

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Barbara Tubić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Barbara Tubić

UTJECAJ MEDIJA I TEMPERATURE NA KOROZIJSKA SVOJSTVA I
MIKROSTRUKTURU BAKRA I MESINGA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv.prof.dr.sc. Natalija Dolić

Suvoditelj rada: izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. izv.prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - predsjednica
2. izv.prof.dr.sc. Natalija Dolić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - član
3. izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - član
4. izv.prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - član
5. izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - član
6. izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - zamjenski član

Sisak, rujan 2017.

Zahvala

Zahvaljujem prije svega svojoj voditeljici izv.prof.dr.sc. Nataliji Dolić na beskrajnoj pomoći, strpljenju, savjetima i vremenu koje je posvetila meni i ovom radu. Zahvaljujem se svojoj suvoditeljici izv.prof.dr.sc. Aniti Begić Hadžipašić na pomoći i podršci. Na velikoj pomoći i satima strpljivog rada na mojim uzorcima zahvaljujem se izv.prof.dr.sc. Zdenki Brodarac Zovko, stručnoj suradnici gđi. Ljiljani Srećec, Franji Kozini, mag.ing.met. i mr.sc. Katarini Terzić. Posebno hvala dugujem svojoj obitelji - mami, tati, Tomislavu, Eleni i svojim sestrama Martini i Branki za svu podršku i sve što su mi pružili.

SAŽETAK

U ovom je radu elektrokemijskim mjerenjima ispitana korozijska otpornost bakra i mesinga u vodovodnoj vodi i 3,5 % otopini NaCl pri sobnoj temperaturi i pri 60 °C. Promjene na površini uzoraka praćene su svjetlosnim i pretražnim elektronskim mikroskopom. Rezultati ispitivanja pokazali su da korozijska otpornost i za bakar i za mesing opada porastom temperature i u vodi i u 3,5 % otopini NaCl. Veću brzinu korozije u oba medija i pri obje ispitivane temperature pokazao je mesing, dok se bakar kao plemenitiji metal pokazao otpornijim na koroziju. Metalografskim i mikrostrukturnim ispitivanjima je ustanovljeno da se na površini bakra za vrijeme elektrokemijskog procesa u 3,5 % otopini NaCl stvara sloj bakrovog klorida, koji je nedovoljno postojan da u potpunosti spriječi prodiranje agresivnih iona iz otopine. Iz metalografskih snimaka mesinga nakon elektrokemijskih mjerenja utvrđeno je da dolazi do selektivnog otapanja cinka iz mesinga u kloridnom mediju.

***Ključne riječi:** bakar, mesing, brzina korozije, elektrokemijska ispitivanja, metalografska ispitivanja, utjecaj temperature, kloridna otopina*

Influence of medium and temperature on the corrosion behavior and microstructure of copper and brass

SUMMARY

In this paper the corrosion resistance of copper and brass in drinking water and 3.5 % NaCl solution at room temperature and 60 °C was examined by electrochemical measurements. Changes in the surface of the samples were followed by light and scanning electron microscope. Investigation results showed that the corrosion resistance of both copper and brass decreases with temperature elevation in water and 3.5 % NaCl solution. Brass showed a higher corrosion rate in both media, while copper as a more noble metal showed more resistance to corrosion. Metallographic and microstructure investigations revealed copper chloride layer formed at copper surface during the electrochemical process in 3.5 % NaCl solution. Copper chloride layer is not stable enough to completely prevent the penetration of aggressive ions from the solution. Results of metallographic investigation of brass proved the process of dezincification taking place at the metal surface in chloride solution.

***Key words:** copper, brass, corrosion rate, electrochemical examinations, metallographic investigations, influence of temperature, chloride solution*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 OPĆENITO O BAKRU I MESINGU	2
2.2 KOROZIJA	4
2.2.1 Elektrokemijska korozija	5
2.2.2 Elektrokemijska korozija bakra i mesinga u kiselo-kloridnom mediju	6
3. EKSPERIMENTALNI DIO	9
3.1 UZORCI I NJIHOVA PRIPREMA	9
3.2 ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA	11
3.3 ISPITIVANJE MIKROSTRUKTURE NA SVJETLOSNOM I PRETRAŽNOM ELEKTRONSKOM MIKROSKOPU	13
4. REZULTATI I RASPRAVA	13
4.1 REZULTATI ISPITIVANJA PRI 20 °C	14
4.2 REZULTATI ISPITIVANJA PRI 60 °C	17
5. ZAKLJUČAK	23
6. LITERATURA	23
ŽIVOTOPIS	26



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Barbara

PREZIME: Tubić

MATIČNI BROJ: BM - 2480 / 14

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Utjecaj medija i temperature na korozijska svojstva i mikrostrukturu bakra i mesinga

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 25.08.2017.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

1. UVOD

Bakar i njegove legure su, na temelju svojih kemijskih i mehaničkih svojstava stekli široko područje primjene od elektrotehnike, cjevovoda, vodovoda, postrojenja za izmjenu i vođenje topline, dalekovoda, telekomunikacija, itd. [1, 2]. Svoju važnost u industriji bakar i njegove legure imaju zahvaljujući izvrsnoj toplinskoj i električnoj vodljivosti, deformabilnosti, dobroj mehaničkoj obradljivosti i dobroj korozivnoj otpornosti. Česta upotreba tih materijala pripisuje se i činjenici da su ekonomski prihvatljivi i pristupačni te se svrstavaju prilično visoko kada je riječ o konstrukcijskim materijalima visoke korozivne otpornosti [3]. Dodatak različitih elemenata dovodi do poboljšanja svojstava, poput žilavosti, čvrstoće, korozivne otpornosti i slično, stoga se dodaju u određenim masenim postotcima osnovnom materijalu (npr. Al, Fe, Ni, Zn, P, Sn) [4]. Cink je element koji pozitivno utječe na poboljšanje čvrstoće i plastičnosti, a nema značajan negativan utjecaj na toplinsku i električnu vodljivost [4]. U tablici 1 dana je klasifikacija područja primjene bakra i bakrenih legura [5].

Tablica 1. Klasifikacija primjene bakra i bakrenih legura [5]

Primjena	Primjeri	Prosječna brzina korozije ($\mu\text{m}\cdot\text{god}^{-1}$)
Konstrukcije	Rukohvati, ograde, kvake, krovni materijal	0,5 - 2,5
Pitka voda	Vodovodi, cjevovodi, sustavi za hlađenje vodom	0,5 - 2,5
Morska atmosfera	Vodovi morske vode, osovine, ventili, prevlake na željeznim dijelovima brodova	50
Industrija	Izmjenjivači topline, kondenzatori, oprema za kemijska postrojenja	0,5 - 50
Elektrotehnika	Električne žice, spojevi, kružne ploče, poluvodiči	0,5 - 50

Bakar je jedan od najstarijih materijala poznatih čovjeku o čemu svjedoče arheološki nalazi bakrenog alata, oružja, nakita te skulptura iz bakrenog doba. Veliki značaj bakra i njegovih legura kroz povijest praćen je proučavanjem korozije i zaštite od korozije što potvrđuje velik broj istraživanja korozije bakra i mesinga u različitim elektrokemijskim uvjetima [6]. Cilj ovakvih istraživanja je što bolje razumijevanje korozivnih procesa bakra i mesinga kako bi se oni usporili te na vrijeme prepoznali iz ekonomskih, ekoloških i sigurnosnih razloga.

Korozija općenito predstavlja kemijsko ili elektrokemijsko međudjelovanje metalnog materijala i njegove okoline [5]. Dosadašnjim istraživanjima utvrđeno je da su faktori koji utječu na povećanje brzine korozije sljedeći: temperatura [7, 8], pH vrijednost medija [9 - 12], prisutnost povećanih koncentracija iona u otopini (kao što su kloridi [7, 13 - 15], sulfati [16], ili fosfati i permanganati [17]) i prisutnost inhibitora [1 - 3, 5, 9, 18].

Na temelju navedenih istraživanja [5, 16] usvojena su određena saznanja o korozivnom ponašanju bakra i njegovih legura, poput činjenice da se proces pasivacije površine tih metala odvija taloženjem korozivnih produkata nastalih međudjelovanjem metala s elektrolitom dok nastali slojevi produkata ne postanu tako stabilni da je daljnji utjecaj medija na metal zanemarivo mali. Na slici 1 dan je shematski prikaz nastalih slojeva oksida i hidroksida koji se s vremenom talože na površini bakra u kloridnom mediju [15].

Kloridni medij
Atakamit (<i>eng. Atacamite</i>) ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) ili Malahit (<i>eng. Malachite</i>) ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)
Bakrov hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) ili Bakrov oksid (CuO)
Bakrov (I) oksid (<i>eng. Cuprous oxide</i>) (Cu_2O)
Bakrov (I) klorid (CuCl)
Metalni bakar

Slika 1. Shematski prikaz površine bakra s nataloženim slojevima [15]

Istraživanjima korozijskih mehanizama mesinga [10, 14] dokazano je da dolazi do selektivne korozije mesinga te da kloridni ioni osobito potiču otapanje cinka i bakra.

Da bi se smanjio stupanj korozijskog djelovanja dodaju se inhibitori koji imaju ulogu usporavanja korozije materijala te na taj način produljivanja vijeka upotrebe bakra odnosno mesinga. Mogući inhibitori su PEI-grafen kompoziti [1], aditivi [6], bentotriazol - BTA [9], anorganski fosfatni ioni [20] itd.

U ovom radu ispitan je utjecaj temperature na brzinu korozije u vodovodnoj vodi i kiselo kloridnom mediju (3,5 % otopini NaCl) na čisti bakar i mesing sa sadržajem cinka 37 %. Cilj rada bio je odrediti koliko se razlikuje njihova međusobna korozijska otpornost na sobnoj temperaturi i pri 60 °C te koliki utjecaj na brzinu korozije imaju Cl⁻ ioni kada je riječ o bakru, odnosno o mesingu.

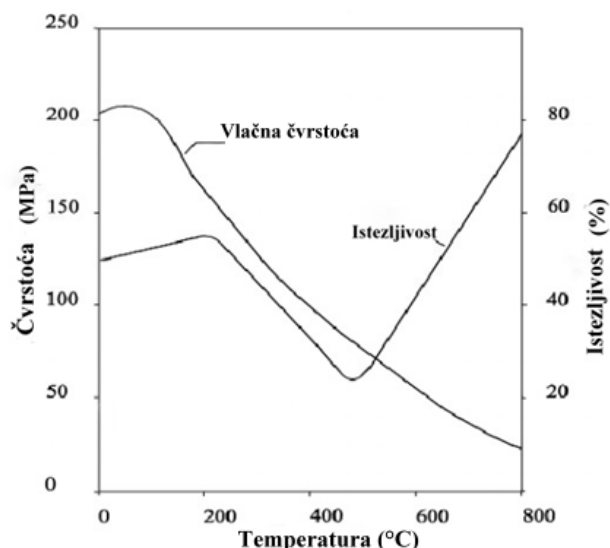
2. TEORIJSKI DIO

2.1 Općenito o bakru i mesingu

Bakar je jedan od najznačajnijih obojenih metala koji zajedno sa svojim slitinama ima značajnu komercijalnu primjenu. Budući da se u prirodi može naći u elementarnom stanju, bakar je prvi metal u povijesti kojem su ljudi pronašli primjenu i usvojili ga u svoju svakodnevicu, o čemu svjedoče brojni arheološki nalazi „bakrenog doba“. Danas se u prirodi bakar nalazi uglavnom u obliku sulfidnih ruda, od kojih su najznačajniji kovelin - CuS, halkozin - Cu₂S i halkopirit - CuFeS₂ [4]. Nešto siromašnije bakrene rude su karbonatne: azurit - Cu(OH)₂·2CuCO₃ i malahit - CuCO₃·Cu(OH)₂ te oksidne rude čiji je glavni predstavnik kuprit - Cu₂O.

Utjecaj atmosferilija na bakar manifestira se kao nastajanje tankog sloja bakrovog karbonata ili patine (Cu(OH)₂·CuCO₃) koji sprječava daljnje širenje korozije, dok se u suhoj oksidacijskoj atmosferi na površini bakra ne taloži ništa osim oksidnih spojeva CuO i Cu₂O [8]. Analizom je utvrđeno da je unutarjni sloj koji je u kontaktu s metalom sačinjen od Cu₂O, dok vanjski sloj koji je u kontaktu s okolinom čini kombinacija CuO i Cu₂O.

Mehanička svojstva bakra ovise o stupnju deformacije i obliku kristalne rešetke, a njegova deformabilnost ovisna je o temperaturi, kao što je prikazano na slici 2 [19]. Vidljivo je da se plastična svojstva bakra povećavaju pri 500 °C. Postupcima plastične prerade hladnom deformacijom moguće je postići mehanička svojstva usporediva s onima kod mekih čelika.

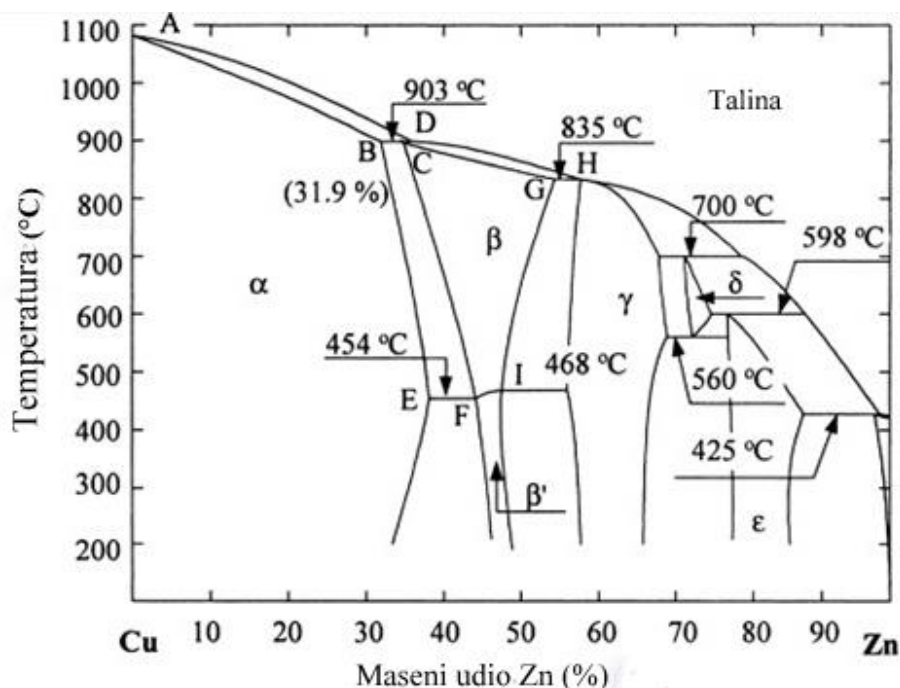


Slika 2. Utjecaj temperature na istezljivost i vlačnu čvrstoću bakra [19]

Dodatkom legirajućih elemenata bakru poboljšavaju mu se mehanička i kemijska svojstva npr. obradljivost, čvrstoća, otpornost na trošenje i otpornost na koroziju (Zn, Al, itd.). Cink je legirajući element koji s bakrom tvori niz legura koje su ujedinjene pod nazivom mesinzi [4].

Bakar i cink tvore intermetalne spojeve koji su sastavljeni od bakra s masenim udjelom 90, 80, 72, 67, 63 i 60 % Cu, tj. 10-40 % Zn [20]. Legure sa sadržajem bakra 80 i 90 % odlikuju se izvrsnom obradljivošću te se zbog toga upotrebljavaju za izradu različitih ukrasnih predmeta. Ostale legure imaju značajniju tehničku primjenu i poznate su kao mesinzi.

Mesinzi mogu biti dvokomponentni, trokomponentni i složeni, ovisno o udjelu različitih faza i dodatnih legirajućih elemenata, a dijele se još i prema boji na crvene i žute, ovisno o sadržaju bakra [4]. Fazni dijagram Cu-Zn prikazan je na slici 3.

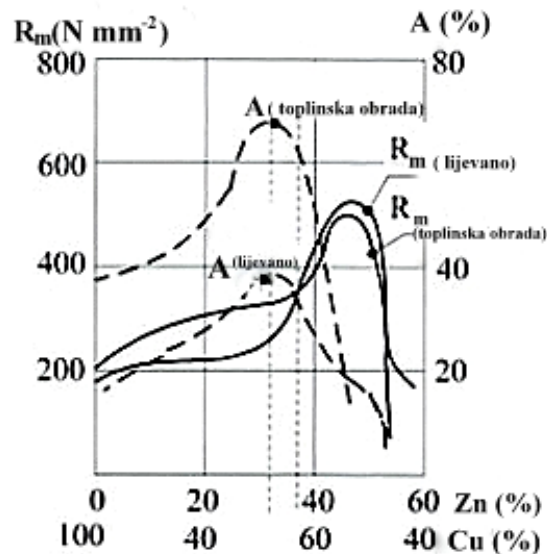


Slika 3. Cu-Zn fazni dijagram [20]

U sustavu Cu-Zn α čvrsta otopina skrućuje primarno uzduž AD likvidus linije te predstavlja supstitucijsku čvrstu otopinu bakra i cinka, dobre obradljivosti i vrlo je slična čistom bakru

[20]. M. Tisza [20] tumači fazni dijagram na sljedeći način: uzduž BCD horizontalne linije β - faza ima stabilnu strukturu do točke C nastalu peritektičkom reakcijom dok α - faza zadržava stabilnu strukturu do točke B, a potom reagira s talinom u točki D. β - faza primarno kristalizira uzduž DH likvidus linije kao jednofazni, intermetalni spoj. Koncentracija β - faze pada s padom temperature i premda je intermetalni spoj, ima visoku deformabilnost na temperaturama homogene zone. γ - faza koja se pojavljuje pri sadržaju Zn > 50 % je također intermetalni spoj Cu_5Zn_8 . Taj spoj je krhak i krut te se ne može niti toplo niti hladno deformirati, stoga nastankom ovog spoja dolazi do naglog pada vlačne čvrstoće i elastičnosti. Osnovna struktura β - faze je volumno centrirana kubična rešetka s nasumično raspoređenim atomima Cu i Zn. U temperaturnom rasponu od 454 do 468 °C (na slici označena EFI) dolazi do transformacije u uređenu volumno centriranu kubičnu rešetku kod koje su na vrhovima atomi bakra, a u središtu rešetke pozicionira se cink. Takva se struktura označava kao β' . Linija topljivosti - BE predstavlja jedinstvenu značajku Cu-Zn dijagrama faza koja ukazuje na povećanje topljivosti cinka u α - fazi smanjenjem temperature. Na temelju tog svojstva može se zaključiti da mesing sa sadržajem Cu 63 % sadrži $\alpha+\beta$ faze u temperaturnom rasponu od 900 do 650 °C, a naglim hlađenjem na sobnu temperaturu legura poprima strukturu $\alpha+\beta'$ faze. Razlog takvoj strukturi je što se naglim hlađenjem onemogućava prelazak β - faze u α - fazu.

Promjene mehaničkih svojstava CuZn legura uvjetovane su omjerom udjela bakra i cinka u leguri, slika 4. Moguće je uočiti nagli pad istezljivosti, A uslijed povećanja vlačne čvrstoće, R_m uzrokovan prisustvom β' - faze (33 - 40 % Zn). Takve legure zbog svojih najpoželjnijih mehaničkih svojstava imaju najširu primjenu u tehnici [20].



Slika 4. Utjecaj sadržaja bakra i cinka na mehanička svojstva mesinga [20]

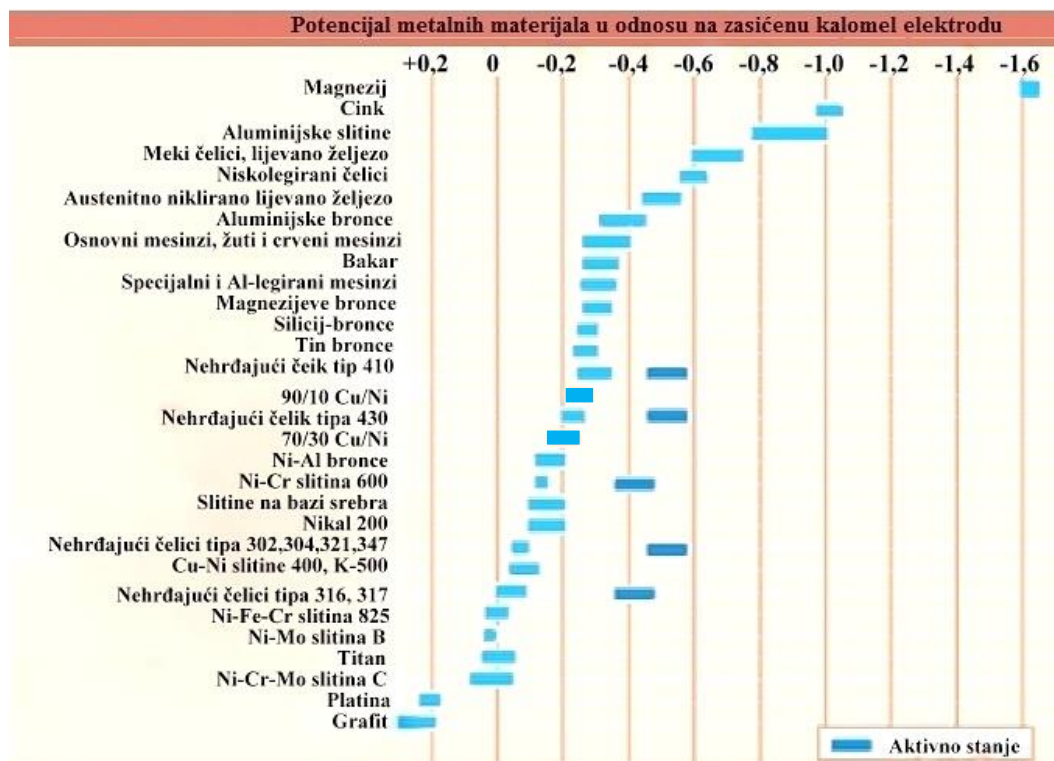
2.2 KOROZIJA

Korozija je razaranje materijala uslijed reakcija s okolinom, odnosno proces trošenja metalnih i nemetalnih materijala djelovanjem fluida [21]. Ovisno o mehanizmu djelovanja korozija može biti kemijska ili elektrokemijska. Korozijski procesi dijele se još i prema agresivnosti medija (atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija uzrokovana vodom, tlom i mineralnim tvarima iz tla, korozija u vodi i vodenim otopinama), geometrijskom obliku korozijskog djelovanja (točkasta, pjegasta, ravnomjerna, neravnomjerna) i uvjetima odvijanja procesa

(korozija zbog mehaničkog naprezanja, vibracija i korozijskog zamora, korozija nastala utjecajem lutajućih struja).

2.2.1 Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija poznata je još pod nazivom galvanska korozija, a do nje dolazi zbog razlike potencijala između dva različita metala u električnom kontaktu kada su uronjeni u elektrolit, pri čemu metali postaju korozijski galvanski članci. Porast potencijala rezultira korozijom elektronegativnijeg metala (anode) i to tako da se na njoj metal troši ionizacijom, tj. otapanjem u elektrolitu uz istovremeno oslobađanje viška elektrona [5, 22]. Takva se reakcija naziva elektrokemijska oksidacija. Višak oslobođenih elektrona s anode kroz metal putuje prema plemenitijim odnosno elektropozitivnijim dijelovima površine (katoda). Na katodi se elektroni vežu s oksidansima iz okoline i taj se proces naziva elektrokemijska redukcija. Bitan utjecaj na brzinu elektrokemijske korozije ima elektrokemijski potencijal samog materijala [23]. Na slici 5 prikazan je galvanski niz u kojem su poredani metali i legure prema svom elektrokemijskom potencijalu određenom na temelju mjerenja za vrijeme izlaganja morskoj vodi. Kako je vidljivo sa slike 5, neke od legura, kod potencijala od oko 0,5 V postaju aktivne i manje korozijski otporne kod malih brzina protjecanja slabo karbonizirane morske vode.



Slika 5. Galvanski niz [23]

Može se uočiti da su bakar i njegove legure (mesinzi i bronce te legure s niklom) u rangu s pojedinim tipovima nehrđajućih čelika. Elektrokemijskoj koroziji su, osim navedenih metala, podložni i vodljivi nemetali u vodi, vodenim otopinama, otopinama soli i hidrosida, vlažnom tlu ili zraku [22].

Glavni utjecajni faktori na proces elektrokemijske korozije su kisik i drugi otopljeni plinovi, otopljene čvrste tvari, brzina strujanja fluida, pH vrijednost otopine, temperatura i mikrobiološka aktivnost [5]. Metali korodiraju u vodenim otopinama elektrokemijskim

procesima kod kojih dolazi do gubitka mase uslijed otapanja metalnih iona M^{n+} i oslobađanja elektrona prema općenitoj reakciji (1):



gdje je n nabojni broj (valencija).

Svaka reakcija oslobađanja elektrona naziva se anodnom reakcijom, a da bi se nastavio korozijski proces, anodna reakcija treba biti praćena katodnom reakcijom te se one trebaju odvijati istovremeno na površini metala u interakciji s ionima iz otopine.

2.2.2 Elektrokemijska korozija bakra i mesinga u kiselu-kloridnom mediju

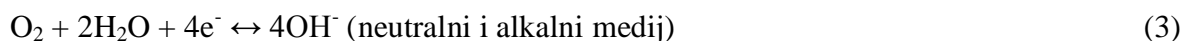
Korozija bakra i njegovih legura, kao što je već rečeno, opsežno je ispitivana u različitim medijima te je utvrđeno da posebno važan utjecaj na proces korozije imaju kloridni ioni otopljeni u elektrolitu [7, 14, 17].

U tablici 2 su prikazana tri moguća različita modela odvijanja korozijskog procesa za čisti bakar u kloridnom mediju, a osnovna razlika između modela je u početnom otapanju bakra te se smatra da su sve reakcije povratne i da su kinetički blizu korozijskog potencijala [5, 15].

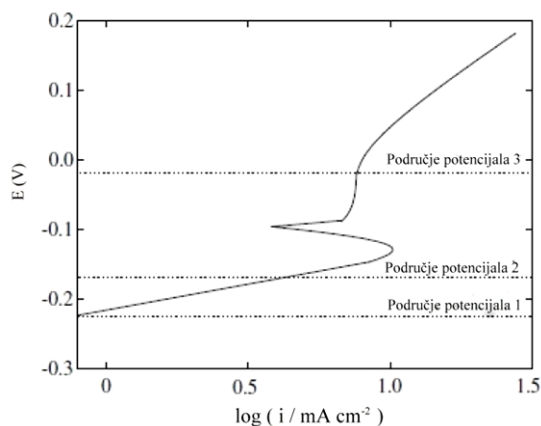
Tablica 2. Anodne reakcije za bakar [5]

Mehanizam 1	$Cu + 2Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^- + e^-$	Direktno nastajanje $CuCl_2^-$ iz metala
Mehanizam 2	$Cu \leftrightarrow Cu^+ + e^-$ $Cu^+ + 2Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^-$	Razlaganje bakra na Cu^+ ione u prvom koraku
Mehanizam 3	$Cu + Cl^- \leftrightarrow CuCl + e^-$ $CuCl + Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^-$	Nastajanje $CuCl_2^-$ iz $CuCl$

Katodne reakcije za bakar mogu se prikazati reakcijama (2) i (3):

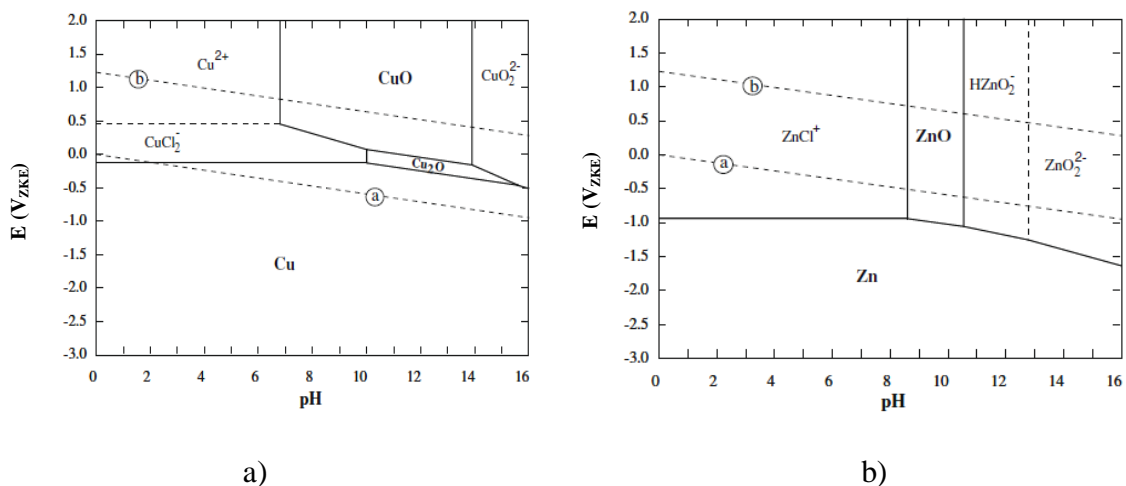


Tipična anodna polarizacijska krivulja za bakar prikazana je slikom 6, a predstavlja karakteristično ponašanje bakra u kloridnim medijima koju autori Kear i suradnici objašnjavaju podjelom krivulje na tri područja potencijala [5, 15]: *prvo područje potencijala naziva se zonom „tafelskog“ ponašanja u kojem se smatra da su reakcije potpuno ograničene prijenosom naboja. Drugo područje potencijala smatra se zonom nastajanja zaštitnog filma na površini metala, što predstavlja skok u gustoći struje kao posljedicu nastajanja $CuCl$ koji se razvija brže od bilo kojeg drugog kompleksa. Maksimalan skok potencijala praćen je minimalnom promjenom gustoće struje u periodu kada je pokrivenost površine bakra s $CuCl$ najveća. Treće područje je područje potencijala za koje se smatra da je bilo koji porast gustoće struje posljedica nastajanja $Cu(II)$ spojeva.*



Slika 6. Tipična anodna polarizacijska krivulja za bakar [15]

Proces korozije može se značajno ubrzati ili usporiti u ovisnosti o koncentraciji Cl^- iona, odnosno pH vrijednosti otopine u odnosu na stabilnost metalnog materijala u danom pH području [13]. Ta je ovisnost dana Pourbaix-ovim dijagramima, za čisti bakar, slika 7a, i cink, slika 7b, pri 25 °C u kloridnom mediju pri 1 M NaCl.



Slika 7. E-pH dijagrami pri 25 °C za: a) sustav Cu-Cl-H₂O, b) sustav Zn-Cl-H₂O [13]

Pourbaix-ovi dijagrami ili dijagrami E-pH daju uvid u termodinamičke osnove za bolje razumijevanje otapanja materijala i pojave oksidacije u vodenim otopinama u različitim elektrokemijskim uvjetima [5, 11, 13]. Područja stabilnosti pojedinih čvrstih i topljivih spojeva definirana su različitim aktivitetima određenim na temelju standardnih slobodnih energija. U ovisnosti o pH vrijednosti anodna polarizacija bakra dovodi do vezanja bakrovih Cu(I) i Cu(II) iona s Cl^- , odnosno SO_4^{2-} ionima, ovisno o kojoj je kiseljoj otopini riječ. Takvi porozni korozijski produkti ne štite bakar od daljnjih reakcija te s padom pH vrijednosti dolazi do povećanja brzina korozije. Provedena su sustavna istraživanja utjecaja širokog raspona pH vrijednosti na brzinu korozije u vodovodnoj vodi te su dobiveni rezultati prikazani u tablici 3 [5].

Tablica 3. Utjecaj promjene pH vrijednosti na koroziju bakra [5]

pH vrijednost	Oksidni sloj	Morfologija korozijskih produkata	Mehanizam reakcije	Brzina korozije
3	Cu ₂ O	Porozni korozijski produkti	Difuzija u otopini	Visoka zbog agresivnosti otopine
4-5	Cu ₂ O	Nastali Cu ₂ O čini prepreku otapanju Cu	Prisutnost bakrenih iona u oksidnom sloju i otopini	Pada uslijed nastajanja zaštitnog sloja
6-9	Cu ₂ O	Nastali Cu ₂ O ima jaču zaštitnu ulogu	Difuzija u oksidnom sloju	Konstantna, gusti sloj oksida štiti metal
10	Cu ₂ O	Nastao je debeli kompaktni sloj Cu ₂ O	Pasivacija	Pasivnost
12-13	Cu ₂ O	Zaštitni monoklinski sloj	Difuzija u oksidnom sloju	Raste zbog porasta topljivosti Cu ₂ O

Mesing je podložan elektrokemijskom procesu selektivne korozije kojom se cink otapa u kontaktu s elektrolitom (proces decinkacije) ostavljajući za sobom porozan sloj bakra [7]. Provedena su brojna istraživanja o utjecaju dodatka inhibitora i promjene temperature na brzinu decinkacije [7, 8, 13, 14, 17] te je na više načina dokazano nastajanje Cu₂O i ZnO koji na površini metala postupno stvaraju zaštitni film. Također je naglašeno da se duljim vremenskim periodom izlaganja mesinga elektrolitu usporava selektivno otapanje cinka iz mesinga upravo zbog nastanka zaštitnog filma na površini.

Ispitivanjem mesinga u otopinama NaCl različitih koncentracija dokazana je prisutnost bakra i mesinga u otopini elektrolita nakon elektrokemijskih mjerenja, što upućuje na nastajanje površinskog zaštitnog sloja te na otapanje legure koje je kontrolirano difuzijom i povezano s razlikom radijusa Cu²⁺ i Zn²⁺ iona [7, 15]. Mehanizam otapanja i formiranja slojeva na površini mesinga objašnjen je na sljedeći način [7, 15]:

U početnoj fazi korozije cinka nastaje oksid ZnO kao produkt reakcije (4) ili (5):



Bakar također prelazi u oksid nastao kao produkt reakcije (6) ili (7):



Ti oksidni slojevi nastaju odmah nakon uspostavljanja kontakta mesinga s kloridnim medijem, ali nisu dovoljno stabilni i kompaktni da bi spriječili daljnju oksidaciju. Kloridni ioni uzrokuju otapanje mesinga pri višim anodnim potencijalima te nastaju CuCl i CuCl₂ spojevi prema reakcijama (8, 9 i 10) [2, 7, 15].





Na katodnoj površini oslobođeni kisik iz otopine reagira s elektrolitom prema reakciji (11), dok se na anodnoj površini odvija aktivno otapanje bakra i nastaje Cu-kloro-kompleks, reakcija (12) [7]:



Na temelju reakcija može se zaključiti da povećana koncentracija Cl^- iona onemogućava nastanak pasivirajućeg sloja i potiče reakcije otapanja. U literaturi [7, 15] navodi se da kod koncentracija Cl^- iona većih od 1 M nastaju viši Cu kompleksi (CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-}). Istraživanjem korozijskog ponašanja dvokomponentnih Cu-legura u agresivnim medijima u 3 % otopini NaCl Ramanskom spektroskopijom utvrđen je točan kemijski sastav spojeva nataloženih na površini (za mesing su to CuO, ZnO, Cu_2O i različiti minerali koji nastaju iz $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) [14].

Utjecaj temperature na brzinu korozije opisan je Arrhenius-ovim zakonom [21]:

$$\log K = A - C/T \quad (13)$$

gdje su A i C konstante, T je apsolutna temperatura medija, a K je konstanta brzine reakcije. Iz Arrhenius-ovog zakona slijedi da se brzina kemijske reakcije povećava s porastom temperature te da je, osim o temperaturi, ovisna o tlaku i koncentraciji tvari koje sudjeluju u reakciji. Za veličinu ovisnosti brzine korozije o temperaturi važnu ulogu ima koeficijent difuzije kisika koji ovisi o temperaturi medija. Na povišenim temperaturama smanjuje se topljivost kisika potrebna za rast sloja zaštitnih oksida na površini metala. Zaštitni oksidni sloj koji nastaje na mnogim pasivirajućim metalima se smanjuje, a reakcije koje uzrokuju smanjenje ili razbijanje zaštitnog sloja ubrzavaju se porastom temperature.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj provedenih ispitivanja bio je ispitati i usporediti korozijsko ponašanje bakra čistoće 99,95 % u vodovodnoj vodi i kloridnoj otopini 3,5 % NaCl čija je pH vrijednost približno neutralna ($\text{pH} = 6,5$) pri sobnoj temperaturi te pri 60 °C. Mjerenja pri istim uvjetima provedena su i na uzorku mesinga čija je komercijalna oznaka CuZn37 ili Cu37Zn, sa certificiranim sadržajem bakra od 63 % i cinka 37 % te su dobivene vrijednosti uspoređene s onima za bakar. Sva su mjerenja provedena na Metalurškom fakultetu u Sisku u Laboratoriju za kemiju, hidrometalurgiju i korozijska ispitivanja i Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo.

3.1 Uzorci i njihova priprema

U svrhu ovog istraživanja uzeti su uzorci bakra (oznaka uzorka: Cu) i mesinga (oznaka uzorka: CuZn) koji su za elektrokemijska i metalografska ispitivanja pripremljeni na sljedeći način:

Uzorci su najprije ručno izrezani iz cijevi, slika 8.



Slika 8. Rezanje uzoraka

Nakon toga se uzorci ulijevaju u ugljičnu masu pomoću uređaja za automatsko ulijevanje uzoraka vrućim prešanjem „SimpliMet1000“, proizvođača Buehler, slika 9.



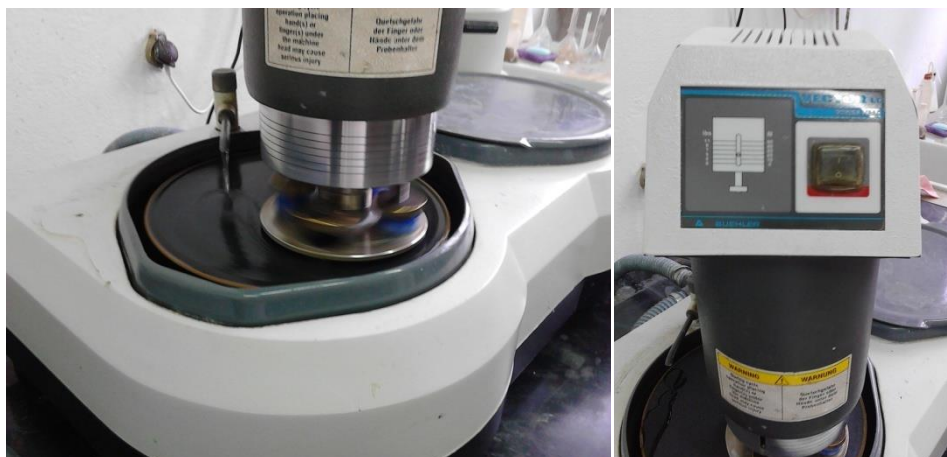
a)



b)

Slika 9. Ulivanje uzoraka: a) uređaj za automatsko ulijevanje uzoraka vrućim prešanjem, b) uliveni uzorci

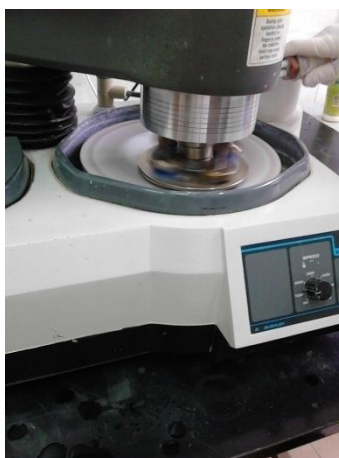
Nakon ulijevanja uzorci su pripremljeni na način da je površina uzoraka brušena pod mlazom vode na uređaju za automatsku pripremu uzoraka Vector LC, proizvođača Buehler, slika 10, brusnim papirima gradacije 400, 600, 800 i 1000. Kod svih gradacija brusnog papira sila opterećenja iznosila je 10 N i brzina okretanja rotacijskog diska 150 okretaja u minuti.



Slika 10. Uređaj za automatsko brušenje i poliranje

Nakon brušenja uzorci su polirani na istom uređaju i pri istim uvjetima vodenom otopinom glinice granulacije $0,3 \mu\text{m}$ na tkanini za poliranje Microcloth, slika 11.

Nakon poliranja, površina uzoraka je temeljito ispirana vodom, potom odmašćivana u etanolu i osušena. Uzorci su nakon pripreme podvrgnuti elektrokemijskim ispitivanjima i potom su promjene na površini snimane svjetlosnim mikroskopom. Prije svakog novog elektrokemijskog ispitivanja ponovljeno je brušenje i poliranje te odmašćivanje u etanolu.

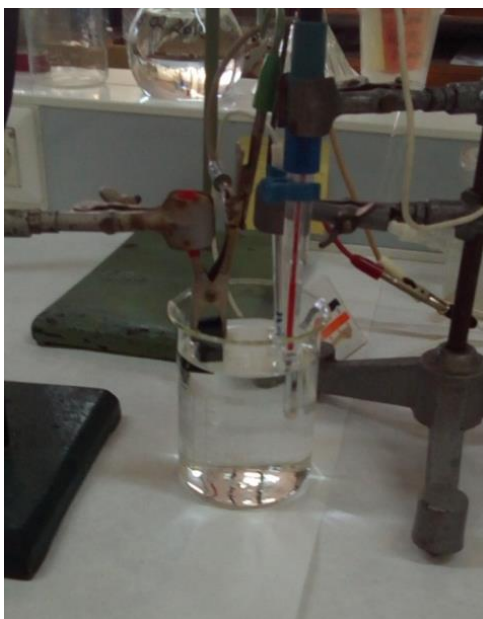


Slika 11. Poliranje uzoraka na uređaju Vector LC

3.2 Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja primjenjuju se za ispitivanje korozivskih procesa povezanih s djelovanjem vodenih otopina te su u ovom radu provedena u vodovodnoj vodi i 3,5 % otopini NaCl pri sobnoj temperaturi ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) i pri povišenoj temperaturi ($60 \text{ }^\circ\text{C}$).

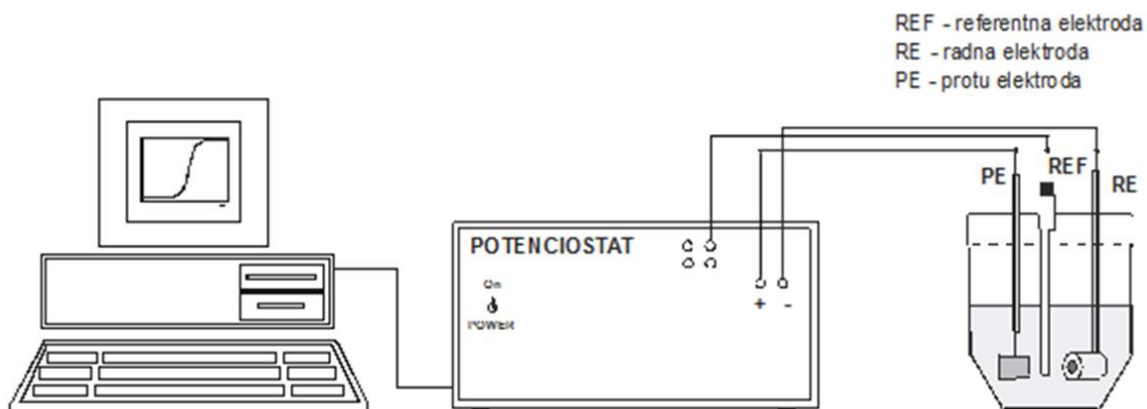
Za provođenje elektrokemijskih ispitivanja korištena je standardna troelektrodna ćelija koju čini radna elektroda - uzorak bakra ili mesinga, platinska protuelektroda i referentna - zasićena kalomel elektroda ZKE ili SCE (*eng. Saturated Calomel Electrode*), slika 12. Površina uzoraka izloženih elektrolitu iznosila je $0,1 \text{ cm}^2$.



Slika 12. Standardna troelektrodna ćelija za elektrokemijska mjerenja

Nakon toga pokrenuta je stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp} , pomoću računalom upravljanoj potencioštata/galvanostata („Parstat 2273“) u trajanju od 30 minuta.

Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, provedena je potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do $+250 \text{ mV}$ vs E_{corr} , uz brzinu promjene potencijala od 1 mV s^{-1} . Potenciodinamička polarizacija je provedena u cilju određivanja sljedećih korozivskih parametara: korozivski potencijal E_{corr} , anodni nagib b_a , katodni nagib b_c i brzina korozije v_{corr} . Korozivski parametri su određeni pomoću softvera PowerCorrTM primjenom Tafelove metode ekstrapolacije i Faradayevih zakona [24]. Za svaki uzorak i svaki medij ponovljena su po dva mjerenja i uzete su njihove srednje vrijednosti prilikom obrade rezultata. Na slici 13 prikazana je shema aparature za elektrokemijska ispitivanja.



Slika 13. Shema aparature za elektrokemijska ispitivanja [25]

3.3 Ispitivanje mikrostrukture na svjetlosnom i pretražnom elektronskom mikroskopu

Najvažnija metalografska metoda je svjetlosna metalografija, u kojoj se za osvjetljenje upotrebljava vidljivi dio spektra, a osnovni je instrument svjetlosni mikroskop, prikazan na slici 14 a.



Slika 14. Uređaji za mikrostrukturnu analizu

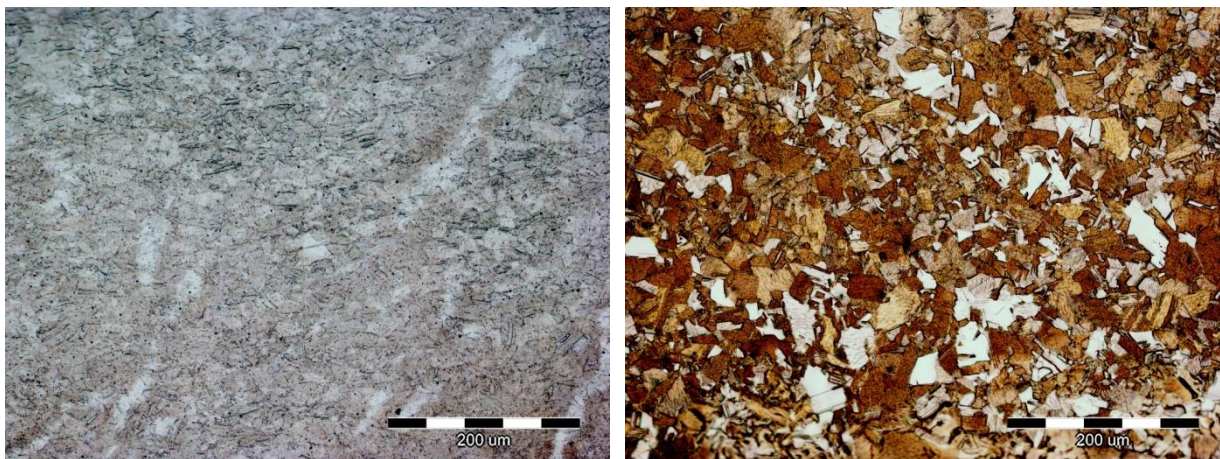
- a) svjetlosni mikroskop Olympus GX51 opremljen digitalnom kamerom Olympus DP70 i programskim paketom Analysis® Materials Research Lab
- b) pretražni elektronski mikroskop (SEM) Tescan VEGA LSH opremljen energijskim disperzivnim spektrometrom (EDS) Bruker

Uzorci su na svjetlosnom mikroskopu snimljeni prije i nakon svakog elektrokemijskog mjerenja pri povećanjima od 50x, 100x, 200x i 500x s ciljem utvrđivanja strukturnih karakteristika metala i promjena u morfologiji do kojih dolazi uslijed korozijskog procesa, a o kojima ovise njihova svojstva i upotreba.

Ispitivanja na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM) Tescan VEGA LSH provedena su u svrhu kvalitativne fazne analize energijskim disperzivnim spektrometrom (EDS), slika 14b.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Prije elektrokemijskih mjerenja u cilju isticanja mikrostrukture, uzorci su nagriženi u nitalu u vremenu od 5 s te snimljeni na svjetlosnom mikroskopu, slika 15. Slika 15a prikazuje metalografsku snimku homogene strukture bakra, dok metalografska snimka uzorka mesinga, slika 15b, ukazuje na prisutnost α i β' - faza što odgovara navodima iz literature [20].



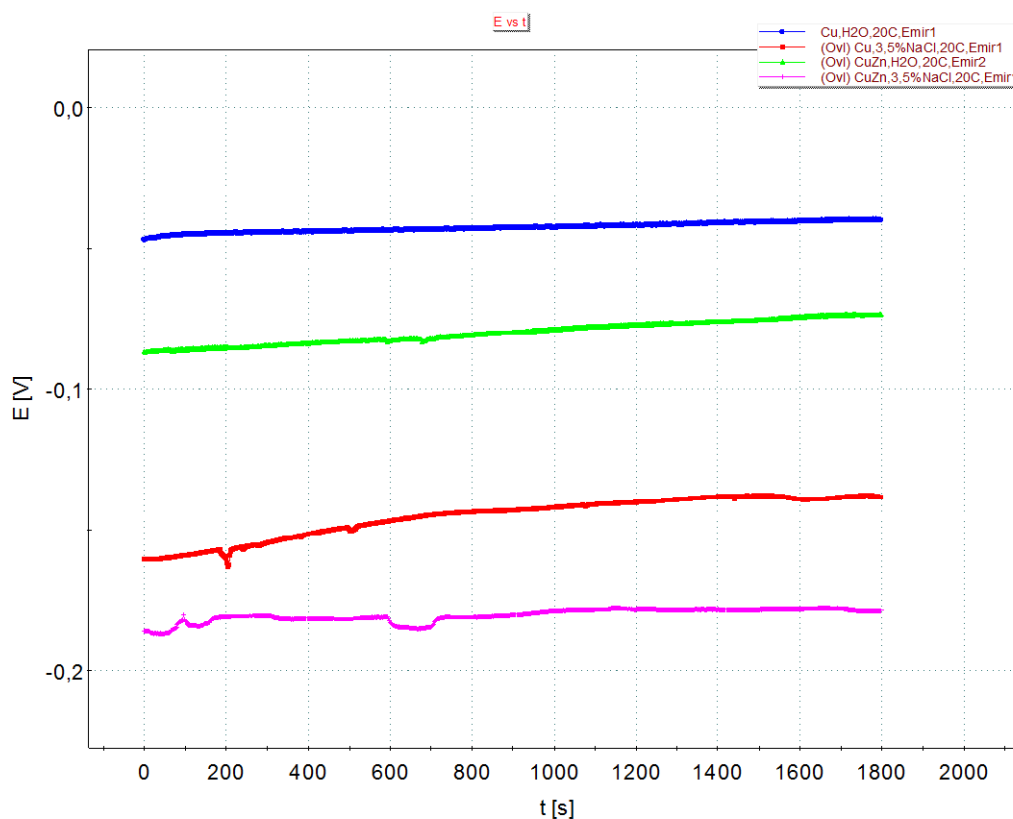
a) Cu, 200x

b) CuZn, 200x

Slika 15. Metalografski snimci uzoraka Cu i CuZn prije elektrokemijskih mjerenja

4.1 Rezultati ispitivanja pri 20 °C

Ovisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu pri 20 °C za ispitane materijale prikazane su na slici 16, a polarizacijske krivulje bakra i mesinga u vodi i 3,5 % otopini NaCl prikazane su na slici 17.

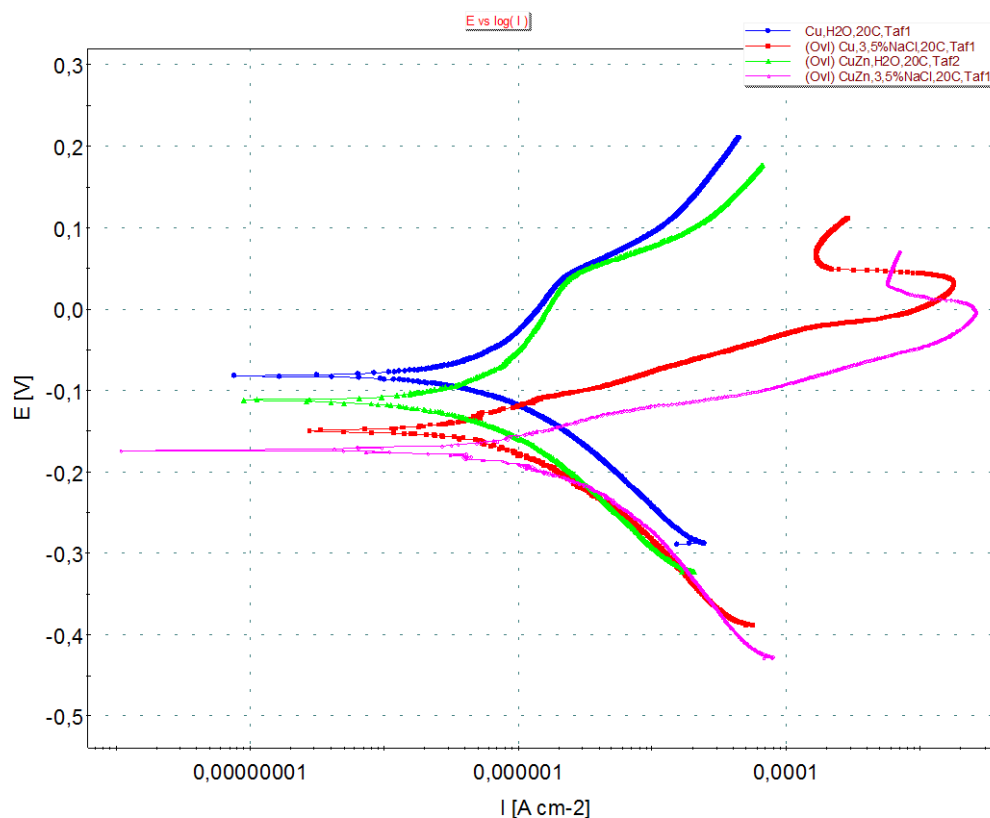


Slika 16. Ovisnost mirujućeg potencijala uzoraka Cu i CuZn o vremenu u vodi i 3,5 % otopini NaCl pri 20 °C

Sa slike 16 vidi se da oba ispitana materijala (Cu i CuZn) u vodi i u 3,5 % otopini NaCl brzo postižu svoj mirujući potencijal, tj. potencijal kod otvorenog strujnog kruga.

I bakar i mesing pokazuju pomak vrijednosti korozijskog potencijala u pozitivnom (anodnom) smjeru u vodi u odnosu na NaCl. To se vidi iz pomaka zelene i plave krivulje prema višim vrijednostima (u odnosu na crvenu i ružičastu) što ukazuje na „plemenitiji“ karakter uzoraka u vodi, slike 16 i 17. Također se zapaža da bakar u odnosu na mesing ima viši potencijal i u vodi i u NaCl.

Uočava se da su krivulje za Cu i CuZn u oba medija sličnog oblika i trenda te djelomično dolazi i do njihovog preklapanja.



Slika 17. Polarizacijske krivulje za Cu i CuZn u vodi i 3,5 % otopini NaCl pri 20 °C

Iz linearnog dijela polarizacijskih krivulja, metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca određene su vrijednosti elektrokemijskih parametara pri 20 °C koje su navedene u tablici 4.

Tablica 4. Korozijski parametri za Cu i CuZn pri 20 °C u vodi i 3,5 % otopini NaCl

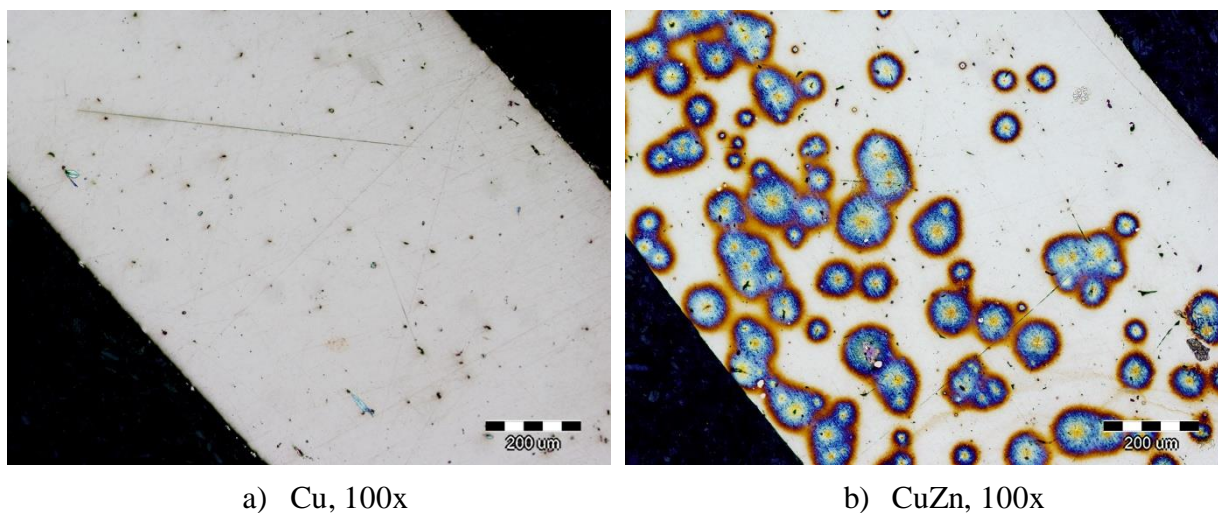
Materijal	Medij	E_{corr} vs SCE (mV)	b_a (mV dec ⁻¹)	b_c (mV dec ⁻¹)	v_{corr} (mm god ⁻¹)
Cu	voda	-80,83	128,00	80,41	0,064
Cu	NaCl	-148,76	102,50	147,40	0,252
CuZn	voda	-108,70	150,90	152,70	0,076
CuZn	NaCl	-174,52	55,30	185,40	0,335

Iz tablice 4 se vidi da brzina korozije za bakar u vodi pri 20 °C iznosi 0,064 mm god⁻¹, a za mesing 0,076 mm god⁻¹, što je u skladu s pretpostavkom danom na temelju promatranja potencijala i polarizacijskih krivulja. U 3,5 % otopini NaCl pri 20 °C brzina korozije bakra

iznosi $0,252 \text{ mm god}^{-1}$, a za mesing $0,335 \text{ mm god}^{-1}$. Razlika u brzini korozije između ispitivanih materijala u vodi je zanemarivo mala ($0,01 \text{ mm god}^{-1}$), dok je u kloridnoj otopini ta razlika $0,1 \text{ mm god}^{-1}$. Približno iste vrijednosti brzine korozije oba materijala u vodi mogu se povezati s približno istim vrijednostima anodnih nagiba, što ukazuje na činjenicu da su podjednako zastupljene i anodna reakcija otapanja metala i katodna reakcija redukcije kisika.

Važno je primijetiti da i bakar i mesing imaju veće katodne nagibe b_c u NaCl, što znači da je pri procesu njihove elektrokemijske korozije više izražena katodna reakcija, odnosno redukcija kisika (jednadžbe (2) i (11)).

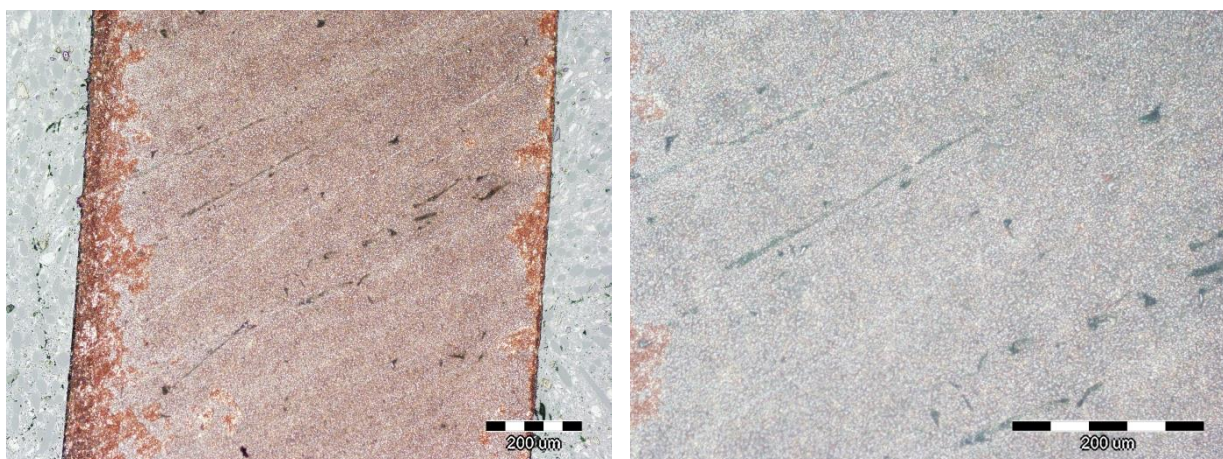
Uzorci bakra i mesinga su nakon elektrokemijskih mjerenja snimani svjetlosnim mikroskopom radi praćenja promjena u mikrostrukturi. Na slikama 18 i 19 prikazane su metalografske snimke bakra i mesinga nakon elektrokemijskih mjerenja u vodi i NaCl pri 20°C pri različitim povećanjima.



Slika 18. Metalografski snimci bakra i mesinga nakon elektrokemijskih ispitivanja u vodi pri 20°C

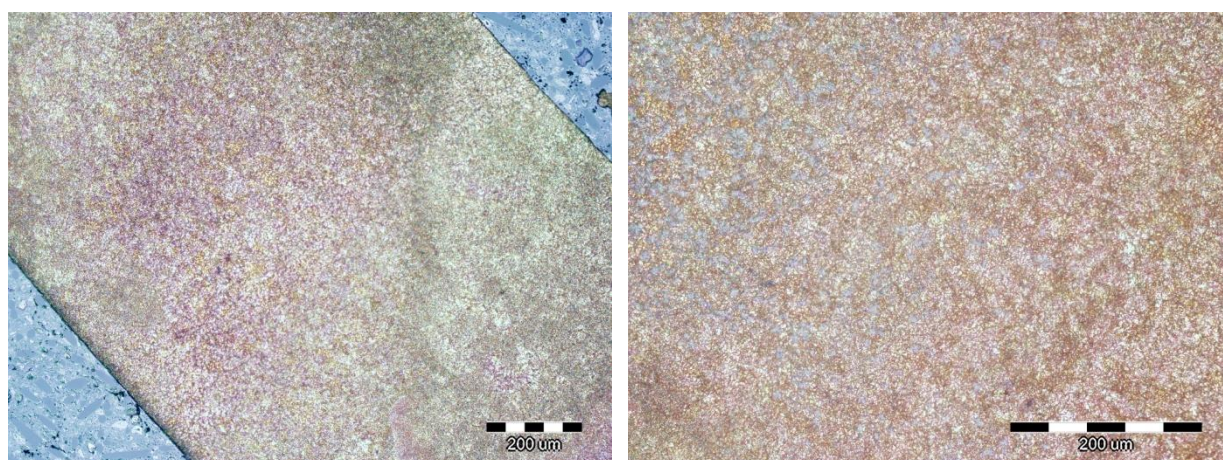
Na slici 18a je vidljivo da na površini bakra koji je bio izložen djelovanju vode nije došlo do nastanka korozije. Na uzorku mesinga, slika 18b, uočava se pojava promjena na površini uzorka za koje se pretpostavlja da odgovaraju ZnO. Nastali ZnO bi se trebao daljnjim izlaganjem korozijskom djelovanju selektivno otapati ostavljajući na površini Cu, Cu_2O i CuO [7].

Za vrijeme elektrokemijske korozije bakra u 3,5 % otopini NaCl pretpostavlja se da dolazi do nastanka sloja bakrovog klorida, slike 19a i 19b, koji je nedovoljno postojan da spriječi prodiranje agresivnih iona iz kisele otopine NaCl na površinu bakra [5, 26]. Veća brzina korozije mesinga u kiselu kloridnom mediju može se objasniti činjenicom da pri $\text{pH} < 5$ teško dolazi do nastanka zaštitnog sloja na površini mesinga jer je taj sloj nepostojan i porozan te se brzo otapa [16, 26]. Sa slika 19c i 19d uočava se prisustvo nastalog sloja korozijskih produkata na površini mesinga, koji prema literaturnim navodima [27] odgovaraju oksidima, oksikloridima i kloridima bakra i cinka. Koja vrsta korozijskog produkta će nastati na površini mesinga ovisi o sadržaju bakra i cinka u samoj leguri. U ovom slučaju to su nakon otapanja cinka bakar i njegovi oksidi i hidroksidi.



a) Cu, 100x

b) Cu, 200x



c) CuZn, 100x

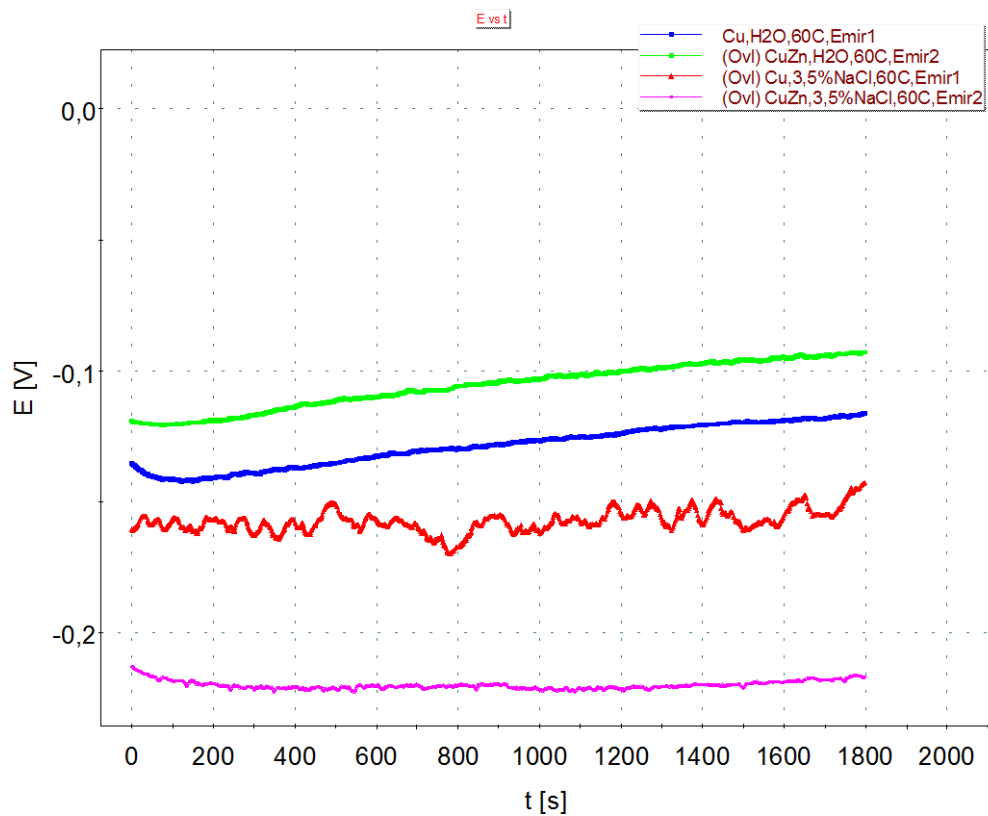
d) CuZn, 200x

Slika 19. Metalografski snimci bakra i mesinga nakon elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % NaCl pri 20 °C

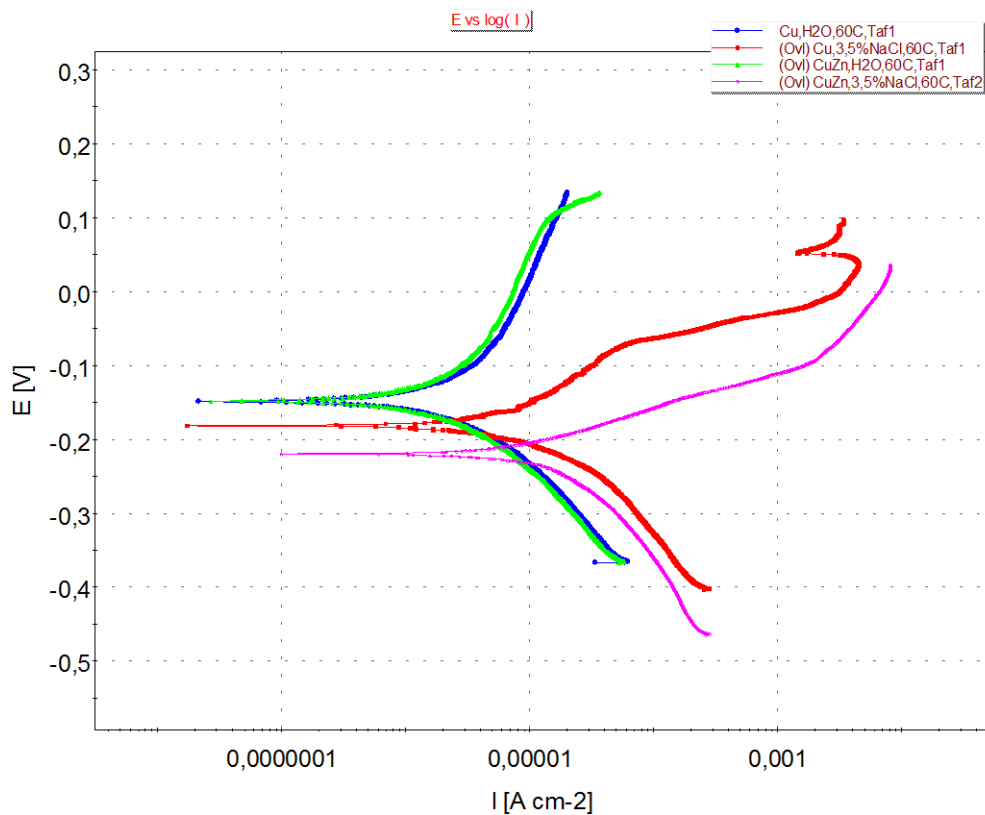
Nakon toga su istom metodologijom uzorci bakra i mesinga ispitivani na povišenoj temperaturi (60 °C) s ciljem ispitivanja utjecaja temperature medija na brzinu korozije.

4.2 Rezultati ispitivanja pri 60 °C

Ovisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu pri 60 °C za ispitane uzorke bakra i mesinga prikazane su na slici 20, a polarizacijske krivulje bakra i mesinga u vodi i 3,5 % otopini NaCl prikazane su na slici 21.



Slika 20. Ovisnost mirujućeg potencijala uzorka Cu i CuZn o vremenu u vodi i 3,5 % otopini NaCl pri 60 °C



Slika 21. Polarizacijske krivulje za Cu i CuZn u vodi i 3,5 % otopini NaCl pri 60 °C

Ponovno se uočava slično ponašanje ispitivanih uzoraka u vodi. Na slici 20 vidljivo je elektropozitivnije ponašanje mesinga u vodi u odnosu na bakar, zbog čega se može očekivati i nešto manja brzina korozije za taj materijal kod potenciodinamičke polarizacije. S druge strane bakar je u 3,5 % NaCl postigao viši elektrodni potencijal od mesinga, pri čemu je vidljiva nestabilnost krivulje, a to upućuje na nastajanje i otapanje oksidnih i kloridnih spojeva bakra, što potvrđuje u teorijskom dijelu navedene reakcije [5].

Kod polarizacijskih krivulja u vodi se može ponovno uočiti sličan oblik te se krivulje na mjestima potpuno preklapaju.

Korozijski parametri za Cu i CuZn u vodi i 3,5 % otopini NaCl pri 60 °C prikazani su u tablici 5.

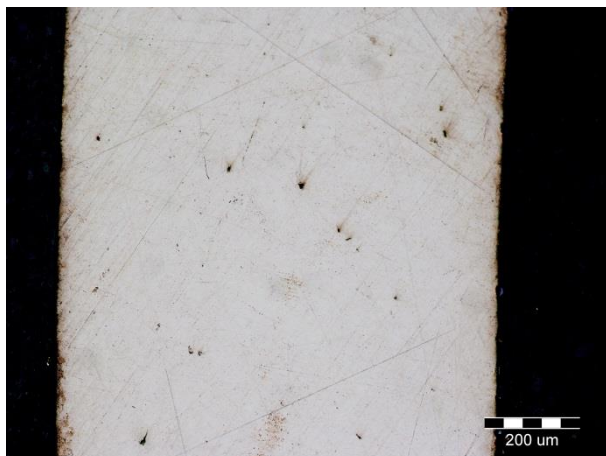
Tablica 5. Korozijski parametri ispitanih materijala u vodi i 3,5 % otopini NaCl pri 60 °C

Materijal	Medij	E_{corr} vs SCE (mV)	b_a (mV dec ⁻¹)	b_c (mV dec ⁻¹)	v_{corr} (mm god ⁻¹)
Cu	voda	-149,375	160,953	112,088	0,352
Cu	NaCl	-181,250	99,249	133,147	1,620
CuZn	voda	-127,839	346,233	206,667	0,303
CuZn	NaCl	-219,032	90,980	234,431	2,892

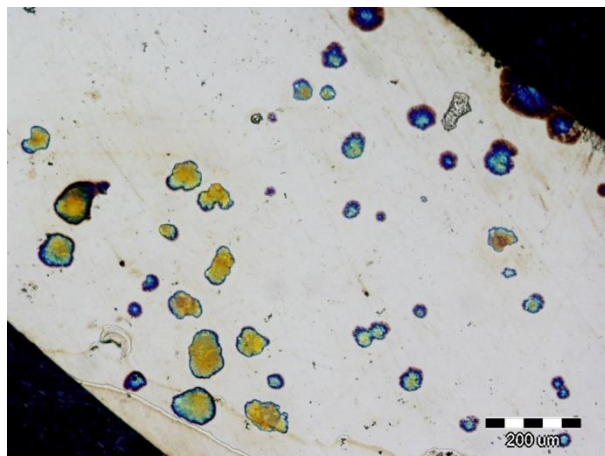
Iz tablice se vidi da je brzina korozije za bakar u vodi pri 60 °C iznosila 0,352 mm god⁻¹, a za mesing 0,303 mm god⁻¹, a što je u skladu s pretpostavkom danom na temelju promatranja potencijala i polarizacijskih krivulja. Brzina korozije za mesing u 3,5 % NaCl na povišenoj temperaturi puno je veća (2,892 mm god⁻¹) od brzine korozije bakra koja je iznosila 1,620 mm god⁻¹. Ponovno je razlika u brzini korozije između ispitivanih materijala u vodi zanemarivo mala (0,05 mm god⁻¹), ali se u kloridnoj otopini na povišenoj temperaturi mesing pokazao podložnijim korozijskom djelovanju. Na temelju korozijskih parametara očekuju se vidljive promjene na površini uzoraka.

Uzorci su ponovno nakon elektrokemijskih mjerenja snimani svjetlosnim mikroskopom radi praćenja promjena u mikrostrukтури. Dobiveni rezultati prikazani su slikom 22 za metalografske snimke u vodi i slikom 23 za metalografske snimke u 3,5 % NaCl pri 60 °C.

Na metalografskoj snimci uzorka bakra, slika 22a, nakon elektrokemijskih mjerenja u vodi ni pri 60 °C nema vidljivih tragova korozijskog djelovanja, što se može objasniti činjenicom da u neutralnim i približno neutralnim medijima na bakru brzo nastaje tanki, gusti, zaštitni sloj oksida. Na metalografskoj snimci mesinga nakon elektrokemijskog djelovanja ponovno su vidljivi slojevi ZnO, slika 22b.



a) Cu, 100x

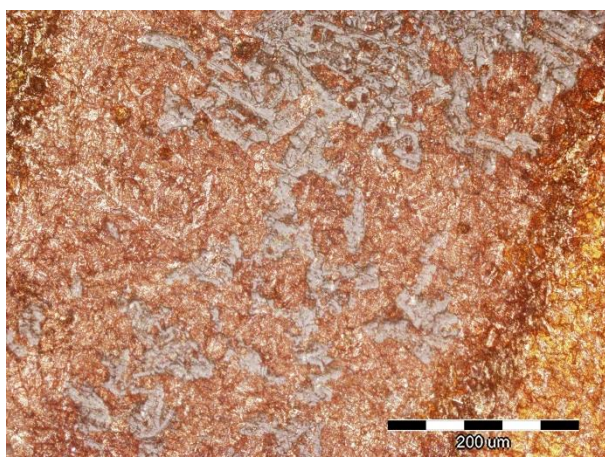


b) CuZn, 100x

Slika 22. Metalografski snimci bakra i mesinga nakon elektrokemijskih ispitivanja u vodi pri 60 °C



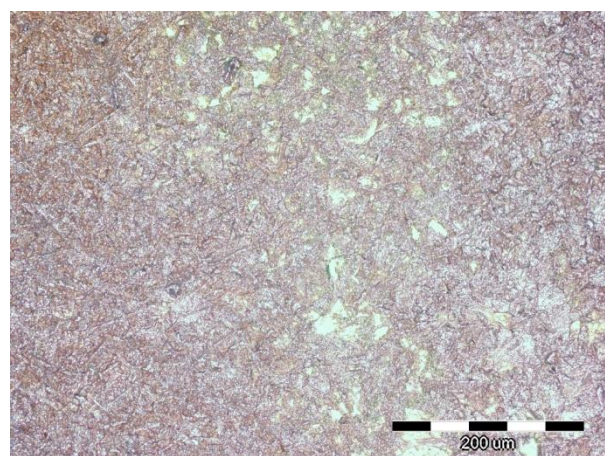
a) Cu, 50x



b) Cu, 200x



c) CuZn, 100x

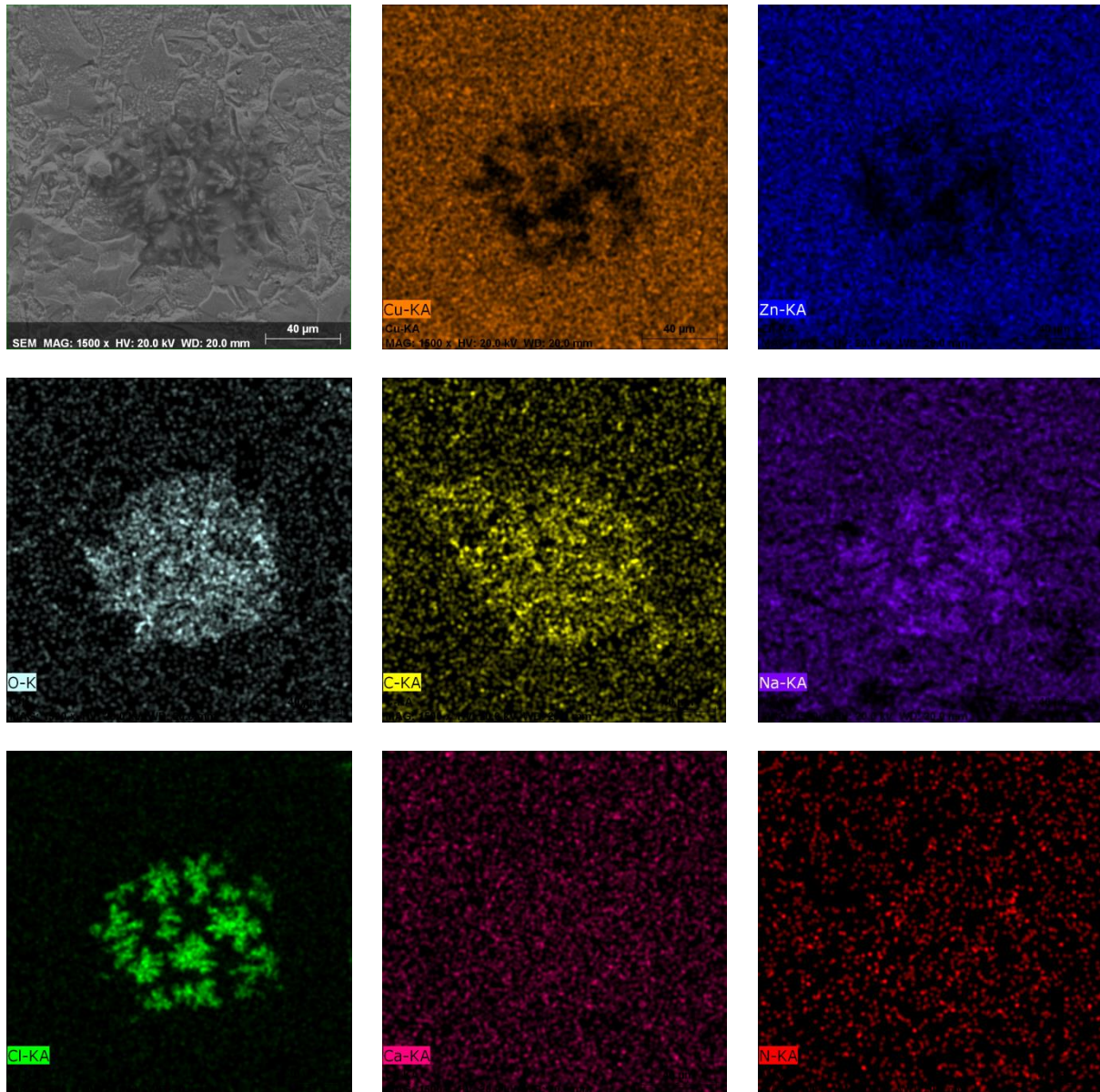


d) CuZn, 200x

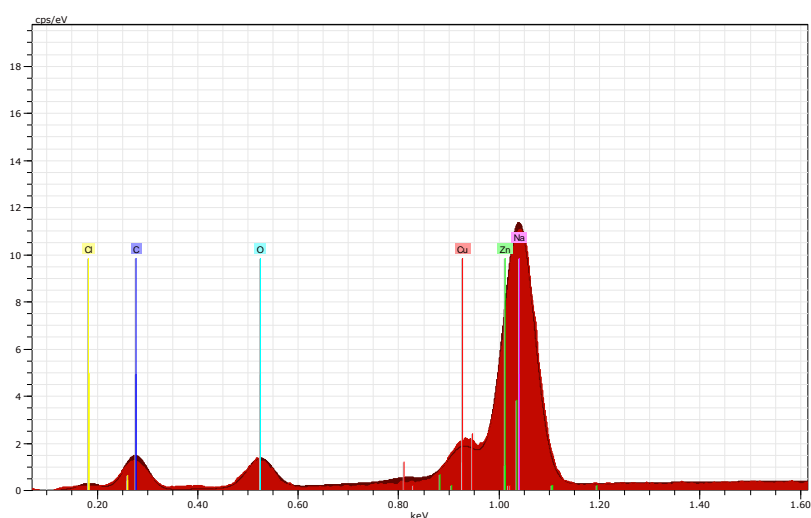
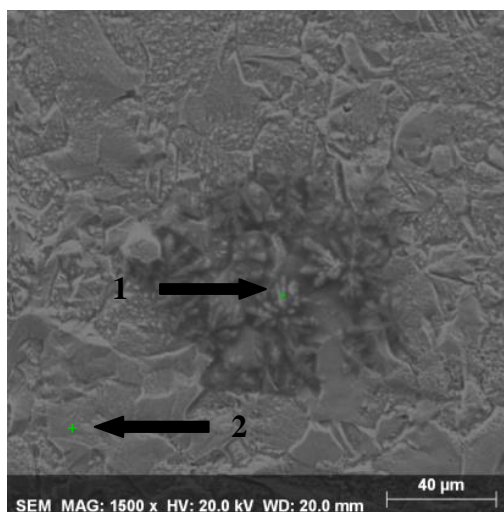
Slika 23. Metalografski snimci bakra i mesinga nakon elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % NaCl pri 60 °C

Na slici 23a i 23b vidljiva je intenzivnija pojava korozije kod bakra gdje se mogu primijetiti nataloženi spojevi oksida, klorida i hidroksida bakra. Na slikama 23c i 23d jasno se vidi pojava decinkacije, odnosno selektivnog otapanja cinka iz mesinga te formiranje oksidnih, kloridnih i karbonatnih slojeva na preostalom bakru koji izgledom odgovaraju onima na slici 23b.

Pretpostavljene pojave na površini uzorka potvrđene su mapping analizom, slika 24 i kvantitativnom analizom u dvije točke s pripadajućim spektrima, slika 25.

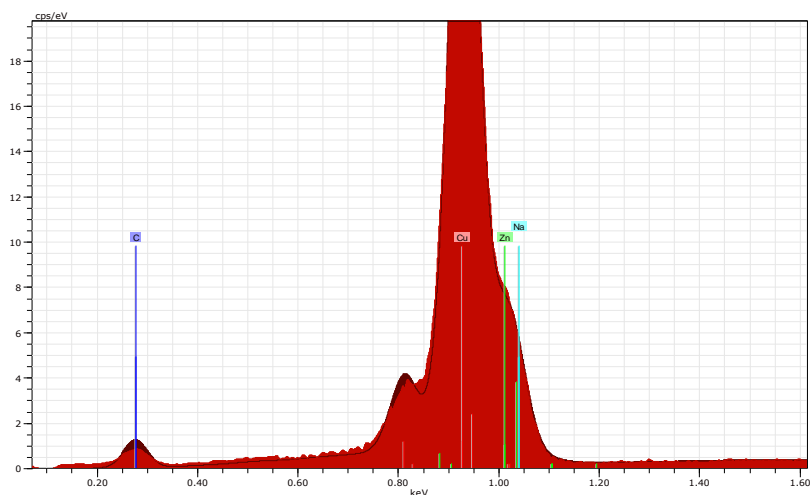


Slika 24. Snimka mikrostrukture uzorka mesinga nakon elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % NaCl pri 60 °C snimljena na SEM-u s pripadajućim slikama distribucije elemenata na određenoj površini (mapping analiza)



Element	mas. %	at. %
Cu	17,08	7,09
Zn	9,50	3,83
C	10,13	22,23
O	11,73	19,33
Na	22,72	26,06
Cl	28,85	21,46

Točka 1



Element	mas. %	at. %
Cu	60,67	53,35
Zn	34,73	29,68
C	2,60	12,09
Na	2,00	4,87

Točka 2

Slika 25. Snimka mikrostrukture uzorka mesinga nakon elektrokemijskih ispitivanja u 3,5 % NaCl pri 60 °C snimljena na SEM-u s naznačenim točkama provođenja kvalitativne analize putem EDS-a, njihovim pripadajućim spektrima i kvantitativnim analizama

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih elektrokemijskih i metalografskih ispitivanja utvrđeno je sljedeće:

- 1) Korozijska otpornost i za bakar i za mesing opada s porastom temperature i u vodi i u 3,5 % otopini NaCl.
- 2) Brzine korozije za bakar i mesing u vodi pri obje ispitivane temperature su približno jednakih vrijednosti.
- 3) Razlike u korozijskoj otpornosti za bakar i mesing u kloridnom mediju su značajne pri čemu je registrirana veća brzina korozije mesinga pri obje ispitivane temperature.
- 4) Elektrokemijskim i metalografskim mjerenjima su potkrijepljene tvrdnje o mehanizmima korozije bakra i mesinga pri čemu prelazak cinka iz mesinga u ZnO započinje već u vodi.
- 5) Analizom na pretražnom elektronskom mikroskopu potvrđen je nastanak kloridnih, oksidnih i/ili karbonatnih spojeva bakra i cinka.

6. LITERATURA

- [1] H. Alhumade, A. Abdala, A. Yu, A. Elkamel, L. Simon, Corrosion inhibition of copper in sodium chloride solution using polyeterimide/graphene composites, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **94** (2016), 896 - 904.
- [2] N. A. Al- Mobarak, K. F. Khaled, O. A. Elhabib, K. M. Abdel - Azim, Electrochemical investigation of corrosion and corrosion inhibition of copper in NaCl solutions, *Journal of Materials and Environmental Science*, **1** (2010), 9 - 19.
- [3] K. F. Khaled, Studies of corrosion inhibiton of copper in sodium chloride solutions using chemical and electrochemical measurements, *Materials Chemistry and Physics*, **125** (2011), 427 - 433.
- [4] Z. Avramović, M. Antonijević, Korozija mesinga, *Zaštita materijala*, **3** (2006) 47, 49 - 59.
- [5] M. L. Carvalho, Corrosion of copper alloys in natural seawater : effects of hydrodynamics and pH, *Doktorska disertacija*, University Pierre et Marie Curie, Paris, 2014.
- [6] H. E. El-Feky, N. H. Helal, M. R. Negem, Electrochemical behaviour of some copper alloys in sodium chloride solutions containing different inorganic additives, *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, **1** (2010) 1, 8 - 22.
- [7] W. Ghanem, A. S. I. Ahmed, W. Hussein, G. A. Gaber, Electrochemical behavior and effect of temperature on decinification of Cu-Un alloys in brine solutions, *International Journal of Metallurgical Science and Engineering*, **6** (2016) 4, 1 - 16.
- [8] Y. Wan, X. Wang, H. Sun, Y. Li, K. Zhang, Y. Wu, Corrosion behavior of copper at elevated temperature, *International Journal of Electrochemical Science*, **7** (2012), 7902 - 7914.
- [9] Z. Avramović, M. Antonijević, Đ. Petrović, Inhibitori korozije mesinga u rastvorima hloridnih jona, *Zaštita materijala* 49 (2005), 3 - 10.
- [10] R. M. El- Serif, K. M. Ismail, W. A. Badawy, Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl Solutions, *Electrochimica Acta*, **49** (2004), 5139 - 5150.
- [11] F. Arjmand, A. Andriea, Influence of pH and chloride concentration on the corrosion of unalloyed copper in NaCl solution: a comparative study between the micro and macro scale, *Materials*, **5** (2012), 2439 - 2464.

- [12] M. M. Antonijević, G. D. Bogdanović, M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Stamenković, Influence of pH and chloride ions on electrochemical behavior of brass in alkaline solution, *International Journal of Chemical Science*, **4** (2009), 654 - 661.
- [13] A. M. Alfantazi, T. M. Ahmed, D. Tromans, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, *Materials and Design*, **30** (2009), 2425 - 2430.
- [14] L. Babouri, K. Belmokre, A. Kabir, A. Abdelouas, Y. El- Mendili, Structural and electrochemical study of binary copper alloys corrosion in 3% NaCl solution, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **7** (2015) 4, 1175 - 1186.
- [15] G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media - a critical review, *Corrosion Science*, **46** (2004), 109 - 135.
- [16] G. A. El-Mahdy, Electrochemical impedance study on brass corrosion in NaCl and (NH₄)₂SO₄ solutions during cyclic wet-dry conditions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35** (2005), 347 - 353.
- [17] S. A. M. Rifaey, A. M. Abd El Malak, H. T. M. Abdel- Fatah, F. Taha, Corrosion and inhibition of Cu-Zn alloys in NaCl solution by using permanganate and phosphate anions, *International Journal of Electrochemical Science*, **2** (2007), 563 - 571.
- [18] K. Rhattas, M. Benmessaoud, M. Doubi, N. Hajjaji, A. Srhiri, Corrosion inhibition of copper in 3% NaCl solution by derivate of aminotriazole, *Materials Science and Applications*, (2011), 220 - 225.
- [19] R. Konečná, S. Fintova, Copper and copper alloys: Casting, classification and characteristic microstructures, University of Žilina, Slovak Republic, 2012.
- [20] M. Tisza, Physical metallurgy for engineers, Materials Park, ASM International ASM International, Ohio, 2001.
- Na
- https://books.google.hr/books?id=y1eTDQRdI2wC&pg=PA377&lpg=PA377&dq=microstructure+of+copper+and+cuzn37&source=bl&ots=IBhW1acoQq&sig=22m2QsurA2FEq7e-9IOAHBbiUz8&hl=hr&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=microstructure%20of%20copper%20and%20cuzn37&f=false (10.05.2017.)
- [21] B. Maltar, Utjecaj temperature na brzinu korozije višefaznih konstrukcijskih čelika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [22] T. Levatić, Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [23] C. Powell, H. Stillman, Corrosion behaviour of copper alloys used in marine aquaculture, International Copper Association, Ltd., New York, 2009.
- [24] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [25] T. Stefanovski, Utjecaj temperature na efikasnost antikoroziivne zaštite konstrukcijskog čelika primjenom ekološkog inhibitora, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [26] N. Dolić, A. Begić Hadžipašić, B. Tubić, Utjecaj medija na korozijska svojstva i mikrostrukturu bakra i mesinga, Proceedings book of 16th International Foundrymen Conference, ur. Z. Zovko Brodarac, N. Dolić, A. Begić Hadžipašić, 15.-17.05. 2017, Opatija, Croatia, 77-85.

[27] M. B. Radovanović, Uticaj organskih inhibitora na koroziono ponašanje mesinga u rastvoru natrijum-sulfata, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2012.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Barbara Tubić

Datum rođenja: 7.10.1994.

Adresa: Tišina Kaptolska 36, 44000 Sisak

GSM: 0915162875

e-mail: btubi@simet.hr

barbara.tubic@gmail.com

OBRAZOVANJE

- 2014. - 2017. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
- 2009. - 2013. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, smjer prirodoslovna gimnazija, Zagreb
- 2001. - 2009. Osnovna škola 22. lipnja, Sisak

RADNO ISKUSTVO

- 2010. - 2012. Volonterski rad u udruzi za terapijsko i rekreacijsko jahanje „KAS-Sisak“, „Krila- Zagreb“ - vodič konja i pratnja djeci
- 2012. - 2015. Muzej za umjetnost i obrt, Zagreb - čuvar izložbe
- 2016. - 2017. New Yorker, Sisak - rad u trgovini

VJEŠTINE

- Rad na računalu- aktivno korištenje Microsoft office, osnovna znanja programiranja u programu „C++“
- Strani jezici:
 - Engleski jezik- aktivno korištenje govora i pisma
 - Njemački jezik- osnove govora i pisma

AKTIVNOSTI ZA VRIJEME STUDIJA

- Sudjelovanje na XX. međunarodnoj Tehnologijadi
- Sudjelovanje na 15. i 16. međunarodnoj konferenciji stručnog savjetovanja ljevača u Opatiji 2016. i 2017. godine

OSOBNOST

- Odgovorna, komunikativna, kreativna, prilagodljiva, pozdana, sposobna, samostalna