

UTJECAJ SALINITETA MORSKE VODE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE BAKRA

Goreta, Lea

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:167:691862>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-31**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ SALINITETA MORSKE VODE NA KOROZIJSKO
PONAŠANJE BAKRA

DIPLOMSKI RAD

LEA GORETA

Matični broj: 382

Split, listopad 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: MATERIJALI

UTJECAJ SALINITETA MORSKE VODE NA KOROZIJSKO
PONAŠANJE BAKRA

DIPLOMSKI RAD

LEA GORETA

Matični broj: 382

Split, listopad 2024.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: MATERIALS

**INFLUENCE OF SEAWATER SALINITY ON THE CORROSION
BEHAVIOR OF COPPER**

DIPLOMA THESIS

LEA GORETA

Parent number: 382

Split, October 2024

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Studij: Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: doc. dr. sc. Jelena Jakić

UTJECAJ SALINITETA MORSKE VODE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE BAKRA

Lea Goreta, 382

Sažetak: U radu je ispitano korozijsko ponašanje bakra u morskim vodama različitog saliniteta tj. bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri temperaturama 15 °C, 25 °C i 35 °C. Ispitivanja su provedena pod utjecajem gibanja elektrolita koji simulira prirodno kretanje vode pri svim temperaturama. Provedena su elektrokemijska ispitivanja mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga u trajanju od 45 min, te mjerenja linearne i potenciodinamičke polarizacije. Ispitivanja su pokazala da porast temperature kod sva tri prisutna elektrolita ima značajan utjecaj na porast gustoće korozijske struje i smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora, dok je utjecaj na vrijednost korozijskog potencijala gotovo zanemariv. Smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora uzrokuje veću koroziju bakra, a najniže vrijednosti polarizacijskog otpora dobivene su u gorkoj morskoj vodi pri temperaturi 35 °C. Analiza površine uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja optičkom mikroskopijom i optičkom profilometrijom, potvrdile su rezultate elektrokemijskih mjerenja. SEM/EDS analizom određena je mikrostruktura i elementarni sastav korozijskih produkata na površini uzoraka.

Ključne riječi: bakar, salinitet, morska voda, korozija, elektrokemijske metode, SEM/EDS analiza

Rad sadrži: 62 stranice, 43 slike, 3 tablice, 42 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- | | |
|-------------------------------------|-------------|
| 1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović | predsjednik |
| 2. Izv. prof. dr. sc. Damir Barbir | član |
| 3. Doc. dr. sc. Jelena Jakić | mentor |

Datum obrane: 28.10.2024.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Study: Graduate Study of Chemical Technology, Orientation: Materials

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Supervisor: Jelena Jakić, PhD, assistant professor

INFLUENCE OF SEAWATER SALINITY ON THE CORROSION BEHAVIOR OF COPPER

Lea Goreta, 382

Abstract: The corrosion behavior of copper in seawater with different salinity, i.e. brackish water, seawater and seawater bittern at temperatures of 15 °C, 25 °C and 35 °C, was investigated. The tests were carried out under the influence of the movement of the electrolyte at all temperatures, simulating the natural movement of water. Electrochemical tests were carried out, measuring the open circuit potential over a period of 45 minutes as well as the linear and potentiodynamic polarization. The tests showed that for all three electrolytes present, an increasing in the temperature has a significant effect on the increase in the corrosion current density and the decrease in the value of the polarization resistance, while the effect on the value of the corrosion potential is almost negligible. A decrease in polarization resistance leads to a stronger corrosion of copper, and the lowest polarization resistance values were obtained at a temperature of 35 °C in seawater bittern. The analysis of the surface of the samples after the electrochemical tests using optical microscopy and optical profilometry confirmed the results of the electrochemical measurements. The microstructure and elemental composition of the corrosion products on the surface of the samples were determined by SEM/EDS analysis.

Keywords: copper, salinity, seawater, corrosion, electrochemical methods, SEM/EDS analysis

Thesis contains: 62 pages, 43 figures, 3 tables, 42 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. Ladislav Vrsalović, PhD, Full Prof. chair person
2. Damir Barbir, PhD, Assoc. Prof. member
3. Jelena Jakić, PhD, Assist. Prof. supervisor

Defence date: October 28th, 2024.

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala pod mentorstvom doc. dr. sc. Jelene Jakić, u razdoblju od veljače do listopada 2024. godine.

Veliku zahvalnost dugujem mentorici doc. dr. sc. Jeleni Jakić na pruženoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Također se želim zahvaliti i prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na uloženom trudu i fantastičnoj atmosferi prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Posebnu zahvalu dugujem svojim prijateljima koji su mi ovaj period studiranja učinili nezaboravnim iskustvom koje ću pamtiti i prepričavati cijeli život.

Najveće hvala dugujem svojoj obitelji koja je uvijek bezuvjetno vjerovala u mene i pružala mi ljubav i podršku.

~ Ni pameti ni briga sve je samo igra ~

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Istražiti dosadašnja ispitivanja korozijskog ponašanja bakra u kloridnim otopinama.
- Pripraviti elektrode od bakra te uzorkovati i analizirati morsku vodu, gorku morsku vodu te bočatu vodu u kojima će se vršiti ispitivanja.
- Ispitati utjecaj temperature na korozijsko ponašanje bakra u morskoj vodi, gorkoj morskoj vodi i bočatoj vodi u stanju gibanja primjenom elektrokemijskih metoda.
- Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja odrediti gustoću korozijske struje, korozijski potencijal i vrijednosti polarizacijskog otpora.
- Površinu ispitivanih elektroda analizirati pomoću optičkog mikroskopa, optičkog profilometra i SEM/EDS analizom zbog uvida u oblik korozijskog napada i elementarnog sastava korozijskih produkata.

SAŽETAK

U radu je ispitano korozijsko ponašanje bakra u morskim vodama različitog saliniteta tj. bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri temperaturama 15 °C, 25 °C i 35 °C. Ispitivanja su provedena pod utjecajem gibanja elektrolita koji simulira prirodno kretanje vode pri svim temperaturama. Provedena su elektrokemijska ispitivanja mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga u trajanju od 45 min, te mjerenja linearne i potenciodinamičke polarizacije. Ispitivanja su pokazala da porast temperature kod sva tri prisutna elektrolita ima značajan utjecaj na porast gustoće korozijske struje i smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora, dok je utjecaj na vrijednost korozijskog potencijala gotovo zanemariv. Smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora uzrokuje veću koroziju bakra, a najniže vrijednosti polarizacijskog otpora dobivene su u gorkoj morskoj vodi pri temperaturi 35 °C. Analiza površine uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja optičkom mikroskopijom i optičkom profilometrijom, potvrdile su rezultate elektrokemijskih mjerenja. SEM/EDS analizom određena je mikrostruktura i elementarni sastav korozijskih produkata na površini uzoraka.

Ključne riječi: bakar, salinitet, morska voda, korozija, elektrokemijske metode, SEM/EDS analiza

ABSTRACT

The corrosion behavior of copper in seawater with different salinity, i.e. brackish water, seawater and seawater bittern at temperatures of 15 °C, 25 °C and 35 °C, was investigated. The tests were carried out under the influence of the movement of the electrolyte at all temperatures, simulating the natural movement of water. Electrochemical tests were carried out, measuring the open circuit potential over a period of 45 minutes as well as the linear and potentiodynamic polarization. The tests showed that for all three electrolytes present, an increasing in the temperature has a significant effect on the increase in the corrosion current density and the decrease in the value of the polarization resistance, while the effect on the value of the corrosion potential is almost negligible. A decrease in polarization resistance leads to a stronger corrosion of copper, and the lowest polarization resistance values were obtained at a temperature of 35 °C in seawater bittern. The analysis of the surface of the samples after the electrochemical tests using optical microscopy and optical profilometry confirmed the results of the electrochemical measurements. The microstructure and elemental composition of the corrosion products on the surface of the samples were determined by SEM/EDS analysis.

Keywords: copper, salinity, seawater, corrosion, electrochemical methods, SEM/EDS analysis

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1 BAKAR.....	4
1.1.1 Svojstva bakra.....	4
1.2 KOROZIJA.....	6
1.2.1 Korozija po mehanizmu djelovanja.....	8
1.2.1.1 Elektrokemijska korozija.....	8
1.2.1.2 Kemijska korozija.....	9
1.2.2 Korozija po vrsti korozivnih sredina.....	10
1.2.2.1 Atmosferska korozija.....	10
1.2.2.2 Korozija u tlu.....	11
1.2.2.3 Biokorozija.....	11
1.2.2.4 Korozija u neelektrolitičkim i elektrolitnim tekućinama.....	12
1.2.2.5 Korozija u suhim plinovima.....	12
1.2.3 Korozija po obliku korozijskog napada.....	13
1.2.3.1 Opća korozija.....	13
1.2.3.2 Lokalna korozija.....	13
1.2.3.3 Galvanska korozija.....	13
1.2.3.4 Rupičasta korozija.....	14
1.2.3.5 Erozijska korozija.....	15
1.2.3.6 Selektivna korozija.....	15
1.2.3.7 Interkristalna korozija.....	16
1.2.3.8 Korozija u procjepu.....	16
1.2.4 Korozijsko ponašanje bakra.....	16
1.3 MEDIJ ZA POKRETANJE KOROZIJSKOG PROCESA.....	19
1.3.1 Bočata voda.....	19
1.3.2 Morska voda.....	19
1.3.3 Gorka morska voda.....	21
1.4 METODE ISPITIVANJA KOROZIJE METALA.....	22
1.5 EKSPERIMENTALNE METODE.....	23
1.5.1 Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga (OCP).....	23

1.5.2	Metoda linearne polarizacije.....	25
1.5.3	Potenciodinamička polarizacijska metoda.....	26
2.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	29
2.1.	PRIPRAVA ELEKTRODA.....	30
2.2.	UREĐAJI I APARATURA.....	32
2.3.	KORIŠTENE METODE MJERENJA.....	33
3.	REZULTATI.....	35
3.1	REZULTATI MJERENJA OCP-a.....	36
3.2	REZULTATI LINEARNE POLARIZACIJE.....	37
3.3	MJERENJE POTENCIODINAMIČKOM POLARIZACIJSKOM METODOM.....	39
3.4	ANALIZA POVRŠINE UZORKA NAKON POTENCIODINAMIČKIH POLARIZACIJSKIH ISPITIVANJA.....	42
3.5	Analiza površine uzoraka optičkim profilometrom.....	43
3.6	ANALIZA POVRŠINE UZORKA PRETRAŽNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM.....	46
4.	RASPRAVA.....	50
5.	ZAKLJUČCI.....	56
6.	LITERATURA.....	59

UVOD

Pojam korozije podrazumijeva nenamjerno trošenje materijala uslijed kemijskog, elektrokemijskog ili biološkog djelovanja okoliša na materijal, što uzrokuje slabljenje svojstava materijala i njegovo razaranje.

Korozijski procesi oštećuju metale, anorganske i organske materijale, čime se smanjuje njihova uporabna vrijednost, koja u konačnici dovodi do ekonomskih gubitaka. Korozijskim ispitivanjima nastoji se pronaći rješenja za očuvanje i zaštitu konstrukcijskih materijala.

Primjeri štetnih korozijskih djelovanja očituju se u svakodnevnom životu kao urušavanje mostova, puknuća naftovoda i cjevovoda, kvarova željeznica, brodova, zrakoplova i dr. Korozija je posljedica privremenog neravnotežnog stanja metala, stoga se iznalaze odgovarajući načini za njeno usporavanje. Korozija može obuhvaćati cijelu površinu materijala (opća korozija) ili može biti zahvaćen manji dio površine (lokalna korozija).

Plemeniti metali nisu podložni koroziji, a neki metali poput nehrđajućeg čelika i aluminijskih, imaju izrazito visoku korozijsku otpornost.

Bakar i njegove legure su materijali koji se najviše primjenjuju u elektrotehnici, kemijskoj i prehrambenoj industriji, građevinarstvu, proizvodnji kotlova, izmjenjivačima topline, električnim vodičima, cijevima, ventilima, osovinama, kondenzatorima i dr. Upravo su svojstva bakra, poput dobre korozijske otpornosti, visoke električne i toplinske vodljivosti, kemijske stabilnosti, otpornosti na kemikalije, izvrsnih mehaničkih svojstava i dr., odgovorni za njegovu veliku upotrebu u inženjerskom području.

Obzirom na sva navedena svojstva, bakar i njegove legure su neprestano izloženi različitim korozivnim okruženjima, od kojih se kloridni ioni ističu kao jedni od najagresivnijih, a koji uzrokuju koroziju u prirodnom okruženju. Prisutnost kloridnih iona je velika u morskoj vodi te uzrokuju oštećenja materijala u relativno kratkom vremenu.

U ovom radu je osim morske vode, kao agresivnog medija, ispitana korozijska otpornost bakra u bočatoj i gorkoj morskoj vodi, s ciljem utvrđivanja stupnja napretka korozijskog procesa i oblika samog korozijskog napada.

1. OPĆI DIO

1.1 BAKAR

Bakar je prijelazni metal, Cu oznake, koji pripada 11. skupini periodnog sustava elemenata (PSE). Atomska masa bakra iznosi 63,546, a redni broj 29. Sjajne je svijetlo crvene boje i spada u tzv. obojene metale (slika 1).¹

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.002602														
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182																	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.00644	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797								
11 Na Sodium 22.98976928	12 Mg Magnesium 24.304																	13 Al Aluminum 26.9815386	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973762	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948								
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955912	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938044	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933195	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.9216	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80														
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.905848	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.3675	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29														
55 Cs Cesium 132.90545196	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.90547	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.94788	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.966569	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.9804	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]														
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89 Ac Actinium [227]	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [263]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [265]	109 Mt Meitnerium [266]	110 Ds Darmstadtium [267]	111 Rg Roentgenium [268]	112	113	114	115	116	117	118														
																		58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92532	66 Dy Dysprosium 162.50015	67 Ho Holmium 164.930329	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.9304	70 Yb Ytterbium 173.0547	71 Lu Lutetium 174.967
																		90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.036888	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [244]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [260]

Slika 1. Položaj bakra u PSE.²

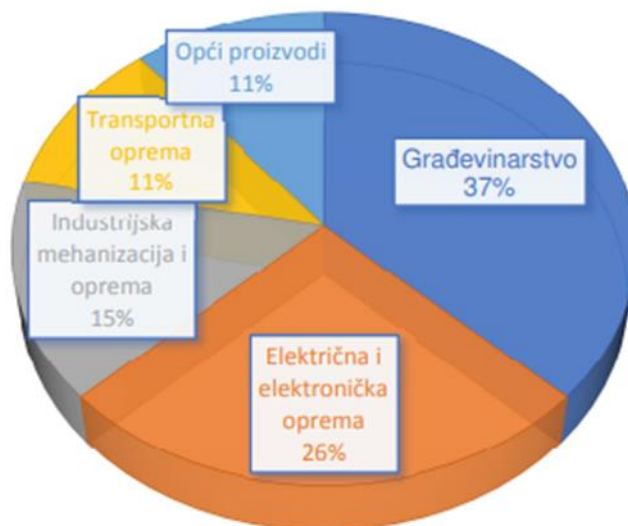
Ono što ga čini izuzetnijim od ostalih metala je činjenica da u prirodi postoji i u slobodnom metalnom stanju, a izvorni bakar se može pronaći u bazaltnim lavama. Može biti reduciran iz klorida, sulfida, karbonata i arsenida. Javlja se kao kombinacija u mnogim mineralima (kalkozit, bornit, kuprit, malahit), u pepelu morskih algi, morskim koraljima, mnogim mekušcima, ali i u ljudskoj jetri.³

1.1.1 Svojstva bakra

U čistom stanju bakar je jako žilav i savitljiv, ali i mekan što ga čini pogodnim za laganu obradu i kovanje pa se može izvlačiti u tanke žice, cijevi i limove. Najčešće se koristi kao materijal za električne vodiče (jeftinija opcija od zlata ili srebra), a njegova velika

zastupljenost u Zemljinoj kori i visoka električna vodljivost osiguravaju njegovu veliku primjenu u elektronici i električnim instalacijama.⁴ Zbog dobre toplinske i električne vodljivosti, ima širok raspon primjene pa se može pronaći i u građevinarstvu, transportnoj opremi, industrijskoj mehanizaciji i opremi, električnoj i elektroničkoj opremi. (slika 2).⁵

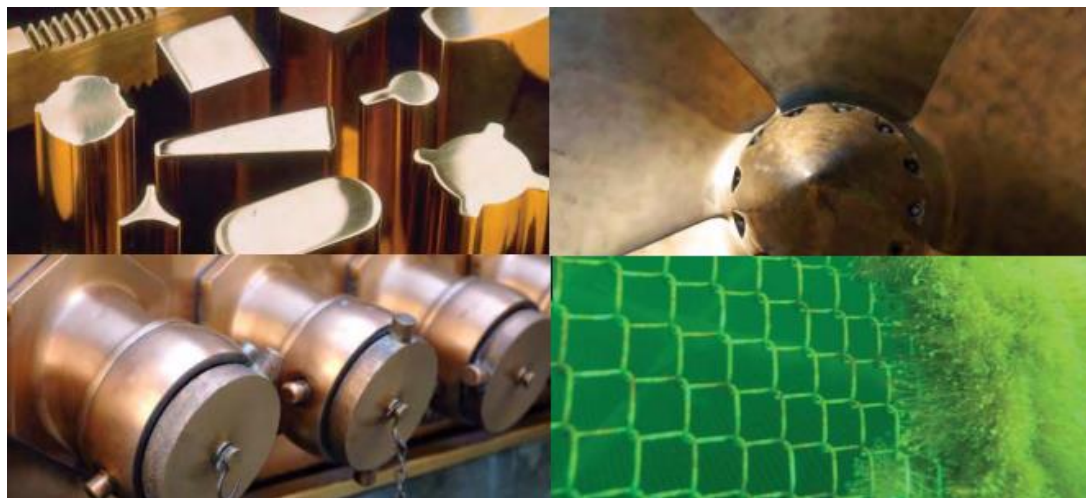
UPOTREBA BAKRA PO SEKTORIMA



Slika 2. Upotreba bakra i bakrenih legura po sektorima.⁶

Svojevrsna kemijska stabilnost bakra i bakrenih legura čini ih superiornima za mnoge primjene. Opskrbni vodovi i vodovodne instalacije, za čiju izradu se koriste materijali povećane korozijske otpornosti ovisno o različitim vrstama vode i tla, proizvode se najčešće od bakrenih legura. Upravo ta poznata otpornost bakrenih legura na koroziju u slanoj vodi korištena je kod izrade vodovodnih i morskih vodova, izmjenjivača topline, kondenzatora, osovina i ventila što je prikazano na slici 3. Izmjenjivači topline i kondenzatori u parnim elektranama kod kemijskih procesa posebno koriste bakrene legure gdje je potrebna visoka otpornost na kemikalije u procesnim strujama. Bakar je također preferirani izbor za izradu procesne opreme u kemijskoj i prehrambenoj industriji gdje izloženost organskim i anorganskim kemikalijama predstavljaju problem, ali sam odabir prikladne "otporne" legure bakra zahtijeva razmatranje mnogih čimbenika. Bakar, cink, olovo i čelik su metali koji se

najviše koriste u podzemnoj gradnji. Podaci o koroziji ovih metala u raznim vrstama tla pokazuju da bakar ima najveći otpor u svim slučajevima. Najveća pojedinačna primjena bakrenih cijevi je za distribuciju vruće i hladne vode u domovima i drugim zgradama. Bakar se koristi tamo gdje je dugoročna pouzdanost najvažnija. Bakar i bakrene legure otporne su na čistu paru, osim u prisustvu amonijaka, te su stabilne u širokom rasponu potencijala u korozivnom okruženju. Njihova otpornost na biološko obraštanje povećava njihovu uporabu kao komponente u sustavu za hlađenje morskom vodom. Osim toga, bakar je mikronutrijent i potreban je za normalno funkcioniranje biljaka, životinja i većine mikroorganizama. Ugrađen je u razne proteine koji obavljaju specifične metaboličke funkcije. Neke od upotreba bakra povezane su s njegovom sposobnošću da kontrolira rast organizama. Na primjer, dokazano je da je bakar učinkovito antibakterijsko sredstvo protiv naslaga u vodicama za ispiranje usta i pastama za zube. Bakar se i dalje široko koristi za kontrolu neželjenih organizama u moru, kao što je uzgoj ribe.²

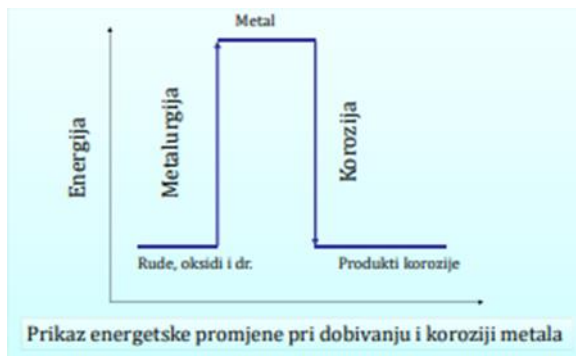


Slika 3. Proizvodi od bakra i bakrenih legura.²

1.2 KOROZIJA

Pojam korozije podrazumijeva nepoželjno i nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala uslijed njihove interakcije s okolišem, što za posljedicu ima slabljene fizičkih svojstava materijala. Tehnički važni metali u prirodi su prisutni u obliku različitih kemijskih spojeva, ruda. Proizvodnja metala iz ruda provodi se različitim pirometalurškim ili hidrometalurškim

procesima uz utrošak energije. Proizvedeni čisti metali ili njihove legure imaju povišeni sadržaj energije i nalaze se u energetski nestabilnom stanju, te korozijskim procesima prelaze u spojeve uz smanjenje energije u stanje slično onom u kojem su se i nalazili. Zbog navedenog, korozija metala je spontan proces jer je to prirodna posljedica privremenog postojanja metalnog neravnotežnog stanja i kao takva se ne može zaustaviti, ali se može usporiti (slika 4).⁷⁻¹⁰



Slika 4. Energetska promjena pri dobivanju i koroziji metala.¹⁰

Postoje različite vrste korozije obzirom na mehanizam djelovanja, ali i s obzirom na izgled korozijskog napada. Najčešće se korozija definira ovisno o sredini u kojoj je prisutna, pa se razlikuje atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija u elektrolitima i neelektrolitičkim tekućinama, korozija u suhim plinovima te biokoroziju.⁸⁻¹⁰

Po mehanizmu djelovanja razlikuju se elektrokemijska i direktna kemijska korozija, a obzirom na izgled korozijskog napada postoji više vrsta korozije: opća korozija, lokalna korozija, galvanska korozija, rupičasta korozija, korozija u procjepu, erozija-korozija, selektivna korozija, interkristalna korozija i dr. Vizualna procjena izgleda materijala je bitan parametar kojim se može utvrditi stupanj napredovanja korozijskog napada kao i vrsta korozije, ali se mogu pronaći i potencijalna rješenja za očuvanje i zaštitu građevinskih materijala. Ako postoji kontakt materijala s vodom, vlagom ili tekućinama prisutna je „mokra korozija“ u kojoj voda kao elektrolit potiče brzi prijenos iona i elektrona tj. korozijski napad.^{8,11,12}

1.2.1 Korozijska po mehanizmu djelovanja

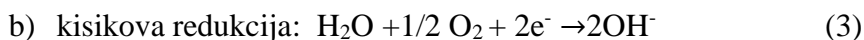
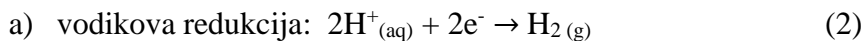
1.2.1.1 Elektrokemijska korozijska

Elektrokemijska korozijska je reakcija između metalnog materijala i okoliša, a odvija se u sredini u kojoj je prisutna ionska vodljivost (elektroliti). Pokretačka sila elektrokemijske korozijske je postojanje oksidacijskog sredstva čiji elektrodni potencijal mora biti veći od elektrodnog potencijala metala.¹⁰ Za vrijeme elektrokemijske korozijske odvijaju se tri osnovna procesa: anodni, katodni te kretanje aniona i kationa u elektrolitu uz prijenos elektrona što je prikazano reakcijama (1), (2) i (3):

ANODNI PROCES: ionizacija metala (otapanje) i stvaranje elektrona

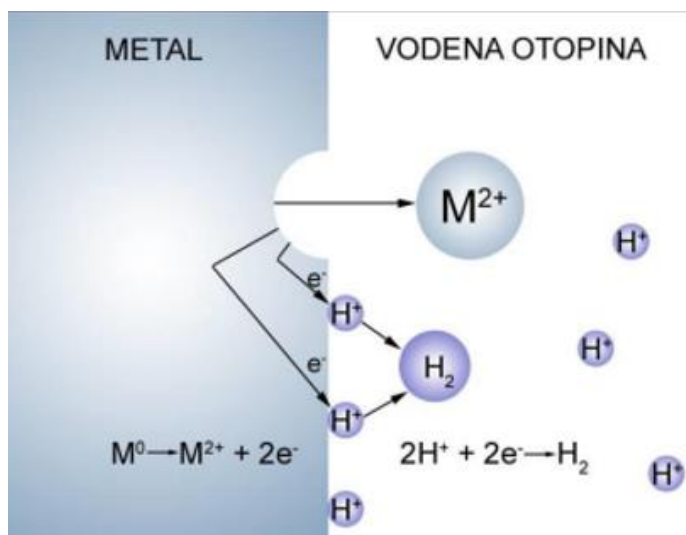


KATODNI PROCES: primanje elektrona



KATODNI + ANODNI PROCES = PROCES KOROZIJE (REDOKS PROCES)

Na katodi se odvija redukcija kisika ili vodika ovisno o pH vrijednosti i kemijskom sastavu, a na anodi ionizacija metala. Elektrokemijska korozijska se može usporediti s radom galvanskog članka u kojem dolazi do otapanja negativno nabijene elektrode kada se ona nalazi u kontaktu s pozitivno nabijenom elektrodom na kojoj se odvija redukcija vodikovih iona (slika 5.).⁸⁻¹²



Slika 5. Shematski prikaz elektrokemijske korozije.¹⁰

1.2.1.2 Kemijska korozija

Za razliku od elektrokemijske korozije, direktna kemijska korozija se odvija u mediju koji ne proizvodi struju kao što su suhi plinovi i neelektroliti. Kada dođe do korozijske reakcije na metalnoj površini se stvara sloj korozijskog produkta, a izgled samog metala se mijenja. Najznačajnija kemijska korozija je korozija suhim agresivnim plinovima koja se javlja izgaranjem plinova pri visokim temperaturama. Definiira se reakcijom (4):



gdje a i b predstavljaju stehiometrijske koeficijente, Me je atom metala, a X je definiran kao agresivna komponenta okoline.

Na brzinu korozije utječu brojni parametri kao što su agresivna okolina, svojstva metala, te kemijska i fizikalna svojstva produkata koji nastaju na samoj površini, a mogu usporavati sam proces korozije. Osim toga, bitno je izdvojiti i utjecaj visokih temperatura koje ubrzavaju kemijske reakcije, pa samim time i korozijski proces. Stanje površine metala, poput hrapavosti ili prisutnih onečišćenja, također utječu na brzinu korozijskih reakcija.¹⁰

1.2.2 Korozija po vrsti korozivnih sredina

1.2.2.1 Atmosferska korozija

Atmosferska korozija pripada najraširenijem obliku korozije jer nastaje djelovanjem Zemljine atmosfere, a posljedica je prisutnosti kisika i vodene pare. Brzina korozijskog napada ovisi o temperaturi, pripadajućem elektrolitu, vlažnosti, sastavu materijala, oborinama, debljini elektrolita itd. Atmosferska korozija se događa u prisutnosti vlage, koja zbog utjecaja zraka nastaje na površini određenog metala, pa iako atmosfera nije elektrolit, dobiva njegova svojstva. Postojanje određenog stupnja vlažnosti na metalnoj površini uvjetuje stvaranje tankog filma elektrolita. Sloj elektrolita može biti promjenjivih vrijednosti od 10 do 100 μm ovisno o tome sastoji li se od nekoliko nevidljivih slojeva molekula vode ili vidljivog elektrolita. Atmosferska korozija se dijeli na suhu koroziju, vlažnu koroziju i mokru koroziju, što ovisi o debljini sloja vlage koja se nalazi na površini.⁸⁻¹¹ U nezagađenoj atmosferi, pri konstantnoj temperaturi i relativnoj vlažnosti ispod 100%, ne dolazi do korozije metalne površine, ali zbog prisutnosti nečistoća u atmosferi i temperaturne razlike između površine metala i atmosfere, metalna površina počinje korodirati (slika 6).¹⁰



Slika 6. Dugotrajno izlaganje atmosferskim uvjetima poput vlage, kiše i snijega dovodi do korozije metala.¹³

1.2.2.2 Korozija u tlu

Zbog različitih svojstava tla i njegove raznolikosti kao i određenih utjecaja prilikom ukopavanja metalnih konstrukcija, korozija u tlu se smatra izričito kompleksnim područjem za istraživanje. Odnosi se na sve konstrukcije koje su ukopane u tlo, poput različitih spremnika, cjevovoda za prijenos nafte i plina i dr. Za takve konstrukcije najčešći metali koji se koriste su bakar, nehrđajući čelik, obični čelik, lijevano željezo, aluminij, dok se kao nemetali primjenjuju akrilonitril-butadien-stiren (ABS), polivinil-klorid (PVC) i polietilen (PE). Primjena ovih materijala u tlu uzrokovalo je povećano istraživanje njihovog korozijskog ponašanja.⁸ Ovakva vrsta korozije je obuhvaćena elektrokemijskim procesima pod utjecajem vodene faze na metalnoj površini, a na koju djeluju različiti čimbenici kao što su: vlaga u tlu, količina kisika iz atmosfere, kemijski sastav tla, vrsta tla, pH tla, itd. U većim dubinama moguća je veća agresivnost tla zbog postojanja sulfatnih anaerobnih bakterija, ali sam proces korozije može biti ograničen zbog nedovoljne prisutnosti kisika.¹⁰

1.2.2.3 Biokorozija

Biokorozija je vrsta korozije koja nastaje uslijed djelovanja bioloških organizama koji se mogu pronaći u svim prirodnim vodenim resursima. Organizmi posjeduju tendenciju rasta i vezanja za metal koji je uronjen u vodenu sredinu pri čemu dolazi do stvaranja biofilma. Neki od takvih organizama se mogu vidjeti golim okom (dagnje, školjke, itd.), dok je druge moguće vidjeti samo mikroskopski (alge, bakterije, i dr.). Svi biološki organizmi imaju sposobnost mijenjanja parametara okoline (koncentracije, temperature, brzine, i dr.), stoga se vrijednost početnih varijabli na granici metal/voda mijenja pod utjecajem biofilma koji nastaje djelovanjem pripadajućih organizama. Rezultat može biti smanjenje ili povećanje brzine same korozije, ali i promjena njenog oblika (od uniformne do lokalizirane).^{8,10} Bakterije *Clostridium*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Gallionella* i dr. uvjetuju nastajanje mikrobiološke korozije na način da prisutne spojeve u svom okolišu metaboličkim procesima pretvaraju u nove spojeve koji potpomažu procesu korozije.¹⁰ Slika 7 prikazuje tipičan primjer biokorozije koja se javlja uslijed djelovanja mikroorganizama.



Slika 7. Primjer biokorozije.¹⁴

1.2.2.4 Korozija u neelektrolitičkim i elektrolitnim tekućinama

Korozija u elektrolitima se definira kao elektrokemijska korozija koja se događa u vodenim otopinama soli, kiselina i lužina. Korozija u neelektrolitičkim tekućinama je vrsta kemijske korozije koja se odvija u organskim otapalima, nafti i dr. U određenim okolnostima (vlaga, prisutnost anorganskih soli), dolazi do promjene oblika u elektrokemijsku koroziju.¹²

1.2.2.5 Korozija u suhim plinovima

Vrsta kemijske korozije, u kojoj pod utjecajem visoke temperature i odgovarajućih plinova, dolazi do nastajanja metalnih oksida ili drugih kemijskih spojeva ovisno o atmosferi kojoj su izloženi.¹²

1.2.3 Korozija po obliku korozijskog napada

1.2.3.1 Opća korozija

Kao posljedica podložnosti vodama, atmosferi, različitim kemikalijama, tlu itd. javlja se opća ili uniformna korozija, a rezultira ujednačenim prodiranjem površine kroz cijelu metalnu površinu. Neki od tipičnih primjera opće korozije su tamnjenje srebra i postojanje zelene patine na površini bakra. Ovakvom vrstom korozije je zahvaćena većina metala, ali postoje neki pasivni metali, kao što je nehrđajući čelik, koji pokazuju lokaliziranu koroziju, tj. koroziju samo na jednom mjestu. Opća korozija može se smanjiti upotrebom premaza, inhibitora te katodnom ili anodnom zaštitom.¹²

1.2.3.2 Lokalna korozija

Lokalna se korozija pojavljuje na mjestima na kojima postoje promjene u lokalnom okruženju ili gdje postoje nehomogenosti materijala. Uobičajeni lokalizirani oblici su galvanska korozija i rupičasta korozija, a opterećenje materijala može uzrokovati korozijski zamor, koroziju u pukotinama ili pucanje pod naprezanjem uslijed korozije.⁸⁻¹⁰

1.2.3.3 Galvanska korozija

Nastaje kao posljedica postojanja električne veze između dva različita metala ili legure koji su izloženi elektrolitu. Ako su u sustavu dva različita metala uronjena u isti elektrolit, ali su međusobno izolirani, neće doći do galvanske korozije bez obzira na njihovu blizinu ili veličinu. Kada se dva metala nalaze u izravnom kontaktu, do korozije će doći na metalu negativnijeg standardnog elektrodnog potencijala koji postaje anoda, dok će se na drugom metalu koji postaje katoda odvijati reakcija katodne redukcije. Pokretačka sila procesa galvanske korozije upravo je razlika potencijala koja se javlja između materijala, a ovisi o geometrijskom odnosu pripadajućih metala kao i o njihovom polarizacijskom ponašanju.^{8,15,16} Galvanski niz je metoda rangiranja metala po njihovom elektrokemijskom potencijalu pa se na temelju dobivenih informacija mogu odrediti metali koji su otporni ili

osjetljivi na galvansku koroziju. Međutim, postoje i određeni nedostaci korištenja ovakve vrste identifikacije, a to su: manjak podataka o brzini korozijskog procesa, velike promjene u potencijalu koje su uzrokovane promjenama u elektrolitu, potencijali mogu biti vremenski ovisni i dr. U većini inženjerskih projekata postoji kombinacija različitih metala zbog poboljšanja određenih svojstava materijala pa samim time dolazi i do pojave ovakve vrste korozije (slika 8).⁸



Slika 8. Primjer galvanske korozije.¹⁷

1.2.3.4 Rupičasta korozija

Rupičasta korozija (slika 9) predstavlja najopasniju vrstu korozije jer prodire duboko u samu masu metala, dok je naizgled zahvaćena mala površina metala. Prilikom ovakvog korozijskog napada dolazi do stvaranja rupa različitih oblika i promjera. Nastale rupe su često jako malih dimenzija i obično se teško detektiraju jer se ponekad ne mogu vidjeti golim okom, pa se ne može zaključiti je li prisutna samo hrapava metalna površina ili zaista započinje korozijski proces. Ovakav korozijski proces je spor, ali tijekom određenog vremenskog perioda, rupice imaju tendenciju povećanja i postupnog razaranja materijala. Laboratorijskim testovima i kemijskim analizama moguće je otkriti rupičastu koroziju u samom začetku i tako preduhitriti njeno širenje i napredak.^{8,12}



Slika 9. Primjer rupičaste korozije.¹⁸

1.2.3.5 Erozijsko-korozivna

Erozijsko-korozivna (zove se još i ubrzanom korozijom visokog protoka) nastaje izlaganjem određenog metala utjecaju korozivne atmosfere i mehaničke abrazije istovremeno. Na ovu vrstu korozije utječu brojni čimbenici kao što su vrsta fluida, veličina materijala, dinamička i termodinamička svojstva fluida, svojstva materijala, ali je najvažniji faktor upravo brzina fluida. Kada je materijal izložen mehaničkim udarcima i neprestanom kontaktu s agresivnim agensima, događa se trošenje njegovog zaštitnog sloja, što nakon određenog vremena dovodi do kontinuiranog trošenja metala.^{12,19}

1.2.3.6 Selektivna korozija

Selektivni korozivni napad uzrokuje propadanje jedne komponente materijala koji je sastavljen od više komponenata ili faza. Najčešći primjeri selektivne korozije su grafitizacija sivog lijeva i dezinkacija mjedi, koji slabe mehanička svojstva metala i uzrokuju njegova specifična oštećenja.⁸

1.2.3.7 Interkristalna korozija

Interkristalna korozija dovodi do razaranja metalne veze između kristalita što za posljedicu ima smanjenje čvrstoće materijala koji se tijekom određenog vremena može potpuno raspasti. Ovakvu vrstu korozije često je teško primjetiti, a može uzrokovati ozbiljne probleme na metalnim konstrukcijama, pa je prepoznavanje ovakvog oblika korozijskog napada od iznimne važnosti. Najčešće zahvaća legure nikla, aluminija i nehrđajući čelik.^{12,20}

1.2.3.8 Korozija u procjepu

Korozija u procjepu je posljedica postojanja istovrsnih metala blizu procjepa, pukotina i ostalih zatvorenih prostora. Ovakav korozijski proces javlja se zbog razlike u koncentraciji kisika u elektrolitu izvan pukotine (sadrži višak kisika) i elektrolita unutar pukotine (sadrži manjak kisika). Tako vanjski materijal djeluje kao katoda, a unutarnji kao anoda. Pukotine se mogu vidjeti na brtvama, gumenim prstenovima, zaslonima koji se preklapaju, itd.¹²

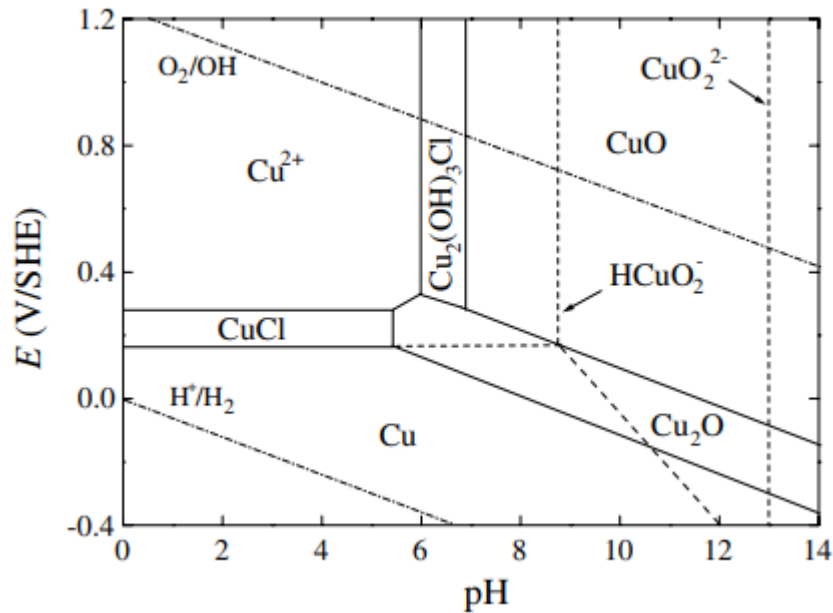
1.2.4 Korozijsko ponašanje bakra

Korozija bakra u prisustvu kloridnih iona se uveliko proučava i istražuje upravo zbog pozitivnih svojstava bakra te njegove široke primjene. Bakar je poznat kao plemeniti metal koji daje korozijsku otpornost u nekim kemijskim sredinama i atmosferi jer stvara zaštitne oksidne filmove ili sloj korozijskih produkata na površini. Mnogi znanstvenici ispituju koroziju bakra i njegovih legura u različitim elektrolitima kao što su oksidirajuće kiseline (npr. dušična i kromova) koje povećavaju brzinu korozije bakra, neoksidirajuće kiseline uz odsustvo sredstva za depolarizaciju (kisika) smanjuju brzinu korozije, itd.^{21,22} U prisustvu lužnatih otopina, bakar stvara pasivirajuće slojeve koji mogu biti Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, što ovisi o elektrodnom potencijalu.²³ Prema svim dosad poznatim istraživanjima uočeno je da kloridni ion ima snažan utjecaj na koroziju bakra. Također, utjecaj prijenosa mase na brzinu reakcije elektroplatiranja bakra je od posebnog interesa za znanstvenike koji se bave korozijom. To se posebno odnosi na velike koncentracije kloridnih iona koji su ekvivalentni količini kloridnih iona u morskoj vodi ($0,5\text{-}0,6 \text{ mol/dm}^3$). Anodna reakcija se općenito smatra

reverzibilnom, uglavnom zbog jako brzog kompleksiranja bakrenog iona pomoću kloridnog iona. Na katodi se u najvećoj mjeri odvija redukcija kisika, za koju je pretpostavljeno da je djelomično ireverzibilna (razvoj vodika obično postaje značajan samo pri potencijalima negativnijim od 1 V u odnosu na ZKE). Utjecaj prirodnog i umjetnog stvaranja filma na anodnim i katodnim površinama također je važno jer su bakar i bakrene legure općenito održivi samo kao materijali otporni na koroziju kada su u pasivnom stanju. Na tako blokiranim površinama transportni procesi, koji se odvijaju kroz slabo provodljivi kruti proizvod korozije, ograničavaju ukupne anodne i katodne reakcije.²²

Rana istraživanja Bengougha i suradnika, 1920.g. i Bengougha i Maya 1924.g. utvrdila su da se zreli, zaštitni filmovi koji se formiraju na metalnoj površini sastoje većinom, od korozijskih produkata. Stabilnost Cu_2O obrnuto je proporcionalna koncentraciji kloridnih iona. Iz literature, koja se bavi korozijom bakra, pokazalo se da je stopa ponovnog otapanja zaštitnog Cu_2O (kao topljivog kompleksa CuCl_2) mnogo viša od one u neutralnoj/lužnatoj otopini bez klorida.^{24,25}

U radu posvećenom termodinamičkoj stabilnosti bakra (morska voda saliniteta 35%, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$), Bianchi i Alaonghi proizveli su niz ravnotežnih potencijal-pH Pourbaixovih dijagrama za sustav $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}$ koji uključuju utjecaj karbonatnih i bikarbonatnih iona (slika 10).²⁶ Pourbaixov dijagram prikazuje određene uvjete u kojima ne dolazi do korozije metala, uvjete pod kojima nastaju topljivi reakcijski produkti ili je metal u pasivnom stanju pa nastaju netopljivi reakcijski proizvodi. Iz dijagrama se može uočiti da pri $\text{pH} = 6$ kao glavni proizvod nastaje CuCl i ne dolazi do stvaranja površinskog oksidnog sloja. On je slabo topljiv u razrijeđenom NaCl i reagira kako bi se proizveo bakrov oksid (kuprit) koji je upravo glavni sastojak filmova na površini. Bakrov oksid tijekom vremena oksidira u bakrov hidroksid, atakamit ili malahit u prisutnosti morske vode. Kasnije su Lee i Noble otkrili da bakrov klorid stvara komplekse CuCl_3^{3-} i CuCl_4^{3-} kada koncentracije Cl^- postaju veće od $1,0\text{ mol/dm}^3$.²⁶



Slika 10. Pourbaixov dijagram za bakar u ronjen u morsku vodu pri salinitetu 35 ‰ i temperaturi 25 °C.²⁶

Laboratorijska ispitivanja se u pravilu rade na poliranim površinama ili na unaprijed reduciranoj površini. Sastav i debljina formiranih filmova korozivskih produkata koji nastaju oksidacijom metala tijekom pripreme ili skladištenja pažljivo se razmatra jer prisutnost takvih filmova može znatno utjecati na mehanizme reakcije. Preston i Bircumshaw primjetili su da se pri sobnoj temperaturi, oksidni film na svježe ispoliranom bakru sastoji od samo 2,5 nm debljine bakrenog oksida. Drugi znanstvenici su otkrili da kada je bakrena površina zagrijana u zraku, kisiku ili vodi, film se formira na mjestu gdje je primarna komponenta bakrov oksid s nižom koncentracijom bakrovog oksida ili bakrovog hidroksida. Također, pokazalo se da izbor elektrolita ima značajan utjecaj na elektrokemijska svojstva korozivskog sustava. Chernov i sur. otkrili su da, zahvaljujući svojstvima puferiranja morske vode, brzina stvaranja bakrova oksida u otopini morske vode je niža, dok je stopa stvaranja kompleksa bakrovog oksida (time i brzina otapanja) veća nego u otopini NaCl. Sve veći pH koji je rezultat reakcije redukcije kisika pogoduje potrošnji bakrovog klorida za stvaranje bakrovog oksida.²⁶

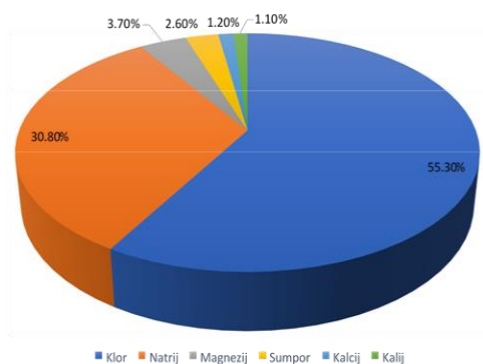
1.3 MEDIJ ZA POKRETANJE KOROZIJSKOG PROCESA

1.3.1 Bočata voda

Bočata voda predstavlja mješavinu slane i slatke vode, tj. mora i kopnene vode, a u prirodi se nalazi u slanim jezerima, na mjestima gdje se rijeka ulijeva u more i krškim sustavima. Upravo zbog toga sastav bočate vode je specifičan i ovisi o mjestu podrijetla, a po vrijednosti saliniteta se najviše razlikuje u sporedbi s morskom vodom. Bočata voda sadrži između 5 i 30 g NaCl pa se ne karakterizira ni kao slana ni kao slatka, već između pripadajućih podjela.²⁷ Sadrži veću koncentraciju soli od slatke kopnene vode, a manju od morske vode. Kako bi se odredio stvarni salinitet bočate vode, a time i mogućnost nastanka korozije određenog metala (u našem slučaju bakra), neophodno je pratiti njezinu električnu vodljivost. Čista voda provodi vrlo malo struje zbog male prisutnosti iona, ali vode koje sadrže veću količinu otopljenih soli, električna vodljivost raste proporcionalno povećanjem količine otopljene soli. Ioni Na^+ i Cl^- pogoduju pokretanju elektrokemijskog procesa korozije metala kada se isti nađe u takvom okolišu, stoga je određivanje količine ovih soli presudno za praćenje i potencijalno sprečavanje štetnog korozijskog procesa.²⁸

1.3.2 Morska voda

Morska voda približno se sastoji od 96,5 % vode i 3,5% otopljenih soli, a glavni elementi koji se nalaze u morskoj vodi su: Na, Cl, Mg, S, K (slika 11).



Slika 11. Elementi u morskoj vodi.²⁹

Relativni odnosi navedenih elemenata su konstantni u morskoj vodi iako se sadržaj soli mijenja od 3,3 do 3,75 mas.%. Sadržaj mineralnih tvari u morskoj vodi prikazuje se u obliku iona, a udio kationa i aniona koji je sadržan u morskoj vodi pokazan je u tablici 1. Iz tablice se može uočiti da glavninu sastava morske vode sačinjavaju upravo Na^+ i Cl^- ioni koji čine agresivan medij za metale i mogu uzrokovati ozbiljna korozivna oštećenja u kratkom vremenu, a formirani korozijski produkti mogu zagaditi okolni okoliš.

Tablica 1. Srednja koncentracija glavnih kationa i aniona u morskoj vodi pri salinitetu od 34,32 ‰ i mas. % od ukupno prisutnih soli.³⁰

Ion	g/kg morske vode	mas.% od ukupno prisutnih soli
Cl^-	18,980	55,04
Na^+	10,556	30,61
SO_4^{2-}	2,649	7,68
Mg^{2+}	1,272	3,69
Ca^{2+}	0,400	1,16
K^+	0,380	1,10
HCO_3^-	0,140	0,41
Br^-	0,065	0,19
H_3BO_3	0,026	0,07
Sr^{3+}	0,013	0,04
F^-	0,001	0,03

Također, ostali parametri koji se prate su sadržaj otopljenog kisika, pH, provodnost i salinitet vode. Obzirom na veliku količinu soli, morska voda ima izrazito veliku provodnost i predstavlja jak korozijski medij. Otopljeni kisik je jedan od najvažnijih faktora u procesu korozije jer je njegov transport procesom difuzije prema površini metala odlučujuća faza kinetike korozije. Općenito je korozijski proces brži što je sadržaj otopljenog kisika veći, ali metali koji lako oksidiraju (nehrđajući čelik, aluminij), uz prisustvo otopljenog kisika, stvaraju tanki sloj oksidnog filma pa se brzina korozije smanjuje jer oksidni film djeluje kao zaštita. Važno je napomenuti da u mirnoj morskoj vodi koncentracija kisika ima zanemariv učinak na bakar. Organizmi koji su prisutni u morskoj vodi također utječu na korozijska

svojstva metala koja se nalaze u morskoj vodi. Zbog toga, morska voda može imati isti kemijski sastav, ali različit korozijski utjecaj, što ovisi o različitim prisutnim mikroorganizmima. Od fizikalnih čimbenika koji utječu na brzinu procesa korozije važno je izdvojiti izmjenu plime i oseke, protok, temperaturu mora i dr. Metalna površina u zoni plime i oseke često se kontinuirano vlaži pa se u tom području nalazi i koncentracijski gradijent kisika koji značajno utječe na brzinu korozije. Također, povećanje temperature i protoka generalno uvjetuje njenu veću brzinu, iako se povećanjem temperature, topljivost kisika u morskoj vodi smanjuje.^{31,32}

1.3.3 Gorka morska voda

Otopina koja ostaje nakon kristalizacije NaCl zove se gorka morska voda ili matična lužina, a sadrži visoke koncentracije kloridnih, sulfatnih, kalijevih i magnezijevih soli. Gorku morsku vodu sačinjava magnezij u količini većoj od 20 do 30 puta nego što se on nalazi u svježoj morskoj vodi, a također predstavlja medij koji može uzorkovati korozijska oštećenja metala. Osim magnezija, i drugi minerali koji su u niskoj koncentraciji prisutni u morskoj vodi, u gorkoj morskoj vodi su prisutni u gotovo dvostruko većim količinama (tablica 2.).

Tablica 2. Usporedba koncentracija najzastupljenijih iona u morskoj vodi
i gorkoj morskoj vodi.^{33,34}

Ion (gL ⁻¹)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Morska voda	15,85	0,46	1,76	0,55
Gorka morska voda	17,31	57,57	53,37	30,15

Svojstva gorke morske vode ovise o klimatskim uvjetima (sezonske varijacije, temperatura), kemijskom sastavu morske vode te o metodama taloženja i isparavanja soli. Bez obzira na koji način se dobiva sol (industrijski ili tradicionalno) kemijski sastav gorke morske vode je uglavnom uvijek isti, ali biološka aktivnost može uzrokovati pojavu organskih i mineralnih čestica te elemenata u tragovima.³³

1.4 METODE ISPITIVANJA KOROZIJE METALA

Obzirom na raznolikost korozivne problematike, postoje razne metode ispitivanja i oprema za ispitivanje korozivnih sustava, a obuhvaćaju:

- Kontrolu površine metala – podrazumijeva vizualni pregled površine metala. Ovakvim ispitivanjem se zapravo utvrđuje je li nastupio korozivni proces, je li zahvaćena cijela površina ili samo jedan dio, te se može pretpostaviti oblik korozivnog napada (boja i oblik nastalih produkata). Mikroskopom se analizira metalna površina zbog dobivanja potpune slike o korodiranoj površini.
- Gravimetrijske metode – prilikom izlaganja metala agresivnom okolišu (mediju) mjeri se promjena u njegovoj masi.
- Volumetrijske metode – uranjanjem metala u kiselu sredinu dolazi do promjene volumena vodika, a tijekom oksidacije metala dolazi do potrošnje kisika, stoga se ovakvim ispitivanjima vrše mjerenja promjene volumena vodika, odnosno kisika.
- Analitičke metode – postoje razne analitičke metode kao što su spektrofotometrija, kolorimetrija i dr, a mjerena veličina je promjena koncentracije nastalih korozivnih proizvoda.
- Konduktometrijske metode – metal se izloži korozivnom okolišu pa se prati razlika u električnom otporu prije i poslije izlaganja.
- Elektrokemijske metode – reaktanti u elektrokemijskim reakcijama su nabijene čestice, pa brzina reakcije ovisi o razlici potencijala u elektrokemijskom dvosloju. Struja, potencijal i brzina reakcije predstavljaju važne čimbenike u analizi samih procesa koji se odvijaju na elektrodama jer su upravo te veličine karakteristične za sve elektrokemijske reakcije. Obzirom na navedeno, sve elektrokemijske metode su

orijentirane na eksperimentalno utvrđivanje ovisnosti između gustoće struje i elektrodnog potencijala i temelje se na Faraday-evim zakonima.

Njihova primjena proizlazi iz mnogih prednosti, uključujući visoku točnost, vrijeme mjerenja koje je relativno kratko, mogućnost neprekidnog praćenja korozije. Osnovni nedostatak ovih metoda je što u nekim korozijskim sustavima dolazi do stvaranja površinskih slojeva, što dovodi do hrapavosti površine. Za procjenu intenziteta korozijskog procesa koriste se različite metode mjerenja, koje se dijele na:

1. Metode s istosmjernom strujom (potenciostatska ili galvanostatska polarizacija) kojima se snimaju krivulje struja-napon iz kojih se dobije uvid u korozijsko ponašanje metala u danom elektrolitu. Potenciostatska polarizacija provodi se pomoću potencioštata, gdje se uspostavlja određeni potencijal, dok se mjeri struja odgovora sustava. Galvanostatska polarizacija se provodi na galvanostatu, uspostavlja se određena struja na mjernoj elektrodi, a mjeri se napon odziva sustava. Karakteristika svih polarizacijskih mjerenja je djelovanje na sustav signalom izvana dok se istovremeno prati njegov odziv. Poznavanjem katodne i anodne krivulje dobiva se informacija o korozijskom ponašanju odgovarajućeg materijala u odgovarajućem mediju.
2. Metode s izmjeničnom strujom zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. Pri uporabi elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava. Frekvencija kod izmjeničnih struja je različita od nule.^{10, 35}

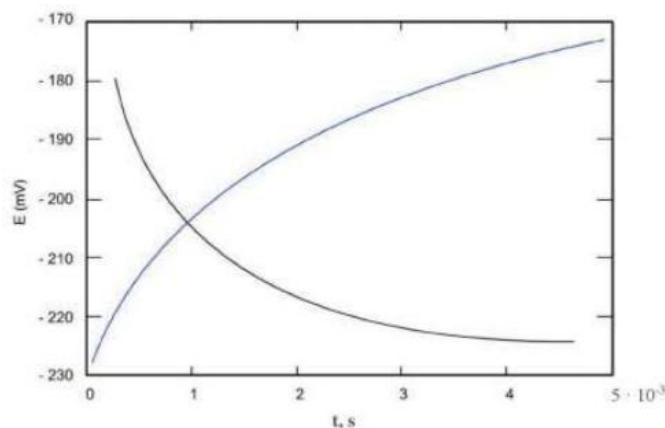
1.5 EKSPERIMENTALNE METODE

1.5.1 Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga (OCP)

Elektroda se uranja u medij (elektrolit), nakon čega je moguće provesti elektrokemijska mjerenja u bilo kojem trenutku. Međutim, početne faze korozije mogu se razlikovati od onih koje se mjere u kasnijim fazama, što može dovesti do pogrešaka u procjeni otpornosti metala na koroziju. Zbog toga je potrebno stabilizirati sustav metal-elektrolit prije nego što se započne s polarizacijskim mjerenjima. Nužno je definirati vremenski interval unutar kojeg

sustav doseže stabilno stanje koje je pogodno za mjerenje. Nakon što se radna elektroda uroni u elektrolit, kontinuirano se prati razlika u potencijalu između referentne i radne elektrode u otvorenom strujnom krugu kroz određeni vremenski period. Kada se metal uroni u elektrolit javlja se trenutna promjena potencijala metala jer je potrebno određeno vrijeme za transformaciju metala, koji je bio izložen zraku prije uranjanja u elektrolit, u električni dvosloj koji nastaje adsorpcijom suprotno nabijenih iona na površini i hidratacijom površine.

U kontaktu s elektrolitom, površinski metalni atomi postupno napuštaju kristalnu rešetku kao pozitivni kationi koji odlaze u elektrolit kao hidratizirani ioni. Susjedni sloj elektrolita i negativno nabijena površina metala zajedno čine električni dvostruki sloj. Na određenoj vrijednosti potencijala, koja je približno jednaka potencijalu otvorenog strujnog kruga (korozijski potencijal), nakon određenog vremena formira se ravnotežno stanje. Kada su vrijednosti anodne struje otapanja i katodne struje redukcije iste veličine, ali suprotnog predznaka ($I_a = I_k = I_{kor}$), na metalnoj površini se postiže ravnoteža. Ovisno o elektrokemijskim promjenama na metalnoj površini, promjene vrijednosti potencijala mogu biti pozitivne ili negativne. Ako su vrijednosti potencijala pozitivne, zaključuje se da dolazi do stvaranja oksidnog sloja (prisutna je stabilnost elektrode), ako su vrijednosti negativne, dolazi do početka odvijanja korozijskog procesa. Prelaskom iz negativnijih prema pozitivnijim vrijednostima dolazi do spontane pasivacije površine radne elektrode. Na samom početku mjerenja, promjene u potencijalu su jako intenzivne, no kako vrijeme odmiče, dolazi do stabilizacije potencijala i pasivacije površine radne elektrode. Slika 12 prikazuje pozitiviranje (plava linija) ili negativiranje (crna linija) otvorenog strujnog kruga.



Slika 12. Pozitiviranje ili negativiranje potencijala otvorenog strujnog kruga.³⁵

1.5.2 Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je elektrokemijska tehnika kojom se određuje polarizacijski otpor (R_p), a time i otpornost materijala prema koroziji. Ova se metoda temelji na primjeni male promjene potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga i mjerenju odgovarajuće struje koja teče kroz elektrodu. Potencijal otvorenog strujnog kruga predstavlja ravnotežni potencijal koji se uspostavlja nakon određenog vremena po uranjanju elektrode u elektrolit. Primjenom malog napona u blizini potencijala otvorenog strujnog kruga, ponašanje sustava ostaje blizu ravnoteže i reakcije na površini elektrode su linearne. Promjena struje je proporcionalna promjeni potencijala, a omjer potencijala i struje daje polarizacijski otpor, koji je povezan s brzinom korozije (jed. 1):³⁶

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (1)$$

gdje je:

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

E – odgovarajuća promjena potencijala, mV

i – odgovarajuća promjena gustoće električne struje, $A \text{ cm}^{-2}$

Što je veći polarizacijski otpor, to je manja brzina korozije materijala i obratno, jer su te dvije veličine obrnutno proporcionalne prema Stern-Geary-jevom odnosu. Vrijednost korozijske struje, osim o polarizacijskom otporu ovisi i o faktoru B, koji se određuje pomoću Tafelovih pravaca, a dana je izrazima (jed. 2 i 3):

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

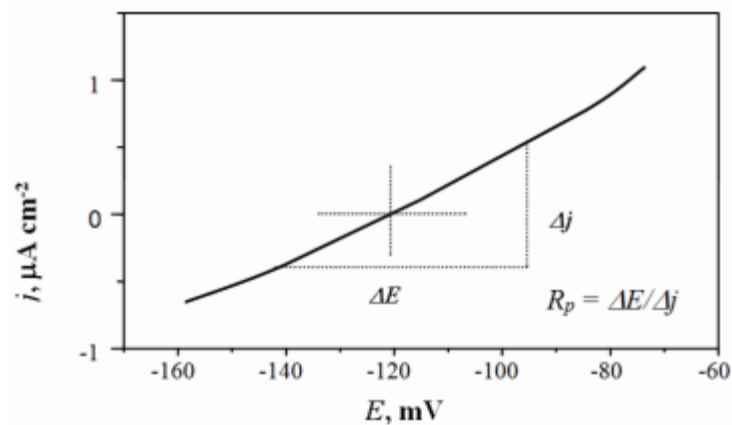
$$i_{corr} = (b_a \times b_k) / 2,303 \times (b_a + b_k) R_p \quad (3)$$

gdje je:

i – gustoća korozijske struje, $A \text{ cm}^{-2}$

b_a, b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca ($V \text{ dekada}^{-1}$)

Na slici 13 prikazano je određivanje polarizacijskog otpora grafičkom metodom.



Slika 13. Metoda određivanja polarizacijskog otpora.³⁶

Mjerenje se provodi u području potencijala ± 20 mV prema E_{OC} , pri čemu se potencijal mijenja od svoje krajnje negativne vrijednosti (-20 mV) do krajnje pozitivne vrijednosti (+20 mV). Kao rezultat promjene potencijala, javlja se struja koja se u pravilu linearno mijenja. Rezultat mjerenja je relativno ravan pravac iz čijeg nagiba se određuje polarizacijski otpor. Što je iznos polarizacijskog otpora veći, to metal posjeduje veću korozivnu otpornost u ispitivanom mediju.^{36,37}

1.5.3 Potenciodinamička polarizacijska metoda

Potenciodinamička polarizacijska metoda je jedna od elektrokemijskih tehnika koja se često koristi za proučavanje korozivnog ponašanja materijala. Ovakva metoda uključuje kontinuiranu promjenu potencijala elektrode u odnosu na referentnu elektrodu određenom brzinom (engl. *scan rate*), dok se mjeri struja koja je posljedica odvijanja katodne i anodne reakcije. Cilj potenciodinamičke polarizacije je generirati polarizacijske krivulje koje pokazuju odnos između potencijala i struje. Na tim krivuljama se mogu identificirati ključne točke koje ukazuju na važne korozivne čimbenike kao što su: korozivni potencijal (točka koja predstavlja ravnotežu između anodne i katodne reakcije), korozivna struja (odgovara brzini korozije pri korozivnom potencijalu), katodno i anodno ponašanje (krivulje ispod i iznad korozivnog potencijala koje daju uvid u oksidacijske i redukcijske reakcije koje se

odvijaju na površini metala). Metoda omogućava analizu kinetike anodne (oksidacija metala) i katodne (redukcija kisika, vodika i dr.) reakcije. Što se tiče mehanizama korozije, ova metoda može dati informacije o pasivaciji metala, izgradnji i razaranju pasivnog sloja, obliku korozije i sklonosti određenog materijala prema općoj koroziji ili lokaliziranim oblicima korozije. Grafički prikaz potenciodinamičke metode rezultira Tafelovim krivuljama, koje omogućuju analizu nagiba, što pomaže u procjeni brzine korozije i proučavanju elektrokemijskih mehanizama koji su prisutni. Temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi, a može se pisati u obliku koji je poznat kao Tafelova jednadžba pravca, a jednadžba glasi (4):

$$\eta = a + b \times \log i \quad (4)$$

gdje je:

a (a_k, a_a) – nagib katodnog, odnosno anodnog Tafelovog pravca

b (b_k, b_a) – odsječak katodnog, odnosno anodnog Tafelovog pravca

$$a_a = \frac{-2,303 RT}{zF (1 - a)} \times \log j_0$$

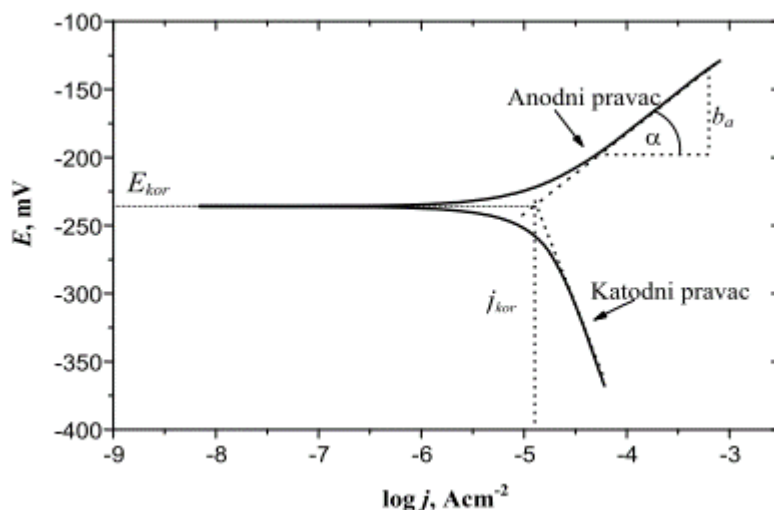
$$a_k = \frac{-2,303 RT}{azF} \times \log j$$

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

$$b_k = \frac{2,303 RT}{azF}$$

Ova metoda predstavlja grafički pristup za određivanje čimbenika korozije, pri čemu se eksperimentalno provodi ispitivanje u širokom rasponu potencijala – najčešće u području od ($E = E_{\text{corr}} \pm 250 \text{ mV}$), a rezultati se prikazuju u polu-logaritamskom formatu. Na horizontalnoj

osi nalazi se logaritam gustoće struje ($\log i$), dok se na vertikalnoj osi nalazi potencijal (E). Slika 14 ilustrira određivanje korozivskih parametara korištenjem Tafelove metode.



Slika 14. Određivanje korozivskih čimbenika korištenjem Tafelove metode.³⁸

Na pripadajućem grafu mogu se identificirati dva linearna područja, poznata kao Tafelova područja. Jedno se nalazi na katodnoj, a drugo na anodnoj strani krivulje. Linearni dijelovi se ekstrapoliraju, a u sjecištu im se određuju vrijednosti korozivskog potencijala (E_{kor}) i gustoće korozivske struje (i_{kor}). Tafelove konstante, koje se koriste u daljnjim proračunima, dobivaju se iz tangensa kuta koji svaki pravac zatvara s osi x. Iako ova metoda spada u destruktivne tehnike zbog promjena na površini metala uslijed korištenja većih potencijala, omogućuje brzo i izravno određivanje gustoće korozivske struje, koja služi kao mjera intenziteta korozivskog procesa.^{10,35,38}

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPRAVA ELEKTRODA

Bakreni uzorci korišteni u ovom radu napravljeni su u obliku valjčića. Uzorci bakra spojeni su lemljenjem s izoliranim bakrenim žicama, a zatim su spojevi izolirani akrilnom smolom (Presi resin KM B). Smola se sastoji od dva dijela tj. praha i tekućine koje se miješaju u omjeru 2:1 te se dobiva viskozna kapljevina koja polimerizira i prelazi u kruto stanje. Na drugom kraju od zalemljenog spoja elektrode nalazi se neizolirana radna površina. Radna površina je u obliku kruga (slika 15.a)) Za postizanje glatke površine, ali i uklanjanje potencijalnih nečistoća, prije svakog eksperimenta, dobivene površine elektroda je potrebno izbrusiti. Za brušenje elektroda korišteni su vodobrusni papiri finoće P 400, P 600, P 1200, P 2500 (slika 15.b)), na uređaju Metkon Forcipol 1V, proizvođača Metkon, Turska (slika 15. c)). Nakon mehaničke obrade, provodi se ultrazvučno odmaščivanje elektroda 70% - tnim etanolom, a zatim i deioniziranom vodom u periodu od 2 minute (slika 16. a)). Nakon odmaščivanja, elektrode se suše na zraku, a zatim se provode elektrokemijska ispitivanja (slika 16. b)).



a)

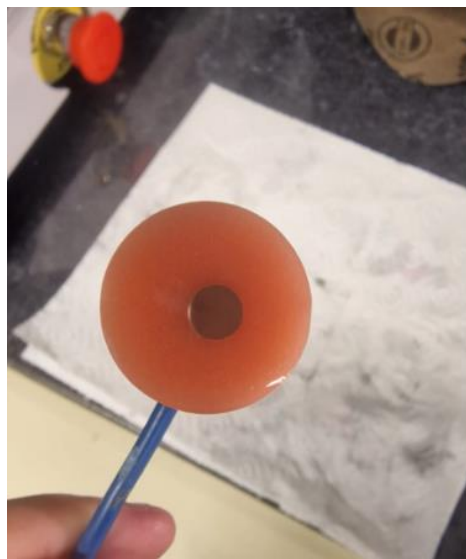
b)

c)

Slika 15. a) Napravljena elektroda b) Vodobrusni papiri različitih finoća c) Uređaj za brušenje i poliranje elektroda



a)



b)

Slika 16. a) Odmaščivanje elektrode u ultrazvučnoj kupelji b) Izgled elektrode nakon mehaničke obrade

Elektrolit korišten u ovom radu je morska voda uzeta na lokaciji Marjan (Split), gorka morska voda uzeta u solani Ramova (Krvavica, Makarska) i bočata voda uzeta na ušću rijeke Jadro (Vranjic). Karakteristike elektrolita prikazane su u tablici 2:

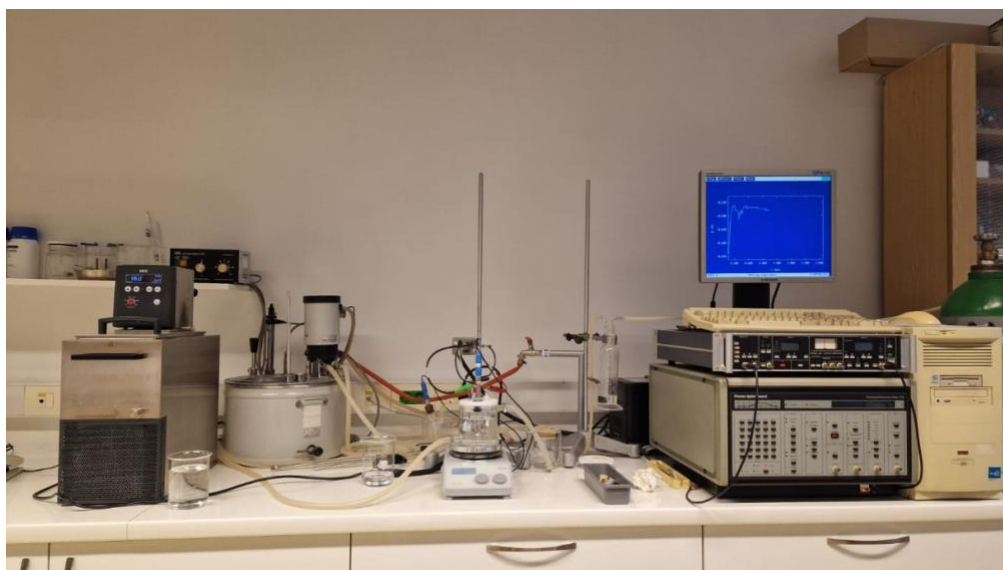
Tablica 2. Karakteristike morske vode, gorke morske vode i bočate vode korištene u ovom ispitivanju

Medij	pH	Vodljivost mS cm^{-1}	TDS	Salinitet, ppt
Bočata voda	7,90	21,3	7,01	6,1
Morska voda	7,89	43,6	29,99	29,9
Gorka morska voda	6,21	133,3	77,1	više od 69

2.2. UREĐAJI I APARATURA

Elektrokemijska ispitivanja izvedena su na opremi (slika 17), koja uključuje sljedeće komponente:

- termostatsku kupelj
- standardnu korozivnu ćeliju s dvostrukim stijenkama
- računalo s programom za elektrokemijska mjerenja
- PAR M273A potenciostat/galvanostat



Slika 17. Aparatura sastavljena od PAR 273A potenciostata/galvanostata povezanog s elektrodama unutar elektrokemijske ćelije.

Elektrokemijska mjerenja obavljena su u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji koja sadrži dvostruke stijenke u kojoj su smještene radna elektroda, protuelektroda (napravljena od platinskog lima) i referentna elektroda (ZKE; zasićena kalomel elektroda). Aparatura je povezana silikonskim cijevima s kupelji Huber Kiss K6, proizvođača Huber iz Njemačke, kako bi se održala željena radna temperatura elektrolita unutar sustava. Referentna elektroda smještena je u Luggin kapilari ispunjenoj KCl otopinom, što omogućuje kontakt s radnom elektrodom.

2.3. KORIŠTENE METODE MJERENJA

U ovom radu istražen je utjecaj porasta temperature, promjene pH vrijednosti elektrolita i gibanja elektrolita na korozijsko ponašanje elektroda od bakra u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi. Ispitivanja su provedena pri 15 °C, 25 °C i 35 °C za sve tri vrste elektrolita. Gibanje elektrolita analizirano je korištenjem magnetske miješalice pri brzini vrtnje od 100 o/min.

Vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) na bakrenoj elektrodi u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi praćena je u vremenskom intervalu od 45 min, bilježenjem potencijala svakih 20 sekundi.

Obzirom na destruktivnost metode, zadnja provedena mjerenja su potenciodinamička polarizacijska ispitivanja s brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s s ciljem utvrđivanja iznosa polarizacijskog otpora (R_p) i gustoće korozijske struje (i_{kor}) kao glavnim parametrima za mjeru inteziteta korozijskog napada.

Nakon provedbe svih navedenih metoda, elektrode su izdvojene iz elektrolita, a zbog uklanjanja bočate, morske ili gorke morske vode s njihove površine, uronjene su u deioniziranu vodu, a potom i osušene u struji zraka.

Nakon sušenja, elektrode su ispitane na svjetlosnom mikroskopu MXFMS-BD, firme Ningboo Sunny Instruments co., zbog vizualnog utvrđivanja stupnja trošenja bakrenih elektroda tijekom eksperimenta. Mikroskop je povezan s SLR digitalnim fotoaparatom Canon EOS 1300 D (slika 18) kojim se snimaju mikroskopska stanja površina elektroda te se ista projiciraju na monitor računala. Ispitivanja se mogu provesti u tamnom i svjetlom vidnom polju, a razlika je u upadnom kutu svjetlosti na površinu uzorka kao i njegovoj refleksiji. Kod tamnog polja zrake upadaju pod kutem i odbijaju se izvan polja, a na mjestima gdje se nalaze udubine, odbijaju se okomito u leću, stoga je ravna površina crne boje dok su udubine ili izbočine bijele. U svjetlom polju zrake svjetlosti upadaju okomito na uzorak, a odbijanje svjetla od granica zrna nije okomito u leću i zbog toga su, suprotno od tamnog polja, sve ravne površine bijele boje, a izbočine ili udubine crne.



Slika 18. Ispitivanje površine elektroda svjetlosnim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. s pripadajućim digitalnim fotoaparatom Canon EOS 1300 D.

Radi dobivanja potpune slike o utjecaju korozijskog procesa, hrapavost površine bakrenih elektroda ispitana je Profilm 3D optičkim profilometrom proizvođača KLA Corporation iz Milpitas, Kalifornija, SAD (slika 19.a)). EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) spektrometar (Oxford Instruments AZtec Live ADVanced UltimMax 65) korišten je u svrhu određivanja kemijskog sastava korozijskih produkata, a FEG-SEM, JEOL JSM 7610 F za određivanje mikrostrukture površine bakrenih elektroda pri različitim povećanjima (slika 19.b)).

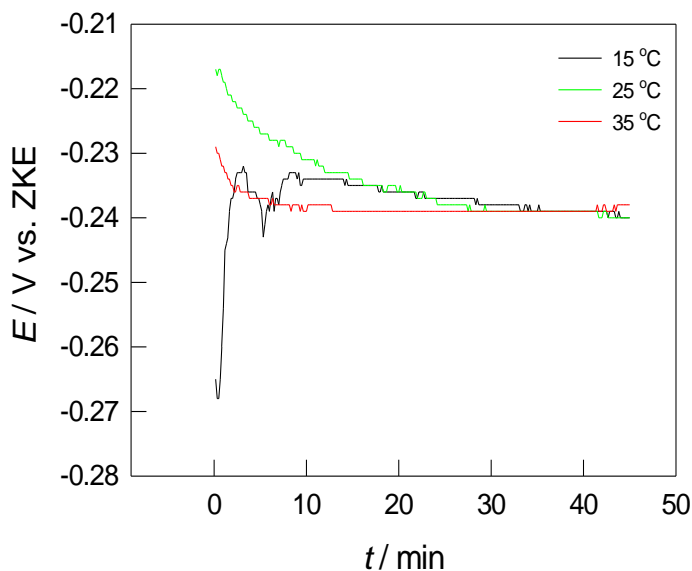


Slika 19. a) Profilm 3D optički profilometrar, proizvođača KLA Corporation, b) FEG-SEM, JEOL JSM 7610 F .

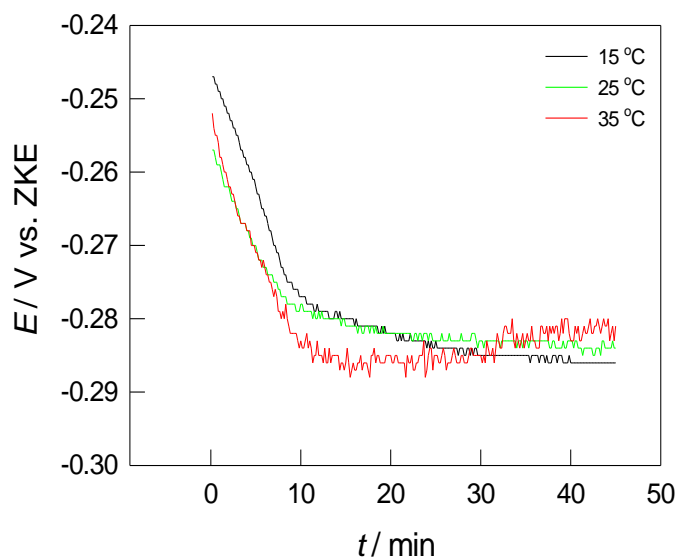
3. REZULTATI

3.1 REZULTATI MJERENJA OCP-a

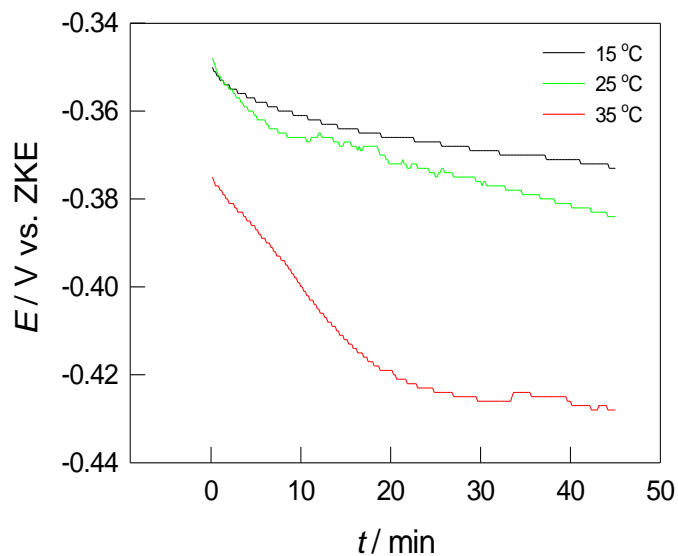
Na slikama 20 – 22 prikazani su rezultati mjerenja OCP-a za uzorke bakra (Cu). Uzorci su bili izloženi bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri temperaturama elektrolita 15 °C, 25 °C i 35 °C) tijekom 45-minutnog vremenskog intervala. Prisutno je gibanje elektrolita miješanjem na magnetnoj miješalici od 100 o/min.



Slika 20. Promjene OCP-a za Cu u bočatoj vodi pri različitim temperaturama.



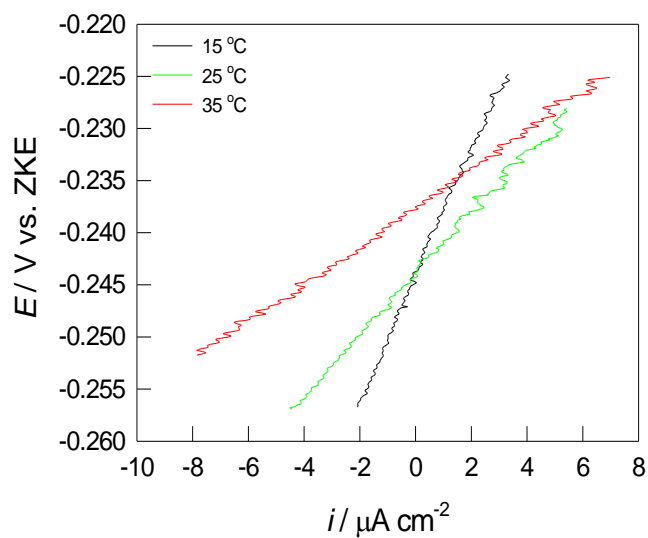
Slika 21. Promjene OCP-a za Cu u morskoj vodi pri različitim temperaturama.



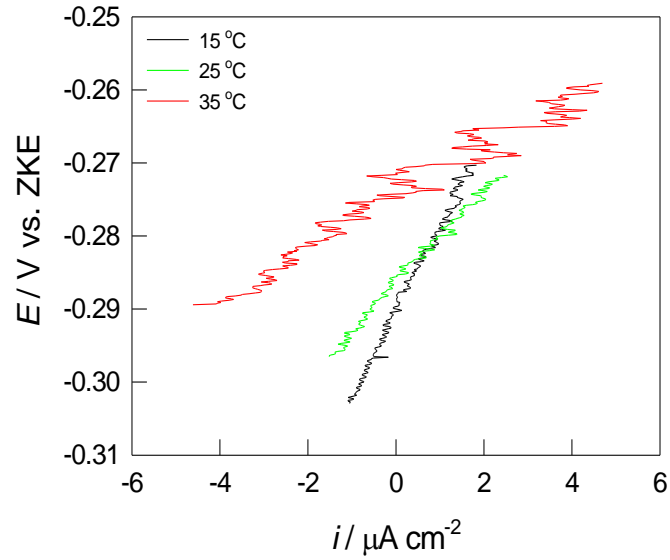
Slika 22. Promjene OCP-a za Cu u gorkoj morskoj vodi pri različitim temperaturama.

3.2 REZULTATI LINEARNE POLARIZACIJE

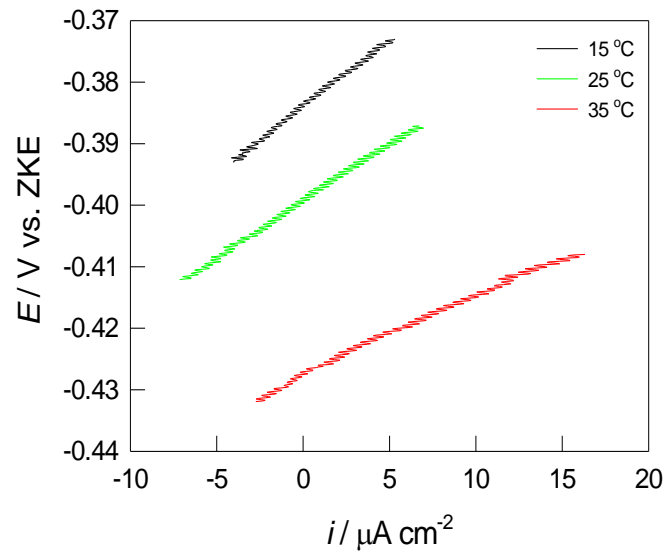
Na slikama 23 – 25 dobiveni su rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije za bakrene elektrode u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri promjenjivim temperaturama elektrolita.



Slika 23. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja u bočatoj vodi pri različitim temperaturama.



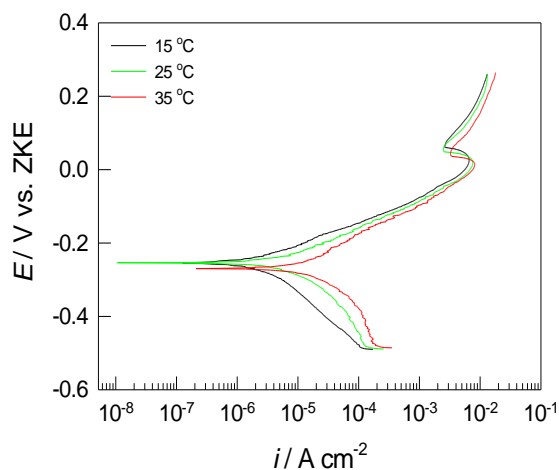
Slika 24. Linearni djelovi polarizacijskih krivulja u morskoj vodi pri različitim temperaturama.



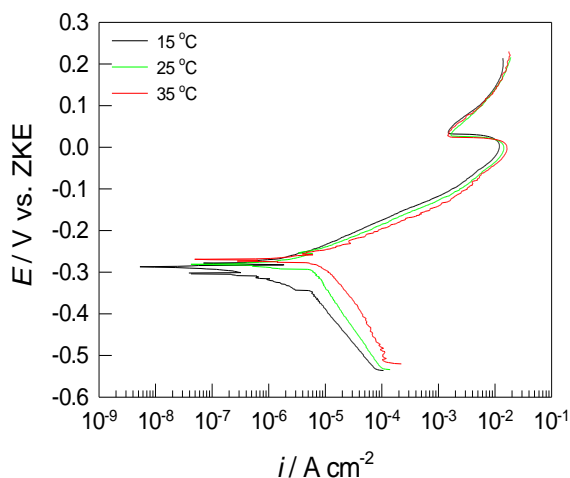
Slika 25. Linearni djelovi polarizacijskih krivulja u gorkoj morskoj vodi pri različitim temperaturama.

3.3 MJERENJE POTENCIODINAMIČKOM POLARIZACIJSKOM METODOM

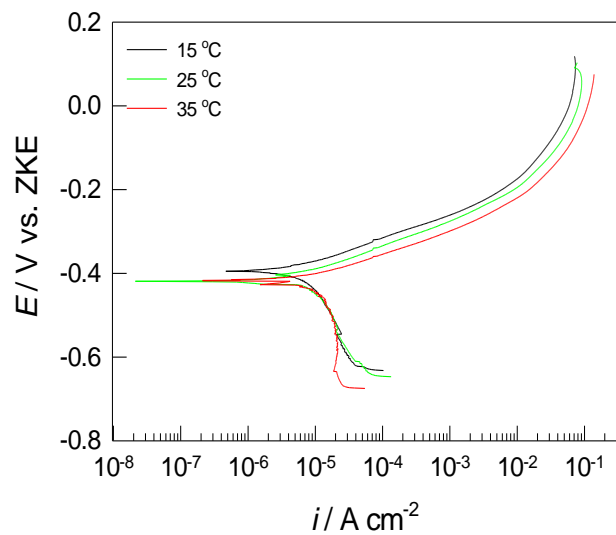
Rezultati ispitivanja potenciodinamičkom polarizacijskom metodom za uzorke bakra izložene bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri različitim temperaturama medija dani su slikama 26 – 28. Također su, zbog bolje predodžbe rezultata i utjecaja temperature, prikazani skupni grafovi za sve 3 vrste elektrolita pri određenoj temperaturi, redom, od najmanje do najveće (prikazani slikama 29 – 31).



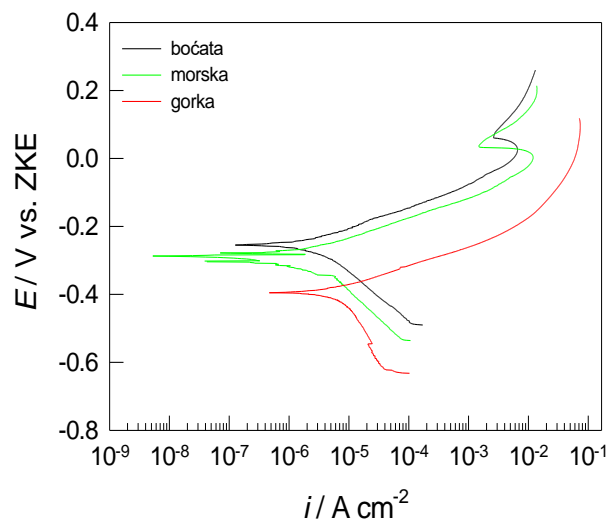
Slika 26. Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja u bočatoj vodi pri različitim temperaturama.



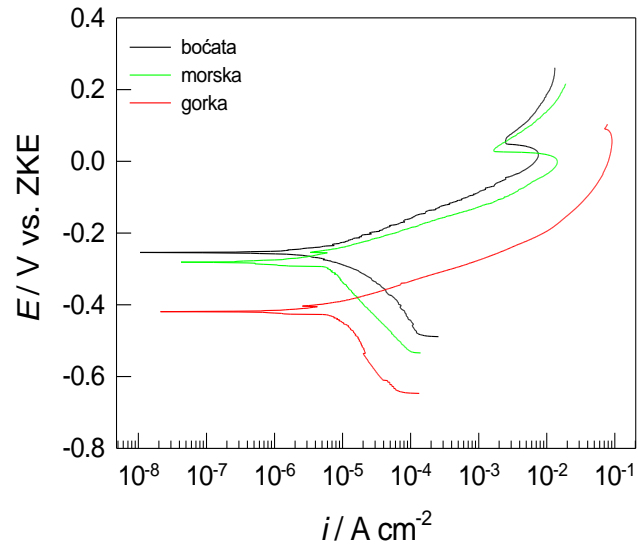
Slika 27. Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja u morskoj vodi pri različitim temperaturama.



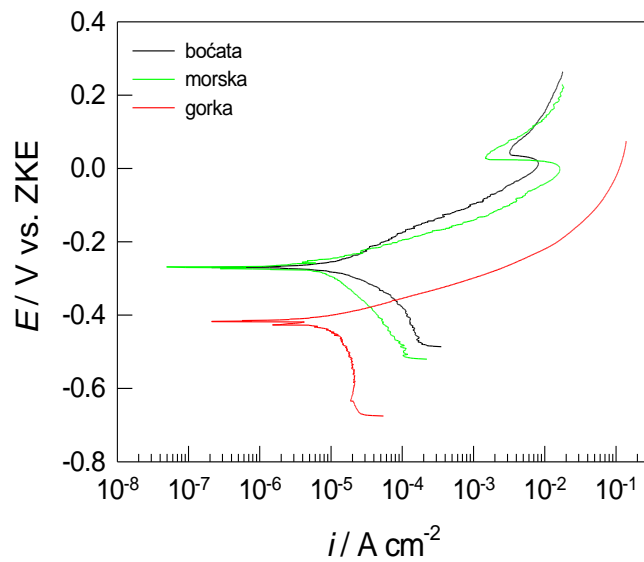
Slika 28. Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja u gorskoj morskoj vodi pri različitim temperaturama.



Slika 29. Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri T=15 °C



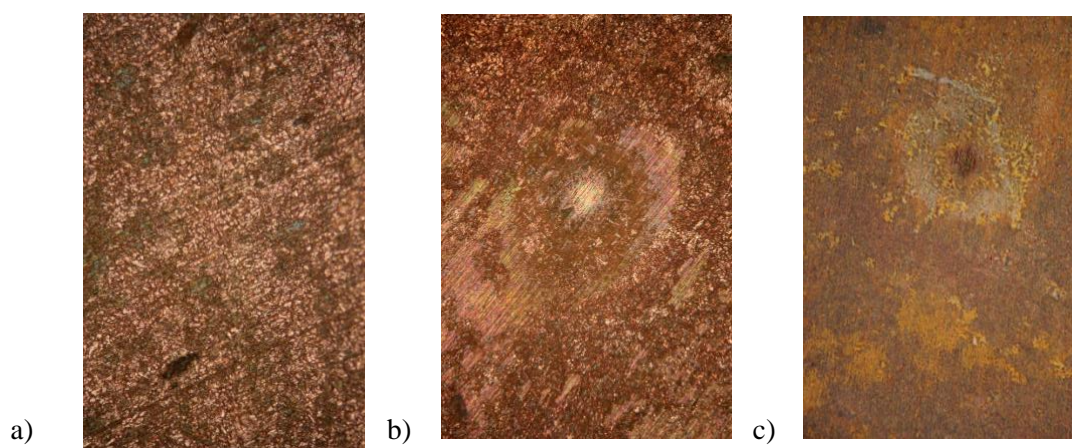
Slika 30. Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri T=25 °C.



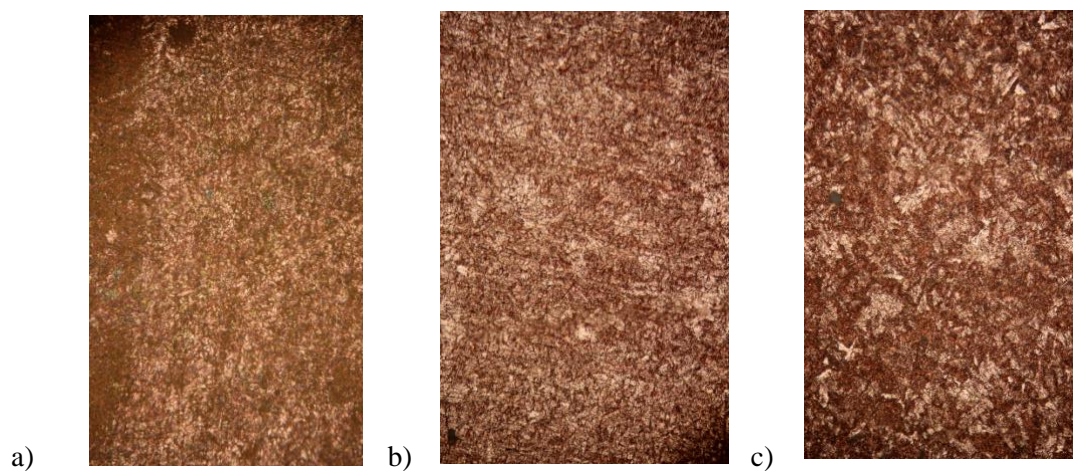
Slika 31. Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja u bočatoj, morskoj i gorskoj morskoj vodi pri T=35 °C.

3.4 ANALIZA POVRŠINE UZORKA NAKON POTENCIODINAMIČKIH POLARIZACIJSKIH ISPITIVANJA

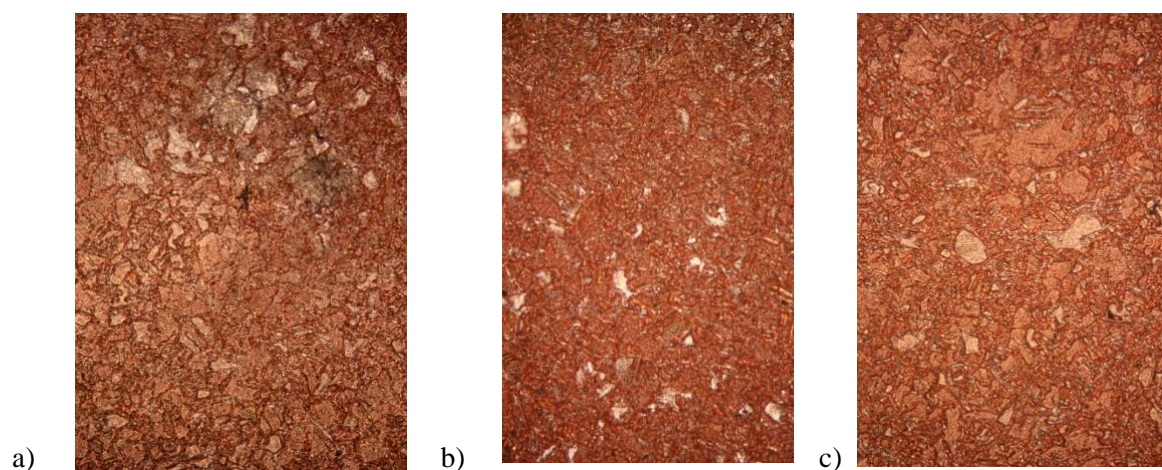
Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja, uzorci elektroda od bakra su ispitani svjetlosnim mikroskopom, a slike površina su projicirane preko digitalnog fotoaparata na monitor računala. Ispitivanja su provedena uz uvećanje od 200 puta. Na slikama 32 – 34 prikazane su površine Cu elektroda u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri temperaturama 15 °C, 25 °C i 35 °C uz prisutno gibanje elektrolita od 100 o/min.



Slika 32. Površina bakrenih elektroda nakon PD mjerenja u bočatoj vodi pri a) $T=15\text{ °C}$, b) $T=25\text{ °C}$, c) $T=35\text{ °C}$.



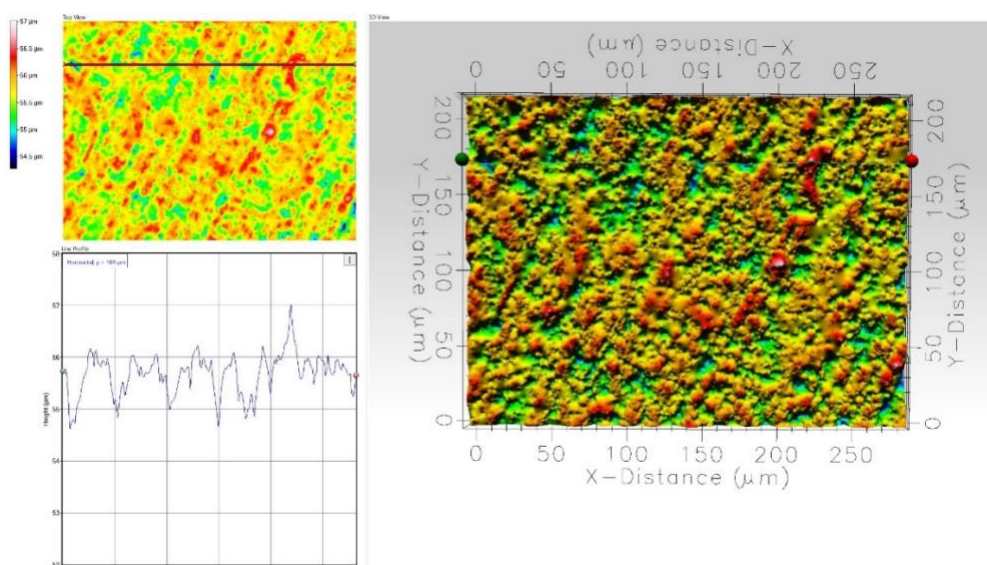
Slika 33. Površina bakrenih elektroda nakon PD mjerenja u morskoj vodi pri a) $T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$,
b) $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$.



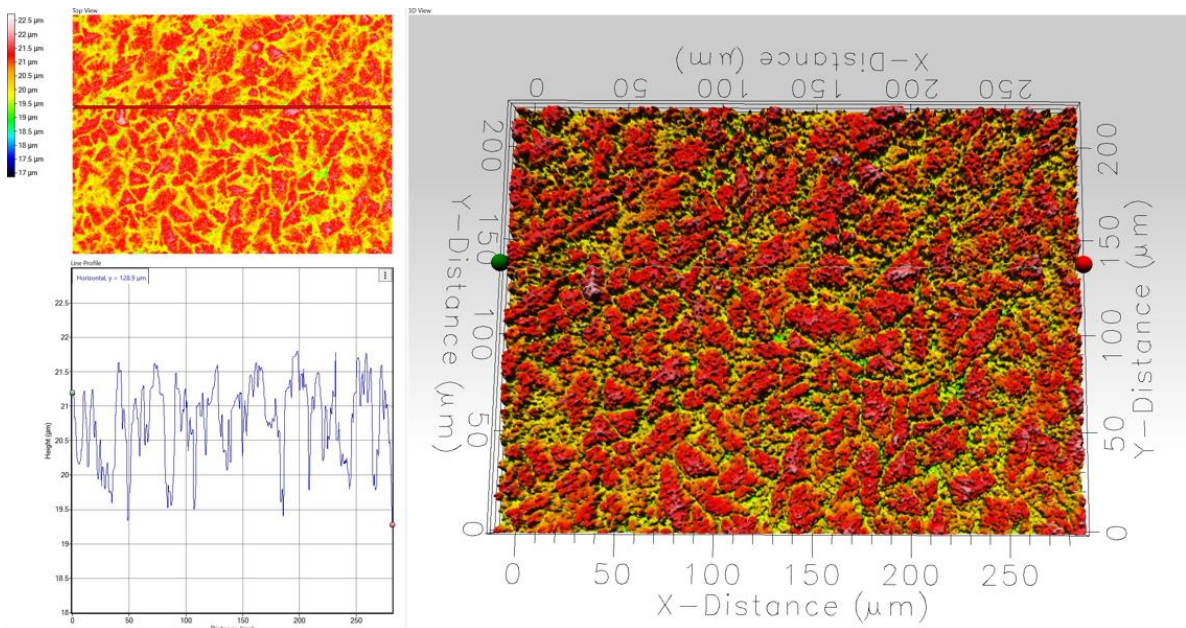
Slika 34. Površina bakrenih elektroda nakon PD mjerenja u gorkoj morskoj vodi
pri a) $T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $T= 35\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.5 Analiza površine uzoraka optičkim profilometrom

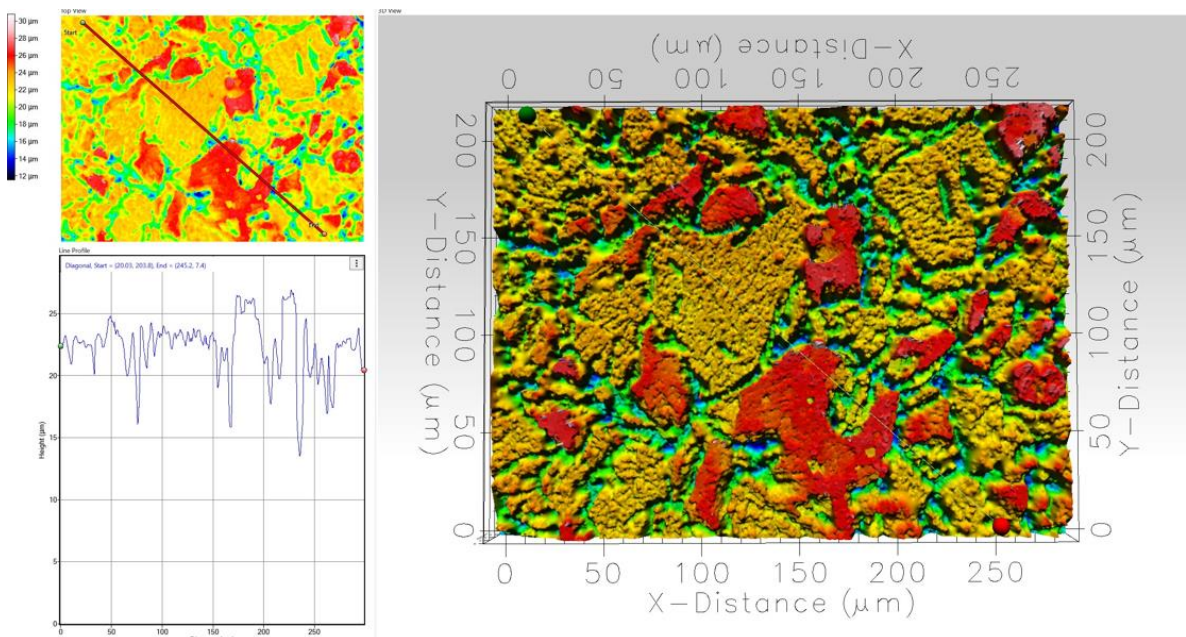
Na slikama 35 – 40 predstavljena je površina bakrenih elektroda snimljena optičkim profilometrom. Analizirani su uzorci sva 3 elektrolita pri $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $35\text{ }^{\circ}\text{C}$.



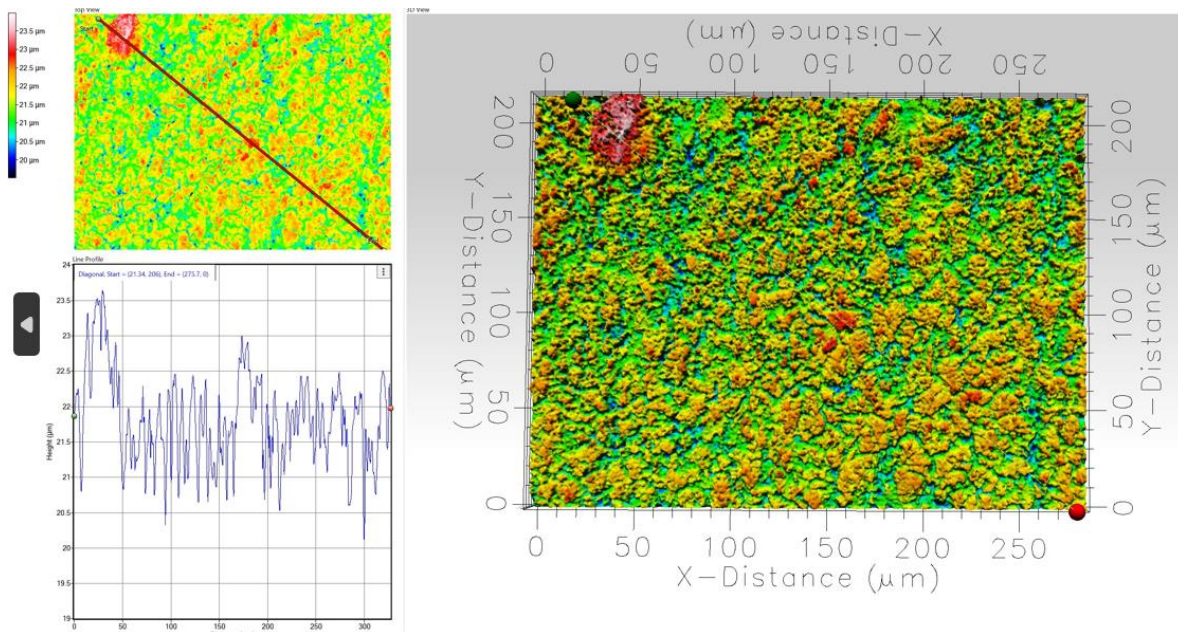
Slika 35. 3D profil dijela površine bakrene elektrode u bočatoj vodi pri 15 °C.



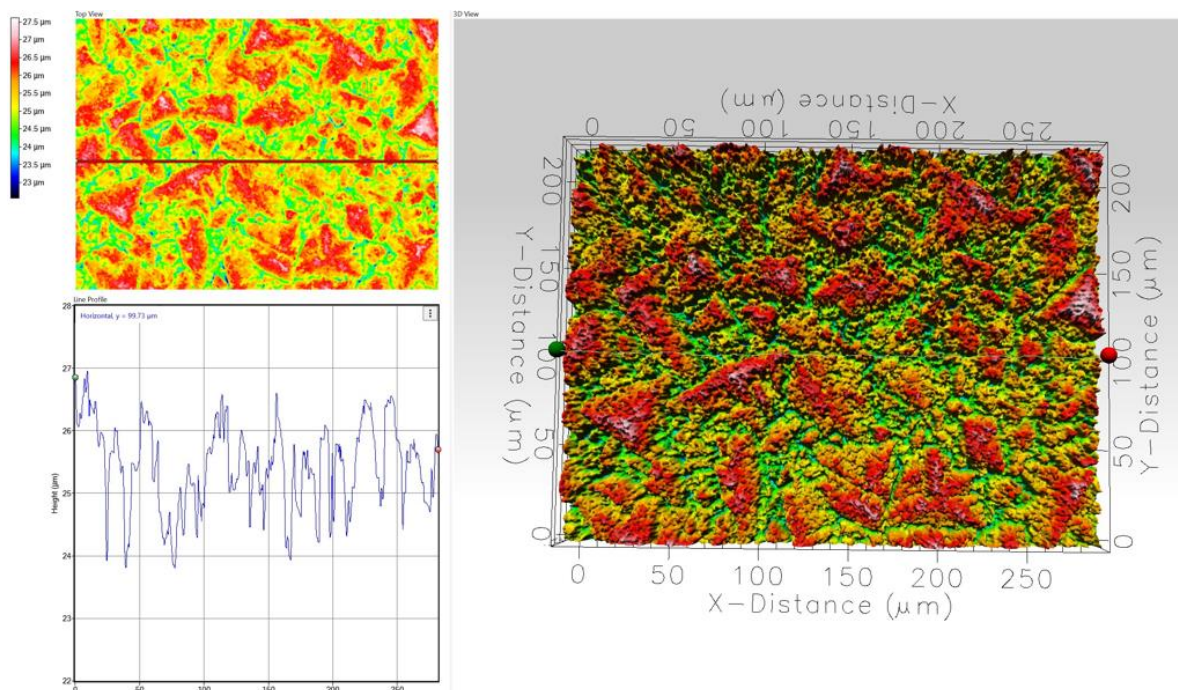
Slika 36. 3D profil dijela površine bakrene elektrode u morskoj vodi pri 15 °C.



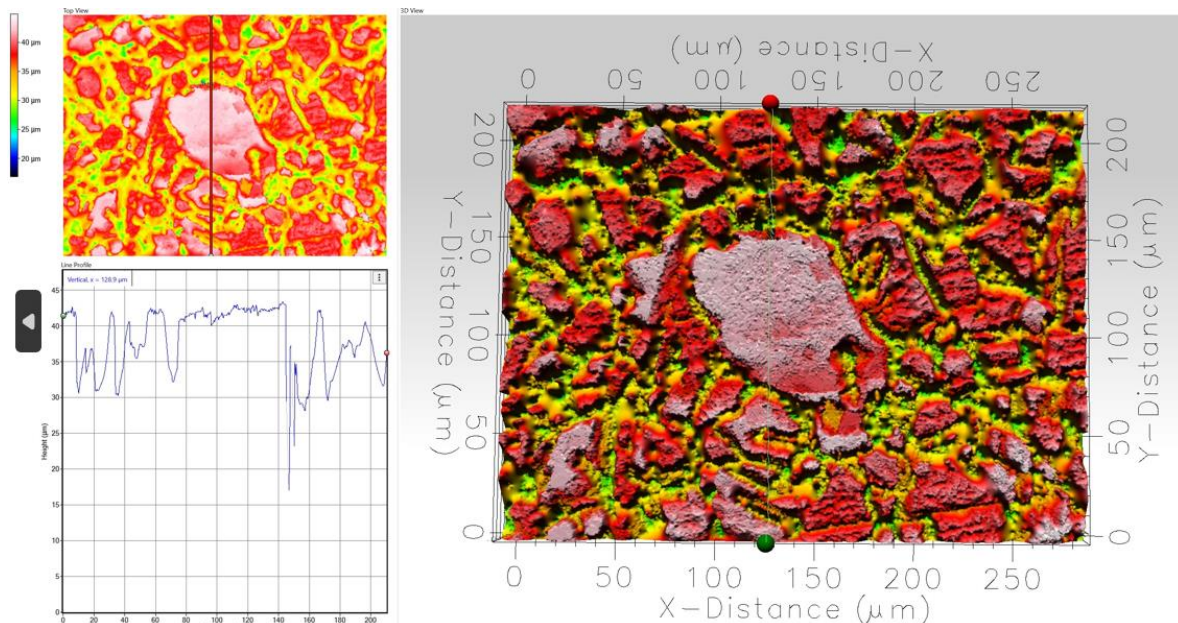
Slika 37. 3D profil dijela površine bakrene elektrode u gorkoj morskoj vodi pri 15 °C.



Slika 38. 3D profil dijela površine bakrene elektrode u bočatoj vodi pri 35 °C.



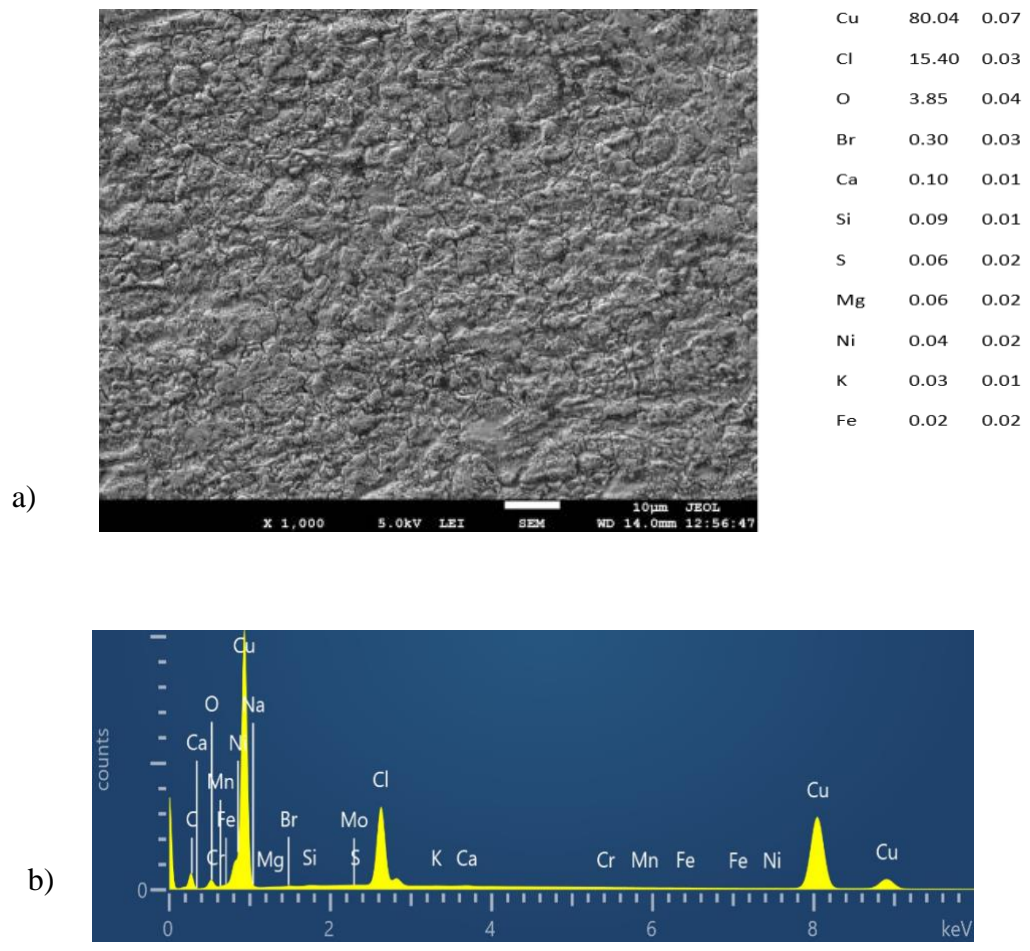
Slika 39. 3D profil dijela površine bakrene elektrode u morskoj vodi pri 35 °C.



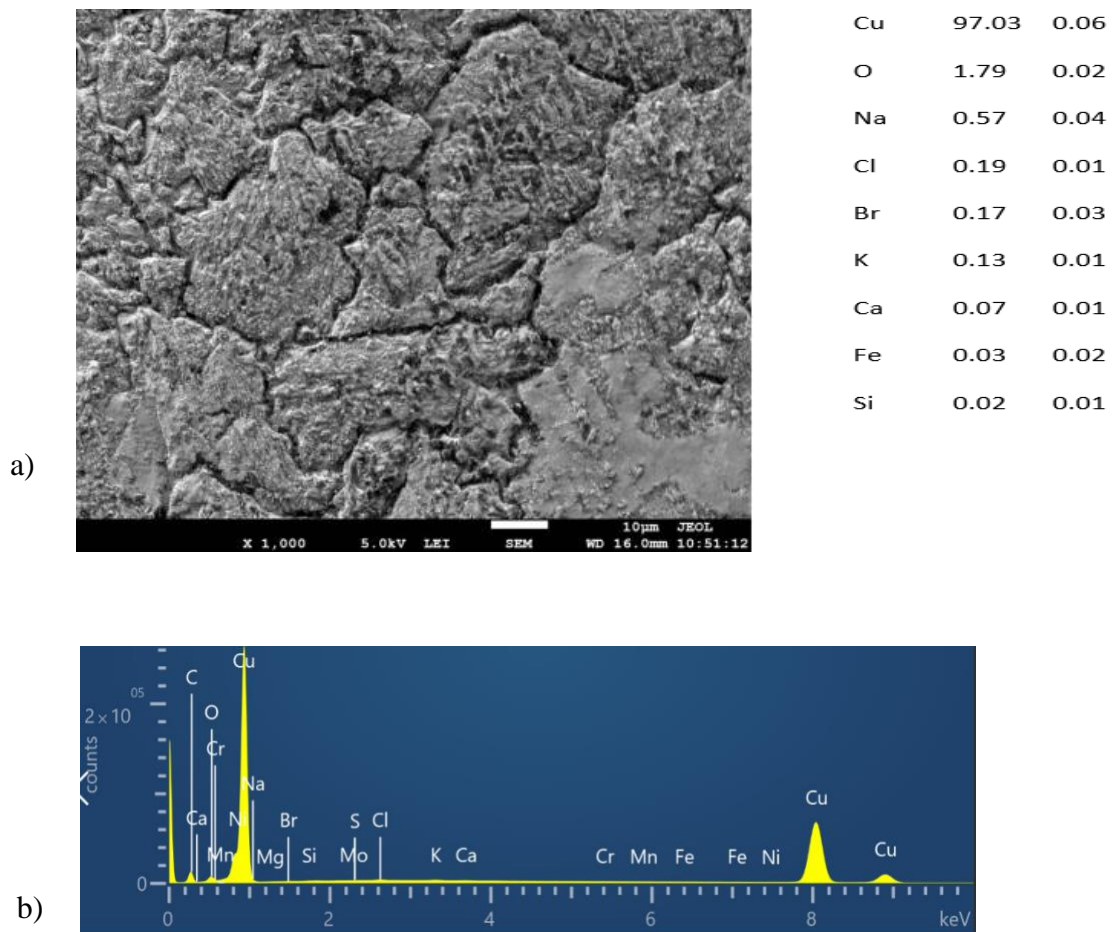
Slika 40. 3D profil dijela površine bakrene elektrode u gorkoj morskoj vodi pri 35 °C.

3.6 ANALIZA POVRŠINE UZORKA PRETRAŽNIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM

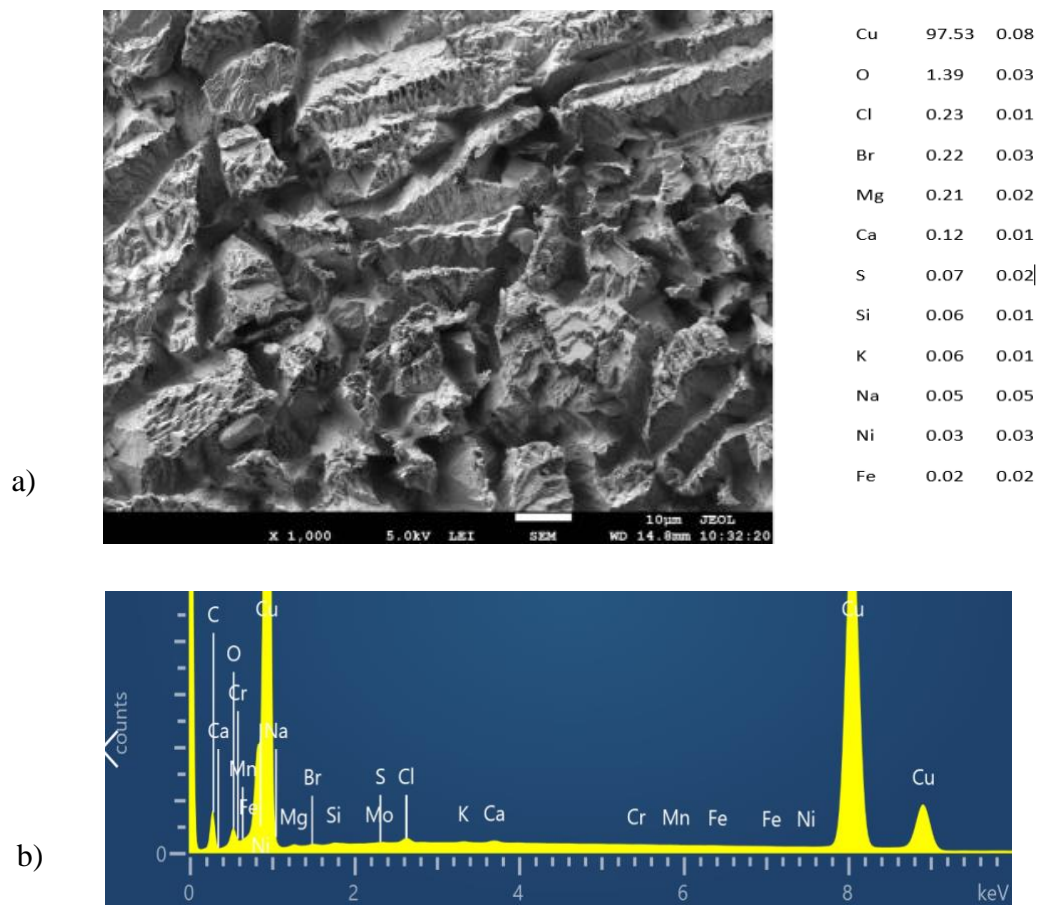
Analiza površine uzoraka bakrenih elektroda u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri temperaturi od 35 °C prikazani su slikama od 41 – 43.



Slika 41. SEM analiza površine uzorka bakrene elektrode u bočatoj vodi pri $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{pH} = 7,82$) pri uvećanju od 1000 puta (a) i pripadajuća EDS analiza (b).



Slika 42. SEM analiza površine uzorka Cu elektrode u morskoj vodi pri $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{pH} = 7,82$) pri uvećanju od 1000 puta (a) i pripadajuća EDS analiza (b).



Slika 43. SEM analiza površine uzorka bakrene elektrode u gorkoj morskoj vodi pri $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{pH} = 7,82$) pri uvećanju od 1000 puta (a) i pripadajuća EDS analiza (b).

4. RASPRAVA

Razlog provedenih ispitivanja u pripadajućem radu vezani su uz raznovrsnu primjenu bakra i bakrenih legura zahvaljujući njihovim važnim svojstvima poput dobre toplinske i električne vodljivosti kao i kemijske stabilnosti. Upravo zbog toga, bakar se svakodnevno primjenjuje kao materijal za izradu ventila, pumpi, cjevovoda, u postrojenjima za desalinizaciju i dr. Unatoč vrlo zadovoljavajućim rezultatima upotrebe bakra i bakrenih legura u morskoj vodi i drugim slanim otopinama, postoje slučajevi velikih korozijskih napada što za posljedicu ima uništenje materijala u kratkom vremenu pa se kontinuirano moraju provoditi nove analize u svrhu dugotrajnijeg korištenja materijala.^{2,3} Iz svih navedenih razloga, u ovom radu, provedena su laboratorijska ispitivanja kako bi se analiziralo korozijsko ponašanje bakra u prisustvu bočate, morske i gorke morske vode, pri drugačijim temperaturama, ali gibanjem elektrolita pomoću magnetne miješalice brzinom od 100 okr/min. Razlog miješanja elektrolita je upravo simulacija kretanja ovih triju vrsta voda u prirodi. Slikama 20 – 22 prikazani su rezultati mjerenja promjena potencijala u otvorenom strujnom krugu za Cu uzorke u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri različitim temperaturama elektrolita (15 °C, 25 °C, 35 °C). Kada se elektrode početno izlože otopini elektrolita, vrijednost potencijala se mijenja. Najveće promjene iznosa potencijala odvijaju se u prvih 15-20 minuta po uranjanju, a zatim slijedi stabilizacija potencijala. Iz pripadajućih dijagrama ne može se uočiti strogo pravilo po kojem bi se potencijal mijenjao ovisno o promjeni temperature elektrolita, ali je vidljivo da promjena temperature nema značajan utjecaj na konačnu vrijednost E_{OC} za bočatu i morsku vodu, dok je taj utjecaj kod gorke morske vode značajan u vidu negativiranja E_{OC} s temperaturom. Usporedbom grafova također se može uočiti da konačne vrijednosti E_{OC} za bakar imaju sve negativnije vrijednosti povećanjem koncentracije iona u otopini. Najviša koncentracija iona je zabilježena u gorkoj morskoj vodi pri 35 °C (vodljivost = 141,3 mS/cm, pH = 6,23) i slijedno tome, tu se uočava i najnegativnija vrijednost potencijala što prikazuje graf na slici 22. Razlog ovakvom ponašanju može se poistovjetiti s činjenicom da kada je pH medija niži, kloridni ioni se više adsorbiraju na metalnu površinu čime se dobivaju sve negativnije vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga i početnog otapanja bakra s površine elektrode. Potencijal otvorenog strujnog kruga praćen je 45 min, a onda se provelo mjerenje metodom linearne polarizacije zbog nedestruktivnosti same metode, a s ciljem određivanja vrijednosti polarizacijskog otpora. Rezultati navedene metode pokazani su slikama 23 – 25 iz kojih se

može vidjeti da porast temperature uz istodobno miješanje i snižavanje pH vrijednosti medija, smanjuje vrijednosti u nagibu linearnih dijelova krivulja, a budući da je polarizacijski otpor, R_p , određen iz nagiba, to bi značilo da porastom temperature dolazi do opadanja vrijednosti polarizacijskog otpora, što ukazuje na smanjenje korozijske otpornosti Cu s povišenjem temperature.

Iznos polarizacijskog otpora koji je određen metodom linearne polarizacije dan je u tablici 3.

Tablica 3. Numeričke vrijednosti korozijskih čimbenika

Medij	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} (V)	R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	b_c (V dec^{-1})	b_a (V dec^{-1})
15 °C					
Bočata voda	2,64	-0,254	6,024 (44-363)	-0,141	0,072
Morska voda	2,06	-0,278	11,598 (32-358)	-0,165 (40-189)	0,059 (312-406)
Gorka morska voda	6,37	-0,384	2,166 (71-271)	-0,258 (114-194)	0,056 (282-395)
25 °C					
Bočata voda	6,11	-0,245	2,897 (32-320)	-0,1502 (95-186)	0,073 (237-426)
Morska voda	4,18	-0,265	6,401 (76-324)	-0,196 (43-201)	0,058 (312-409)
Gorka morska voda	8,37	-0,404	1,864 (30-280)	0,328 (40-153)	0,061 (315-401)
35 °C					
Bočata voda	9,42	-0,257	1,839 (43-310)	-0,118 (115-189)	0,079 (325-426)
Morska voda	7,73	-0,261	3,240 (27-330)	-0,181 (98-215)	0,079 (330-401)
Gorka morska voda	10,10	-0,268	1,282 (162-401)	-0,196 (73-206)	0,063 (329-474)

Također, vrijednosti i ostalih korozivskih čimbenika (gustoća korozivske struje (i_{kor}), i korozivski potencijal (E_{kor})) dobiveni iz potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja, prikazani su tablicom 3.

Najniže vrijednosti polarizacijskog otpora dobivene su u gorkoj morskoj vodi za sve 3 pripadajuće temperature, pri čemu je najveća vrijednost polarizacijskog otpora upravo ona pri najvećoj temperaturi (35 °C) i iznosi 1,282 kΩ cm².

Obzirom na destruktivost same metode, potenciodinamička polarizacijska mjerenja bila su završna metoda ispitivanja, a rezultati mjerenja prikazani su slikama 26 – 28 (ovisnost o temperaturi za pojedinačni elektrolit), dok su na slikama 29 – 31 prikazana ispitivanja pri konstantnoj temperaturi u različitim elektrolitima.

Potenciodinamička polarizacijska ispitivanja provedena su u širokom intervalu potencijala zbog dobivanja cjelovite slike o elektrokemijskom ponašanju Cu elektroda u različitim uvjetima rada, s ciljem dobivanja podataka o intezitetu odvijanja korozivskog napada. Anodna grana krivulje opisuje anodne reakcije: otapanje (koroziju) bakra, dok katodna grana krivulje opisuje katodnu reakciju redukcije kisika. Uočava se da povećanjem temperature raste gustoća struja (i katodne i anodne) za mjerenja u bočatoj i morskoj vodi. Pomicanjem potencijala prema pozitivnijim vrijednostima može se uočiti porast vrijednosti anodne gustoće struje, zatim njeno smanjenje, a onda i oblikovanje pseudopasivnog područja, zbog nastajanja korozivskih produkata na površini elektrode. Ovakvo stanje karakteristično je za anodno ponašanje bakra i bakrenih legura u kloridnim otopinama,^{39,40} a mehanizam anodnog otapanja bakra u kloridnim otopinama opisuje se na sljedeći način:

- Bakar se, otapa prema reakciji (Tafelov dio):
$$\text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{e}^-$$
- Navedena reakcija se može odviti u dva stupnja, u prvom nastaje CuCl₂, koji reagira s kloridnim ionima i prelazi u CuCl₂⁻ prema slijednim reakcijama:
$$\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_{\text{ads}} + \text{e}^-$$
$$\text{CuCl}_{\text{ads}} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^- + \text{e}^-$$
- Na površini elektrode može se odviti i reakcija razlaganja CuCl₂⁻ kompleksa uslijed koje nastaje Cu₂O. U procesima otapanja dolazi do nastajanja sloja korozivskih produkata na površini elektrode, a brzina otapanja je definirana brzinom difuzije CuCl₂⁻ s površine elektrode u masu elektrolitne otopine. Nastanak korozivskih

produkata uzrokuje usporavanje anodnog otapanja što za posljedicu ima smanjenje anodne gustoće struje kod viših vrijednosti anodnih potencijala.⁴⁰⁻⁴²

Porast vrijednosti anodnih i katodnih reakcija, uzrokovan porastom temperature elektrolita, za posljedicu ima veći korozijski napad za bakrene elektrode. S druge strane, kod gorke morske vode, katodna gustoća struje ne raste s porastom temperature što se objašnjava niskom topljivošću kisika, u odnosu na bočatu i morsku vodu. Najveća koncentracija otopljenog kisika prisutna je u bočatoj vodi (rezultira najvećim vrijednostima katodne gustoće struje), nešto manje u morskoj vodi, a najmanje u gorkoj morskoj vodi. Anodno otapanje je pak najveće u gorkoj morskoj vodi gdje su anodne gustoće struje značajno veće u odnosu na anodne gustoće struje dobivene mjerenjima u bočatoj i morskoj vodi, što je posljedica i najveće koncentracije različitih ionskih vrsta u gorkoj vodi koje se adsorbiraju na površinu bakra pri čemu dolazi do stvaranja topljivih metalnih soli na površini i otapanja bakra. Upravo iz tog razloga je gustoća korozijske struje najveća kod mjerenja u gorkoj morskoj vodi što za posljedicu ima i najveća oštećenja bakrene elektrode kada je izložena takvom mediju.

Nakon provedbe potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja, elektrode su očišćene deioniziranom vodom u ultrazvučnoj kupelji, suše se na zraku, a zatim se ispituju svjetlosnim mikroskopom pod uvećanjem od 200 puta. Rezultati ispitivanja su prikazani na slikama 32 – 34.

Ono što se odmah uočava na svim pripadajućim slikama je da je kod sve 3 vrste elektrolita nastupila korozija materijala u manjoj ili većoj mjeri. Na slici 32. i 33. se jasno vide ostatci površinskih korozijskih produkata kao i korozijska oštećenja površine elektroda koje su bile izložene bočatoj i morskoj vodi. Najveći intenzitet korozijskog napada vidljiv je na slici 34. na kojoj je cijela površina prekrivena korozijskim produktima uz istodobno prisustvo velikih brazdi i pukotina duž cijele površine elektrode. To se može objasniti činjenicom da gorka morska voda sadrži dvostruko veću količinu iona, u prvom redu Na^+ , Cl^+ , Mg^{2+} , koji predstavljaju agresivan medij za metale i uzrokuju ozbiljna korozijska oštećenja. Povećanjem temperature, kako je već prije ustanovljeno iz polarizacijskih mjerenja, dolazi do snažnijeg trošenja materijala uslijed korozijskog procesa, što se može primjetiti na slikama 32.-34.

Zbog uvida u hrapavost površine, kojom se također definira mjera inteziteta korozijskog napada, provedena su 3D ispitivanja stanja dijelova bakrene površine optičkim profilometrom, a rezultati su prikazani na slikama 35.-40. Slike prikazuju stanje određenog dijela površine nakon PD mjerenja u bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi pri 15 °C i 35 °C. Jasno se može uočiti da su najveća oštećenja u strukturi površine elektrode prisutna kod mjerenja koja su provedena u gorkoj morskoj vodi pri 35 °C (slika 40.), dok je hrapavost površine manja u bočatoj i morskoj vodi pri obe temperature (15 °C, 35 °C). Na odabranim uzorcima (uzorci bakrenih elektroda uronjeni u sva tri elektrolita, ali pri najvećoj temperaturi), napravljena je EDS analiza, a rezultati su dani slikama 41.-43.

Topografskom analizom, nakon potenciodinamičkih mjerenja, je utvrđeno da se uzorak uronjen u bočatu vodu (slika 41.) sastoji najviše od Cu, Cl, O, Br, uzorak uronjen u morsku vodu (slika 42.) sastoji se od Cu (veća količina nego kod bočate vode), O, Na, Cl, ali i drugih metala poput Br, K, Ca, a uzorak uronjen u gorcu morsku vodu (slika 43.) sastoji se od najviše različitih metala, u prvom redu Cu (u najvećoj količini), pa zatim O, Cl, Br, Mg, Ca, S, Si, K, Ni, Fe. Kako količina ionskih vrsta raste od bočate i morke vode do gorke vode, to raste i postotak različitih elemenata u EDS analizi. SEM/EDS analizom je primjećeno da, izlaganjem bakrenih elektroda, redom od najmanje prema najviše agresivnom okruženju, dolazi do porasta postotka bakra, uz istovremeno smanjenje postotka kisika, klora, broma, što potvrđuje da dolazi do otapanja površinskih spojeva zbog sve intezivnijeg odvijanja korozijskih procesa, čime je potvrđena pretpostavka da gorca morska voda uzrokuje najveća oštećenja materijala.

5. ZAKLJUČCI

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Izlaganjem Cu uzoraka u korozivni medij dolazi do sve negativnijih vrijednosti u potencijalu otvorenog strujnog kruga, koji se potom stabilizira. Najnegativniju pripadajuću vrijednost je pokazao uzorak uronjen u gorku morsku vodu.
- Porast temperature i gibanje elektrolita uvjetuje smanjenje nagiba krivulja čime se također smanjuje i iznos polarizacijskog otpora. Najmanju vrijednost polarizacijskog otpora pokazao je uzorak uronjen u gorku morsku vodu pri 35 °C.
- Porastom temperature i gibanjem elektrolita dolazi i do porasta gustoće struje (i anodne i katodne), a time i korozijske struje, što znači da je korozija materijala intezivnija.
- Svjetlosna i pretražna elektronska mikroskopija dokazale su da s porastom temperature medija nastaju sve veća razaranja površine elektroda zbog snažnijeg korozijskog procesa.
- EDS/SEM analizom se ustanovilo da izlaganjem površine elektroda bočatoj, morskoj i gorkoj morskoj vodi dolazi do porasta postotka bakra, uz smanjenje postotka kisika, klora, broma, čime se pokazuje da započinje proces otapanja površinskih proizvoda korozije zbog sve intezivnijeg provođenja korozijskih procesa.
- Rezultati svih provedenih ispitivanja su pokazali da je gorka voda najagresivniji medij za bakar koji može uzrokovati značajna korozijska oštećenja na materijalu.

Popis kratica i simbola

Fizikalna veličina	Znak	Jedinica
Potencijal otvorenog strujnog kruga	E_{OC}	V
Korozijski potencijal	E_{kor}	V
Gustoća korozijske struje	i_{kor}	$\mu\text{A cm}^{-2}$
Polarizacijski otpor	R_p	$\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$
Potenciodinamička polarizacijska mjerjenja	PD	
Linearna polarizacijaska mjerjenja	LP	

6. LITERATURA

1. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
2. S. W. J. Goud, M. D. Fielder, A. F. Kelly, M. Morgan, J. Kenny, P. Declan, The antimicrobial properties of copper surfaces against a range of clinically important pathogens, *Ann. Microbiol.*, **59** (2009) 151-156.
3. URL: <https://www.britannica.com/summary/copper> (pristup 15.08.2024.)
4. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar> (pristup 15.08.2024.)
5. A. Klassert, L. Tikana, Copper and copper–nickel alloys – an overview. Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater, *EFC Series*, (2007) 47–61.
6. K. Popec, Korozijsko ponašanje Cu i CuAl legure u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i u prisutnosti Na₂SO₄, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
7. E. E: Stansbury, R. A. Buchanan, Fundamentals of electrochemical corrosion, *ASM International*, USA, 2000.
8. J. R. Davis, Corrosion: Understanding the Basic, *ASM International*, USA, 2000.
9. I. Eshil, Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
10. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007.
11. S. Mladenović, M. Petrović, G. Rikovski, Korozija i zaštita materijala, Hemijsko-tehnološki priručnik, Rad, Beograd, 1985.
12. A. Begić, Korozija i njen utjecaj na društvo, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2023.
13. URL: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4d/Rust_screw.jpg (pristup 25.08.2024.)
14. URL:
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/bb/Rust_and_dirt.jpg/1280px-Rust_and_dirt.jpg (pristup 17.08.2024.)
15. P. Marcus, J. Oudar, Corrosion mechanisms in theory and practice, Marcel Dekker, Inc, New York, 1995.
16. E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer, New York, 2010.

17. URL: <https://www.burzanautike.com/upload/katalog/7519-kako-se-zastiti-od-galvanske-korozije-5081774531.jpg> (pristup 17.08.2024.)
18. URL: <https://m-kvadrat.ba/wp-content/uploads/2021/04/Slika-3.jpg> (pristup 22.08.2024.)
19. M. Guner, M. M. Ozbayer, Wear and its Effects in Centrifugal Pumps, *YYU J. Agr. Sci.*, **29** (2019) 569-582.
20. URL: <https://kta.com/kta-university/preventing-crevice-corrosion-steel-structures/> (pristup 22.08.2024.)
21. A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A. R. Rezvani, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arab. J. Chem.*, **28** (2016) 267-272.
22. W. Deng, P. Lin, Q. Li, G. Mo, Ultrafine-grained copper produced by machining and its unusual electrochemical corrosion resistance in acidic chloride pickling solutions, *Corros. Sci.*, **74** (2013) 44-49.
23. H. H. Strehblow, H. D. Speckmann, Corrosion and layer formation of passive copper in alkaline solutions, *Werkst. Korros.*, **35** (1984) 512-519.
24. J. Nakomčić, Proučavanje korozije bakra u prisustvu odabranih derivata tiazola, Doktorski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, 2016.
25. G. D. Bengough, R. M. Jones, R. Pirret, Diagnosis of Brass Condenser Tube Corrosion, *J. Inst. Metals.*, **23** (1920) 65-158.
26. G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 109-135.
27. URL: <https://kamenodoba.hr/sastav-i-mikrobiologija-bocate-vode/> (pristup 20.08.2024.)
28. URL: <http://struna.ihj.hr/naziv/bocata-voda/9202> (pristup 20.08.2024.)
29. M. Grgičević, Precipitacija Mg(OH)₂ iz gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
30. E. Brown, A. Colling, D. Park, J. Phillips, D. Rothery, J. Wright, Seawater: Its compositions, properties and behaviour, Butterworth Heinemann in association with The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, 1997.
31. M. Grgić, Korozijska svojstva nehrđajućih čelika u morskom okolišu, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2022.

32. X. Hou, L. Gao, Z. Cui, J. Yin, Corrosion and Protection of Metal in the Seawater Desalination, IOP Conf. Series: *Earth and Environmental Science*, **108** (2018) 022037, 1-4.
33. Z. Klarić, Gorka morska voda kao potencijalni izvor MgO, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2022.
34. H. Amrulloh, W. Simanjuntak, R. T. Mangapul Situmeang, S. Lasma Sagala, R. Bramawanto, A. Fatiquin, R. Nahrowi, M. Zuinati, Preparation of nano-magnesium oxide from Indonesia local seawater bittern using the electrochemical method, *Inorg. Nano-Metal Chem.*, **50** (2022) 693-698.
35. I. Gotovac, Ispitivanje korozije legure Cu₁₃Al_{2,5}Ni_{2,5}Mn u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, Split, 2017.
36. F. Mansfeld, Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements, *Corrosion*, **29** (1973) 397-402.
37. M. Storić, Utjecaj koncentracije kloridnih iona na koroziju CuAlNi legure u 0,9% NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
38. R. Jerčić, Ispitivanje korozije traka CuAlMnTi legure dobivene brzim hlađenjem u 0,9% NaCl otopini, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
39. S. Gudić, E. E. Oguzie, A. Radonić, L. Vrsalović, I. Smoljko, M. Kliškić, Inhibition of copper corrosion in chloride solution by caffeine isolated from black tea, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **33** (2014), 13-25.
40. S. Gudić, L. Vrsalović, A. Radeljić, E.E. Oguzie, I. Ivanić, S. Kožuh, M. Gojić, Comparison of corrosion behavior of copper and copper alloys in aqueous chloride solution, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **27** (2021) 383-394.
41. L. Vrsalović, I. Ivanić, D. Čudina, L. Lokas, S. Kožuh, M. Gojić, The influence of chloride ion concentration on the corrosion behaviour of CuAlNi alloy, *Tehnički glasnik*, **11** (2017) 67-72.
42. O. Elragei, F. Elshawesh, Hosni M. Ezuber, Corrosion failure 90/10 cupronickel tubes in a desalination plant, *Desalin. Water Treat.*, **21** (2010) 17-22.