

Utjecaj potencijala na formiranje oksidnih filmova na kositru

Ostrički, Iva

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:083153>

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 POTENCIJALA NA FORMIRANJE OKSIDNIH
FILMOVA NA KOSITRU**

ZAVRŠNI RAD

Iva Ostrički

Matični broj: 1441

Split, rujan 2021.

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

**UTJECAJ POTENCIJALA NA FORMIRANJE OKSIDNIH
FILMOVA NA KOSITRU**

ZAVRŠNI RAD

Iva Ostrički
Matični broj: 1441
Split, rujan 2021.

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

INFLUENCE OF POTENTIAL ON PASSIVATION OF TIN

BACHELOR THESIS

Iva Ostrički

Parent number: 1441

Split, September 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije

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

Pomoć pri izradi:

UTJECAJ POTENCIJALA NA FORMIRANJE OKSIDNIH FILMOVA NA KOSITRU

Iva Ostrički, 1441

Sažetak:

U radu je ispitan utjecaj potencijala pasivacije (od 0.0 do 1.6 V) i vremena anodizacije (do 4 sata) na svojstva oksidnih filmova koji se pri potenciostatskim uvjetima formiraju na Sn u 0.1 M otopini natrijevog acetata ($\text{pH} = 8.3$, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Za vrijeme formiranja oksidnih filmova snimani su struja-vrijeme odgovori, određena je količina naboja koja se utroši u procesu anodizacije te izračunata debljina oksidnog filma. Pasivacija kositra započinje formiranjem $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ili SnO (kod $\approx -0.70\text{ V}$), a stvarno pasivno stanje se postiže formiranjem $\text{Sn}(\text{OH})_4$ filma (kod pozitivnijih potencijala). Pod utjecajem daljnje anodne polarizacije dolazi do transformacije hidratiziranog $\text{Sn}(\text{OH})_4$ filma u termodinamički stabilniji dehidratizirani oblik, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Potencijal pasivacije i vrijeme anodizacije određuju stabilnost oksidnog filma na kositru. Oksidni filmovi s boljim zaštitnim svojstvima (veća debljina, bolja morfologija i veći otpor) dobiveni su u slučaju kada je pasivacija provedena na pozitivnijim potencijalima u pasivnom području, a vrijeme anodizacije duže.

Ključne riječi: kositar, pasivacija, oksidni sloj, potenciostatska polarizacija.

Rad sadrži: 40 stranica, 32 slike, 2 tablice i 36 literaturnih 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: 15.09.2021.

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

Technical assistance:

INFLUENCE OF POTENTIAL ON PASSIVATION OF TIN

Iva Ostrički, 1441

Abstract:

The effect of passivation potential (from 0.0 to 1.6 V) and anodization time (up to 4 hours) on the properties of oxide films formed on Sn in 0.1 M sodium acetate solution (pH = 8.3, T = 20 °C) was investigated. During the formation of oxide films, current-time responses were recorded, the amount of charge consumed in the anodizing process was determined, and the thickness of the oxide film was calculated. The passivation of tin starts with the formation of Sn(OH)₂ or SnO (at ≈ -0.70 V), while the actual passive state is achieved by the formation of Sn(OH)₄ film (at more positive potentials). Under the influence of further anodic polarization, the hydrated Sn(OH)₄ film is transformed into a thermodynamically more stable dehydrated form, SnO₂ · H₂O. The passivation potential and the anodizing time determine the stability of the oxide film on the tin. Oxide films with better protective properties (greater thickness, better morphology and higher resistance) were obtained in the case when passivation was carried out at more positive potentials in the passive region, and at longer anodizing times.

Keywords: tin, passivation, oxide layer, potentiostatic polarization.

Thesis contains: 40 pages, 32 pictures, 2 tables and 36 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: 15.09.2021.

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 listopada do prosinca 2020. godine.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na pruženoj podršci i razumijevanju tijekom dosadašnjeg studiranja. Posebno se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Senki Gudić na nesebičnoj pomoći, stručnim savjetima i uloženom vremenu tijekom izrade završnog rada. Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela završnog rada.

ZADATAK

1. Snimiti potenciodinamičku polarizacijsku krivulju na kositru (99.996 %) u otopini natrijevog acetata koncentracije 0.1 M (pH 8.3) pri temperaturi od 20 °C. Mjerenje provesti u području potencijala od -1.2 do 2.2 V uz brzinu promjene potencijala od 10 mV s⁻¹. Odrediti pasivno područje potencijala kositra, tj. područje potencijala u kojem se formira stabilni oksidni sloj na površini Sn.
2. Potenciostatskom pulsnom metodom ispitati utjecaj potencijala pasivacije i vremena anodizacije na svojstva oksidnih filmova koji se, pri potenciostatskim uvjetima formiraju na elektrodi od Sn u otopini 0.1 M natrijevog acetata pri 20 °C.

Utjecaj potencijala pasivacije

Formirati oksidne filmove na Sn u otopini natrijevog acetata pri potenciostatskim uvjetima anodizacije. Anodizaciju provoditi kod 9 različitih potencijala pasivacije u pasivnom području potencijala od 0.0 do 1.6 V (odnosno na 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 i 1.6 V) kroz vrijeme do 15 minuta. Za vrijeme formiranja oksidnih filmova kod različitih potencijala pasivacije snimiti struja-vrijeme odgovore, odrediti količinu naboja pri anodizaciji te izračunati debljinu oksida na Sn.

Utjecaj vremena anodizacije

Formirati oksidne filmove na Sn u otopini natrijevog acetata na potencijalima pasivacije od 0.8 i 1.6 V kod različitih vremena anodizacije od 15 min do 4 h (kroz vrijeme (0.25, 1, 2, 3 i 4 h). Za vrijeme formiranja oksidnih filmova kod različitih vremena anodizacije snimiti struja-vrijeme odgovore, odrediti količinu naboja pri anodizaciji te izračunati debljinu oksida na Sn.

Nakon pasivacije Sn na potencijalu od 1.6 V kod različitih vremena anodizacije, stanje površine pasivirane elektrode ispitati optičkim mikroskopom.

SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj potencijala pasivacije (od 0.0 do 1.6 V) i vremena anodizacije (do 4 sata) na svojstva oksidnih filmova koji se pri potenciostatskim uvjetima formiraju na Sn u 0.1 M otopini natrijevog acetata ($\text{pH} = 8.3$, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Za vrijeme formiranja oksidnih filmova snimani su struja–vrijeme odgovori, određena je količina naboja koja se utroši u procesu anodizacije te izračunata debljina oksidnog filma. Pasivacija kositra započinje formiranjem $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ili SnO (kod $\approx -0.70\text{ V}$), a stvarno pasivno stanje se postiže formiranjem $\text{Sn}(\text{OH})_4$ filma (kod pozitivnijih potencijala). Pod utjecajem daljnje anodne polarizacije dolazi do transformacije hidratiziranog $\text{Sn}(\text{OH})_4$ filma u termodinamički stabilniji hidratizirani oblik, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Potencijal pasivacije i vrijeme anodizacije određuju stabilnost oksidnog filma na kositru. Oksidni filmovi s boljim zaštitnim svojstvima (veća debljina, bolja morfologija i veći otpor) dobiveni su u slučaju kada je pasivacija provedena na pozitivnijim potencijalima u pasivnom području, a vrijeme anodizacije duže.

Ključne riječi: kositar, pasivacija, oksidni sloj, potenciostatska polarizacija.

SUMMARY

The effect of passivation potential (from 0.0 to 1.6 V) and anodization time (up to 4 hours) on the properties of oxide films formed on Sn in 0.1 M sodium acetate solution (pH = 8.3, T = 20 °C) was investigated. During the formation of oxide films, current-time responses were recorded, the amount of charge consumed in the anodizing process was determined, and the thickness of the oxide film was calculated. The passivation of tin starts with the formation of Sn(OH)₂ or SnO (at ≈ -0.70 V), while the actual passive state is achieved by the formation of Sn(OH)₄ film (at more positive potentials). Under the influence of further anodic polarization, the hydrated Sn(OH)₄ film is transformed into a thermodynamically more stable dehydrated form, SnO₂ · H₂O. The passivation potential and the anodizing time determine the stability of the oxide film on the tin. Oxide films with better protective properties (greater thickness, better morphology and higher resistance) were obtained in the case when passivation was carried out at more positive potentials in the passive region, and at longer anodizing times.

Keywords: tin, passivation, oxide layer, potentiostatic polarization.

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Elementarni kositar	2
1.1.1. Rude kositra	4
1.2. Legure kositra.....	5
1.3. Upotreba kositra	7
1.4. Korozija.....	9
1.4.1. Metode zaštite od korozije	11
1.5. Pasivacija metala.....	12
1.5.1. Spontana pasivacija-samopasivacija metala	13
1.5.2. Anodna pasivacija.....	13
1.5.3. Elektrokemijsko formiranje oksidnih filmova.....	15
2. EKSPERIMENTALNI DIO	19
2.1. Aparatura.....	19
2.2. Elektrokemijski reaktor	20
2.3. Metode mjerenja.....	23
3. REZULTATI	25
3.1. Potenciodinamička mjerenja	25
3.2. Potenciostatska mjerenja.....	26
3.3. Ispitivanje stanja površine elektrode optičkim mikroskopom	29
4. RASPRAVA	30
4.1. Elektrokemijsko ponašanje kositra u otopini natrijevog acetata.....	30
4.2. Svojstva oksidnih filmova na kositru	31
5. ZAKLJUČCI.....	38
6. LITERATURA	39

UVOD

Kositar je metal čija je površina uvijek, na zraku i vodenim sredinama, prekrivena tankim zaštitnim filmom „prirodnog“ oksida te spada u grupu tzv. „ventilnih metala“, kao što su Al, Ta, Ti, Be itd. Oksidi kositra izuzetno su stabilni, što doprinosi značajnoj korozijskoj 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.^(1,2)

Elektrokemijsko ponašanje kositra u vodenim otopinama elektrolita, a naročito u alkalnim otopinama, proučavano je od strane brojnih istraživača te su predloženi različiti mehanizmi prijelaza iz aktivnog u pasivno stanje.⁽³⁻¹⁰⁾ Međutim, mehanizam formiranja tankih oksidnih filmova na njegovoj površini još uvijek nije dovoljno istražen. Također, oskudni su podaci u literaturi o fizikalnim i poluvodičkim svojstvima prirodnih i anodnih oksidnih filmova na kositru.

Smatra se da pasivacija kositra započinje formiranjem $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ili SnO , dok se stvarno pasivno stanje postiže tek nakon formiranja kontinuiranog $\text{Sn}(\text{OH})_4$ filma.^(3,11) Visoko hidratizirani $\text{Sn}(\text{OH})_4$ film, pod utjecajem anodne polarizacije, vremena i temperature prelazi u termodinamički stabilniji dehidratizirani oblik SnO_2 ili $\text{SnO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$.^(3,11) Neki autori predlažu dvostruku strukturu anodno formiranih filmova na kositru.⁽¹²⁾ Oksidni film se u tom slučaju sastoji od:

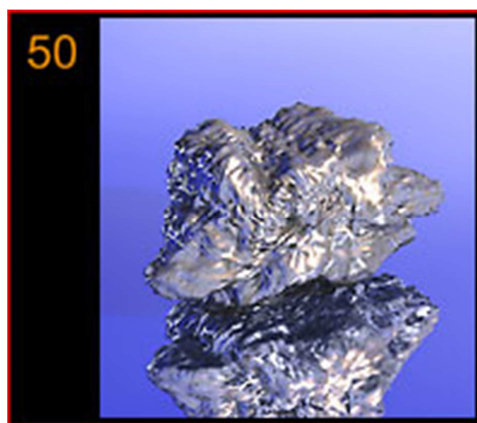
- vanjskog, debelog i amorfnog $5\text{SnO} \times 2\text{H}_2\text{O}$ sloja te
- unutarnjeg, kompaktnog $\text{SnO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ sloja.⁽¹²⁾

U ovom radu je ispitan utjecaj potencijala pasivacije (od 0.0 do 1.6 V) i vremena anodizacije (do 4 sata) na svojstva oksidnih filmova koji se pri potenciostatskim uvjetima formiraju na Sn u 0.1 M otopini natrijevog acetata ($\text{pH} = 8.3$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$). Za vrijeme formiranja oksidnih filmova snimani su struja–vrijeme odgovori, određena je količina naboja koja se utroši u procesu anodizacije te izračunata debljina oksidnog filma.

1. OPĆI DIO

1.1. Elementarni kositar

Kositar (Sn) je kemijski element s atomskim brojem 50 i relativnom atomskom masom 118.69 (slika 1.1). Elektronska konfiguracija kositra je $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$. U prirodi se vrlo rijetko nalazi u elementarnom stanju. Uglavnom je prisuran u spojevima, najčešće kao mineral kasiterit (SnO_2), otkud mu i potječe naziv kositar. Kositar je srebrno-bijeli, sjajan, mekan metal, koji ima nisko talište ($231.97\text{ }^\circ\text{C}$) i visoko vrelište ($2601.85\text{ }^\circ\text{C}$). Gustoća kositra iznosi 7.31 g cm^{-3} . Ima velik broj stabilnih izotopa s atomskim masama 112, 114 do 120 te 122, 124 i 126. Najzastupljeniji su ^{120}Sn (32.58 %) i ^{118}Sn (24.22 %). Prosječan sadržaj kositra u Zemljinoj kori iznosi $6 \cdot 10^{-4}\text{ }%$. Poznato je 16 minerala kositra, koji predstavljaju okside, sulfide i silikate. Organski spojevi kositra mogu biti jako toksični. Kositar stvara velik broj anorganskih i organskih spojeva u kojima ima oksidacijski broj +2 i +4, pri čemu su spojevi oksidacijskog broja +4 stabilniji. Danas se proizvodi redukcijom oksida ugljikovim monoksidom iz koksa, a među glavnim su proizvođačima Kina, Indonezija i Malezija.⁽¹³⁻¹⁶⁾



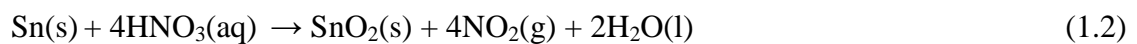
Slika 1.1. Kositar⁽¹³⁾

Poznat je još od davnina. Rimljani su ga zvali stagnum od čega potječe i latinski naziv stannum. Najstariji predmeti od bronce (legure bakra i kositra) nađeni su u iskopinama grada Ura u Mezopotamiji. U brončanom dobu bronca je služila za izradu oružja, štitova i ukrasnih predmeta.⁽¹⁾

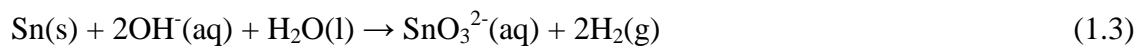
Pri sobnoj temperaturi kositar ima visoku korozivnu stabilnost na zraku, u vodi, u neutralnim otopinama uključujući kloride i sulfate zbog stvaranja zaštitnih oksidnih slojeva. U neoksidirajućim uvjetima pri sobnoj temperaturi postoji mogućnost otapanja kositra samo u jakim kiselinama (npr. HCl) uz razvijanje vodika prema reakciji:^(13,16)



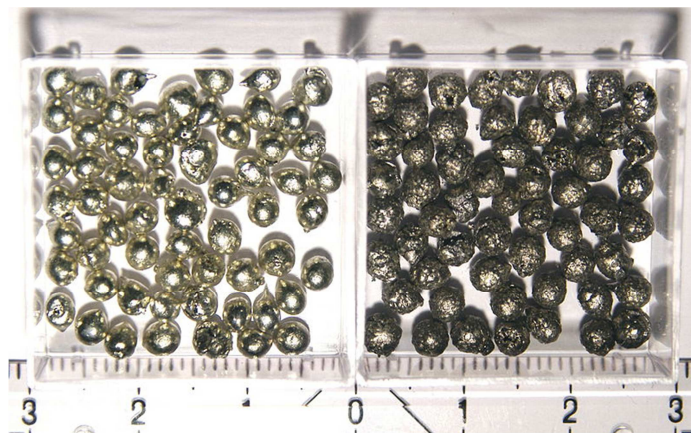
S oksidirajućim kiselinama (npr. HNO₃) kositar reagira uz stvaranje netopljivog bijelog četverovalentnog oksida:^(13,16)



U vrućim lužnatim otopinama (pH > 11) nastaje četverovalentni ion kositra:^(13,16)



Prema tome, kositar ima amfoterna svojstva. Poznate su dvije alotropske modifikacije kositra: sivi (α -kositar) i bijeli kositar (β -kositar) (slika 1.2).^(1,14,16,17) Bijeli kositar kristalizira u tetragonskom sustavu gustoće 7.30 g cm⁻³, dok sivi kositar kristalizira u kubičnom sustavu gustoće 5.75 g cm⁻³.⁽¹⁴⁾ Pri temperaturama nižim od 13 °C bijeli kositar može prijeći u sivi kositar pri čemu mu se smanjuje gustoća odnosno povećava volumen, što uzrokuje mrvljenje metala u grubi prah. Do navedene pojave dolazi hlađenjem metala i najveća brzina prijelaza bijelog kositra u sivi kositar odvija se pri temperaturi od -40 °C. Znatno se ubrzava u dodiru sa sivom modifikacijom pa se preobrazba teško zaustavlja, a navedena pojava naziva se kositrena kuga.^(1,14,16) Ova pojava se može spriječiti legiranjem kositra s 0.1 % bizmuta ili s 1-2 % antioma ili olova. Zagrijan na zraku oksidira na površini, iznad 1200 °C počinje hlapiti, a na 1500 °C izgara bijelim plamenom u kositrov(II) oksid, SnO₂.^(13,18)



Slika 1.2. Beta (lijevo) i alfa (desno) alotropska modifikacija kositra⁽¹⁷⁾

1.1.1. Rude kositra

Najvažnije rude kositra su kasiterit (SnO_2) (slika 1.3), stanit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) (slika 1.4) i tealit (PbZnSnS_2). Kasiterit je tvrd i otporan na mehaničko trošenje, a nalazi se u 2 vrste slojeva, odnosno slojevima ili pukotinama u granitu ili okolnim stijinama i slojevima aluvijalnog sedimenta, zajedno s ostalim teškim mineralima u obliku pijeska. Čisti kasiterit tvori bezbojne kristale, no u prisustvu različitih primjesa je smeđe boje. Fizikalna i kemijska svojstva kasiterita u različitim zemljama se razlikuju.⁽¹⁾



Slika 1.3. Kasiterit⁽¹⁸⁾



Slika 1.4. Stanit⁽¹⁹⁾

Ekonomski održiva nalazišta kasiterita ograničena su na nekoliko geografskih područja. Najvažniji od njih nalazi se u jugoistočnoj Aziji i uključuje područja eksploatacije kositra u Kini, koja su činila gotovo polovicu ukupne proizvodnje kositra u ranom 21. stoljeću. Od ostalih važnijih proizvođača kositra su Mjanmar (Burma), Tajland, Malezija, Indonezija, Brazil, Australija, Nigerija i Kongo (Kinshasa), a manji proizvođači su Peru, Južna Afrika i Zimbabve. U Sjedinjenim Američkim Državama nema značajnih ležišta kositra, a u Kanadi postoji relativno mala proizvodnja.⁽²⁰⁾ Kositar je u svojim rudama prisutan u koncentraciji 0.01- 0.7 %, a rjeđe se pojavljuje u koncentraciji do 3 %. Ležišta ruda kositra mogu biti primarna i sekundarna, pri čemu sekundarna imaju veći industrijski značaj. Primarna ležišta čine tri formacije (ležišta pegmatitne formacije, kvarcno-kasiteritna i sulfidno-kasiteritna ležišta). Sekundarna ležišta mogu se prema načinu postanka podijeliti na aluvijalna, eluvijalna, deluvijalna i

morsko-jezerska. Najveći industrijski značaj imaju aluvijalno-deluvijalna ležišta iz kojih se danas dobiva oko 70 % kositra.^(1,13)

Kositar se može dobiti preradom ruda ili iz upotrijebljenih kositrenih proizvoda. Iz kasiterita kositar se dobiva tako da se ruda najprije usitnjava i ispire vodom, pri čemu se teški kasiterit odjeljuje od lagane jalovine. Ruda se ponekad koncentrira flotacijom i magnetskom separacijom do sadržaja 30-60 % kositra. Koncentrirana ruda se potom prži, uklanjaju se nečistoće, a metalni kositar prevodi u oksid. Nakon toga, djelomično pročišćeni kasiterit se reducira pomoću ugljika do elementarnog kositra prema reakciji:^(1,13,20)



S obzirom da se reduciraju i drugi metalni oksidi dobiveni kositar je onečišćen, osobito željezom. Za daljnje pročišćavanje sirovi kositar se zagrije iznad tališta na kosoj podlozi. Kositar se rastali te otječe po nagnutom dnu podloge, a teže taljive legure s prisutnim metalima zaostaju na podlozi. Tako dobiveni sirovi kositar dalje se pročišćava elektrolizom, pri čemu se dobiva 99.90-99.98%-tni kositar.^(13,20)

1.2. Legure kositra

Zbog visoke topljivosti mnogih metala u tekućem kositru i sposobnost 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. Zbog relativno niske mehaničke čvrstoće, legure na bazi kositra se ne koriste kao građevinski materijali.⁽¹³⁾

Legure za meko lemljenje (Sn - Pb) poznate su još od rimskog doba. Karakterizira ih nisko talište, mala tvrdoća, relativno mala čvrstoća na kidanje, a dobro kvase površinu drugih metala (Fe, Ni, Cu, Pb i Zn). Uz kositar sadrže 20 do 97.5 % olova, ponekad se dodaje antimon ili srebro, tako da talište legure raste s povećanjem sadržaja olova. Upotrebljavaju se kao lemnj materijal u elektronici, elektrotehnici i strojogradnji.⁽¹³⁾

Legure kositra, bakra i nikla (Sn-Cu-Ni) poznate su kao spinodalni materijali koji imaju svojstvo ojačavanja s vremenom starenja. Starenje se može provesti na umjetan način

čime legure dobiju visoku čvrstoću i žilavost, antikorozivne su te pokazuju relaksaciju nakon naprežanja. Koriste se kao elektrotehnički materijali.⁽¹³⁾

Britannia metal (bijeli metal) legura je kositra, bakra i antimona. Upotrebljava se u automobilskoj industriji i brodogradnji, kao metal za tiskarski slog i pisaće strojeve, ukrasne predmete i ležajeve.⁽¹³⁾

Bronca (slika 1.5) je naziv za velik broj legura bakra uz dodatak jednoga (najčešće kositar) ili više legiranih elemenata (fosfor, silicij, aluminij ili cink). Bakar i kositar su svaki za sebe mekani i savitljivi metali, ali kad se pomiješaju čine čvrstu leguru (broncu) s boljim mehaničkim svojstvima od izvornih metala. Karakteristike broce su velika čvrstoća i tvrdoća (tvrđe su od bakra) i otpornost na koroziju. Postoji čitav niz različitih vrsta bronce: Najčešće je u upotrebi kositrena bronca s 88 % bakra i 12 % kositra, koja ima dobra mehanička svojstva, otporna je na habanje i koroziju. Koristi se za izradu različitih armatura, konstrukcijskih dijelova u obliku cijevi, šipki i limova, potom za izradu rotora turbina, pumpi i ležajeva koji mogu podnijeti visoko opterećenje.⁽²¹⁾



Slika 1.5. Bronca⁽²²⁾

1.3. Upotreba kositra

Kositar se u velikoj mjeri koristi za proizvodnju bijelog lima (industrija izrade konzervi) te za izradu mnogobrojnih legura na bazi kositra ili drugih metala u kojima je kositar legirajuća komponenta. Nadalje, kositar je otporan na koroziju pa se upotrebljava kao zaštitna prevlaka na brojnim metalima. Ako prevlaka uz kositar sadrži i olovo dobiva se tzv. krovni lim koji se koristi na stambenim i industrijskim građevinama. Kositar u tom limu služi kao vezivo između željeza i olova. Zbog visoke cijene, kositar se često zamjenjuje aluminijem.⁽¹⁾

Postupak nanošenja kositra kao zaštitne prevlake na podlogu drugog metala nazive se elektroplatiranje, a debljina sloja kositra iznosi oko 0.8-1.2 mm. Proces je kontinuiran i provodi se u industrijskim automatiziranim postrojenjima. Drugi način prevlačenja provodi se u kadama s rastaljenim kositrom uranjanjem predmeta u talinu kositra. Na površini taline nalazi se ulje koje sprečava oksidaciju i naglo hlađenje predmeta pri vađenju iz taline kositra.^(13,23)

Elektroplatiranje kositrom važno je i u izradi kuhinjskog pribora, aparata prehrambene industrije, dijelova hladnjaka i sličnih proizvoda. Zbog zaštite od korozije i povoljnog djelovanja galvanskih slojeva kositra pri lemljenju, elektroplatiranje kositrom također je važno i za izradu niza proizvoda za elektrotehniku i finu mehaniku. Nadalje, zbog malog trenja (antifriksijskog djelovanja) ovih slojeva, često se kositrom elektroplatiraju i klizne površine (npr. klizni ležajevi i stapovi motora). Određenu tehničku važnost ima i dekorativno elektroplatiranje kositrom.⁽²³⁾

Na slici 1.6 prikazani su neki primjeri predmeta elektroplatiranih kositrom.⁽²³⁾

Kositar se u određenoj mjeri upotrebljava i za izradu ambalažnih folija (staniola) i npr. za izradu božićnih ukrasa. Vrlo je značajna primjena kositra za dobivanje njegovih legura, u prvom redu raznih bronca.⁽¹³⁾ Od ostalih legura značajne su bijela kovina ili legura za klizne ležajeve (legura kositra, antimona i bakra) te legura za lemljenje metalnih predmeta (legura kositra i olova).^(13,23)



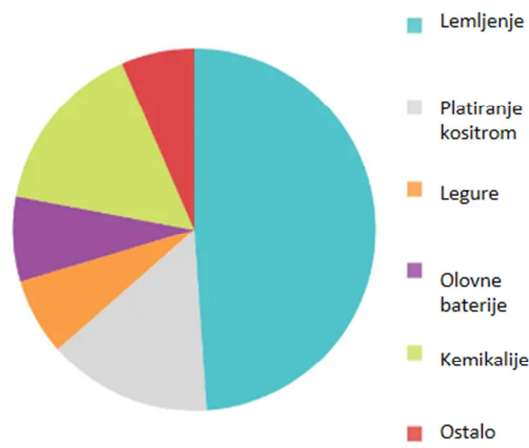
Slika 1.6. Primjeri predmeta elektroplahiranih kositrom⁽²³⁾

Svjetska proizvodnja kositra u 2013. godini iznosila je 350000 tona. Najveće količine kositra utrošene su u metalurgiji za izradu različitih vrsta legura za lemljenje, bijelog lima za izradu konzervi i limenki u prehrambenoj industriji, bronca i mjedi, itd. Sve više se koriste različiti spojevi na bazi kositra kao što su kositrov(II) klorid koji služi kao katalizator u proizvodnji polimera i u organskoj sintezi, kao sredstvo za pripremu površine prije nanošenja premaza i sl. Kositrov(II) fluorid je sastojak zubnih pasta, a kositrov(IV) oksid za proizvodnju mliječnog i mutnog stakla te za potamljivanje emajla.⁽²³⁾

Treba naglasiti da je pandemija bolesti COVID-19 u 2020. godini značajno utjecala na tržište proizvodnje i upotrebe kositra. Automobilske proizvodne jedinice privremeno su se zaustavile zbog pandemije, što je smanjilo proizvodnju spremnika za gorivo, brtvila, matica, vijaka, radijatora, krovišta i drugih dijelova, a time i potražnju za kositrom na

tržištu. Međutim, tijekom tog istog razdoblja pandemije, industrija ambalaže dobila je zamah (uglavnom u pakiranju proizvoda od hrane i pića te farmaceutskih proizvoda), što je potaknulo dodatnu potražnju za kositrom na tržištu.⁽²⁴⁾

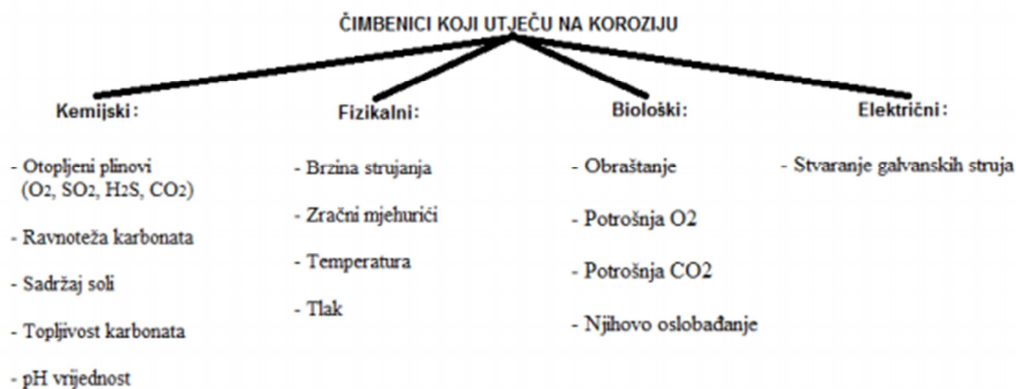
Procijenjena proizvodnja kositra u 2020. godini je iznosila preko 360000 tona, a njegova upotreba po pojedinim industrijskim sektorima je prikazana na slici 1.7.⁽²⁴⁾



Slika 1.7. Upotreba kositra 2020. godine⁽²⁴⁾

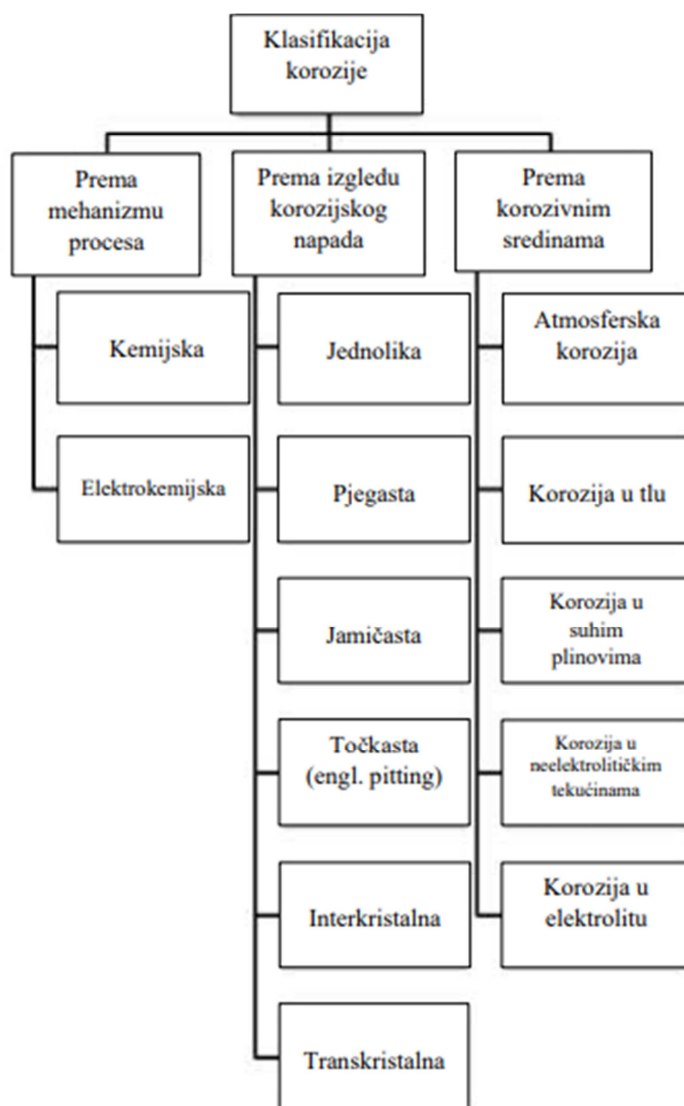
1.4. Korozijska

Korozijska je nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim procesom između barem jedne faze ili komponente u metalu i barem jedne komponente iz okoline. Uzrokovana je kemijskim, fizikalnim, biološkim i dr. čimbenicima (slika 1.8).^(1,25-30)



Slika 1.8. Čimbenici koji utječu na korozijsku⁽²⁸⁾

Pri koroziji dolazi do promjene uporabnih svojstava metala što može dovesti do potpunog gubitka funkcionalnih svojstava metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine. Korozijom se smanjuje masa metala i njegova uporabna vrijednost te se skraćuje vijek trajanja industrijske i druge opreme. Ustanovljeno je da godišnji troškovi zbog korozije u visokorazvijenim zemljama iznose do 1000 dolara po stanovniku te da tijekom 33 godine zbog korozije propadne ukupna godišnja proizvodnja željeza. Korozija je spontani proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti. Korozija se može podijeliti prema mehanizmu djelovanja, izgledu korozijskog napada i korozivnim sredinama, kao što je to prikazano na slici 1.9.^(1,25-30)



Slika 1.9. Klasifikacija korozijskih procesa⁽²⁹⁾

Kemijska korozija nastaje uslijed reakcije između metala i okoline, odvija se u neelektrolitima pri čemu nastaju površinski spojevi nemetalnog karaktera, najčešće sulfidi ili oksidi. Podliježe zakonitostima kemijske kinetike heterogenih procesa. Brzina kemijske korozije ovisi o više čimbenika među kojima su svojstva metala, agresivna okolina koja ga okružuje (koncentracija, sastav, temperatura, brzina gibanja okoline u odnosu na metal), korozijski produkti. Na brzinu korozije utječe i stanje površine metala (hrapavost, prisutna onečišćenja) i naprezanja koja ubrzavaju kemijsku koroziju. ^(1,25-30)

Elektrokemijska korozija se javlja na metalima i legurama u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli. To je redoks proces u sustavu metal/elektrolit u kojem se atom metala gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion koji potom u sekundarnim procesima stvara korozijske produkte. Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije metala jer je velik broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi. ^(1,25-30)

1.4.1. Metode zaštite od korozije

Metali se mogu zaštititi od korozijskih procesa na razne načine, a najčešći načini zaštite su elektrokemijska zaštita, zaštita obradom korozijske sredine i zaštita prevlakama. ^(25,26) Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti anodna i katodna. Katodna zaštita se postiže tako da se konstrukcija učini električki negativnom u odnosu na korozivni medij, odnosno da postane katoda. Druga elektroda u strujnom krugu postaje električki pozitivna i predstavlja protuelektrodu, tj. anodu. Postoje dvije tehnike katodne zaštite: katodna zaštita uz vanjski izvor struje i katodna zaštita protektorom (žrtvovanom anodom). Na taj način se mogu štititi vanjske površine ukopanih, podvodnih i uronjenih metalnih konstrukcija te unutarnje površine raznih konstrukcija koje sadrže korozivni elektrolit. ^(25,26,31)

Anodna zaštita pasivirajućih metala (metali koji stvaraju površinski oksidni sloj) postiže se anodnom polarizacijom. Kao i kod katodne zaštite i kod anodne postoje dvije tehnike zaštite: izvorom istosmjernje struje i primjenom protektora. ^(25,26,31)

Zaštita metala obradom korozivne sredine može se provesti na dva načina: uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu i uklanjanjem aktivatora korozije iz korozivne sredine.^(25,26)

Svrha prevlačenja metala nije samo zaštita od korozije već i zaštita od mehaničkog trošenja, promjena fizikalnih svojstva površina iz estetskih ili funkcionalnih razloga te regeneracija istrošenih predmeta. Zaštitno djelovanje prevlake ovisi o vrsti prevlake, debljini, o stupnju kompaktnosti i čvrstoći prijanjanja. Preduvjet za kvalitetno prevlačenje metala je dobra priprema njegove površine. Potrebno je s površine ukloniti nečistoće (produkte korozije, masnoće itd.).^(1,23,25,26)

1.5. Pasivacija metala

Izraz „pasivnost“ uglavnom se koristi za poboljšanu korozijsku stabilnost metala u okolnoj sredini bez obzira na uzrok te povećane korozijske stabilnosti.⁽³²⁾

Wagner je predložio sljedeću fenomenološku definiciju pasiviteta:

„Metal se može smatrati pasivnim kada je brzina korozije metala u kemijskoj ili elektrokemijskoj reakciji, u danom vremenu, znatno manja u uvjetima koji odgovaraju većem termodinamičkom afinitetu reakcije (tj. većem smanjenju Gibbsove energije) nego u uvjetima koji odgovaraju manjem afinitetu reakcije“.⁽³²⁾

Prijelaz metala u pasivno stanje povezan 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.⁽³²⁾

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.⁽³²⁾

1.5.1. Spontana pasivacija-samopasivacija metala

Metali i legure koji se lako pasiviraju u dodiru s kisikom iz vode ili zraka nazivaju se samopasivirajući, a tanki sloj oksid-hidroksida stvoren pod ovim uvjetima naziva se prirodnim ili spontanom oksidnim filmom.⁽³²⁾

Međutim, pasivno stanje koje omogućava korozivnu stabilnost metala, može se, pod određenim uvjetima razoriti. Razaranje površinskog oksidnog sloja omogućava pojavu korozivnih procesa na metalu. Postoji čitav niz faktora koji utječu na narušavanje pasivnog stanja metala tj. izazivaju aktivaciju ili sprječavaju pasivaciju: zagrijavanje otopine, dodavanje agresivnih iona (halogenida) u otopinu, stavljanje pasivnog metala u neke kiseline ili alkalne sredine također dovode do aktivacije metala, katodna polarizacija ili kontakt pasivnog metala s nekim elektronegativnijim metalom također narušavaju pasivno stanje.⁽³²⁾

1.5.2. Anodna pasivacija

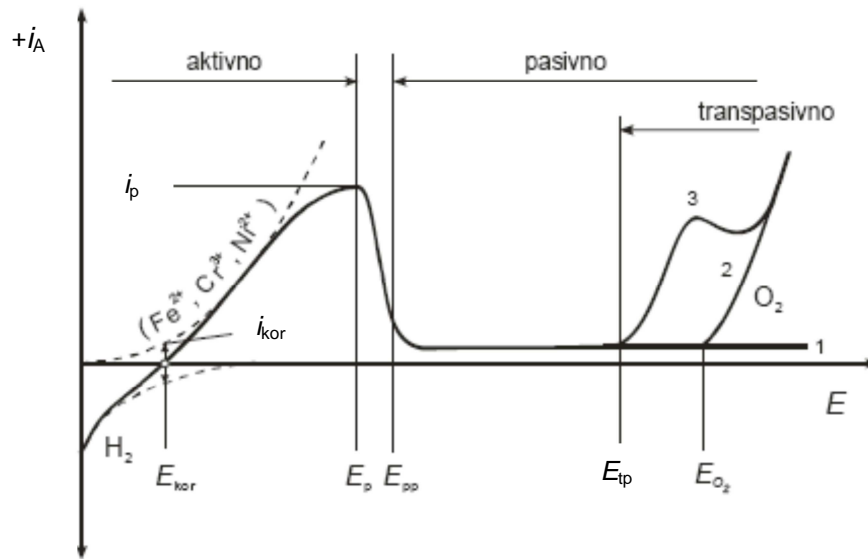
Uobičajeno je da se pasivno stanje metala proučava pomoću anodne polarizacijske krivulje. Naime, mijenjanjem potencijala metalne elektrode (npr. Fe, Cr, Ni) od korozivnog potencijala, E_{kor} , prema pozitivnijim vrijednostima dobiva se anodna polarizacijska krivulja (slika 1.10) na kojoj se mogu uočiti tri karakteristična područja potencijala: aktivno, pasivno i transpasivno.⁽³²⁾

U aktivnom području potencijala metal se aktivno anodno otapa, ioni metala odlaze u otopinu elektrolita te se hidratiziraju. Pri daljnjoj anodnoj polarizaciji na potencijalu pasivacije, E_p , postiže se granična struja pasivacije, i_p , a brzina otapanja metala jednaka je brzini procesa formiranja oksidnog filma. Daljnjom anodnom polarizacijom, brzinu otapanja metala značajno usporava proces formiranja oksidnog filma, koji završava na E_{pp} . Potencijal E_{pp} odgovara potencijalu prijelaza metala u pasivno stanje.⁽³²⁾

Neovisnost struje o potencijalu (nakon postizanja potencijala E_{pp}) u potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta povezana je s porastom debljine pasivnog filma ionskom vodljivošću. Ako se oksidacija metala odvija u više stupnjeva, tijekom anodne

polarizacije prvo nastaju niži oksidi koji metal prevode u pasivno stanje, npr. Cr_2O_3 , FeO , NiO .⁽³²⁾

Pri postizanju potencijala E_{O_2} dolazi do naglog porasta struje, što je posljedica anodne reakcije izlučivanja kisika (krivulja 2) kroz elektronski vodljivi nestehiometrijski oksid (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 i NiO).⁽³²⁾



Slika 1.10. Shematski i - E prikaz pasivacijskog procesa za metale Fe, Ni, Cr⁽³²⁾

Nagli porast struje na potencijalu depasivacije, E_{tp} , posljedica je istovremenog izlučivanja kisika i transpasivnog otapanja metala u višem stanju oksidacije, CrO_4^{2-} , Ni^{3+} . Transpasivno otapanje metala, često izaziva pojavu sekundarne pasivacije zbog formiranja viših oksida: CrO_3 , Ni_2O_3 . Sekundarna pasivacija pruža metalu ograničenu zaštitu u vrlo uskom području potencijala (krivulja 3).⁽³²⁾

Potenciodinamička krivulja može pružiti važne informacije o:

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

1.5.3. Elektrokemijsko formiranje oksidnih filmova

Elektrokemijsko formiranje oksidnih filmova danas se izvodi na dva načina:

- metodom konstantne gustoće struje i
- metodom konstantnog potencijala.⁽³³⁾

Za vrijeme formiranja oksidnog filma pri konstantnoj gustoći struje, za svaki novonastali dio oksidnog filma, dd , potrebno je povećanje potencijala, dE , da bi električno polje unutar oksida, a time i struja anodizacije, ostali konstantni. Ako se pad napona na već stvorenom oksidnom filmu ne mijenja za vrijeme anodizacije, tada će veličina dE/dd biti točno određena rastućim dijelom oksidnog filma. Obično se odnos dE/dd ne mijenja povećanjem debljine oksidnog sloja kod konstantne gustoće struje.⁽³³⁾

Brzina prirasta debljine oksidnog filma, dd/dt , i gustoća struje, i , povezani su izrazom:

$$\frac{dd}{dt} = \frac{iM}{zF\rho} \quad (1.5)$$

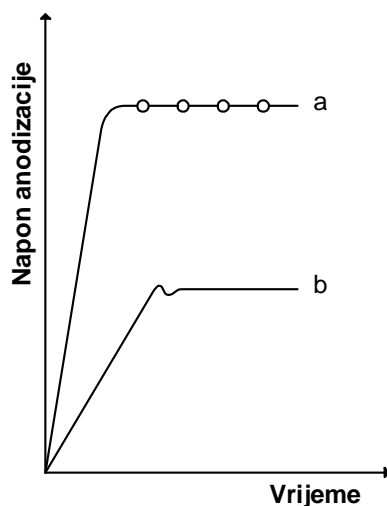
gdje je: d – debljina oksidnog filma, t – vrijeme anodizacije, z – broj elektrona, F – Faradayeva konstanta, M – molarna masa oksida i ρ – gustoća oksida.

Kod konstantne vrijednosti jakosti električnog polja, $H = dE/dd$, vrijedi izraz:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{Hdd}{dt} = \frac{iHM}{zF\rho} \quad (1.6)$$

Na slici 1.11 shematski je prikazano anodno ponašanje metala pri anodizaciji uz konstantnu gustoću struje.⁽³³⁾

Struktura anodnih oksidnih filmova prvenstveno ovisi o sastavu korištenog elektrolita. U elektrolitima koji ne otapaju novonastali oksidni film formiraju se zaporni ili barijerni filmovi. Ovi oksidni filmovi su tanki, kompaktni i dobro prijanjaju uz površinu metala, a pri formiranju konstantnom strujom ih karakterizira linearan rast napona s vremenom do postizanja stacionarne vrijednosti, pri čemu se postiže maksimalna debljina (slika 1.11, krivulja a). Debljina zapornih filmova ovisi o naponu anodizacije. Maksimalna debljina koja se može postići, kod ovog tipa oksida je približno $0.7 - 1 \mu\text{m}$. Zaporni filmovi se formiraju u vodenim otopinama borata, acetata, tartarata te u nekim organskim elektrolitima kao što su limunska, glikonska i maleinska kiselina. Najznačajnija primjena im je u izradi elektrolitskih kondenzatora.⁽³³⁾



Slika 1.11. Shematski prikaz ovisnosti napona o vremenu anodizacije pri konstantnoj gustoći struje za:
a) zaporni i b) porozni tip oksidnog filma⁽³³⁾

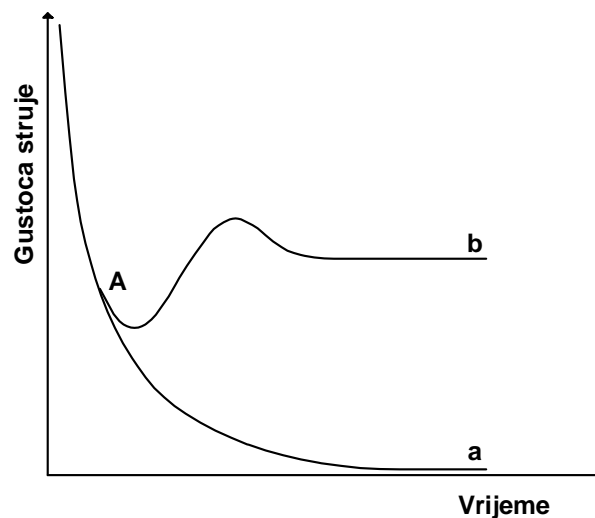
U elektrolitima koji lagano otapaju novostvoreni oksidni film nastaje porozni tip oksidnog filma. Tipični primjeri elektrolita u kojima se formiraju porozni oksidni filmovi su vodene otopine fosforne, sumporne i kromne kiseline.⁽³³⁾

Pri konstantnoj gustoći struje napon u početku raste skoro linearno s vremenom, zatim prolazi kroz slabo izražen maksimum i konačno se ustaljuje na skoro konstantnoj vrijednosti (krivulja b na slici 1.11).⁽³³⁾

Porozni oksidni film, debljinom višestruko nadmašuje maksimalnu debljinu zapornog filma, a sastoji se od dva dijela: unutarnjeg, tankog neporoznog zapornog sloja (debljina mu se mijenja s naponom anodizacije) i vanjskog, znatno debljeg poroznog sloja (debljina mu ovisi o gustoći struje i vremenu anodizacije, temperaturi elektrolita itd.).

Porozni oksidni filmovi se primjenjuju u uvjetima gdje je potrebna dobra korozijska i abrazijska otpornost. U tom cilju primjenjuje se tzv. „sealing“ proces, u kojem se nastali film tretira u destiliranoj vodi ili vodenoj otopini neke soli na temperaturi iznad 90 °C. Pri „sealing“ procesu dolazi do zatvaranja pora i stvaranja kompaktne, neporozne strukture s debljinom koja za nekoliko redova veličine nadmašuje debljinu zapornog oksidnog filma.⁽³³⁾

Kao što se može vidjeti sa slike 1.12 rast anodnog oksidnog filma kod konstantnog potencijala u elektrolitima koji ne otapaju novonastali oksidni sloj, ima za posljedicu postepeno smanjivanje jakosti električnog polja, prema tome i smanjenje ionske struje (eksponencijalna ovisnost, krivulja a). Zbog smanjivanja protoka struje smanjuje se i brzina rasta filma. Nakon nekog vremena može se smatrati da je oksidni sloj postigao svoju „konačnu“ debljinu.⁽³³⁾



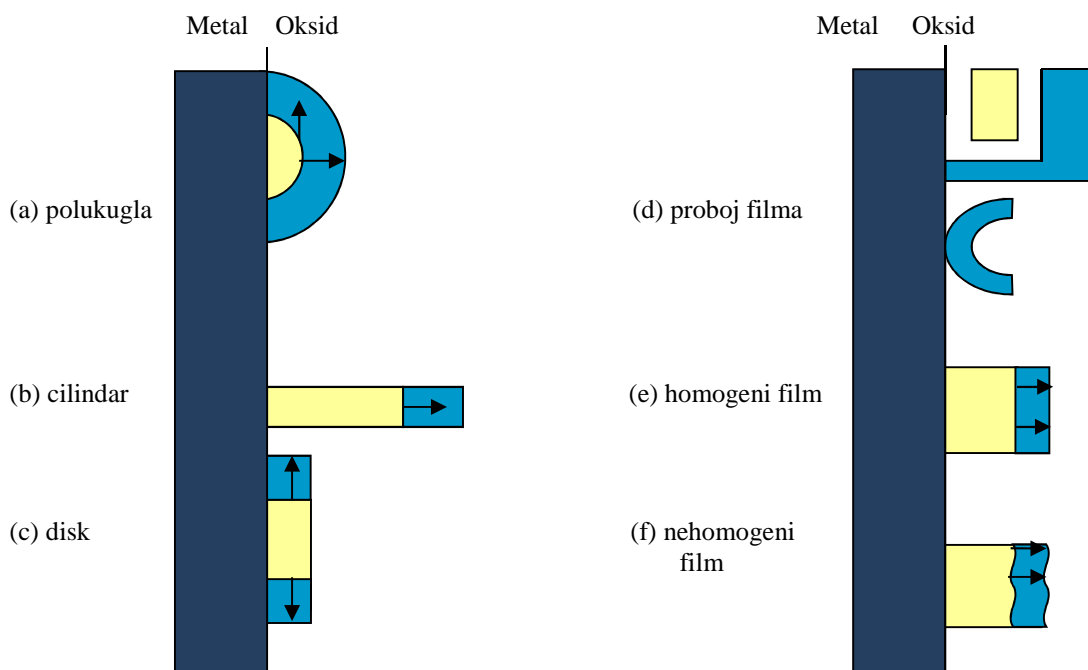
Slika 1.12. Shematski prikaz ovisnosti gustoće struje o vremenu pri konstantnom potencijalu za: a) zaporni i b) porozni tip oksidnog filma⁽³³⁾

Međutim, u elektrolitima gdje nastaje porozni sloj filma u točki A (slika 1.12, krivulja b) započinje formiranje pora, odnosno stvaranje poroznog sloja. Debljanje zapornog sloja se i dalje odvija, ali zbog njegove postepene pretvorbe u porozni sloj, taj proces se usporava. Struja sve sporije pada, i u momentu kad pretvorba postane toliko brza da se debljina zapornog sloja počne smanjivati struja počinje rasti. Sve dok struja raste debljina zapornog sloja se smanjuje, odnosno brzina pretvorbe zapornog u porozni sloj je veća od brzine stvaranja samog zapornog sloja. Konačno stacionarno stanje se uspostavlja kada se ove dvije brzine izjednače.⁽³³⁾

Dakle, anodnom oksidacijom metala u pogodnom elektrolitu na njegovoj površini nastaju oksidni filmovi koji formiraju fizikalnu barijeru između metala i okolne sredine te povećavaju zaštitu od korozije.

Formiranje oksidnog sloja najčešće započinje kemisorpcijom hidroksidnih iona na površinu metala. Proces se nastavlja reakcijom izmjene mjesta s metalnim ionima na površini, čime se formira monosloj oksida. Daljnje reakcije dovode do stvaranja homogenog višeslojnog oksida ili debelih točkastih nakupina oksida, što ovisi o bočnom i normalnom rastu oksida.⁽³³⁾

Na slici 1.13 shematski su prikazani različiti modeli anodnog rasta oksida na površini metala. Rast oksida u obliku polukugle (model (a)) je najjednostavniji oblik elektrokristalizacije kod kojeg oksid raste u različitim smjerovima. U slučaju sprječavanja bočnog ili okomitog rasta oksida može doći do tankog cilindričnog rasta (model (b)) ili rasta u obliku plosnatog diska (model (c)). Međutim, kod pasivacije se najčešće stvara homogeni film približno konstantne debljine (model (e)), čija se debljina zbog lokalnih nehomogenosti može mijenjati (model (f)). U određenim uvjetima, dolazi do razaranja i proboja oksidnog filma (model (d)).⁽³⁴⁾



Slika 1.13. Shematski prikaz različitih modela rasta oksida (strelice pokazuju smjer rasta oksida)⁽³⁴⁾

2. EKSPERIMENTALNI DIO

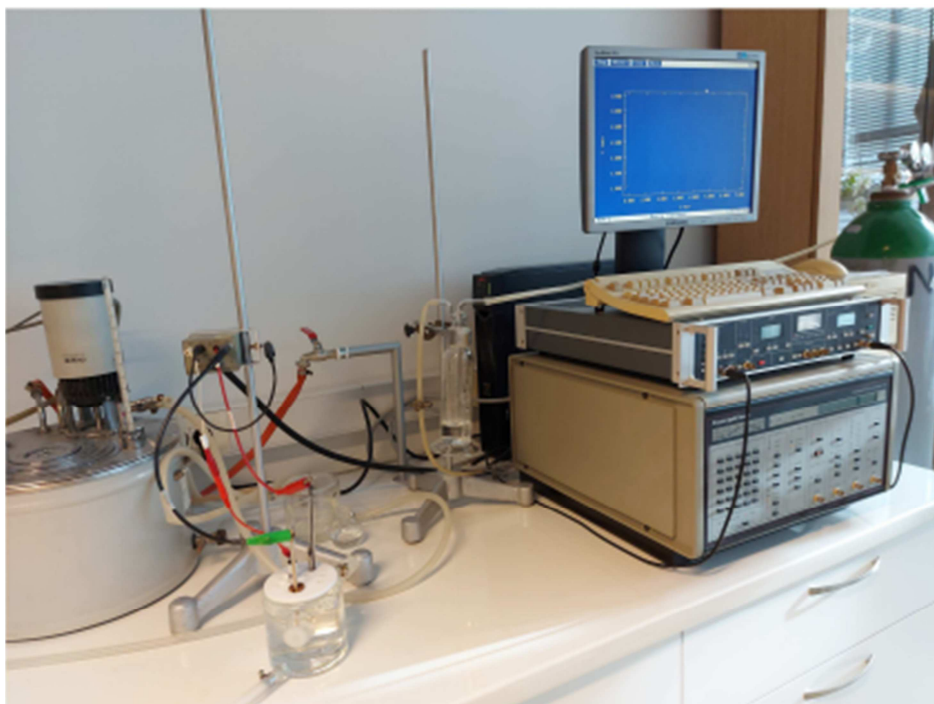
2.1. Aparatura

Mjerenja u ovom radu izvedena su na aparaturi sastavljenoj od:

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

Potencijostat/galvanostat omogućio je potencijostatsku kontrolu potencijala (± 10 V) i galvanostatsku kontrolu struje (± 2 A). Provođenje mjerenja te pohranjivanje podataka, rađeno je putem računala uz korištenje radnog programa EG&G PAR M270/250 *Research Electrochemistry Software*.

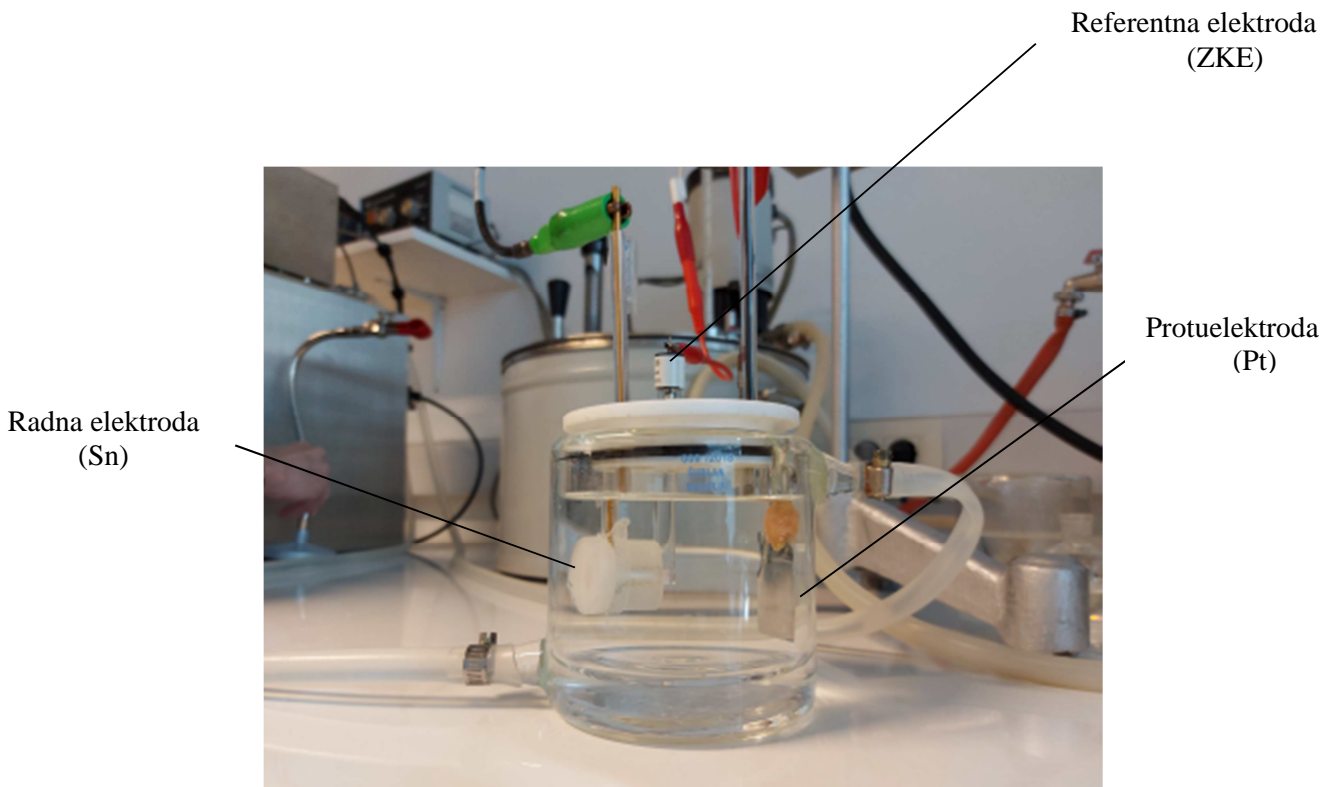
Aparatura za provođenje mjerenja prikazana je na slici 2.1.



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 elektrolita. 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 uvijek 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 upotrijebljena elektroda izrađena od Pt lima, površine 8 cm².

Za vrijeme mjerenja, elektrode su uvijek imale isti položaj.

Priprema radne elektrode

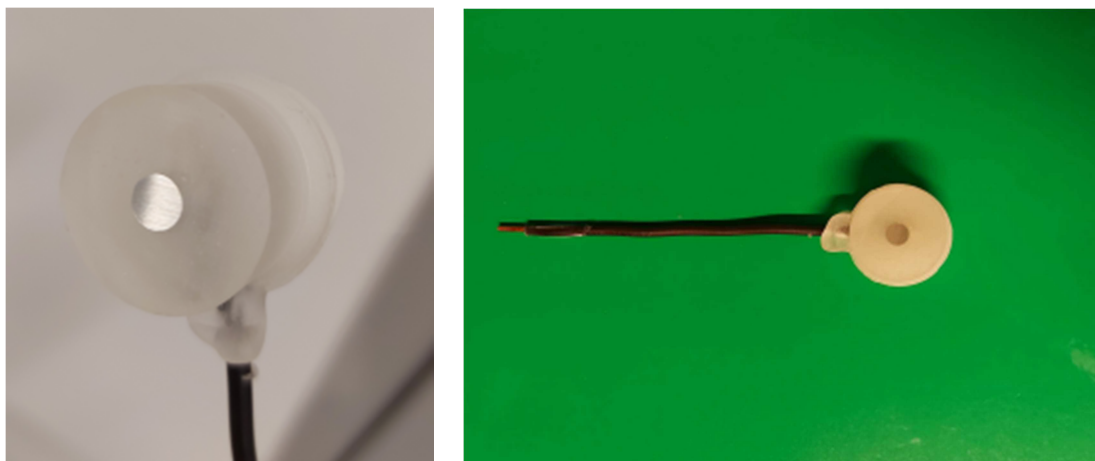
Sva mjerenja su provedena na uzorku čistog kositra (99.996 %). Uzorak kositra je proizvod firme Alfa Aesar, a dostavljen je u obliku šipke dužine 15 cm i promjera 0.6 cm (slika 2.3).



Slika 2.3. Uzorak kositra, Alfa Aesar

Od uzorka Sn šipke izrezana su dva komada valjkastog oblika duljine 1.5 cm te su od njih izrađene elektrode (slika 2.4). 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.



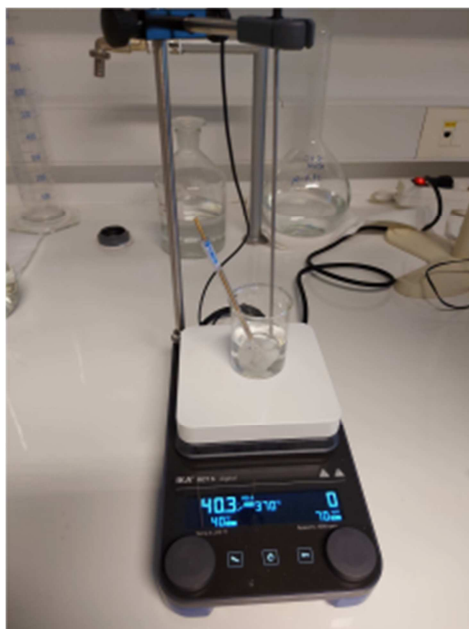
Slika 2.4. Elektrode od Sn na kojima su provedena mjerenja.

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. 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 obrade, elektroda je dodatno kemijski obrađena čime su uklonjeni površinski oksidni 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). Elektroda je potom ispirana mlazom vodovodne i ionizirane vode te postavljena u elektrokemijsku ćeliju.



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

Priprema otopine elektrolita

Za formiranje oksidnih filmova pripravljena je otopina natrijevog acetata koncentracije 0.1 M (pH 8.3). Otopina je pripravljena otapanjem krute soli u ioniziranoj vodi. Mjerenja su provedena pri temperaturi od 20 °C.

2.3. Metode mjerenja

- Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitano je elektrokemijsko ponašanje kositra u širokom području potencijala. Svrha mjerenja je bila odrediti pasivno područje potencijala kositra u otopini natrijeva acetata, tj. područje potencijala u kojem se u navedenoj otopini formira stabilni oksidni sloj na površini

Sn. Polarizacijska mjerenja provedena su u području potencijala od -1.2 do 2.2 V uz brzinu promjene potencijala od 10 mV s^{-1} .

- Formiranje oksidnih filmova na kositru pratilo se u potenciostatskim uvjetima anodizacije, pri čemu je ispitan utjecaj potencijala pasivacije i vremena anodizacije na formiranje oksidnih filmova.

Pri ispitivanju utjecaja potencijala pasivacije elektroda je bila podvrgnuta trenutnoj promjeni potencijala, od potencijala otvorenog strujnog kruga do različitih vrijednosti u pasivnom području potencijala (od 0.0 do 1.6 V). Na zadanom potencijalu u pasivnom području elektroda je stabilizirana kroz vrijeme od 15 minuta. Kod proučavanja utjecaja vremena anodizacije, elektroda je pasivirana različito vrijeme (od 15 min do 4h) na potencijalu pasivacije od 0.8 i 1.6 V.

Za vrijeme formiranja oksidnih filmova snimani su struja-vrijeme (*i-t*) odgovori. Integriranjem površine ispod *i-t* odgovora određena je količina naboja koja se utroši u procesu formiranja oksidnog filma. Korištenjem Faradayevih zakona dobivene količine naboja preračunate su u debljinu oksidnog filma. Određen je prirast debljine oksidnog filma.

- Po završetku pasivacije, elektrode od Sn su ultrazvučno očišćene u deioniziranoj vodi, osušene u eksikatoru te im je površina ispitana optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments Company., uz uvećanje od 100 puta (slika 2.7).



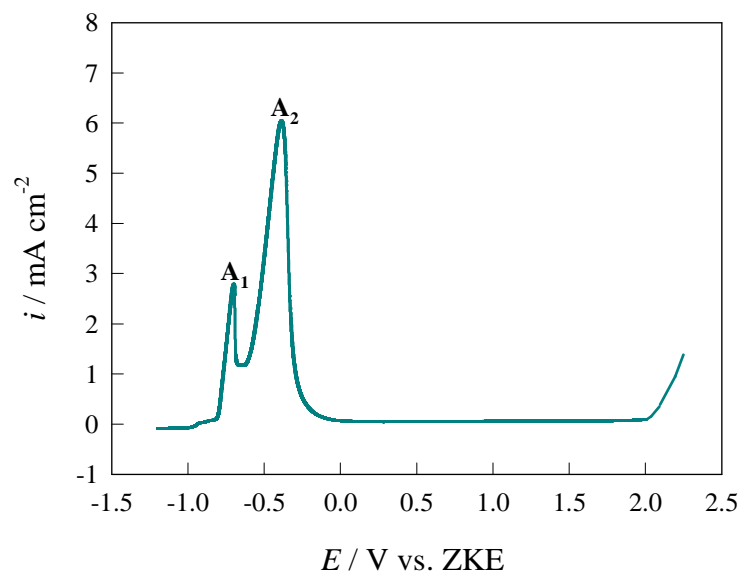
Slika 2.7. Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments Company

3. REZULTATI

3.1. Potenciodinamička mjerenja

Na slici 3.1 prikazana je polarizacijska krivulja snimljena na elektrodi od Sn u otopini natrijevog acetata (pH 8.3; $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) u području potencijala od -1.2 V do 2.2 V uz brzinu promjene potencijala od 10 mV s^{-1} .

Pri promjeni potencijala u anodnom smjeru, elektroda od kositra pokazuje porast struje uz pojavu dvaju izraženih strujnih vrhova (A_1 i A_2), koji su posljedica nastajanja Sn(II)-oksi/hidroksida i Sn(IV)-oksi/hidroksida. Struja potom ostaje konstantna i formira tzv. „strujni plato“ zbog rasta oksidnog filma na površini metala. Strujni plato proteže se do potencijala od 2.0 V . Daljnja anodna polarizacija dovodi do ponovnog porasta struje.



Slika 3.1. Potenciodinamička polarizacijska krivulja snimljena na elektrodi od Sn u otopini natrijevog acetata, $\nu = 10\text{ mV s}^{-1}$

3.2. Potenciostatska mjerenja

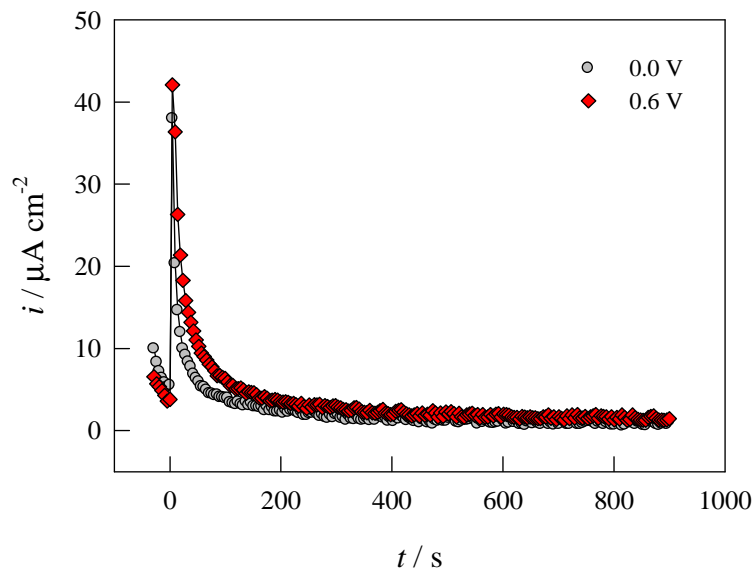
Potenciostatskom pulsnom metodom ispitan je utjecaj potencijala pasivacije (od 0.0 do 1.6 V) i vremena anodizacije (do 4 sata) na svojstva oksidnih filmova koji se formiraju na elektrodi od Sn u otopini 0.1 M natrijevog acetata.

a) Utjecaj potencijala pasivacije

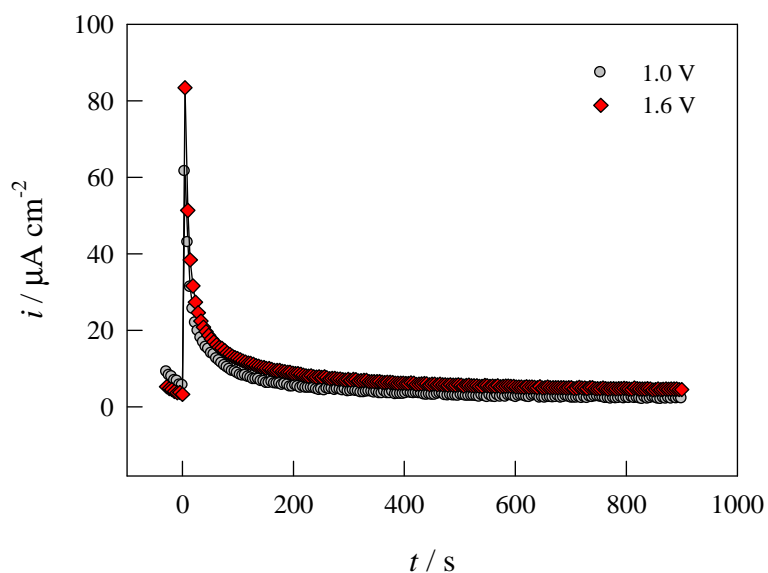
Kod ispitivanja utjecaja potencijala pasivacije na svojstva oksidnih filmova elektroda je bila podvrgnuta trenutnoj promjeni potencijala, počevši uvijek od potencijala otvorenog strujnog kruga do različitih vrijednosti u pasivnom području potencijala (od 0.0 V do 1.6 V). Na zadanom potencijalu u pasivnom području elektroda je stabilizirana kroz vrijeme od 15 minuta.

Na slikama 3.2 i 3.3 prikazani su struja - vrijeme odgovori snimljeni za vrijeme formiranja oksidnog sloja na elektrodi od Sn u otopini 0.1 M natrijevog acetata kod različitih potencijala pasivacije, 0.0 i 0.6 V (slika 3.2) te 1.0 i 1.6 V (slika 3.3). Kod svih promatranih potencijala struja opada eksponencijalno s vremenom. Visoki iznosi struja primijećeni u početnom dijelu struja-vrijeme odgovora pripisuju se nabijanju elektrokemijskog dvosloja zbog nagle promjene potencijala elektrode, što se dešava u prvih nekoliko ms.

Opadanje anodne struje s vremenom, nakon nabijanja dvosloja, odražava proces formiranja oksidnog filma. Naime, rast oksidnog filma kod konstantnog potencijala ima za posljedicu postepeno smanjivanje jakosti električnog polja, prema tome i smanjenje ionske struje (eksponencijalna ovisnost). Zbog smanjivanja protoka struje smanjuje se i brzina rasta filma. Nakon određenog vremena, porast debljine je tako usporen da se može smatrati da je oksid postigao neku „konačnu“ debljinu.



Slika 3.2. Struja – vrijeme odgovori snimljeni na elektrodi od Sn u otopini natrijevog acetata kod različitih potencijala pasivacije: (●) 0.0 V i (◆) 0.6 V (vrijeme anodizacije je 15 minuta)

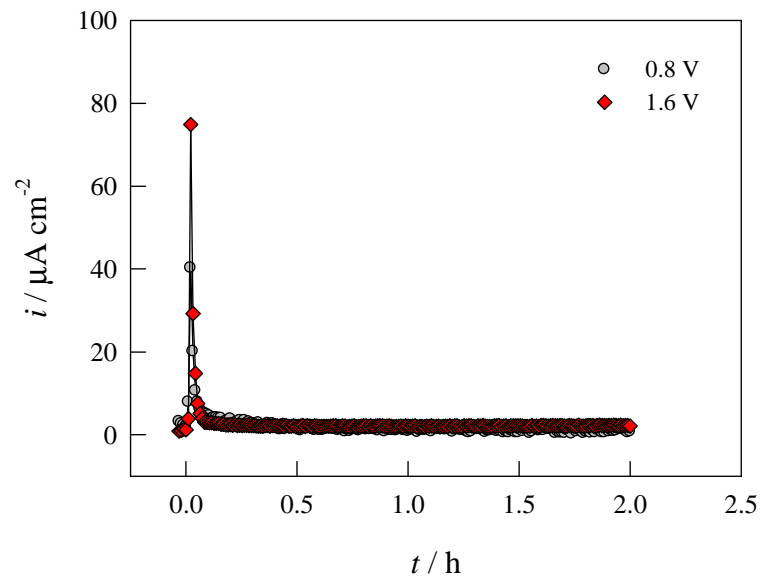


Slika 3.3. Struja – vrijeme odgovori snimljeni na elektrodi od Sn u otopini natrijevog acetata kod različitih potencijala pasivacije: (●) 1.0 V i (◆) 1.6 V (vrijeme anodizacije je 15 minuta)

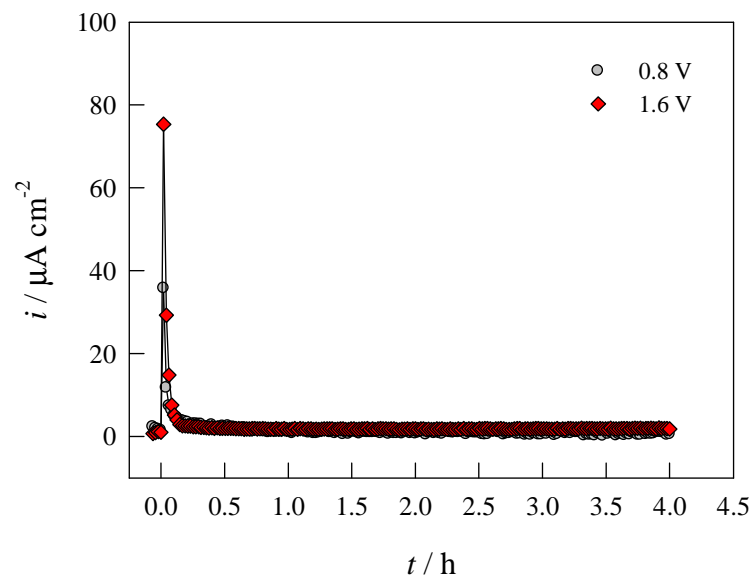
b) Utjecaj vremena anodizacije

Kod ispitivanja utjecaja vremena anodizacije na svojstva oksidnih filmova elektroda je bila podvrgnuta trenutnoj promjeni potencijala, od potencijala otvorenog strujnog kruga do potencijala pasivacije (0.8 V ili 1.6 V). Vrijeme stabilizacije elektrode, na potencijalu pasivacije, bilo je različito (od 15 min do 4 h).

Na slikama 3.4 i 3.5 prikazani su struja - vrijeme odgovori snimljeni za vrijeme formiranja oksidnog sloja na elektrodi od Sn u otopini 0.1 M natrijevog acetata na potencijalu pasivacije od 0.8 i 1.6 V kod različitih vremena anodizacije, 2 sata (slika 3.4) i 4 sata (slika 3.5). U svim promatranim slučajevima anodizacije struja opada eksponencijalno s vremenom do uspostavljanja konstantne vrijednosti.



Slika 3.4. Struja – vrijeme odgovori snimljeni na elektrodi od Sn u otopini natrijevog acetata kod različitih potencijala pasivacije: (●) 0.8 V i (◆) 1.6 V (vrijeme anodizacije je 2 h)



Slika 3.5. Struja – vrijeme odgovori snimljeni na elektrodi od Sn u otopini natrijevog acetata kod različitih potencijala pasivacije: (●) 0.8 V i (◆) 1.6 V (vrijeme anodizacije je 4 h)

3.3. Ispitivanje stanja površine elektrode optičkim mikroskopom

Nakon pasivacije Sn na potencijalu od 1.6 V u otopini natrijevog acetata kod različitih vremena anodizacije, stanje površine pasivirane elektrode ispitano je optičkim mikroskopom uz uvećanje od 100 puta, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.6. Porastom vremena anodizacije debljina oksidnog sloja na površini Sn također raste.



a)



b)



c)



d)

Slika 3.6. Mikroskopske snimke površine pasiviranih Sn elektroda nakon različitih vremena anodizacije na potencijalu od 1.6 V u otopini natrijeva acetata: a) 1 h, b) 2 h, c) 3 h i d) 4 h

4. RASPRAVA

4.1. Elektrokemijsko ponašanje kositra u otopini natrijevog acetata

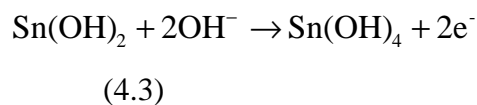
Na početku ovog rada primjenom potenciodinamičke polarizacijske metode ispitano je elektrokemijsko ponašanje Sn u širokom području potencijala. Svrha mjerenja je bila odrediti područje potencijala u kojem se Sn u otopini natrijeva acetata ponaša pasivno, tj. područje potencijala u kojem se na njegovoj površini formira stabilni oksidni sloj.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provedena su u području potencijala od -1.2 do 2.2 V uz brzinu promjene potencijala od 10 mV s^{-1} , a dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.1. Pri promjeni potencijala u anodnom smjeru, elektroda od kositra pokazuje porast struje uz pojavu dvaju izraženih strujnih vrhova (A_1 i A_2), nakon čega, struja ostaje konstantna i formira tzv. „strujni plato“ koji se proteže do potencijala od 2.0 V. Daljnja anodna polarizacija dovodi do ponovnog porasta struje.

Prema literaturi prvi strujni vrh (A_1), koji se pojavljuje na potencijalu od -0.68 V i čije su struje manjeg iznosa, pripisuje se faradayskoj reakciji oksidacije Sn do Sn^{2+} , odnosno nastajanju Sn(II)-oksi/hidroksida:⁽⁶⁾



Strujni vrh (A_2) uočen na potencijalu od -0.40 V odgovara oksidaciji Sn^{2+} do višeg oksidacijskog stanja (+4) i formiranju Sn(IV)-oksi/hidroksida:⁽⁶⁾



Daljnjim porastom anodne polarizacije dolazi do elektrokemijske transformacije hidratiziranog $\text{Sn}(\text{OH})_4$ u termodinamički stabilniji oblik, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, što se može opisati reakcijom:⁽⁶⁾



Gustoća struje strujnog platoa (neovisnost struje o potencijalu, u području od $\approx -0.2 \text{ V}$ do $\approx 2.0 \text{ V}$) odgovara rastu površinskog filma, koji se odvija ionskom vodljivošću,

prema zakonima rasta u visokom električnom polju. Nagli porast struje na potencijalu iznad 2.0 V posljedica je izlučivanja kisika zbog lokalnih promjena u strukturi oksida.

4.2. Svojstva oksidnih filmova na kositru

Potenciostatskom pulsnom metodom ispitan je utjecaj potencijala pasivacije i vremena anodizacije na svojstva oksidnih filmova koji se, pri potenciostatskim uvjetima formiraju na elektrodi od Sn u otopini 0.1 M natrijevog acetata.

Utjecaj potencijala pasivacije

Kod ispitivanja utjecaja potencijala pasivacije, E , na svojstva oksidnih filmova, elektroda od Sn je bila podvrgnuta trenutnoj promjeni potencijala, počevši uvijek od potencijala otvorenog strujnog kruga do različitih vrijednosti u pasivnom području potencijala (0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 1.2, 1.4 i 1.6 V). Na zadanom potencijalu u pasivnom području elektroda je stabilizirana kroz vrijeme od 15 minuta.

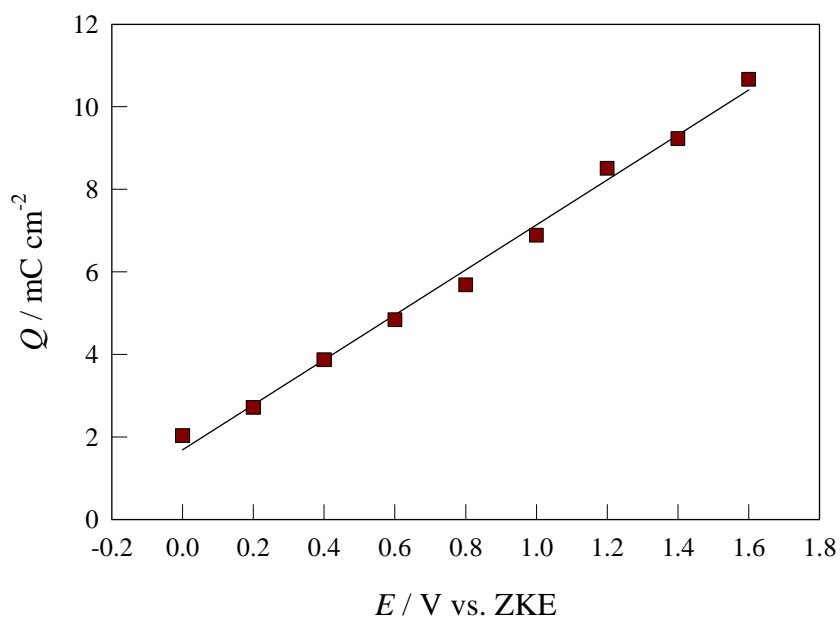
Slike 3.2 i 3.3 prikazuju karakteristične struja - vrijeme ($i-t$) odgovore snimljene za vrijeme formiranja oksidnih filmova na kositru u otopini natrijevog acetata kod različitih potencijala pasivacije (0.0, 0.6, 1.0 i 1.6 V). Kod svih potencijala pasivacije uočava se eksponencijalno opadanje anodne struje s vremenom.

Početni silazni dio krivulje (do nekoliko ms), pripisuje se nabijanju dvosloja zbog nagle promjene potencijala elektrode. Opadanje anodne struje s vremenom, nakon nabijanja dvosloja, odražava proces rasta oksidnog filma. Rast anodnog oksidnog filma kod konstantnog potencijala ima za posljedicu postepeno smanjivanje jakosti električnog polja, prema tome i smanjenje ionske struje (eksponencijalna ovisnost). Zbog smanjivanja protoka struje smanjuje se i brzina rasta filma. Nakon određenog vremena, porast debljine je tako usporen da se može smatrati da je oksid postigao neku „konačnu“ debljinu. Stoga površina ispod $i-t$ krivulje predstavlja količinu naboja koja se utroši u procesu formiranja oksidnog sloja (Q).

Integriranjem površine ispod $i-t$ krivulje, određena je količina naboja po jedinici površine koja se utroši u procesu formiranja oksidnog sloja. Izračunate vrijednosti Q u funkciji E za kositar navedene su u tablici 4.1, a radi preglednosti prikazane su i na slici 4.1. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da količina naboja raste s porastom potencijala pasivacije, što se može dovesti u vezu s porastom debljine oksidnog sloja.

Tablica 4.1. Rezultati analize struja-vrijeme odgovora za Sn u funkciji potencijala pasivacije u otopini natrijevog acetata

E / V	$Q / \text{mC cm}^{-2}$	d / nm	$i_{ss} / \mu\text{A cm}^{-2}$
0.00	2.03	1.38	1.03
0.20	2.72	1.85	1.17
0.40	3.87	2.63	1.30
0.60	4.84	3.29	1.55
0.80	5.68	3.87	1.91
1.00	6.89	4.69	2.22
1.20	8.51	5.79	3.11
1.40	9.23	6.28	3.49
1.60	10.67	7.25	4.54

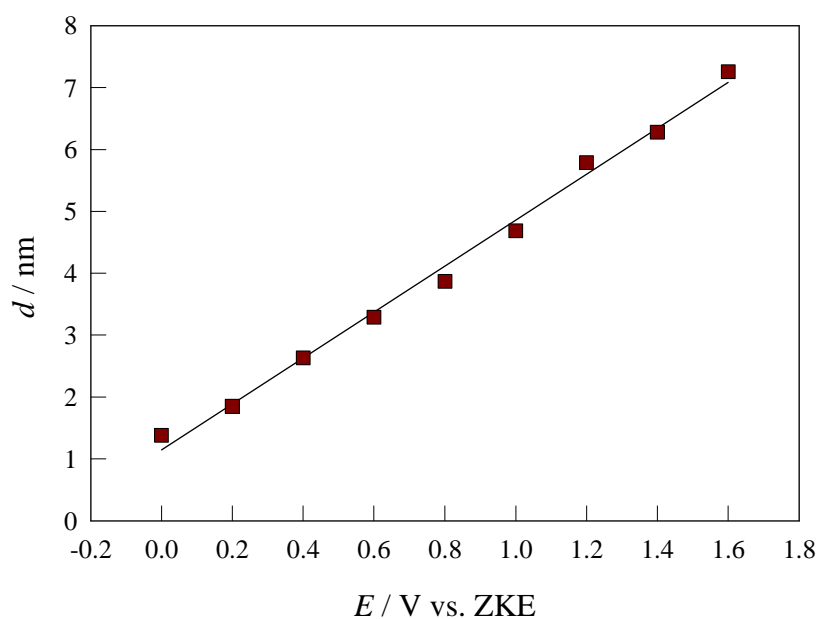


Slika 4.1. Ovisnost količine naboja o potencijalu pasivacije za Sn u otopini natrijevog acetata

Količina naboja koja se utroši u procesu formiranja oksidnog filma, Q , preračunata je u debljinu oksidnog filma, d , korištenjem izraza:

$$d = \frac{MQ}{\rho zF} \quad (4.6)$$

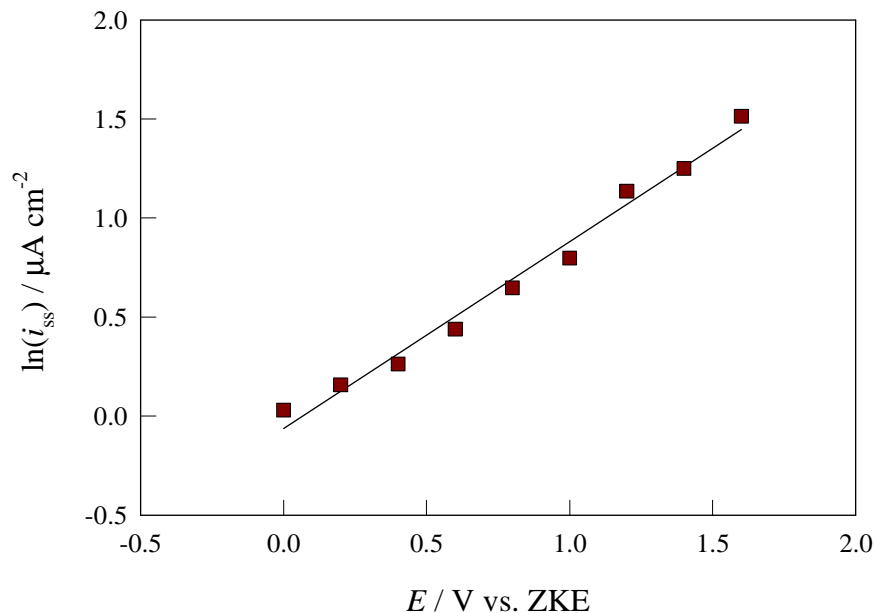
gdje je ρ gustoća oksida, M je molarna masa oksida, z je broj elektrona koji sudjeluju u procesu anodizacije, a F je Faradayeva konstanta. Pretpostavljajući da se oksidni film na kositru sastoji od SnO_2 kod računanja debljine oksida korišteni su sljedeći podaci ($\rho = 4 \text{ g cm}^{-3}$, $M = 105 \text{ g mol}^{-1}$ i $z = 4$).^(35,36) Izračunate vrijednosti d u funkciji E za kositar navedene su u tablici 4.2., a radi preglednosti prikazane su i na slici 4.2.



Slika 4.2. Ovisnost debljine oksidnog filma o potencijalu pasivacije za Sn u otopini natrijevog acetata

Kao što se može vidjeti sa slike 4.2, debljina oksida na Sn raste linearno s porastom potencijala pasivacije. Iz nagiba dobivene linearne ovisnosti određen je anodizacijski udio, odnosno brzina prirasta debljine oksidnog filma ($a = dd/dE$), koja za Sn u otopini acetata iznosi 3.71 nm V^{-1} .

Stacionarna struja, i_{ss} , koja se pri pasivaciji uspostavlja vrlo brzo, već nakon 200 s, obično se pripisuje elektrokemijskom otapanju metala kroz oksidni film i kemijskom otapanju samog oksidnog filma. Dobivene vrijednosti navedene su u tablici 4.1. Kao što se može vidjeti stacionarne struje su izuzetno malene, reda veličine $\mu\text{A cm}^{-2}$, što ukazuje na veliku stabilnost oksidnog sloja na Sn i njegovo sporo kemijsko otapanje. Porastom potencijala pasivacije raste i pokretačka sila za formiranje oksida pa se u skladu s tim povećava i stacionarna struja pasivacije. Ovisnost i_{ss} o potencijalu pasivacije za Sn u otopini natrijevog acetata prikazana je na slici 4.3.



Slika 4.3. Ovisnost stacionarne struje, i_{ss} , o potencijalu pasivacije za Sn u otopini natrijeva acetata

Stacionarna struja raste linearno s porastom potencijala pasivacije. Iz nagiba pravaca određena je brzina promjene stacionarne struje s potencijalom pasivacije (di_{ss}/dE), koji za Sn u otopini acetata iznosi $0.94 \mu\text{A} / \text{V cm}^{-2}$.

Utjecaj vremena anodizacije

Pri ispitivanju utjecaja vremena anodizacije na svojstva oksidnih filmova elektroda je bila podvrgnuta trenutnoj promjeni potencijala, od potencijala otvorenog strujnog kruga do dva različita potencijala pasivacije (0.8 V ili 1.6 V). Vrijeme stabilizacije elektrode, na potencijalu pasivacije, bilo je različito (0.25, 1, 2, 3 i 4 h).

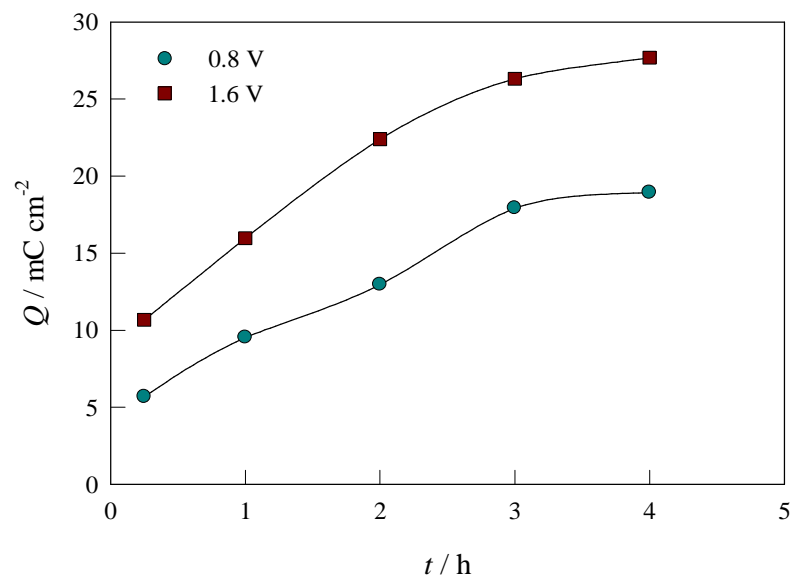
Na slikama 3.4 i 3.5 prikazani su struja - vrijeme odgovori snimljeni za vrijeme formiranja oksidnog sloja na elektrodi od Sn u otopini 0.1 M natrijevog acetata na potencijalima pasivacije od 0.8 i 1.6 V kod različitih vremena anodizacije. U svim promatranim slučajevima anodizacije, struja opada eksponencijalno s vremenom do uspostavljanja stacionarne vrijednosti struje.

Analizom struja - vrijeme odgovora određeni su količina naboja, Q i stacionarna struja, i_{ss} . Korištenjem izraza 4.6 količina naboja preračunata je u debljinu oksidnog filma, d , a dobivene vrijednosti također su prikazane u tablici 4.2.

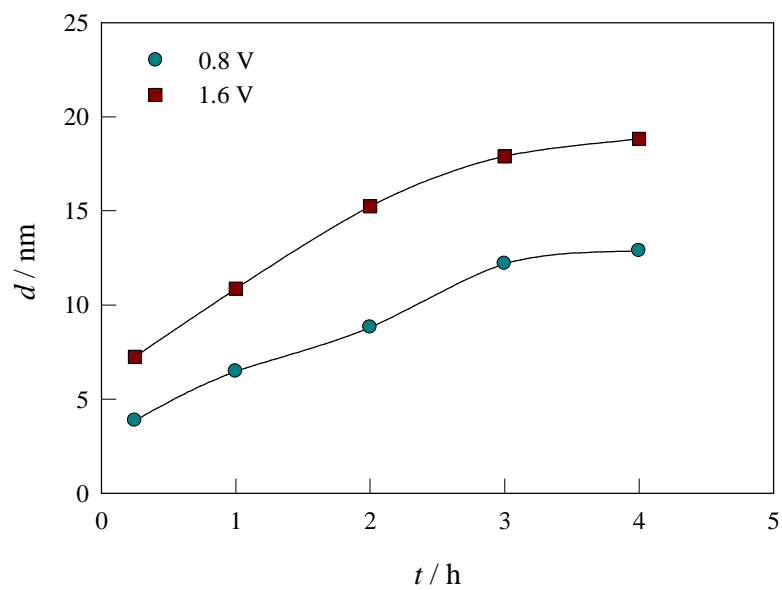
Tablica 4.2. Rezultati analize struja-vrijeme odgovora za Sn u funkciji vremena pasivacije

t / h	0.8 V			1.6 V		
	$Q_A / \text{mC cm}^{-2}$	d / nm	$i_{ss} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$Q_A / \text{mC cm}^{-2}$	d / nm	$i_{ss} / \mu\text{A cm}^{-2}$
0.25	5.68	3.86	1.91	10.67	7.26	4.54
1.00	9.52	6.48	1.49	15.97	10.86	2.84
2.00	12.96	8.81	1.14	22.41	15.24	2.23
3.00	17.92	12.19	1.07	26.32	17.90	2.16
4.00	18.94	12.88	0.90	27.68	18.83	1.94

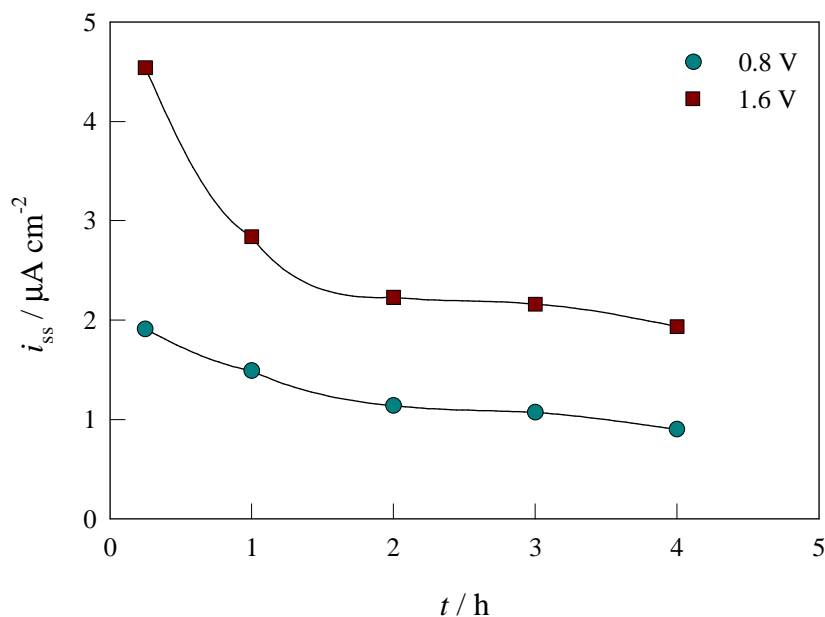
Zbog preglednosti, na slikama 4.4 - 4.6 grafički su prikazane ovisnost Q , d i i_{ss} o vremenu anodizacije.



Slika 4.4. Ovisnost količine naboja o vremenu anodizacije za Sn u otopini natrijevog acetata. Oksidni filmovi formirani na potencijalu pasivacije od 0.8 i 1.6 V



Slika 4.5. Ovisnost debljine oksidnog filma o vremenu anodizacije za Sn u otopini natrijevog acetata. Oksidni filmovi formirani na potencijalu pasivacije od 0.8 i 1.6 V



Slika 4.6. Ovisnost stacionarne struje o vremenu anodizacije za Sn u otopini natrijevog acetata. Oksidni filmovi formirani na potencijalu pasivacije od 0.8 i 1.6 V

Porastom vremena anodizacije, raste količina naboja, a time i debljina oksidnog filma na Sn (slike 4.4 i 4.5). Očito je da povećanje vremena anodizacije utječe na termodinamičku stabilnost oksidnog sloja. Naime, pretpostavlja se da porastom vremena anodizacije visoko hidratizirani Sn(IV)-oksid lakše prelazi u termodinamički stabilniju i djelomično hidratiziranu formu $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ovu pretpostavku potvrđuje i činjenica da se porastom vremena anodizacije smanjuje stacionarna struja (slika 4.6), iako debljina oksida poprima konstantnu vrijednost. Može se pretpostaviti da vremenom anodizacije raste kemijska stabilnost i otpor oksidnog sloja.

S obzirom na dobivene rezultate moguće je pretpostaviti da se na površini Sn, pri pasivaciji kod produženog vremena anodizacije, formiraju oksidni filmovi koji imaju središnju strukturu, a čija morfologija otežava otapanje metala.

Ovu pretpostavku potvrđuju i rezultati mjerenja stanja površine pasivirane elektrode optičkim mikroskopom (slika 3.6).

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitan je utjecaj potencijala pasivacije (od 0.0 do 1.6 V) i vremena anodizacije (do 4 sata) na svojstva oksidnih filmova koji se pri potenciostatskim uvjetima formiraju na Sn u 0.1 M otopini natrijevog acetata. Analizom dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Pasivacija kositra započinje formiranjem Sn(OH)_2 ili SnO (kod ≈ -0.70 V), a stvarno pasivno stanje se postiže formiranjem kontinuiranog Sn(OH)_4 filma (kod pozitivnijih potencijala). Pod utjecajem daljnje anodne polarizacije dolazi do elektrokemijske transformacije hidratiziranog Sn(OH)_4 filma u termodinamički stabilniji oblik, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Količina naboja i debljina oksidnog filma na kositru rastu linearno s porastom potencijala pasivacije.
- Stacionarna struja, i_{ss} , pri pasivaciji Sn je reda veličine $\mu\text{A cm}^{-2}$, što ukazuje na veliku stabilnost oksidnog sloja na Sn i njegovo sporo kemijsko otapanje.
- Potencijal pasivacije i vrijeme anodizacije određuju stabilnost oksidnog filma na kositru. Oksidni filmovi s boljim zaštitnim svojstvima (veća debljina, bolja morfologija i veći otpor) dobiveni su u slučaju kada je pasivacija provedena na pozitivnijim potencijalima u pasivnom području uz duže vrijeme anodizacije.

6. LITERATURA

1. Tehnička enciklopedija, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1980.
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. C.A. Gervasi, P.E. Alvarez, *Corros. Sci.* **47** (2005) 69.
5. S.D. Kapusta, N. Hackerman, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 949.
6. S.D. Kapusta, N. Hackerman, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 1001.
7. S.D. Kapusta, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1886.
8. M. Metikoš-Huković, A. Rašetić, V. Gvozdić, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 1777.
9. I.A. Ammar, S. Darwish, M.W. Khalil, S. El-Taher, *Electrochim. Acta* **33** (1988) 231.
10. I.A. Ammar, S. Darwish, M.W. Khalil, S. El-Taher, *Corrosion* **46** (1990) 197.
11. R.O. Ansell, T. Dickinson, A.F. Povey, S. Sherwood, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1360.
12. N.R. Tacconi, J.O. Zerbino, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **79** (1977) 287.
13. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/sn/index.html> (20.07.2021.)
14. <https://www.britannica.com/science/tin> (20.07.2021.)
15. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=33326> (20.07.2021.)
16. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
17. <https://www.wikiwand.com/bs/Kalaj> (20.07.2021.)
18. <https://www.minerals.cz/kasiterit18.html> (21.07.2021.)
19. <https://www.mindat.org/min-3747.html> (21.07.2021.)
20. <https://www.britannica.com/technology/tin-processing> (21.07.2021.)
21. <http://metalcentar.ba/obojeni-metali/bronca/> (22.07.2021.)
22. <https://hr.puntomariner.com/what-is-bronze-photo-and/> (22.07.2021.)
23. L. Vrsalović, *Galvanotehnika, podloge za predavanje*, 2021.
24. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/tin-market> (22.07.2021.)
25. E. Stupnišek- Lisac, *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije sveučilišta u Zagrebu, 2007.
26. L. Vrsalović, *Konstrukcijski materijali, podloge za predavanje*, 2020.
27. https://www.hdki.hr/_download/repository/KIO-EI_1i2.pdf (22.07.2021.)

28. I. Gotovac, Ispitivanje korozije legure Cu₁₃Al_{2,5}Ni_{2,5}Mn u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
29. M. Šoš, Ispitivanje korozijskog ponašanja CuAlNi legure u 0.9 % NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
30. https://www.fsb.unizg.hr/korozija/PROIZVODNI_POSTUPCI.pdf (22.07.2021.)
31. L. Vrsalović, I. Smoljko, Konstrukcijski materijali i zaštita, Interni priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2020.
32. M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
33. S. Gudić, Studij zapornih filmova na aluminiju visoke čistoće, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 1995.
34. J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 973.
35. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International Cebelcor, Houston, 1974.
36. A.J. Calandra, N.R. de Tacconi, R. Pereiro, A.J. Ariva, *Electrochim. Acta* **19** (1974) 901.