

Korozijsko ponašanje Cu, CuAl i CuZnPb legura u morskoj vodi

Laić, Magdalena

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:167:743364>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KOROZIJSKO PONAŠANJE Cu, CuAl I CuZnPb LEGURA U MORSKOJ
VODI

ZAVRŠNI RAD

MAGDALENA LAIĆ

Matični broj: 1427

Split, rujan 2023.

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

KOROZIJSKO PONAŠANJE Cu, CuAl I CuZnPb LEGURA U
MORSKOJ VODI

ZAVRŠNI RAD

MAGDALENA LAIĆ

Matični broj: 1427

Split, rujan 2023.

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

**CORROSION BEHAVIOR OF Cu, CuAl AND CuZnPb ALLOYS IN
SEAWATER**

BACHELOR THESIS

MAGDALENA LAIĆ

Parent number: 1427

Split, September 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet
Studij: Prijediplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Mentor: prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
Komentor:

Korozijsko ponašanje Cu, CuAl i CuZnPb legura u morskoj vodi

Magdalena Laić, 1427

Sažetak: U radu je ispitano korozijsko ponašanje Cu kao i legura CuAl i CuZnPb u mirujućoj morskoj vodi pri temperaturama 10, 20, 30 i 40°C, dok je utjecaj gibanja elektrolita ispitivan pri 20°C uz miješanje magnetskom mješalicom, brzinom miješanja od 200 o min⁻¹. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujog kruga u periodu od 60 minuta, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije. Ispitivanja su pokazala da porast temperature morske vode ima značajan utjecaj na porast gustoće korozije struje i smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora, dok je utjecaj na vrijednost korozijskog potencijala gotovo zanemariv. Gibanje morske vode također ima negativan utjecaj na korozijsku nestabilnost Cu i Cu legura. Analiza površine uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja optičkom mikroskopijom i optičkom profilometrijom, potvrdile su rezultate elektrokemijskih ispitivanja.

Ključne riječi: bakar i bakrene legure, korozija, elektrokemijske metode, optička mikroskopija, optička profilometrija

Rad sadrži: 37 stranica, 31 slika, 3 tablice, 30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- | | |
|--|-------------|
| 1. doc. dr. sc. Jelena Jakić | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Mario Nikola Mužek | član |
| 3. prof. dr.sc. Ladislav Vrsalović | mentor |

Datum obrane: 25.09.2023.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-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

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Study: Undergraduate study of chemical technology

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Supervisor: Ladislav Vrsalović, PhD, Full Prof.
Co-supervisor:

Corrosion behavior of Cu, CuAl and CuZnPb alloys in seawater

Magdalena Laić, 1427

Abstract: In this work, the corrosion behavior of Cu, CuAl and CuZnPb alloys in still seawater was studied at temperatures of 10, 20, 30, and 40°C, while the influence of electrolyte agitation was investigated at 20°C mixing with a magnetic stirrer at a mixing speed of 200 rpm. The investigations were carried out by electrochemical methods such as measuring the open circuit potential over a period of 60 minutes, using the method of linear and potentiodynamic polarization. The tests showed that the increase in seawater temperature has a significant effect on the increase in corrosion current density and the decrease in the value of polarization resistance, while the effect on the value of corrosion potential is almost negligible. The movement of seawater also has a negative effect on the corrosion stability of Cu and Cu alloys. Analysis of the surface of the samples after the electrochemical test by optical microscopy and optical profilometry confirmed the results of the electrochemical test.

Keywords: copper and copper alloys, corrosion, electrochemical methods, optical microscopy, optical profilometry

Thesis contains: 37 pages, 31 figures, 3 tables, 30 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|--|-------------|
| 1. Jelena Jakić, PhD, Assist. Prof. | chairperson |
| 2. Mario Nikola Mužek, PhD, Assoc. Prof. | member |
| 3. Ladislav Vrsalović, PhD, Full Prof. | supervisor |

Defence date: 25.09.2023.

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.

Ovaj diplomski rad nastao je na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu, u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, pod mentorstvom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića, u vremenskom razdoblju od lipnja do rujna 2023. godine.

Veliko hvala mome mentoru prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na stručnoj pomoći pri izradi završnog rada.

Želim izraziti zahvalnost svojim roditeljima, bratu, sestri i ostalim članovima obitelji, kao i prijateljima, koji su me snažno podržavali tijekom cijelog mog studijskog puta. Još jednom, veliko hvala svima.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Analizirati kako temperatura i gibanje morske vode utječu na korozivno ponašanje uzoraka Cu, CuAl i CuZnPb putem elektrokemijskih metoda, uključujući mjerenja otvorenog strujnog kruga te metode linearnog i potenciodinamičkog polariziranja.
2. Na temelju provedenih ispitivanja odrediti korozijske parametre, kao što su gustoća korozijske struje, korozijski potencijal i vrijednost polarizacijskog otpora.
3. Nakon provedenih elektrokemijskih mjerenja, korodirane površine uzoraka ispitati optičkim mikroskopom i optičkim profilometrom kako bi se utvrdio intenzitet i oblik korozijskog napada.

SAŽETAK

U radu je ispitano korozijsko ponašanje Cu kao i legura CuAl i CuZnPb u mirujućoj morskoj vodi pri temperaturama 10, 20, 30 i 40°C, dok je utjecaj gibanja elektrolita ispitan pri 20°C uz miješanje magnetskom miješalicom, brzinom miješanja od 200 min^{-1} . Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga u periodu od 60 minuta, metodom linearne i potenciodinamičke polarizacije. Ispitivanja su pokazala da porast temperature morske vode ima značajan utjecaj na porast gustoće korozije struje i smanjenje vrijednosti polarizacijskog otpora, dok je utjecaj na vrijednost korozijskog potencijala gotovo zanemariv. Gibanje morske vode također ima negativan utjecaj na korozijsku nestabilnost Cu i Cu legura. Analiza površine uzoraka nakon elektrokemijskih ispitivanja optičkom mikroskopijom i optičkom profilometrijom, potvrdile su rezultate elektrokemijskih ispitivanja.

Ključne riječi: bakar i bakrene legure, korozija, elektrokemijske metode, optička mikroskopija, optička profilometrija

ABSTRACT

In this work, the corrosion of Cu, CuAl, CuZnPb alloys in still seawater was studied at temperatures 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, while the influence of electrolyte agitation was investigated at 20°C mixing with a magnetic stirrer at a mixing speed of 200 rpm. The investigation was carried out by electrochemical methods such as measuring the open circuit potential over a period of 60 minutes, using the method of linear and potentiodynamic polarization. The test showed that the increase in seawater temperature has a significant effect on the increase in corrosion current density and the decrease in the value of polarization resistance, while the effect on the value of corrosion potential is almost negligible. The movement of seawater also has a negative effect on the corrosion stability of Cu and Cu alloys. Analysis of the surface of the samples after the electrochemical tests by optical microscopy and optical profilometry confirmed the results of the electrochemical tests.

Keywords: copper and copper alloys, corrosion, electrochemical methods, optical microscopy, optical profilometry

Sadržaj

	UVOD	1
1.	OPĆI DIO	2
1.1	Bakar	2
1.2	Legure bakra	3
1.3	Legure bakra s efektom prisjetljivosti oblika	6
1.4	Morska voda kao korozijski medij	7
1.4.1.	Općenito o morskoj vodi	7
1.4.2.	Morska voda kao korozijski medij	8
1.5	Korozija bakra i njegovih legura	12
2.	EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.	REZULTATI	18
3.1	Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga	18
3.2	Mjerenje metodom linearne polarizacije	19
3.3	Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom	21
3.4	Analiza površine uzoraka nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja	23
3.5	Analiza površine uzoraka optičkim profilometrom	26
4.	RASPRAVA	28
5.	ZAKLJUČCI	33
6.	LITERATURA	35

UVOD

Korozijsko ponašanje materijala igra značajnu ulogu u praktičnoj primjeni materijala, posebno u kontekstu materijala koji su izloženi agresivnom okruženju kao što je morska voda. Kada se govori o nepoželjnim procesima trošenja materijala nezaobilazna pojava je korozija. U procesu korozije metala, metalni atomi otpuštaju elektrone i prelaze u svoj kationski oblik. Kationi metala reagiraju s drugim ionskim vrstama u okolišu, stvarajući nove spojeve na površini.¹

Korozija je proces trošenja konstrukcijskih materijala kemijskom, elektrokemijskom ili biološkom interakcijom s okružujućim medijem što dovodi do oštećenja ili potpunog razaranja materijala. Primjeri ovakvih međudjelovanja su puknuća naftovoda i cjevovoda, kvarova zrakoplova i brodova željeznica, urušavanje mostova i sl. Međutim, nisu svi metali podložni koroziji. Plemeniti metali ne stupaju spontano u interakciju s okolinom te su otporni na koroziju, dok metali ili legure koji na površini stvaraju zaštitni oksidni film, kao što su aluminij, nehrđajući čelici, također posjeduju visoku korozijsku otpornost. Korozija može biti opća, koja zahvaća cijelu površinu materijala, ili lokalna npr. izuzetno uobičajena pojava rupičaste korozije, gdje je zahvaćen samo manji dio površine.²

Bakar i njegove legure čine jednu od neznačajnijih skupina metalnih konstrukcijskih materijala rangiranu odmah nakon čelika i aluminija i Al-legura s raznovrsnom primjenom. Legiranje bakra se provodi kako bi se postigle specifične karakteristike, često uključujući elemente poput aluminija, nikla, kositra i cinka. Ovi materijali se ističu svojom visokom električnom i toplinskom provodljivošću, kao i izvrsnim mehaničkim svojstvima. Stoga se koriste u mnogim inženjerskim područjima, kao što su izmjenjivači topline, kemijski i prehrambeni reaktori, električni vodiči i slično. S obzirom na ova svojstva, legure bakra nalaze primjenu u različitim inženjerskim disciplinama i često su izložene raznim korozivnim okruženjima.³ Kloridni ioni se ističu kao jedan od najčešćih i najopasnijih agenasa koji izazivaju koroziju u prirodnom okruženju.

1. OPĆI DIO

1.1 Bakar

Bakar (lat. *Cuprum*) je kemijski element, metal sjajne, svjetlo crvene do crvenkastosmeđe specifične narančasto-žute „bakrene“ boje. Odlikuje se relativno malom tvrdoćom i čvrstoćom, ali i dobrom rastezljivošću. Naziv „*aes cyprum*“, bio je poznatiji u antičko doba, što u prijevodu znači ciparska ruda ili kraće *cyprium* iz čega je izvedeno njegovo latinsko ime *cuprum*.³ Simbol za element bakra - Cu upravo proizlazi iz latinskog naziva. U hrvatskom jeziku, bakar je dobio svoje ime prema turskom nazivu za ovu vrijednu metalnu supstancu: bakir. Bakar se najčešće javlja u obliku različitih spojeva, kao što su halkopirit (CuFeS_2), halkozin (Cu_2S) i bornit (Cu_3FeS_3), kao i u obliku karbonatnih ruda poput malahita ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu(OH)}_2$), te oksidnih ruda kao što su kuprit (Cu_2O) i azurit ($\text{Cu(OH)}_2 \times 2\text{CuCO}_3$). Elementarni bakar u svom čistom obliku prirodno se pojavljuje rijetko. Bakar ima atomski broj 29 i pripada 11. skupini periodnog sustava elemenata. Na slici 1 može se vidjeti primjer elementarnog bakra.



Slika 1. Elementarni bakar¹

Karakteristično je za sve elemente u 11. skupini, prisutnost jednog elektrona u s-orbitali najvišeg energetskog nivoa, i popunjenost d-orbitala. Gustoća bakra iznosi $8,96 \text{ g cm}^{-3}$, što ga svrstava u skupinu teških metala gustoće veće od 5 g cm^{-3} , a također pripada grupi obojenih metala. Njegova temperatura vrelišta iznosi visokih 3210°C , dok se čisti bakar tali na 1083°C . Zahvaljujući izuzetnoj električnoj vodljivosti, čisti bakar, koji je drugi najbolji

vodič nakon srebra, te činjenici da je prisutan u većoj količini u Zemljinoj kori u usporedbi s drugim obojenim metalima, čini ga izvrsnim materijalom za elektrotehniku i elektroniku. Također se koristi u estetske svrhe i za proizvodnju raznovrsnih predmeta u kućanstvu zbog svog sjaja i izdržljivosti protiv korozije. Nečistoće u bakru mogu se javiti u obliku čvrstih otopina, kao što su arsen (As), nikal (Ni), željezo (Fe), stibij (Sb) i fosfor (P), ili zbog njihove ograničene topljivosti prisutne u metalu u obliku odvojenih faza, poput selenija (Se), telurija (Te), sumpora (S), olova (Pb) i bismuta (Bi). Za poboljšanje tvrdoće bakra i električne otpornosti, zaslužne su primjese kao što su arsen (As), stibij (Sb) i željezo (Fe), dok netopljive primjese poput telurija (Te), selenija (Se) i sumpora (S) imaju negativan utjecaj na mehanička svojstva bakra.³ Kada se bakar izlaže atmosferskim uvjetima tijekom produljenog vremenskog razdoblja, na njegovoj površini razvija se zelena zaštita koja ga sprječava od daljnje korozije. Primjer primjene bakra u izradi cijevi i kablova prikazan je na slici 2.

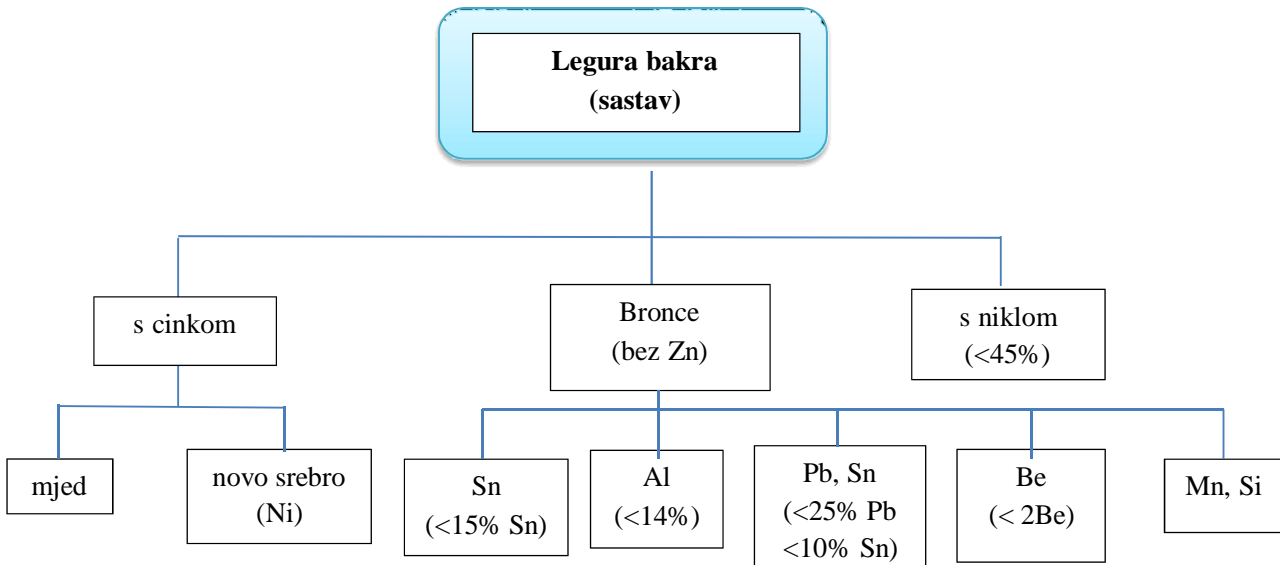


Slika 2. *Primjer upotrebe bakra za izradu cijevi i kablova⁴*

1.2 Legure bakra

Materijale od velike tehničke važnosti, kao što su bakrene legure, karakteriziraju relativno jednostavna oblikovnost i obradivost, visoka korozijska otpornost, odlična mehanička svojstva, mogućnost toplinske i deformacijske obrade, kao i različite mogućnosti spajanja s istim ili različitim materijalima. Bakar i njegove legure, kao što su CuZn i CuZnPb, često se koriste u situacijama gdje dolaze u kontakt s morskom vodom. Osim što su odlični vodiči za električnu struju i toplinu, legure bakra također su izuzetno otporne na koroziju i habanje.

Dodavanjem jednog ili više legirnih elemenata bakru putem metalurških procesa stvaraju se bakrene legure. Ovaj postupak ima za cilj postizanje određenih svojstava i performansi, obično mehaničkih, kako bi se ispunile proizvodne potrebe različitih industrijskih procesa. Postoje dvije osnovne kategorije bakrenih legura - mjed i bronca. Prikaz klasifikacije ovih legura bakra prikazano je na slici 3.



Slika 3. Klasifikacija legura bakra⁵

Najvažnije legure bakra kao legirne elemente sadrže aluminij, olovo, kositar, berilij, silicij, mangan te nikal.

Mesing ili mjed je legura bakra gdje je glavni legirani element cink, uz prisustvo malih količina drugih metala poput željeza, aluminijsa, nikla, mangana i kositra. Mesing može biti oblikovan kako u toplom, tako i u hladnom stanju, što dovodi do dva osnovna tipa: α -mjedi i $(\alpha+\beta)$ mjedi. Jednofazna legura, poznata kao α -mjed, sadrži manje od 39% cinka, dok legura koja sadrži između 39% i 44% cinka ima dvije faze ($\alpha+\beta$ -mjed). Obe vrste legura su otporne na koroziju, čvršće od čistog bakra i cinka, ali mekše od bronce, što ih čini podložnima tokarenju i poliranju. Njihova karakteristična svojstva proizlaze iz kristalne strukture i fine mikrostrukture. Mjed posjeduje izvrsna mehanička svojstva, lako se obrađuje i predstavlja važnu grupu legura zbog svojeg jedinstvenog izgleda. Mjed se često koristi za izradu različitih proizvoda, uključujući ploče, dijelove utičnica i prekidača, šipke i cijevi. Jedan od

najpoznatijih sastava mjeda je onaj koji sadrži 90% bakra, 9,9% cinka, 0,05% željeza i 0,05% olova, ili drugim riječima, 94% bakra, 5% cinka, s maksimalnim sadržajem od 0,03% olova i 0,05% željeza.⁶



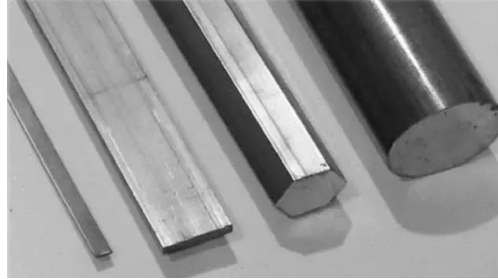
Slika 4. Šipke izrađene od mjedi⁷

Bronce su legure bakra koje sadrže više od 60% bakra uz dodatak, najčešće kositra ili više legirnih elemenata. Ime su dobile po glavnom dodanom elementu, a još su poznate niklena, kositrena, aluminijska, manganska, silicijska i olovno-kositrena bronca. Na povećanje čvrstoće bronce i njene otpornosti na trošenje, odgovoran je kositar, koji se dodaje do oko 15%. Izvrsna antifrakcijska svojstva, karakteristika je pojedinih vrsta bronci, dok su druge visoko korozijski otporne. Upravo kombinacija izvrsnih mehaničkih svojstava visoke električne i toplinske vodljivosti, otpornosti na koroziju, te sposobnosti oblikovanja kako u toplom tako i u hladnom stanju, ove legure bakra predstavljaju najšire korištene materijale. Njihova primjena obuhvaća različita područja, uključujući brodogradnju, proizvodnju toplinskih izmjenjivača te kemijsku i petrokemijsku industriju. Korozijsko ponašanje bronci slično je onom kod bakra, ali s dodatkom poboljšanih mehaničkih svojstava. Brončani materijali koriste se za izradu ventila, zupčanika, propelera, novčića, medalja, skulptura i mnogih drugih predmeta.



Slika 5. Primjer brončanih industrijskih proizvoda⁷

Bijeli bakar je legura bakra sa glavnim elementom niklom, i ima sjajni srebrni izgled (slika 6).



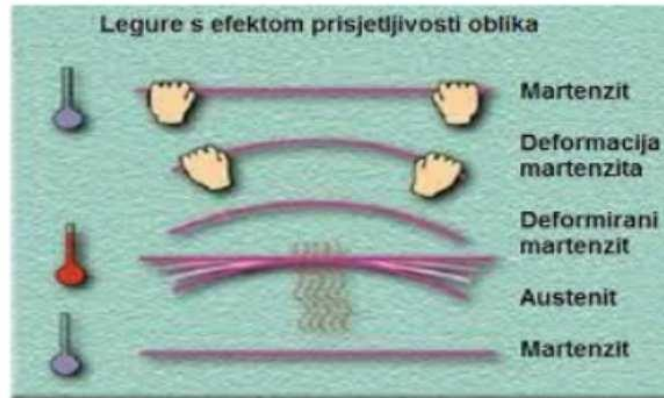
Slika 6. Šipke izrađene od bijelog bakra⁷

Legura bijelog bakra se dijeli na dvije vrste: strukturni bijeli bakar i električni bijeli bakar. Strukturni bijeli bakar ima dobru otpornost na koroziju i koristi se za izradu dijelova instrumenata i medicinskih uređaja, s klasama B30 i B10. Električni bijeli bakar, s druge strane, ima dobra termoelektrična svojstva i obično se koristi u otpornim elementima, kao što je legura oznake BMn3-12.⁷

1.3 Legure bakra s efektom prisjetljivosti oblika

Ova specifična grupa bakrenih legura pripada kategoriji metala poznatih kao "inteligentni metali" ili legure s prisjetljivosti oblika (engl. *Shape Memory Alloys* - SMA). Ove legure posjeduju svojstvo plastične deformacije pri relativno niskim temperaturama, te povratka u svoje izvorno stanje prije deformacije izlaganjem povišenim temperaturama.⁸ Ovaj proces povratka u prvobitno stanje, uzrokovan promjenom temperature, rezultira stvaranjem korisne sile ili pomaka. Ključne karakteristike materijala s ovim svojstvom obuhvaćaju visoku deformaciju oblika pri maloj promjeni temperature, visoku silu tokom procesa oblikovanja, visoku čvrstoću i jednostavnost upotrebe. Zahvaljujući ovim izvanrednim svojstvima, SMA se široko primjenjuju u različitim sektorima, uključujući medicinu, robotiku, stomatologiju, zrakoplovstvo i automobilsku industriju. Ove legure karakteriziraju dvije stabilne faze: austenitna faza visoke temperature i martenzitna faza niske temperature. Ovaj efekt postiže se putem fazne transformacije austenit-martenzit, pri čemu se ove dvije faze razlikuju u

svojoj kristalnoj strukturi. Slikovni prikaz promjene oblika pod utjecajem temperature može se vidjeti na slici 7.⁶



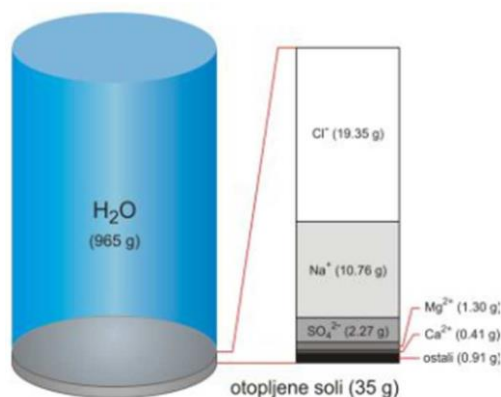
Slika 7. Promjena oblika pod utjecajem temperature⁶

1.4 Morska voda kao korozijski medij

1.4.1. Općenito o morskoj vodi

Morska voda koja čini oceane i mora, prekriva više od 70% Zemljine površine. Morska voda je složena mješavina od 96,5% vode, 2,5% soli i manjih količina drugih tvari, uključujući otopljene anorganske i organske tvari, čestice i atmosferske plinove. Šest najzastupljenijih ionskih vrsta u morskoj vodi su kloridni (Cl^-), natrijevi (Na^+), sulfatni (SO_4^{2-}), magnezijevi (Mg^{2+}), kalcijevi (Ca^{2+}) i kalijevi (K^+) ioni. Maseni postotak ovih iona čini oko 99% svih morskih soli.⁹

Koncentracija soli u morskoj vodi označava se kao salinitet (S), što predstavlja količinu otopljenih soli u gramima po kilogramu morske vode i izražava se u promilima. Uočeno je da se salinitet u otvorenom oceanu kreće u granicama od 34 do 37 dijelova na tisuću (0/00 ili ppt), a može se također predstaviti kao 34 do 37 praktičnih jedinica slanosti (psu).⁹ Na slici 8 prikazan je kemijski sastav 1 kg mora saliniteta 35 promila.



Slika 8. *Kemijski sastav 1 kg mora saliniteta 35 %*¹⁰

Drugi glavni otopljeni elementi u morskoj vodi uključuju anorganski bor, fluorid, stroncij, bromid i ugljik. Među mnogim manje prisutnim otopljenim kemijskim sastojcima, ističu se anorganski dušik i anorganski fosfor, koji su ključni za rast morskih organizama. Također, u morskoj vodi se nalaze i različiti otopljeni atmosferski plinovi, prije svega dušik, kisik, argon i ugljikov dioksid.⁹

U svjetskim oceanima prosječni salinitet morske vode iznosi 35 ‰. Mora višeg saliniteta su ona mora koja primaju manju količinu padalina i imaju manji dotok rijeka, a intenzivnije isparavaju kao npr. Crveno more čiji salinitet iznosi 40 ‰. Nasuprot tome, salinitet Baltičkog mora iznosi samo 6 ‰, zbog velikog pritjecanja voda, a relativno slabog isparavanja.¹¹

S obzirom konstantnost omjera klora s drugim elementima u moru kao i relativno jednostavan način određivanja klora, korištenje metode određivanja klora prihvaćene su kao validan pristup za proračun ukupnog saliniteta, prema izrazu (1):¹²

$$\text{Salinitet} = \text{Klorinitet} \times 1,81 \quad (1)$$

1.4.2. Morska voda kao korozijski medij

Morska voda se može definirati kao neutralna do blago lužnata kloridna otopina koja predstavlja dobro vodljivi elektrolit i snažni korozijski medij koji izaziva intenzivnu koroziju metala i legura. Iz tog razloga se u kontaktu s morskom vodom koriste korozijski otporni metali i legure. Glavni korozijski agens u morskoj vodi su kloridni ioni. Međutim, i

mikroorganizmi koji se nalaze u morskoj vodi mogu utjecati na elektrokemijska i korozivna svojstva metala i legura koje se nalaze u morskoj vodi. Upravo iz tog razloga, morska voda istog kemijskog sastava u prisutnosti različitih vrsta mikroorganizama može imati različiti korozivni utjecaj.

Mikroorganizmi se adsorbiraju na površini uronjenog metala u obliku sluzi ili morske trave, pri čemu oba oblika mogu imati utjecaj na pojavu korozije. Kako je morska voda izvrstan elektrolit, u slučaju neposrednog kontakta dvije ili više metalnih legura izloženih djelovanju morske vode, vrlo brzo može doći do pojave galvanske korozije legura.¹¹

Čimbenici koji utječu na korozivnost morske vode su:¹³

1. salinitet
2. provodnost
3. otopljeni kisik
4. fizikalni čimbenici.

Salinitet

Sadržaj soli u vodi izravno utječe na vodljivost i sadržaj kisika u vodi. S porastom udjela soli u vodi raste električna vodljivost vode, ali se smanjuje udio kisika. Salinitet u morskoj vodi nije u skladu s ponašanjem NaCl, što je posljedica iona kalcija i magnezija sadržanih u metalu. Površinsko taloženje kalcijevog karbonata i magnezijevog hidroksida, ima određeni zaštitni učinak na metal. U području estuarija slanost morske vode niža je od one u moru, tj. sadržaj kalcija i magnezija je mali, a korozivnost metala raste. Kloridi u morskoj vodi mogu razoriti zaštitne oksidne filmove na površini metala i formirati topljive komplekse s metalnim ionima, koji proizvode vodikove ione tijekom hidrolize, tako da se kiselost morske vode povećava, što utječe na intenzitet korozivnog napada.

Provodnost

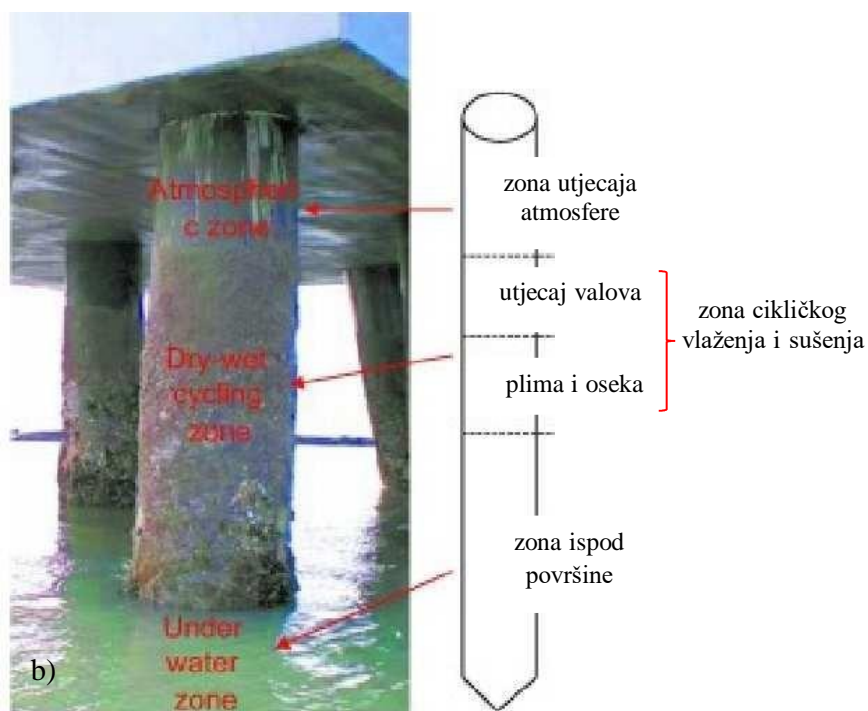
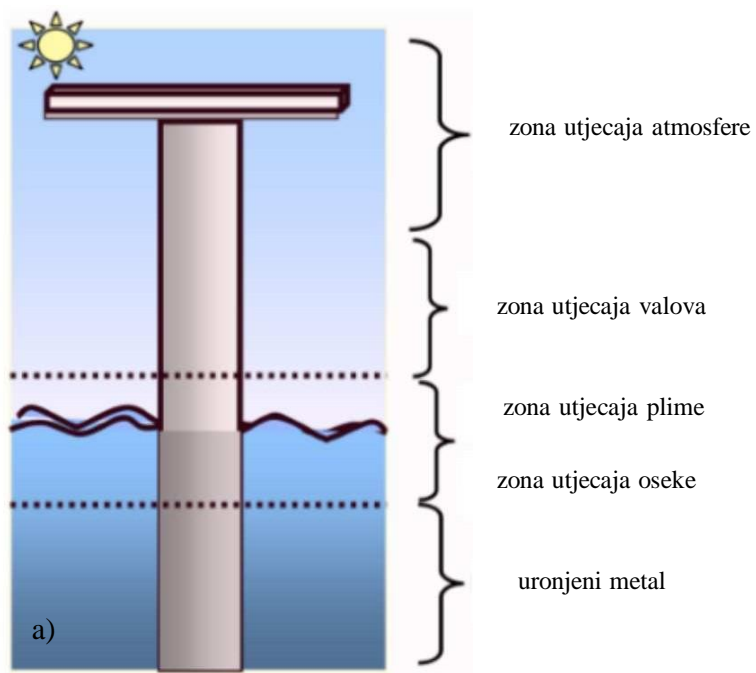
Morska voda ima visoku provodnost jer ne samo da ima visok sadržaj soli, već je gotovo sva sol u ionskom obliku, što morsku vodu čini jakim korozivnim medijem.

Otopljeni kisik

Što je veći sadržaj otopljenog kisika u morskoj vodi, to je pozitivniji potencijal elektrode metala u moru i u pravilu brža korozija metala. Tako u nedostatku otopljenog kisika u moru, brzina korozije bakra i legura bakra kao i željeza i čelika je smanjena. Međutim, za lako oksidirajuće metale kao što su aluminij i nehrđajući čelik prisutnost otopljenog kisika dovodi do stvaranja tankog sloja oksidnog filma koji ima zaštitna svojstva, pa se brzina korozije smanjuje.

Fizikalni čimbenici

U fizikalne parametre koji utječu na koroziju u moru spadaju izmjena plime i oseke, temperatura mora, protok, i sl. Otopljeni kisik difundira brže prema katodi, povećavajući brzinu korozije metala, kada se relativna brzina mora povećava u odnosu na metal. U zoni plime i oseke (zona prskanja), metalna površina je često kontinuirano vlažna, a u ovom području postoji i koncentracijski gradijent kisika što značajno utječe na koroziju (slika 9). U pogledu temperature mora, viša temperatura ubrzat će koroziju. Međutim, s povećanjem temperature, smanjuje se topljivost kisika u morskoj vodi što također utječe na intenzitet korozijskog napada.



Slika 9. Različite zone korozijskog djelovanja na konstrukcije u morskoj vodi a) shematski prikaz i b) realna situacija^{14,15}

1.5 Korozija bakra i njegovih legura

Prema standardnim vrijednostima elektrodnih potencijala:

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

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

bakar je jedan od elemenata koji se ubraja u korozijski otporne materijale u neoksidirajućim kiselinama jer ne korodira uz razvijanje vodika. Međutim u oksidirajućem mediju moguće je otapanje iz razloga što bakar ne pasivira. U kloridnoj, sulfatnoj, fosfornoj, octenoj kiselini, zbog niske koncentracije, bakar korodira sporo i jednolično. U dušičnoj kiselini (HNO_3), koja je oksidirajuća kiselina, dolazi do brze korozije bakra, osobito u prisustvu malih količina nitritne kiseline (HNO_2). U kiselinama poput HCl , brzina korozije je također velika.

Prikaz parcijalnih jednadžbi za otapanje bakra u prisutnosti kiselina:



Lužine kao što su NaOH i KOH pripadaju skupini koncentriranih alkalnih otopina i slično kiselinama niže koncentracije, postupno nagrizaju bakar. U takvim uvjetima nastaju ioni HCuO_2^- . Kisik, zajedno sa snažnim oksidansima kao što su FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 , SnCl_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ i AgNO_3 , značajno ubrzava proces i stvara topljive spojeve s bakrovim ionima. U sulfidnim otopinama, bakarena površina se postupno prekriva tamnom ili smeđom patinom (Cu_2S ili CuS), koja ne posjeduje zaštitna svojstva. Ovo može rezultirati povećanjem električnog otpora zbog stvaranja oksidacijskih i sulfidnih slojeva nastalih kemijskom korozijom bakrenih kontakata, što može narušiti pouzdanost električnih instalacija i uređaja. Aerirane otopine s amonijakom ili cijanidnim ionima, posebno su agresivne jer stvaraju lako topljive korozivne spojeve sa stabilnim kompleksnim ionima. Cu^{2+} je glavni produkt korozije bakra u elektrolitima, dok se Cu^+ formira samo ako se formiraju stabilni kompleksi. Čisti bakar rijetko se koristi za konstrukcije, posebno u prisutnosti kloridnih okolina, dok se u pomorstvu često koriste legure kao što su bakar-nikal, aluminijske bronce i nikal-aluminijske bronce.⁶ Godine 1920., G. D. Bengough i

suradnici su publicirali prva ispitivanja utjecaja morske vode na koroziju bakra. Njihov zaključak bio je da na površini bakra nastaju zaštitni slojevi produkta korozije. Pretpostavili su da je glavni produkt korozije bakra u neutralnim otopinama klorida bakrov klorid, koji daljnjim procesima prelazi u bakrov oksid, a tijekom određenog vremenskog razdoblja u prisutnosti morske vode, oksidira se u bakrov hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), atakamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3$), i malahit ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$).¹⁶ Na suprotnoj strani, Bianchi i njegovi suradnici su otkrili da se u morskoj vodi i kloridnim elektrolitima dominantno pojavljuje kloridni kompleks bakra (CuCl_2). Macdonald i suradnici¹⁷ su istraživali otpornost na koroziju legura 90Cu-10Ni i 70Cu-30Ni u protočnoj morskoj vodi s varirajućom koncentracijom otopljenog kisika. Zaključili su da legura 70Cu-30Ni pokazuje veću otpornost kada je koncentracija kisika ispod 6,6 ppm, dok se otpornost na koroziju smanjuje pri višim koncentracijama kisika. Badaway i suradnici¹⁸ su istraživali koroziju legura Cu-10Al-5Ni u elektrolitima koji sadrže kloride i sulfate. Rezultati njihovih istraživanja ukazali su na to da prisutnost niskih koncentracija sulfatnih iona usporava brzinu korozije jer se na površini legure formira sloj $\text{Cu}(\text{SO}_4)$.¹⁷ Istraživanja korozijskog ponašanja Cu-Al-Ni legure u deaeriranoj otopini NaCl, Gojića i suradnika utvrđen je porast impedancije sustava s vremenom zbog rasta površinskog filma koji sadrži spojeve $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$, $\text{Al}_7\text{Cu}_{23}\text{Ni}$, CuO i CuCl. Ovo je potvrđeno SEM/EDS i rendgenskom difrakcijskom analizom. Dominantni oblik korozijskog napada na CuAlNi leguri u NaCl otopini je jamičasta korozija, pri čemu kretanje otopine smanjuje ovaj oblik korozijskog napada. Relativno visoka gustoća korozijske struje ukazuje na istodobno pojavljivanje opće korozije legure uz jamičastu koroziju.¹⁹⁻²¹ Također je utvrđeno da toplinska obrada CuAlNi i na CuAlMn legura ima pozitivan učinak na korozijsku otpornost u kloridnim otopinama.^{8,22}

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci bakra i legura bakra čiji je kemijski sastav naveden u Tablici 1 korišteni su kao radni materijal za ova ispitivanja.

Tablica 1. Kemijski sastav korištenih uzoraka (u masenim %)

UZORCI	Cu	Al	Zn	Pb	Ni	Sn
Cu	99,90 %					
CuAl	90,90 %	9,10 %				
CuZnPb	58,00 %	0,5 %	39,00%	3,00%	0,3 %	0,2 %

Elektrode za elektrokemijska mjerenja napravljene su lemljenjem uzoraka s izoliranom Cu žicom, te naknadnom izolacijom lemnog spoja i uzoraka akrilnom smolom Presi resin KM B proizvođača Presi, Francuska, (slika10.)



Slika 10. Akrilna smola Presi resin KM B korištena za izolaciju elektroda

Navedena akrilna smola sastoji se od dva dijela: praha i tekućine. Jednostavna je za korištenje, te miješanjem praha i tekućine u omjeru 2:1 dolazi do formiranja visoko viskozne kapljevine koja relativno brzo polimerizira i prelazi u kruto stanje.

Radna površina elektrode bila je suprotna strana uzorka od zalemljenog spoja koja je ostavljena neizoliranom. Prije elektrokemijskih ispitivanja, elektrode su obrađene mehanički mokrim brušenjem i poliranjem, koristeći brusne papire finoće od P240 do P2500, korištenjem metalografske brusilice Metkon Forcipol 1 V, proizvođača Metkon, Turska (slika 11).



Slika 11. Metalografska brusilica Metkon Forcipol 1 V

Nakon mehaničke obrade, provedeno je ultrazvučno čišćenje elektroda u 70% etanolu, a zatim i u deioniziranoj vodi u vremenskom intervalu od 5 minuta.

Kao elektrolit za elektrokemijska ispitivanja, korištena je morska voda uzeta na lokaciji Marjan, Split, čije su karakteristike dane u Tablici 2.

Tablica 2. Karakteristike morske vode korištene u ovom ispitivanju

Medij	pH	Vodljivost mS cm^{-1}
Morska voda	8,15	56,8

Elektrokemijska istraživanja su obavljena u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji dvostrukih stijenki, koja je bila povezana s termostatskom kupelji Huber Kiss K6, proizvođača Huber, Njemačka, kako bi se održala željena temperatura elektrolita unutar ćelije. Osim radne

elektrode, u ćeliji su se nalazile referentna elektroda, zasićena kalomelom i Pt-protuelektroda. Elektrode su bile povezane s potencijostat/galvanostatom Princeton Applied Research PAR 273A putem izoliranih bakrenih žica kako bi se izvršila mjerenja. Prikaz aparature za provođenje elektrokemijskih mjerenja može se vidjeti na slici 12.



Slika 12. Potencijostat/galvanostat PAR 273A povezan s elektrodama u elektrokemijskoj ćeliji

Potencijal otvorenog strujnog kruga (E_{oc}) mjereno je tijekom 60 minuta u vremenskim intervalima od 20 sekundi. Određivanje polarizacijskog otpora (R_p) izvršeno je primjenom metode linearne polarizacije u granicama potencijala od ± 20 mV prema E_{oc} , s brzinom promjene potencijala od $0,2 \text{ mV s}^{-1}$. Također su provedena potenciodinamička polarizacijska mjerenja s brzinom promjene potencijala od $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, krećući se od potencijala od -250 mV prema E_{oc} pa sve do anodne vrijednosti potencijala od 500 mV. Nakon potenciodinamičke polarizacije, elektrode su izdvojene iz elektrolita, uronjene u deioniziranu vodu radi ispiranja morske vode s njihove površine, te sušene strujom suhog zraka. Nakon sušenja, površina elektroda analizirana je optičkom mikroskopijom korištenjem mikroskopa MXFMS-BD, proizvođača Ningbo Sunny Instruments co., uz pomoć SLR digitalnog fotoaparata Canon EOS 1300 D (slika 13 a)). Hrapavost površine se odredila koristeći Profilm 3D optički profilometar proizvođača KLA Corporation iz Milpitas, Kalifornija, SAD (slika 13 b)).

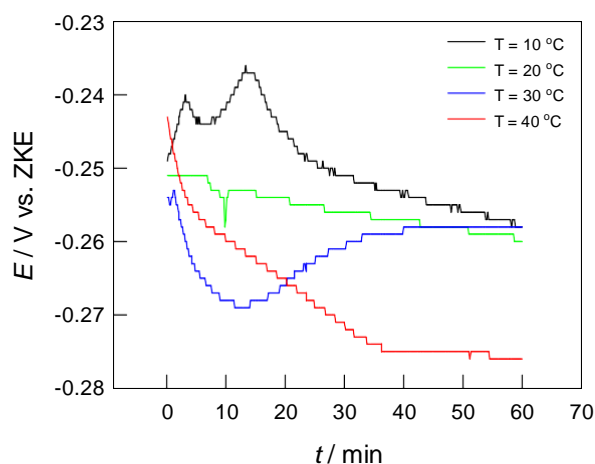


Slika 13. a) Svjetlosni mikroskop i b) 3D optički profilometar

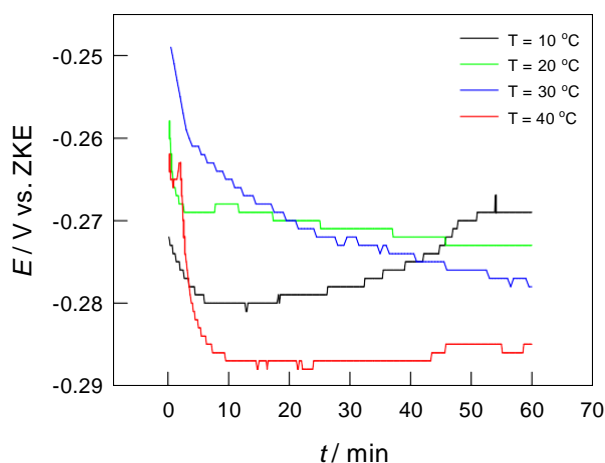
3. REZULTATI

3.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga

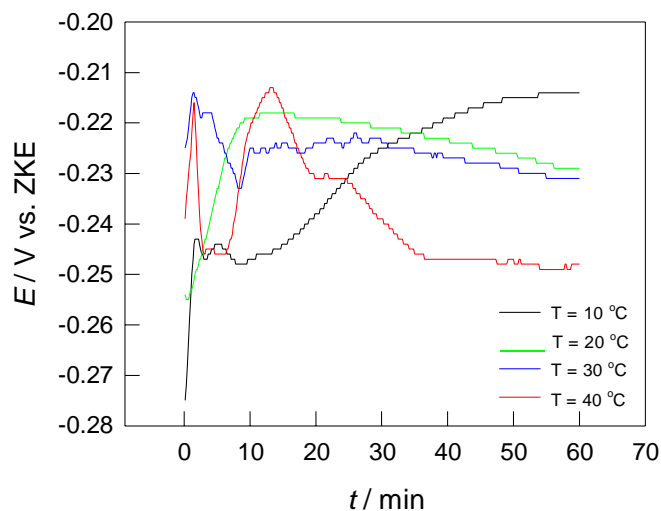
Slike 14. do 16. prikazuju rezultate mjerenja otvorenog strujnog kruga za uzorke od bakra (Cu), bakra s aluminijem (CuAl) i bakra s cinkom i olovom (CuZnPb). Ovi uzorci bili su uronjeni u morsku vodu pri različitim temperaturama elektrolita tijekom 60-minutnog vremenskog intervala.



Slika 14. Promjene potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu u morskoj vodi pri različitim temperaturama



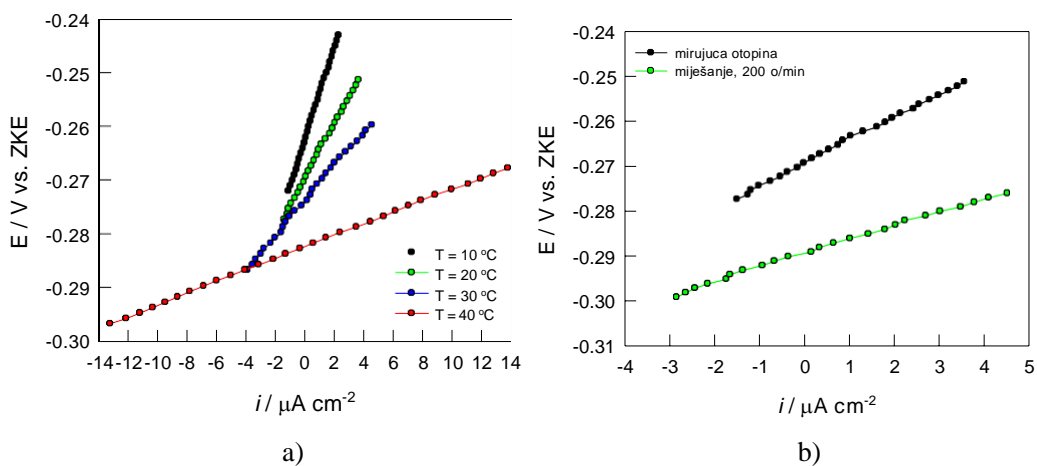
Slika 15. Promjene potencijala otvorenog strujnog kruga za CuAl leguru u morskoj vodi pri različitim temperaturama



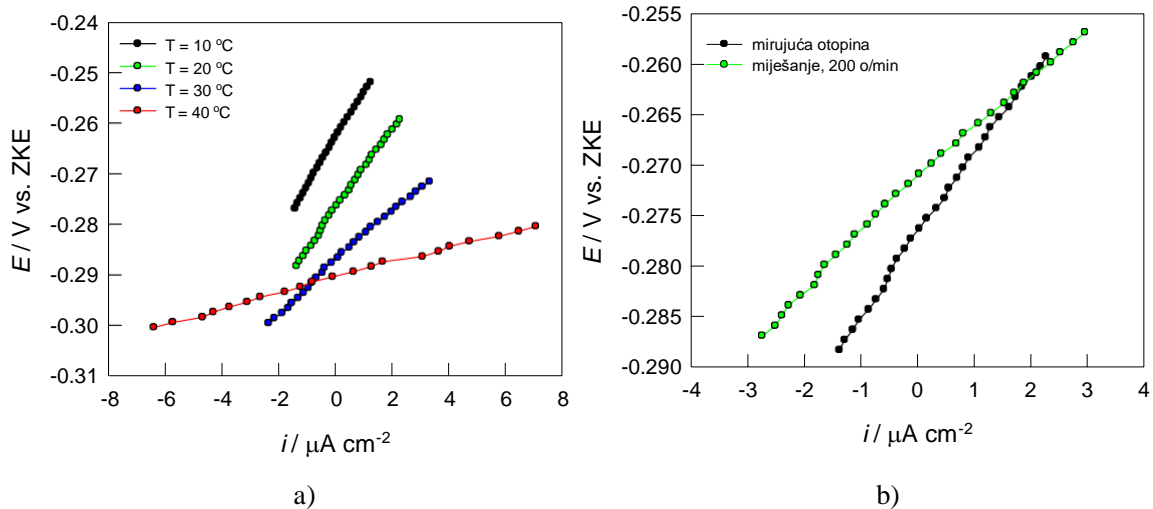
Slika 16. Promjene potencijala otvorenog strujnog kruga za leguru CuZnPb u morskoj vodi pri različitim temperaturama

3.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije

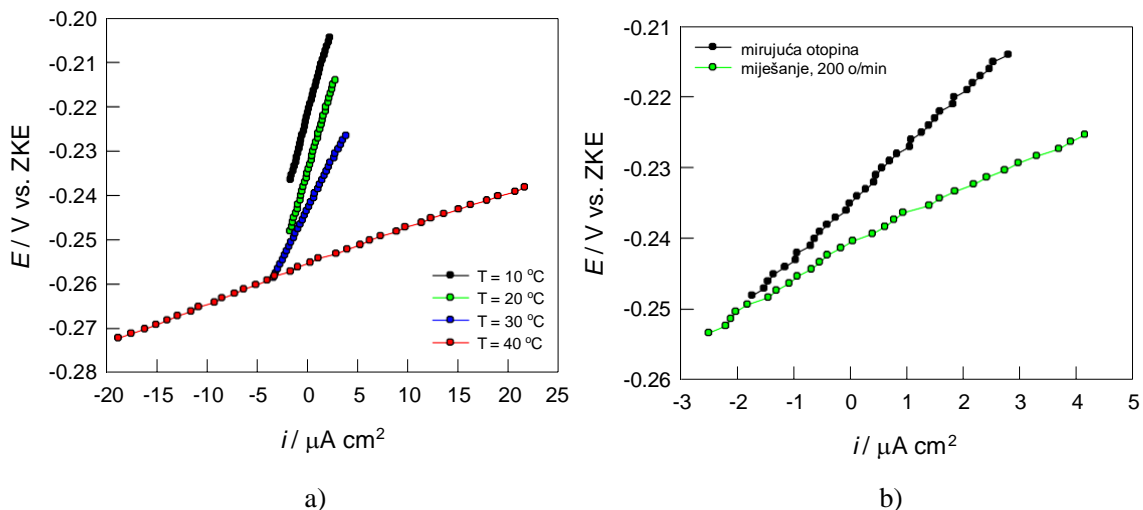
Na slikama 17. do 19. prikazani su rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije za uzorke Cu, CuAl i CuZnPb u morskoj vodi pri različitim temperaturama elektrolita. Sva mjerenja su izvršena od ± 20 mV prema E_{corr} .



Slika 17. Krivulje LP za Cu u morskoj vodi a) pri različitim temperaturama, b) pri 20 °C u mirujućoj morskoj vodi i uz miješanje magnetskom miješalicom s brzinom miješanja 200 o min⁻¹



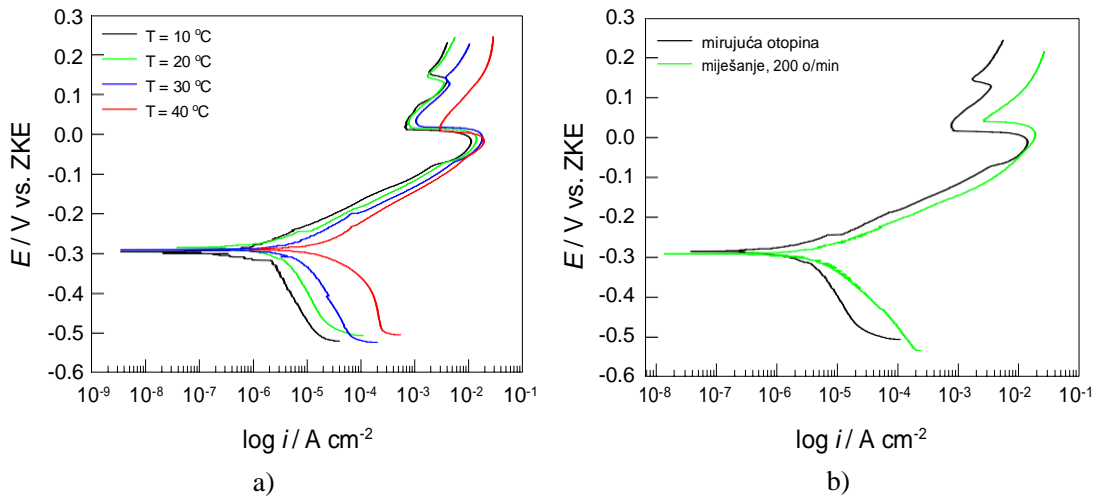
Slika 18. Krivulje LP za CuAl u morskoj vodi a) pri različitim temperaturama, b) pri 20°C u mirujućoj morskoj vodi i uz miješanje magnetskom miješalicom s brzinom miješanja 200 o min⁻¹



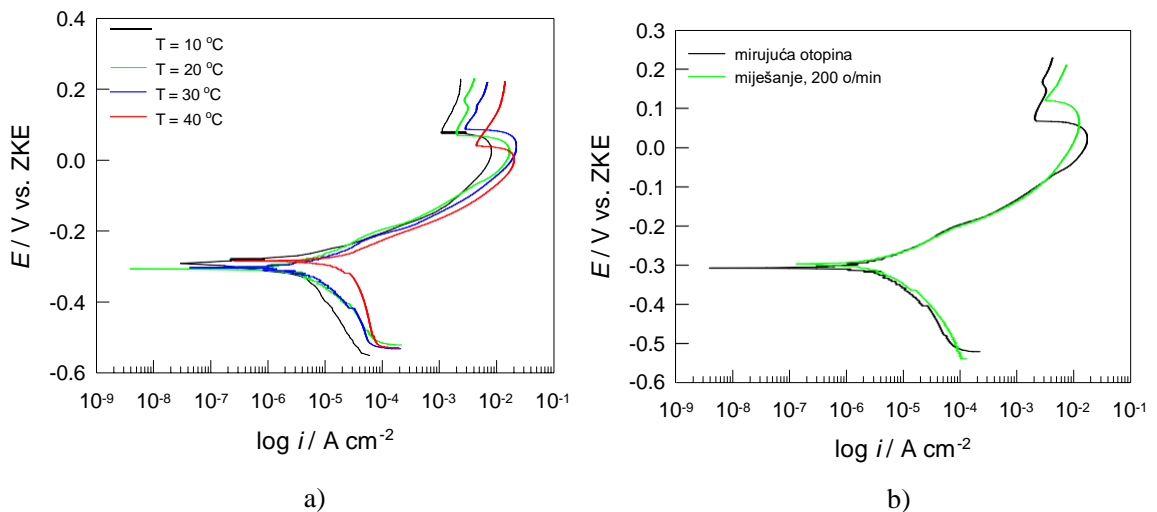
Slika 19. Krivulje LP za CuZnPb u morskoj vodi a) pri različitim temperaturama elektrolita, b) pri 20 °C u mirujućoj morskoj vodi i uz miješanje magnetskom miješalicom s brzinom miješanja 200 o min⁻¹

3.3. Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom

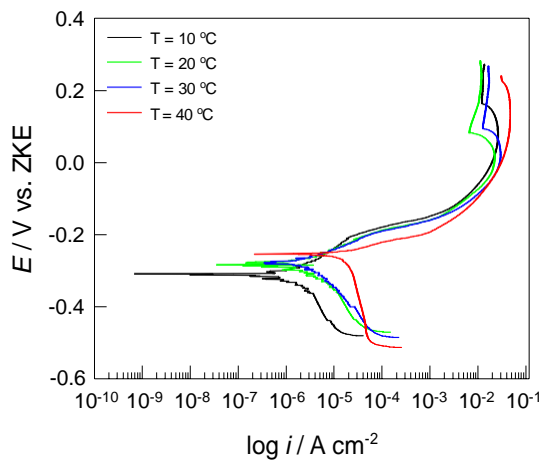
Rezultati mjerenja PD metodom za Cu, CuAl i CuZnPb uzorke uronjene u morsku vodu pri različitim temperaturama elektrolita dani su slikama 20.-22.:



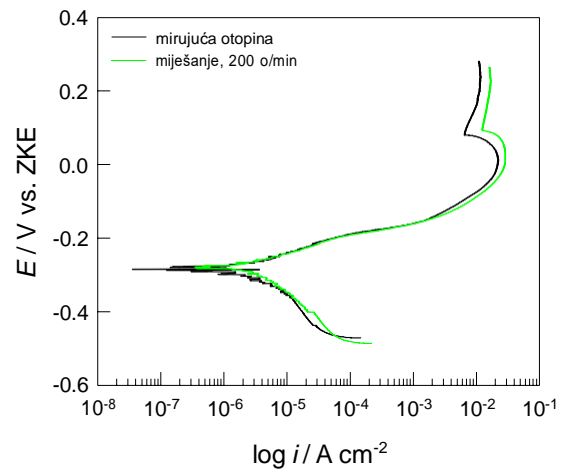
Slika 20. PD krivulje za Cu u morskoj vodi a) pri različitim temperaturama elektrolita, b) pri 20°C bez i uz miješanje magnetskom miješalicom



Slika 21. PD krivulje za CuAl leguru u morskoj vodi a) pri različitim temperaturama elektrolita, b) pri 20°C bez i uz miješanje magnetskom miješalicom



a)

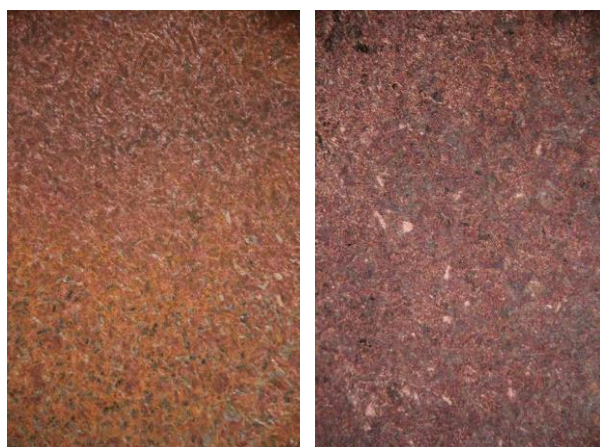


b)

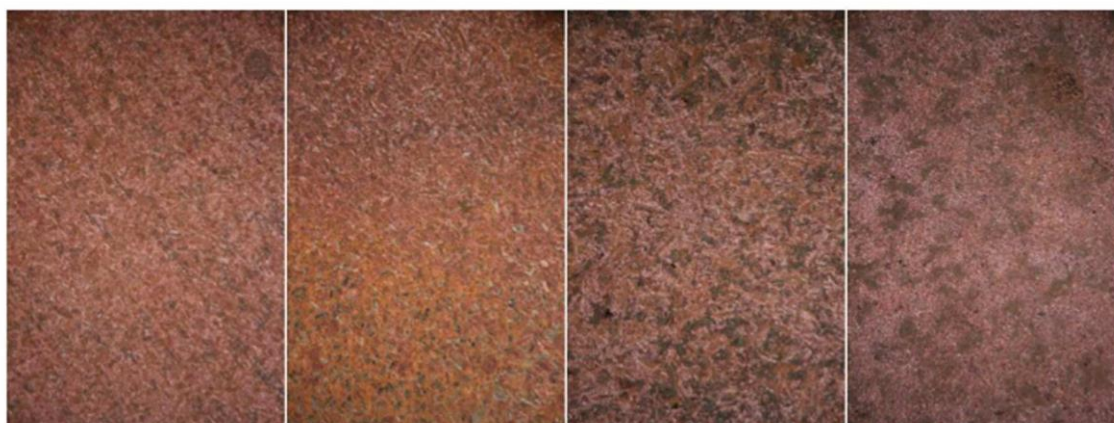
Slika 22. PD krivulje za CuZnPb leguru u morskoj vodi a) pri različitim temperaturama elektrolita, b) pri 20°C bez i uz miješanje magnetskom miješalicom

3.4. Analiza površine uzoraka nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja

Na slikama 23. i 24. prikazane su slike površine Cu elektrode nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja dobivene ispitivanjem s optičkim mikroskopom s uvećanjem od 200 puta.

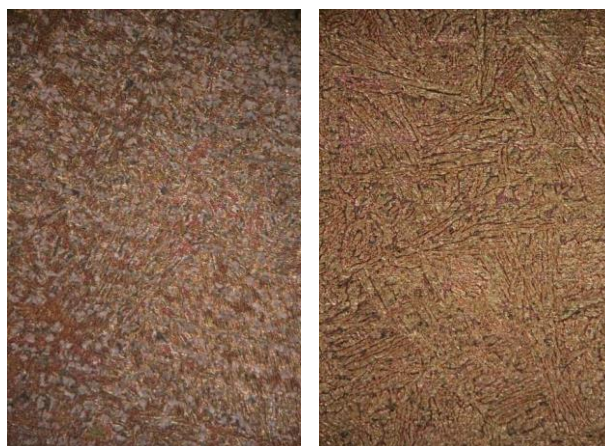


Slika 23. Površina Cu uzorka nakon PD mjerenja u morskoj vodi pri $T=20^{\circ}\text{C}$: a) u mirujućoj otopini, b) uz miješanje magnetskom miješalicom 200 o min^{-1}



Slika 24. Površina Cu uzorka nakon PD mjerenja u mirujućoj morskoj vodi različitih temperatura: a) $T=10^{\circ}\text{C}$, b) $T=20^{\circ}\text{C}$, c) $T=30^{\circ}\text{C}$, d) $T=40^{\circ}\text{C}$

Na slikama 25. i 26. prikazane su fotografije površine CuAl elektrode nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja dobivene ispitivanjem s optičkim mikroskopom s uvećanjem od 200 puta.

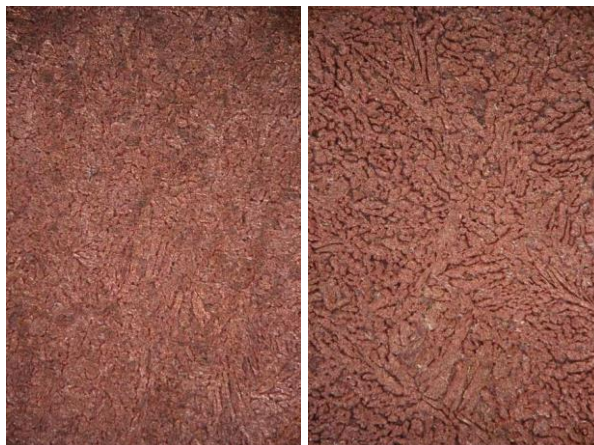


Slika 25. Površina CuAl uzorka nakon PD mjerenja u morskoj vodi pri $T=20^{\circ}\text{C}$: a) u mirujućoj otopini, b) uz miješanje magnetskom miješalicom 200 o min^{-1}

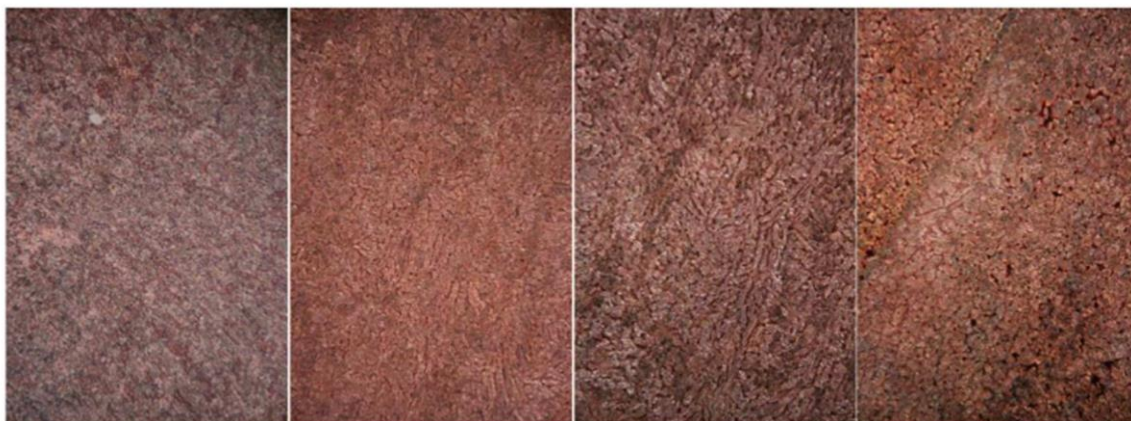


Slika 26. Površina CuAl uzorka nakon PD mjerenja u mirujućoj morskoj vodi različitim temperatura: a) $T=10^{\circ}\text{C}$, b) $T=20^{\circ}\text{C}$, c) $T=30^{\circ}\text{C}$, d) $T=40^{\circ}\text{C}$

Na slikama 27. i 28. prikazane su fotografije površine CuZnPb elektrode nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja dobivene ispitivanjem s optičkim mikroskopom s uvećanjem od 200 puta.



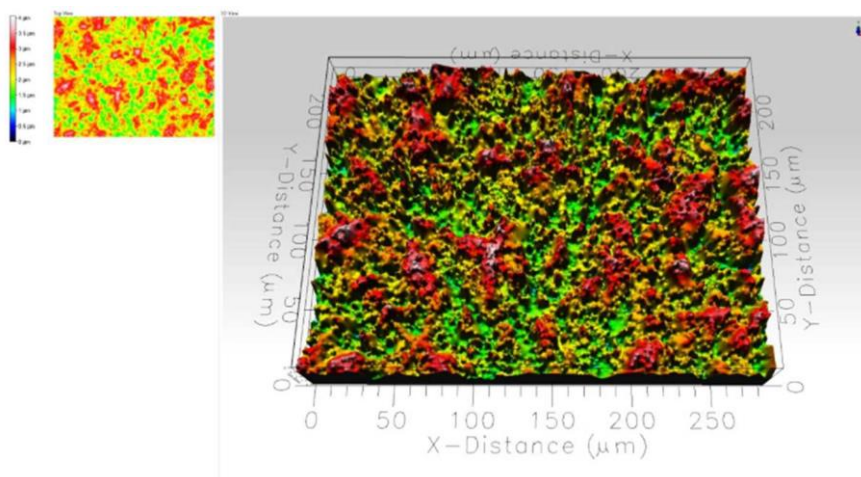
Slika 27. Površina CuZnPb uzorka nakon PD mjerenja u morskoj vodi pri $T=20^{\circ}\text{C}$: a) u mirujućoj otopini, b) uz miješanje magnetskom miješalicom 200 o min^{-1}



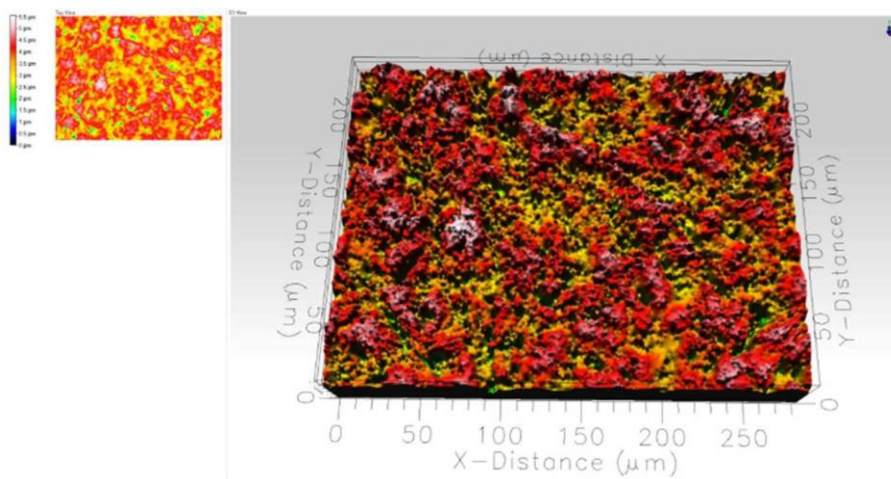
Slika 28. Površina CuZnPb uzorka nakon PD mjerenja u mirujućoj morskoj vodi različitim temperaturama: a) $T= 10^{\circ}\text{C}$, b) $T=20^{\circ}\text{C}$, c) $T= 30^{\circ}\text{C}$, d) $T= 40^{\circ}\text{C}$

3.5. Analiza površine uzoraka optičkim profilometrom

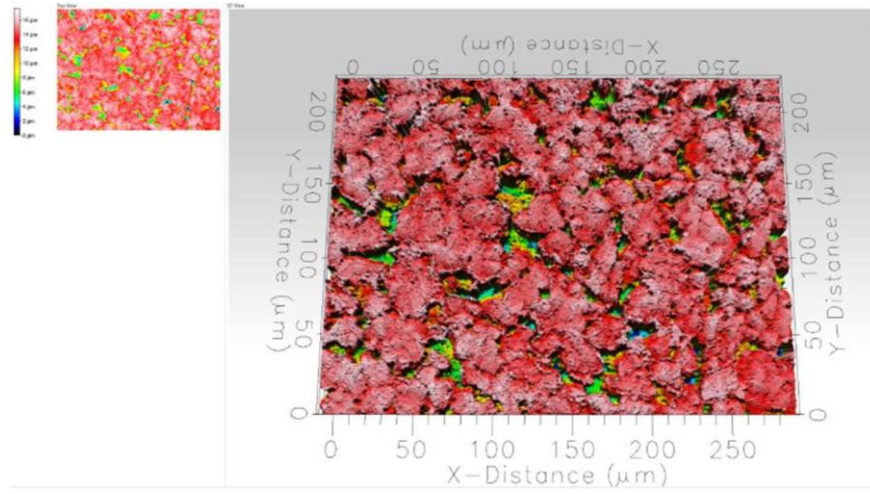
Na slikama 29. - 31. prikazani su dijelovi površine snimljeni optičkim profilometrom nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja.



Slika 29. 3D prikaz stanja dijelova površine Cu elektrode nakon PD mjerenja u morskoj vodi pri 40°C



Slika 30. 3D prikaz stanja dijela površine CuAl elektrode nakon PD mjerenja u morskoj vodi pri 40°C



Slika 31. 3D prikaz stanja dijela površine CuZnPb elektrode nakon PD mjerenja u morskoj vodi pri 40°C

4. RASPRAVA

Motivacija provedena za ispitivanje u ovom radu vezana je uz široku upotrebu bakra i legura bakra kao materijala za izradu cjevovoda, ventila, pumpi i cijevi izmjenjivača topline, dijelova postrojenja za desalinizaciju i sl., a koji se primjenjuju u svakodnevnoj praksi. Unatoč značajnoj upotrebi legura bakra u morskoj vodi i srodnim slanim otopinama već duži niz godina, općenito s vrlo dobrim rezultatima, povremeno su zabilježeni i slučajevi značajnijih korozijskih oštećenja koji su se javili u relativno kratkom vremenu što pokazuje da su potrebna dodatna laboratorijska i terenska istraživanja kako bi se ove pojave svele na što manju mjeru.^{18,19,27} Iz tih razloga, provedena su komparativna istraživanja kako bi se analiziralo korozijsko ponašanje bakra te legura CuAl i CuZnPb u prisustvu morske vode pri varirajućim temperaturama, uz istodobno miješanje elektrolita pomoću magnetskog miješala, što simulira prirodno kretanje morske vode. Rezultati mjerenja elektroda otvorenog kruga za ove materijale pri različitim temperaturama, varirajući od 10° do 40°C, prikazani su na slikama 14.-16. Na slici 14. mogu se vidjeti varijacije za E_{OC} za bakar. Primjetno je da su promjene potencijala značajnije u prvih 30 minuta, dok postupno opadaju i stabiliziraju se tijekom razdoblja od 60 minuta. Konačna vrijednost E_{OC} nakon 60 minuta za ispitivanja pri temperaturama od 10° do 30°C je gotovo jednaka, dok je za najveću ispitivanu temperaturu (40°C) nešto negativnija. Slična zapažanja su zamijećena i kod praćenja E_{OC} za CuAl leguru pri čemu su konačni potencijali bili negativniji u odnosu na ispitivanja s čistim Cu (slika 15). Najviše povoljne vrijednosti otvorenog strujnog kruga zabilježene su kod CuZnPb legure (slika 16). Primijećeno je da se potencijal polako pomiče prema negativnoj strani kako temperatura raste, pri čemu je najniža potencijalna vrijednost zabilježena tijekom ispitivanja pri 40°C. Treba napomenuti da su ukupne promjene potencijala unutar 60-minutnog eksperimentalnog vremena za sve testirane materijale uronjene u morsku vodu bile relativno male i iznosile su samo 30-40 mV.

Nakon provođenja E_{OC} mjerenja, nastavljeno je istraživanje primjenom metode linearne polarizacije kako bi se utvrdile vrijednosti polarizacijskog otpora. Rezultati ispitivanja za Cu i Cu-legure prikazani su na slikama 17. do 19. za mjerenja pri različitim temperaturama morske vode (a) i za ispitivanja pri 20°C u mirujućem elektrolitu te pri brzini miješanja od

200 o min⁻¹ (b). Povećanje temperature, zajedno s miješanjem morske vode, rezultiralo je smanjenjem nagiba linearnih dijelova krivulja, što implicira smanjenje polarizacijskog otpora i posljedično, veću koroziju legura. Slično ponašanje zapaženo je i kod ispitivanja drugih Cu legura u NaCl otopini.^{20,23,24}

Potenciodinamičku polarizacijska metoda bila je završna elektrokemijska metoda ispitivanja, koja je provedena u cilju dobivanja podataka o korozijskom potencijalu i gustoći korozijske struje, koja ukazuje na intenzitet odvijanja korozijskog procesa. Obrnuto proporcionalna polarizacijskom otporu, veća gustoća korozijske struje ukazuje na manju vrijednost polarizacijskog otpora i povećani korozijski napad na metal. Na slici 20. a) prikazane su potenciodinamičke krivulje za Cu u prisustvu morske vode pri različitim temperaturama. Povećanje temperature morske vode rezultira povećanjem katodnih i anodnih gustoća struje, što na kraju dovodi do povećanja korozijske struje. Pomakom potencijala prema pozitivnim vrijednostima, anodna gustoća struje raste do potencijala od otprilike 0 V, nakon čega slijedi smanjenje i stvaranje tzv. pseudopasivnog područja uslijed formiranja sloja korozijskih produkata na površini elektrode. Ovaj fenomen je karakterističan za anodno ponašanje bakra i određenih bakrovih legura u prisutnosti kloridnih otopina. Sličan obrazac ponašanja primijećen je pri ispitivanju CuAl legure (slika 21. a) i b)) te, u manjoj mjeri, pri ispitivanju CuZnPb legure (slika 22. a) i b)). U literaturi se predstavlja mehanizam anodnog otapanja bakra i njegovih legura u prisutnosti kloridnih otopina kako slijedi: u Tafelovom području, bakar se otapa prema reakciji (2):²¹⁻²⁴



Reakcija (5) može se odigrati u dva stupnja, pri čemu u prvom nastaje adsorbirani spoj CuCl koji u reakciji s kloridnim ionima prelazi u CuCl₂⁻ prema reakcijama (6) i (7).²⁵⁻²⁸



Na površini elektrode moguća je i reakcija hidrolize CuCl₂⁻ kompleksa pri čemu nastaje Cu₂O. Brzina procesa otapanja određena je brzinom difuzije bakrovog kloridnog kompleksa s površine metala u masu elektrolita. U tim procesima nastaje sloj korozijskih produkata na

površini elektrode, što rezultira usporavanjem anodnog otapanja. To istovremeno rezultira smanjenjem anodne gustoće struje kod viših anodnih potencijala. Ukoliko legura bakra sadrži aluminij kao legirni element, u tom slučaju na površini uz bakrove spojeve dolazi do formiranja hidratiziranog sloja aluminijeva hidroksida/oksida prema sljedećim reakcijama:²⁶



Ovaj sloj aluminij hidroksida/oksida otežava reakciju bakra s kloridnim ionima i na taj način smanjuje anodno otapanje. U neutralnim i alkalnim otopinama pasivizacija CuZn legura uključuje formiranje složenog sloja $\text{ZnO} \times \text{H}_2\text{O}$ i Cu_2O što je utvrđeno metodom analize površine.²⁹ Dodatno, prisustvo Pb u leguri CuZn u kontaktu s morskom vodom dovodi do nastanka PbCl_2 na elektrodnoj površini.³⁰ Međutim, potrebno je naglasiti da navedeni slojevi ne pružaju dovoljno dobru zaštitu (što se vidi i iz polarizacijskih krivulja) te pri pozitivnijim anodnim potencijalima dolazi do njihova otapanja i ponovnog rasta anodne gustoće struje. Iz provedenih polarizacijskih mjerenja dobiveni su relevantni parametri povezani s korozijom, uključujući vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p), korozijskog potencijala (E_{kor}) i gustoće korozijske struje (i_{kor}). Ovi parametri prikazani su u Tablici 3:

Tablica 3. Korozijski parametri određeni iz polarizacijskih mjerenja

Uzorak/uvjeti mjerenja	i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{kor} (V)	R_p ($\text{k}\Omega \text{cm}^{-2}$)
Cu/10°C, mirujuća otopina	1,52	-0,291	8,645
Cu/20°C, mirujuća otopina	2,71	-0,285	5,085
Cu/ 20°C, $\omega=200$ o/min	6,22	-0,291	3,071
Cu/30°C, mirujuća otopina	5,82	-0,290	3,254
Cu/40°C, mirujuća otopina	13,50	-0,284	1,073
CuAl/10°C, mirujuća otopina	1,25	-0,267	9,345
CuAl/20°C, mirujuća otopina	1,90	-0,293	7,991
CuAl/20°C, $\omega=200$ o/min	3,00	-0,287	5,251
CuAl/30°C, mirujuća otopina	3,25	-0,290	5,057
CuAl/40°C, mirujuća otopina	9,28	-0,262	1,519
CuZnPb/10°C, mirujuća otopina	1,41	-0,305	8,994
CuZnPb/20°C, mirujuća otopina	1,99	-0,276	7,792
CuZnPb/20°C, $\omega=200$ o/min	3,46	-0,275	4,188
CuZnPb/30°C, mirujuća otopina	3,22	-0,300	4,504
CuZnPb/40°C, mirujuća otopina	12,28	-0,246	1,253

Prikazano je stanje površine bakra i legura bakra nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja na slikama 23. do 28. Glatkoća površine elektrode je nestala uslijed elektrokemijskih procesa, te su prikazane površine elektroda prekrivene slojem korozijskih produkata te je zamjetno heterogeno stanje njihove površine. Povišenje temperature elektrolita dovodi do većih oštećenja na površini uslijed intenzivnijeg korozijskog procesa.

Analiza površine optičkim mikroskopom indicira povećanje hrapavosti površine s provedbom elektrokemijskih mjerenja u morskoj vodi povišene temperature. Zbog toga su provedena dodatna 3D mjerenja stanja površine optičkim profilometrom, a na slikama 29.-31. su vidljivi rezultati. Na njima je prikazano stanje dijela površine nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u morskoj vodi temperature 40°C za Cu (slika 29.), CuAl (slika 30.) i CuZnPb (slika 31). Usporedbom prikazanih slika, vidljivo je slično stanje površine Cu i CuAl legure, dok površina CuZnPb ima različiti 3D prikaz površine. Uspoređujući hrapavost površine koja je određena profilometrijskim mjerenjima, (2,315 μm za Cu, 3,777 μm za CuAl i 13,94 μm za CuZnPb elektrodu) vidljivo je da je hrapavost najmanja za Cu i da raste s povećanjem broja legirnih elemenata u legurama. Povećanje hrapavosti može biti rezultat stvaranja sloja korozivskih produkata na površini elektrode, kao i anodnog otapanja površine. Za potpuno rasvjetljavanje razlike u mehanizmima korozije ispitanih metala u morskoj vodi nužna je provedba dodatnih istraživanja koja bi uključivala korištenje dodatnih elektrokemijskih metoda, kao i metoda analize površine kao što su SEM/EDS, XRD te XPS ili Augerove elektronske spektroskopije.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata ispitivanja korozijskog ponašanja Cu, CuAl i CuZnPb legure u mirujućoj morskoj vodi i uz miješanje magnetskom miješalicom, kao i pri različitim temperaturama elektrolita (od 10°C do 40°C) može se zaključiti sljedeće:

1. Dinamika morske vode nepovoljno utječe na otpornost na koroziju bakra i njegovih legura, što se očituje u povećanju gustoće korozijske struje i smanjenju polarizacijskog otpora.
2. Povišenje temperature elektrolita uzrokuje jači korozijski napad na ispitivane metale što je također vidljivo na temelju negativnih promjena korozijskih parametara.
3. Ispitivanjem elektroda optičkom mikroskopijom nakon polarizacijskog mjerenja utvrđeno je da su površine elektroda prekrivene slojem korozijskih produkata te je zamjetno heterogeno stanje njihove površine.
4. Nakon polarizacijskih ispitivanja, hrapavost površine raste redom:
Cu < CuAl < CuZnPb, što je izravna posljedica odvijanja anodnih reakcija na površinama elektroda.

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}	$\mu A\ cm^{-2}$
Polarizacijski otpor	R_p	$k\Omega\ cm^{-2}$
Potenciodinamička polarizacijska mjerjenja	PD	
Linearna polarizacijska mjerjenja	LP	

6. LITERATURA

1. *R. Jerčić*, Korozijsko ponašanje legure CuAlMnZu u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split 2021.
2. *E. Stupnišek Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagreb, Zagreb, 2007.
3. *J. R. Davis*, Alloying understanding the basics, ASM International, Materials Park Ohio, USA, 2001.
4. URL: https://www.google.com/search?q=bakar+Cu+za+izradu+kablova&tbm=isch&ved=2ahUKEwjg4GrkdqAAxUewgIHHQEKDi8Q2-cCegQIABAA&oq=bakar+Cu+za+izradu+kablova&gs_lcp=CgNpbWcQAzoECCM QJ1DVAIjXFGckFmgAcAB4AIAB6wGIAaMPkgEGMC4xMi4ymAEAoAEBqgEL Z3dzLXdpei1pbWfAAQE&sclient=img&ei=ig_ZZOqWE56Ei-gPgZS4-AI#imgrc=LBU-xlXxXNia9M (preuzeto 21.8.2023.)
5. *M. Šoš*e, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0,9% NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
6. *M. Matulić*, Korozijsko ponašanje CuAlMn legure u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2017.
7. URL: <https://www.machinemfg.com/brass-vs-tin-bronze-vs-red-copper-vs-white-copper/> (preuzeto 21.8.2023.)
8. *L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, B. Kosec, M. Bizjak, J. Kovač, U. Gabor, M. Gojić*, Influence of heat treatment on the corrosion properties of CuAlMn shape memory alloys, *Corros. Rev.* **37**(6) (2019) 579-589. <https://doi.org/10.1515/correv-2019-0034>
9. URL: <https://www.britannica.com/science/seawater/Dissolved-inorganic-substances> (preuzeto 21.8.2023.)
10. URL: <https://www.irb.hr/content/download/13454/270192> (preuzeto 21.8.2023.)
11. *M. Grgić*, Korozijska svojstva nehrđajućih čelika u morskom okolišu, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2022.
12. *M. Šolić*, Ekologija mora, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, rujan 2005.
13. *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, doi:10.1088/1755-1315/108/2/022037
14. *N. W. Farro, L. Veleva, P. Aguilar*, Copper Marine Corrosion: I. Corrosion Rates in Atmospheric and Seawater Environments of Peruvian Port, The Open Corrosion Journal, **2** (2009) 114-122.
 15. *Y. Zhou, Y. Zhou, Y. Zheng*, AE Monitoring Corrosion-induced Deterioration of Reinforced Concrete Piles in The Simulated Marine Environment, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science **304** (2019) 052112,
 16. *G. D. Bengough, R. M. Jones, R. Pirret*, Diagnosis of Brass Condenser Tube Corrosion, J. Inst. Metals **23** (1920) 65-158.
 17. *D. D. Macdonald, B. C. Syrett, S. S. Wing*, Corrosion of copper-nickel alloy 706 and 715 in flowing sea water – effect of oxygen, Corrosion **34**(9) 289-301.
 18. *W. A. Badawy, R. M. El-Sherif, H. Shehata*, Electrochemical stability of Cu-10Al-5Ni alloy in chloride – sulphate electrolytes, Electrochim. Acta **54** (2009) 4501-4505, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.040>
 19. *M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, A. Kneissl, I. Anžel, S. Gudić, B. Kosec, M. Kliškić*, Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, J. Alloy. Compd. **509** (2011) 9782-9790, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.107>
 20. *L. Vrsalović, S. Gudić, V. Šućurović, I. Ivanić, S. Kožuh, M. Gojić, B. Kosec*, Corrosion study of CuAlNi alloy in stirred H₂SO₄ solution, u: N. Dolić, Z. Zovko Brodarac, S. Brajčinović (ur.), Proceedings Book 19th International Foundryman Conference, Humans-Valuable Resource for Foundry Industry Development, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2021., str. 482–488
 21. *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**(3) (2017) 67– 72.
 22. *L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, S. Gudić, B. Kosec, M. Gojić*, Effect of heat treatment on corrosion properties of CuAlNi shape memory alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **28**(6) (2018) 1149–1156, doi: [https://doi.org/10.1016/S1002-6326\(18\)647521-1](https://doi.org/10.1016/S1002-6326(18)647521-1).

23. *O. Elragei, F. Elshawesh, Hosni M. Ezuber*, Corrosion failure 90/10 cupronickel tubes in a desalination plant, *Desalin. Water Treat.* **21** (2010) 17-22. doi: 10.5004/dwt.2010.1156
24. *Z. Dadić, S. Gudić, L. Vrsalović, D. Kvirgić, I. Ivanić, N. Čatipović*, Different corrosion behavior of CuNi10Fe1Mn alloy condenser tube in seawater, *Proceedings of 9th International Conference Mechanical Technologies and Structural Materials*, S. Jozić, B. Lela (eds.), Croatian Society for Mechanical Technologies, Split, 2019., str. 25-31.
25. *G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh*, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corros. Sci.* **46** (2004) 109–135, [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00257-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00257-3)
26. *A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud*, Electrochemical studies of copper, copper–aluminium and copper–aluminium–silver alloys: impedance results in 0.5 M NaCl, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2657–2668.
27. *L. Vrsalović, M. Matulić, S. Kožuh, I. Ivanić, M. Gojić*, *Proceedings of 7th International Conference Mechanical Technologies and Structural Materials*, S. Jozić, B. Lela (eds.), Croatian Society for Mechanical Technologies, Split, 2019., str. 159-162.
28. *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, <https://doi.org/10.2298/CICEQ200701007G>
29. *J. Morales, P. Esparza, G. T. Fernandez, S. Gonzales, J. E. Garcia, J. Caceres, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia*, A comparative study on the passivation and localized corrosion of α - and β - brass in borate buffer solutions containing sodium chloride – II. X-ray photoelectron and auger electron spectroscopy data, *Corros. Sci.* **37** (1995) 231-239, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)00109-J](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)00109-J)
30. *R. M. El-Sherif, K. M. Ismail, W. A. Badawy*, Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 5139-5150, doi:10.1016/j.electacta.2004.06.027