corrosion cracking), korozijski zamor (CF – corrosion fatigue) i vodonična krtost (HE – hydrogen embrittlement) (Esmailzadeh, Aliofkhazraei, & Sarlah, 2018). Pri brzinama vode nad $2 - 5 \text{ ms}^{-1}$, u zavisnosti od sastava legure i rasporeda postrojanja, može da dođe do erozijskog napada (Ijsseling, 1989). Prema ispitivanjima različitih autora otkriveno je da SMA legure Ni-Ti ima dobru otpornost na napetosno korozijsko pucanje i dobru otpornost u morskom okruženju (Baumann, 2004). Novija ispitivanja Ni-Ti legure mogu pokazati određenu podložnost do jamičaste korozije (pitting corrosion) i napetosnog korozijskog pucanja (stress corrosion cracking – SCC) u mirnoj morskoj vodi. Njihova otpornost na erozijsku koroziju mnogo je bolja od otpornosti legura na bazi bakra. Ovaj rad obuhvata 4 poglavlja. U teorijskom dijelu opisane su opšte osobine legura memorijskog oblika, osobine i primjene legura Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC. Detaljno je izučena njihova korozijska otpornost i mogući oblici oštećenja u morskom okruženju. Rad se oslanja na sistematizaciju podataka iz EDX analize da bi se dobila raspodjela hemijskog sastava legura Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC koje su izložene različitim okruženjima (na zraku, na površini mora i u moru) u vremenskom periodu do dvanaest mjeseci. Analizirani su rezultati ispitivanja i izvedeni zaključci.

MATERIJALI I METODE

Proizvodnja i priprema materijala

Legure Cu-Al-Ni i Ni-Ti proizvode se različitim proizvodnim tehnikama. Da se prevaziđe stvaranje grubih SMM zrna, primjenjuju se nove tehnike obrade, poput kontinuiranog lijevanja (CC). Uzorci su urađeni na Mašinskom fakultetu u Mariboru. Nadamo se da će ova tehnologija kasnije omogućiti veliki industrijski model za proizvodnju novih proizvoda sa visokom dodanom vrijednošću sa poboljšanim funkcionalnim svojstvima (uključujući mehanička, korozijska svojstva itd.) koji će imati direktnu primjenu u medicini, kao i u morskoj industriji (Ivošević, Majerić, Vukičević, & Rudolf, 2020).

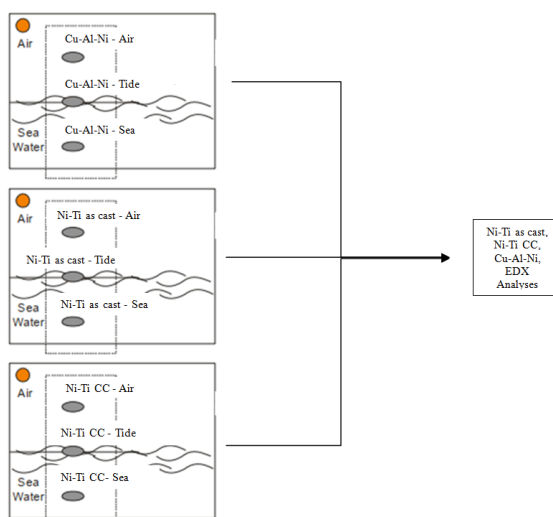
Istraživane su legure Ni-Ti-na koje su obrađivane livenjem - as cast i kontinuiranim livenjem - CC kao i legura Cu-Al-Ni obrađena kontinuiranim livenjem na slici 1 (a), (b) i (c). Uzorci su upotrebljeni za istraživanje ponašanja legura u različitim okruženjima – zonama na zraku, na površini mora i u moru u vremenskom periodu nakon šest i dvanaest mjeseci. Upotrebjeno je 18 komada (na svaku leguru po tri komada koje su istraživane u periodu od početka do šest mjeseci i po tri komada na svaku leguru koje su istraživane u periodu od početka do dvanaest mjeseci). Na slici 1 prikazane su legure iz kojih su izrezani istraživani uzorci.



Slika 1. Ni-Ti CC (a), Cu-Al-Ni (b) i Ni-Ti as cast (c) (Ivošević, Vastag, Majerić, Kovač i Rudolf, 2020).
Figure 1. Ni-Ti CC (a), Cu-Al-Ni (b) and Ni-Ti as cast (c) (Ivošević, Vastag, Majerić, Kovač, & Rudolf, 2020).

Metode i analiza podataka

Slika 2 prikazuje konceptualni model istraživanja. Rad se oslanja na fazi analize podataka koja uključuje polukvantitativne podatke o hemijskom sastavu metala iz EDX analize i određuje korozivne proizvode na istraživanim uzorcima. EDX analiza je fokusirana na uzorke Ni-Ti as cast, Ni-Ti CC i Cu-Al-Ni legure u zonama u atmosferi, na površinskom moru i u moru. Na svakom uzorku izvršena je EDX analiza - ispitan je svaki broj uzorka i za svaki uzorak promatran je određeni broj spektra (Ivošević et al., 2020a). U tabeli 15 prikazani su brojevi uzoraka i spektri za legure Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC istraživanih u periodu od početka do šest mjeseci u zonama 3m iznad vodne linije, na površini mora i u moru.



Slika 2: Šema konceptualnog modela istraživanja.
Figure 2: Scheme of a conceptual research model.

Tabela 1. Brojevi uzoraka i spektruma 3m iznad vodne linije, na površini mora i u moru za legure (a) Cu-Al-Ni, (b) Ni-Ti as cast i (c) Ni-Ti CC u periodu od početka do šest mjeseci.

Table 1. Numbers of samples and spectra 3m above the waterline, on the sea surface and in the sea for alloys (a) Cu-Al-Ni, (b) Ni-Ti as cast and (c) Ni-Ti CC in the period from the beginning to six.

a)								
Cu-Al-Ni^a								
3m iznad vodne linije	Uvećava (μm)	broj spektara	na površini mora	Uvećava (μm)	broj spektara	u moru	Uvećava (μm)	broj spektara
Uzorak 1	200	1-6	Uzorak 1	200	1-6	Uzorak 1	200	2-6
Uzorak 2	100	1-6	Uzorak 2	100	1-6	Uzorak 2	200	2-6
Uzorak 3	70	1-6	Uzorak 3	70	1-7	Uzorak 3	100	2-6
b)								
Ni-Ti as cast^a								
Uzorak 1	200	1-6	Uzorak 1	200	1-5	Uzorak 1	200	2-7
Uzorak 2	200	1-6	Uzorak 2	100	1-7	Uzorak 1	100	2-7
Uzorak 2	100	1-6	Uzorak 3	70	1-5	Uzorak 2	100	2-7
Uzorak 3	70	1-6				Uzorak 2	70	2-7
c)								
Ni-Ti CC^a								
Uzorak 1	200	1-6	Uzorak 1	200	1-6	Uzorak 1	200	2-6
Uzorak 1	70	1-6	Uzorak 2	100	1-6	Uzorak 2	200	2-5
Uzorak 3	70	1-6	Uzorak 3	100	1-6	Uzorak 2	100	2-6
						Uzorak 3	100	2-6
						Uzorak 3	70	2-8
						Uzorak 4	70	2-8

^aLegure Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC istraživane u periodu od početka do šest mjeseci.

REZULTATI I DISKUSIJA

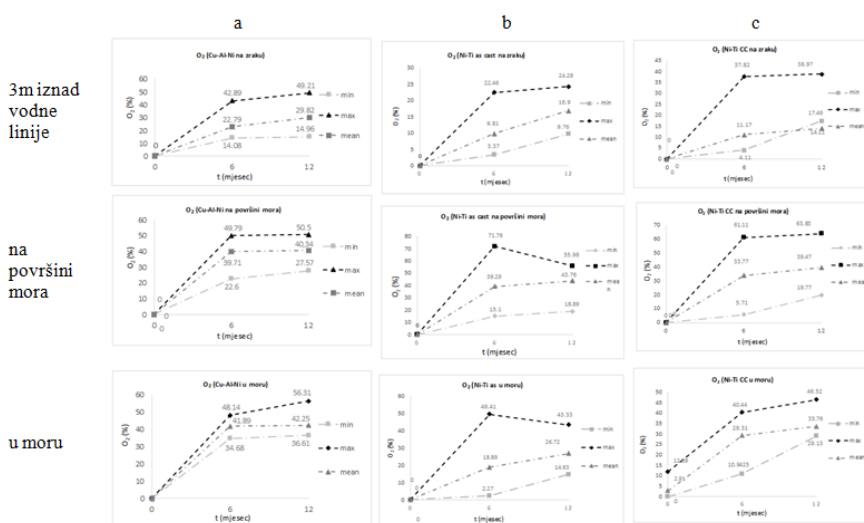
Uticaj kiseonika prema vremenskom intervalu u svim zonama kod legura Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC (na zraku, na površini mora i u moru)

Na slici 3 prikazane su maksimalne, minimalne i mean vrijednosti kiseonika legura Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC u periodu od početka do dvanaest mjeseci u svim zonama (na zraku, na površini mora i u moru). Na slici 4 prikazane su srednje vrijednosti kiseonika legura Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC u periodu od početka do dvanaest mjeseci. Kod legure Cu-Al-Ni oksidacija je dominantnija u moru sa obzirom na oksidaciju na površini mora. U periodu od šest do dvanaest mjeseci oksidacija linearno sporije raste, što ukazuje na formiranje zaštitnog pasivnog sloja i time zaštitu od korozije. Kod legure Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC oksidacija je najviša na površini mora, takođe i dominantnija u moru od oksidacije na zraku. U periodu od šest do dvanaest mjeseci oksidacija linearno sporije raste, što ukazuje na formiranje zaštitnog pasivnog sloja i sa time dobru otpornost na koroziju. Kod legure Ni-Ti CC oksidacija je dominantnija na površini mora sa obzirom na oksidaciju u moru.

Uticaj kiseonika, aluminijuma, nikla, bakra prema vremenskom intervalu kod legura Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC (na zraku, na površini mora i u moru)

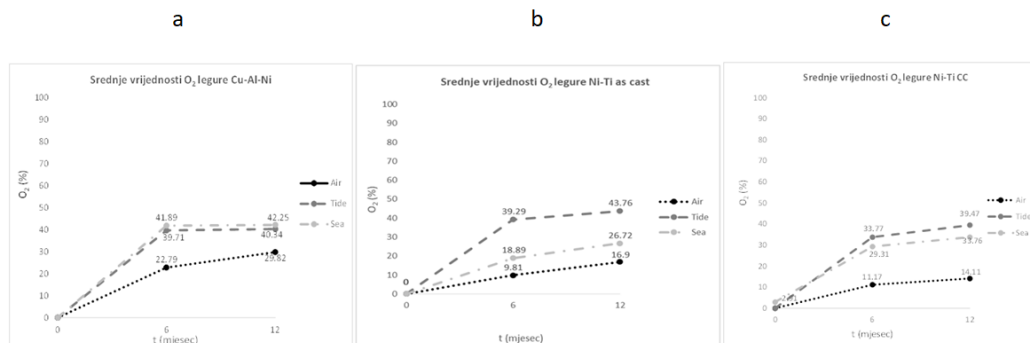
Na slici 5 prikazane su srednje vrijednosti kiseonika, aluminijuma, nikla i bakra u odstocima za leguru Cu-Al-Ni i srednje vrijednosti kiseonika, nikla i titanijuma za legure Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC u vremenskim intervalima u svim zonama (3m iznad vodne linije, na površini mora i u moru).

Kiseonik kod legure Cu-Al-Ni u vremenskom razdoblju od početka do šest mjeseci ukazuje na rast kiseonika što predstavlja naglu oksidaciju. U vremenskom razdoblju od šest do dvanaest mjeseci kiseonik pada na površini mora, dok međutim kiseonik raste i približava se konstantnim vrijednostima u moru. U period od početka do šest mjeseci kao i od šest do dvanaest mjeseci aluminijum pada što smanjuje otpornost na koroziju. Bakar pada u svim zonama. Nikl kod legure Cu-Al-Ni od početka do šest mjeseci pada. U periodu od šest do dvanaest mjeseci kod legure Cu-Al-Ni nikl takođe pada u zoni u moru, ali i raste na površini mora gdje titanijum pada. Kiseonik kod legure Ni-Ti as cast linearno raste što ukazuje na oksidaciju, izrazito na površini mora i u moru. U periodu od početka do šest mjeseci na području zone na površini mora kiseonik raste i titanijum pada. Izrazit je pad titanijuma i nikla u zoni u moru. Titanijum od šest do dvanaest mjeseci pada u svim zonama. Nikl kod legure Ni-Ti as cast od šest do dvanaest mjeseci takođe pada u zonama 3m iznad vodne linije i u moru. Kiseonik kod legure Ni-Ti CC linearno raste, izrazito na površini mora i u moru. Od početka do šest mjeseci na dijagramima je prikazan pad titanijuma kao i nikla, ali i izrazita rast pomenutih elemenata u periodu od šest do dvanaest mjeseci.



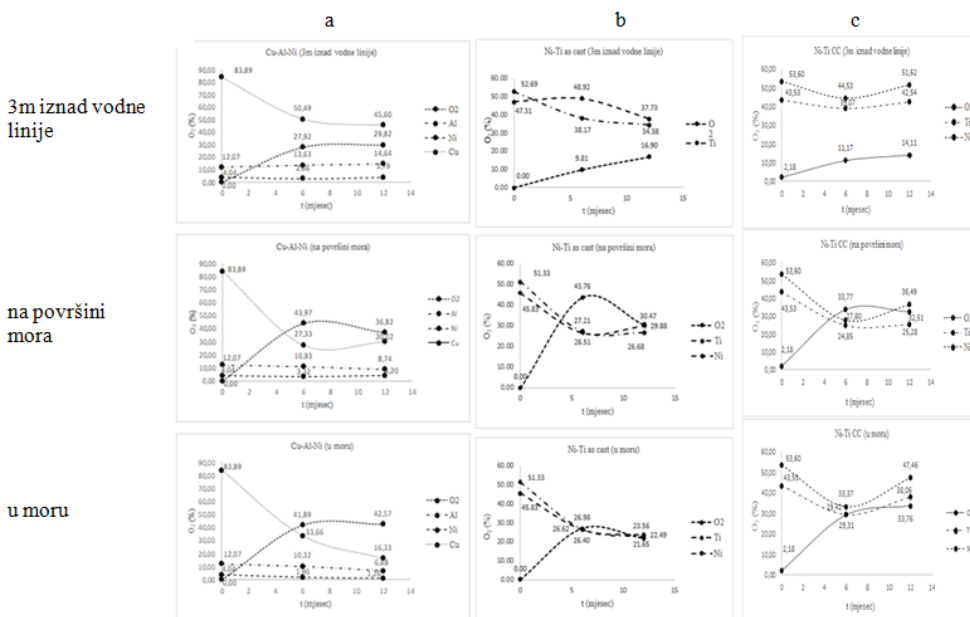
Slika 3. Maksimalne, minimalne i srednje vrijednosti kiseonika (%) za legure Cu-Al-Ni (a), Ni-Ti as cast (b) i Ni-Ti CC (c) u svim zonama (na zraku, na površini mora i u moru).

Figure 3. Maximum, minimum and mean values of oxygen (%) for alloys Cu-Al-Ni (a), Ni-Ti as cast (b) and Ni-Ti CC (c) in all zones (air, sea surface) and in the sea.



Slika 4. Srednje vrijednosti kiseonika legura Cu-Al-Ni (a), Ni-Ti as cast (b) i Ni-Ti CC (c).

Figure 4. Mean oxygen values of Cu-Al-Ni (a), Ni-Ti as cast (b) and Ni-Ti CC (c) alloys.



Slika 5. Srednje vrijednosti kiseonika, aluminijuma, nikla i bakra za leguru Cu-Al-Ni (a) i srednje vrijednosti kiseonika, nikla i titanijuma za legure Ni-Ti as cast (b) i Ni-Ti CC (c) (%) u svim zonama (3m iznad vodne linije, na površini mora i u moru).

Figure 5. Mean values of oxygen, aluminum, nickel and copper for Cu-Al-Ni alloy (a) and mean values of oxygen, nickel and titanium for alloys Ni-Ti as cast (b) and Ni-Ti CC (c) (%) in all zones (3m above the waterline, on the sea surface and in the sea).

U ovom radu izvedeno je elektrohemijsko ispitivanje korozijskog ponašanja tri uzorka metala, Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC uronjenih u morsku vodu. Uzorcima je mjereno hemijsko sastav na početku, nakon 6 i 12 mjeseci. Kontrola površine metala sastojala se od vizualnog pregleda površine kao i pregleda površine optičkim mikroskopom pri različitim povećanjima. Praćen je oblik mikrostruktura legura na početku i promjene koje su nastale kasnije tokom vremenskog perioda ispitivanja. Uzorci su analizirani metodama EDX analize legura Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC. Rezultati navedenih ispitivanja dali su uvid u korozijsko ponašanje metala. Na slici 3 prikazane su izračunate minimalne, maksimalne i mean vrijednosti kiseonika u odstocima za Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC u datim vremenskim intervalima u svim zonama (na zraku, na površini mora i u moru). Prema rezultatima zaključujemo da kod sve tri legure Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC izrazita oksidacija nastupa kod maksimalnih vrijednosti kiseonika u periodu od početka do šest mjeseci u moru i na površini mora. Oksidacija mean vrijednosti kiseonika kod sve tri legure najviša je u periodu od početka do šest mjeseci u moru i na površini mora. Oksidacija minimalnih vrijednosti kiseonika kod sve tri legure najviša je u moru i na površini mora. Od šest do dvanaest mjeseci oksidacija maksimalnih, mean i minimalnih vrijednosti kiseonika kod legure Cu-Al-Ni sporije raste u svim zonama. Oksidacija maksimalnih vrijednosti kiseonika legure Ni-Ti as cast od šest do dvanaest mjeseci pada na površini mora i u moru kao i oksidacija mean i minimalnih vrijednosti kiseonika od šest do dvanaest mjeseci sporije raste. Oksidacija maksimalnih i mean vrijednosti kiseonika legure Ni-Ti CC povećava se od šest do dvanaest mjeseci linearno u svim zonama, kao i oksidacija minimalnih vrijednosti kiseonika od šest do dvanaest mjeseci izrazito se povećava u svim zonama. Na slici 4 prikazane su srednje vrijednosti kiseonika u odstocima za Cu-Al-Ni, Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC u datim vremenskim intervalima u svim zonama (na zraku, na površini mora i u moru). Kod legure Cu-Al-Ni oksidacija je dominantnija u moru sa obzirom na oksidaciju na površini mora, međutim kod legura Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC oksidacija je dominantnija na površini mora sa obzirom u more. Kod sve tri legure

oksidacija na zraku je niska. Najveće promjene oksidacije kod legure Cu-Al-Ni vidne su u periodu od početka do šest mjeseci u moru i kod legura Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC na površini mora. U periodu od šest do dvanaest mjeseci oksidacija linearno sporo raste kod sve tri legure, što ukazuje na formiranje zaštitnog pasivnog sloja i time zaštitu od korozije. Na slici 5 (a) prikazane su srednje vrijednosti kiseonika, aluminijuma, nikla i bakra u odstocima za leguru Cu-Al-Ni u vremenskim intervalima u svim zonama (3m iznad vodne linije, na površini mora i u moru). Prema rezultatima uticaj kiseonika za leguru Cu-Al-Ni u vremenskom razdoblju od početka do šest mjeseci prema ispitivanjima ukazuje na rast kiseonika što predstavlja naglu oksidaciju. Zaključujemo da je razlog rasta pasivizacija aluminijuma i sa time nastanak zaštitnog oksidnog sloja Al_2O_3 korozijska otpornost legure Cu-Al-Ni se povećuje, što potvrđuje činjenicu iz teorije, da prisutnost aluminijuma povećava otpornost na koroziju Cu-Al-Ni-ovih legura u morskoj vodi (Hafner, Burgstaller, Mardane, & Hassel, 2015). U vremenskom razdoblju od šest do dvanaest mjeseci kiseonik pada na površini mora, dok međutim kiseonik raste i približava se konstantnim vrijednostima u moru. Uticaj kiseonika najviši je na površini mora i u moru, gdje je prema dobijenim rezultatima korozijski napad najveći što je prikazano visokim linearnim rastom oksidacije. Aluminijum djeluje na kiseonik i formira zaštitni pasivni sloj na površini metala. U period od početka do šest mjeseci kao i od šest do dvanaest mjeseci aluminijum pada što smanjuje otpornost na koroziju. Prema krivuljama bakra koje padaju u svim zonama kod legure Cu-Al-Ni zaključujemo da ukazuju na oksidaciju bakra i nastanak jama (pitova) uzrokovanih pitting korozijom što potvrđuje činjenicu iz teorije da uslovi za formiranje jame (pita) uključuju prisutnost naslage bakrenog hlorida ($CuCl$) ispod sloja kuprita (Cu_2O) (Ijsseling, 1989). Najviše trošenje bakra je u moru. Nikl kod legure Cu-Al-Ni od početka do šest mjeseci pada i u periodu od šest do dvanaest mjeseci u moru limitira ka nuli. Međutim od šest do dvanaest mjeseci nikl raste na površini mora gdje titanijum pada, iz čega zaključujemo da nikl kao legirni element poboljšuje korozijske osobine, što potvrđuje činjenicu da u hloridnim rastvorima gdje je aluminijum sklon pitting koroziji prisustvo nikla poboljšava otpornost na koroziju legure Cu-Al-Ni (Hafner et al., 2015). Slika 5 (b) opisuje srednje vrijednosti kiseonika, nikla i titanijuma legure Ni-Ti as cast u odstocima u vremenskim intervalima svih zona (3m iznad vodne linije, na površini mora i u moru). Krivulje kiseonika legure Ni-Ti as cast linearno rastu što ukazuje na oksidaciju, izrazito na površini mora i u moru. Kiseonik sa titanijumom formira pasivni zaštitni sloj TiO_2 . Veće promjene nastupaju u period od početka do šest mjeseci na području zone na površini mora gdje kiseonika moćno raste a titanijum pada zbog povećanog nikla u sloju pod zaštitnim slojem iz čega zaključujemo da odstupanja ukazuju na pitting koroziju što potvrđuje činjenicu da novija ispitivanja Ni-Ti legure mogu pokazati određenu podložnost do jamičaste korozije (pitting corrosion) u mirnoj morskoj vodi (Ijsseling, 1989), kao i izraziti pad titanijuma i nikla u zoni u moru što dodatno doprinosi djelovanju pitting korozije prema novijim istraživanjima. Titanijum od šest do dvanaest mjeseci pada u svim zonama i limitira prema konstantnoj vrijednosti. Nikl od šest do dvanaest mjeseci takođe pada u zonama 3m iznad vodne linije i u moru. Slika 5 (c) prikazuje izračunate srednje vrijednosti kiseonika, nikla i titanijuma legure Ni-Ti CC u odstocima u vremenskim intervalima svih zona (3m iznad vodne linije, na površini mora i u moru). Prema rezultatima kiseonik kod legure Ni-Ti CC linearno raste, izrazito na površini mora i u moru iz čega zaključujemo da ukazuje na oksidaciju. Nastaje zaštitni sloj nad slojem nikla, koji štiti leguru od nadaljnje korozije. Od početka do šest mjeseci na dijagramima je prikazan pad titanijuma kao i nikla, ali i izrazita rast pomenutih elemenata u periodu od šest do dvanaest mjeseci, što usporava rast kiseonika i sa tim usporava pitting koroziju. To potvrđuje činjenicu dobre otpornosti u morskom okruženju (Baumann et al., 2004). Kod legure Cu-Al-Ni najviše se troši bakar u oksidaciji u moru što uzrokuje manju otpornost na pitting koroziju. Sa obzirom na leguru Cu-Al-Ni nikl i titanijum kod Ni-Ti as cast i Ni-Ti CC manje se troše zbog bolje otpornosti na koroziju. Kod legure Ni-Ti as cast najviše se troši titanijum u moru i na površini mora. Kod legure Ni-Ti CC najviše se troši nikl na površini mora. Najveće promjene oksidacije su vidne u periodu od početka do šest mjeseci gdje se element legure Cu-Al-Ni bakar više troše zbog manje otpornosti na pitting koroziju. U razdoblju od početka do šest mjeseci odvijaju se najveće promjene u oksidaciji legura Ni-Ti as cast, koja ukazuje na pad nikla i titanijuma i time lošu otpornost na koroziju, kao i Ni-Ti

CC koji ukazuje na dobru otpornost na koroziju. U vremenskom periodu od šest do dvanaest mjeseci zbog pasivizacije aluminijuma i sa time nastanak zaštitnog oksidnog sloja Al_2O_3 korozijska otpornost legure Cu-Al-Ni linearno raste. Promjene u periodu od šest do dvanaest mjeseci kod legure Ni-Ti CC pripisujemo niklu i titanijumu koji rastu, međutim u istom periodu kod legure Ni-Ti as cast promjene su vidne kod padajućeg kiseonika na površini mora i u moru, kao i pad i približavanje konstantnim vrijednostima titanijuma u moru. Zaključujemo da Ni-Ti CC ukazuje na ravnomjerni hemijski sastav nikla i titanijuma i time na bolje ponašanje u morskom okruženju od Ni-Ti as cast. Kod legure Cu-Al-Ni oksidacija je dominantna na površini mora i u moru. Kod legure Ni-Ti as cast oksidacija je dominantnija na površini mora sa obzirom na oksidaciju u moru. Legura Ni-Ti CC ima najizrazitiju oksidaciju u zoni na površini mora.

ZAKLJUČCI

U ovom radu smo analizirana je mogućnost primjene SMA – legura u pomorskoj industriji u smislu praćenja ponašanja legura memorijskog oblika u različitom morskom okruženju. Pored toga, nagoviješten je tehnološki razvoj novih legura u primjeni u pomorstvu. Dokazana je dobra korozijsku otpornost Ni-Ti CC legure i pojava pitting korozije kod legure Ni-Ti as cast, kao i nastanak pitting korozije kod legure Cu-Al-Ni. Može se zaključiti da legura Ni-Ti CC ukazuje na ravnomjerni hemijski sastav nikla i titanijuma i time na bolje ponašanje u morskom okruženju od legure Ni-Ti- as cast. Praćenjem hemijskog sastava kod svih legura može se zaključiti da je najintenzivniji proces korozije na površini mora, dok je najslabiji na zraku. Prema rezultatima može se zaključiti da se kod legure Cu-Al-Ni najviše troši bakar i kod legura Ni-Ti-na nikl i titanijum.

LITERATURA

- Baumann, A. M. (2004). Nickel–titanium: options and challenges. *The dental clinics of North America*, 48, 55-67.
- Canbay, A.C., & Karagoz, Z.G. (2013). Effect of annealing temperature on thermomechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys. *International Journal of Thermophysics*, 34(7), 1326-1327.
- Esmailzadeh, S., Aliofkhaezrai, M., & Sarlah, D. (2018). Interpretation of cyclic potentiodynamic polarization test result for study of corrosion behaviour of metals: A review. *Protection of metals and physical chemistry of surface*, 54(5), 976-989.
- Gojić, M., Vrsalović, L., Kožuh, S., Kneissl, A., Ivan, A., Gudić, S., Kosec, B., & Kliškić, M. (2011). Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Journal of alloys and compounds*, 509, 9782-9790.
- Ibarra, A., Vicente-Recarte, P.R., Pérez-Landazábal, J.I., Nó, L.M., & San-Juan, J. (2004). Internal friction behaviour during martensitic transformation in shape memory alloys processed by powder metallurgy. *Materials science and engineering, A* 370, 492-496.
- Hafner, M., Burgstaller, W., Mardane, A.I., & Hassel, A.W. (2015). Aluminium-copper-nickel thin film compositional spread: Nickel influence on fundamental alloy properties and chemical stability of copper. *Thin solid films*, 580, 36-44.
- International maritime organization. (2017). IMO's technical assistance work and the SDGs. Retrieved May 10, 2021, from <https://www.imo.org/>
- International maritime organization. (2019). IMO Secretariat's SDG Strategy. Retrieved May 10, 2021, from <https://www.imo.org/>
- International maritime organization. (2020). IMO SDG brochure. Retrieved May 10, 2021, from <https://www.imo.org/>
- Ijsseling, F. P. (1989). General guidelines for corrosion testing of materials for marine applications: Literature review on sea water as test environment. *British Corrosion Journal*, 24(1), 53-78.
- Ivošević, Š., Majerić, P., Vukičević, M., & Rudolf, R. (2020). A study of the possible using of materials with shape memory effect in nautics. *Pomorski zbornik*, 265-277.

- Ivošević, Š., G. Vastag, P. Majerič, D. Kovač, & R. Rudolf. (2020a). Analysis of the corrosion resistance of different metal materials exposed to varied conditions of the environment in the bay of Kotor. *The handbook of environmental chemistry*, 1-34.
- Kneissl, A.C., Unterweger, E., & Lojen, G. (2006). Functional properties of wires and thin ribbons of several shape memory alloys**. *Advances engineering materials*, 8(11), 1113-1118.
- Lojen, G., Stambolić, A., Šetina-Batič, B., & Rudolf, R. (2020). Experimental continuous casting of nitinol. *Metals*, 505(10), 1-14.
- Rottier, W., Van-den-Broeck, L., Peeters, C., & Arras, P. (2011). Shape memory materials and their application. *Lessius University College*, 1-12.
- Wang, Z., Liu, X. F., & Xie, X. M. (2012). Effect of γ_2 phase evolution on mechanical properties of continuous columnar-grained Cu-Al-Ni alloy. *Materials science and engineering, A* 532, 536-542.

CORROSION OF SMA MATERIALS

Stanica Nedović, Špiro Ivošević

University of Montenegro, Faculty of Maritime Studies Kotor, Put I Bokeljske Brigade, 85 331
Dobrota, Montenegro, spiroi@ucg.ac.me

ABSTRACT

The research of new materials on the basis of memory shape today occupies the special attention of researchers in various industrial fields, such as medicine, traffic, robotics, etc. This paper analyzes the possibility of applying SMA in the maritime industry in terms of monitoring the behavior of memory shaped alloys in different marine environments. The subject of the research are alloys Cu-Al-Ni and Ni-Ti CC processed by continuous casting in the shape of rectangular bars Ni-Ti as cast processed by casting in the shape of a round rods. The chemical composition of the samples was measured at the beginning, after six and twelve months. The samples were analyzed by the method of energy dispersion spectrophotometric analysis showing changes in chemical composition. According to the obtained results, oxidation in Cu-Al-Ni indicates passivation of aluminum and a drop in copper which indicates pit formation, while oxidation in Ni-Ti alloys indicates passivation of titanium. Comparing Ni-Ti alloys, it can be concluded that Ni-Ti CC indicates a uniform chemical composition of nickel and titanium and thus better behavior in the marine environment than Ni-Ti as cast. By monitoring the chemical composition of all alloys, we conclude that the most intense corrosion process is on the sea surface, while the weakest is in the air.

Keywords: shape memory alloys, Ni-Ti, Cu-Al-Ni, corrosion, seawater.