

# Depasivacija kositra u otopini halogenida

---

Rogić, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:078933>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**DEPASIVACIJA KOSITRA U OTOPINI HALOGENIDA**

**ZAVRŠNI RAD**

Petra Rogić

Matični broj: 1212

Split, srpanj 2021.



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**DEPASIVACIJA KOSITRA U OTOPINI HALOGENIDA**

**ZAVRŠNI RAD**

Petra Rogić

Matični broj: 1212

Split, srpanj 2021.

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

DEPASSIVATION OF TIN IN HALOGENIDE SOLUTION

**BACHELOR THESIS**

Petra Rogić

Matični broj: 1212

Split, srpanj 2021.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020. godine.

Mentor: prof. dr. sc. Senka Gudić

### DEPASIVACIJA KOSITRA U OTOPINI HALOGENIDA

Petra Rogić, 1212

#### Sažetak:

U ovom radu je proučavana depasivacija čistog kositra u otopini KI-a. Snimane su polarizacijske krivulje u anodnom području potencijala od -0.6 do 1.2 V, tj. do potencijala aktivnog anodnog otapanja uzorka. Ispitan je utjecaj koncentracije jodidnih iona (od 0.01 do 1 M), brzine promjene potencijala (od 1 do 100 mV s<sup>-1</sup>) te temperature elektrolita (od 10 do 30 °C). Neposredno prije izvođenja svih mjerenja, na površini Sn oksidacijom na zraku formiran je prirodni oksidni film.

Anodnom polarizacijom kositra, nakon prolaska kroz pasivno područje potencijala, postiže se potencijal depasivacije pri kojem dolazi do razaranja oksidnog sloja i pojave lokalnog otapanja metala uz stvaranje sitnih rupica, „pitova“. Porastom koncentracije jodidnih iona potencijal depasivacije pomiče se prema negativnijim vrijednostima, dok se polarizacijski otpor značajno smanjuje. Također je primijećeno da potencijal depasivacije postaje pozitivniji ukoliko se promjena potencijala u pozitivnom smjeru ostvaruje brže, što znači da je za pojavu lokalne (jamičaste) korozije potrebno izvjesno vrijeme (indukcijsko vrijeme) nakon što se uspostavi stvarni potencijal depasivacije. Neovisno o pomaku potencijala depasivacije prema pozitivnijim vrijednostima, brzina promjene potencijala ne utječe na vrijednost polarizacijskog otpora. Porastom temperature otopine elektrolita potencijal depasivacije Sn postaje negativniji, dok se polarizacijski otpor lagano smanjuje.

**Ključne riječi** kositar, jodidni ioni, polarizacija, lokalna korozija, svjetlosna mikroskopija.

**Rad sadrži:** 35 stranica, 29 slika, 6 tablica i 32 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

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

**Datum obrane:** 8.srpnja 2021.

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

## BASIC DOCUMENT CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Study:** Undergraduated Study of Chemical Technology

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 6. (15. and 16. December 2020.)

**Mentor:** Ph. D. Senka Gudić, Full Professor

### DEPASSIVATION OF TIN IN HALOGENIDE SOLUTION

Petra Rogić, 1212

#### **Abstract:**

In this paper, the depassivation of tin in KI solution was studied. Polarization curves were recorded in the anode potential range from -0.6 to 1.2 V, i.e. to the active anodic dissolution potential of Sn. The influence of iodide ion concentration (from 0.01 to 1 M), potential scan rate (from 1 to 100 mV s<sup>-1</sup>) and electrolyte temperature (from 10 to 30 °C) was examined. Before performing all measurements, a natural oxide film was formed on the Sn surface (oxidation on air).

By anodic polarization of tin, after passing through the passive potential range, a potential depassivation is achieved in which the oxide layer is destroyed and local metal dissolves with the formation of small holes, „pits“. Increasing the iodide ions concentration, the depassivation potential becomes more negative, while the polarization resistance decreases significantly. If the potential scan rate increases depassivation potential becomes more positive, meaning that a certain time (induction time) is needed for the pitting corrosion which occurs after the actual depassivation potential is established. The potential scan rate does not affect on the polarization resistance. As the temperature of the electrolyte solution increases, the depassivation potential of Sn becomes more negative, while the polarization resistance decreases slightly.

**Keywords:** tin, iodide ions, polarization, pitting corrosion, light microscopy.

**Thesis contains:** 35 pages, 29 pictures, 6 tables and 32 references

**Origin in:** Croatian

#### **Defence committee:**

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

**Defence date:** July 8<sup>th</sup>, 2021.

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

*Završni 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 studenog do prosinca 2020. godine.*



## ***Zahvala***

*Veliku zahvalnost dugujem mentorici prof. dr. sc. Senki Gudić na uloženom trudu i ukazanoj pomoći pri izradi ovog rada.*

*Posebno se zahvaljujem roditeljima, bratu i prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom dosadašnjeg školovanja.*

## ZADATAK

Primjenom linearne polarizacijske metode ispitati depasivaciju kositra u otopini KI-a. Polarizacijske krivulje snimiti u anodnom području potencijala od -0.6 do 1.2 V. Ispitati utjecaj koncentracije jodidnih iona, brzine promjene potencijala i temperature elektrolita. Neposredno prije izvođenja svakog pojedinog mjerenja, elektrodu mehanički (brušenjem brusnim papirima različite finoće) i kemijski (etanolom) očistiti. Elektrodu potom ostaviti na zraku 5 minuta, u cilju formiranja prirodnog oksidnog sloja na njenoj površini.

- Ispitivanje utjecaja koncentracije jodidnih iona  
Nakon formiranja prirodnog oksidnog filma, elektrodu prebaciti u otopinu KI-a određene koncentracija (0.01, 0.05, 0.1, 0.5 i 1 M) te uz brzinu od  $5 \text{ mV s}^{-1}$  pri temperaturi od  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  snimati polarizacijske krivulje. Za svaku koncentraciju jodidnih iona odrediti potencijal depasivacije i polarizacijski otpor korozijskog procesa.
- Ispitivanje utjecaja brzine promjene potencijala  
Nakon formiranja prirodnog oksidnog filma, elektrodu prebaciti u 0.1 M otopinu KI-a te uz različite brzine promjene potencijala (1, 5, 10, 50 i  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  snimiti potenciodinamičke polarizacijske krivulje. Za svaku brzinu promjene potencijala odrediti potencijal depasivacije i polarizacijski otpor korozijskog procesa.
- Ispitivanje utjecaja temperature elektrolita  
Nakon formiranja prirodnog oksidnog filma, elektrodu prebaciti u 0.1 M otopinu KI-a te uz brzine promjene potencijala od  $5 \text{ mV s}^{-1}$  kod različitih temperatura elektrolita (10, 20 i  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) snimiti potenciodinamičke polarizacijske krivulje. Za svaku koncentraciju elektrolita odrediti potencijal depasivacije i polarizacijski otpor korozijskog procesa.  
Po završetku ovih mjerenja površinu elektroda snimiti svjetlosnim optičkim mikroskopom.

## SAŽETAK

U ovom radu je proučavana depasivacija čistog kositra u otopini KI-a. Snimane su polarizacijske krivulje u anodnom području potencijala od -0.6 do 1.2 V, tj. do potencijala aktivnog anodnog otapanja uzorka. Ispitan je utjecaj koncentracije jodidnih iona (od 0.01 do 1 M), brzine promjene potencijala (od 1 do 100 mV s<sup>-1</sup>) te temperature elektrolita (od 10 do 30 °C). Neposredno prije izvođenja svih mjerenja, na površini Sn oksidacijom na zraku formiran je prirodni oksidni film.

Anodnom polarizacijom kositra, nakon prolaska kroz pasivno područje potencijala, postiže se potencijal depasivacije pri kojem dolazi do razaranja oksidnog sloja i pojave lokalnog otapanja metala uz stvaranje sitnih rupica, „pitova“. Porastom koncentracije jodidnih iona potencijal depasivacije pomiče se prema negativnijim vrijednostima, dok se polarizacijski otpor značajno smanjuje. Također je primijećeno da potencijal depasivacije postaje pozitivniji ukoliko se promjena potencijala u pozitivnom smjeru ostvaruje brže, što znači da je za pojavu lokalne (jamičaste) korozije potrebno izvjesno vrijeme (indukcijsko vrijeme) nakon što se uspostavi stvarni potencijal depasivacije. Neovisno o pomaku potencijala depasivacije prema pozitivnijim vrijednostima, brzina promjene potencijala ne utječe na vrijednost polarizacijskog otpora. Porastom temperature otopine elektrolita potencijal depasivacije Sn postaje negativniji, dok se polarizacijski otpor lagano smanjuje.

**Ključne riječi:** kositar, jodidni ioni, polarizacija, lokalna korozija, svjetlosna mikroskopija.

## SUMMARY

In this paper, the depassivation of tin in KI solution was studied. Polarization curves were recorded in the anode potential range from -0.6 to 1.2 V, i.e. to the active anodic dissolution potential of Sn. The influence of iodide ion concentration (from 0.01 to 1 M), potential scan rate (from 1 to 100 mV s<sup>-1</sup>) and electrolyte temperature (from 10 to 30 °C) was examined. Before performing all measurements, a natural oxide film was formed on the Sn surface (oxidation on air).

By anodic polarization of tin, after passing through the passive potential range, a depassivation potential is achieved in which the oxide layer is destroyed and local metal dissolves with the formation of small holes, „pits“. Increasing the iodide ions concentration, the depassivation potential becomes more negative, while the polarization resistance decreases significantly. If the potential scan rate increases depassivation potential becomes more positive, meaning that a certain time (induction time) is needed for the pitting corrosion which occurs after the actual depassivation potential is established. The potential scan rate does not affect on the polarization resistance. As the temperature of the electrolyte solution increases, the depassivation potential of Sn becomes more negative, while the polarization resistance decreases slightly.

**Keywords:** tin, iodide ions, polarization, pitting corrosion, light microscopy.

## Sadržaj:

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Kositar.....	2
1.2. Dobivanje kositra .....	4
1.3. Upotreba kositra.....	5
1.3.1. Elektroplatiranje kositrom.....	5
1.3.2. Legure kositra .....	7
1.4. Elektrokemijsko ponašanje kositra .....	9
1.5. Pasivacija metala.....	10
1.5.1. Anodna pasivacija .....	11
1.5.2. Spontana pasivacija-samopasivacija metala .....	13
1.6. Korozija metala .....	14
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
2.1. Elektrokemijski reaktor.....	17
2.2. Aparatura.....	19
2.3. Metode mjerenja .....	20
3. REZULTATI.....	22
4. RASPRAVA .....	27
5. ZAKLJUČAK .....	33
6. LITERATURA.....	34

## UVOD

Kositar je metal koji se na zraku prevlači tankim zaštitnim filmom „prirodnog“ oksida te pripada grupi ventilnih metala (Ta, Al, Ti). Oksidi kositra izuzetno su stabilni što doprinosi velikoj korozivnoj otpornosti metala pa se kositar (a i zbog činjenice da je netoksičan) široko primjenjuje u prehrambenoj industriji za oblaganje limene ambalaže, u elektroindustriji za oblaganje željeznih vodova i tiskanih ploča.<sup>1-3</sup>

Kao što je rečeno, dobru otpornost na koroziju postiže vrlo stabilnim zaštitnim oksidnim slojem koji je gotovo uvijek prisutan na njegovoj površini. Prirodni oksidni filmovi nastaju spontanom oksidacijom na zraku ili u vodenim otopinama, male su debljine (1–5 nm) koja ovisi o čistoći metala, uvjetima oksidacije, prethodnoj obradi, deformaciji na površini metala, vremenu, itd.

Raznolika primjena kositra može dovesti do njegova izlaganja različitim agresivnim sredinama koje mogu izazvati nastanak korozivnih procesa i ugroziti postojanost ovog metala. Naime, u prisustvu agresivnih iona, npr. klorida, bromida, jodida itd., zbog adsorpcije tih iona na mjestima gdje je spontano formiran oksidni sloj oslabljen, dolazi do lokalne (jamičaste) korozije.<sup>4</sup>

Pri jamičastoj koroziji dolazi do razaranja oksidnog sloja i pojave lokalnog otapanja metala uz stvaranje sitnih jamica (šupljina) na površini uzorka. Jedna od najizrazitijih značajki ovog tipa lokaliziranog napada je postojanje praga anodnog potencijala ispod kojeg se ne pojavljuje jamica u danom sustavu metal/elektrolit. Ovaj prag potencijala naziva se kritični pitting potencijal ili potencijal depasivacije metala.<sup>5,6</sup>

U ovom radu je, snimanjem anodnih polarizacijskih krivulja, proučavana depasivacija čistog kositra u otopini kalijevog jodida (KI). Ispitan je utjecaj koncentracije jodidnih iona, brzine promjene potencijala i temperature elektrolita na proces razaranja prirodnog oksidnog sloja na kositru.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Kositar

Kao elementarna tvar, kositar je srebrno-bijeli metal male tvrdoće koji se lako obrađuje kovanjem.<sup>1</sup> Nadalje, riječ je o polimorfnom metalu s dvije postojeće alotropske modifikacije: alfa-kositar, sivi nemetalni kositar s dijamantnom strukturom te beta-kositar, obični bijeli metal tetragonalne strukture. Sumnja se u postojanost i treće, gama-modifikacije, koja ima romboidnu strukturu. Prijelaz beta-modifikacije u alfa-modifikaciju kositra odvija se uz znatno smanjenje gustoće (gustoća beta-modifikacije jest 7.2984, a alfa-modifikacije 5.8466 g cm<sup>-3</sup>), što izaziva raspadanje kompaktnog metala u sivi prah.<sup>1</sup> Do te pojave dolazi pri hlađenju metala, a najveća brzina prelaska iz beta-modifikacije u alfa-modifikaciju se događa pri temperaturi od -33 °C. Isto tako, brzina prijelaza se povećava ako je metalni kositar u doticaju sa sivom modifikacijom, koja se vrlo lako, često samo dodiranjem, može usitniti u prah. Ta se pojava naziva kositrena kuga.<sup>7</sup> Da bi se spriječio prijelaz metalne modifikacije kositra u nemetalnu sivu modifikaciju, odljevci metala čuvaju se pri temperaturama višim od +10 °C. Pri atmosferskom tlaku točka tališta kositra iznosi 231.9 °C, a točka vrenja kositra 2270 °C. Važna fizikalna osobina kositra je izuzetno nizak površinski potencijal u rastaljenom stanju, što omogućava formiranje jako tankih prevlaka kositra na površinama drugih metala. Na ovom svojstvu se zasniva njegova primjena u procesima toplog kositrenja limova (izrada bijelog lima, pored galvanske prevlake).

Osobine kositra ovise o čistoći, stanju termičke obrade i temperaturi. Po mogućnosti kovanja je odmah iza zlata, srebra i bakra. Na zraku je postojan, mekan metal koji se lako valja u tanke folije (staniole).<sup>8</sup> Plastičnost kositra se povećava s porastom temperature od 160 °C (do prelaska u gama fazu), nakon čega metal postaje krt.<sup>1</sup>

Vrlo je važna i primjena kositra za dobivanje njegovih legura, u prvom redu raznih bronca (legure kositra i bakra).<sup>7</sup> Od velike važnosti su i njegove legure s olovom, kromom, niklom, kobaltom, srebrom, antimonom, aluminijem i magnezijem. Oksidira se na zraku i u vodi uz stvaranje oksida dvovalentnog i četverovalentnog kositra (SnO i SnO<sub>2</sub>). Halogeni elementi, naročito fluor i klor, reagiraju s kositrom sporo na sobnoj temperaturi, ali veoma brzo pri zagrijavanju uz stvaranje halogenida tipa SnX<sub>2</sub> i SnX<sub>4</sub> (gdje je X atom

halogenog elementa). Sumpor, sumporovodik i sumporov-dioksid reagiraju s kositrom uz stvaranje sulfida.<sup>1</sup>

Standardni elektrodni potencijal kositra u kiselim medijima iznosi -0.136 V. Nadalje, prenapon izlučivanja vodika na kositru je visok pa se kositar vrlo sporo otapa u nekonzentriranim anorganskim kiselinama, dok u većini organskih kiselina uopće ne reagira. U vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini se otapa do  $\text{Sn}^{4+}$  uz izlučivanje sumporovog(IV) oksida prema reakciji:<sup>1</sup>



U tzv. carskoj vodi (smjesa HCl i  $\text{HNO}_3$  u odnosu 3:1) kositar se otapa prelazeći u kositrov(IV) klorid.

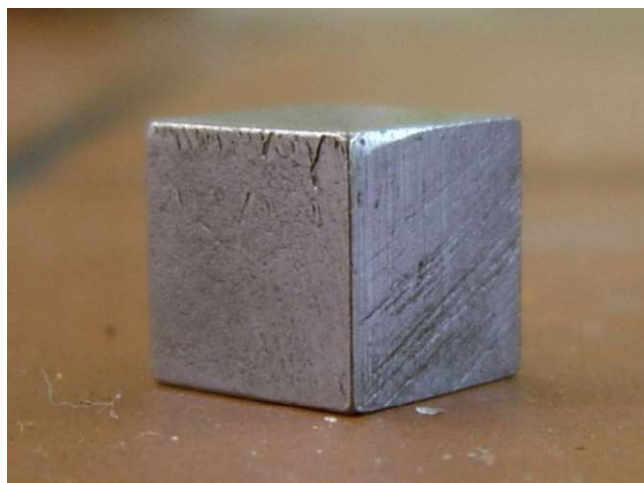
U vrućim lužinama kositar se polako otapa do  $\text{Sn}^{2+}$  iona uz izlučivanje vodika:<sup>1</sup>



dok u ključajućim lužinama oksidacija kositra ide do  $\text{Sn}^{4+}$  iona:



Na slici 1.1 prikazan je metalni kositar u obliku kocke.



**Slika 1.1.** Metalna kocka kositra<sup>9</sup>



## 1.2. Dobivanje kositra

Kositar se može dobiti preradom primarnih sirovina (tj. ruda) ili preradom sekundarnih sirovina (tj. iz upotrijebljenih kositrenih proizvoda). Danas se preradom sekundarnih sirovina dobiva jedna četvrtina sveukupne proizvodnje kositra.<sup>8</sup> Iz rude kasiterita (slika 1.2) elementarni kositar se dobiva najprije usitnjavanjem rude te ispiranjem vodom, pri čemu se teški kasiterit odvaja od laganije jalovine. U slučaju kada je udio kositra u rudi nizak, potrebno je provesti postupak koncentriranja. Koncentriranje rude najčešće se provodi flotacijom i magnetskom separacijom (jer je kasiterit nemagnetičan), čime se povećava sadržaj kositra na 30 - 60 %. Dobiveni koncentrat se žari, a prisutni elementi se prevode u okside. Nastala užarena masa se potom otapa u 20 - 28 %-tnoj klorovodičnoj kiselini, pri čemu se uklanjaju druge metalne nečistoće. Obrađeni koncentrat (koji sadrži 50 - 72 % kositra) se pri visokim temperaturama (900-1300 °C) reducira s ugljikom:<sup>8</sup>



Procesom redukcije pomoću ugljika, reduciraju se i drugi prisutni metalni oksidi. U daljnjem postupku pročišćavanja, dobiveni sirovi kositar se zagrijava iznad točke taljenja na kosoj podlozi. Rastaljeni kositar otječe po nagnutom dnu podloge, a teže taljive legure kositra sa zaostalim metalima skupljaju se na podlozi.<sup>7</sup> Dobiveni sirovi kositar sadrži do 3 % Fe, 2 % Pb, 0.1 % Bi, 0.4 % As, 0.1% S, 0.5 % Cu i 0.3 % Sb pa se dodatno pročišćava elektrolizom, čime se dobiva 99.90 – 99.98 %-tni kositar.<sup>8</sup>



Slika 1.2. Ruda kasiterit<sup>10</sup>

### 1.3. Upotreba kositra

Kositar, osim u svom čistom obliku, se također naširoko upotrebljava i u obliku legura i spojeva. Kositar se kao čisti metal najšire primjenjuje za proizvodnju bijelog lima koji se uglavnom koristi u prehrambenoj industriji za izradu konzervi (slika 1.3). Bijeli lim je dvostrano pokositreni (galvanskim putem ili toplim postupkom) čelični lim. Ako prevlaka pored kositra sadrži i olovo, dobiva se tzv. krovni lim, koji služi za prekrivanje krovova stambenih i industrijskih građevina. Kositar u tom limu služi kao vezivo između željeza i olova pa je njegov sadržaj niži nego u bijelom limu.<sup>1</sup>

Zbog visoke cijene kositra, njegove deficitarnosti u svijetu kao i nedovoljne sirovinske baze, težnja je da se u prehrambenoj industriji za pakiranje i konzerviranje hrane kositar zamijeni aluminijem. Zbog mogućnosti valjanja u veoma tanke folije, kositar se ranije upotrebljavao kao materijal za ambalažu, za pakiranje čokolade (staniol), zatim za izradu ukrasa za jelke, izradu tuba itd. Određenu tehničku važnost ima u postupcima spajanja različitih metala lemljenjem (slika 1.4) te u postupcima elektroplatiranja.<sup>8</sup>



Slika 1.3. Prikaz limenke od kositra<sup>11</sup>



Slika 1.4. Prikaz kositra za lemljenje<sup>12</sup>

#### 1.3.1. Elektroplatiranje kositrom

Elektroplatiranje ili galvanizacija je postupak nanošenja metalnih prevlaka katodnom redukcijom metalnih iona tj. elektrolizom na podlogama od drugog materijala.

Elektroplatiranje kositrom (kositrenje) se najčešće koristi za proizvodnju već spomenutog bijelog lima. Posebno se upotrebljavaju sljedeća tri postupka:

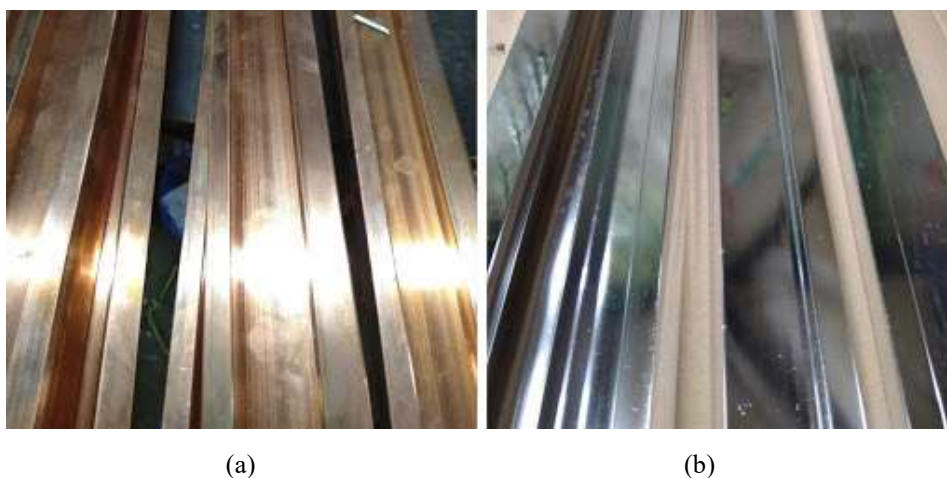
- ferrostan postupak,
- halogeni postupak,
- alkalični postupak.

Ferrostan postupak je postupak koji koristi kupke u kojima je elektrolit kositrov(II) sulfat, zakiseljen fenol sulfonskom ili krezol sulfonskom kiselinom. Postupkom s kiselim sulfatnim kupeljima mogu se dobiti mat, polusjajne i sjajne prevlake kositra. Glavni nedostatak ovog postupka je mogućnost pasivacije anodnog materijala (pri visokim gustoćama struja) te korozivnosti otopine elektrolita.<sup>13</sup>

Halogeni postupak je postupak koji koristi elektrolit od kositrovog(II) klorida i kositrovog(II) fluorida. Prisutstvo fluorida stabilizira elektrolit jer nastaje kompleks  $(\text{SnF}_2\text{Cl}_2)^{2-}$  koji povećava prenapon izlučivanja vodika, što pogoduje stvaranju sitnozrnatih naslaga kositra. Međutim, ovim postupkom nastaju velike količine mulja, što zahtjeva značajna ulaganja pri obradi otpadnih voda.<sup>13</sup>

Alkalični postupak je postupak koji koristi elektrolit od stanata i alkalija, najčešće natrijev ili kalijev stanat i natrijev hidroksid. U ovom slučaju temperatura kupelji mora biti minimalno 60 °C kako bi stanati dali željene rezultate.<sup>13</sup>

Prednosti kositrenja su prvenstveno u zaštiti metalne površine od korozije, nadalje troškovi kositrenja su izuzetno povoljni s obzirom na konačni proizvod koji se dobiva u odnosu na neke druge metale u procesima platiranja, kao što su zlato, paladij ili platina. Proces kositrenja se koristi i u dekorativne svrhe jer se dobiva sivi, sjajni, polusjajni ili mat površinski sloj na nekom manje uglednom metalu (slika 1.5).<sup>13</sup>



**Slika 1.5.** Izgled metalnih šipki prije (a) i poslije (b) kositrenja<sup>14</sup>

### 1.3.2. Legure kositra

Kemijske spojeve kositra s drugim metalima odlikuju često visoke temperature taljenja. Nemiješanje kositra s drugim metalima je relativno rijetko, npr. u spojevima Cr-Sn, Fe-Sn, Se-Sn i dr. Zbog relativno niske mehaničke čvrstoće, legure na bazi kositra ne upotrebljavaju se kao konstrukcijski materijali. Među kositrovim legurama najveće značenje imaju bronca (legura bakra i kositra) i mesing (legura bakra i cinka uz dodatak kositra).<sup>1</sup>

Kositrena, prava bronca je najstarija legura bakra. U pravilu sadrži 80 % bakra i do 20 % kositra. Otporna je na koroziju, malog je koeficijenta trenja te je dobar vodič električne struje. Pogodna je za lijevanje (ležajevi, zvona) i za oblikovanje kovanjem, prešanjem i valjanjem.<sup>15</sup>

Od ostalih legura valja spomenuti legure na bazi kositra i olova, koje formiraju sustav s ograničenom topljivošću i eutektikumom. Uglavnom se koriste u strojarstvu i elektroindustriji.<sup>1</sup>

Legure kositra, antimona i bakra (s različitim udjelom pojedinog elementa) imaju široku primjenu u automobilske i grafičkoj industriji, brodogradnji te se koriste za izradu posuđa.<sup>1</sup>

Legure kositra s olovom i bizmutom se, zbog niskog tališta, koriste za lemljenje dijelova osjetljivih na toplinu te u zaštitnim napravama protiv požara i eksplozije.<sup>1</sup>

Od legura kositra koje se koriste u svrhu lemljenja, najpoznatija je Lem 90 (broj označava težinski udio kositra u leguri). Legura se topi pri 220 - 230 °C, a zbog velikog sadržaja kositra ima dobru korozijsku otpornost. Uz čisti kositar, upotrebljava se za izradu posuđa u domaćinstvu te u prehrambenoj industriji za izradu konzervi.<sup>1</sup>

U tablici 1.1 se nalaze neke od poznatijih legura kositra te njihov sastav, karakteristike i primjena.

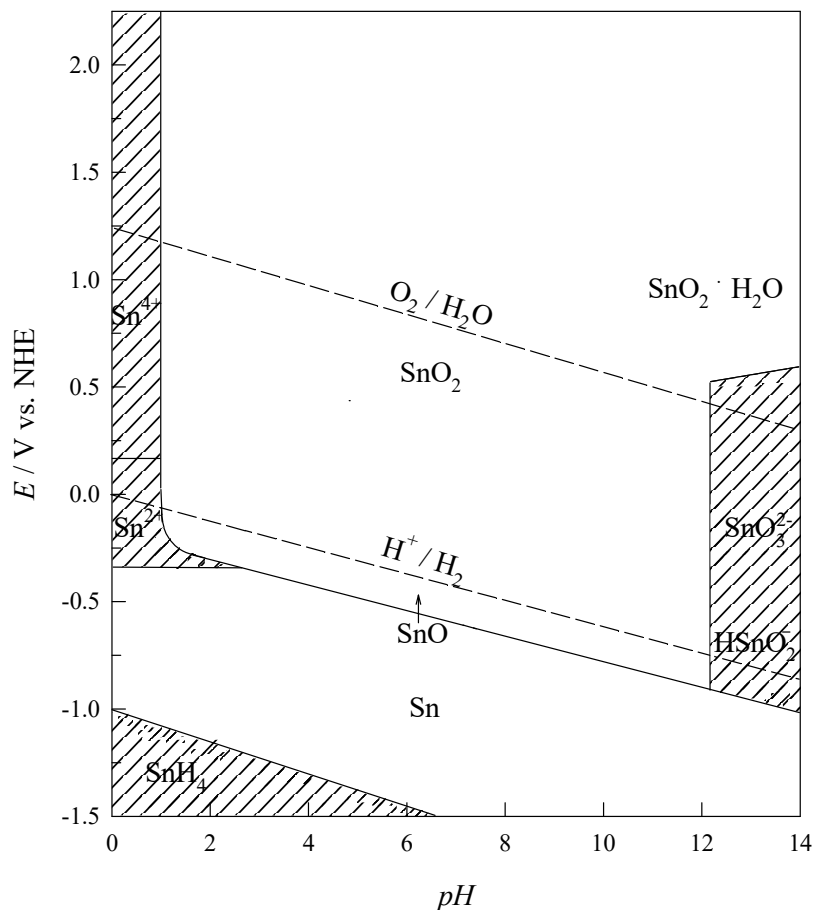
Tablica 1.1 Nazivi poznatijih legura kositra, te njihov sastav, karakteristike i primjena<sup>1</sup>

Naziv	Sastav	Karakteristike i upotreba
Legura kositra i bakra (Kositrena bronca)	Sn: 4-10 % Cu: 90-96 %	-Otporna na koroziju -Mali koeficijent trenja -Pogodna je za kovanje, prešanje i valjanje
Legura kositra i olova	Sn u Pb: 19.3% Pb u Sn: 2.6 %	-Niska točka tališta -Niska tvrdoća -Mala čvrstoća na kidanje -Primjenjuje za spajanje, lemljenje metalnih dijelova koji nisu izloženi udarima i visokoj temperaturi.
Legura kositra, antimona i bakra (Babiti)	Sn: 83-89 % Sb: 7-12 % Cu: 2.5-6.5 %	-Izrada ležišta u strojevima s pokretnim dijelovima, posebno u vozilima (u automobilskoj industriji, na željeznici, u brodogradnji) -Izrada kranova, pokretnih klupa itd.
Legura kositra, antimona i bakra (Bijeli metal)	Sn: 80 % Sb: 10-15 % Cu: 5-10 %	-Malen otpor klizanju -Izrada ležišta (kako bi se smanjilo trenje i poboljšalo podmazivanje)
Legura kositra, antimona i bakra (Britanija metal)	Sn: 91 % Sb: 7 % Cu: 2 %	-Srebrnasto-plava boja -Izrada skupocjenog posuđa
Legura kositra, olova, bizmuta i kadmija (Woodova legura)	Sn: 12.5 % Pb: 25 % Bi: 50 % Cd: 12 %	-Uređaji protupožarne zaštite -Primjenjuju se u sigurnosnim sustavima eksplozivnih uređaja
Legura kositra, srebra i žive (Dentalni amalgam)	Sn: 12-30 % Ag: 40-70 % Hg: 41-51 %	-Visok koeficijent toplinske provodnosti -Koriste se u zubarskoj tehnici

## 1.4. Elektrokemijsko ponašanje kositra

Elektrokemijsko ponašanje kositra privlači veliku pozornost istraživača zbog njegove značajne mogućnosti tehničke primjene. Kositar stvara velik broj anorganskih i organskih spojeva u kojima ima oksidacijski broj +2 i +4. Stabilniji su spojevi oksidacijskog broja +4.<sup>1,8</sup>

Za određivanje termodinamičke stabilnosti nekog spoja 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 H<sub>2</sub>O pri 25 °C. Na slici 1.6 prikazan je Pourbaixov dijagram za kositar.<sup>16</sup>



Slika 1.6. Pourbaixov dijagram za kositar u H<sub>2</sub>O pri 25 °C<sup>16</sup>

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, govori se o imunitetu. Tada neće doći do oksidacije metala (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 daljnje otapanje metala. Metal je tada u stanju pasiviteta.

Kao što se vidi sa slike 1.6 u jako kiselim otopinama kositar razlaže vodu uz izlučivanje vodika, otapajući se pri tome kao  $\text{Sn}^{2+}$  ili  $\text{Sn}^{4+}$  ion (ovisno o potencijalu). U izrazito alkalnim otopinama također dolazi do razlaganja vode i izlučivanja vodika, ali uz nastajanje  $\text{HSnO}_2^-$  ili  $\text{SnO}_3^{2-}$  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 može procijeniti elektrokemijsko i korozijsko ponašanje dotičnog metala, odrediti područje pasiviteta, kao i 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 oksidaciju (koroziju) metala. Stoga bi bilo korisno spomenuti bar neke od njih: prisustvo oksidnog sloja, specifično djelovanje pojedinih aniona, mikroheterogenost površine i dr.

### **1.5. Pasivacija metala**

Izraz „pasivnost“ nerijetko se koristi za poboljšanu stabilnost metala u elektrolitu ili na zraku bez obzira na uzrok povećane korozijske stabilnosti metala.<sup>17</sup>

Wagner je dao sljedeću fenomenološku definiciju pasiviteta:

"Metal se može smatrati pasivnim kada je brzina korozije metala u kemijskoj ili elektrokemijskoj reakciji, u danom vremenu, značajno manja u uvjetima koji odgovaraju

većem termodinamičkom afinitetu reakcije (tj. većem smanjenju Gibbsove energije) nego u uvjetima koji odgovaraju manjem afinitetu reakcije".<sup>17</sup>

Prijelaz metala u pasivno stanje povezano je sa stvaranjem oksidnog filma koji predstavlja fizikalnu barijeru između metala i okoline korozijske sredine. Proces se odvija adsorpcijom kisika ili hidroksilnih iona iz otopine na površinu metala pri čemu dolazi do nukleacije, formiranja i rasta oksidnog filma.<sup>17</sup>

Osim prelaska metala u pasivno stanje pomoću pogodnih oksidirajućih sredstava (pri čemu se neplemeniti metali počinju ponašati kao plemeniti), pasivacija se može postići i tako da metal preuzme ulogu anode u elektrolitskoj ćeliji, što se naziva anodna polarizacija.<sup>17</sup>

### 1.5.1. Anodna pasivacija

Pasivnost metala obično se razmatra pomoću anodne polarizacijske krivulje. Mijenjanjem potencijala metalne elektrode (Fe, Cr, Ni) od korozijskog potencijala,  $E_{kor}$ , prema pozitivnijim vrijednostima dobiva se anodna polarizacijska krivulja prikazana na slici 1.7. Na krivulji se uočavaju aktivno, pasivno i transpasivno područje potencijala.<sup>17</sup>

U aktivnom području potencijala dolazi do aktivnog anodnog otapanja metala, ioni metala odlaze u otopinu gdje se potom hidratiziraju.<sup>17</sup>

Pri daljnjoj anodnoj polarizaciji na potencijalu pasivacije,  $E_p$ , postiže se granična struja pasivacije,  $i_p$ , a ubrzanje otapanja metala jednako je usporavanju tog procesa zbog formiranja pasivnog filma. Daljnjim povećanjem potencijala, brzinu otapanja metala značajno usporava proces formiranja oksidnog filma, koji završava na  $E_{pp}$ .

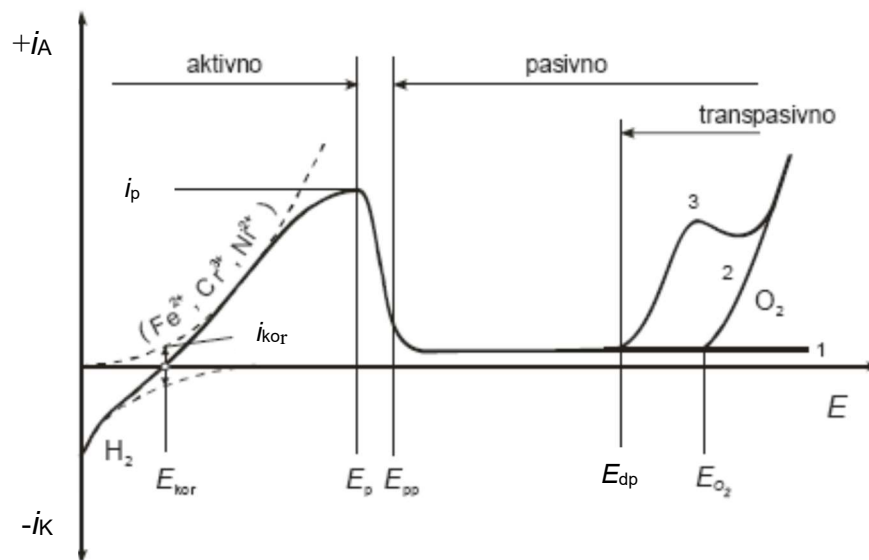
Potencijal  $E_{pp}$  odgovara potencijalu prijelaza metala u pasivno stanje. Što je  $E_{pp}$  negativniji i što je njemu pridružena anodna struja  $i_{pp}$  manja, brže nastupa pasivno stanje metala u određenim uvjetima.<sup>17</sup>

Nakon potencijala  $E_{pp}$  neovisnost struje o potencijalu u potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta povezana je s podebljavanjem pasivnog filma ionskom vodljivošću. Ako se oksidacija metala odvija u više stupnjeva, tijekom anodne polarizacije prvo se stvaraju niži oksidi koji metal prevode u pasivno stanje, npr.  $Cr_2O_3$ , NiO i dr.<sup>17</sup>



Nagli porast struje nakon postizanja potencijala  $E_{O_2}$  povezan je s anodnim procesom izlučivanja kisika (krivulja 2), koji je rezultat elektronske vodljivosti nestehiometrijskih oksida ( $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  i  $NiO$ ).<sup>17</sup>

Na potencijalu depasivacije,  $E_{dp}$ , nagli porast struje rezultat je istovremenog izlučivanja  $O_2$  i transpasivnog otapanja metala u višem oksidacijskom stanju, npr.  $CrO_4^{2-}$ ,  $Ni^{3+}$ . Transpasivno otapanje metala, može rezultirati pojavom sekundarnog pasiviteta zbog formiranja viših oksida:  $CrO_3$ ,  $Ni_2O_3$  filma, koji pruža metalu ograničenu zaštitu u vrlo uskom području potencijala (krivulja 3).<sup>17</sup>



Slika 1.7. Shematski  $i$ - $E$  prikaz pasivacijskog procesa za metale Fe, Ni, Cr<sup>17</sup>

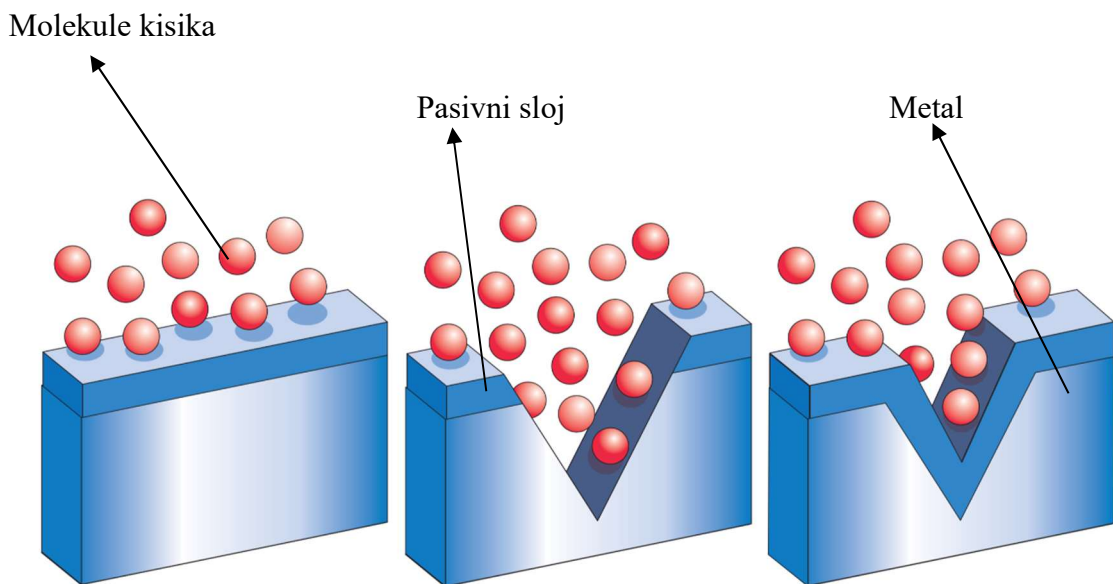
Potenciodinamička krivulja može pružiti važne informacije o:<sup>17</sup>

- 1) sposobnosti metala da se spontano pasivira u određenoj sredini,
- 2) području potencijala iznad kojeg metal ostaje pasivan,
- 3) brzini korozije u pasivnom području.

### 1.5.2. Spontana pasivacija-samopasivacija metala

Metali ili slitine koji se lako pasiviraju u dodiru s kisikom iz vode ili zraka nazivaju se samopasivirajući.<sup>18</sup> Tanki sloj oksidno-hidroksida stvoren pod ovim uvjetima naziva se prirodni ili spontani oksidni film. Pasivno stanje koje jamči korozijsku otpornost, može se, pod određenim uvjetima razoriti, što za posljedicu ima pojavu korozijskih procesa. Postoji čitav niz faktora koji utječu na narušavanje pasivnog stanja metala tj. izazivaju aktivaciju ili sprječavaju pasivaciju: zagrijavanje otopine, dodavanje agresivnih iona (halogenidi), stavljanje pasivnog metala u neke kiseline ili alkalne sredine također dovode do aktivacije metala, katodna polarizacija ili kontakt pasivnog metala s nekim elektronegativnijim metalom narušava pasivno stanje.<sup>18</sup>

Slika 1.8 prikazuje kako je moguće procesom samopasivacije prirodno popraviti uništeni pasivni sloj te zadržati korozijsku otpornost bez obzira na moguća mehanička oštećenja.



**Slika 1.8.** Prikaz obnavljanja pasivnog sloja na površini metala nakon njegovog oštećenja<sup>19</sup>

## 1.6. Korozija metala

Korozija je nepoželjno razaranje materijala uslijed doticaja sa svojim okruženjem te je kao takva u slučaju većine metala neizbježna. Korozija se ne može definirati bez osvrta na okoliš. Sva su okruženja korozivna do nekog stupnja. Tipična korozivna okruženja su:<sup>20-22</sup>

- Zrak i vlaga,
- Svježa, destilirana i slana morska,
- Prirodna, urbana, morska i industrijska atmosfera,
- Pare i plinovi poput klora,
- Amonijak,
- Vodikov sulfid,
- Sumporov dioksid i oksidi dušika,
- Kiseline,
- Lužine,
- Tla.

Korozijom metalni atom iz kristalne rešetke direktno reagira s nekom drugom molekulom iz okoline tvoreći molekulu spoja (kemijska korozija) ili se taj atom primarno pretvara u slobodni ion (elektrokemijska korozija).<sup>1</sup>

### 1.6.1. Podjela korozije metala

Pojava korozije metala može se podijeliti u tri osnovne grupe i to prema:<sup>20-22</sup>

Mehanizmu procesa (kemijska i elektrokemijska),

1. Izgledu korozijskog napada (opća, mjestimična, interkristalna, transkristalna),
2. Korozivnim sredinama (atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija u suhim plinovima, korozija u elektrolitu, itd.)

#### Podjela prema mehanizmu korozije

Prema mehanizmu korozije, korozija se može podijeliti na kemijsku i elektrokemijsku. Kemijska korozija se zbiva u neelektrolitima, pri čemu nastaju metalni spojevi s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi). Nastaje u vrućim plinovima (vrući

zrak ili dimni plinovi) i u tekućinama koje ne provode električnu struju (nafta i njeni derivati).<sup>1,20-22</sup>

Elektrokemijska korozija se zbiva u elektrolitima.<sup>1,20-22</sup> Na površini metala koji je izložen prisustvu elektrolita nastaje galvanski članak čija pojava uzrokuje elektrokemijsku koroziju. Kao produkt pojave galvanskog članka na metalu dolazi do reakcija koje rezultiraju stvaranjem čvrstih produkata među kojima je najpoznatija hrđa. Dolazi do oksidacije metala redoks-procesom te redukcije nekog depolarizatora.<sup>1</sup> Najčešći depolizatori u vodenim elektrolitima su otopljeni kisik i vodikovi kationi.<sup>21,22</sup> Do spomenute korozije dolazi i pri doticaju metala s atmosferom, koja sama po sebi nije elektrolit, ali se sami proces odvija u vodenom adsorbatu koji nastaje na površini metala i ima svojstvo elektrolita.<sup>20</sup>

#### Podjela korozije prema izgledu korozijskog napada

Materijal ne korodira istom brzinom i intenzitetom po površini materijala već korozija varira lokalno i vremenski. Iz toga slijedi podjela prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja na: opću, lokalnu, selektivnu i interkristalnu koroziju.<sup>20-22</sup>

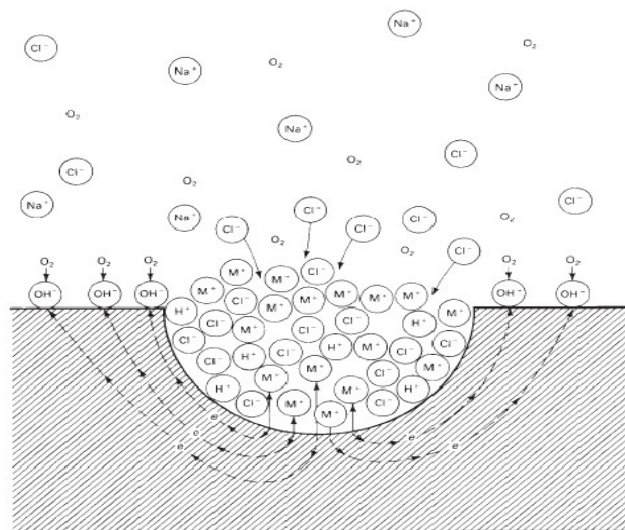
Opća korozija zahvaća cijelu površinu materijala (npr. hrđanje ugljičnoga čelika u vodi i na zraku), mjestimična (lokalna) napada samo određene dijelove površine (npr. jamičasta korozija), interkristalna (intergranularna) prodire u materijal uzduž granica između zrna (npr. razaranja nekih nehrđajućih čelika u kiselim otopinama), a selektivna (izborna) napada samo stanovitu fazu ili komponentu složenoga materijala (npr. decinkacija mjedi u vodi). Valja spomenuti i korozijske pojave koje se očituju uz istodobne štetne utjecaje mehaničke, biološke ili druge naravi. Takva je npr. napetosna korozija, uz statička naprezanja materijala, i mikrobna korozija, koja se odvija uz djelovanje bakterija (česta je na čeliku u tlu).<sup>20-22</sup>

#### Rupičasta korozija

Rupičasta (pitting) korozija uključuje lokalno otapanje praćeno stvaranjem šupljina na površini metala prevučenoj pasivnim filmom kada je izložena vodenoj otopini s agresivnim ionima (kloridi, bromidi, jodidi, fluoridi, itd.). Halogenidni ioni u vodenim otopinama su specifični agresivni čimbenici koji često uzrokuju pitting koroziju i dovode do razaranja pasivnog sloja.<sup>23</sup>

Kloridi, koje se često navodi kao najvažnije uzročnike lokalnih procesa razaranja su anioni jake kiseline, a mnogi metalni kationi posjeduju znatnu topivost u kloridnim

otopinama. Dodatno, kloridi su relativno mali anioni s velikom moći difuzije što ometa pasivaciju.<sup>23</sup> Rupičasta korozija smatra se autokatalitičkim procesom - jednom kada pit nastane i pokrene se korozijski proces koji je usko lokaliziran, u području pita dolazi do znatnih promjena u mediju. Unutrašnjost pita postaje osiromašena katodnim reaktantima (npr. otopljenim kisikom), obogaćena metalnim kationima i kloridnim ionima. Dodatno, unutar pita znatno se snižava pH vrijednost. Tako nastali kloridni medij vrlo je agresivan, sprječava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju pita. Početni procesi u kojima nastupa depasivacija (uništenje) pasivnog oksidnog filma i nastanak inicijalnih oštećenja predmet su mnogobrojnih istraživanja i do danas nisu u potpunosti razriješeni.<sup>24</sup> Mehanizam rupičaste korozije shematski je prikazan na slici 1.9, dok slike 1.10 i 1.11 prikazuju realne primjere oštećenja metalne površine lokalnom korozijom.



**Slika 1.9.** Prikaz autokatalitičkog karaktera rupičaste korozije<sup>24</sup>



**Slika 1.10.** Prikaz rupičaste korozije na čeliku<sup>25</sup>

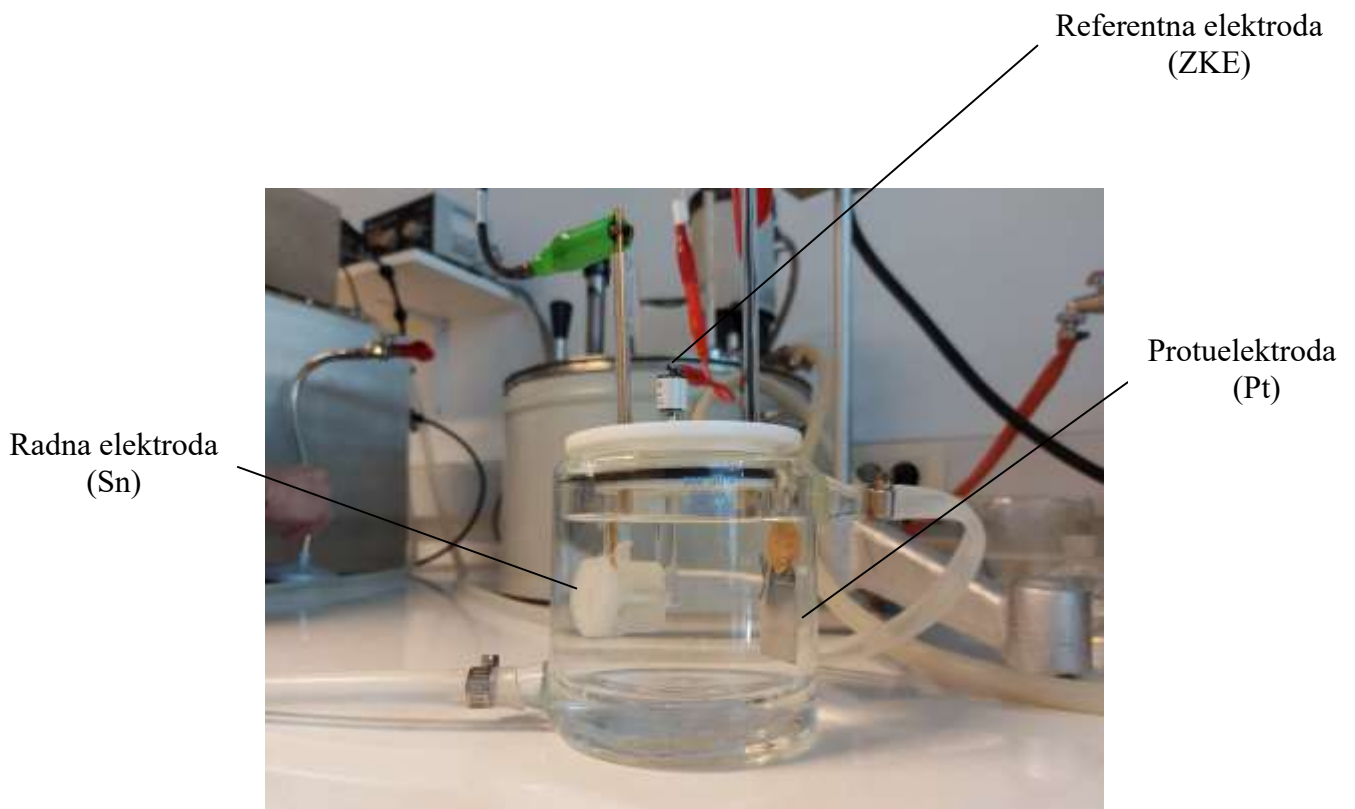


**Slika 1.11.** Prikaz rupičaste korozije na metalnoj cijevi<sup>26</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Elektrokemijski reaktor

Mjerenja su izvedena u standardnom staklenom reaktoru (slika 2.1) sastavljenom od radne elektrode (izrađene od kositra), platinske protuelektrode i referentne elektrode (zasićene kalomel elektrode). Elektrode su uronjene u otopinu elektrolita, a tijekom mjerenja uvijek su imale isti položaj. Dupla stjenka reaktora omogućavala je termostatiranje i održavanje temperature radne otopine na željenoj vrijednosti.



Slika 2.1. Elektrokemijski reaktor

#### Radna elektroda

Za mjerenja je korišten uzorak kositra, čistoće 99.996 %. Uzorak kositra je proizvod firme Alfa Aesar. Dostavljen je u obliku valjka promjera 0.6 cm i duljine 15 cm. Od Sn šipke odrezana su dva komada duljine 1.5 cm te su od njih izrađene elektrode. Električni kontakt je ostvaren navijanjem izolirane bakrene žice na jednu stranu valjkastog Sn

uzorka. Uzorak je sa svih strana, osim jedne, zaštićen epoksi smolom (slika 2.2). Baza valjka, površine  $0.28 \text{ cm}^2$ , služila je kao radna površina te je bila u kontaktu s elektrolitom.



**Slika 2.2.** Elektroda od Sn na kojima su provedena mjerenja

Neposredno prije pojedinog mjerenja površina radne elektrode je mehanički i kemijski obrađena. Mehanička obrada provedena je uz vodeno brušenje na uređaju Metkon Forcipol 1V prikazanom na slici 2.3.



**Slika 2.3.** Uređaj za mehaničku obradu radne elektrode, Metkon Forcipol 1V

Pri mehaničkoj obradi površina elektrode je sukcesivno brušena brusnim papirima različite finoće od P400 do P2500, nakon čega je intenzivno ispirana mlazom redestilirane vode te odmašćena u etanolu pomoću ultrazvučne kupelji. Elektroda je potom opet ispirana mlazom redestilirane vode te ostavljena na zraku 5 minuta, pri čemu se na njenoj površini formirao prirodni oksidni sloj.

#### Protuelektroda i referentna elektroda

Za sva mjerenja upotrijebljena je protuelektroda od platine spiralnog oblika. Za vrijeme mjerenja protuelektroda je postavljena nasuprot radnoj elektrodi, čime je postignuto simetrično električno polje.

Zasićena kalomel elektroda (ZKE) upotrijebljena je kao referentna elektroda. Ona je postavljena u Luggin kapilaru, čiji je vrh maksimalno bio priljubljen uz površinu radne elektrode. Na ovaj način izbjegnuto je omski pad napona kroz otopinu.

#### Otopine elektrolita

Pri ispitivanju korozivnog ponašanja kositra pripremljene su otopine KI-a različitih koncentracija: 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 i 1 M. Kao izvorna otopina za ispitivanja poslužila je 1 M KI, koja je pripremljena otapanjem krute soli (čistoće p.a.) u redestiliranoj vodi. Razrjeđivanjem izvorne otopine redestiliranom vodom pripremljene su ostale otopine nižih koncentracija.

## **2.2. Aparatura**

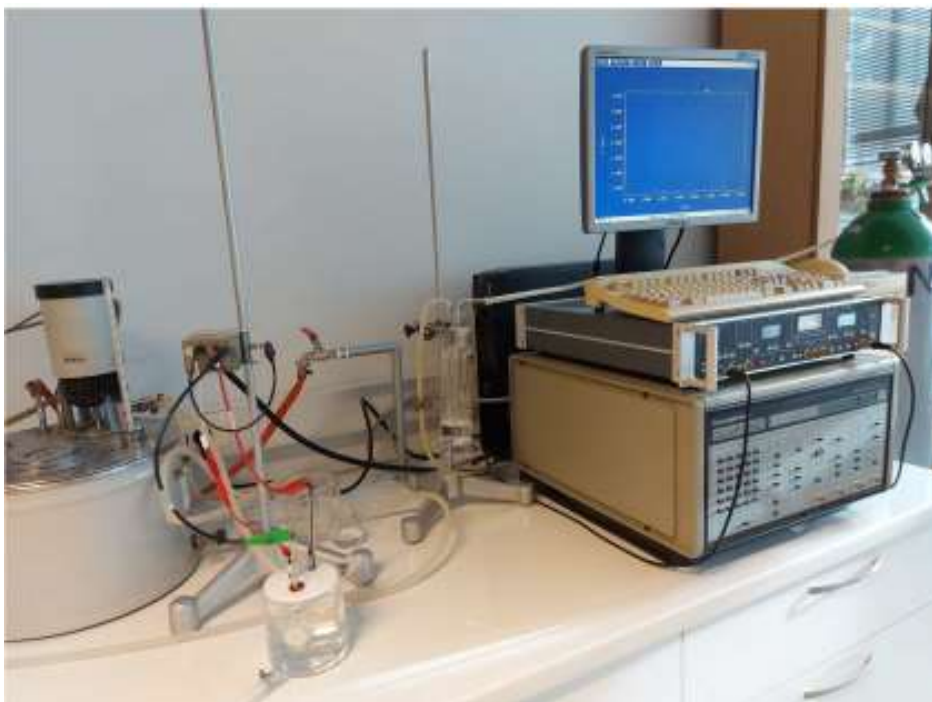
Pri izvođenju mjerenja korištena je kompjuterizirana aparatura sastavljena od:

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

Potencijostat/galvanostat posjeduje vlastiti mikroprocesor i omogućava kontrolu potencijala u rasponu od  $\pm 10$  V te kontrolu struje u rasponu do  $\pm 2$  A. Pri mjerenju je korišten radni program za korozivna ispitivanja.

Aparatura za provedbu korozivnih mjerenja prikazana je na slici 2.4.





**Slika 2.4.** Aparatura za elektrokemijska mjerenja

### **2.3. Metode mjerenja**

Depasivacija kositra ispitana je primjenom linearne polarizacijske metode u otopini KI-a. Polarizacijske krivulje snimane su u anodnom smjeru u granicama od -0.6 V do 1.2 V, tj. od potencijala aktivnog anodnog otapanja uzorka. Nakon mehaničke i kemijske pripreme elektrode od kositra, ista je ostavljena na zraku kroz vrijeme od 5 min, pri čemu se na njenoj površini formirao prirodni oksidni film. Elektroda je potom postavljena u elektrokemijski reaktor te je ispitan utjecaj koncentracije jodidnih iona, brzine promjene potencijala i temperature elektrolita na depasivaciju kositra.

#### Utjecaj koncentracije jodidnih iona na depasivaciju Sn

Na uzorku kositra, uz brzinu promjene potencijala od  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , snimljene su anodne polarizacijske krivulje u otopini KI-a različitih koncentracija (0.01, 0.05, 0.1, 0.5 i 1 M). Temperatura otopine je bila  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Utjecaj brzine promjene potencijala na depasivaciju Sn

Na uzorku kositra, u 0.1 M otopini KI-a temperature 20 °C, snimljene su anodne polarizacijske krivulje uz različite brzine promjene potencijala (1, 5, 10, 50, 100 mV s<sup>-1</sup>).

### Utjecaj temperature na depasivaciju Sn

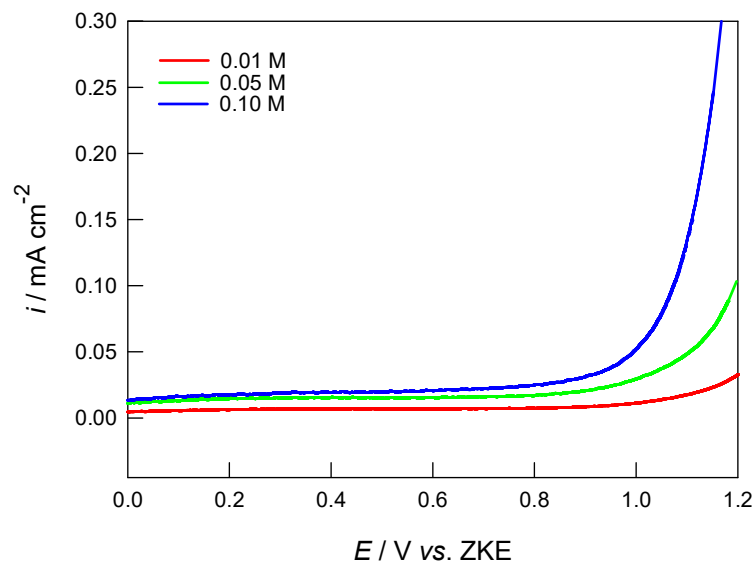
Na uzorku kositra snimljene su anodne polarizacijske krivulje u 0.1 M otopini KI-a uz brzinu promjene potencijala od 5 mV s<sup>-1</sup> kod različitih temperatura elektrolita (10, 20 i 30 °C). Po završetku ovih mjerenja elektrode su isprane redestiliranom vodom, osušene te im je površina snimljena svjetlosnim optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. (slika 2.5) uz uvećanje od 100 puta.



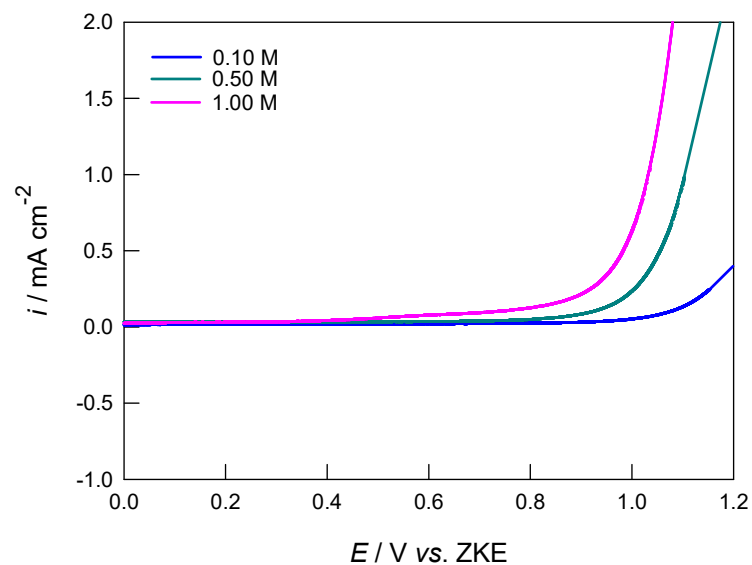
**Slika 2.5.** Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

### 3. REZULTATI

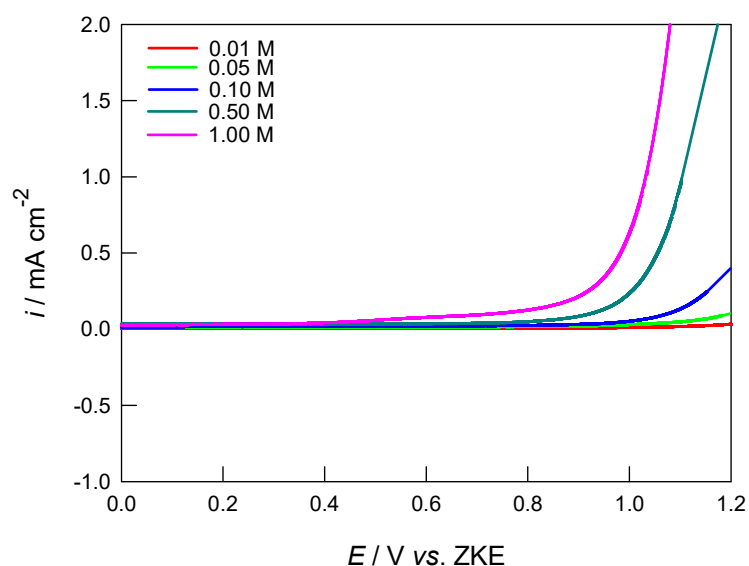
Metodom linearne polarizacije, u otopini KI-a proučavana je depasivacija kositra. U tu svrhu na površini kositra formiran je prirodni oksidni film (5 min na zraku). Elektroda je potom uronjena u otopinu KI-a te su snimljene anodne polarizacijske krivulje. Ispitan je utjecaj koncentracije jodidnih iona, brzine promjene potencijala i temperature elektrolita. U prvoj fazi rada, uz brzinu promjene potencijala od  $5 \text{ mV s}^{-1}$  i pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , snimane su anodne polarizacijske krivulje u otopini KI-a različitih koncentracija (od 0.01 do 1 M). Rezultati polarizacijskih prikazani su na slikama 3.1-3.3.



Slika 3.1. Anodne polarizacijske krivulje za Sn u otopini KI-a različitih koncentracija ( $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )



Slika 3.2. Anodne polarizacijske krivulje za Sn u otopini KI-a različitih koncentracija ( $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )



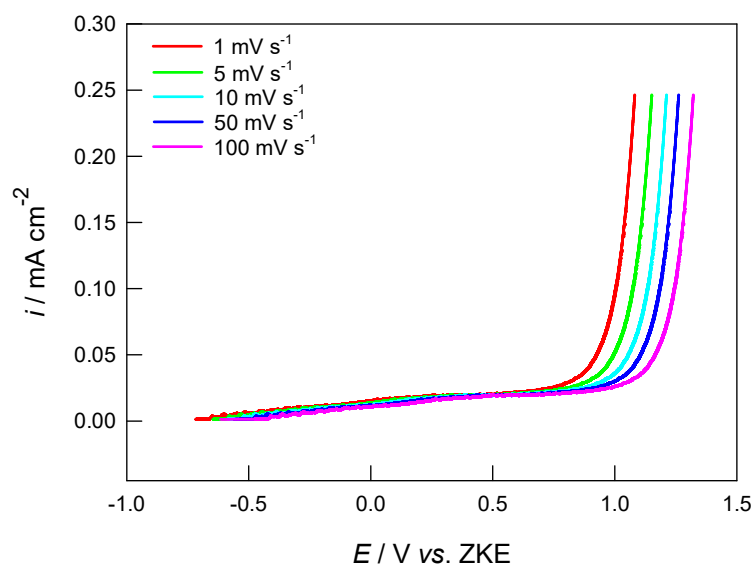
**Slika 3.3.** Anodne polarizacijske krivulje za Sn u otopini KI-a različitih koncentracija ( $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Analizom anodnih polarizacijskih krivulja određeni su potencijal depasivacije ( $E_{dp}$ ) i polarizacijski otpor ( $R_p$ ), a dobivene vrijednosti u funkciji koncentracije otopine KI-a navedene su u tablici 3.1.

**Tablica 3.1.** Rezultati analize anodnih polarizacijskih krivulja za kositar u otopini KI-a različitih koncentracija ( $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

$c / \text{M}$	$E_{dp} / \text{V}$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$
<b>0.01</b>	1.12	3204.72
<b>0.05</b>	1.08	1438.85
<b>0.10</b>	1.06	365.63
<b>0.50</b>	1.02	85.11
<b>1.00</b>	0.99	42.11

U drugom dijelu rada ispitan je utjecaj brzine promjene potencijala na depasivaciju kositra. U tom cilju u otopini KI-a, koncentracije 0.1 M i temperature 20 °C snimane su polarizacijske krivulje uz različite brzine promjene potencijala (od 1 do 100 mV s<sup>-1</sup>), a rezultati mjerenja prikazani su na slici 3.4 i u tablici 3.2.

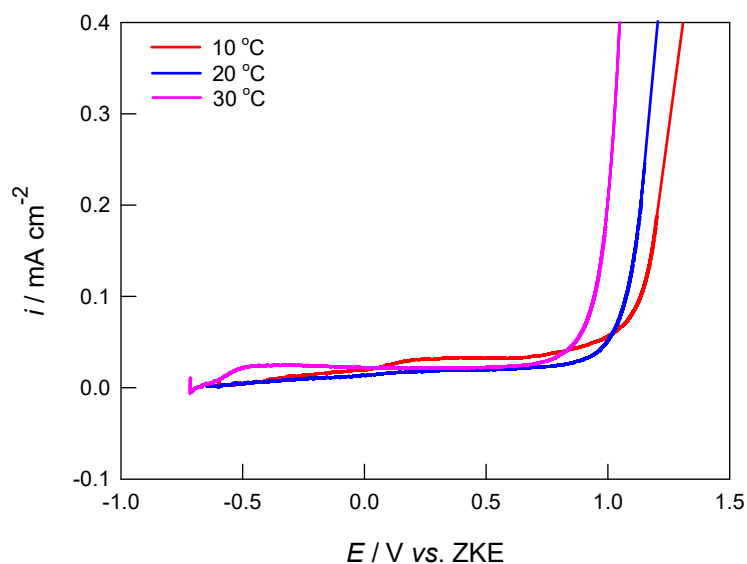


**Slika 3.4.** Anodne polarizacijske krivulje za Sn u otopini KI-a kod različitih brzina promjene potencijala ( $c = 0.1 \text{ M}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$ )

**Tablica 3.2.** Rezultati analize anodnih polarizacijskih krivulja za Sn u otopini KI-a u funkciji brzine promjene potencijala ( $c = 0.1 \text{ M}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$ )

$\nu / \text{mV s}^{-1}$	$E_{dp} / \text{V}$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$
1	0.99	364.80
5	1.06	365.63
10	1.12	365.20
50	1.17	364.34
100	1.23	366.04

U konačnici ispitan je i utjecaj temperature otopine KI-a na depasivaciju kositra. U tom cilju u 0.1 M otopini KI-a različitih temperatura (10, 20 i 30 °C) snimane su polarizacijske krivulje uz brzinu promjene potencijala od 5 mV s<sup>-1</sup>, a rezultati mjerenja prikazani su na slici 3.5 i u tablici 3.3

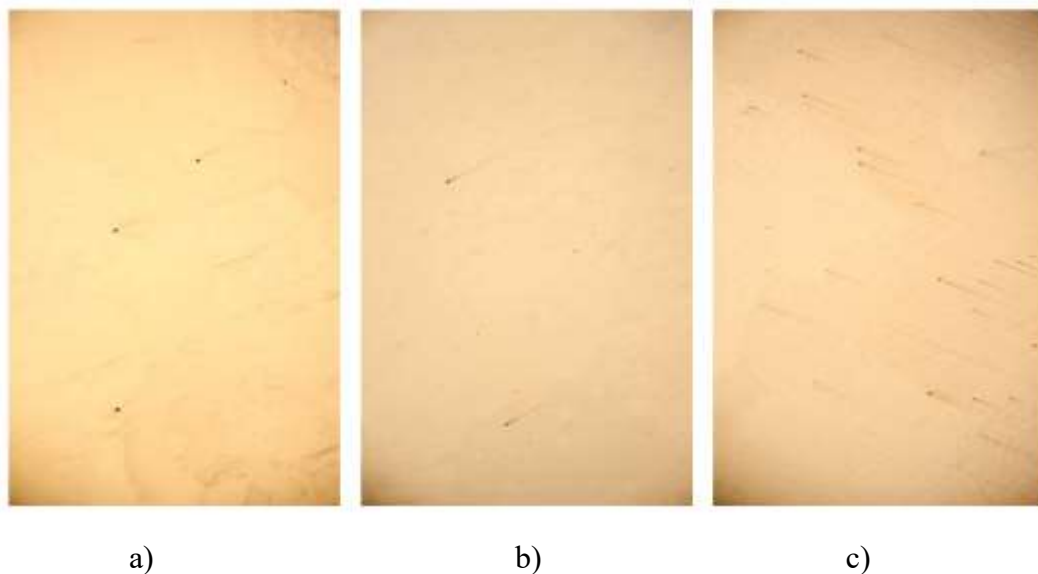


**Slika 3.5.** Anodne polarizacijske krivulje za Sn otopini KI-a različitih temperatura ( $c = 0.1 \text{ M}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ )

**Tablica 3.3.** Rezultati analize anodnih polarizacijskih krivulja za Sn otopini KI-a različitih temperatura ( $c = 0.1 \text{ M}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ )

$T / ^\circ\text{C}$	$E_{dp} / \text{V}$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$
10	1.13	512.29
20	1.06	365.63
30	1.01	138.89

Nakon polarizacijskih mjerenja u otopini KI-a različitih temperatura, površine kositra su snimljene optičkim mikroskopom uz povećanje od 100 puta, a stanje površine uzoraka je prikazano je na slici 3.6.



**Slika 3.6.** Mikroskopske snimke površina kositra nakon mjerenja u otopinama KI-a različitih temperatura: a) 10 °C, b) 20 °C i c) 30 °C

#### 4. RASPRAVA

Metodom linearne polarizacije, u otopini KI-a proučavana je depasivacija kositra. Ispitan je utjecaj koncentracije jodidnih iona, brzine promjene potencijala i temperature elektrolita. Rezultati polarizacijskih mjerenja u otopinama KI-a različitih koncentracija prikazani su na slikama 3.1 – 3.3. Kao što se vidi sa slika, anodnom polarizacijom kositra najprije se prolazi kroz pasivno područje potencijala, nakon čega se postiže kritični potencijal pri kojem dolazi do naglog porasta struje.

Može se reći da ovisnost gustoće struje o potencijalu karakteriziraju dva područja:

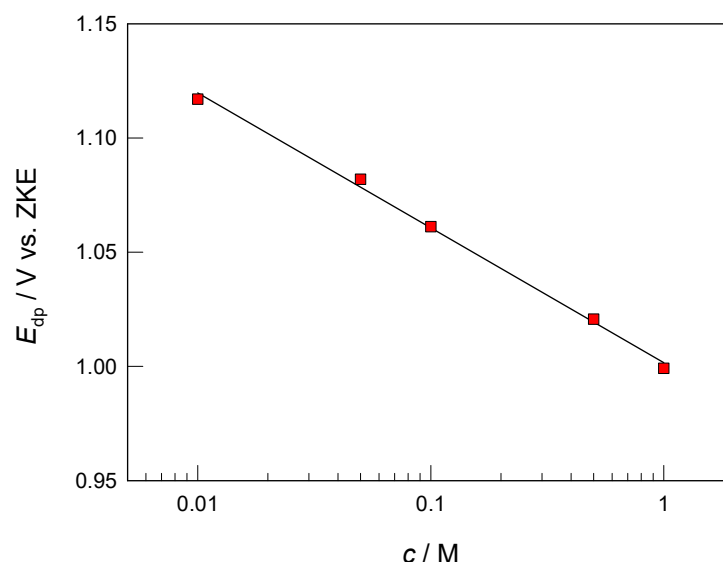
- područje konstantne gustoće struje, gdje dolazi do jednolikog otapanja po cijeloj metalnoj površini (struje reda veličine  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), i
- područje naglog porasta struje (struje reda veličine  $\text{mA cm}^{-2}$ ) kod kojeg dolazi do razaranja oksidnog filma na površini metala i pojave lokalne (mjestimične) aktivacije površine uz stvaranja sitnih rupica, “pitova”. Daljnjim pomicanjem potencijala u anodnu stranu struja linearno raste.

U literaturi ima više naziva za potencijal kod kojeg se pojavljuje pitting korozija: potencijal depasivacije, pitting potencijal, kritični potencijal. Na potencijalima negativnijim od kritičnog potencijala ne dolazi do nastajanja pitova, dok se na pozitivnijim potencijalima pitovi spontano stvaraju. Na samom kritičnom potencijalu ili potencijalu depasivacije, nastali pitovi rastu u unutrašnjost materijala (produbljuju se), međutim ne dolazi do stvaranja novih.

Poznato je da vrijednost potencijala depasivacije ovisi o vrsti ispitivanog materijala, temperaturi te prirodi i koncentraciji agresivnih iona. Porastom koncentracije agresivnih iona potencijal depasivacije se pomiče prema negativnijim vrijednostima, pri čemu se agresivnost aniona smanjuje redom  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ .<sup>27,28</sup> Također, lokalna korozija nastaje u slučaju kada uvjeti na površini metala olakšaju prijenos  $\text{I}^-$  iona kroz oksidni sloj (defektna mjesta u oksidnom sloju, potencijal, koncentracija agresivnih iona te temperatura elektrolita).

Prema podacima u tablici 3.1 povećanjem koncentracije  $\text{I}^-$  iona ( $c$ ), potencijal depasivacije ( $E_{\text{dp}}$ ) kositra postaje negativniji. Tako za promatrano područje koncentracija KI-ne otopine (od 0.01 do 1 M) pomak potencijala depasivacije za Sn iznosi 130 mV. Slika 4.1 prikazuje grafičku ovisnost  $E_{\text{dp}}$  o  $\log c$  te se uočava da potencijal depasivacije Sn opada linearno s porastom koncentracije jodidnih iona.





**Slika 4.1.** Ovisnost potencijala depasivacije Sn o koncentraciji jodidnih iona ( $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Za veliki broj tehnički važnih metala ovisnost potencijala depasivacije o koncentraciji agresivnih iona može se opisati empirijskom jednačbom:<sup>29</sup>

$$E_{dp} = A + B \log c_{I^-} \quad (4.1)$$

Parametri jednačbe,  $A$  i  $B$ , određeni su iz odsječka i nagiba linearne  $E_{dp} - \log c$  ovisnosti (slika 4.1), a dobivene vrijednosti navedene su u tablici 4.1.

**Tablica 4.1.** Vrijednosti parametara  $A$  i  $B$  za Sn u otopini KI-a različitih koncentracija ( $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

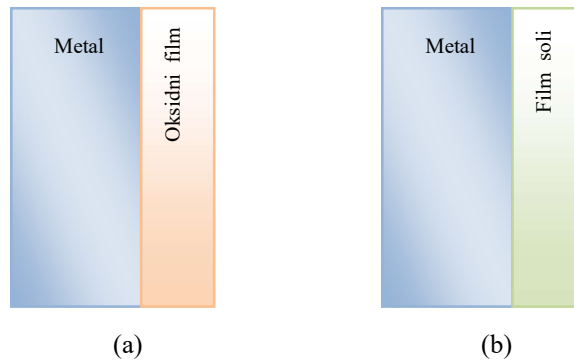
Uzorak	$A / V$	$B / V M^{-1}$
Sn	1.00	-0.06

Vrijednosti empirijskih parametara  $A$  i  $B$  za Sn slažu se s podacima iznesenim u literaturi.<sup>29</sup> Prema podacima u literaturi ovi parametri obično ovise o temperaturi.

Kao što je vidljivo sa slika 3.1-3.3 paralelno s pomicanjem potencijala depasivacije prema negativnijim vrijednostima primjećuju se i strmiji nagibi linearnog dijela polarizacijske krivulje u aktivnom području potencijala (odgovornih za propagaciju pitova), odnosno kod potencijala pozitivnijih od kritičnog potencijala. Nagib linearnog dijela krivulje ( $dE/di$ ) određuje polarizacijski otpor ( $R_p$ ) korozivskog procesa.<sup>30</sup> Prema literaturi ova

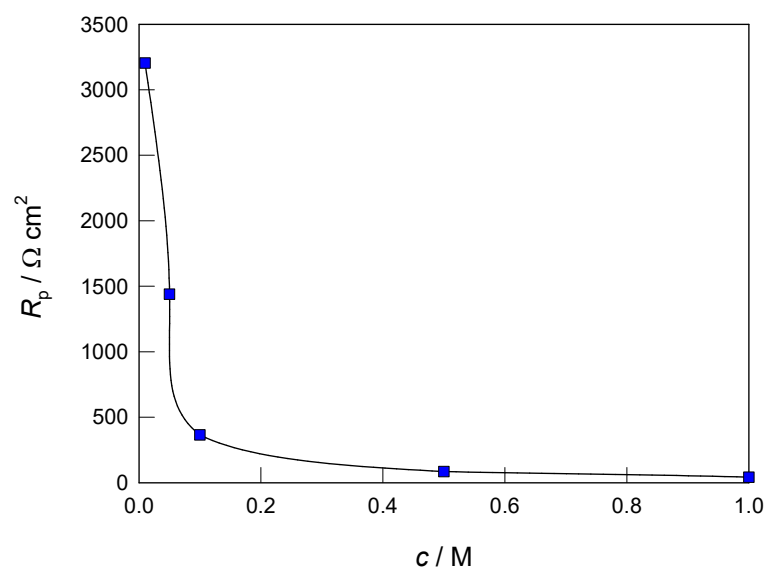
omska kontrola objašnjava se postojanjem stabilnog tankog sloja soli, koji nastaje iz prezasićene otopine unutar pita te daje metalu neki slabiji oblik pasivnosti.<sup>30-32</sup>

Na slici 4.2 shematski je prikazana priroda pasivnog sloja prisutnog na površini uzorka kod potencijala negativnijih i pozitivnijih od potencijala depasivacije.



**Slika 4.2.** Shematski prikaz pasivnog sloja na površini metala kod potencijala negativnijih (a) i pozitivnijih (b) od potencijala depasivacije

$R_p$  vrijednosti određene obradom polarizacijskih krivulja navedene su u tablici 3.1, a njihova ovisnost o koncentraciji jodidnih iona grafički je prikazana je slici 4.3. Interesantno je da se povećanjem koncentracije jodidnih iona od 0.01 do 1 M polarizacijski otpor kositra značajno smanjuje, od  $\approx 3200 \Omega \text{ cm}^2$  do  $\approx 40 \Omega \text{ cm}^2$ .

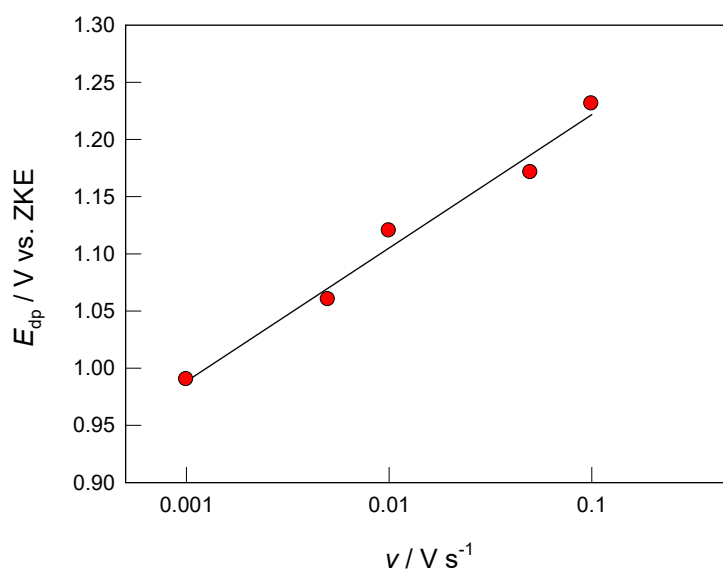


**Slika 4.3.** Ovisnost polarizacijskog otpora kositra o koncentraciji KI otopine ( $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Slika 3.4 i tablica 3.2 prikazuju utjecaj brzine promjene potencijala na depasivaciju kositra u 0.1 M otopini KI-a. Vidi se da potencijal depasivacije kositra postaje pozitivniji ako se promjena potencijala u anodnom smjeru odvija brže (pomak za Sn iznosi  $\approx 240$  mV). Ova pojava ukazuje na činjenicu da je za pojavu pitting korozije potrebno određeno vrijeme (vrijeme indukcije) nakon uspostavljanja potencijala depasivacije.<sup>31</sup> Grafička ovisnost  $E_{dp}$  vs.  $\log(v)$  prikazana na slici 4.4 je linearna, a može se opisati empirijskom relacijom:

$$E_{dp} = A + B \log(v) \quad (4.2)$$

$A$  i  $B$  su empirijski parametri određeni iz odsjeka i nagiba linearne ovisnosti (slika 4.4), a njihove vrijednosti su navedene u tablici 4.2. Prema literaturi, parametar  $A$  predstavlja stvarni potencijal depasivacije (za slučaj kada je  $v = 0 \text{ mV s}^{-1}$ ), dok parametar  $B$  određuje vrijeme indukcije pitting korozije.<sup>29</sup>

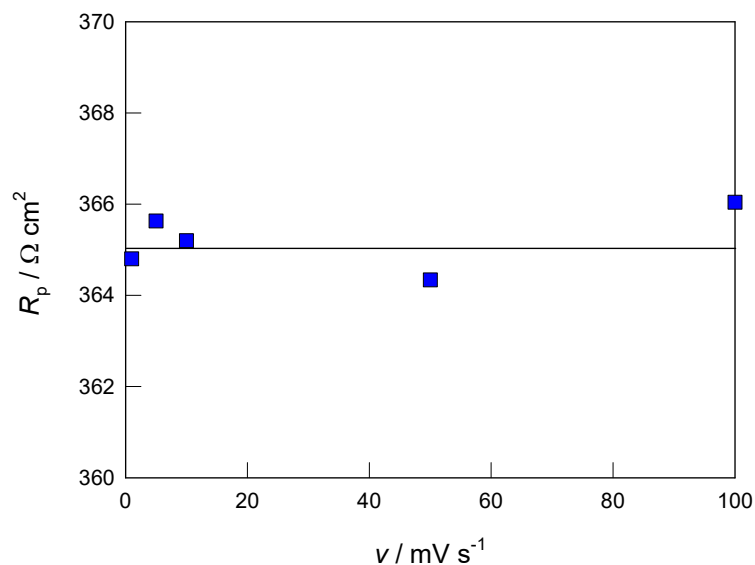


**Slika 4.4.** Ovisnost potencijala depasivacije Sn o brzini promjene potencijala u otopini KI-a ( $c = 0.1 \text{ M}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

**Tablica 4.2.** Vrijednosti parametara  $A$  i  $B$  za Sn u otopini KI-a kod različitih brzina promjene potencijala ( $c = 0.1 \text{ M}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

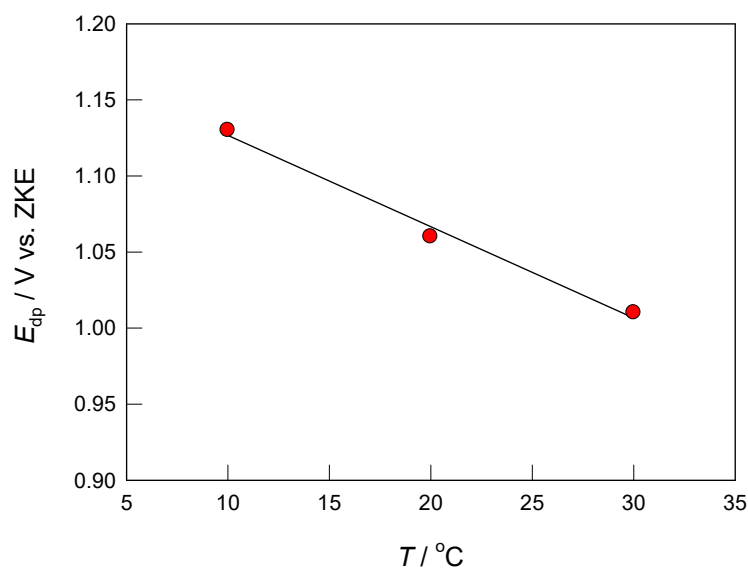
Uzorak	$A / \text{V}$	$B / \text{s}$
Sn	1.34	0.12

Interesantno je primijetiti (tablica 3.2) da brzina promjene potencijala ne utječe na  $R_p$  vrijednost. Naime, kod svih promatranih brzina dobivene su slične vrijednosti polarizacijskog otpora (slika 4.5).

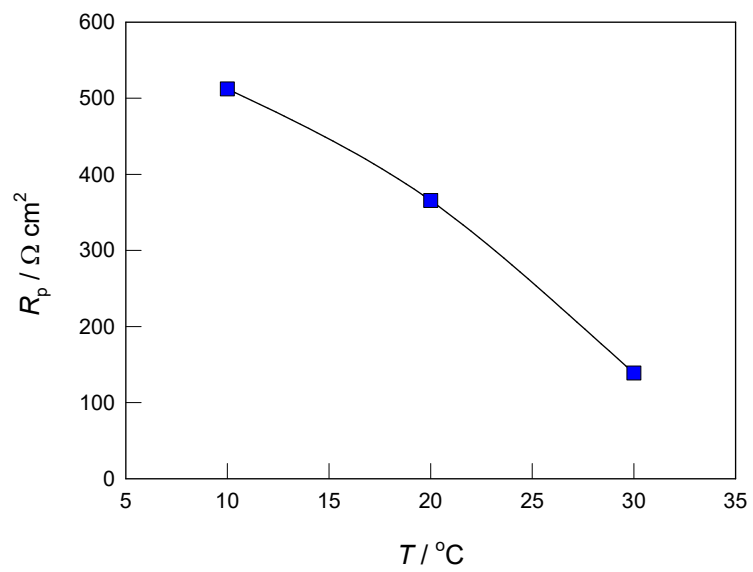


**Slika 4.5.** Ovisnost polarizacijskog otpora Sn o brzini promjene potencijala u otopini KI-a ( $c = 0.1 \text{ M}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

U zadnjem dijelu ovog rada ispitan je i utjecaj temperature otopine KI-a (10, 20 i 30  $^\circ\text{C}$ ) na depasivaciju kositra, a rezultati mjerenja su prikazani na slici 3.5 i u tablici 3.3. Uočava se da porastom temperature otopine elektrolita  $E_{dp}$  kositra postaje negativniji (slika 4.6), a  $R_p$  poprima manje vrijednosti (slika 4.6), a na površini uzorka se uočavaju veća oštećenja (slika 3.6).



**Slika 4.6.** Ovisnost potencijala depasivacije Sn o temperaturi otopine KI-a ( $c = 0.1 \text{ M}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ )



**Slika 4.7.** Ovisnost polarizacijskog otpora Sn o temperaturi otopine KI-a ( $c = 0.1 \text{ M}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ )

## 5. ZAKLJUČAK

U radu je proučavana depasivacija kositra u otopini KI-a. Snimanjem anodnih polarizacijskih krivulja proučavan je utjecaj koncentracije jodidnih iona, brzine promjene potencijala i temperature elektrolita na proces razaranja prirodnog oksidnog sloja na kositru.

Analizom rezultata ustanovljeno je da:

- Anodnom polarizacijom Sn u otopini KI-a dolazi do razaranja prirodnog oksidnog filma i pojave lokalne (mjestimične) aktivacije površine uz stvaranje sitnih rupica, „pitova“.
- S porastom koncentracije agresivnih iona potencijal depasivacije Sn postaje negativniji, dok se polarizacijski otpor korozijskog procesa značajno smanjuje.
- Ukoliko se promjena potencijala u pozitivnom smjeru ostvaruje brže, potencijal depasivacije postaje pozitivniji, što znači da je za pojavu pittinga potrebno određeno vrijeme (vrijeme indukcije) nakon što se uspostavi stvarni potencijal depasivacije.
- Brzina promjene potencijala ne utječe na vrijednost polarizacijskog otpora.
- Porastom temperature otopine elektrolita potencijal depasivacije postaje negativniji, polarizacijski otpor se lagano smanjuje, a na površini uzorka se uočavaju veća oštećenja.

## 6. LITERATURA

1. Tehnička enciklopedija, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb (1963) 220.
2. *R.W. Revie*, Uhlig's Corrosion Handbook, J. Wiley & Sons, Denver, 2000.
3. *S.D. Kapusta, N. Hackerman*, Electrochim. Acta 25 (1980) 625.
4. *S.A.M. Refaey, S.S. Abd El Rehim*, Electrochim. Acta 42 (1996) 667.
5. *G.Bellanger*, Corros. Sci. 48 (2006) 1379.
6. *G.E. Kiourtsidis, S.M. Skolianos*, Corros. Sci 49 (2007) 2711.
7. *I. I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija II. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
8. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/al/index.html>. (6.5.2021)
9. [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/56/Metal\\_cube\\_tin.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/56/Metal_cube_tin.jpg)
10. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/4447M-cassiterite.jpg>
11. <https://geek.hr/e-kako/wp-content/uploads/sites/34/2010/12/kako-se-proizvodi-kositar.jpg>
12. <https://pezic-matica.hr/images/products/2391/559a7b340a0e28.48304670.jpg>
13. *L. Vrsalović*, Galvanotehnika, podloge za predavanja, Split, 2011/12.
14. <http://galvanizacija.com/wp-content/uploads/2019/10/1-13.jpg>
15. Bronca, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021 (13.5.2021)
16. *M. Pourbaix*, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, London, 1974.
17. *M. Metikoš-Huković*, Elektrokemija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
18. Pasivnost metala, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021 (11.5.2021)
19. [https://www.safefoodfactory.com/media/images/self-repair\\_ss.png](https://www.safefoodfactory.com/media/images/self-repair_ss.png)
20. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
21. Korozija, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021 (11.5.2021)
22. *V. Alar, V. Šimunović, I. Juraga*, Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2021.

23. *I. Šimunović, V. Stojanović*, Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozivna postojanost, rukovanje, seminar: čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula, 2007.
24. *V. Alar*, Kemijska postojanost metala, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015.
25. <https://steelfabservices.com.au/wp-content/uploads/2017/05/PittingCorrosion.jpg>
26. [https://hr.srimathumitha.com/images/biznes/pittingovaya-korroziya-prichini-metodi-zashiti-metallov-ot-korrozii\\_2.jpg](https://hr.srimathumitha.com/images/biznes/pittingovaya-korroziya-prichini-metodi-zashiti-metallov-ot-korrozii_2.jpg)
27. *J. R. Galvele*, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 464.
28. *D.M. Dražić, S.K. Zečević, R.T. Atanasoski, A.R. Despić*, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 751.
29. *A.U. Malik, P.C. Mayan Kutty, N.A. Siddiqi, I.N. Andijani, S. Ahmed*, *Corros. Sci.* 33 (1992) 2283.
30. *J. Bessone, D.R. Salinas, C. Mayer, M. Ebert, W.J. Lorenz*, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2283.
31. *T.R. Beck*, *Electrochem. Acta* 29 (1984) 485.
32. *H. Kaesche*, *Werkstoffe Korros.* 39 (1988) 152.