

Utjecaj temperature na korozijsko ponašanje kositra u NaCl otopini

Odžak, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:167:038665>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-02**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ TEMPERATURE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE KOSITRA
U NaCl OTOPINI**

DIPLOMSKI RAD

Ana Odžak

Matični broj: 338

Split, listopad 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

UTJECAJ TEMPERATURE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE KOSITRA
U NaCl OTOPINI

DIPLOMSKI RAD

Ana Odžak

Matični broj: 338

Split, listopad 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE CORROSION BEHAVIOR
OF TIN IN NaCl SOLUTION

DIPLOMA THESIS

Ana Odžak

Parent number: 338

Split, October 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 18. ožujka 2022. godine
Mentor: prof. dr. sc. Senka Gudić

UTJECAJ TEMPERATURE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U NaCl OTOPINI

Ana Odžak, 338

Sažetak:

Praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda te elektrokemijske impedancijske spektroskopije proučavano je korozijsko ponašanje kositra u 0.5 M NaCl otopini kod različitih temperatura (10, 20, 30 i 40 °C) i pH vrijednosti otopine (3.0, 5.5 i 8.5). Oštećenja na površini metala određena su optičkim mikroskopom.

Najveću otpornost prema koroziji kositar pokazuje u NaCl otopini pri 20 °C i pH = 8.5. Pri ovim eksperimentalnim uvjetima zabilježena je najveća vrijednost polarizacijskog otpora, R_p , zatim najpozitivnija vrijednost korozijskog potencijala, E_{kor} , i potencijala depasivacije, E_{dp} te najmanja vrijednost korozijske, i_{kor} , i pasivacijske struje, i_{pas} . Također smanjenjem temperature i porastom pH vrijednosti NaCl otopine smanjuju se lokalna oštećenja površine uzorka.

Korozijska otpornost kositra u NaCl otopini posljedica je formiranja površinskog oksidnog sloja čija svojstva ovise o eksperimentalnim uvjetima (temperatura, pH vrijednost, vrijeme izlaganja). Naime, impedancijska mjerenja provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga pokazuju da je otpor oksidnog filma na kositru kod svih ispitivanih temperatura dosta visok (reda veličine nekoliko desetina $k\Omega\text{ cm}^2$) te da raste s vremenom izlaganja, naročito u otopinama nižih temperatura. Paralelno s navedenim, vremenom lagano raste i debljina oksidnog filma (brzina porasta debljine oksida ne ovisi o temperaturi otopine). Rezultati svjetlosne mikroskopije potvrđuju nepovoljan utjecaj temperature na zaštitna svojstva površinskog filma na kositru pri prolongiranom izlaganju NaCl otopini.

Ključne riječi: kositar, korozija, oksidni film, temperatura, pH, NaCl otopina

Rad sadrži: 44 stranica, 34 slike, 5 tablica, 28 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

| | |
|--|-------------|
| 1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović | član |
| 3. prof. dr. sc. Senka Gudić | član-mentor |

Datum obrane: 25. listopada 2022.

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

Scientific area: Tehnical science
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 25., March 18, 2022.
Mentor: Ph. D. Senka Gudić, Full Professor

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE CORROSION BEHAVIOR OF TIN IN NaCl SOLUTION

Ana Odžak, 338

Abstract:

The corrosion behaviour of tin in 0.5 M NaCl solution at different temperatures (10, 20, 30 and 40 °C) and solution pH values (3.0, 5.5 and 8.5) was investigated by observing the variation of the open circuit potential with time, applying polarisation methods and electrochemical impedance spectroscopy. Damage on the metal surface was determined using an optical microscope.

Tin exhibits the highest corrosion resistance in NaCl solution at 20 °C and pH = 8.5. Under these experimental conditions, the highest value of polarisation resistance, R_p , was recorded, followed by the most positive value of corrosion potential, E_{kor} , and depassivation potential, E_{dp} , and the lowest value of corrosion, i_{kor} , and passivation current, i_{pas} . Lowering the temperature and increasing the pH of the NaCl solution reduces local damage to the surface of the sample.

The corrosion resistance of tin in NaCl solution is a consequence of the formation of a surface oxide layer, the properties of which depend on the experimental conditions (temperature, pH, exposure time). Indeed, open circuit impedance measurements show that the resistance of the oxide film on tin is quite high (of the order of a few tens $k\Omega\text{ cm}^2$) and that it increases with exposure time, especially in lower temperature solutions. In parallel, the thickness of the oxide film also increases slightly with time (the rate of increase of the oxide thickness does not depend on the temperature of the solution). The results of light microscopy confirm the unfavourable influence of temperature on the protective properties of the surface film on tin during prolonged exposure to NaCl solution.

Keywords: tin, corrosion, oxide film, temperature, pH, NaCl solution

Thesis contains: 44 pages, 34 figures, 5 tables, 28 references

Orginal in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović, Full Professor | member |
| 3. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor | supervisor |

Defence date: 25. october 2022.

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

Diplomski rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Senke Gudić, u razdoblju od prosinca 2021. godine do listopada 2022. godine.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, dečku i prijateljicama na pruženoj podršci, ljubavi i razumijevanju tijekom studiranja. Posebno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Senki Gudić na stručnosti, strpljenju i izdvojenom vremenu te stručnim savjetima kojima mi je doprinjela i olakšala izradu ovog diplomskog rada. Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Mjerenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda te elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) ispitati korozijsko ponašanje Sn u 0.5 M otopini NaCl-a. Promatrati utjecaj temperature i pH vrijednosti otopine.
 - *Ispitivanje utjecaja temperature otopine elektrolita na koroziju Sn*
Mjerenja provesti u 0.5 M otopini NaCl-a različitih temperatura (10, 20, 30 i 40 °C) i konstantne pH vrijednosti (5.5).
 - *Ispitivanje utjecaja pH vrijednosti otopine elektrolita na koroziju Sn*
Mjerenja provesti u 0.5 M otopini NaCl-a različitih pH vrijednosti (3.0, 5.5 i 8.5) i konstantne temperature (20 °C).
2. Promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) Sn u NaCl otopini (različitih temperatura i pH vrijednosti) promatrati kroz vremenski period od 60 minuta.
3. Metodom linearne polarizacije odrediti polarizacijski otpor kositra (R_p) u NaCl otopini (različitih temperatura i pH vrijednosti). Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije uzorka u NaCl otopini u području potencijala od ± 20 mV vs. E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mV s^{-1} .
4. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom odrediti korozijske parametre (korozijski potencijal, E_{kor} , korozijsku struju, i_{kor} , potencijal pasivacije, E_p , struju pasivacije, i_p te potencijal depasivacije, E_{dp} .) kositra u NaCl otopini. Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije uzorka u NaCl otopini (različitih temperatura i pH vrijednosti) u području potencijala od ± 0.35 V vs. E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 2 mV s^{-1} .
5. EIS metodom ispitati utjecaj vremena stabilizacije na električna svojstva granice faza Sn/NaCl (odrediti otpor i kapacitet granične površine). U tu svrhu elektrodu stabilizirati na potencijalu otvorenog strujnog kruga u NaCl otopini (različitih temperatura (10, 20, 30 i 40 °C) i konstantne pH vrijednosti (5.5)) te kroz vremenski period od 5 sati (u razmacima od 1 sata) snimati impedancijske spektre. Mjerenja provesti u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Rezultati mjerenja prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama te ih opisati ekvivalentnim električnim krugom.
6. Po završetku potenciodinamičkih i impedancijskih mjerenja optičkim mikroskopom utvrditi stanje površine kositra.

SAŽETAK

Praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda te elektrokemijske impedancijske spektroskopije proučavano je korozijsko ponašanje kositra u 0.5 M NaCl otopini kod različitih temperatura (10, 20, 30 i 40 °C) i pH vrijednosti otopine (3.0, 5.5 i 8.5). Oštećenja na površini metala određena su optičkim mikroskopom.

Najveću otpornost prema koroziji kositar pokazuje u NaCl otopini pri 20 °C i pH = 8.5. Pri ovim eksperimentalnim uvjetima zabilježena je najveća vrijednost polarizacijskog otpora, R_p , zatim najpozitivnija vrijednost korozijskog potencijala, E_{kor} , i potencijala depasivacije, E_{dp} te najmanja vrijednost korozijske, i_{kor} , i pasivacijske struje, i_{pas} . Također smanjenjem temperature i porastom pH vrijednosti NaCl otopine smanjuju se lokalna oštećenja površine uzorka.

Korozijska otpornost kositra u NaCl otopini posljedica je formiranja površinskog oksidnog sloja čija svojstva ovise o eksperimentalnim uvjetima (temperatura, pH vrijednost, vrijeme izlaganja). Naime, impedancijska mjerenja provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga pokazuju da je otpor oksidnog filma na kositru dosta visok (reda veličine nekoliko desetina $k\Omega\text{ cm}^2$) te da raste s vremenom izlaganja, naročito u otopinama nižih temperatura. Paralelno s navedenim, vremenom lagano raste i debljina oksidnog filma (brzina porasta debljine oksida ne ovisi o temperaturi otopine). Rezultati svjetlosne mikroskopije potvrđuju nepovoljan utjecaj temperature na zaštitna svojstva površinskog filma na kositru pri prolongiranom izlaganju NaCl otopini.

Ključne riječi: kositar, korozija, oksidni film, temperatura, pH, NaCl otopina

ABSTRACT

The corrosion behaviour of tin in 0.5 M NaCl solution at different temperatures (10, 20, 30 and 40 °C) and solution pH values (3.0, 5.5 and 8.5) was investigated by observing the variation of the open circuit potential with time, applying polarisation methods and electrochemical impedance spectroscopy. Damage on the metal surface was determined using an optical microscope.

Tin exhibits the highest corrosion resistance in NaCl solution at 20 °C and pH = 8.5. Under these experimental conditions, the highest value of polarisation resistance, R_p , was recorded, followed by the most positive value of corrosion potential, E_{kor} , and depassivation potential, E_{dp} , and the lowest value of corrosion, i_{kor} , and passivation current, i_{pas} . Lowering the temperature and increasing the pH of the NaCl solution reduces local damage to the surface of the sample.

The corrosion resistance of tin in NaCl solution is a consequence of the formation of a surface oxide layer, the properties of which depend on the experimental conditions (temperature, pH, exposure time). Indeed, open circuit impedance measurements show that the resistance of the oxide film on tin is quite high (of the order of a few tens $k\Omega\text{ cm}^2$) and that it increases with exposure time, especially in lower temperature solutions. In parallel, the thickness of the oxide film also increases slightly with time (the rate of increase of the oxide thickness does not depend on the temperature of the solution). The results of light microscopy confirm the unfavourable influence of temperature on the protective properties of the surface film on tin during prolonged exposure to NaCl solution.

Keywords: tin, corrosion, oxide film, temperature, pH, NaCl solution

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| UVOD..... | 1 |
| 1. OPĆI DIO..... | 2 |
| 1.1. Kositar..... | 2 |
| 1.1.1. Minerali kositra..... | 6 |
| 1.1.3. Legure kositra..... | 8 |
| 1.1.4. Procesi proizvodnje kositra..... | 10 |
| 1.2. Termodinamika kositra..... | 11 |
| 1.3. Korozija metala..... | 13 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 17 |
| 2.1. Aparatura..... | 17 |
| 2.2. Elektrokemijski reaktor..... | 18 |
| 2.3. Priprema radne elektrode..... | 19 |
| 2.4. Metode mjerenja..... | 22 |
| 3. REZULTATI..... | 24 |
| 3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga..... | 24 |
| 3.2. Metoda linearne polarizacije..... | 25 |
| 3.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda..... | 26 |
| 3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija..... | 28 |
| 3.5. Ispitivanja stanja površine uzoraka optičkim mikroskopom..... | 31 |
| 4. RASPRAVA..... | 33 |
| 5. ZAKLJUČCI..... | 42 |
| 6. LITERATURA..... | 43 |

UVOD

Arheološki nalazi pokazuju da je kositar poznat još od davnina te da se upotrebljava više od 5500 godina. Najčešće se dobiva iz minerala kasiterita (SnO_2), pri čemu se u čisti metalni oblik prevodi prženjem u odgovarajućim pećima. Danas se kositar uglavnom proizvodi u Maleziji, Boliviji, Tajlandu i Nigeriji.¹

Zbog visoke topljivosti mnogih metala u tekućem kositru i sposobnosti kositra da stvara čvrste otopine i eutektičke mješavine, poznate su mnoge tehnički važne legure u kojima je kositar matični metal ili vrlo važna legirajuća komponenta. Kemijski spojevi kositra s drugim metalima vrlo često imaju visoka tališta. Najvažnija upotreba kositra, povijesno gledano, bila je izrada bronce – legure bakra i kositra.²

Kositar je metal koji se već na zraku ili vodenoj sredini prevlači zaštitnim slojem "prirodnog" oksida. Oksidi kositra su izrazito stabilni, što doprinosi velikoj korozivnoj otpornosti metala, pa su kositar i njegove legure (a i zbog činjenice da su netoksični) našli široku primjenu u prehrambenoj industriji za oblaganje limene ambalaže, kao građevinski materijali te u elektroindustriji za oblaganje željeznih vodova, štampanih ploča, itd.

Raznolika primjena kositra može dovesti do njegova izlaganja različitim agresivnim sredinama koje mogu izazvati nastanak korozivnih procesa i ugroziti postojanost ovog metala. Korozija je prirodna pojava trošenja i uništavanja metala i njegovih svojstava djelovanjem okoliša. Uglavnom je nepoželjna pojava zato što predstavlja gubitke u tehničkom, ekonomskom, gospodarskom i sigurnosnom smislu.

U ovom radu je primjenom elektrokemijskih mjernih metoda proučavan utjecaj temperature i pH vrijednosti na korozivno ponašanje kositra u NaCl otopini.

1. OPĆI DIO

1.1. Kositar

Kositar (stannum, Sn) je kemijski element s atomskim brojem 50 i relativnom atomskom masom 118.69. Nalazi se u IVB grupi periodnog sustava elemenata između indija i antimona (slika 1.1). Prirodni kositar čini deset izotopa: Sn¹¹² (1.0 %), Sn¹¹⁴ (0.65 %), Sn¹¹⁵ (0.35 %), Sn¹¹⁶ (14.2 %), Sn¹¹⁷ (7.6 %), Sn¹¹⁸ (23.9 %), Sn¹¹⁹ (8.6 %), Sn¹²⁰ (32.9 %), Sn¹²² (4.8 %), Sn¹²⁴ (6.0 %).^{3,4}

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | * | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | ** | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Nh | Fl | Mc | Lv | Ts | Og |
| * | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | |
| ** | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | |

Slika 1.1. Položaj kositra u periodnom sustavu elemenata²

Prosječni sadržaj kositra u Zemljinoj kori iznosi $6 \cdot 10^{-4}$ %. Kositar se u prirodi ne javlja u elementarnom stanju. Poznato je 16 njegovih minerala, koji predstavljaju okside, sulfide i silikate kositra. Za industriju je važan samo kasiterit (SnO₂) i u ograničenom stupnju stanin (Cu₂S · FeS · SnS₂). Najvažnija nalazišta kositrenih ruda u svijetu nalaze se u Maleziji, Burmi, Vijetnamu, Nigeriji, Kongu, Boliviji i Indoneziji.^{1,3,4}

Elementarni kositar je srebrno-bijeli, veoma sjajni metal. Mekan je i plastičan te izvanredno kovak tako da se može valjati u vrlo tanke folije koje se na tržištu nalaze

pod nazivom "staniol". Dobro se polira do visokog sjaja, a ima visoku refleksivnost površine. Čisti kositar tijekom izlaganja okolini zadržava svoju lijepu srebrno-bijelu boju jer se na površini u reakciji s kisikom iz zraka spontano stvara tanki, nevidljivi zaštitni film kositrenog oksida.⁵ U Tablici 1.1 navedena su neka osnovna fizikalna svojstva kositra.²

Tablica 1.1. Fizikalna svojstva kositra²

| | |
|------------------------|------------------------|
| Simbol | Sn |
| Atomski broj | 50 |
| Relativna atomska masa | 118.710 g/mol |
| Gustoća | 7265 kg/m ³ |
| Talište | 231.93 °C |
| Vrelište | 2601.85 °C |

Zbog visoke topljivosti mnogih metala u tekućem kositru i sposobnosti kositra da stvara čvrste otopine i eutektičke mješavine, poznate su mnoge tehnički važne legure u kojima je kositar matični metal ili vrlo važna legirajuća komponenta. Kositar i njegove mnogobrojne slitine veoma su važne u industriji i suvremenom životu uopće. Spada u grupu visokovrijednih i deficitarnih metala, pa se čine napori da se, svugdje gdje je to moguće, zamjeni jeftinijim metalima ili drugim materijalima.

Danas se kositar najviše troši za izradu bijelog lima (slika 1.2a), za industriju konzervi te za izradu mnogobrojnih slitina na bazi kositra ili na bazi drugih metala u kojima je kositar neophodna legirajuća komponenta. Od slitina su najvažnije: bronca, slitine za lemljenje, slitine za ležajeve, tipografske slitine itd. Zbog svoje deficitarnosti kositar se danas, pored preradom primarnih sirovina, dobiva u znatnoj mjeri i iz sekundarnih sirovina – već upotrijebljenog bijelog lima i kositrenih slitina.^{3,4}

Druga značajna primjena materijala je kao lem za elektroničku industriju (slika 1.2b). Nisko talište čini ga i njegove legure prikladnim za spajanje materijala. Kositar i lemovi od legura kositra koriste se za spajanje dijelova, primjerice u električnim krugovima, kao i za spajanje cijevi.

U velikoj se mjeri koristi u dekorativne svrhe, za izradu predmeta interijera, metalne zidne umjetnosti, ploče, figuralne skulpture, viseće ukrase, zidne znakove, biste, ukrasne značke, posude, vaze i također umjetnine od kositrene folije. Proizvodi izrađeni od kositra, uključujući limenke i poklopce boca, također su zastupljeni u recikliranoj umjetnosti.⁶



a)



b)

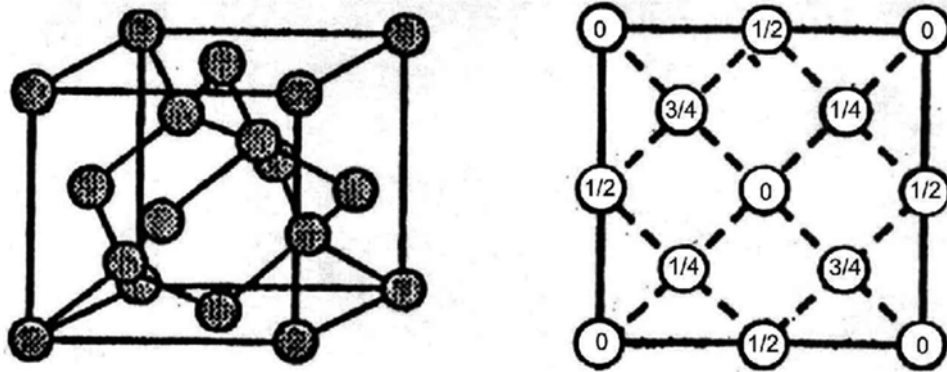
Slika 1.2. Primjeri upotrebe kositra kao a) bijelog lima⁷ i b) lema za elektroničku industriju⁸

Postojan je u dvije stabilne alotropske modifikacije:

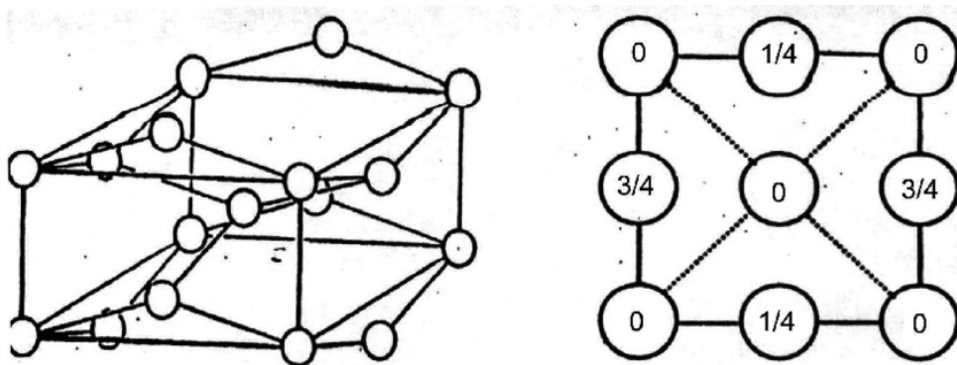
- Alfa kositar (α -kositar) – sivi kositar (slika 1.3),
- Beta kositar (β -kositar) – bijeli kositar (slika 1.4).

Alfa kositar je dijamentne strukture te pri temperaturi 13.2 °C prelazi u beta kositar tetragonske strukture. Iznad 161°C beta kositar prelazi u nestabilnu gama modifikaciju romboedarske strukture. Prijelaz uobičajene, beta modifikacije kositra u alfa teče vrlo sporo pri temperaturi 10 °C, ali se hlađenjem jako ubrza. Prijelaz se odvija uz veliko smanjenje gustoće (od 7.28 g/cm³ do 5.75 g/cm³), a dovoljan je i dodir da se alfa kositar raspadne u sitan prah. Ta se pojava naziva kositrena kuga (slika 1.5).^{3,9}

Savijanjem kositra čuje se karakterističan škripav zvuk koji potječe od međusobnog trljanja kristalića. Pri sobnoj temperaturi postojan je na zraku, na površini stvara čvrst, tanak sloj oksida koji zagrijavanjem izgara dajući intenzivno bijelo svjetlo.^{3,9}



Slika 1.3. Alfa kositar (sivi kositar) struktura¹⁰



Slika 1.4. Beta kositar (bijeli kositar) struktura¹¹



Slika 1.5. Kositrena kuga¹²

1.1.1. Minerali kositra

Najvažniji minerali (rude) kositra su kasiterit (SnO_2) (slika 1.6), stanit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) i tealit (PbZnSnS_2). Kasiterit je tvrd i otporan na mehaničko trošenje, a nalazi se u dvije vrste slojeva, odnosno slojevima ili pukotinama u granitu ili okolnim stijenama i slojevima aluvijalnog sedimenta, zajedno s ostalim teškim mineralima u obliku pijeska. Čisti kasiterit tvori bezbojne kristale, no u prisustvu različitih primjesa može biti ljubičaste, crne, crvenkasto smeđe ili žute boje.

Fizikalna i kemijska svojstva kasiterita u različitim zemljama se razlikuju. Njegov sjaj i višestruka lica njegovih kristala čine ga cijenjenim draguljem. Većina kasiterita dolazi iz aluvijalnih naslaga ili naslaga sličnih placheru koji sadrže zrnca otporna na eroziju. Glavni izvor primarnog kasiterita je u rudnicima kositra u Boliviji, gdje se pojavljuje u hidrotermalnim venama. Kasiterit je akcesorni mineral u magmatskim stijenama.¹³



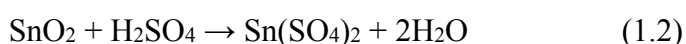
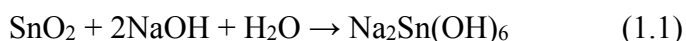
Slika 1.6. Mineral kasiterit¹³

1.1.2. Spojevi kositra

Kositar stvara velik broj anorganskih i organskih spojeva u kojima ima oksidacijski broj +2 i +4. Stabilniji su spojevi oksidacijskog broja +4.^{3,9}

- Kositrovi(II) halogenidi (SnF_2 , SnCl_2 , SnBr_2 i SnI_2) su reducensi, a najznačajniji među njima je klorid koji iz vodene otopine kristalizira kao dihidrat.
- Kositrov(II) hidroksid ($\text{Sn}(\text{OH})_2$) je bijeli, koloidni, u vodi teško topljivi talog. Amfoternog je karaktera, s kiselinama daje odgovarajuće soli (npr. $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, SnSO_4), a s lužinama stanat-ion (HSnO_2^-).
- Kositrov(II) oksid (SnO) je visoko polimeriziran spoj slojevite strukture. Riječ je o bezvodnom, tamnomodrom, gotovo crnom kristalu amfoternih svojstva.
- Kositrov(II) sulfid (SnS) je smeđi talog koji se dobiva uvođenjem H_2S u otopine s Sn^{2+} ionima. Lako se otapa u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini i disulfidima. U prirodi se javlja kao rijetki mineral gercenbergit.
- Kositrov(IV) klorid (SnCl_4) bezbojna je tekućina koja se na zraku dimi, a u vodi dobro otapa. Na vlažnom zraku prelazi u polučvrstu kristalnu masu hidrata ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tzv. kositreni maslac).
- Kositrov(IV) oksid (SnO_2 , kasiterit) bijel je kristalan prah netopljiv u vodi, kiselinama i lužinama. Upotrebljava se za proizvodnju mliječnog i mutnog stakla.

Reakcije Sn s NaOH i koncentriranom H_2SO_4 pokazuje njegov amfoteran karakter.



Sn također može stvoriti stabilni dvovalentni oksid s kemijskom formulom SnO . Ima veću bazičnost od SnO_2 . U nedostatku zraka, kositar-oksalat se termički razgrađuje i proizvodi SnO .¹⁴



- Kositrov(IV) hidroksid ($\text{Sn}(\text{OH})_4$) nastaje kao talog dodatkom lužine u otopinu s Sn^{4+} ionima. Svježiji talog je amfoteran (alfa-stanatna kiselina), a duljim stajanjem ili kraćim zagrijavanjem nastaje oblik netopljiv u kiselinama i lužinama (beta-stanatna kiselina).
- Kositrov(IV) sulfid (SnS_2) javlja se u obliku zlatnosjajnih prozirnih listića. Koristi se kao brončana boja za bojanje drva (okvira za slike), gipsa i slično.

1.1.3. Legure kositra




Legura je mješavina kemijskih elemenata od kojih je barem jedan metal. Za razliku od kemijskih spojeva s metalnim bazama, legura će zadržati sva svojstva metala u dobivenom materijalu, kao što su električna vodljivost, duktilnost, neprozirnost i sjaj, ali može imati svojstva koja se razlikuju od čistih metala, npr. veća čvrstoća ili tvrdoća.¹⁵

Legure kositra:

- *Bronca* – prva značajno korištena legura kositra, koja datira iz 3000. godine prije Krista. Njen pronalazak obilježio je početak povjesnog razdoblja, brončanog doba. Bronca je legura na bazi bakra s oko 12-12.5 % kositra, drugih metala (kao što su aluminij, mangan, nikal ili cink) i nemetala ili metaloida (kao što su arsen, fosfor ili silicij). Ovi dodaci uvjetuju formiranje različitih legura koje su tvrđe od bakra ili imaju neke druge kvalitete poput veće krutosti, rastezljivosti ili obradivosti.
- *Legure za lemljenje* – postoje različiti stariji sastavi legura, ali najvažniji su kositar-olovni lemovi koje su koristili stari Rimljani, a koji se koriste i danas. Kositar se tali na 232 °C, a olovo na 327 °C. Ovi lemovi se u velikoj mjeri upotrebljavaju u elektroničkoj industriji. Kositar, kao i drugi metali, uključujući antimon (Sb), bizmut (Bi), srebro (Ag) i bakar (Cu), koriste se u lemovima bez olova.
- *Bijeli metal* – kositar ima mali koeficijent trenja, što je najvažniji faktor koji treba uzeti u obzir pri izradi ležajeva. Legiranjem kositra s bakrom i antimonom nastaje bijeli lim, koji zadovoljava sve uvjete za izradu i primjenu ležajeva: velika tvrdoća, vlačna čvrstoća i otpornost na zamor.
- *Tvrđi kositar* – kovna metalna legura koja se sastoji od 85-95 % kositra, a ostatak čine bakar, antimon, bizmut i, rjeđe, olovo. Povremeno se koristi i srebro. Ovisno o leguri, njezino se talište kreće od 170 °C do 230 °C. Kositrom se uspijeva sačuvati ljepota izgleda i općenito lakoća rada s kositrom, dok druge primjese leguri pružaju tzv. robusna svojstva.¹⁴

U tablici 1.2 prikazane su različite legure kositra.

Tablica 1.2. Legure kositra

| | |
|-----------------------------------|--|
| Bronca ¹⁶ |  |
| Legure za lemljenje ¹⁷ |  |
| Bijeli metal ¹⁸ |  |
| Tvrđi kositar ¹⁹ |  |

1.1.4. Procesi proizvodnje kositra

Prvi korak u procesu proizvodnje kositra je *koncentracija rude*. Takozvanim crpljenjem šljunka vadi se većina rude kositra iz rudnika. Postupak uključuje uklanjanje naslaga pomoću vuče ili lopata, zatim razbijanje i uklanjanje pijeska koji nosi kositar mlazovima vode pod pritiskom. Mulj se potom usitnjava, teži minerali poput kasiterita tonu na dno mulja, dok se lakši otpadni materijal prelijeva preko krajeva u odlagalište jalovine. Sirovi koncentrat se skuplja i odvodi na daljnju obradu. Metalni kositar čini oko 70-75 % koncentrata koji se šalje u talionicu.

Sljedeći važan korak u procesu proizvodnje kositra je *taljenje*. Niskokvalitetni koncentri iz složenih ruda se prvo prže na temperaturama između 550 i 650 °C kako bi se uklonio sumpor. Ovisno o vrsti i količini nečistoća odvijaju se reakcije oksidacije, redukcije ili kloriranja. Kako bi se uklonila onečišćenja nastala topljenjem i prženjem, obično se koristi ispiranje vodom ili kiselim otopinama.

Proces taljenja kositra se provodi u reverberacijskim pećima, visokim pećima i električnim pećima. Na kraju procesa taljenja nečisti kositar se odvaja i lijeva u velike ploče, dok se troska stvrdnjava u granule stavljanjem u spremnike za vodu. Granulirana troska, koja može sadržavati nešto kositra, se povlači, dok se nečiste kositrene ploče dalje pročišćavaju.

Posljednja faza procesa je rafinacija. Najzastupljenija metoda za rafinaciju kositra je vatrena rafinacija kojom se dobiva kositar prikladan za komercijalnu upotrebu s 99.85 % Sn, dok se elektrolitičkom rafinacijom dobiva kositar visoke čistoće do 99.999 %.

Vrenje je tehnika pročišćavanja vatrom. Nečisti kositar iz talionice ili kositar iz likvidacijske peći se zagrijava u posudama ili kotlovima koji se pri tom miješaju komprimiranim zrakom. Nečistoće se oksidiraju i dižu na površinu, stvarajući trosku.

Tijekom elektrolitičke rafinacije, kao anode se koriste ploče koje su lijevane od nečistog kositra, dok su početne katode izrađene od tankih listova lijevanih od kositra visoke čistoće. Elektrolit je kiselog karaktera s dodacima koji omogućavaju dobivanje gustih, kompaktnih naslaga čistog kositra na katodama. Po završetku procesa elektrolize, koji traje otprilike tjedan dana, uklanjaju se katode od čistog kositra. Kositar se obično prodaje u ignetima, izrađenim od rafiniranog kositra (slika 1.7).¹⁴



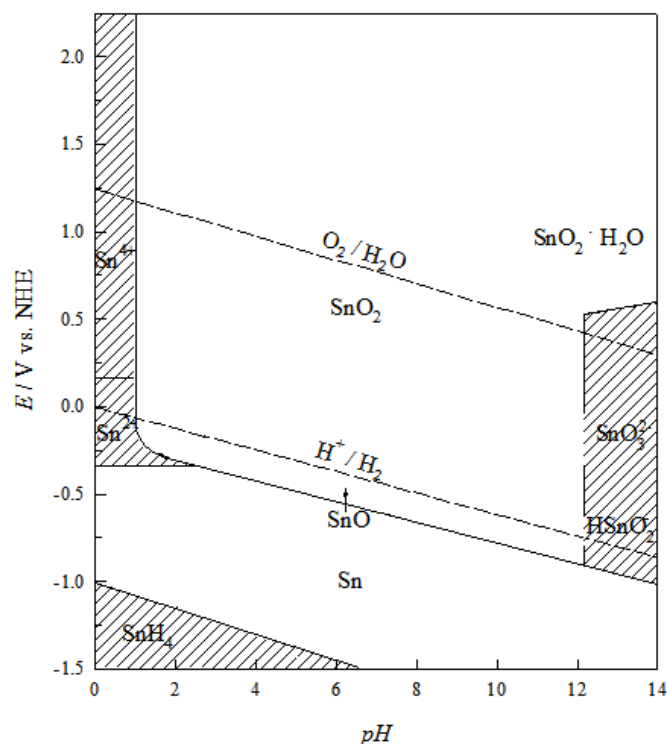
Slika 1.7. Ignoti kositra²⁰

1.2. Termodinamika kositra

Za određivanje termodinamičke stabilnosti nekog metala moguće je koristiti Pourbaixove dijagrame. Pourbaixovi dijagrami su realizirani razmatranjem reverzibilnih potencijala nastajanja raznih ionskih vrsta i oksida u ovisnosti o pH. Ovim dijagramom predviđaju se teorijski uvjeti imuniteta, pasiviteta i korozije određenog metala u H₂O pri 25 °C. Na slici 1.8 prikazan je Pourbaixov dijagram za kositar.⁵

Isprekidane linije označavaju redoks potencijale otopine u ravnoteži s kisikom i vodikom. Općenito sve linije u dijagramu koje imaju nagibe odgovaraju redoks ravnotežama koje ovise o pH. Horizontalne linije predstavljaju redoks ravnoteže neovisne o pH. Vertikalne linije odgovaraju ravnotežama koje ne uključuju promjenu valencije, pa su prema tome neovisne o potencijalu.

Ukoliko su uvjeti takvi da je metal stabilna faza, govorimo o imunitetu. Tada neće doći do korozije. U svim drugim slučajevima, gdje je metalni spoj termodinamički stabilno stanje, korozija se može odvijati. Pod određenim uvjetima, može nastati teško topivi spoj koji štiti površinu i usporava koroziju. Metal je tada u stanju pasiviteta.



Slika 1.8. Pourbaixov dijagram za kositar u H₂O pri 25 °C⁵

Kao što se vidi sa slike 1.8 u jako kiselim otopinama kositar razlaže vodu uz izlučivanje vodika, otapajući se pri tome kao Sn^{2+} ili Sn^{4+} ion (ovisno o potencijalu). U izrazito alkalnim otopinama također dolazi do razlaganja vode i izlučivanja vodika, ali uz nastajanje $HSnO_2^-$ ili SnO_3^{2-} iona. U pH području od 2 do 12 kositar se ponaša pasivno zbog stvaranja zaštitnog oksida, a pri dovoljno negativnim potencijalima postoji mogućnost da se prevede u stanje imuniteta.

Dakle, pomoću Pourbaixovih dijagrama vrlo dobro se mogu procijeniti korozijske karakteristike dotičnog metala, područje pasiviteta, ionski oblici pri različitim pH vrijednostima itd. Međutim, važno je naglasiti da u realnim uvjetima može doći do velikih odstupanja od termodinamičkih predviđanja, budući da pri konstruiranju Pourbaixovog dijagrama nisu uzeti u obzir utjecaji raznih čimbenika na koroziju metala. Stoga bi bilo korisno spomenuti bar neke od njih: prisustvo oksidnog sloja, specifično djelovanje pojedinih aniona, mikroheterogenost površine i dr.

1.3. Korozija metala

Korozija je pojava koja se javlja kada se rafinirani metal prirodno pretvara u stabilniji oblik kao što je njegovo oksidno, hidroksidno ili sulfidno stanje, što dovodi do propadanja materijala.²¹

Razlikujemo:

1. Atmosfersku koroziju koja se dijeli na:

- *Oksidaciju kositra na suhom zraku* koja je spora, metal ostaje svijetao, a interferencijske boje se ne razvijaju ispod 180 °C. Na površini valjanog kositra zagrijavanog na zraku nastaje SnO, čija debljina raste prema logaritamskom zakonu na temperaturama od oko 160 °C te prema paraboličnom zakonu na višim temperaturama. U slučaju elektropoliranog kositra uočena su tri stupnja oksidacije na temperaturama do 220 °C (i pri tlaku \geq od 130 N m⁻²):
 - Početna sigmoidna krivulja rasta tijekom nukleacije,
 - Logaritamska krivulja rasta u slučaju šupljine koje su djelovale kao difuzijske barijere,
 - Nepravilno ponašanje uzrokovano nasumičnim pucanjem filma.Nastali oksid identificiran je kao SnO na temperaturama do 75 °C. Međutim, na suhom zraku pri nižim temperaturama te na vlažnom zraku pri temperaturama do 100 °C nastaje smjesa SnO i SnO₂. Također je ustanovljeno da mali dodaci od 0.7 % indija, cinka ili fosfora smanjuju brzinu oksidacije, dok je dodatak antimona, talija ili bizmuta ubrzava.
- *Koroziju u vlažnom zraku* - u nedostatku zagađujućih plinova ili prašine, povećanje relativne vlažnosti povećava brzinu oksidacije kositra te često izaziva razvoj interferencijskih boja. Proizvodi od kositra nisu higroskopni i kositar ostaje stabilan pri relativnoj vlažnosti do 100 %. U zatvorenom prostoru, u nezagađenoj laboratorijskoj atmosferi, formira se sivi film, čija masa raste linearno s vremenom, dok u zaštićenom prostoru na otvorenom, stopa korozije opada s vremenom.

Reflektivnost površine polako se gubi, ali se može sačuvati redovitim pranjem. Nečistoće koje su uobičajeno prisutne u atmosferi ne utječu značajno na karakter korozije.

Vodikov sulfid, sumporov dioksid i drugi spojevi u niskim koncentracijama (ne izazivaju koroziju) nemaju učinak tamnjenja koji je često destruktivni za druge metale.

Kloridi ubrzavaju koroziju kositra i stvaraju bijeli produkt korozije koji sadrži oksiklorid. Prisutnost nekih nečistoća, osobito cinka, u metalu može uzrokovati potamnjenje i gubitak svjetline u atmosferama koje sadrže SO₂. Atmosfersko onečišćenje koje prevladava u posebnim industrijskim ili laboratorijskim lokacijama može izazvati jaču koroziju.

Kada je kositar potpuno izložen okolini, korozija je ravnomjerna, a joj se neznatno mijenja s vremenom. Metal postaje mutan, a na površini se nakuplja kompaktan sloj blijedosivog proizvoda, uglavnom kositrenog oksida.

2. Koroziju u kiselini koja ima dvije podijele:

- *Mineralne kiseline* – budući da visoki prenapon ograničava izlučivanje vodika, korozija u organskim kiselinama ili razrijeđenim neoksidirajućim mineralnim kiselinama općenito je kontrolirana brzinom dovodjenja kisika. Fosforna kiselina stvara zaštitni sloj čak i u prisutnosti zraka. Dušična kiselina slobodno nagriza kositar, međutim kromna kiselina stvara zaštitni film. Ovaj film, koji sadrži kromov oksid i kositrene okside, će, nakon povlačenja iz kiseline, dati određeni stupanj zaštite od blago korozivnih uvjeta. Stoga se vruće otopine kromne kiseline, same ili pomiješane s fosfornom kiselinom mogu koristiti kao mediji za pasivaciju kositra.
- *Organske kiseline* – kositar tvori složene ione s mnogim organskim kiselinama uključujući one koje se obično nalaze u voću. Ovo djelovanje ima važne učinke na galvansko ponašanje kositra. Normalni potencijal elektrode od kositra je 0.136 V, ali smanjenje aktivnosti iona kositra kao rezultat stvaranja kompleksa može smanjiti korozijski potencijal na način da kositar postane anodan u kombinaciji s željezom.

3. Koroziju u neutralnim uvjetima

Čisti kositar potpuno je otporan na destiliranu vodu, vruću ili hladnu. Lokalna korozija javlja se u otopinama soli koje ne tvore netopljive spojeve s ionima kositra, ali je malo vjerojatna u otopinama koje daju stabilne taloge. U svim otopinama dolazi do rasta oksidnog filma. Lokalno otapanje započinje nakon nekoliko dana, te se očituje pojavom malih crnih točkica, koje se kasnije razvijaju u sitne rupice. Kontakt s plemenitijim metalom poput bakra ili nikla povećava broj i intenzitet jamica, dok kontakt s metalima kao što su aluminij i cink omogućava katodnu zaštitu.

Bikarbonatni ion inhibira proces korozije, te se on ne događa u mnogim opskrbnim vodama. Međutim, u vodama koje po prirodi ili kao rezultat tretmana imaju nizak sadržaj bikarbonata i relativno visok sadržaj klorida, sulfata ili nitrata ubrzan je proces korozije. Broj točkastih napada povećava se s koncentracijom agresivnih aniona i u konačnici može doći do spore opće korozije.

4. Koroziju u alkalijama

Pourbaixov dijagram ukazuje na mogućnost napada otopinama pH vrijednosti iznad oko 10.5, ali na položaj ove granice utječu temperatura, sastav otopine i površinsko stanje metala. Do korozije će doći ako je površinski oksid znatno topljiv, naročiti iznad pH 12.

Jednom kad korozija započne, njezinom daljnjom brzinom upravljaju dovod kisika i temperatura, a ne i karakter lužine.

Kod povremenog uranjanja, kao što je slučaj kod čišćenja konzerviranog posuđa alkalnim deterdžentima, na brzinu korozije utječu priroda i koncentracija otopine, budući da one utječu na vrijeme potrebno za uklanjanje oksidnog filma pri svakom novom uranjanju.

Zasićene otopine amonijaka ne napadaju kositar, vjerojatno zbog zanemarivog sadržaja kisika, ali razrijeđene otopine ponašaju se kao i druge lužine usporedivog pH.

Potvrđeno je da je korozija pod katodnom kontrolom te da dodaci drugih vrsta, osim kromata, ne čine veliku razliku u brzini korozije u proziranim alkalnim uvjetima (0.01 M do 1 M NaOH).

Uklanjanje kisika iz alkalne otopine, kao i dodavanjem natrijeva sulfita, može spriječiti koroziju u slučaju ako kositar nije u kontaktu s drugim metalom, poput čelika. Dodaci oksidansa u malim količinama potiču koroziju, ali dovoljno veliki dodaci stvaraju pasivnost.

Alkalne otopine kromata u pasivirajućem području proizvode film koji sadrži krom oksid, koji ima određena zaštitna svojstva.

5. Koroziju u prehrambenim proizvodima

Otopine sulfida, sumporna kiselina i neke namirnice koje sadrže organske spojeve sumpora stvaraju mrlje na metalu, ali je stupanj gubitka samog metalnog Sn jako nizak.

Mlijeko i mliječni proizvodi obično ne djeluju korozivno na Sn, iako je poznato da dolazi do lokalne korozije u opremi za proizvodnju mlijeka.

Pivo u početku otapa kositar u tragovima, a to već može biti dovoljno da izazove zamaglicu u piću. Međutim, nakon nekog vremena svaki oblik korozije se obično uspori do beznačajne brzine.

Gotovo neutralni vodeni proizvodi ne djeluju korodirajuće na kositar. Slična je situacija i u mnogim organskim tekućinama, uključujući ulja, alkohole, masne kiseline, klorirane ugljikovodike i alifatske estere.

6. Galvansku koroziju

Kositar je manje plemenit od bakra i nehrđajućeg čelika, ali je plemenitiji od većine drugih elemenata u uobičajenoj upotrebi i općenito se može sigurno koristiti u kontaktu s većinom materijala. U prisutnosti limunske kiseline, koja može formirati složene ione, kositar će se aktivirati uspostavljajući ravnotežni potencijal negativnijeg iznosa. Ovaj učinak je važan za zaštitu od korozije čeličnih limenki s bijelim limom.⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Aparatura

Mjerenja u ovom radu izvedena su na aparaturi sastavljenoj od:

- potenciostata/galvanostata EG&G PAR model 273A,
- elektrokemijskog reaktora,
- termostata,
- osobnog računala.

Mjerenje kao i pohranjivanje podataka, rađeno je pomoću odgovarajućih programa dobivenih uz aparaturu putem računala (PAR M352/252 Corrosion Analysis Software za polarizacijska mjerenja te PAR M398 Electrochemical Impedance Software za mjerenje impedancije).

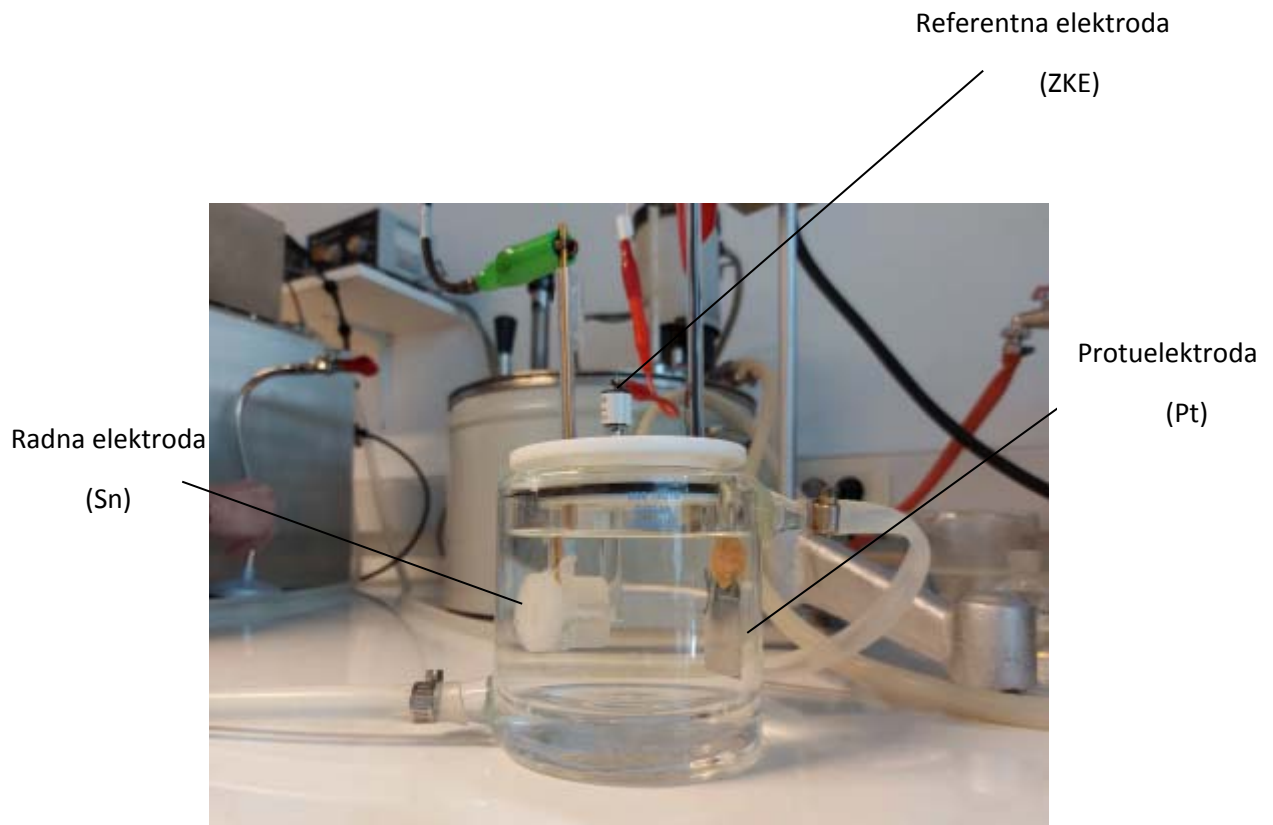
Aparatura za provođenje mjerenja prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1. Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja

2.2. Elektrokemijski reaktor

Mjerenja su izvedena u elektrokemijskom reaktoru troelektrodnog tipa (slika 2.2). Reaktor čini posudica koja je napunjena otopinom elektrolita. Duplom stijenkom reaktora omogućeno je termostatiranje otopine. U elektrolit su uronjene elektrode.



Slika 2.2. Elektrokemijski reaktor

Elektrode su inače elementi ćelije na kojima nastaje analogna električna veličina, odnosno one služe za dovođenje električne veličine iz vanjskog izvora tj. potenciostata /galvanostata.

U elektrokemijskim mjerenjima mjerni podatak o svojstvima metala kojeg se ispituje dobiva se pomoću jedne od elektroda u ćeliji. Ta elektroda se naziva radna elektroda. Radna elektroda u ovom radu je bila izrađena od kositra. Uz radnu elektrodu u elektrokemijskoj ćeliji nalaze se još i referentna elektroda te pomoćna elektroda ili protuelektroda.

Referentna elektroda u ćeliji služi samo za kontrolu signala pobude (potencijala) odnosno mjerenje signala odziva (potencijala). Potencijal radne elektrode mjeri se kao razlika potencijala između radne elektrode i referentne elektrode. Referentna elektroda se postavlja u Luggin kapilaru u kojoj se nalazi zasićena KCl otopina. Vrh Luggin kapilare maksimalno se priljubi uz površinu radne elektrode. Na ovaj način izbjegava se pad napona kroz sloj otopine između radne i referentne elektrode. U ovom radu je kao referentna elektroda korištena zasićena kalomel elektroda (ZKE).

Da bi se pri elektrokemijskom mjerenju strujni krug zatvorio u elektrokemijsku ćeliju postavlja se pomoćna elektroda koja se naziva protuelektroda. Na protuelektrodi se odvija suprotna reakcija u odnosu na reakciju na radnoj elektrodi. Tijekom mjerenja protuelektroda se uvijek nalazi nasuprot radnoj elektrodi, čime se postiže simetrično električno polje. Kao protuelektroda u ovom radu je upotrebljena elektroda izrađena od Pt lima, površine 8 cm².

Za vrijeme mjerenja, elektrode su uvijek imale isti položaj.

2.3. Priprema radne elektrode

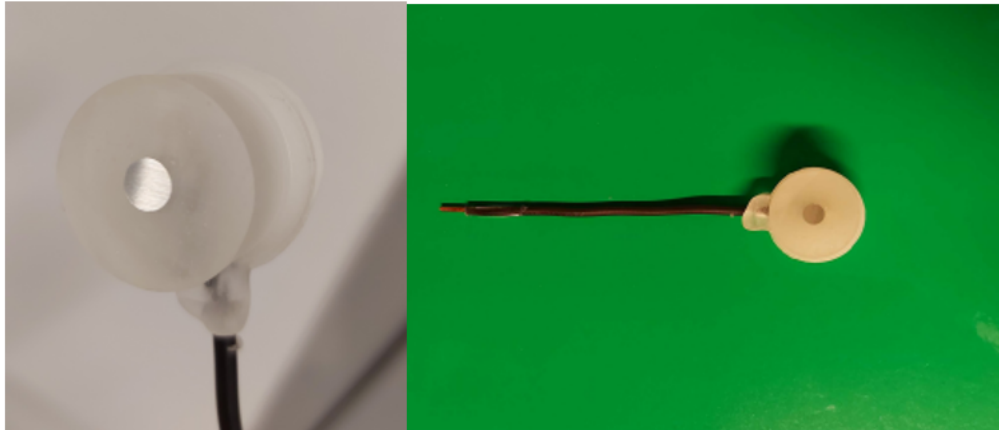
Sva mjerenja su provedena na uzorku čistog kositra (99.996 %). Uzorak kositra je proizvod firme Alfa Aesar, a dostavljen je u obliku šipke dužine 15 cm i promjera 0.6 cm (slika 2.3).



Slika 2.3. Uzorak kositra, Alfa Aesar

Od Sn šipke izrezana su dva komada valjkastog oblika duljine 1.5 cm te su od njih izrađene elektrode. Kontakt je ostvaren utiskivanjem izolirane bakrene žice u Sn valjak (u obliku navoja).

Elektrode su potom sa svih strana, osim jedne, zaštićene epoksi smolom. Baza valjka, površine 0.28 cm², služila je kao radna površina te je bila u kontaktu s elektrolitom (slika 2.4).



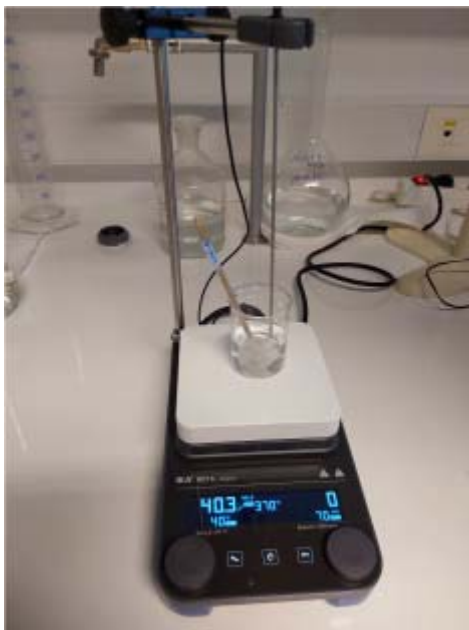
Slika 2.4. Elektrode od Sn na kojima su provedena mjerenja

Prije svakog mjerenja površina radne elektrode je mehanički i kemijski obrađena. Mehanička obrada provedena je uz vodeno brušenje, brusnim papirima različite finoće od P400 do P2500, nakon čega je slijedilo poliranje površine suspenzijom aluminijevog(III) oksida česticama finoće 0.3 μm (Presi, Francuska). Pri mehaničkoj obradi korišten je uređaj Metkon Forcipol 1V, prikazan na slici 2.5.



Slika 2.5. Mehanička obrada Sn na uređaju za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V

Nakon mehaničke pripreme, elektroda je dodatno kemijski obrađena, čime su uklonjeni površinski sloj i različite nečistoće. Pri kemijskoj obradi, radna elektroda je držana 1 minutu u alkalnoj otopini 0.1 M NaOH, zagrijanoj na 40 °C (slika 2.6), nakon čega je ispirana mlazom vodovodne i deionizirane vode te postavljena u elektrokemijsku ćeliju.



Slika 2.6. Kemijska obrada Sn u NaOH otopini zagrijanoj na 40 °C

Otopina elektrolita

Elektrokemijsko ponašanje Sn ispitano je u 0.5 M otopini NaCl, koja je pripremljena otapanjem odgovarajuće mase krute soli NaCl-a (čistoće p.a.) u deioniziranoj vodi. Mjerenja su provedena pri različitim temperaturama (10, 20, 30 i 40 °C) i pH vrijednost otopine (3.0, 5.5 i 8.5). pH vrijednost otopine je podešena dodavanjem 1M HCl ili NaOH otopina.

2.4. Metode mjerenja

U ovom radu je mjerenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda (linearne i potenciodinamičke polarizacije) te elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) proučavano korozijsko ponašanje Sn u 0.5 M otopini NaCl-a. Promatran je utjecaj temperature i pH vrijednosti otopine.

- Utjecaj temperature otopine elektrolita na koroziju Sn
Mjerenja su provedena u 0.5 M otopini NaCl-a različitih temperatura (10, 20, 30 i 40 °C) i konstantne pH vrijednosti (5.5).
- Utjecaj pH vrijednosti otopine elektrolita na koroziju Sn
Mjerenja su provedena u 0.5 M otopini NaCl-a različitih pH vrijednosti (3.0, 5.5 i 8.5) i konstantne temperature (20 °C).

Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga (*eng.* open circuit potential, E_{OC}) Sn u NaCl otopini (različitih temperatura i pH vrijednosti) promatrana je kroz vremenski period od 60 minuta. Uzorak Sn je nakon pripreme postavljen u elektrokemijski reaktor, a vrijednosti potencijala su očitavane svakih 30 sekundi.

Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, u istoj otopini (različitih temperatura i pH vrijednosti) provedeno je mjerenje linearne polarizacije u svrhu određivanja polarizacijskog otpora, R_p . Mjerenje je izvedeno u području potencijala ± 20 mV vs. E_{OC} -a uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mV s^{-1} .

Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izravno su određeni korozijski parametri, kao što su korozijski potencijal, E_{kor} , korozijska struja, i_{kor} , potencijal pasivacije, E_p , struja pasivacije, i_p te potencijal depasivacije, E_{dp} . Polarizacijska mjerenja provedena su nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na E_{OC} -u u NaCl otopini (različitih temperatura i pH vrijednosti) u području potencijala od $\pm 0.35 \text{ V}$ vs. E_{OC} uz brzinu promjene potencijala od 2 mV s^{-1} .

Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitan je utjecaj vremena stabilizacije na električna svojstva granice faza Sn/NaCl (određen je otpor i kapacitet granice faza). U tu svrhu elektroda je stabilizirana na potencijalu otvorenog strujnog kruga u NaCl otopini (različitih temperatura (10, 20, 30 i 40 °C) i konstantne pH vrijednosti (5.5)) te su kroz vremenski period od 5 sati, u vremenskim razmacima od 1

sata, snimani impedancijski spektri. Mjerenja su provedena u području frekvencija od 50 kHz do 30 MHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Rezultati mjerenja prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama te su opisani ekvivalentnim električnim krugom. Usklađivanje dobivenih rezultata s ekvivalentnim krugom obavljeno je pomoću kompjuterskog programa EQUIVCT, pri čemu su određeni iznosi pojedinih elementa u ekvivalentnom krugu.

Po završetku potenciodinamičkih i impedancijskih mjerenja elektrode su isprane deioniziranom vodom, osušene u eksikatoru te im je površina ispitana optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. (slika 2.7), uz uvećanje od 200 puta.

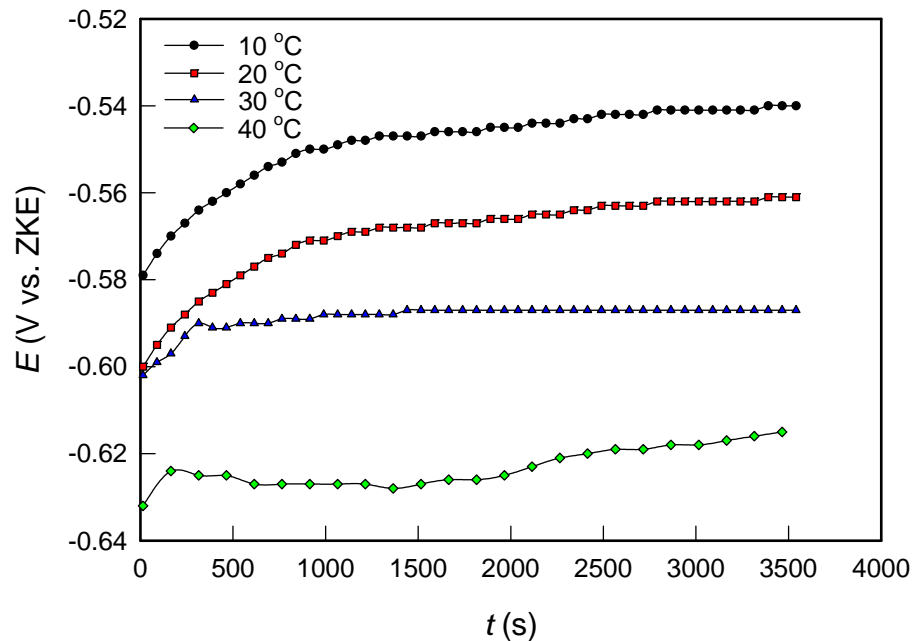


Slika 2.7. Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

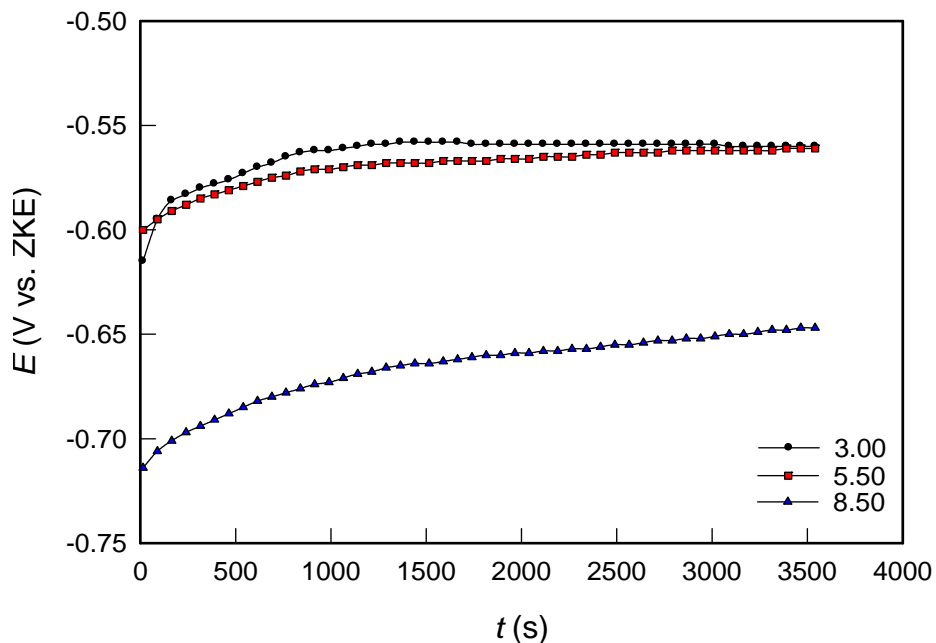
3. REZULTATI

3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga

Na slici 3.1 prikazan je utjecaj temperature, a na slici 3.2 utjecaj pH vrijednosti NaCl otopine na vremensku promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga elektrode od Sn.



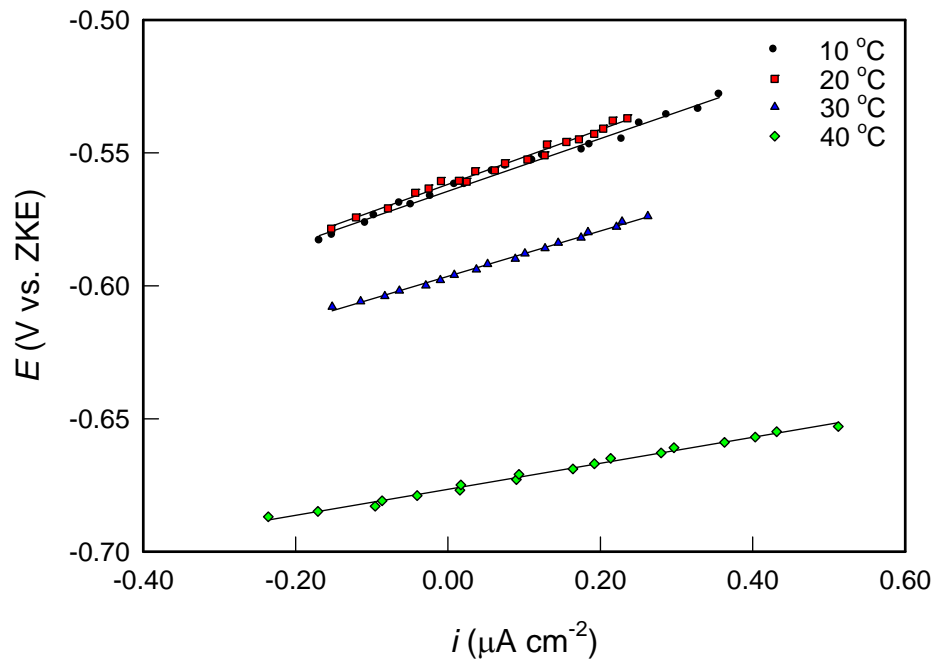
Slika 3.1. Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga Sn u NaCl otopini različitih temperatura (pH = 5.5)



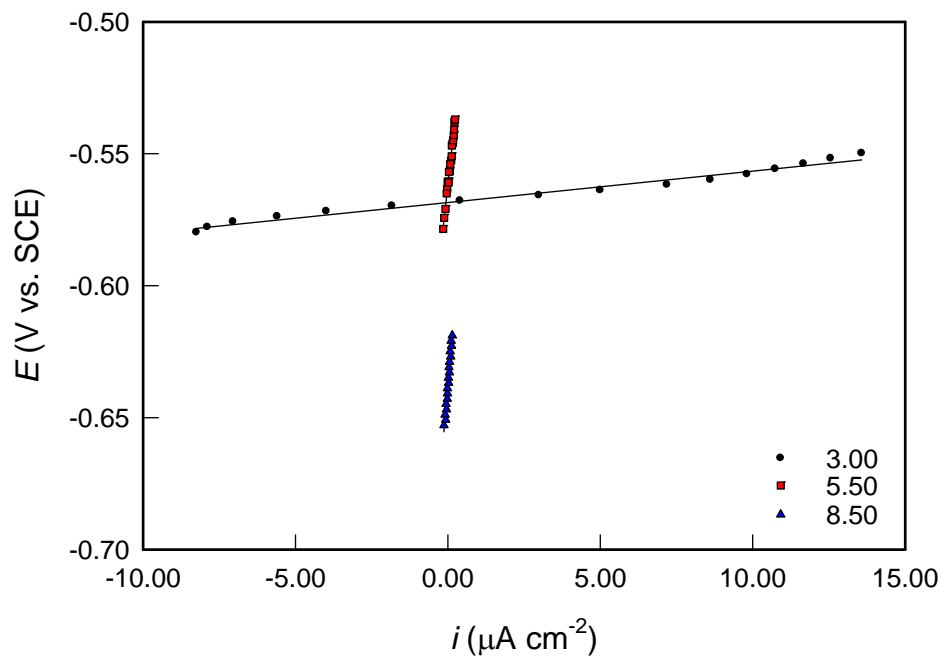
Slika 3.2. Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga Sn u NaCl otopini različitih pH vrijednosti ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

3.2. Metoda linearne polarizacije

Slike 3.3 i 3.4 prikazuju rezultate mjerenja metodom linearne polarizacije za Sn u NaCl otopini kod različitih temperatura i pH vrijednosti.



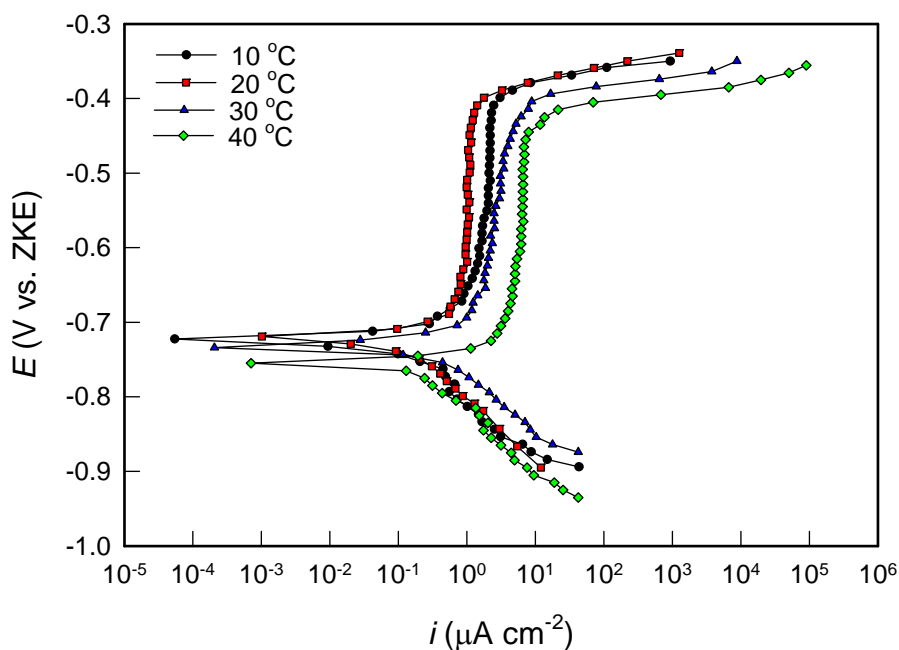
Slika 3.3. Linearni dijelovi polarizacijskih za Sn u NaCl otopini različitih temperatura (pH = 5.5)



Slika 3.4. Linearni dijelovi polarizacijskih za Sn u NaCl otopini različitim pH vrijednosti ($T = 20\text{ °C}$)

3.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda

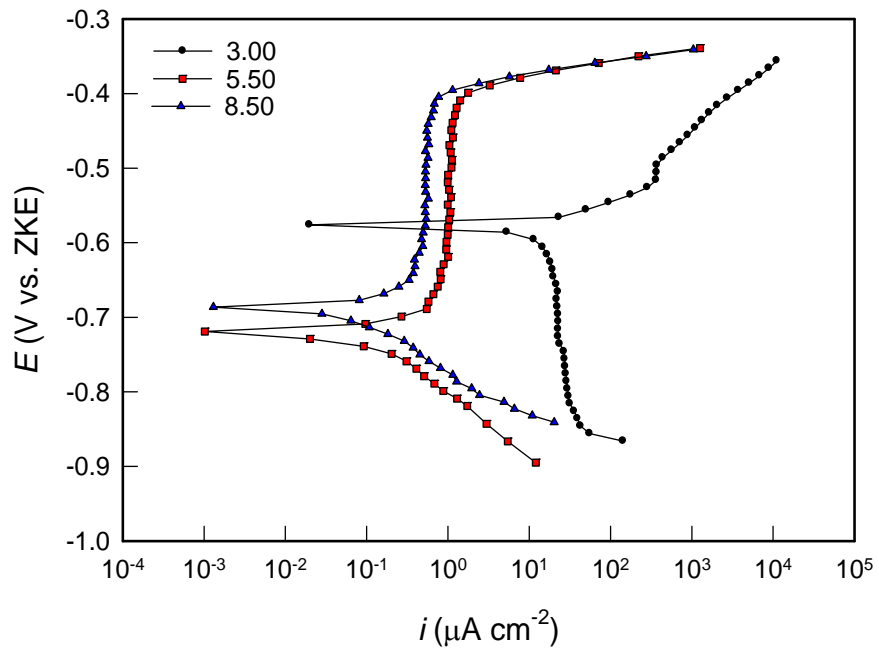
Na slici 3.5 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na Sn u NaCl otopini kod različitih temperatura, a na slici 3.6 u NaCl otopini kod različitih pH vrijednosti. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije ispitivanih uzoraka na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Analizom rezultata polarizacijskih mjerenja određeni su potencijal pasivacije (E_p), korozijski potencijal (E_{kor}), korozijska struja (i_{kor}), struja pasivacije (i_p), potencijal depasivacije (E_{dp}) i polarizacijski otpor (R_p), a dobivene rezultati dani su u tablicama 3.1 i 3.2.



Slika 3.5. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Sn u NaCl otopini različitih temperatura (pH=5.5)

Tablica 3.1. Korozijski parametri za Sn u NaCl otopini različitih temperatura (pH=5.5)

| T (°C) | E_{kor} (V) | i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | E_{dp} (V) | i_{pas} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | R_p ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$) |
|----------|---------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|--|
| 10 °C | -0.72 | 0.21 | -0.40 | 2.06 | 98.43 |
| 20 °C | -0.72 | 0.19 | -0.41 | 1.02 | 103.15 |
| 30 °C | -0.73 | 0.28 | -0.43 | 2.83 | 85.42 |
| 40 °C | -0.78 | 0.52 | -0.45 | 6.79 | 48.84 |



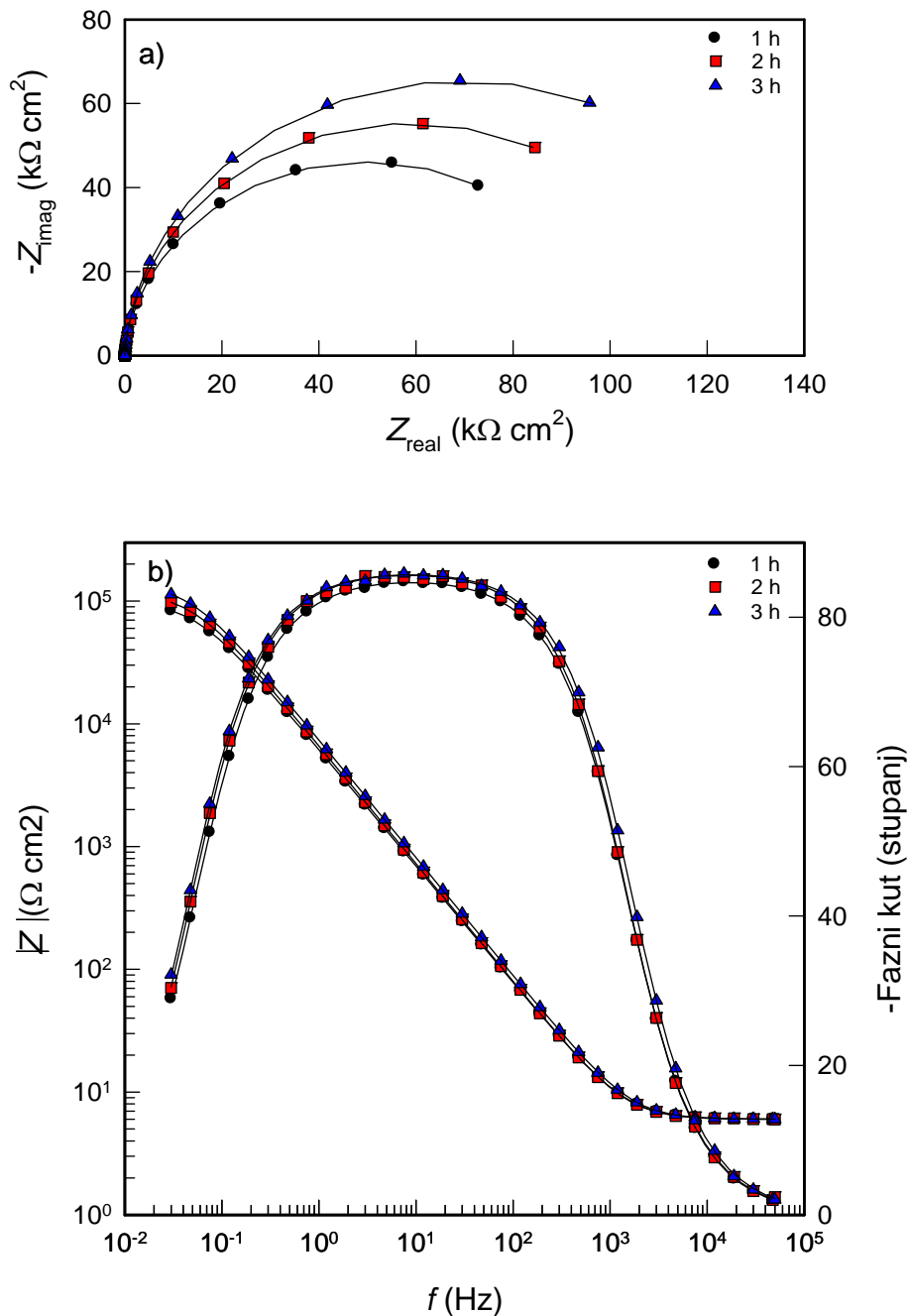
Slika 3.6. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Sn u NaCl otopini različitih pH vrijednosti ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tablica 3.2. Korozijski parametri Sn u NaCl otopini različitih pH vrijednosti ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

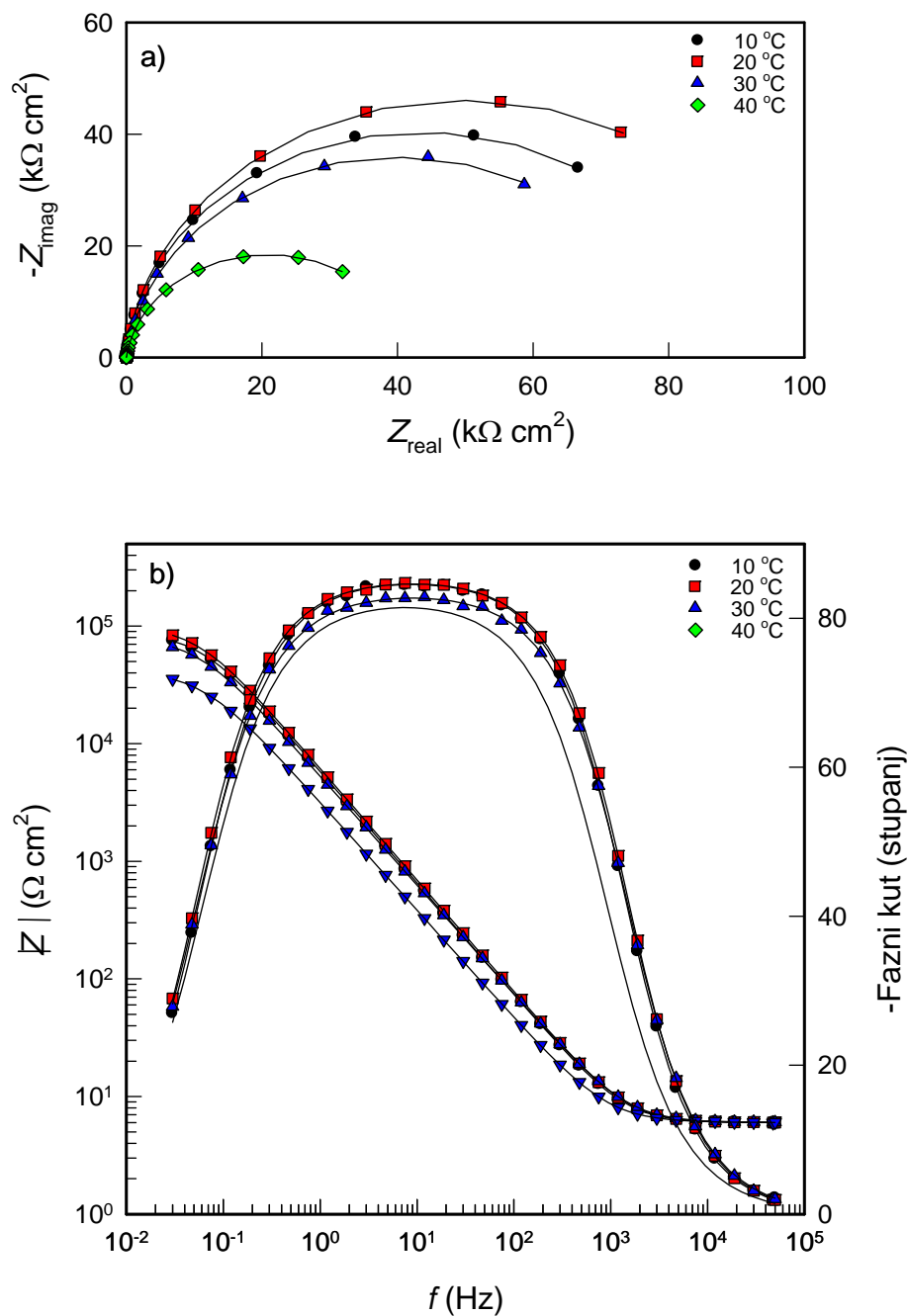
| pH | E_{kor} (V) | i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | E_{dp} (V) | i_{pas} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) |
|-----|----------------------|--|---------------------|--|---|
| 3.0 | -0.58 | 17.91 | -0.497 | - | 1.19 |
| 5.5 | -0.72 | 0.19 | -0.41 | 1.02 | 103.15 |
| 8.5 | -0.69 | 0.13 | -0.397 | 0.548 | 136.42 |

3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Slika 3.7 prikazuje impedancijske spektre za Sn u NaCl otopini kod različitih vremena stabilizacije (do 5 h) na E_{oc} -u ($T = 20\text{ °C}$, $pH = 5.5$), dok slika 3.8 prikazuju utjecaj temperature na impedancijski odziv Sn u NaCl otopini ($pH = 5.5$). Dobiveni rezultati prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama.



Slika 3.7. a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami snimljeni na elektrodi od Sn u NaCl otopini kod različitih vremena stabilizacije na E_{oc} -u ($pH = 5.5$, $T = 20\text{ °C}$)



Slika 3.8. a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami Sn snimljeni na Eoc-u nakon 60 minutne stabilizacije u NaCl otopini različitih temperatura ($\text{pH} = 5.5$)

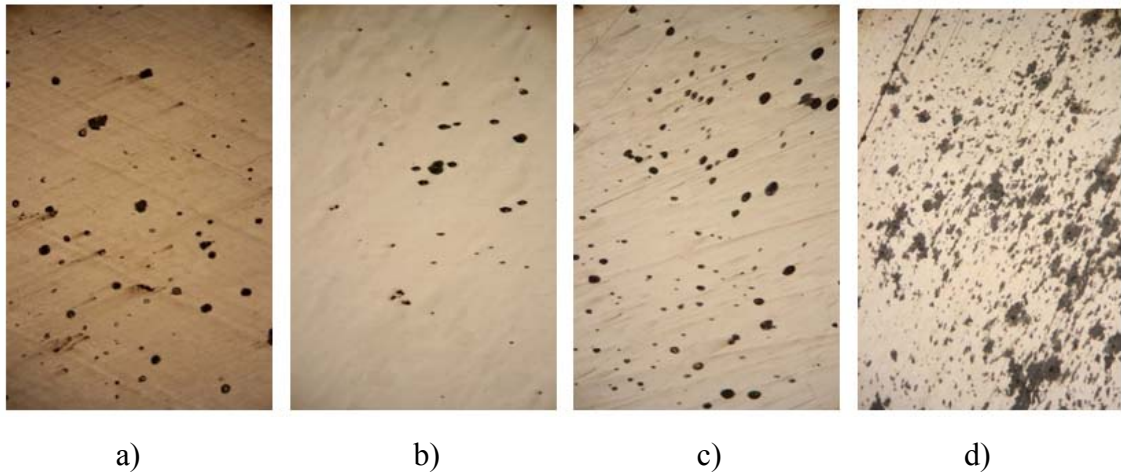
Usklađivanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predloženi ekvivalentni krug (slika 4.1, u raspravi) određeni su parametri granice faza Sn/NaCl otopina, a dobivene vrijednosti dane su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Rezultati impedancijskih mjerenja za Sn u NaCl otopini različitih temperatura (pH=5.5)

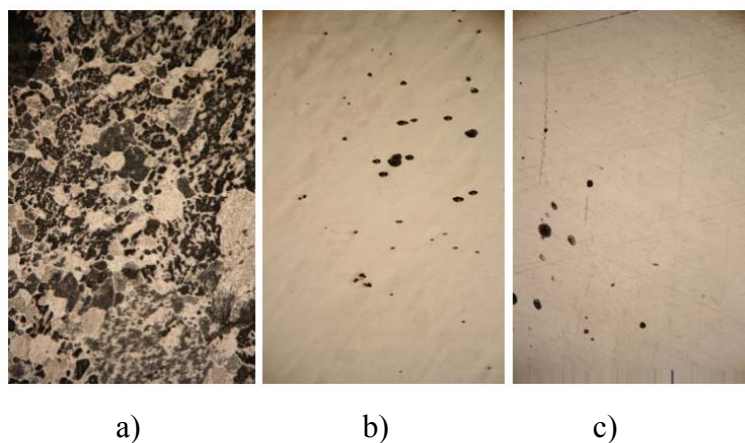
| vrijeme (h) | $Q_1 \times 10^6$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$) | n_1 | R_1 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) |
|----------------|--|-------|--|
| | 10 °C | | |
| 0 h | 32.43 | 0.94 | 77.30 |
| 1 h | 29.81 | 0.95 | 87.30 |
| 2 h | 27.48 | 0.95 | 97.57 |
| 3 h | 26.77 | 0.94 | 105.60 |
| 4 h | 25.54 | 0.95 | 113.11 |
| 5 h | 24.73 | 0.95 | 122.46 |
| | 20 °C | | |
| 0 h | 31.13 | 0.94 | 74.15 |
| 1 h | 28.18 | 0.95 | 99.67 |
| 2 h | 26.44 | 0.96 | 104.63 |
| 3 h | 25.84 | 0.96 | 117.68 |
| 4 h | 24.59 | 0.95 | 128.77 |
| 5 h | 23.11 | 0.96 | 139.20 |
| | 30 °C | | |
| 0 h | 38.59 | 0.93 | 70.44 |
| 1 h | 33.85 | 0.93 | 80.07 |
| 2 h | 32.66 | 0.93 | 84.88 |
| 3 h | 31.78 | 0.94 | 87.21 |
| 4 h | 31.35 | 0.93 | 91.72 |
| 5 h | 30.05 | 0.94 | 98.04 |
| | 40 °C | | |
| 0 h | 62.16 | 0.92 | 39.60 |
| 1 h | 57.57 | 0.92 | 41.78 |
| 2 h | 55.47 | 0.93 | 43.93 |
| 3 h | 52.00 | 0.93 | 46.71 |
| 4 h | 50.16 | 0.92 | 49.76 |
| 5 h | 49.70 | 0.93 | 52.36 |

3.5. Ispitivanja stanja površine uzoraka optičkim mikroskopom

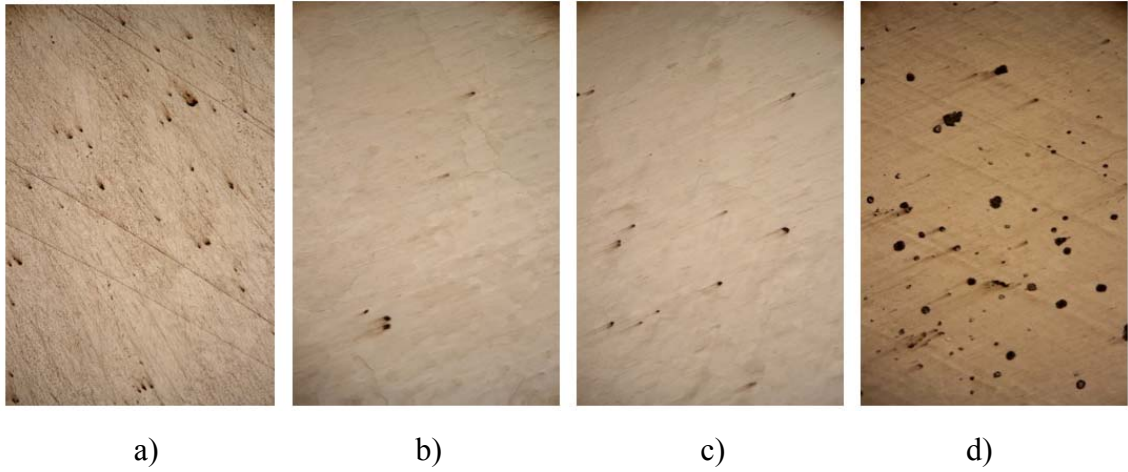
Nakon potenciodinamičkih i EIS mjerenja, stanje površine Sn ispitano je optičkim mikroskopom uz uvećanje od 200 puta, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.9-3.11.



Slika 3.9. Mikroskopske snimke površine Sn nakon potenciodinamičkih mjerenja u NaCl otopini različitih temperatura ($pH = 5.5$): a) $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ i d) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$



Slika 3.10. Mikroskopske snimke površine Sn nakon potenciodinamičkih mjerenja u NaCl otopini različitih pH vrijednosti ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$): a) 3.0, b) 5.5 i c) 8.5



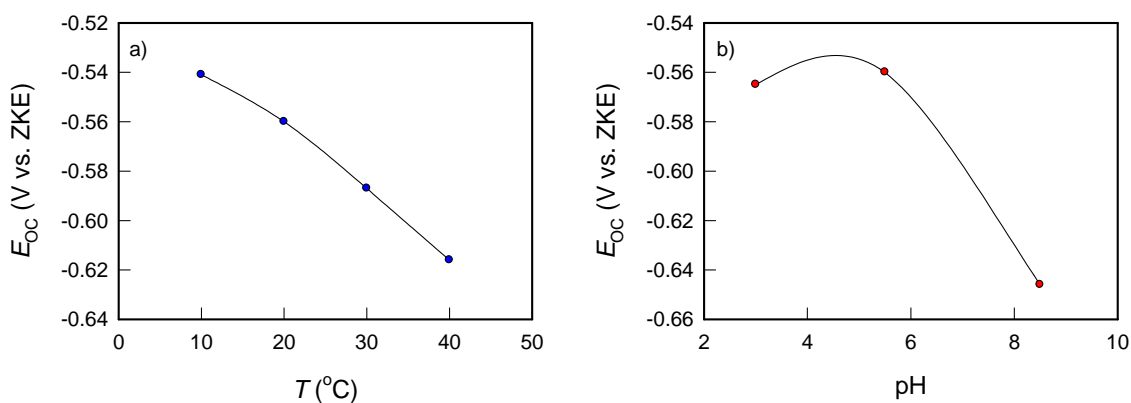
Slika 3.11. Mikroskopske snimke površine Sn nakon impedancijskih mjerenja u NaCl otopini različitih temperatura ($pH = 5.5$): a) $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ i d) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

4. RASPRAVA

Praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda te elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) proučavano je korozijsko ponašanje Sn u NaCl otopini kod različitih temperatura i pH vrijednosti otopine. Oštećenja na površini metala određena su optičkim mikroskopom.

Slike 3.1 i 3.2 prikazuju vremensku promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{oc}) Sn u NaCl otopini kod različitih temperatura i pH vrijednosti otopine. Potencijal otvorenog strujnog kruga karakteristična je veličina za svaki pojedini elektrokemijski sustav, a nastaje kao posljedica strukturnih promjena do kojih dolazi zbog odvijanja anodnih i katodnih reakcija na granici faza elektroda/otopina.

Sa slika je vidljivo da Sn u svim eksperimentalnim uvjetima pokazuje slično ponašanje. Naime, odmah po uranjanju u NaCl otopini (različite temperature ili pH vrijednosti), potencijal Sn brzo raste te već nakon 15 minuta postiže više-manje stabilnu vrijednost. Pomicanje potencijala prema pozitivnijim vrijednostima posljedica je formiranja i rasta zaštitnog oksidnog filma na površini kositra. Kao što je vidljivo sa slike 4.1 porastom temperature i pH uspostavljena vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga se pomiče prema negativnijim vrijednostima.



Slika 4.1. Ovisnost E_{oc} o a) temperaturi i b) pH vrijednosti NaCl otopine

Uspostavljena vrijednost E_{oc} -a predstavlja balans između formiranja i otapanja površinskog oksidnog filma pri izlaganju metala otopini elektrolita.²²

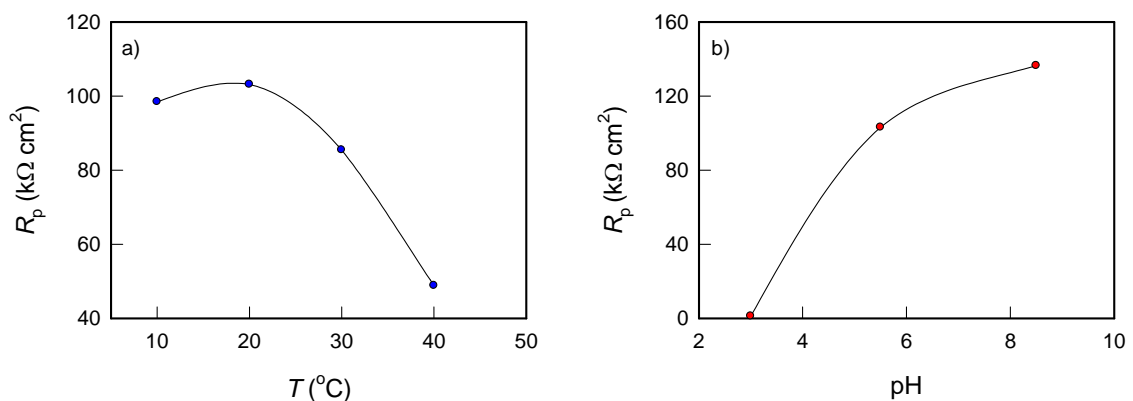
Korozivno ponašanje Sn u NaCl otopini različitih temperatura i pH vrijednosti ispitano je metodom linearne polarizacije u svrhu određivanja polarizacijskog otpora te snimanjem potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja u svrhu određivanja korozivskih parametara i predviđanja anodnog ponašanja sustava Sn/NaCl otopina. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije Sn na E_{oc} -u, a rezultati polarizacijskih mjerenja prikazani su na slikama 3.3-3.6.

Velika prednost metode linearne polarizacije u odnosu na klasične potenciodinamičke metode je u tome što se mjerenje provodi u uskom području potencijala u blizini E_{oc} (± 20 mV vs. E_{oc}), tako da je ona u potpunosti nedestruktivna metoda. Mjerenje se može ponavljati na istom uzorku, dozvoljavajući uspješnu primjenu ove metode u svrhu korozivskog monitora, određivanja točke početka stacionarne korozije metala i drugih osobina sustava koji se mijenjaju s vremenom.

Slike 3.3 i 3.4 prikazuju rezultate mjerenja metodom linearne polarizacije u NaCl otopini kod različitih temperatura i pH vrijednosti. U svim promatranim slučajevima uočava se linearni odnos između primijenjenog potencijala i strujnog odziva (linearna i - E ovisnost). Ovisno o uvjetima provođenja eksperimenta (temperatura, pH) mijenja se nagib linearnih ovisnosti. Nagib i - E ovisnosti, kao promjena potencijala, ΔE , s promjenom struje, Δi , definira polarizacijski otpor ispitivanog sustava, R_p :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (4.1)$$

Dakle, povećanje nagiba u i - E dijagramu ukazuje na povećanje vrijednosti R_p -a. Kao što se može vidjeti sa slike 4.2, R_p se smanjuje s porastom temperature, a raste porastom pH vrijednosti otopine.



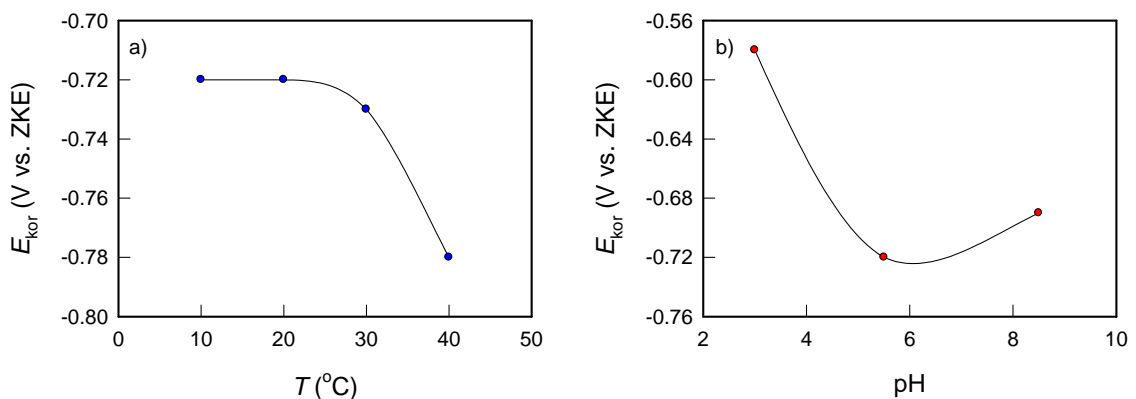
Slika 4.2. Ovisnost R_p o a) temperaturi i b) pH vrijednosti NaCl otopine

Prema Stern-Gearyjevoj jednadžbi, odnosno osnovnoj jednadžbi korozijske kinetike, korozijska struja je obrnuto proporcionalna polarizacijskom otporu:

$$i_{\text{kor}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (4.2)$$

Dakle, povećanje polarizacijskog otpora ukazuje na smanjenje brzine korozijskog procesa (i obrnuto). Stoga, najpovoljniji eksperimentalni uvjeti, u smislu sprječavanja korozije Sn, bi bila NaCl otopina temperature 20 °C i pH vrijednosti 8.5.

Slike 3.3 i 3.4 prikazuju potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Sn u NaCl otopini različitih temperatura i pH vrijednosti. Polazna točka u analizi dobivenih krivulja je korozijski potencijal, E_{kor} , koji određuje energija potrebna za reakciju korozije.²³ Naime, što je E_{kor} dotičnog materijala pozitivniji, proces korozije bi se u pravilu trebao odvijati sporije jer je za njega potrebna veća energija.²³ Porastom temperature i pH vrijednosti NaCl otopine korozijski potencijal Sn poprima negativnije iznose (slika 4.3).



Slika 4.3. Ovisnost E_{kor} o a) temperaturi i b) pH vrijednosti NaCl otopine

Na potencijalima negativnijim od E_{kor} (katodni potencijali) polarizacijske krivulje najvjerojatnije oslikava reakciju izlučivanja vodika.

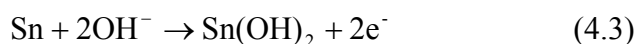
Međutim, ovakva mjerenja su interesantnija u svrhu ispitivanja anodnog ponašanja korodirajućeg sustava (potencijali pozitivniji od E_{kor}). Potencijal uzorka se sporo mijenja u pozitivnom smjeru, pri čemu on djeluje kao anoda te korodira ili se pak na njemu formira oksidni film. Pri svim eksperimentalnim uvjetima na anodnoj grani polarizacijskih krivulja uočavaju se tri područja potencijala: aktivno, pasivno i područje depasivacije metala.

U aktivnom području potencijala dolazi do otapanja Sn, ioni metala odlaze u otopinu, a struja eksponencijalno raste s porastom potencijala (odnosno, na polarizacijskoj krivulji uočava se linearni porast logaritma anodne gustoće struje s potencijalom).

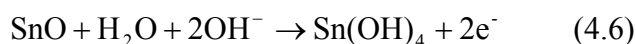
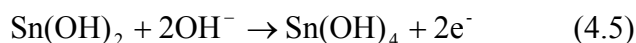
U otopini elektrolita ioni metala stupaju u kontakt s OH⁻ ionima (nastali ionizacijom vodene otopine elektrolita), formiraju hidrokside koji prekrivaju površinu metala te usporava daljnji proces otapanja metala. Procesom dehidratacije hidroksid metala prelazi u odgovarajući oksid.

Početak formiranja oksidnog filma je na polarizacijskoj krivulji opisan uspostavljanjem potencijala pasivacije, E_p . Naime, na potencijalu pasivacije postiže se granična struja pasivacije, i_p , a brzina otapanja metala jednaka je brzini formiranja pasivnog oksidnog filma. Ubrzo nakon toga, brzinu otapanja metala značajno usporava proces formiranja oksidnog filma, koji završava potpunim prekrivanjem površine metala oksidnim filmom. U tom trenutku struja postaje neovisna o promjeni potencijala te se na polarizacijskoj krivulji uspostavljenja više-manje definiran „strujni plato“ (osim u slučaju otopine s pH = 3.0). Naime, neovisnost struje o potencijalu u potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta („strujni plato“) povezana je s podebljavanjem pasivnog filma ionskom vodljivošću pod utjecajem jakog električnog polja.²⁴ Širina strujnog platoa ovisi o eksperimentalnim uvjetima, a uglavnom se proteže u granicama od ≈ -0.7 V do ≈ -0.4 V.

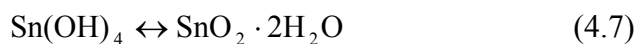
Formiranje oksidnog filma na Sn, u skladu s literaturom, opisano je jednadžbama (4.3) –(4.7). Na potencijalu od ≈ -0.68 V dolazi do nastajanja Sn(II) oks/hidroksida:²⁵



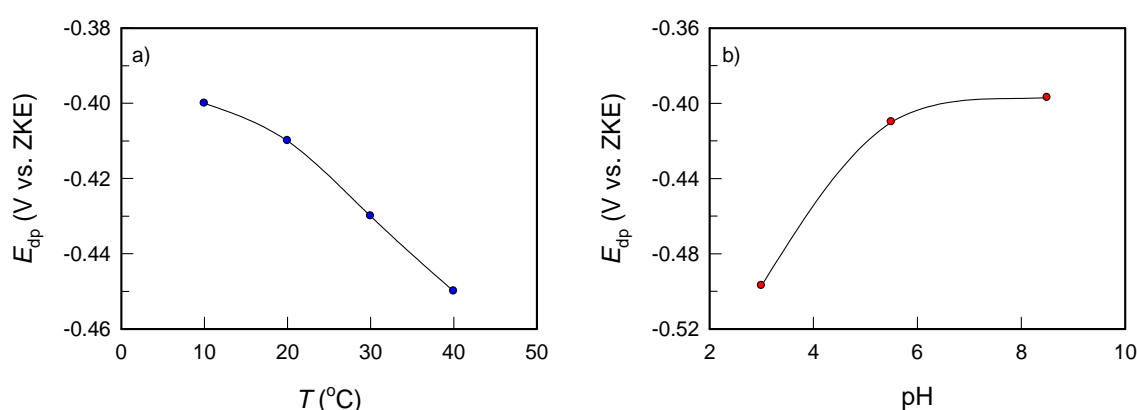
Na višim potencijalima, između -0.65 i -0.55 V, kositar se oksidira do višeg oksidacijskog stanja (+ 4) i formira Sn(IV) okso/hidroksid:²⁵



Porastom anodnog potencijala dolazi do elektrokemijske transformacije hidratiziranog Sn(IV) oksida u termodinamički stabilniji Sn(IV) dehidratizirani oblik, SnO₂, što se može opisati reakcijom:^{25,26}

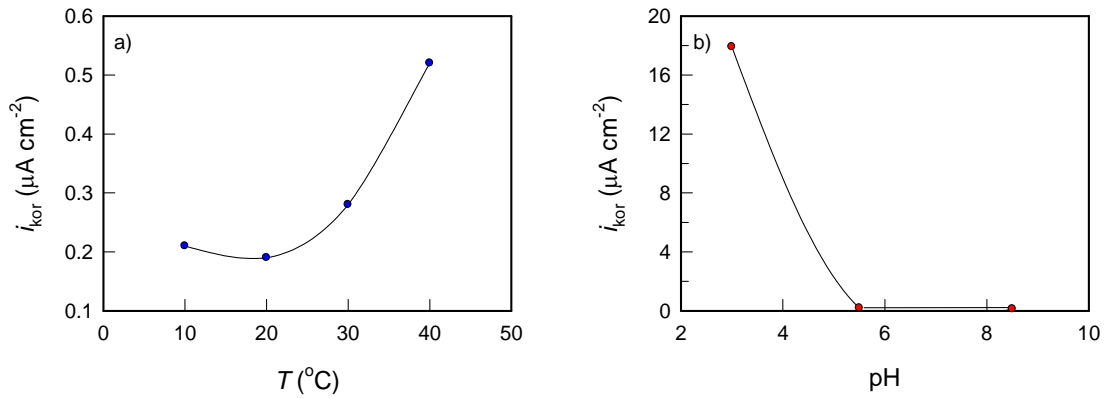


Pri većim anodnim potencijalima postiže se potencijal depasivacije ili pitting potencijal (E_{dp}), čija vrijednost ovisi o uvjetima provođenja eksperimenta (slika 4.4). Naime, porastom temperatura E_{dp} postaje negativniji (od ≈ -0.4 kod 10 °C do ≈ -0.45 kod 40 °C), a porastom pH vrijednosti otopine pozitivniji (od ≈ -0.5 kod pH = 3.0 do ≈ -0.4 kod pH = 8.5). Na potencijalu depasivacije oksidni sloj se razara te dolazi do lokalnog otapanja metala, pri čemu se na polarizacijskoj krivulji primjećuje nagli porast struje.

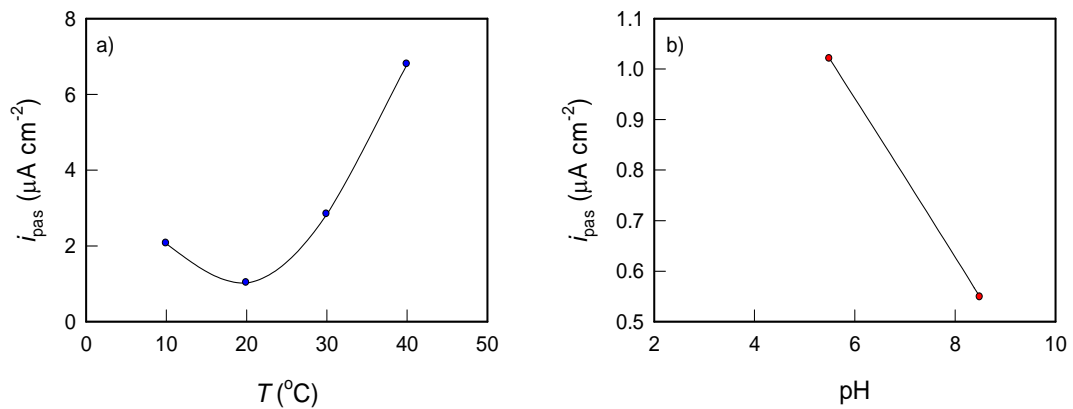


Slika 4.4. Ovisnost E_{dp} o a) temperaturi i b) pH vrijednosti NaCl otopine

Analizom polarizacijskih krivulja određeni su korozijski potencijal (E_{kor}), korozijska struja (i_{kor}), potencijal pasivacije (E_p), struja pasivacije (i_p) i potencijal depasivacije (E_{dp}), a dobivene vrijednosti prikazane su u tablicama 3.1 i 3.2 te na slikama 4.3-4.6. Prema navedenim podacima, najpozitivnija vrijednost E_{kor} (slika 4.3) i E_{dp} (slika 4.4) te najmanja vrijednost i_{kor} (slika 4.5) i i_{pas} (slika 4.6) zabilježena je u slučaju ispitivanja Sn u NaCl otopini pri 20 °C i pH = 8.5. Pri ovim uvjetima uzorak Sn ima također i veću vrijednost polarizacijskog otpora, R_p (otpornost prema koroziji), što je posljedica boljih zaštitnih svojstva oksidnog filma (slika 4.2).



Slika 4.5. Ovisnost i_{kor} o a) temperaturi i b) pH vrijednosti NaCl otopine



Slika 4.6. Ovisnost i_{pas} o a) temperaturi i b) pH vrijednosti NaCl otopine

Po završetku polarizacijskih mjerenja, površina Sn je snimljena svjetlosnim mikroskopom (uvećanje od 200 puta), a dobiveni rezultati su prikazani na slikama 3.9 i 3.10. Ovisno o eksperimentalnim uvjetima, anodna polarizacija dovodi do različitih promjena na površini Sn. Porastom temperature i smanjenjem pH vrijednosti NaCl otopine povećava se sadržaj lokalnih nakupina korozivskih produkata, a i oštećenja površine uzorka.

Mjerenjem impedancije određena su električna svojstva granice faza Sn/NaCl otopina u funkciji temperature i vremena stabilizacije na E_{OC} -u. Odziv sustava u Nyquist kompleksnoj ravnini je kapacitivni polukrug, čiji dijametar raste s porastom vremena stabilizacije (slika 3.7a) i smanjenjem temperature elektrolita (slika 3.8a). Kapacitivni polukrug pripisuje se dielektričnim svojstvima prirodno formiranog oksidnog filma na površini Sn.

U Bode kompleksnoj ravnini (slike 3.7b i 3.8b) prikazane su ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije i faznog pomaka o logaritmu frekvencije. Kod visokih frekvencija ($f > 5$ kHz) u ukupnoj impedanciji dominantan je utjecaj otpora elektrolita R_{el} , a fazni pomak između struje i napona je $\approx 0^\circ$. Kod srednjih frekvencija ($f < 1$ kHz) do izražaja dolazi kapacitivno ponašanje elektrode, koje je određeno dielektričnim svojstvima oksidnog filma (fazni pomak je $\approx 85^\circ$). Ovo područje frekvencija određuje Bodeov pravac s nagibom od ≈ -1 . U području niskih frekvencija ($f < 1$ Hz) ukupna impedancija sustava određena je sumom otpora $R_{el} + R$ (fazni pomak je $\approx 0^\circ$). R određuje elektronsku vodljivost oksida i polarizacijski otpor procesa otapanja i repasivacije.

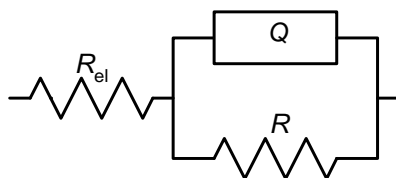
Impedancija Sn raste s vremenom izlaganja NaCl otopini (slika 3.7) a opada s porastom temperature NaCl otopine (slika 3.8).

Matematičkom analizom Nyquistovih dijagrama ustanovljeno je da centar kapacitivnog polukruga leži ispod realne osi te da je karakterističan nagib Bodeovog pravca nešto manji od -1 . Fizikalno objašnjenje ovakvog ponašanja još uvijek nije u potpunosti razjašnjeno, međutim povezuje se s nehomogenostima unutar mase oksidnog filma, kao i činjenicom da elektrodna površina na mikroskopskom nivou nije idealno glatka i ravna (posjeduje veliki broj površinskih defekata, kao što su razne izbočine, udubljenja, lokalne nehomogenosti naboja itd).^{27,28} Zbog toga se za mjereno područje frekvencija elektrodna impedancija, Z , može opisati konstantno faznim elementom (KFE). Impedancija konstantno faznog elementa, Z_{KFE} , dana je izrazom:^{27,28}

$$Z_{KFE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (4.8)$$

U jednadžbi (4.8) j je imaginarni broj ($j = \sqrt{-1}$), ω je kružna frekvencija ($\omega = 2\pi f$), Q je konstanta koja je povezana sa stanjem površine, a ne ovisi o frekvenciji. Parametar n je također konstanta, a može poprimiti različite vrijednost u rasponu od -1 do $+1$. U slučaju kada je $n = 0$ gornja jednadžba opisuje otpor, za $n = -1$ induktivitet, te za $n = 1$ kapacitet. Za difuzijski proces kroz granicu faza elektroda/elektrolit, kroz čvrstu fazu, kao i preko cijele elektrodne površine veličina n poprima iznos od 0.5 .²⁷

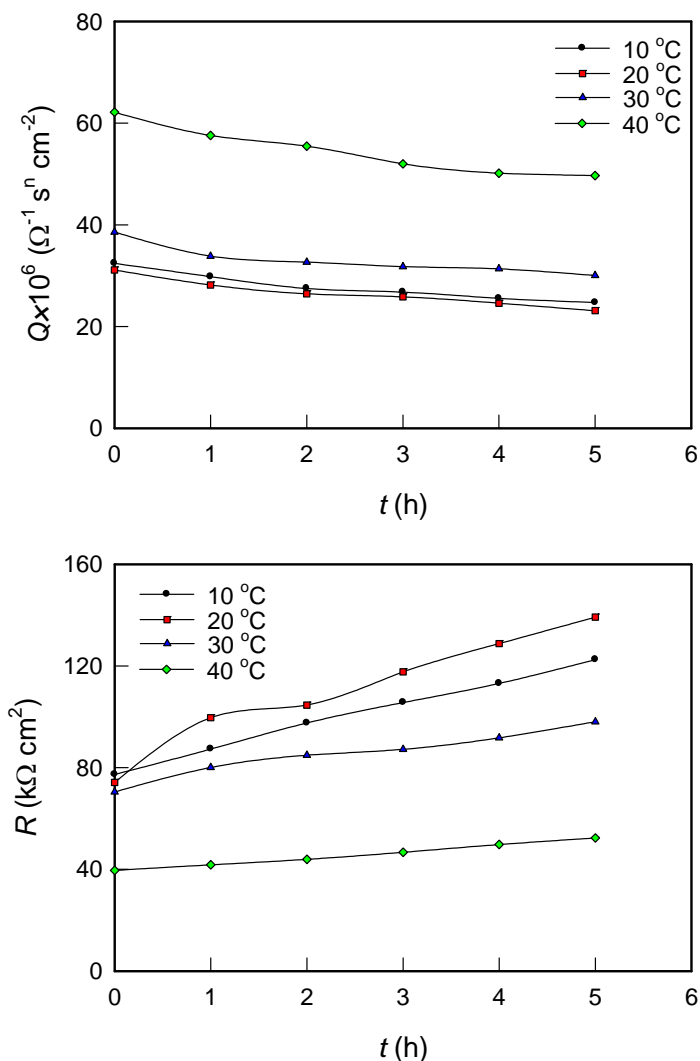
Dobiveni rezultati mogu se prikazati ekvivalentnim krugom (slika 4.7) koji se sastoji od paralelnog spoja otpora (R) i kapaciteta (C) serijski povezanog s otporom elektrolita (R_{el}).



Slika 4.7. Primijenjeni ekvivalentni krug

U prikazanoj shemi R predstavlja otpor oksidnog filma, a konstantno fazni elementi, Q , na osnovu parametra n predstavlja kapacitete C oksidnog filma. Usklađivanjem eksperimentalno dobivenih rezultata s predloženim ekvivalentnim krugom određeni su parametri granice faza Sn/NaCl otopina, a dobivene vrijednosti dane su u tablici 3.2.

Za bolje razumijevanje, zasebno su promatrane vremenske ovisnosti parametara koji oslikavaju oksidni sloj na Sn. Navedene ovisnosti su prikazane na slici 4.8.



Slika 4.8. Ovisnost parametara oksidnog filma (Q i R) o vremenu stabilizacije Sn u NaCl kod različitih temperatura

Kao što se može vidjeti, otpor oksidnog filma na Sn je kod svih ispitivanih temperatura dosta visok (reda veličine nekoliko desetina na $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) te dodatno raste s vremenom izlaganja, naročito u otopinama nižih temperatura. Paralelno s navedenim, kapacitet oksidnog filma kontinuirano i lagano opada s vremenom (brzina opadanja kapaciteta ne ovisi o temperaturi otopine).

U skladu s modelom pločastog kondenzatora, kapacitet oksidnog filma je obrnuto proporcionalan njegovoj debljini, d :

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 / d \quad (4.9)$$

gdje je ε_0 dielektrična konstanta vakuuma ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), a ε dielektrična konstanta oksidnog filma. Stoga, lagano smanjivanje veličine Q s vremenom kod svih promatranih temperatura, odgovara adekvatnom povećanju debljine oksidnog filma.

Prikazani rezultati pokazuju da se porastom temperature smanjuje otpor i debljina oksidnog sloja na Sn, što ukazuje na nepovoljan utjecaj temperature na zaštitna svojstva površinskog filma.

Nakon impedancijskih mjerenja, stanje površine uzoraka kositra je također provjereno svjetlosnim mikroskopom (uz uvećanje od 200 puta). Rezultati svjetlosne mikroskopije (slika 3.11) pokazuju jasan utjecaj temperature elektrolita na količinu korozivskih produkata i pojavu oštećenja na Sn. U slučaju provođenja mjerenja pri nižim temperaturama (10 i 20 °C) površina Sn ostaje gotovo čista i nepromijenjena, bez znakova korozivskih oštećenja. Porastom temperature sadržaj korozivskih produkata (te oštećena mjesta površine, ispod njih) postaje veći.

5. ZAKLJUČCI

Praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda te elektrokemijske impedancijske spektroskopije proučavano je korozijsko ponašanje kositra u 0.5 M NaCl otopini kod različitih temperatura (10, 20, 30 i 40 °C) i pH vrijednosti otopine (3.0, 5.5 i 8.5). Oštećenja na površini metala određena su optičkim mikroskopom.

Ustanovljeno je da najveću otpornost prema koroziji kositar pokazuje u NaCl otopini pri 20 °C i pH = 8.5. U ovim eksperimentalnim uvjetima uočena je najveća vrijednost polarizacijskog otpora, zatim najpozitivnija vrijednost korozijskog potencijala i potencijala depasivacije te najmanja vrijednost korozijske i pasivacijske struje. Također smanjenjem temperature i porastom pH vrijednosti NaCl otopine, pri anodnoj polarizaciji smanjuju se lokalna oštećenja na površini kositra.

Korozijska otpornost kositra u NaCl otopini posljedica je formiranja površinskog oksidnog sloja čija svojstva ovise o eksperimentalnim uvjetima (temperatura, pH vrijednost, vrijeme izlaganja). Naime, impedancijska mjerenja provedena na potencijalu otvorenog strujnog kruga pokazala su da je otpor oksidnog filma na kositru dosta visok (reda veličine nekoliko desetina $k\Omega\text{ cm}^2$) te da raste s vremenom izlaganja, naročito u otopinama nižih temperatura. Paralelno s navedenim, vremenom lagano raste i debljina oksidnog filma (brzina porasta debljine oksida ne ovisi o temperaturi otopine). Rezultati svjetlosne mikroskopije potvrđuju nepovoljan utjecaj temperature na zaštitna svojstva površinskog filma na kositru pri prolongiranom izlaganju NaCl otopini.

6. LITERATURA

1. <https://www.livescience.com/37355-tin.html> (pristupljeno 13.09.2022.)
2. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/sn/index.html> (pristupljeno 13.09.2022.)
3. Tehnička enciklopedija, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb (1963) 305.
4. <https://www.britannica.com/science/tin> (pristupljeno 13.09.2022.)
5. https://www.researchgate.net/publication/285957383_Corrosion_of_Tin_and_its_Alloys (pristupljeno 13.09.2022.)
6. <https://www.materialshub.com/material/tin/> (pristupljeno 18.09.2022.)
7. <https://depositphotos.com/47389649/stock-photo-tin-cans.html> (pristupljeno 18.09.2022.)
8. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Lem> (pristupljeno 18.09.2022.)
9. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/sn/spojevi.html#SPOJEVI> (pristupljeno 14.09.2022.)
10. https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-grey-tin_fig2_309960001 (pristupljeno 13.09.2022.)
11. https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-white-tin_fig1_309960001 (pristupljeno 13.09.2022.)
12. <https://hr.seolearnbd.com/topics/3671-what-is-tin-plague-and-how-it-managed-to-win> (pristupljeno 14.09.2022.)
13. <http://clubedosminerais.blogspot.com/2014/05/mineral-cassiterita.html> (pristupljeno 14.09.2022.)
14. <https://www.engineeringchoice.com/what-is-tin-its-alloys-properties-and-uses/> (pristupljeno 16.09.2022.)
15. <https://www.meadmetals.com/blog/what-is-an-alloy> (pristupljeno 18.09.2022.)
16. <https://strojopromet.com/bronca-mehanicka-i-kemija-svojtva-i-smjernice-za-upotrebu/> (pristupljeno 14.09.2022.)
17. <http://m.bbiansolder.com/bar-solder/lead-free-alloy-wave-soldering-bar/sn100-pure-tin-lead-free-solder-bar.html> (pristupljeno 14.09.2022.)
18. https://en.wikipedia.org/wiki/White_metal#/media/File:Pigs_and_Bars_of_Babbitt.jpg (pristupljeno 14.09.2022.)
19. <https://www.aboutmechanics.com/what-is-pewter.htm> (pristupljeno 14.09.2022.)
20. <https://www.dreamstime.com/illustration/tin-ingot.html> (pristupljeno 15.09.2022.)

21. <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-corrosion>
(pristupljeno 15.09.2022.)
22. P. Quin, Y. Lui, T. B. Sercombe, Y. Li, C. Zhang, C. Cao, H. Sun, L.C. Zhang, Improved corrosion resistance on selective laser melting procedure Ti-5Cu alloy after heat treatment, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **4** (2018) 2633-2642.
23. L. Chen, J. Huang, C. Lin, C. Pan, S. Chen, T. Yang, D. Lin, H. Lin, J. Jang, Anisotropic response of Ti-6Al-4V alloy fabricated by 3D printing selective laser melting, *Mater. Sci. Eng. A* **682** (2017) 389–395.
24. D.E. Williams, G.A. Wright, Nucleation and growth of anodic oxide films on bismuth-I. Cyclic voltammetry, *Electrochim. Acta* **21** (1976) 1009-1019, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(76\)85079-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(76)85079-7).
25. S.D. Kapusta, N. Hackerman, Anodic passivation of tin in slightly alkaline solutions, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 1001.
26. M. Šeruga, M. Metikoš-Huković, Passivation of tin in citrate buffer solutions, *J. Electroanal. Chem.* **334** (1992) 223.
27. I.D. Raistrick, J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, in *Impedance Spectroscopy*; J.R. Macdonald, J. Wiley & Sons, New York, 1987.
28. U. Rammelt, G. Reinhard, On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 1045-1049, [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)90040-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)90040-7).