

Korozijsko ponašanje Cu i CuAl legure u 0,5mol dm⁻³ NaCl otopini bez i u prisutnosti Na₂SO₄

Popec, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:421042>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KOROZIJSKO PONAŠANJE Cu I CuAl LEGURE U
0,5 mol dm⁻³ NaCl OTOPINI BEZ I U PRISUTNOSTI Na₂SO₄**

DIPLOMSKI RAD

KRISTINA POPEC

Matični broj: 217

Split, listopad 2020.

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

**KOROZIJSKO PONAŠANJE Cu I CuAl LEGURE U
0,5 mol dm⁻³ NaCl OTOPINI BEZ I U PRISUTNOSTI Na₂SO₄**

DIPLOMSKI RAD

KRISTINA POPEC

Matični broj: 217

Split, listopad 2020.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS**

**CORROSION BEHAVIOR OF Cu AND CuAl ALLOY IN 0.5
mol dm⁻³ NaCl SOLUTION WITHOUT AND IN THE
PRESENCE OF Na₂SO₄**

DIPLOMA THESIS

KRISTINA POPEC

Parent number: 217

Split, October 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

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

Mentor: prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

Pomoć pri izradi:

KOROZIJSKO PONAŠANJE Cu I CuAl LEGURE U 0,5 mol dm⁻³ NaCl OTOPINI BEZ I U PRISUTNOSTI Na₂SO₄

Kristina Popec, 217

Sažetak:

Cilj ovog rada bio je ispitati korozijsko ponašanje 99,9% Cu i legure CuAl u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i u prisustvu 0,1 i 0,3 mol dm⁻³ Na₂SO₄, pri T = 20 °C i pH ≈ 7,0. Pri tome su korištene elektrokemijske metode mjerenja kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon polarizacijskih mjerenja površina elektroda ispitana je optičkim mikroskopom. Rezultati ispitivanja su pokazali da prisustvo sulfatnih iona u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini značajnije ne utječe na potencijal otvorenog strujnog kruga Cu i CuAl elektrode, pri čemu Cu elektroda pokazuje nešto pozitivniji potencijal u odnosu na CuAl elektrodu. Povećanjem koncentracije sulfatnih iona u NaCl otopini dolazi do porasta vrijednosti polarizacijskog otpora kao i smanjenja vrijednosti gustoće korozijskih struja. Međutim pri pozitivnijim anodnim potencijalima, anodne gustoće struje veće su u prisustvu sulfatnih iona za Cu i CuAl leguru. Ispitivanjem elektroda svjetlosnim mikroskopom nakon polarizacijskih mjerenja utvrđena je opća korozija uz prisustvo površinskih korozijskih produkata pri većim koncentracijama sulfatnih iona.

Ključne riječi: Cu, CuAl, korozija, polarizacija, optička mikroskopija

Rad sadrži: 37 stranica, 27 slika, 2 tablice, 44 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić	predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član
3. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

Datum obrane: 29. listopada 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: Graduate study of Chemical Technology: Materials

Scientific area: Technical science

Scientific field: Chemical engineering

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

Mentor: Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor

Technical assistance:

CORROSION BEHAVIOR OF Cu AND CuAl ALLOY IN 0.5 mol dm⁻³ NaCl SOLUTION WITHOUT AND IN THE PRESENCE OF Na₂SO₄

Kristina Popec, 217

Abstract:

The aim of this study was to examine the corrosion behavior of 99.9% Cu and CuAl alloy in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution without and in the presence of 0.1 and 0.3 mol dm⁻³ Na₂SO₄, at T = 20 °C and pH ≈ 7.0. For this purpose electrochemical methods such as measuring the potential of an open circuit, linear and potentiodynamic polarization were used. After polarization measurements, the electrode surfaces were examined with an optical microscope. The results showed that the presence of sulfate ions in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution did not significantly affect the open circuit potential of the Cu and CuAl electrode, and the Cu electrode showed a slightly more positive potential compared to the CuAl electrode. Increasing the concentration of sulfate ions in the NaCl solution leads to an increase in the value of the polarization resistance as well as a decrease in the value of the corrosion current density. However, at more positive anodic potentials, the anodic current densities are higher in the presence of sulfate ions for Cu and CuAl alloys. Examination of the electrodes by light microscopy after polarization measurements revealed general corrosion and the presence of surface corrosion products at higher concentrations of sulfate ions.

Keywords: Cu, CuAl, corrosion, polarization, optical microscopy

Thesis contains: 37 pages, 27 figures, 2 tables, 44 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, Assistant Professor | member |
| 3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor | supervisor |

Defence date: October 29th, 2020.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od srpnja do listopada 2020 godine.

Od srca zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na izdvojenom vremenu, nesebičnoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Ovaj bi rad posvetila svome ocu Vladi bez kojeg ne bi bila ovo što sam danas. Hvala ti tata na svemu.

Ogromnu zahvalnost dugujem svojoj obitelji što su se iskreno radovali svim mojim položenim ispitima, od srca navijali za mene te mi pružili iznimnu podršku, pomoć i ohrabrenje.

Zahvaljujem se Josipu, koji je tijekom svih godina mog studiranja bio uz mene, na bezrezervnoj potpori i ogromnom razumijevanju.

Veliko hvala svim mojim kolegama koji su me bezuvjetno podržavali i pomagali u obavljanju studentskog posla.

Hvala svim mojim prijateljima, a posebno Kseniji i Petri s kojima sam uživala u studentskim danima.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Ispitati korozijsko ponašanje Cu i CuAl legure u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu 0,1 i 0,3 Na_2SO_4 , pri $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} \approx 7,0$ elektrokemijskim metodama kao što su metoda mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne i potenciodinamičke polarizacije.
2. Na temelju provedenih mjerenja odrediti vrijednosti polarizacijskog otpora te gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala.
3. Korodirane površine uzoraka ispitati optičkim mikroskopom i zaključiti do kojeg oblika korozije dolazi u ispitivanim otopinama.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ispitati korozijsko ponašanje 99,9% Cu i legure CuAl u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu $0,1$, i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 , pri $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\text{pH} \approx 7,0$. Pri tome su korištene elektrokemijske metode mjerenja kao što su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne i potenciodinamičke polarizacije. Nakon polarizacijskih mjerenja površina elektroda ispitana je optičkim mikroskopom. Rezultati ispitivanja su pokazali da prisustvo sulfatnih iona u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini značajnije ne utječe na potencijal otvorenog strujnog kruga Cu i CuAl electrode, pri čemu Cu elektroda pokazuje nešto pozitivniji potencijal u odnosu na CuAl elektrodu. Povećanjem koncentracije sulfatnih iona u NaCl otopini dolazi do porasta vrijednosti polarizacijskog otpora kao i smanjenja vrijednosti gustoće korozijskih struja. Međutim pri pozitivnijim anodnim potencijalima, anodne gustoće struje veće su u prisustvu sulfatnih iona za Cu i CuAl leguru. Ispitivanjem elektroda svjetlosnim mikroskopom nakon polarizacijskih mjerenja utvrđena je opća korozija uz prisustvo površinskih korozijskih produkata pri većim koncentracijama sulfatnih iona.

Ključne riječi: Cu, CuAl, korozija, polarizacija, optička mikroskopija

SUMMARY

The aim of this study was to examine the corrosion behavior of 99.9% Cu and CuAl alloy in 0.5 mol dm^{-3} NaCl solution without and in the presence of 0.1, 0.3 and 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 , at $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{pH} \approx 7.0$. For this purpose electrochemical methods such as measuring the potential of an open circuit, linear and potentiodynamic polarization were used. After polarization measurements, the electrode surfaces were examined with an optical microscope. The results showed that the presence of sulfate ions in 0.5 mol dm^{-3} NaCl solution did not significantly affect the open circuit potential of the Cu and CuAl electrode, and the Cu electrode showed a slightly more positive potential compared to the CuAl electrode. Increasing the concentration of sulfate ions in the NaCl solution leads to an increase in the value of the polarization resistance as well as a decrease in the value of the corrosion current density. However, at more positive anodic potentials, the anodic current densities are higher in the presence of sulfate ions for Cu and CuAl alloys. Examination of the electrodes by light microscopy after polarization measurements revealed general corrosion and the presence of surface corrosion products at higher concentrations of sulfate ions.

Keywords: Cu, CuAl, corrosion, polarization, optical microscopy

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Bakar	2
1.2. Dobivanje bakra	3
1.3. Legure bakra	5
1.3.1. Cu-Al legure	7
1.4. KOROZIJA	10
1.4.1. Vrste korozije s obzirom na mehanizam.....	12
1.4.1.1. <i>Kemijska korozija</i>	<i>12</i>
1.4.1.2. <i>Elektrokemijska korozija metala.....</i>	<i>13</i>
1.4.2. Korozijsko ponašanje bakra i legura bakra.....	14
1.4.3. Metode mjerenja korozije	15
1.4.3.1. <i>Određivanje potencijala otvorenog kruga</i>	<i>16</i>
1.4.3.2. <i>Potenciodinamička polarizacijska metoda</i>	<i>17</i>
1.4.1.3. <i>Metoda linearne polarizacije</i>	<i>19</i>
2. EKSPERIMENTALNI DIO	21
2.1. Korišteni materijali i otopine	21
2.2. Provedba ispitivanja	21
3. REZULTATI.....	24
3.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga	24
3.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije	26
3.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda	27
3.4. Ispitivanje korodiranih površina svjetlosnim mikroskopom.....	29
4. RASPRAVA	31
5. ZAKLJUČCI.....	34
6. LITERATURA.....	35

UVOD

Bakar i legure bakra neki su od najsvestranijih dostupnih inženjerskih materijala. Kombinacija fizikalnih svojstava poput čvrstoće, vodljivosti, otpornosti na koroziju, obradivosti i duktilnosti čini bakar i njegove legure prikladnim za vrlo široki spektar praktičnih primjena. Navedena svojstva se mogu dodatno poboljšati varijacijama u sastavu i proizvodnim metodama.¹⁻³

Trošenje materijala u tijeku njihove primjene predstavlja veliki ekonomski problem na svjetskoj razini. Jedan od dominantnih oblika trošenja materijala je i korozija koja predstavlja negativno međudjelovanje između materijala (uobičajeno metala) i njegove okoline. Koroziju metala karakterizira prijenos elektrona prilikom čega metali gube elektrone i prelaze u pozitivno nabijene ione. Ioni metala u okolnoj otopini podliježu sekundarnim reakcijama te s drugim ionima prisutnim u okolišu tvore korozijske produkte.⁴ Korozija predstavlja značajan problem, a zaštita od korozije iziskuje velike troškove. Uslijed djelovanja korozijskih procesa može doći do urušavanja mostova i zgrada, puknuća naftnih i plinskih cjevovoda, korodirani električni kontakti mogu uzrokovati požare, a može doći i do ugrožavanja zdravlja ljudi u slučaju korozije metalnih medicinskih implantata.⁵

Korozija predstavlja jedan od glavnih problema primjene materijala izloženih agresivnom okolišu, a bakar i njegove legure promatraju se kao obećavajući materijali pogodni za takvu primjenu. Upotreba legura bakra može donijeti poboljšanja u vidu nižih troškova održavanja, dužeg vijeka trajanja te u pogledu visoke pouzdanosti i recikličnosti.⁶ Stoga su važna istraživanja elektrokemijskog ponašanja Cu-legura izloženih djelovanju različitih agresivnih iona. Najčešći korozijski agens u prirodi je kloridni ion pa je fokus velike većine ispitivanja upravo korozijsko ponašanje Cu i Cu-legura u kloridnim otopinama.⁷⁻⁹ Kako su uz kloridne ione, često u industrijskoj praksi prisutni i sulfatni ioni, u ovom istraživanju je proučavana korozija CuAl legure u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu sulfatnih iona koncentracije $0,1$ i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$.

1. OPĆI DIO

1.1. Bakar

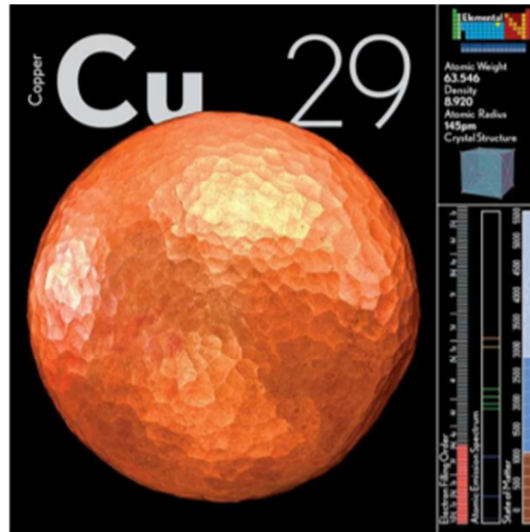
Bakar (lat. *Cuprum*) je kemijski element prve grupe periodnog sustava (po Mendeljejevu), kemijskog simbola Cu, atomskog broja 29 i atomske mase 63,546. U periodnom sustavu elemenata (slika 1) bakar se nalazi u 11 skupini. Spada u teške obojene metale, temperature taljenja 1083 °C i specifične težine 8,92 kg/cm³. Elementarni bakar je jedan od triju najpoznatijih obojenih metala, metal sjajne svijetlo crvene do crvenkasto-smeđe specifične „bakrene“ boje (slika 2).^{10,11}

1	2																	18	19																					
1	H																	He																						
3	Li	4	Be																	10	Ne																			
11	Na	12	Mg																	18	Ar																			
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr					
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe					
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Hf	59	Ta	60	W	61	Re	62	Os	63	Ir	64	Pt	65	Au	66	Hg	67	Tl	68	Pb	69	Bi	70	Po	71	At	72	Rn					
87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Rf	91	Db	92	Sg	93	Bh	94	Hs	95	Mt	96	Ds	97	Rg	101	Uu	102	Uu	103	Uu	104	Uu	105	Uu	106	Uu	107	Uu	108	Uu			
		58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu											
		90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr											

Slika 1. Položaj bakra u periodnom sustavu elemenata¹²

Bakar ima izvrsnu električnu i toplinsku vodljivost, dobru otpornost na koroziju i povoljna mehanička svojstva (vlačna čvrstoća je 200 – 450 N mm⁻²). Poslije srebra ima najveću električnu vodljivost u odnosu na ostale metale. Toplinska vodljivost bakra je šest puta veća u odnosu na željezo te dva puta veća od toplinske vodljivosti aluminija. Relativno je mekan, ali i žilav. Dobro se spaja lemljenjem i zavarivanjem, može se legirati s različitim elementima pri čemu se dobiju tehnički značajne legure.¹

Bakar kristalizira u plošno centriranoj kubičnoj rešetki. Dobro se obrađuje plastičnom deformacijom pa se može valjati u tanke limove i izvlačiti u tanke žice.¹



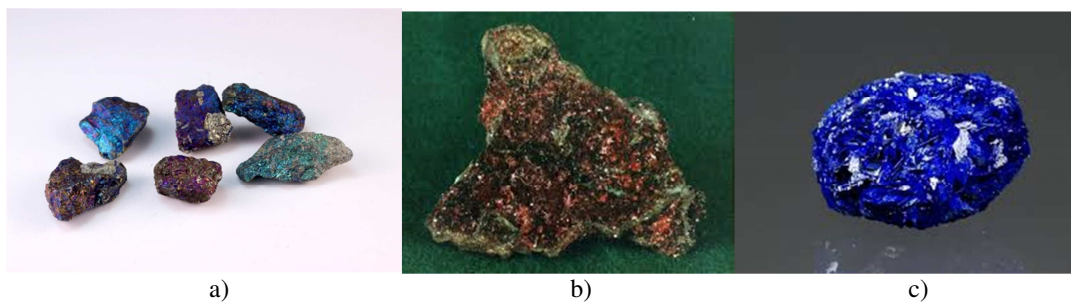
Slika 2. Karakteristična crvenkasto-smeđa boja bakra¹¹

1.2. Dobivanje bakra

Bakar se u prirodi može pronaći i kao elementarna tvar, ali se pretežno javlja u obliku različitih ruda:¹³

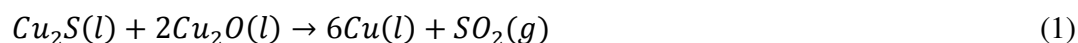
- sulfidnih: halkopirit (CuFeS_2), bornit (Cu_3FeS_3), kovelin (Cu_5S) i halkozin (Cu_2S)
- sulfatnih: halkantit ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) i bronhatit ($\text{CuSO}_4 \times 3\text{Cu}(\text{OH})_2$)
- sulfo-arsenidnih: enargit ($3\text{Cu}_2\text{S} \times 3\text{As}_2\text{S}_3$)
- sulfo-antimonatnih: tetraedrit ($3\text{Cu}_2\text{S} \times \text{Sb}_2\text{S}_3$)
- oksidneih: kuprit (Cu_2O) i melakonit (CuO)
- silikatnih: hrizokola ($\text{CuSiO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$)
- karbonatnih: malahit ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$) i azurit ($2\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$).

Na zemljinoj površini može se naći u obliku plavog azurita, zelenog malahita ili kao crvena stijena kao što je prikazano na slici 3.¹⁴⁻¹⁶



Slika 3. a) halkopirit,¹⁴ b) kuprit¹⁵ i c) azurit¹⁶

Količina bakra u rudama je relativno mala (2-5%), stoga se mora prethodno koncentrirati uklanjanjem jalovine. Koncentriranje se vrši postupkom flotacije (lat. *fluo* - plivati). Koncentrat sulfidne rude se prži u cilju uklanjanja dijela sumpora, pri čemu dolazi i do oksidacije željeza i stvaranja železovog(III) oksida. Dobiveni produkt miješa se s koksom i kremenim pijeskom i zatim tali pri čemu dolazi do redukcije železovog(III) oksida u željezo(II) oksid i njegove reakcije sa silicijevim oksidom te nastajanja troske železovog(II) silikata. Nakon uklanjanja troske kroz talinu se propuhuje zrak u konverterima pri čemu dolazi do oksidacije sumpora i novog stvaranja troske koja pliva na površini. Nakon uklanjanja troske preostala je samo talina bakrovog(I) sulfida koji reagira s bakrovim(I) oksidom pri čemu nastaje sirovi ili blister bakar prema reakciji (1).¹³



Dobivanje bakra iz karbonatnih ruda je jednostavnije, a zasniva se na prevođenju karbonata u oksid koji se reducira koksom. Daljnje pročišćavanje sirovog bakra vrši se postupcima elektrolitske rafinacije.¹³ S povećanjem čistoće, toplinska i električna vodljivost bakra rastu, kao i njegova cijena.

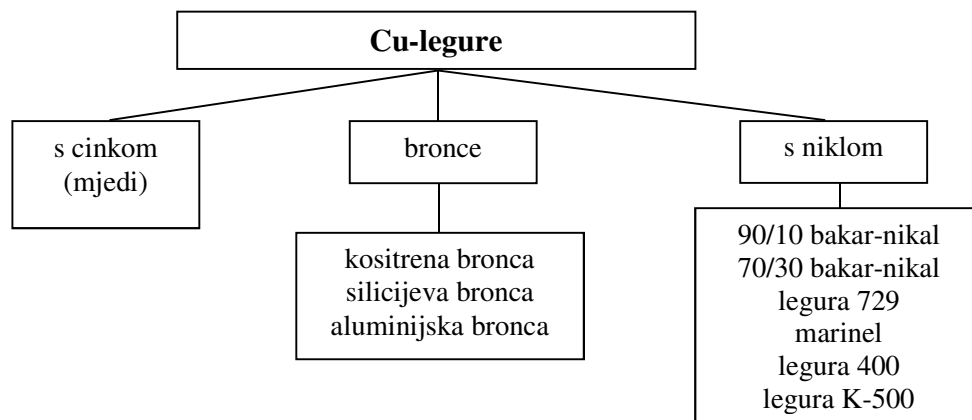
1.3. Legure bakra

Različite vrste atoma mogu se miješati u čvrstom i tekućem stanju, pri čemu nastaju legure ili slitine. Makroskopski gledano, legure su homogene tvari koje imaju svojstva metala, a sastoje se od dva ili više elemenata od kojih najmanje jedan mora biti metal. Legure mogu imati sređen ili statistički raspored atoma, koji se rijetko ostvaruje u potpunosti. Bakar je praktički jedini metal koji se u većim količinama upotrebljava u čistom stanju.⁸

Najveći broj elemenata miješa se ili legira s drugim elementima da bi se dobili materijali boljih svojstava. Prilikom miješanja dva metala mogući su sljedeći slučajevi:

- metali se miješaju: atomi dodanog ili legirajućeg metala ulaze u kristalnu rešetku osnovnog metala ili matrice, te nastaju kristali mješanci ili čvrste otopine. Postoje dvije vrste čvrstih otopina: supstitucijske i intersticijske.
- metali stvaraju intermedijarnu fazu ili intermetalni spoj sa strukturom koja se razlikuje od strukture polaznih metala.⁸

Bakrene se legure obično klasificiraju prema glavnim legirnim elementima, ali svaka pojedina vrsta može sadržavati i druge elemente koji imaju značajan utjecaj na specifična svojstva. Glavne vrste legura označene su tradicionalnim imenima: mjedi i bronce. Mjedi su legure bakra s cinkom kojima mogu biti dodani i drugi elementi, dok su bronce legure bakra s kositrom. Bronce mogu sadržavati i druge legirne elemente kao što su olovo, aluminij, željezo, mangan, berilij, silicij, itd. Bakrene, kao i sve ostale legure, mogu se dijeliti na ljevačke i gnječilačke. Na slici 4 shematski je dana osnovna klasifikacija bakrenih legura:¹⁷



Slika 4. Osnovna klasifikacija legura bakra¹⁷

Optimizacija mehaničkih svojstava, kao što su čvrstoća, duktilnost (oblikovnost) te toplinska stabilnost, glavna je svrha legiranja bakra, pri čemu ne dolazi do smanjenja električne ili toplinske vodljivosti i korozijske otpornosti. Bakar i njegove legure pogodne su za obradu prešanjem, kovanjem i toplim valjanjem. Kod nekih legura, pomoću metoda toplinske obrade, moguće je postići čvrstoću koja je slična čvrstoći alatnog čelika.⁴

Po proizvodnji i primjeni, bakar i njegove legure nalaze se odmah iza željeza/čelika i aluminijske. Legura bakra s cinkom, mjed sadrži 10-40% cinka. Osim obične mjedi postoje i specijalne vrste mjedi koje kao legirajuće dodatke sadrže još i aluminij, kositar, nikal, željezo, mangan, silicij i dr. Mjed ima široku primjenu u izradi dekorativnih predmeta, namještaja, puhačkih instrumenata i dr. zbog stabilnosti na zraku i lijepog izgleda.

Visokim legiranjem bakra s cinkom i niklom dobije se novo srebro (alpaka), koji se primjenjuje u izradi pribora za jelo i dekorativnih predmeta. Novo srebro je vrlo otporno na kloride i organske kiseline, odnosno ne postoji opasnost od trovanja bakrom.⁴

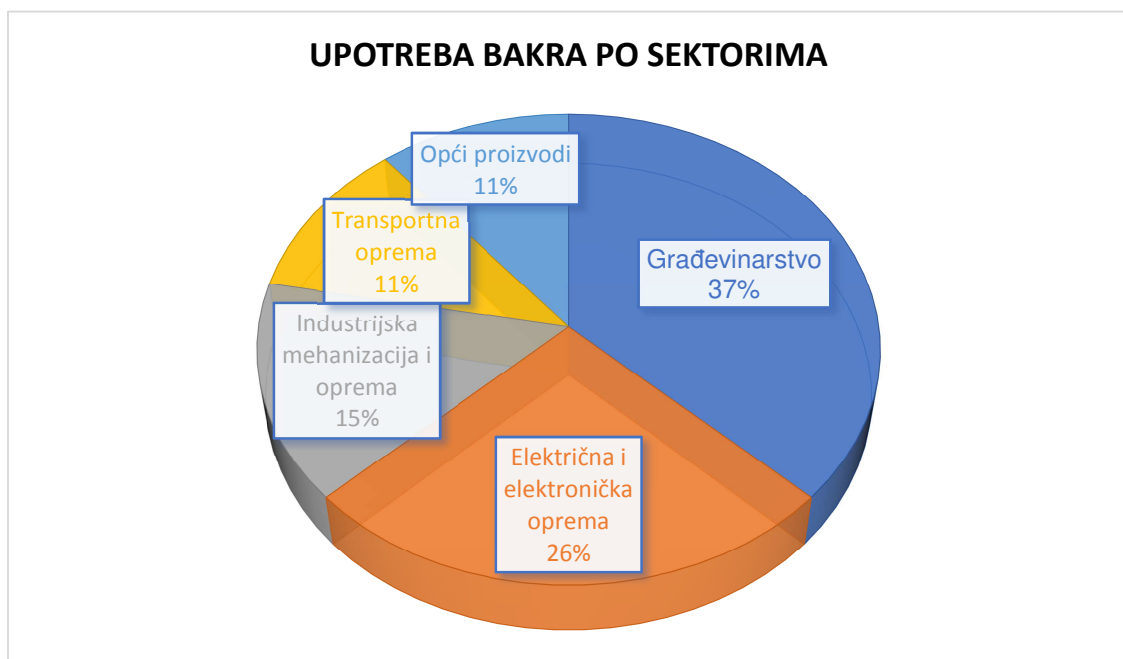
Bronce su legure bakra u kojima glavni legirajući element nije ni Ni ni Zn, odnosno legure bakra s kositrom uz dodatak aluminijske, silicij, olova, fosfora i dr. Klasificiraju se prema glavnom legirajućem elementu.¹⁷

Vrste bronci ovisno o sastavu:

- Prava ili kositrena bronca sadrži više do 80 % Cu. Tvrđa je od bakra i pogodnija za lijevanje i poliranje. Viši maseni udio kositra (do 27 %) povisuje tvrdoću i čvrstoću, a smanjuje žilavost.
- Fosforna bronca sadrži male količine fosfora čime se postiže veća tvrdoća i žilavost.
- Topovska ili Uhacijeva bronca sadrži 92% Cu i 8% Sn, a koristila se za izradu topova.
- Bronca za lijevanje zvona sadrži 75-80% Cu i 25-20% Sn.
- Bronca za novce i medalje uz bakar sadrži 2-6% Sn i 1% Zn.
- Crveni lijev ili strojarska bronca je legura bakra, kositra i cinka koja se koristi za izradu ležajeva, zupčanika i drugih dijelova strojeva.
- Aluminijska bronca je legura bakra i aluminijske, dobro se obrađuje i kemijski je otporna.

- Niklena bronca, sadrži uz bakar još i 8-16 % Ni i 1-3 % Al. Zbog velike tvrdoće služi za otkivke na višim temperaturama.
- Silicijska bronca je legura bakra sa 0,02-0,5 % Si koja je otporna na djelovanje kiseline.
- Olovna bronca može sadržavati manje bakra od ostalih bronci (samo 50 %). Zbog dobrih kliznih svojstava upotrebljava se za ležajeve u strojarstvu.¹⁸

Najvažnije djelatnosti u kojima se primjenjuju bakar i njegove legure te postotak primjene prikazan je na slici 5.



Slika 5. Upotreba bakra i legura¹⁹

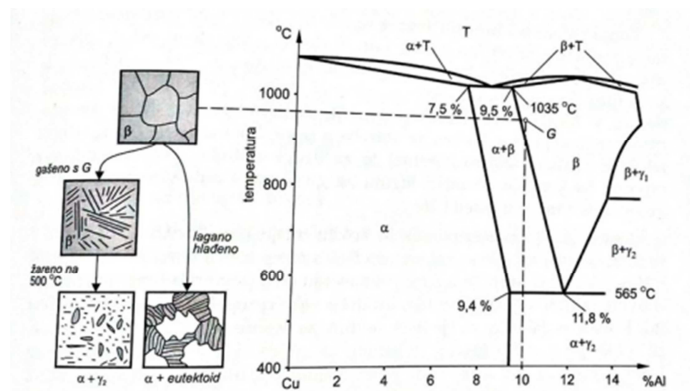
1.3.1. Cu-Al legure

Legure bakra i aluminija, poznate još kao i aluminijeve bronce u kojima je aluminij glavni legirni element, mogu imati različiti sastav pri čemu se maseni postotak aluminija kreće od 5 % do 11 % masenog udjela, dok preostali postotak čini bakar, a također u manjem postotku mogu biti zastupljeni i drugi legirni elementi kao što su željezo, nikal, mangan i silicij. Veći postotak aluminija u leguri dovodi do povećanja tvrdoće i pada duktilnosti kao i povećanja otpornosti na koroziju. Željezo se dodaje u cilju povećanja žilavosti legure, dok se nikal dodaje u cilju poboljšanja mehaničkih svojstava te erozijske i korozijske

otpornosti. Mangan se dodaje aluminijskoj bronci u svrhu dezoksidacije kao i kod proizvodnje čelika. Također utječe povoljno na svojstva livljivosti taline.

Primjena aluminijskih bronci određena je njihovim povoljnim svojstvima, u prvom redu veće čvrstoće i otpornosti na koroziju u usporedbi s drugim bakrenim legurama. Ove legure imaju veću otpornost na tarno trošenje, nisku brzinu korozije u atmosferskim uvjetima, niske brzine oksidacije pri visokim temperaturama i nisku reaktivnost sa sumpornim spojevima i ostalim produktima izgaranja. Imaju i dobru otpornost na koroziju u morskoj vodi.

Aluminijeve bronce dijele se na dvije glavne skupine: prvoj skupini pripadaju Al-bronce koje se oblikuju na hladno i toplo dok u drugu skupinu spadaju lijevane legure. Također se kod Al-bronci kao i kod kositrenih bronci, mogu zanemariti mikrostrukturne promjene uz industrijske uvjete hlađenja ispod 400 °C. Postoji prilično visoka topljivost aluminija u bakru, međutim kod većih udjela aluminija javlja se i nekoliko intermetalnih spojeva koji uglavnom imaju istu kristalnu strukturu i stehiometriju kao spojevi u sustavu bakar-cink. Na slici 6 prikazan je dijagram stanja Cu-Al legure iz kojeg se može vidjeti da do 9,4% Al na sobnoj temperaturi postoji α -čvrsta otopina dobre oblikovljivosti. Kod većih masenih postotaka Al od 9,4% javlja se γ_2 faza, intermetalni spoj sastava Cu_9Al_4 . Kao i druge faze tog tipa, ona je tvrda i krhka. Dijagram pokazuje izvjesnu sličnost sa Fe-C dijagramom za čelik. Kod oba dijagrama prisutne su α -faze. β -faza iz Cu-Al dijagrama odgovara po položaju γ fazi, odnosno austenitu kod čelika, a prisutan je i $(\alpha+\gamma_2)$ -eutektoid. Kao rezultat ovih sličnosti čelika i Al-bronce u odgovarajućim dijagramima, može se aluminijeva bronca s oko 10% Al toplinski obraditi, tako da nastane martenzitna transformacija. Ipak, kristalografiju ovih dvaju materijala treba razlikovati.²⁰



Slika 6. Dijagram stanja legure Cu-Al s prikazom mikrostrukturnih promjena²⁰

Bez obzira na opisane pojave pri toplinskoj obradi, glavna industrijska primjena aluminijske bronce slijedi iz ovih značajki:

- sposobnosti zadržavanja čvrstoće pri povišenim temperaturama, posebno kada su prisutni određeni legirni elementi
- velike otpornosti na oksidaciju pri povišenim temperaturama
- dobre otpornosti na koroziju pri uobičajenim temperaturama uporabe
- dobre otpornosti na trošenje
- lijepog estetskog izgleda.

Značajna zapreka široj uporabi aluminijske bronce vezana je uz poteškoće koje se javljaju kod lijevanja. Zbog lake oksidacije aluminijske legure na povišenim temperaturama prilikom lijevanja se stvara oksidni sloj i troska na tekućoj leguri koje dospijevaju u kalup tijekom lijevanja. Zbog toga se često primjenjuju posebni postupci lijevanja što poskupljuje proizvod.²⁰

Primjenjuju se za proizvodnju kondenzacijskih cijevi i izmjenjivača topline, za izradu osovina, ventila, ležajeva pri radu u teškim uvjetima, zupčanika, neiskrećih alata za rad u industrijama plina, eksploziva i boja te u proizvodnji dekorativnih predmeta.

1.4. KOROZIJA

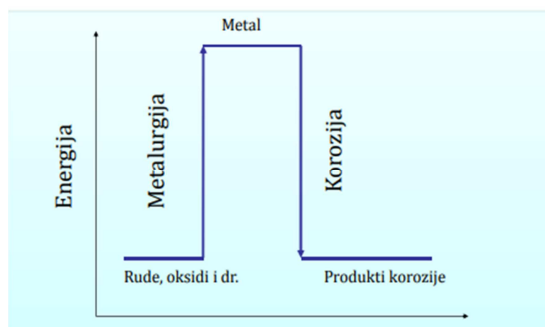
Korozija (lat. *Corrodere* - nagrizati) je fizikalno-kemijska interakcija između materijala i okoliša, što dovodi do negativnih promjena u svojstvima materijala koja mogu voditi k slabljenju nosivosti i funkcionalnosti konstrukcije. Podrazumijeva nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala pod različitim kemijskim i elektrokemijskim, mehaničkim i biološkim djelovanjem okoliša koji u konačnici mogu dovesti do značajnog oštećenja ili potpunog razaranja metala.^{4,21,22}

Korozija je spontan proces koji se ne može spriječiti, samo se može usporiti. Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi. Većina je metala u prirodi u vezanom stanju. Konstrukcijski materijali se dobivaju iz rudače upotrebom energije. Odnosno korištenjem energije taljenja iz prirodnih i stabilnih spojeva proizvode se čisti metali koji su u nestabilnom stanju. Da bi se rude ili prirodni spojevi preradili u metal moraju se podvrgnuti pirometalurškim procesima (slika 7) koji zahtijevaju utrošak energije, a pri tome dobiveni metali prelaze u stanje povišene energije. Prema zakonima termodinamike, teže se vratiti u stabilno, prvobitno prirodno stanje i zato reagiraju s okolinom pri čemu nastaju metalni spojevi na njihovoj površini koji su slični spojevima u kojima ih možemo naći u prirodi.^{22,23}



Slika 7. Nastajanje korozije u prirodi²³

Dakle, prirodna je težnja metala da reagira s drugim tvarima te uz odgovarajuće oslobađanje energije prelazi u stanje niže energije (slika 8). Takvo se stanje postiže korozijskim procesima, prilikom kojih se oslobađa energija, a korozijski produkti su slični početnoj rudači.⁵



Slika 8. Prikaz energetske promjene prilikom dobivanja i korozije metala⁴

Korozija nemetala uključuje i druge razarajuće pojave: starenje, gubljenje mehaničke čvrstoće, drobljenje i bubrenje, odnosno razgradnju (razaranje) kompaktnog materijala. Skup svih tih pojava zove se degradacija ili razgradnja nemetala i proučava se odvojeno od korozije metala.⁴

Koliko je korozijski proces „ekonomski štetan“ najbolje pokazuju studije korozijskih troškova provedene u različitim zemljama u proteklih 70 godina (tablica 1):

Tablica 1. Studije o troškovima uzrokovanih korozijom²⁴

Godina objave studije	Autor	Zemlja	Postotak BDP-a (%)
1950	H. H. Uhlig	SAD	2,1
1970	T. P. Hoar	Velika Britanija	3,5
1974		Japan	1,2
1975	Battelle/NBS	SAD	4,5
2000	DTI	Velika Britanija	2,5-3,5
2002	NACE/FHWA	SAD	3,1

1.4.1. Vrste korozije s obzirom na mehanizam

S obzirom na mehanizam procesa, korozija može biti kemijska i elektrokemijska.

1.4.1.1. Kemijska korozija

Reakcija atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline pri čemu izravno nastaju korozijski produkti naziva se kemijska korozija. Odigrava se u neelektrolitima tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju novi spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi).¹⁸ Vrući plinovi i organske tekućine su najvažniji mediji koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala. Uvjet nastanka kemijske korozije u plinovima je suhoća ovih plinova, tj. njihova visoka temperatura koja ne dopušta nastanak vode ni vodene otopine na metalu, bilo kondenzacijom ili adsorpcijom, jer bi u protivnom došlo do odvijanja elektrokemijske korozije.

Vrući oksidacijski plinovi sadrže kisik i ugljikov dioksid pa s metalima stvaraju okside, primjerice prema jednadžbi:²⁵



Kemijska korozija u organskim tekućinama odvija se samo ukoliko su one bezvodne (tekuća goriva i maziva, otapala za odmašćivanje, smjese ugljikovodika i sl.) Ova vrsta korozije najčešće nastaje djelovanjem maziva na dijelove strojeva.¹⁸

Metali neelektrokemijski korodiraju pri vrućem oblikovanju i spajanju (npr. lijevanju, kovanju, valjanju, izvlačenju, zavarivanju, lemljenju), u industrijskim pećima, motorima s unutarnjim izgaranjem, termoenergetskim postrojenjima, na plohama koje se podmazuju i sl.

Brzina i tok kemijske korozije ovise o sastavu i strukturi metala koji korodira, fizikalnim uvjetima (temperatura, hrapavost površine, naprezanja i napetosti, brzina gibanja okoline), agresivnosti okoline koja okružuje metal (sastav i koncentracija okoline) te fizikalnim i kemijskim svojstvima produkata korozije. Glatke metalne površine manje su sklone koroziji od hrapavih kod kojih je kontaktna površina s okolinom mnogo veća, a sukladno tome i korozija kao površinska reakcija. Onečišćenja na površini metala povećavaju mogućnost pojave korozije zbog nemogućnosti nastajanja kvalitetnog zaštitnog sloja. Lako oksidirajuće legirne komponente značajno smanjuju brzinu korozije u oksidacijskoj sredini.

Naprezanja i napetosti u početku ubrzavaju kemijsku koroziju kao posljedica više energijske razine površine i nepovoljnog utjecaja tih pojava na kvalitetu primarnog sloja produkata korozije.

Kako bi se na osnovu zaštitnog sloja smanjila korozija, korozijski produkti moraju biti kruti i fizikalno-kemijski stabilni pri zadanim uvjetima, dok volumen korozijskih produkata mora biti jednak ili veći od volumena korodirajućeg metala (zaštitni sloj mora potpuno prekriti površinu metala).¹⁸

1.4.1.2. Elektrokemijska korozija metala

Elektrokemijska korozija je oksidacijsko-redukcijski proces, tzv. redoks proces u sustavu metal/elektrolit, koji se sastoji od oksidacije i redukcije. Elektrokemijska korozija metala je najrašireniji oblik korozije metala (oko 95 % korozijskih procesa otpada na elektrokemijsku koroziju). Proces koji se odvija u medijima s ionskom vodljivošću poput prirodne i tehničke vode, vodene otopine kiselina, soli, vlažnog tla, atmosfere ili betona (ako je vlažnost okoline veća od 60%).²³

Elektrokemijska korozija odvija se putem najmanje jedne anodne i jedne katodne reakcije. Jedan od načina da dođe do elektrokemijske korozije je stvaranje mikro-elemenata na tehničkim metalima koji nisu potpuno čisti pa time ni elektrokemijski homogeni. Razlika potencijala može nastati kao posljedica:

- neravnomjernih vanjskih i unutarnjih naprezanja i deformacije
- kristalografske nehomogenosti površine metala
- neravnomjerno nanesenih filmova i prevlaka na metalnoj površini
- elektrolita neujednačenog sastava, koncentracije, brzine protjecanja i temperature
- mikrobiološke kontaminacije s mikroorganizmima koji u vodi reduciraju npr. sulfate u sulfide
- neujednačenog osvjetljenja
- lutajućih struja na podzemnim i podvodnim cjevovodima ili
- neravnomjerne pristupačnosti kisika otopljenog u elektrolitu.

Zbog lokalne razlike potencijala na površini uronjenoj u elektrolit, isti materijal postaje i anoda i katoda.

Drugi način nastanka elektrokemijske korozije je stvaranjem galvanskog članka između dva različita metala koja su u kontaktu preko elektrolita, a imaju različiti elektrodni potencijal.

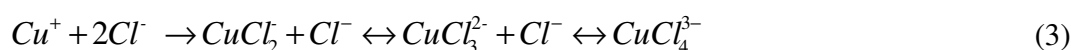
U ovom slučaju metal s negativnijim potencijalom bit će anoda i on će se otapati, dok metal s pozitivnijim potencijalom bit će katoda i na njemu će se odigravati jedna od mogućih reakcija redukcije.

1.4.2. Korozijsko ponašanje bakra i legura bakra

U vlažnoj atmosferi na bakru se stvara sloj zelenkaste patine koji usporava daljnju koroziju, a s vremenom je i potpuno spriječava. Sastav patine ovisi o sastavu atmosfere kojoj je bakar izložen, a uglavnom se sastoji od bakrenog baznog sulfata; $\text{CuSO}_4 \times 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.¹⁸

Istraživanjem procesa korozije bakra u kloridnim otopinama ustanovljeno je da se pri korozijskom potencijalu stvaraju najmanje dvije vrste korozijskih produkata CuCl i Cu_2O . CuCl se brzo formira, a Cu_2O postaje glavna komponenta površinskog filma nakon duljeg vremena boravka u otopini NaCl .^{26,27}

Prema dosadašnjim istraživanjima otapanja bakra u kloridnom mediju, anodna reakcija je reverzibilna, uglavnom zbog snažnog termodinamički povoljnijeg kompleksiranja bakrova iona s kloridnim ionom.²⁶⁻²⁸ Kod katodne reakcije dominira redukcija kisika za koju se smatra da je ireverzibilna. Bakar s kloridnim ionima može tvoriti različite komplekse, kao što su CuCl , CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} ili CuCl_4^{3-} prema reakcijskom slijedu (3).^{29,30}



Lee i Nobe su također pronašli da CuCl_3^{2-} i CuCl_4^{3-} nastaju uz CuCl_2^- pri koncentraciji klorida višoj od 1 mol dm^{-3} .³⁰ U ovim uvjetima nastaju korozijski produkti slabih zaštitnih svojstava. Zbog toga je nužno primijeniti odgovarajuće metode kojima se bakar može štititi od daljnje korozije.

Korozijsku otpornost legura 90Cu-10Ni i 70Cu-30Ni u uvjetima gibanja aerirane morske vode ispitivali su McDonald i suradnici.³¹ Utvrdili su da 70Cu-30Ni legura ima veću otpornost na koroziju pri koncentracijama otopljenog kisika ispod 6,6 ppm, dok se pri većim koncentracijama kisika korozijska otpornost smanjuje i približno je jednaka za obje legure. Ispitivanja Benedettia i suradnika³² na Cu-Al i Cu-Al-Ag legurama u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini su pokazala da prisustvo aluminijske i srebrne povećava korozijsku

otpornost u odnosu na čisti bakar iz razloga što na površini legura uz CuCl i Cu₂O nastaju i AgCl, Al₂O₃, Al(OH)₃ koji posjeduju zaštitna svojstva i smanjuju koroziju.

Mansfeld i suradnici su ispitivali koroziju legura bakra kao što su Cu-Ni, Cu-Al i Cu-Zn u neutralnoj morskoj vodi.³³ Kod ispitivanih legura utvrđeno je otapanje legiranih elemenata izloženih korozivnom mediju, dok je interkristalna korozija zamijećena na uzorcima koji su bili izloženi morskoj vodi u trajanju od 30 dana.

Yamashita i suradnici^{34,35} su zamijetili pojavu interkristalne korozije i korozijskog pucanja uz naprezanje (engl. *stress corrosion cracking*) kod legure Cu-9at.% Al. Badawy i suradnici su ispitivali koroziju CuAlNi legure u kloridno-sulfatnim otopinama različite vrijednosti pH i utvrdili su da je legura korozijski najstabilnija u pH području 7-9 te da prisustvo sulfata u otopinama klorida u koncentraciji oko 0,1 mol dm⁻³ dovodi do pasivacije površine legure.³⁶

1.4.3. Metode mjerenja korozije

Za praktične primjene jako su važne brze i točne metode mjerenja brzine korozije. Zbog elektrokemijske prirode korozijskih procesa primjenjuju se različite elektrokemijske metode kako bi se odredila brzina korozije. Prednosti elektrokemijskih metoda su:

- relativno kratko vrijeme mjerenja
- visoka točnost
- mogućnost kontinuiranog praćenja korozije.

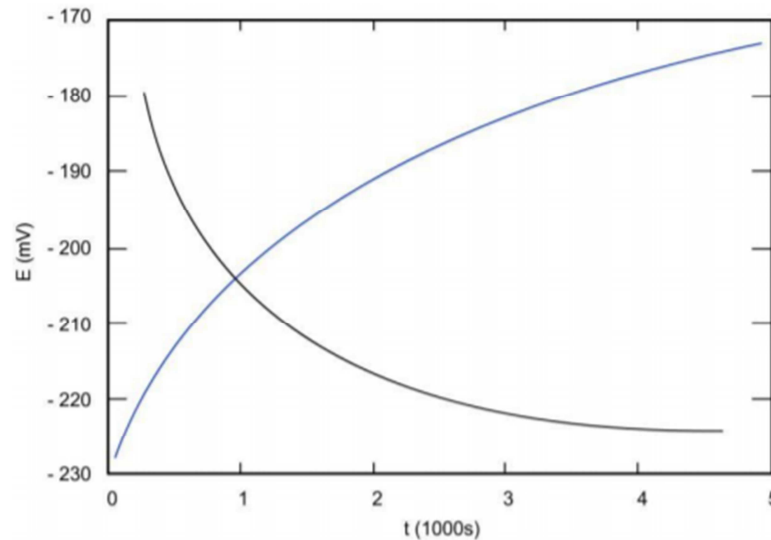
Glavni nedostatak pojedinih elektrokemijskih metoda je nužni poremećaj korozijskog sustava nametnutom polarizacijom koja dovodi do promjene u površinskoj strukturi i hrapavosti, formiranja površinskih slojeva, itd.³⁷

Kako bi se odredio intenzitet korozije primjenjuju se različite elektrokemijske mjerne tehnike. Razlikuju se:

- tehnike s istosmjernom strujom (engl. *direct current technics*, DC)
- tehnike s izmjeničnom strujom (engl. *alternating current technics*, AC).

1.4.3.1. Određivanje potencijala otvorenog kruga

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav elektrolit-metal stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena (slika 9).²⁶



Slika 9. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga³⁸

Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{OC} ili korozijskom potencijalu E_{kor} . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga E_{OC} , moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju: pozitiviranje vrijednosti E_{OC} s vremenom ukazuju na stabilnost elektrode (stvaranje oksidnog sloja na površini elektrode), dok negativiranje vrijednosti potencijala E_{OC} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziiju).

1.4.3.2. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Butler–Volmerova jednađzba je temelj metode Tafelove ekstrapolacije:⁴

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (4)$$

gdje je:

i – gustoća struje (A cm^{-2})

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

η – prenapon (V)

z – broj elektrona

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

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

T – termodinamička temperatura (K)

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 – 1)

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

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (5)$$

Logaritmiranjem poprima oblik:

$$\eta = \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log i_0 + \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log i \quad (6)$$

Jednađzbu je moguće prikazati i tzv. a naziva se Tafelovom jednađzбом slijedećeg oblika:

$$\eta = a + b \log i \quad (7)$$

pri čemu su Tafelove konstante

$$a_a = \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log i_0 \quad (8)$$

$$b_a = \frac{2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \quad (9)$$

Suprotno, ako se povećava katodni prenapon ubrzava se reakcija redukcije, a smanjuje se reakcija oksidacije. Kada se prenapon poveća toliko da struja oksidacije postane zanemariva Butler-Volmerova jednađzba može se prikazati izrazom (10):

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (10)$$

Jednadžba (10) logaritmiranjem poprima oblik (11):

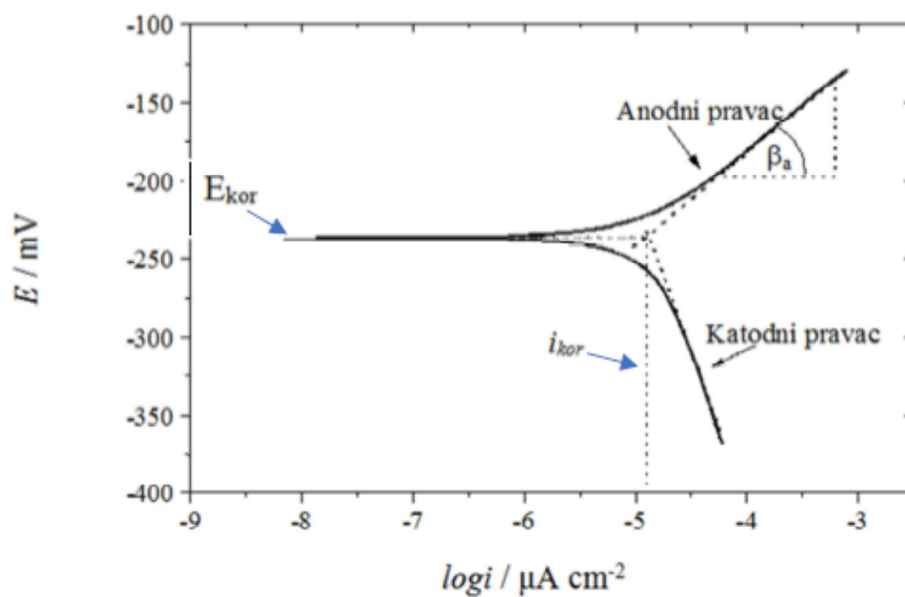
$$\eta = \frac{2,303 RT}{zF\alpha} \log i_0 - \frac{2,303 RT}{zF\alpha} \log i \quad (11)$$

Pri čemu su Tafelove konstante izražene kao:

$$a_k = \frac{2,303 RT}{zF\alpha} \log i_0 \quad (12)$$

$$b_k = -\frac{2,303 RT}{zF\alpha} \quad (13)$$

Rezultati mjerenja prikazuju se grafički u polu-logaritamskom obliku ($E - \log i$) (slika 10). Anodni i katodni pravci se ekstrapoliraju, a gustoće korozijske struje i_{kor} određuju se u sjecištu ekstrapoliranih pravaca.⁴



Slika 10. Potenciodinamička polarizacijska krivulja u području potencijala ± 250 mV oko potencijala otvorenog strujnog kruga⁴

1.4.1.3. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna metoda koja se koristi u svrhu dobivanja informacija o polarizacijskom otporu, odnosno otporu metala prema koroziji. Može se definirati pomoću nagiba krivulje potencijal – struja u blizini korozijskog potencijala. U tom području, gdje je $E = E_{kor} \pm 15$ mV, odnos struje i potencijala je linearan.

Polarizacijski otpor (R_p) određuje se prema jednadžbi (14):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (14)$$

Pomoću određenih vrijednosti polarizacijskog otpora moguće je izračunati korozijsku struju koristeći jednadžbu (15):

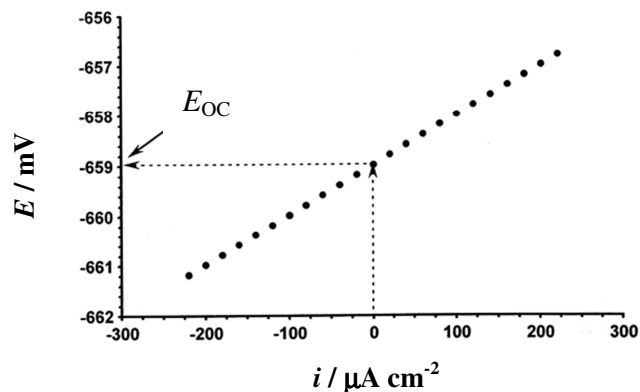
$$i_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303 (b_a + b_k) R_p} \quad (15)$$

gdje je:

i_{kor} – gustoća korozijske struje ($A\ cm^{-2}$)

b_a i b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca ($V\ dekada^{-1}$).⁸

Mjerenje se izvodi polarizacijom radne elektrode na potencijalu koji je 15-20 mV negativniji od potencijala otvorenog strujnog kruga, te njegovom polaganom promjenom u pozitivnom smjeru (brzinom od 0,1-0,2 mV/s) sve do postizanja konačnog potencijala elektrode (koji je 15-20 mV pozitivniji od E_{OC}). Kao odgovor na signal pobude (linearna promjena potencijala) dobije se struja koja se grafički pokazuje u ovisnosti o potencijalu kao na slici 11.



Slika 11. Primjer krivulje linearne polarizacije³⁸

Porastom potencijala uočava se linearan porast gustoće struje. Na potencijalu otvorenog strujnog kruga, struja je jednaka 0. Prolaskom potencijala kroz točku koja odgovara potencijalu otvorenog strujnog kruga polaritet struje se mijenja iz katodnog u anodni.

Zbog svoje nedestruktivnosti ova metoda je pogodna za praćenje promjene vrijednosti polarizacijskog otpora metala ili legura koje su izložene korozivnom mediju kroz duži vremenski period.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Korišteni materijali i otopine

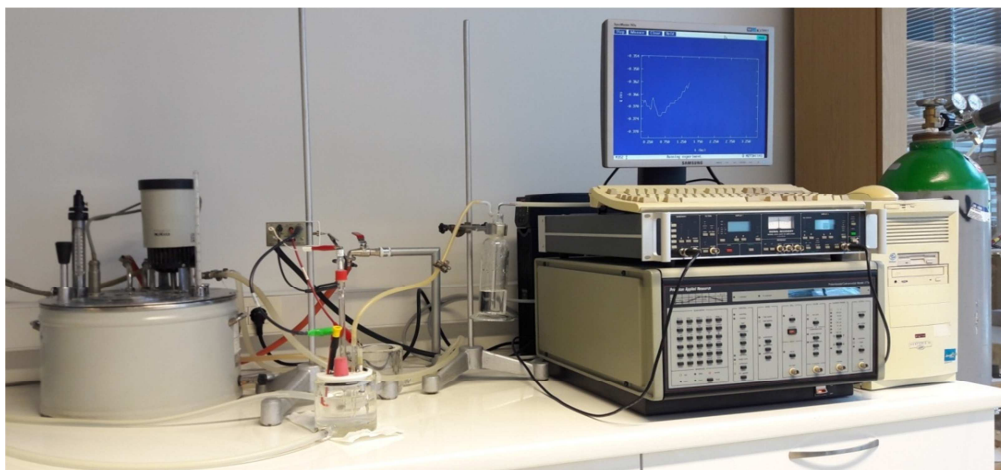
U radu su provedena ispitivanja korozijskog ponašanja 99,9 % Cu i legure Cu-9,1Al u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i u prisustvu 0,1 i 0,3 mol dm⁻³ Na₂SO₄, pri T = 20 °C i pH ≈ 7,0. Bakar navedene čistoće nabavljen je komercijalno u obliku šipke proizvođača Sigma-Aldrich, dok je legura Cu-9,1Al proizvedena taljenjem tehnički čistih komponenti (Cu i Al) u indukcijskoj peći u inertnoj atmosferi argona, a zatim je metodom kontinuiranog lijevanja dobivena šipka odgovarajućeg promjera i duljine. Rezanjem šipki dobiveni su uzorci u obliku malih valjaka od kojih su napravljene elektrode za elektrokemijska mjerenja. Lemljenjem izoliranih bakrenih žica s bazom valjaka ostvaren je potreban električni kontakt, a zatim su zalemljeni uzorci sa svih strana zaštićeni poliakrilatnom masom. Radnu površinu svake elektrode predstavljala je neizolirana baza valjaka koja je prije svakog mjerenja mehanički obrađena vodobrusnom metodom na uređaju Metkon Forcipol 1V (proizvođača Metkon, Turska) koristeći pritom brusne papire finoće 240 do 1500. Nakon brušenja uzorci su ultrazvučno isprani u etanolu i u deioniziranoj vodi u trajanju od 5 minuta pri temperaturi od 30 °C, te uronjeni u elektrokemijsku ćeliju u kojoj su se provodila mjerenja.

Elektroliti za elektrokemijska ispitivanja pripremljeni su otapanjem izračunatih i izvaganih količina soli NaCl i Na₂SO₄ (p.a. čistoće, proizvođača Kemika, Zagreb) u deioniziranoj vodi dok je pH otopine podešen na vrijednost 7 ukapavanjem otopine NaOH koncentracije 0,1 mol dm⁻³. pH vrijednost otopine praćena je pomoću pH-metra Seven Multi proizvođača Metler Toledo, Švicarska.

2.2. Provedba ispitivanja

Elektrokemijske metode ispitivanja korozije Cu i CuAl uzoraka provedena su na aparaturi prikazanoj na slici 12, a koja se sastojala od potenciostata/galvanostata PAR M273A proizvođača Princeton Applied Research, SAD, troelektrodne staklene elektrokemijske ćelije dvostrukih stjenki koja omogućuje termostatiranje elektrolita, termostata Huber Kiss proizvođača Huber, Njemačka, pomoću kojeg je provedeno održavanje stalne željene temperature elektrolita, računala povezanog s potenciostatom/galvanostatom preko kojeg su

se vodila elektrokemijska mjerenja odgovarajućim računalnim programima. U elektrokemijskoj ćeliji se nalazila referentna zasićena kalomel elektroda (ZKE), platinska pločasta protuelektroda te pripremljena radna elektroda.



Slika 12. Aparatura za elektrokemijska ispitivanja

Na prikazanoj aparaturi provedena su slijedeća elektrokemijska mjerenja:

1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC})

Mjerenja su provedena odmah nakon uranjanja elektrode u otopinu elektrolita u otvorenom strujnom krugu tijekom 60 minuta, sve do uspostave konstantne vrijednosti potencijala. Vrijednosti potencijala snimane su svakih 20 sekunda.

2. Određivanje polarizacijskog otpora

Metoda linearne polarizacije, odnosno određivanja polarizacijskog otpora, zasniva se na potenciostatskoj polarizaciji, pri čemu je elektroda polarizirana u području potencijala od -20 do 20 mV od potencijala otvorenog kruga s brzinom promjene potencijala od $0,2 \text{ mV s}^{-1}$.

3. Određivanje korozivskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije

Potenciodinamička polarizacijska metoda provedena je polarizacijom elektrode od početnog katodnog potencijala (-250 mV prema E_{OC}) do konačnog potencijala koji je iznosio 0,8 V, uz brzinu polarizacije od $0,5 \text{ mVs}^{-1}$. U cilju određivanja korozivskih parametara korištena je metoda Tafelove ekstrapolacije.

Kako bi se utvrdilo stanje korodiranih površina elektroda nakon polarizacijskih mjerenja, korišten je svjetlosni mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. (slika 13) pri različitim uvećanjima.

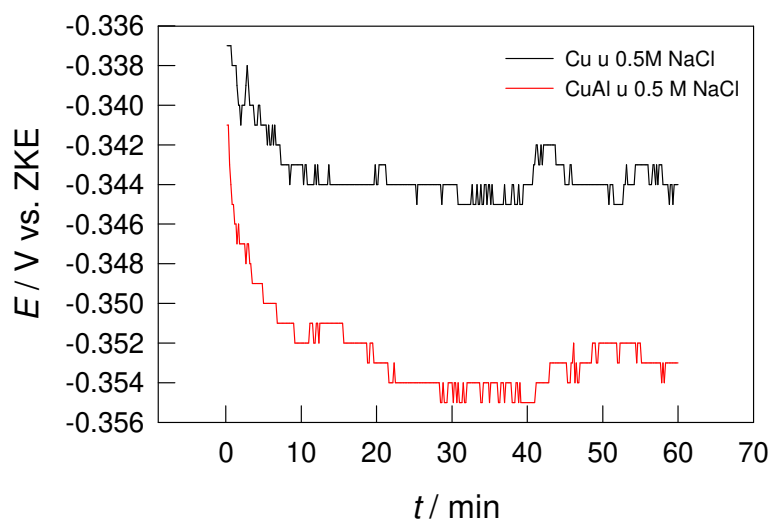


Slika 13. Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

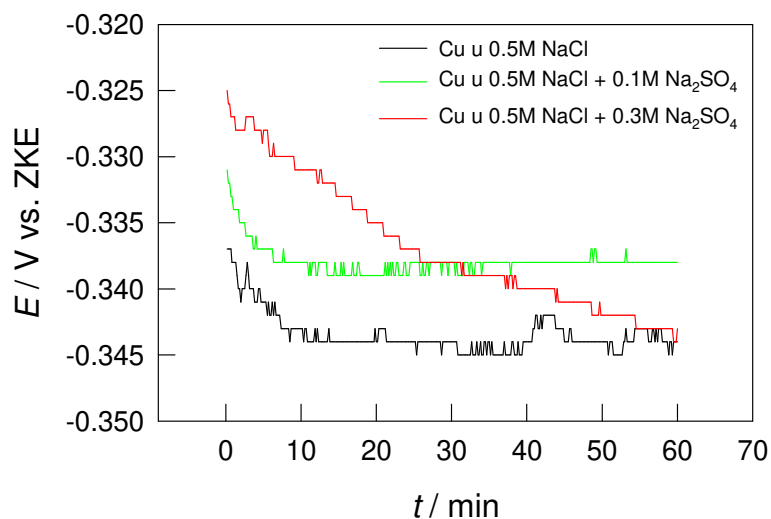
3. REZULTATI

3.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga

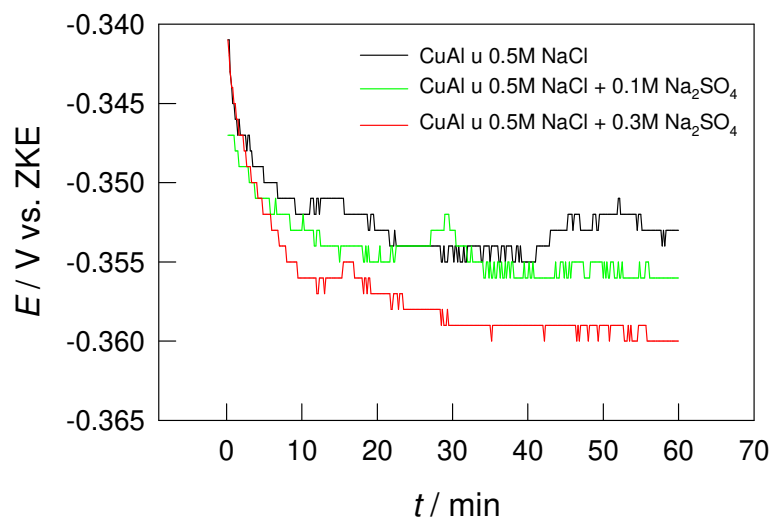
Rezultati praćenja vremenske promijene potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu i CuAl leguru u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 prikazani su na slikama 14-16.



Slika 14. Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga Cu i CuAl elektroda u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini



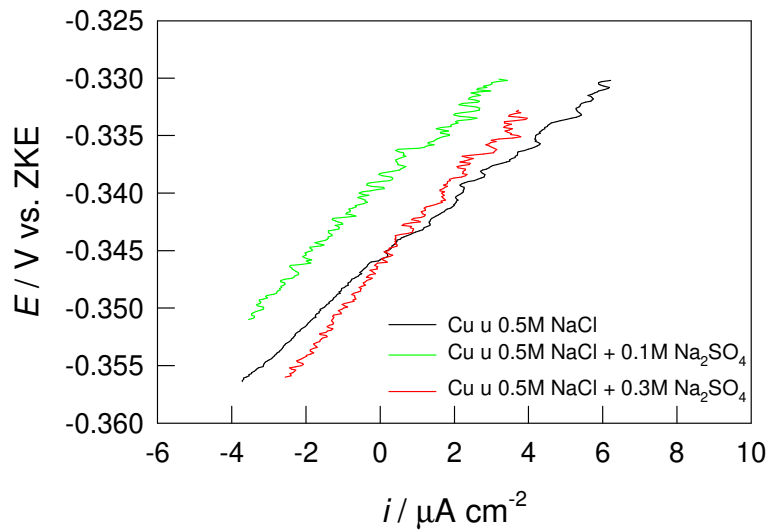
Slika 15. Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga Cu elektroda u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu Na_2SO_4 otopine koncentracije $0,1$ i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$



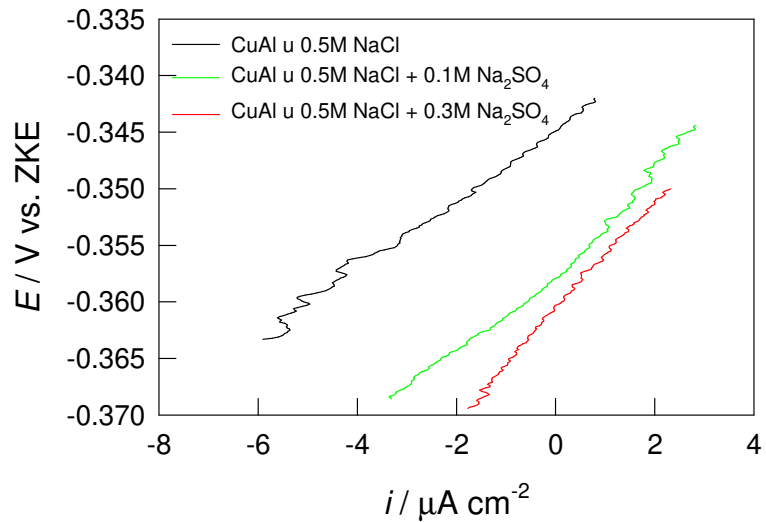
Slika 16. Vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga CuAl elektroda u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu Na₂SO₄ otopine koncentracije 0,1 i 0,3 mol dm^{-3}

3.2. Mjerenje metodom linearne polarizacije

Na slikama 17 i 18 prikazani su rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije za Cu i CuAl leguru u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu sulfatnih iona koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$.



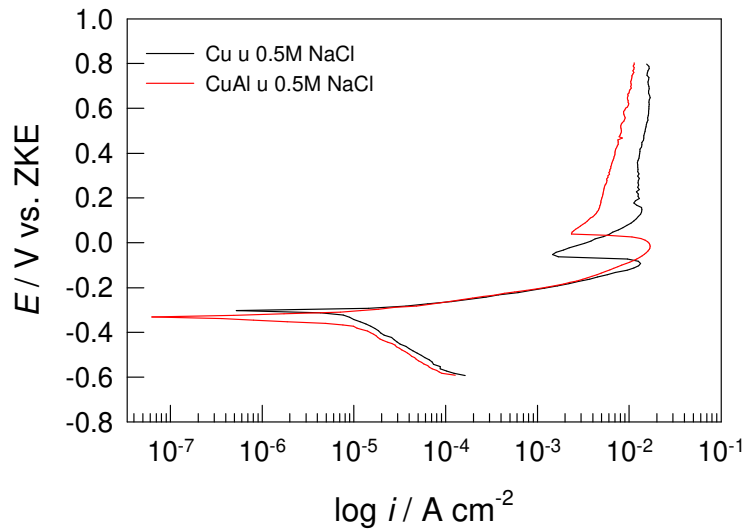
Slika 17. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ Na₂SO₄



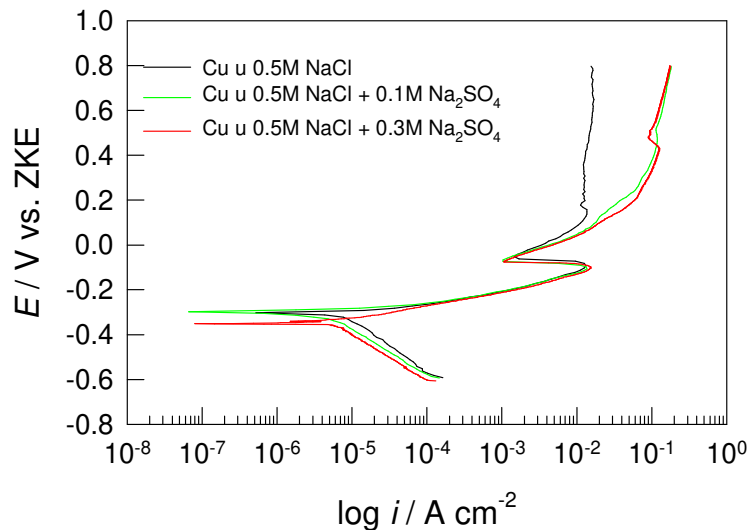
Slika 18. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za CuAl u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ Na₂SO₄

3.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda

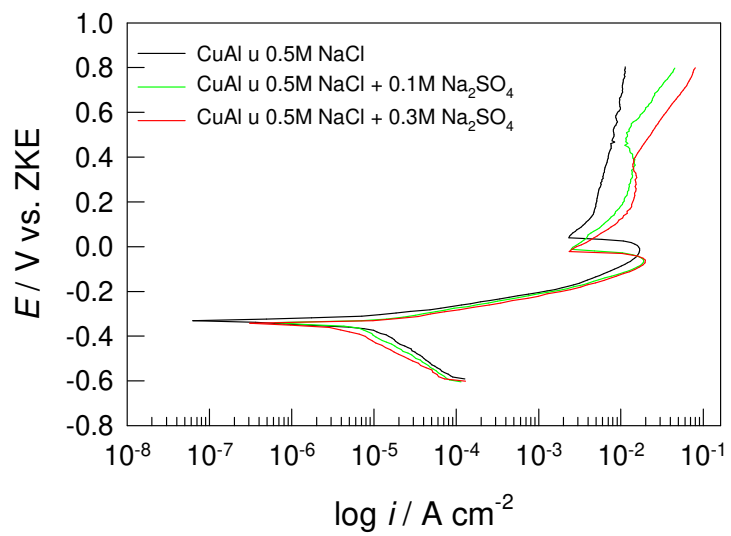
Na slikama 19-21 prikazani su rezultati ispitivanja potenciodinamičkom polarizacijskom metodom za Cu i CuAl leguru u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu sulfatnih iona koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 19. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu i CuAl uzorke u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini



Slika 20. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4



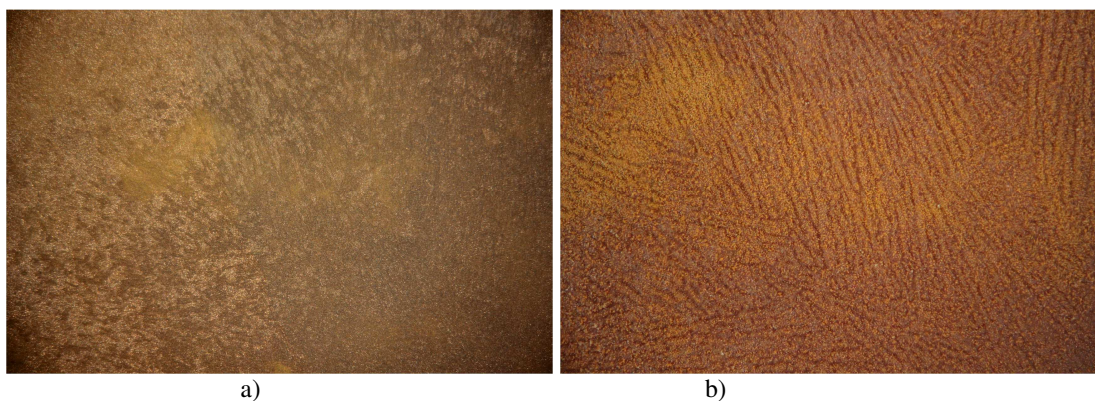
Slika 21. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuAl leguru u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4

3.4. Ispitivanje korodiranih površina svjetlosnim mikroskopom

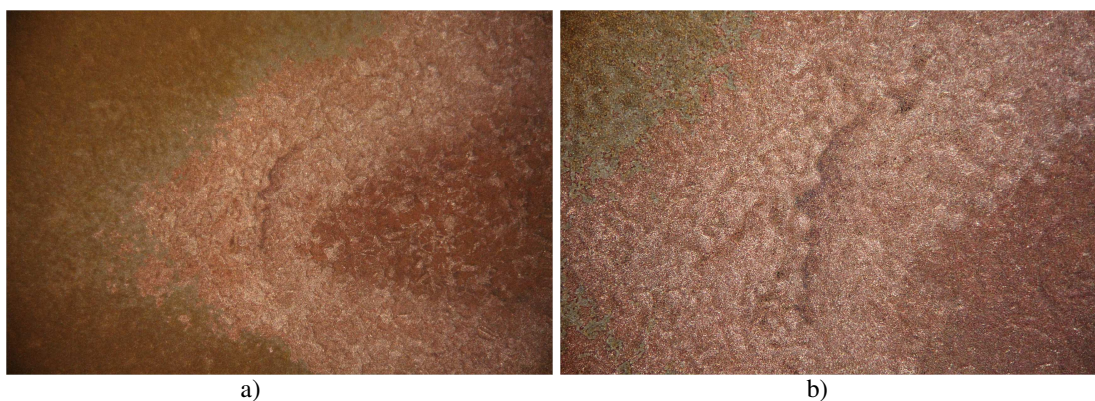
Nakon polarizacijskih ispitivanja korodirane površine Cu i CuAl elektroda ispitane su svjetlosnim mikroskopom uz različita uvećanja a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 22-27.



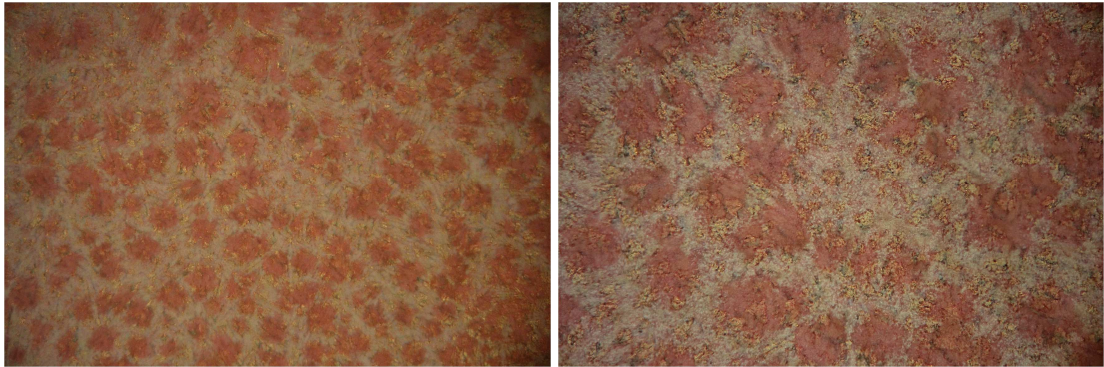
Slika 22. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini uz uvećanje a) $100\times$ i b) $200\times$



Slika 23. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl + $0,1 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ otopini uz uvećanje a) $100\times$ i b) $200\times$



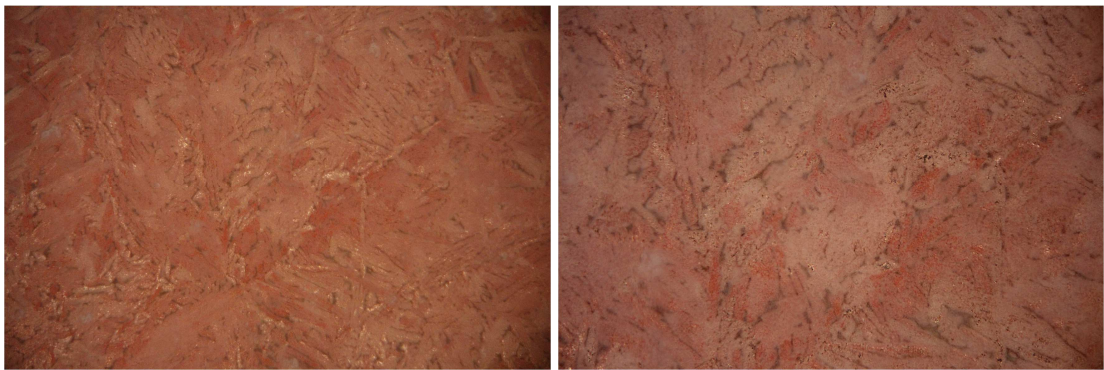
Slika 24. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl + $0,1 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ otopini uz uvećanje a) $100\times$ i b) $200\times$



a)

b)

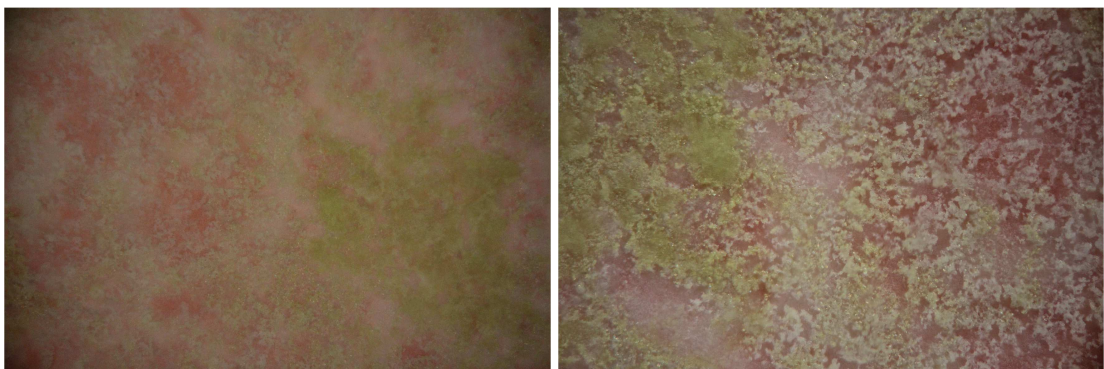
Slika 25. Površina CuAl elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ otopini uz uvećanje a) $100\times$ i b) $200\times$



a)

b)

Slika 26. Površina CuAl elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,1 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ otopini uz uvećanje a) $100\times$ i b) $200\times$



a)

b)

Slika 27. Površina CuAl elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ otopini uz uvećanje a) $100\times$ i b) $200\times$

4. RASPRAVA

Rezultati ispitivanja vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu i CuAl leguru u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini bez i u prisustvu Na_2SO_4 koncentracije 0,1 i 0,3 mol dm^{-3} prikazane se na slikama 14-16. Na slici 14 dan je usporedni prikaz promjena potencijala Cu i CuAl legure u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini. Odmah po uranjanju elektrode u otopinu elektrolita dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga koje se može objasniti adsorpcijom kloridnih iona na površinu elektroda. Iz dijagrama se može vidjeti da su ove promjene najveće u prvih 10 minuta, nakon čega dolazi do stabilizacije potencijala. Nešto negativniji potencijal otvorenog strujnog kruga pokazuje CuAl legura, što se objašnjava utjecajem legirnog elementa aluminijski čiji je elektrodni potencijal negativniji od bakra, a slično ponašanje je također nađeno i u literaturi.^{39,40} Na slici 15 prikazan je utjecaj sulfatnih iona na vrijednosti korozijskog potencijala Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini. Vidljivo je da prisustvo sulfatnih iona dovodi do blagog pozitiviranja potencijala otvorenog strujnog kruga, što je naročito vidljivo kod najveće koncentracije sulfatnih iona. Međutim, potencijal otvorenog strujnog kruga bakra u prisustvu sulfatnih iona koncentracije $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ se polagano negativira s vremenom te je nakon 60 minuta njegova vrijednost gotovo identična vrijednosti E_{OC} bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini.

U slučaju CuAl legure, prisustvo sulfatnih iona u otopini dovodi do laganog negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga, međutim, razlike u vrijednostima potencijala su malene, do 15 mV. Stabilan potencijal se uspostavlja nakon 30 minuta od uranjanja CuAl elektrode u otopinu elektrolita.

Nakon uspostave stabilnog potencijala otvorenog strujnog kruga, na elektrodama je napravljeno ispitivanje metodom linearne polarizacije što je prikazano na slikama 17 i 18. Najmanji nagib linearnih dijelova krivulje za Cu i CuAl elektrodu dobiven je ispitivanjem u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini, dok prisustvo sulfatnih iona dovodi do blagog povećanja nagiba tj. do povećanja polarizacijskog otpora. Vrijednosti polarizacijskog otpora prikazane su u tablici 2 iz koje se vidi da su nešto veće vrijednosti dobivene kod mjerenja s CuAl elektrodom, što bi značili da CuAl elektroda ima i nešto veću korozijsku otpornost u odnosu na čisti bakar.

Posljednja korištena metoda ispitivanja bila je metoda potenciodinamičke polarizacije koja je provedena u cilju određivanja korozijskih parametara kao što su vrijednosti gustoće

korozijske struje i korozijskog potencijala. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 19-21 kao i u tablici 2. Usporedni prikaz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja za Cu i CuAl uzorke u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini prikazan je na slici 19. Iz slike je vidljivo slično ponašanje Cu i CuAl legure u NaCl otopini. Katodne gustoće struje nešto su niže za CuAl leguru, dok su u anodnom Tafelovom području vrijednosti gotovo identične. Kod oba uzorka vidljivo je da anodna struja postiže maksimum nakon kojeg dolazi do smanjenja anodne struje, a zatim do njenog ponovnog rasta. Maksimum anodne struje kod Cu se postiže pri nešto negativnijem potencijalu u odnosu na CuAl leguru te vrijednosti gustoće anodne struje pri višim anodnim potencijalima imaju višu vrijednost u odnosu na CuAl leguru.

Na slici 20 koja pokazuje korozijsko ponašanje Cu u otopini NaCl bez i u prisustvu sulfatnih iona, vidljivo je da sulfatni ioni imaju manji utjecaj na katodni dio polarizacijskih krivulja te značajan utjecaj na anodne dijelove polarizacijskih krivulja pri višim anodnim potencijalima. Naime, vrijednost anodnog Tafelovog nagiba za Cu i CuAl leguru je približno 60 mV po dekadi što ukazuje da je anodno ponašanje Cu i CuAl legure u ispitivanim otopinama karakterizirano otapanjem bakra do topljivog CuCl_2^- što je također u skladu s literaturnim podacima.^{8,32} Nekoliko istraživača je proučavalo polarizacijsko ponašanje Cu i Cu legura u kloridnim otopinama pri čemu su zaključili da je u anodnom Tafelovom području potencijala otapanje Cu kontrolirano brzinom difuzije CuCl_2^- iona s elektrodne površine kroz difuzijski sloj, a koncentracijski gradijent određen je elektrodnim potencijalom.^{41,42} Tako je Dhar⁴³ u svojim ispitivanjima utvrdio da je prosječni anodni Tafelov nagib legure 70Cu–30Ni oko 60 mV po dekadi u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini, što je također identično vrijednosti dobivenoj za čisti Cu. Daljnjim pozitiviranjem potencijala na anodnoj krivulji vidljiv je mali pik što je u skladu s nastajanjem CuCl filma.^{42,44} Korozijski parametri određeni su iz presjecišta tangenti povučениh na anodne i katodne dijelove u Tafelovom području te su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Korozijski parametri određeni iz polarizacijskih mjerenja

Uzorak	otopina	R_p $k\Omega\text{ cm}^2$	i_{kor} $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{kor} V	b_k V dek^{-1}	b_a V dek^{-1}
Cu	NaCl	2,604	9,5	-0,315	-0,236	0,059
	NaCl + 0,1M Na ₂ SO ₄	3,094	6,4	-0,320	-0,209	0,057
	NaCl + 0,3M Na ₂ SO ₄	3,848	5,2	-0,341	-0,207	0,052
CuAl	NaCl	3,032	7,2	-0,330	-0,234	0,054
	NaCl + 0,1M Na ₂ SO ₄	3,895	6,1	-0,350	-0,210	0,060
	NaCl + 0,3M Na ₂ SO ₄	5,030	5,0	-0,360	-0,189	0,059

Iz slika i tablice je vidljivo da s povećanjem koncentracije sulfatnih iona dolazi do porasta vrijednosti polarizacijskog otpora i smanjenja vrijednosti korozijske struje što bi ukazivalo na povećanje korozijske otpornosti Cu i CuAl u ovom mediju. Međutim, iz dijagrama je vidljivo da pri višim anodnim potencijalima anodne gustoće struje su veće u prisustvu sulfatnih iona u otopini klorida što ukazuje na intenzivniju koroziju pri ovim uvjetima. Ova pojava je više izražena kod Cu elektroda u odnosu na CuAl elektrode.

Nakon polarizacijskih ispitivanja korodirane površine Cu i CuAl elektroda ispitane su svjetlosnim mikroskopom uz različita uvećanja, a rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 22-27. Na slikama 22-24 prikazano je stanje površine Cu elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u NaCl otopini bez i u prisustvu sulfatnih iona. Prema izgledu površine moglo bi se zaključiti da dolazi do opće korozije površine bakra te da se izgled površine mijenja u prisustvu sulfatnih iona. U sulfatnim otopinama zamjetno je nastajanje zelenkastog sloja korozijskih produkata koji nije zamijećen na površini uzorka ispitivanog u NaCl otopini. Korodirane površine CuAl legura prikazane na slikama 25-27 imaju različiti izgled u odnosu na korodirane površine Cu elektroda. Na površinama su jasno vidljivi različiti korozijski produkti pri čemu je i kod CuAl elektrode prisutan zelenkasti sloj korozijskih produkata na većem dijelu površine. Za točnu karakterizaciju korozijskih produkata bilo bi potrebno napraviti rentgensku analizu ili SEM/EDS analizu površine, što bi bila i sugestija za nastavak ispitivanja na ovoj problematici.

5. ZAKLJUČCI

- Prisustvo sulfatnih iona u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini značajnije ne utječe na potencijal otvorenog strujnog kruga Cu i CuAl elektrode. Cu elektroda pokazuje nešto pozitivniji potencijal u odnosu na CuAl elektrodu.
- Polarizacijska mjerenja su pokazala da povećanjem koncentracije sulfatnih iona u NaCl otopini dolazi do porasta vrijednosti polarizacijskog otpora kao i smanjenja vrijednosti gustoće korozivskih struja. Međutim, pri pozitivnijim anodnim potencijalima anodne gustoće struje veće su u prisustvu sulfatnih iona za Cu i CuAl leguru.
- Ispitivanjem elektroda svjetlosnim mikroskopom nakon polarizacijskih mjerenja utvrđena je opća korozija na površini uzoraka uz prisustvo korozivskih produkata kod veće koncentracije sulfatnih iona.

6. LITERATURA

1. *J. R. Davis*, Copper and copper alloys, ASM Handbook, ASM International, Ohio, USA, 2001.
2. URL: <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=216> (28.9.2020.)
3. *J. R. Davis*, Alloying understanding the basics, ASM International, Ohio, USA, 2001.
4. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007.
5. *C. M. Hanson*, The impact of corrosion on society, Metall Mater Trans A **42** (2011) 2952–2962.
6. *M. A. Shaik, K. H. Syed, B. R. Golla*, Electrochemical behaviour of mechanically alloyed Cu-Al alloys in marine environment, Corros. Sci. **153** (2019) 249–257.
7. *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.
8. *A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, D. Tromans*, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, Mater. Des. **30** (2009) 2425–2430.
9. *M. Carvalho*, Corrosion of copper alloys in natural seawater – Effects of hydrodynamics and pH, PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, Francuska, 2014.
10. URL: <https://www.periodni.com/hr/cu.html> (2.10.2020.)
11. *T. Gray*, The Elements, Black Dog & Leventhal Publishers, Inc., New York, USA 2009.
12. URL: http://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/a1360.pdf (2.11.2020.)
13. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija II. dio, VIII izdanje, Školska knjiga Zagreb, 1991.
14. URL: <http://www.atropa.si/> (2.10.2020.)
15. URL: <https://hu.wikipedia.org/wiki/> (2.10.2020.)
16. URL: <http://okristalima.blogspot.com/> (2.10.2020.)
17. *R. Francis*, The corrosion of copper and its alloys, NACE International, Huston, Texas, USA, 2010.
18. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.

19. URL:

http://eng.sut.ac.th/metal/images/stories/pdf/04_Copper%20and%20copper%20alloys.pdf

(5.10.2020.)

20. *T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indolf*, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
21. *M. G. Pavlović, D. Stanojević, S. Mladenović*, Korozija i zaštita materijala, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, Srbija 2012.
22. *J. R. Davis*, Corrosion understanding the basic, ASM International, Ohio, USA, 2000.
23. *M. N. Mužek*: Korozija i razgradnja materijala, interna nerecenzirana predavanja, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
24. Committee on Assessing Corrosion Education, Assessment of corrosion education, The National Academies Press, Washington, USA, 2009.
25. *I. Esih*, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, FSB Zagreb, 2003.
26. *L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein*, Corrosion Control, Butterworth-Heinemann Oxford, UK, 2000.
27. *C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. M. Musiani*, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation, *J. Appl. Electrochem.* **18** (1988) 374–383.
28. *O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet*, Mass transport study for the electrodisolution of copper in 1M hydrochloric acid solution by impedance, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2825–2832.
29. *H. P. Lee, K. Nobe*, Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodisolution in Chloride Media, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 2035–2043.
30. *M. Braun, K. Nobe*, Electrodisolution Kinetics of Copper in Acidic Chloride Solutions, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1666–1671.
31. *D. D. McDonald, B. C. Syrett, S. S. Wing*, The corrosion of copper–nickel alloys 706 and 715 in flowing sea water. I – Effects of oxygen, *Corrosion* **34** (1977) 289–301.
32. *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.

33. *F. Mansfeld, G. Liu, H. Xiao, C. H. Tsai, B. J. Little*, The corrosion behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater, *Corros. Sci.* **36** (1994) 2063–2095.
34. *M. Yamashita, T. Mimaki, S. Hashimoto, S. Miura*, Intergranular corrosion of copper and α -Cu-Al alloy bicrystals, *Philos. Mag. A.* **63** (1991) 695–705.
35. *M. Yamashita, T. Mimaki, S. Hashimoto, S. Miura*, Stress corrosion cracking of [110] and [100] tilt boundaries of α -Cu-Al alloy, *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.* **63** (1991) 707–726.
36. *W. A. Badawy, R. M. El-Sherif, H. Shehata*, Electrochemical stability of Cu–10Al–5Ni alloy in chloride–sulfate electrolytes, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 4501–4505.
37. *W. J. Lorenz, F. Mansfeld*, Determination of Corrosion rates by electrochemical DC and AC methods, *Corros. Sci.* **21** (1981) 647–672.
38. *W. S. Tait*, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers & scientists, Pair O Docs Publications, Wisconsin, USA, 1994.
39. *H. Wojtas, S. Virtanen, H. Böhni*, Electrochemical characterization of new stainless Cu-Al-Sn alloys, *Corros. Sci.* **37** (1995) 793–799.
40. *M. A. Shaik, K. H. Syed, B. R. Golla*, Electrochemical behavior of mechanically alloyed hard Cu-Al alloys in marine environment, *Corros. Sci.* **153** (2019) 249–257.
41. *A. L. Bacarella, J. C. Griess*, Anodic dissolution of Cu in flowing NaCl solutions between 25 and 175 °C, *J. Electrochem. Soc.* **65** (1973) 120–459.
42. *D. Tromans, J. C. Silva*, Behavior of copper in acidic sulfate solution: comparison with acidic chloride, *Corrosion* **53** (1997) 171–178.
43. *P. H. Dhar*, Corrosion behavior of 70Cu–30Ni alloy in 0.5 M NaCl and in synthetic seawater, *Corrosion* **41** (1985) 193–196.
44. *D. Tromans, R. Sun*, Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions. *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 3235–3255.