

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NaCl KONCENTRACIJE 0,1 mol dm⁻³

Botić, Anamarija

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:167:205358>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-06**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NaCl
KONCENTRACIJE 0,1 mol dm⁻³

ZAVRŠNI RAD

ANAMARIJA BOTIĆ

Matični broj: 1390

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NaCl
KONCENTRACIJE $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

ZAVRŠNI RAD

ANAMARIJA BOTIĆ

Matični broj: 1390

Split, rujan 2023.

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

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TIN IN THE NaCl
SOLUTION CONCENTRATION 0.1 mol dm^{-3}

BACHELOR THESIS

ANAMARIJA BOTIĆ

Parent number: 1390

Split, September 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko – tehnološki fakultet

Preddiplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Grubač

ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NaCl KONCENTRACIJE 0,1 mol dm⁻³

Anamarija Botić, 1390

Sažetak: Ispitano je korozijsko ponašanje kositra u 0,1 mol dm⁻³ otopini NaCl metodama linearne polarizacije u uskom i širokom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga te metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije tijekom 5 sati boravka elektrode u elektrolitu. Polarizacijske krivulje analizirane su metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca te metodom Stern-Geary i određeni su korozijski kinetički parametri. Impedancijski spektri kositra u elektrolitu modelirani su ekvivalentnim električnim krugom s dvije vremenske konstante.

Ključne riječi: kositar, korozija, linearna polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Rad sadrži: 44 stranice, 26 slika, 4 tablice, 0 priloga, 20 literaturnih referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

- | | |
|-------------------------------------|-------------|
| 1. prof. dr. sc. Senka Gudić | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović | član |
| 3. prof. dr. sc. Zoran Grubač | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Splitu

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study of Chemical Technology, Orientation Chemical engineering

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Mentor: Zoran Grubač, PhD, Professor

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TIN IN THE NaCl SOLUTION CONCENTRATION 0,1 mol dm⁻³

Anamarija Botić, 1390

Abstract: Corrosion behavior of tin in 0,1 mol dm⁻³ NaCl solution was tested using linear polarization methods in a narrow and wide potential range around the open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy during 5 hours of the electrode immersion in the electrolyte. The polarization curves were analyzed using Tafel line extrapolation method and the Stern-Geary method and the corrosion kinetic parameters were determined. The impedance spectra of tin in the electrolyte are modeled by an equivalent electrical circuit with two time constants.

Key words: tin, corrosion, linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy

Thesis contains: 44 pages, 26 figures, 4 tables, 0 supplements, 20 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--------------------------------------------|--------------|
| 1. Senka Gudić, PhD, Full Professor | chair person |
| 2. Ladislav Vrsalović, PhD, Full Professor | member |
| 3. Zoran Grubač, PhD, Full Professor | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Zorana Grubača u razdoblju od veljače do rujna 2023. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na velikoj pomoći, strpljivosti te stručnom vodstvu prilikom izrade završnog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na velikoj podršci tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti otopinu NaCl zadane koncentracije
2. Pripremiti elektrodu od kositra
3. Ispitati korozijsko ponašanje kositra u pripremljenoj otopini metodama linearne polarizacije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije

SAŽETAK

Ispitano je korozijsko ponašanje kositra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl metodama linearne polarizacije u uskom i širokom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga te metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije tijekom 5 sati boravka elektrode u elektrolitu. Polarizacijske krivulje analizirane su metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca te metodom Stern-Geary i određeni su korozijski kinetički parametri. Impedancijski spektri kositra u elektrolitu modelirani su ekvivalentnim električnim krugom s dvije vremenske konstante.

Ključne riječi: kositar, korozija, linearna polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

ABSTRACT

Corrosion behavior of tin in $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl solution was tested using linear polarization methods in a narrow and wide potential range around the open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy during 5 hours of the electrode immersion in the electrolyte. The polarization curves were analyzed using Tafel line extrapolation method and the Stern-Geary method and the corrosion kinetic parameters were determined. The impedance spectra of tin in the electrolyte are modeled by an equivalent electrical circuit with two time constants.

Key words: tin, corrosion, linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy

SADRŽAJ

UVOD	11
1. OPĆI DIO	
1.1. Elementarni kositar	2
1.1.1. Svojstva i upotreba kositra	5
1.1.2. Spojevi kositra	8
1.1.3. Elektrokemijsko ponašanje kositra.....	9
1.2. Korozija materijala	12
1.2.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja	13
1.2.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja.....	14
1.3. Elektrokemijske mjerne tehnike	16
1.3.1. Metoda linearne polarizacije	16
1.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	18
2. EKSPERIMENTALNI DIO	
2.1. Elektrokemijski reaktor	21
2.2. Elektrode	22
2.3. Otopina elektrolita	23
2.4. Aparatura	23
2.5. Elektrokemijske mjerne tehnike	24
3. REZULTATI	
3.1. Metoda mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga	25
3.2. Metoda linearne promjene potencijala	26
3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	29
4. RASPRAVA.....	31
5. ZAKLJUČAK	42
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA.....	43
7. LITERATURA	44

UVOD

Još od davnina, stari Rimljani su kositar zvali stagnum iz kojeg je nastao naziv stannum. Kao metal, kositar se na zraku često prevlači tankim zaštitnim filmom, a njegovi oksidi su jako stabilni što pridonosi njegovoj otpornosti na koroziju. Zbog toga se kositar u vrlo velikim količinama primjenjuje u prehrambenoj industriji kao i u elektroindustriji. Zbog vrlo široke primjene kositra i njegovog ekonomskog značaja sve češće se proučavaju razne metode kojima bi se spriječila korozija kositra, odnosno metode zaštite od korozije.

U ovom radu je koristeći metode linearne polarizacije u uskom i širokom području potencijala te metodu elektrokemijske impedancijske spektroskopije praćeno elektrokemijsko ponašanje kositra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl. Kontinuiranim praćenjem promjene potencijala s vremenom određene su glavne vrijednosti koje ukazuju na pojavu korozije, odnosno ponašanje kositra prilikom pojave korozije.

1. OPĆI DIO

1.1. Elementarni kositar

Kositar (stannum) je kemijski element koji ima atomski broj 50 i relativnu atomsku masu 118,710. Kemijski simbol mu je Sn.

Kositar je srebrenobijela, veoma sjajna, elastična i mekana kovina, niske temperature tališta i visoke temperature vrelišta.



Slika 1.1. Izgled kositra u elementarnom stanju¹

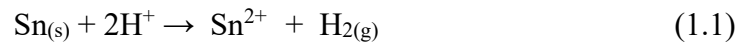
Postotak sadržaja kositra u Zemljinoj kori iznosi 6×10^{-4} %. U prirodi, kositar se ne javlja u elementarnom stanju, već se javlja u obliku 16 minerala koji predstavljaju sulfide i okside kositra. Industrijski je najvažniji (SnO_2) i u malim količinama stanin ($\text{Cu}_2\text{S} \times \text{FeS} \times \text{SnS}_2$).

Kositar i kositrove slitine važne su u industriji i suvremenom životu. Kositar se nalazi u grupi visokovrijednih materijala pa se često nastoji zamijeniti sa drugim materijalima. Danas se najviše troši za izradu bijelog lima od kojeg se izrađuju konzerve. Od slitina

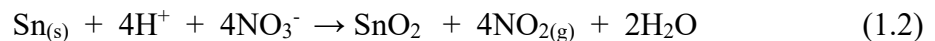
su najvažnije: bronca, slitine za lemljenje, slitine za ležajeve, itd. Od već upotrijebljenog bijelog lima i kositrenih slitina, kositar reciklira iz sekundarnih sirovina.

Kositar pravi spojeve stupnja oksidacije +2 i +4.

U razrijeđenim kiselinama otapa vrlo sporo, dajući odgovarajuće soli²:



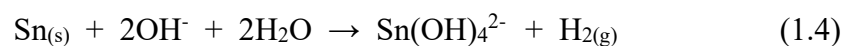
Otapanje kositra u koncentriranim kiselinama je brže, a pri otapanju u koncentriranoj HNO_3 nastaje SnO_2 :



Lako reagira i sa halogenim elementima:



Kositar se također otapa i u lužinama, i tada nastaju stanati (II):



Kositar se nalazi u dvije alotropske modifikacije: bijeli (β -kositar) i sivi kositar (α -kositar), a razlikuju po kovnosti i relativnoj gustoći. Moguć je i prijelaz bijelog kositra u sivi pri temperaturi od 13,2 °C za što se koristi naziv “kositrena kuga”. Sivi kositar je kubičan i formira se sa značajnom promjenom volumena koja ima tendenciju da rezultira dezintegracijom materijala. Međutim, transformacija je kinetički spora, iako se može potaknuti mehaničkom deformacijom i odgoditi ili učinkovito potisnuti na niže temperature. Stoga se transformacija često ne može lako razlikovati od korozije.³

Osnovna svojstva kositra prikazana su u tablici.

Tablica 1. Osnovna svojstva kositra⁴

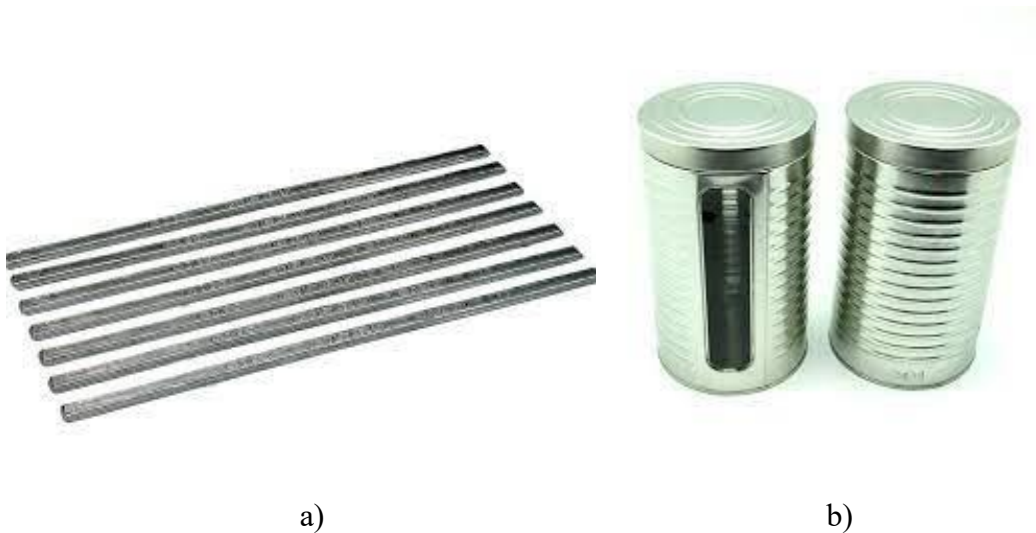
Simbol	Sn
Elektronska konfiguracija atoma	$4d^{10}5s^25p^2$
Atomski broj	50
Relativna atomska masa	118,710
Gustoća / g cm^{-3}	7265 kg/m^{-3}
Talište / °C	231,93
Vrelište / °C	2601,85

1.1.1. Svojstva i upotreba kositra

Kositar u elementarnom stanju je veoma sjajan metal. Jako je mekan što mu omogućuje sposobnost valjanja u tanke folije. Vrlo dobro se polira do visokog sjaja, a ima i visoku reflektivnost površine. Stabilan je na zraku, a često se upotrebljava kao zaštitna prevlaka na brojnim metalima, naročito na željezu kojega štiti od korozije. Ta vrsta prevlake naziva se bijeli lim.

Zbog mogućnosti prevođenja kositra u jako tanke folije, kositar se u velikoj mjeri upotrebljava kao materijal kojim se izrađuju brojne ambalaže, poput ambalaže za pakiranje hrane, izrada konzervi za hranu ili izrada limenki za piće.

Na slici 1.2 prikazani su neki proizvodi izrađeni od kositra.



Slika 1.2. Proizvodi od kositra a) štapići za lemljenje, b) limenke za prehrambenu industriju⁵

Zbog svoje male čvrstoće i ograničene topljivosti većine elemenata industrijska uporaba kositra je vrlo ograničena. Međutim, kositar je neophodan u brojnim legurama gdje je manji sastojak (npr. u bakar-kositrenim broncama) i također tamo gdje je glavna komponenta (npr. u kositru).

Najvažniji oblici u kojima se koristi kositar su:

- kositar koji ima više od 99% čistoće se koristi za specijalizirane primjene
- kositar očvrstnut dodavanjem 1-2% Cu ili Sb
- kositar s 90-95% Sn, 4-8% Sb i 1-2% Cu
- meki lemovi koji sadrže kositar i olovo u svim omjerima
- bezolovni meki lemovi s >90% Sn i dodacima srebra, bakra, bizmuta, indija ili cinka;
- nosivi metali 'visokog kositra' sa širokim rasponom udjela kositra, antimona, bakra i olova
- legure za tlačni lijev koje sadrže 7-8% Sn s antimonom, bakrom i olovom

Korozijsko ponašanje kositra i legura kositra, bez obzira na njihov oblik, je slično osim u slučaju lemova i metala za ležajeve gdje širok raspon sastava i posebne zadaće materijala stvaraju posebne probleme. Nečistoće koje su vjerojatno prisutne u čistom kositru vjerojatno neće utjecati na njegovu otpornost na koroziju, zbog manjih učinaka na brzinu oksidacije u zraku. Nizak sadržaj aluminijsa, međutim, može rezultirati stalnim intergranularnim napadom vode, dok dodatak antimona neutralizira ovaj učinak. Iako se čini da je 0,1 % magnezija podnošljivo, veće količine proizvode učinke koje se javljaju u prisustvu aluminijsa.⁶

Osim već spomenutih posebnih namjena u lemovima i ležajevima te kao prevlake, fizička svojstva kositra se također mogu iskoristiti kao zaštita od korozije u gotovo neutralnim uvjetima. Kositar se tradicionalno koristio u mnogim primjenama u prehrambenoj industriji, iako se u takvim primjenama danas sve više koriste jeftiniji materijali, poput nehrđajućeg čelika i polimera. Limena cijev izrađena od bijelog lima može se koristiti za kondenzaciju pare za destiliranu vodu visoke čistoće, kao transporter piva i bezalkoholnih pića, posebno u zavojnicama kroz rashladne medije.

Neki farmaceutske i prehrambene proizvodi pakiraju se u sklopive limene tube, a obloge od staniola koriste se na plutenim čepovima za staklenke i boce.

1.1.2. Spojevi kositra

Kositar stvara velik broj anorganskih i organskih spojeva u kojima ima oksidacijski broj +2 i +4. Spojevi oksidacijskog broja +4 su stabilniji, a pretežito su kovalentni.

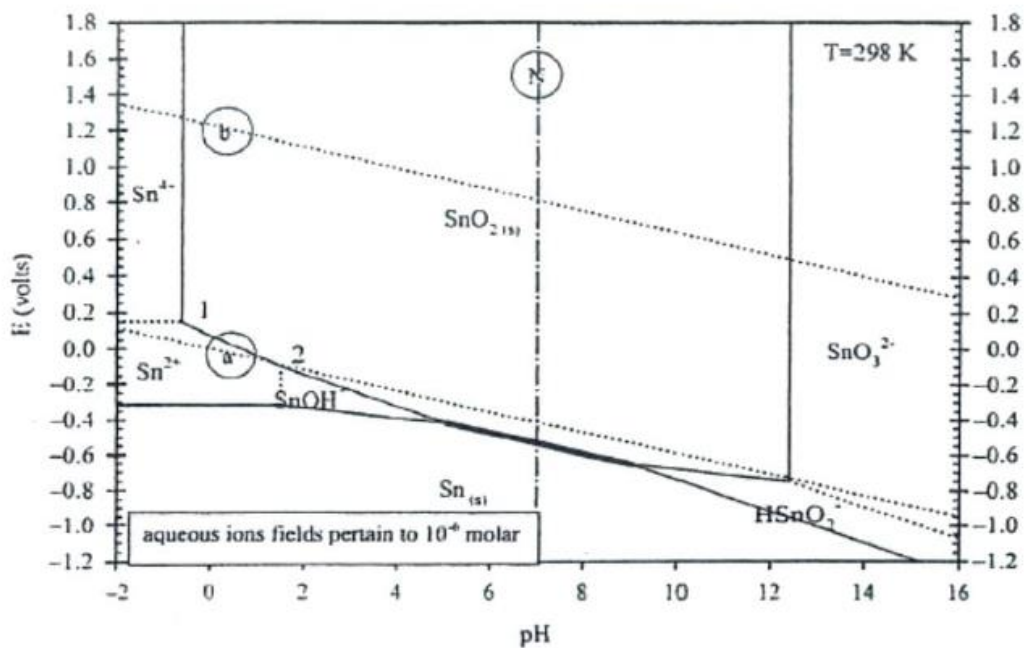
Neki od važnijih spojeva su:⁷

- Kositrovi(II) halogenidi (SnCl_2 , SnF_2 , SnI_2 i SnBr_2) – reducensi su, a od njih je najznačajniji klorid koji iz vodene otopine kristalizira kao dihidrat.
- Kositrov(II) hidroksid (Sn(OH)_2) - reakcijom kositrovih(II) soli i lužina nastaje kao bijel, a u vodi teško topljiv talog. S kiselinama daje odgovarajuće soli ($\text{Sn(NO}_3)_2$, SnSO_4), a s lužinama stanat-ion (HSnO^{2-}) koji je u lužnatom mediju snažno redukcijsko sredstvo.
- Kositrov(II) oksid (SnO) – visoko polimeriziran spoj slojevite strukture. Bezvodan je, tamnomodar i crn kristal.
- Kositrov(II) sulfid (SnS) – taloži se kao smeđi talog uvođenjem H_2S u otopine s Sn^{2+} ionima. Vrlo lako se otapa u koncentriranoj HCl i disulfidima.
- Kositrov(IV) klorid (SnCl_4) - javlja se kao bezbojna tekućina koja se vodi dobro otapa, dok se na zraku dimi. Na vlažnom zraku prelazi u polučvrstu kristalnu masu hidrata ($\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ tzv. kositreni maslac).
- Kositrov(IV) oksid (SnO_2 , kasiterit) – netopljiv je u vodi, kiselinama i lužinama, a slabo se otapa u vrućim i koncentriranim kiselinama i lužinama. Koristi se za proizvodnju mliječnog i mutnog stakla.
- Kositrov(IV) hidroksid (Sn(OH)_4) - nastaje kao talog dodatkom lužine otopinama Sn^{4+} spojeva. Amfoteran je kao svjež talog, a duljim stajanjem ili kraćim zagrijavanjem nastaje oblik netopljiv u kiselinama i lužinama.
- Kositrov(IV) sulfid (SnS_2) - javlja se u obliku zlatnosjajnih prozirnih listića. Koristi se kao brončana boja za bojanje drva (okvira za slike).

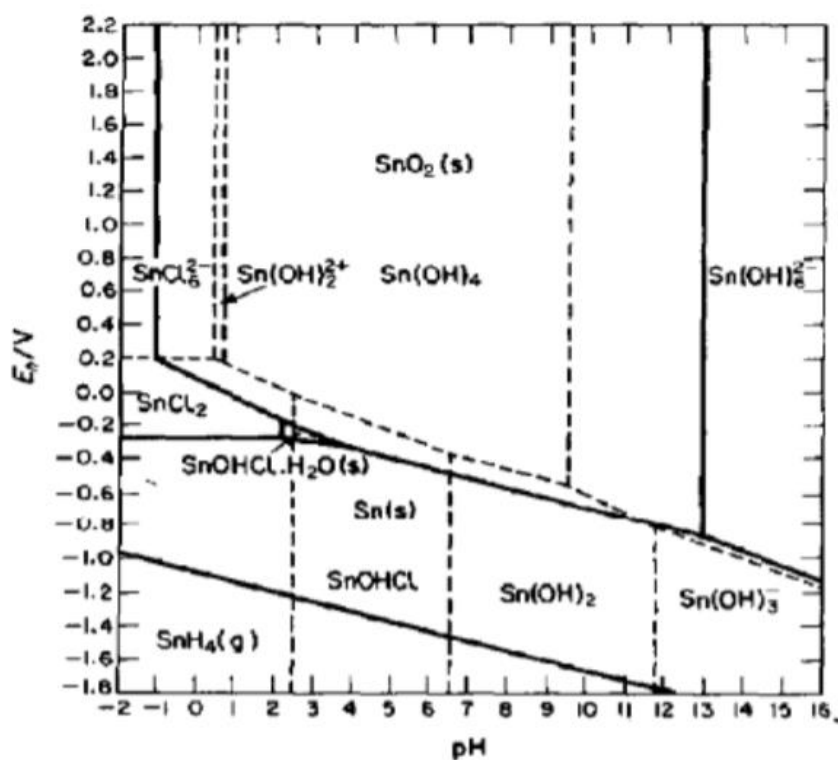
1.1.3. Elektrokemijsko ponašanje kositra

Pourbaixov dijagram prikazuje termodinamičke stabilne faze koje su moguće te se pomoću njega procjenjuje utjecaj pH vrijednosti na ponašanje određenog metala u otopini elektrolita. Dijagramom se predviđaju teorijski uvjeti korozije određenog metala u ovisnosti o otopini. Na slici 1.3. je prikazan Pourbaixov dijagram kositra u H₂O na temperaturi od 25°C, a na slici 1.4. prikazan je Pourbaixov dijagram za kositar u otopini NaCl. Dane su vrijednosti standardnih redukcijskih potencijala na osnovu kojih su konstruirani Pourbaixovi dijagrami.⁸





Slika 1.3. Pourbaixov dijagram kositra u H₂O pri temperaturi od 25°C⁹



Slika 1.4. Pourbaixov dijagram kositra u otopini NaCl koncentracije 0,1 mol dm⁻³ pri temperaturi od 25°C⁹

Isprekidane linije označavaju redoks potencijale otopine koja je u ravnotežnom stanju s vodikom i kisikom. Vodoravne linije označavaju redoks potencijale koji su neovisni o pH, a okomite linije predstavljaju ravnoteže koje su neovisne o promjeni valencije pa su samim time neovisne i o potencijalu. Sve linije u dijagramu koje imaju nagib odgovaraju redoks ravnoteži koja ovisi o pH.¹⁰

Pourbaixov dijagram za kositar odnosi se samo na otopine u kojima ne dolazi do stvaranja spojeva kositra koji su netopljivi. Kositar je slabo aktivan metal sa svojom domenom stabilnosti ispod one ravnoteže vodika, odnosno korodirat će u kiselini, razvijajući vodikov plin. Plemenitiji je od željeza i nikla, ali malo manje plemenit od olova. Kositar pokazuje širok raspon pasivnosti zbog stabilnosti kositrovog(IV) oksida, SnO₂. Međutim, kositar će se otopiti u obliku iona pri pH nižim od 2. Kao što je prikazano na dijagramu, u područjima gdje je moguće otapanje kositra, brzina korozije može biti vrlo niska. To je zato što je preveliki prenapon za razvijanje vodika na kositru visok, osobito u kiseloj otopini. Njegova topljivost u kiselinama ili lužinama (modificirana visokim prenaponima vodika) i stvaranje kompleksnih iona (osobito s organskim kiselinama) temelj su njegovog općeg korozijskog ponašanja.

1.2. Korozija materijala

Korozija je trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem fluida (plinova ili kapljevina). Korozijsko djelovanje razara metale, a sudjeluje i u oštećenju organskih materijala (polimernih materijala, drva). Dolazi od latinske riječi *corrodere* što znači nagristi. Intenzitet korozije kao i druge karakteristike korozije ovise o samoj prirodi materijala koji korodira (unutarnji čimbenici) te o okolini u kojoj se taj materijal nalazi (vanjski čimbenici).

Unutarnji čimbenici korozije su:

- sastav materijala
- struktura
- stanje njegove površine
- oblik materijala

Vanjski čimbenici korozije su:

- fizikalni uzroci (temperatura, svjetlost)
- kemijski uzroci (vlaga, svjetlost)
- elektrokemijski uzroci
- biološki uzroci (mikroorganizmi, gljivice)

Budući da je područje korozije materijala raznovrsno i široko postoji jako puno podjela korozijskih procesa. Stoga je najjednostavnije klasificirati koroziju prema mehanizmu procesa, prema mediju u kojem se materijal nalazi te prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja. Na slici 1.5. je vidljiv shematski prikaz korozijskih procesa.



Slika 1.5. Shematski prikaz klasifikacije korozijskih procesa¹¹

1.2.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja

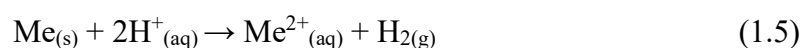
Prema mehanizmu djelovanja korozija se dijeli na:

- kemijsku koroziju
- elektrokemijsku koroziju

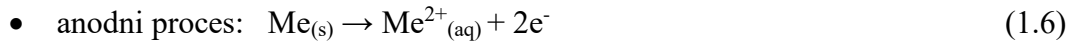
Kemijska korozija zbiva se na metalima koji su kontaktu s neelektrolitom (medij koji ne provodi električnu struju). Pri tome nastaju spojevi metala s nemetalima, najčešće oksidi i sulfidi. U kemijsku koroziju također spada i plinska korozija koja je uzrokovana djelovanjem plinova pri visokim temperaturama.

Elektrokemijska korozija odvija se na metalima koji su u kontaktu sa elektrolitom (vodene otopina kiselina i lužina, otopine soli i voda) pri čemu se odvijaju reakcije oksidacije i redukcije.

Otapanje metala u otopini kiseline se može prikazati na sljedeći način¹²:



Ako se ova reakcija rastavi na dvije reakcije, tj. na reakciju koja se odvija na anodi te reakciju koja se odvija na anodi dobije se:



- katodni proces:

u kiselom mediju

- a) bez kisika



- b) sa kisikom



u neutralnom mediju



1.2.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja

Prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja korozija može biti:

- Opća korozija
- Lokalna korozija
- Selektivna korozija
- Interkristalna korozija

Opća korozija je oblik korozije koji se najčešće javlja, a zahvaća približno jednoliku površinu materijala. Ovaj oblik korozije je najmanje opasan.

Lokalna korozija javlja se intenzivno samo na jednom dijelu oštećenog materijala. Može biti pjegasta, jamičasta i kontaktna korozija. Pjegasta korozija plitko zahvaća samo anodna mjesta te ima karakteristične pjege ružnog izgleda. Jamičastu koroziju karakteriziraju jamice koje se javljaju na mjestima korozijskog razaranja. Do kontaktne korozije dolazi prilikom kontakta dvaju dijelova u elektrolitu.

Selektivna korozija napada samo jednu od komponenti sustava.

Interkristalna korozija je slična lokalnoj koroziji pri čemu se ona širi napadajući kristal na površini i tako ulazi u dubinu. Posljedica interkristalne korozije je lom materijala ili čak raspad materijala na zrna.¹³

Neka od korozijskih onečišćenja prikazana su na slici 2.6.



a)



b)



c)



d)



e)

Slika 1.6. Primjeri oblika oštećenja iza svakog oblika korozije: a) opća korozija, b) pjegasta korozija, c) jamičasta korozija, d) kontaktna korozija, e) interkristalna korozija¹⁴

1.3. Elektrokemijske mjerne tehnike

1.3.1. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna elektrokemijska metoda gdje se mjerenje temelji na kontinuiranoj promjeni potencijala u uskom području oko potencijala otvorenog strujnog kruga, najčešće ± 20 mV. Polarizacijski otpor predstavlja mjeru otpora metala prema koroziji, a definira se kao nagib krivulje struja-potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala. Prema Mansfeldu odnos struje i potencijala u tom području je linearan.¹⁵ Vrijednost polarizacijskog otpora, R_p , se računa prema izrazu:

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (1.10)$$

gdje je S površina, I je jakost struje, a j gustoća struje.

Polarizacijski otpor se određuje na način da se prvo snimi polarizacijska krivulja te se u blizini korozijskog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, odredi nagib pravca koji predstavlja polarizacijski otpor. Zatim se izračuna korozijska struja koristeći eksperimentalne podatke, a parametar B se dobije iz nagiba Tafelovih pravaca.

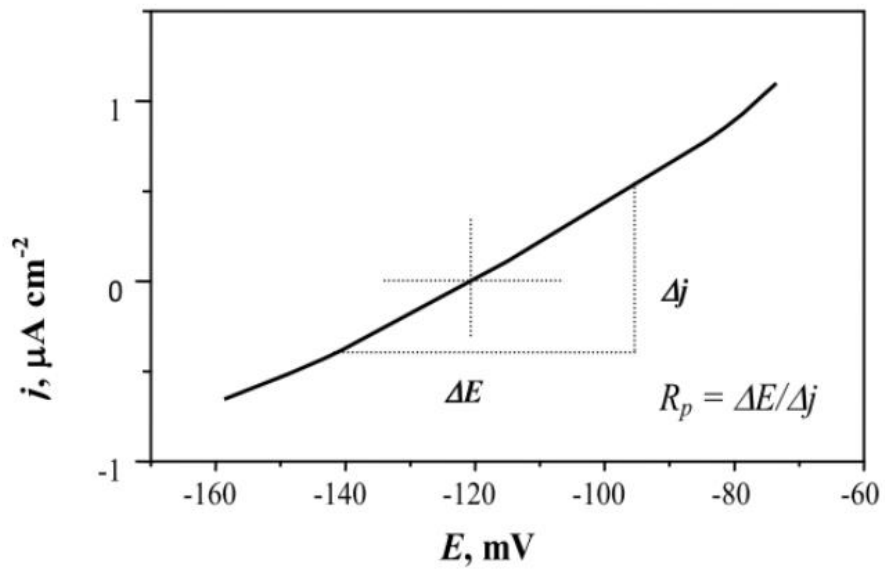
$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a b_k)R_p} \quad (1.11)$$

Gdje su:

b_k - katodni Tafelov pravac

b_a - anodni Tafelov pravac

j_{kor} - korozijska struja



Slika 1.7. Određivanje polarizacijskog otpora¹⁶

1.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Korištenjem elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava tj. promjene površine elektroda pa je EIS idealna metoda za proučavanje korozije. Metoda se temelji na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju (kao funkciji frekvencije). U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \times R \quad (1.12)$$

Pri čemu je:

E – potencijal

I – struja

R – otpor

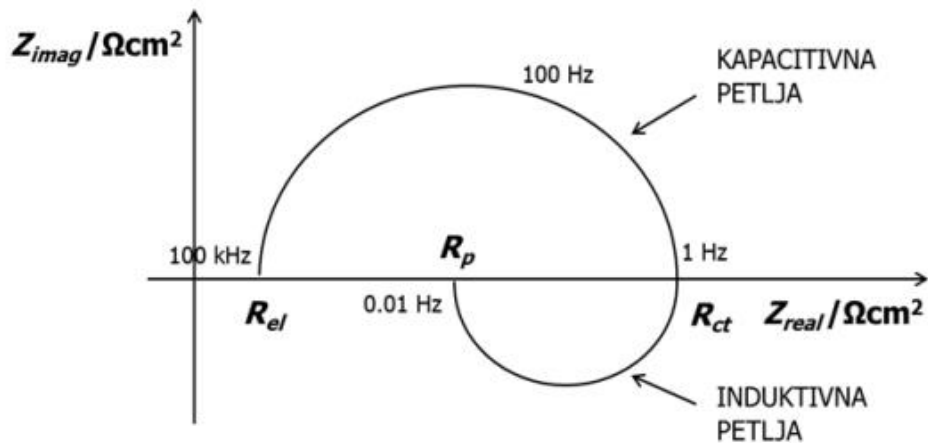
Kod istosmjernih struja frekvencija f je jednaka nuli, dok je kod izmjeničnih različita od nule pa vrijedi jednadžba:

$$E = I \times Z \quad (1.13)$$

gdje je Z impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije se zasniva na mjerenju impedancija u širokom spektru frekvencija, najčešće od 0,01 Hz do 100 Hz.¹⁷

Dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima, a najpoznatiji od njih su Nyquistov i Bodeov dijagram. Na slici 1.8. je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Nyquistov dijagram elektrokemijskih impedancijskih spektara prikazuje ovisnost imaginarnu komponentu impedancije, Z_{imag} o realnoj komponenti impedancije, Z_{real} . Bodeov prikaz prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije $|Z|$ i faznog kuta θ o logaritmu frekvencije f .

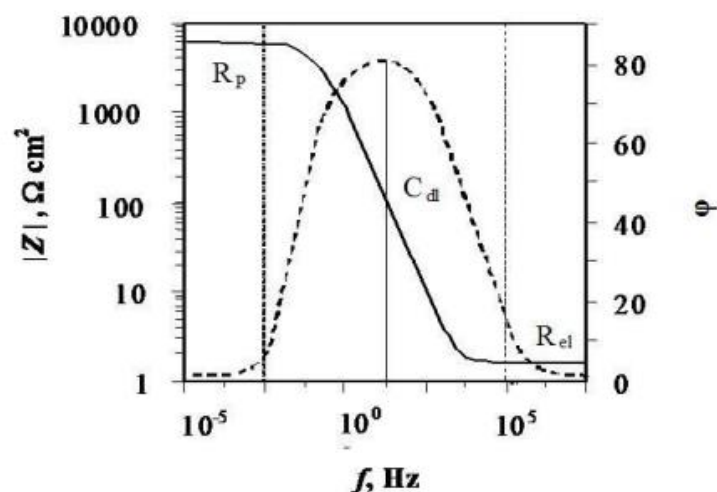


Slika 1.8. Nyquistov dijagram za elektrokemijski sustav¹⁸

Iz vrijednosti za polarizacijski otpor, može se izračunati vrijednost gustoće korozijske struje prema jednadžbi:

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (1.14)$$

Bodeov dijagram prikazuje impedancijske spektre pomoću ovisnosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta θ o logaritmu frekvencije f .¹⁷



Slika 1.9. Bodeov dijagram za elektrokemijski sustav¹⁸

Na slici 1.9. prikazan je Bodeov dijagram. Pri nižim vrijednostima frekvencija zastupljeniji je R_p , pri višim frekvencijama izraženiji je otpor elektrolita R_{el} , dok fazni kut postiže svoj maksimum pri srednjim frekvencijama. Na ovaj način se može izračunati kapacitet dvosloja, C_{dl} , iz jednadžbe:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (1.15)$$

Iz podataka dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se dobiti korisni podaci o prirodi ispitanog elektrokemijskog sustava (otpor elektrolita, polarizacijski otpor, otpor prijelazu naboja na granici faza itd.).

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Elektrokemijski reaktor

Za sva elektrokemijska mjerenja korištena je staklena elektrokemijska ćelija u koju su uronjene tri elektrode: radna elektroda, protuelektroda te referentna elektroda. Radna elektroda bila je izrađena od 99.99% čistog kositra, protuelektroda je od platine, a kao referentna elektroda je korištena Ag/AgCl/zasićeni KCl elektroda.

Tijekom cijele provedbe eksperimentalnog dijela radna elektroda je uvijek bila pripremana na isti način te su elektrode uvijek imale isti položaj u reaktoru.



Slika 2.1. Elektrokemijski reaktor

2.2. Elektrode

Radna elektroda bila je izrađena od 99,99% čistog kositra proizvođača Goodfellow. Elektroda je izrađena od valjka kositra promjera 6 mm. Kontakt s instrumentom ostvaren je lemljenjem bakrene žice na jedan kraj valjka. Žica je provučena kroz staklenu cjevčicu. Valjak i dno staklene cjevčice zaštićeni su poliesterom tako da je samo jedna baza valjka bila u kontaktu s elektrolitom. Površina P same elektrode koja ja bila u kontaktu sa elektrolitom iznosila je $0,2827 \text{ cm}^2$.

Na početku svakog mjerenja, površina elektrode je mehanički obrađena vodobrusnim papirima različite finoće. Prvo je brušena brusnim papirom gradacije 800, a zatim je završna glatkoća i zrcalni sjaj dobiven brušenjem papirom gradacije 1000. Nakon toga je elektroda isprana destiliranom vodom te uronjena u ultrazvučnu kupelj u trajanju od 3 minuta zbog još boljeg ispiranja. Elektroda je osušena na zraku te uronjena u otopinu elektrolita kako bi se pristupilo mjerenju.



Slika 2.2. Radna elektroda izrađena od kositra

Kao protuelektroda korištena je vrlo tanka pločica koja je izrađena od platine, a postavljena je točno nasuprot radne elektrode kako bi se omogućila uspostava simetričnog homogenog polja.

Referentna elektroda je bila elektroda Ag/AgCl/zasićeni KCl tvrtke Radiometer Analytical, Model XR300, čiji je potencijal $-0,199$ V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SHE).

2.3. Otopina elektrolita

Za sva mjerenja korištena je otopina NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koja je pripravljena otapanjem $5,844$ g soli NaCl (proizvođač Gram mol, Zagreb) u destiliranoj vodi tako da je konačni volumen otopine iznosio $1,0 \text{ dm}^{-3}$. pH priređene otopine iznosio je 7. Volumen elektrolita u elektrokemijskom reaktoru pri svim mjerenjima iznosio je 100 cm^3 , a temperatura je iznosila 20°C .

2.4. Aparatura

Sva mjerenja su provedena na aparaturi sa slike 2.3 koja se sastojala od:

- potenciostata/galvanostata Solartron SI 1287
- analizatora frekvencija Solartron SI 1255
- elektrokemijske ćelije
- osobnog računala

Potenciostat/galvanostat i analizator frekvencija spojeni su na osobno računalo koje je služilo za upravljanje njima i prikupljanje eksperimentalnih podataka. Za upravljanje instrumentima i prikupljanje podataka korišteni su računalni programi CorrWare i

ZView, dok su za analizu podataka korišteni CView i ZPlot. Svi programi proizvod su tvrtke Scribner Associates, Inc..



Slika 2.3. Aparatura korištena za izvođenje mjerenja

2.5. Elektrokemijske mjerne tehnike

Elektrokemijske metode omogućuju primjenu različitih elektrokemijskih tehnika za određivanje brzine korozije nekog materijala te načinu djelovanja inhibitora. Metode su zasnovane na Faradayevim zakonima, a dovode u vezu fluks mase po jedinici površine i vrijeme sa strujnim fluksom i vrijeme sa strujnim tokom. Koriste se dvije različite tehnike, s istosmjernom (DC tehnike) i izmjeničnom strujom (AC tehnike).⁹

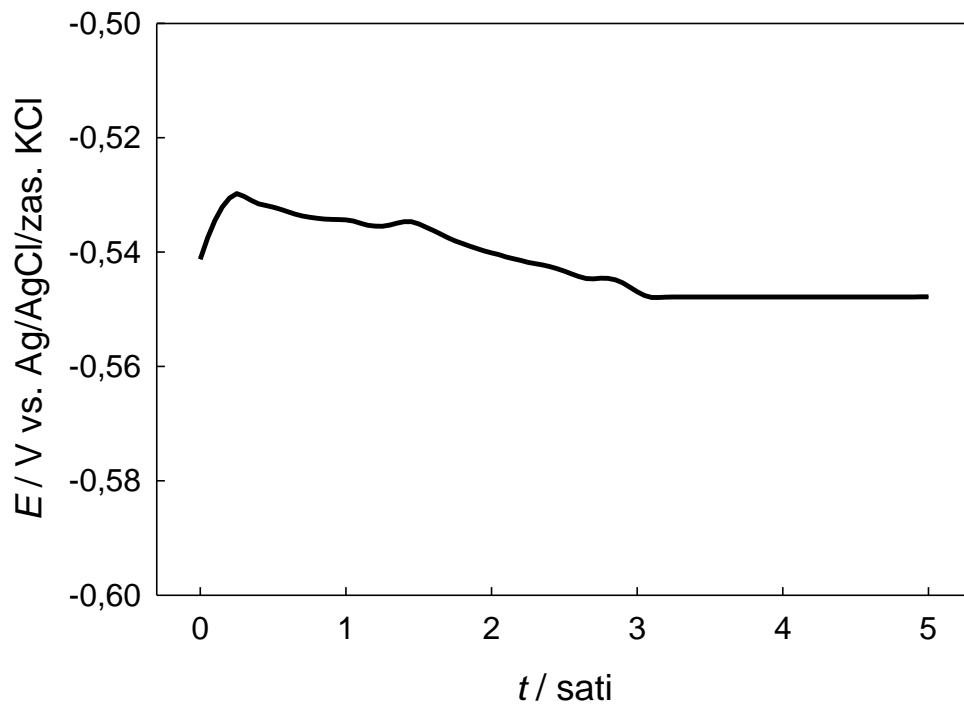
U eksperimentalnim mjerenjima pri određivanju elektrokemijskog ponašanja kositra u $0,1\text{mol dm}^{-3}$ otopini NaCl korištene su elektrokemijske metode: mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, linearna polarizacija te elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).

3. REZULTATI

3.1. Metoda mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga

Metodom mjerenja potencijala otvorenog strujnog kuga se određuje napon galvanskog članka sastavljenog od radne elektrode (Sn) i odabrane referentne elektrode koja ima stalan definiran potencijal.

Mjerenja su provedena u osnovnoj $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl pri temperaturi 20°C kroz vremenski period od 5 sati. Korištenjem programa CorrWare kontinuirano je bilježena vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga kositra, tj. vrijednost napona između radne i referentne elektrode.



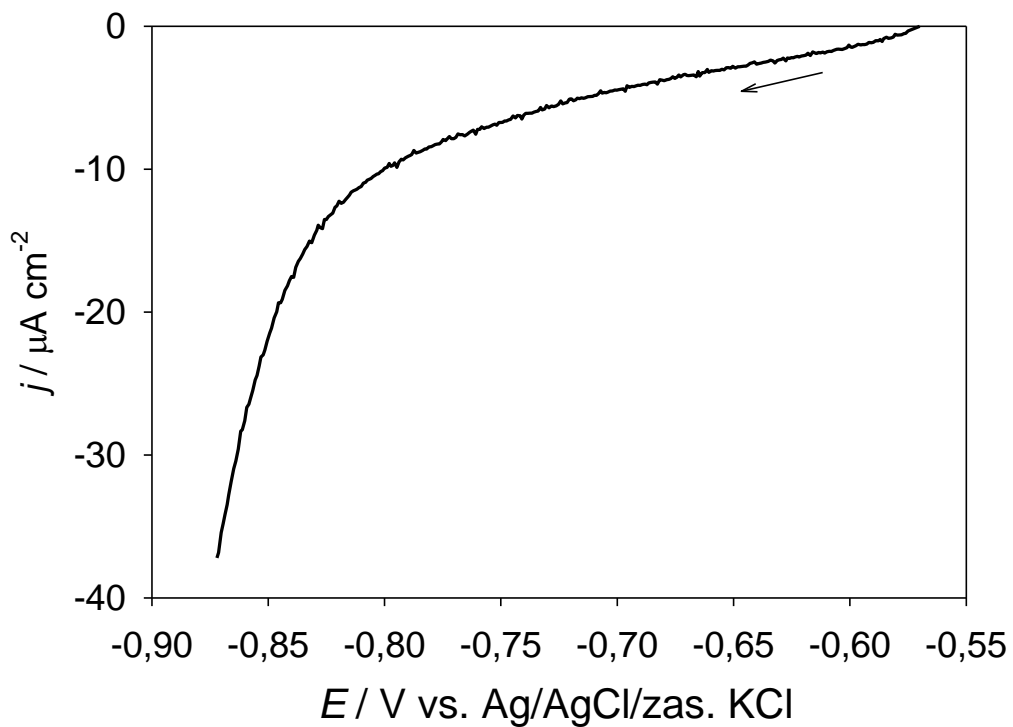
Slika 3.1. Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za Sn elektrodu tijekom boravka u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

3.2. Metoda linearne promjene potencijala

a) Široko područje potencijala

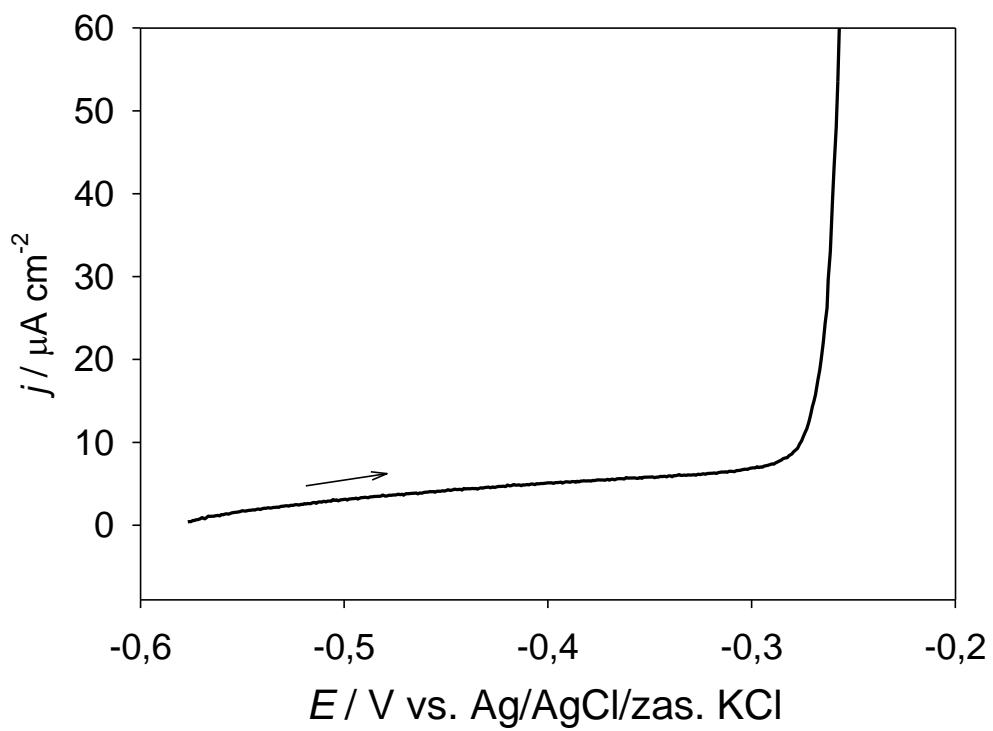
Linearne polarizacijske krivulje kositra o otopina NaCl snimljene su polazeći od potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{ocp}) u katodnom smjeru i u anodnom smjeru. Krivulje su snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1} .

Katodna polarizacijska krivulja snimljena je polazeći od E_{ocp} do potencijala koji je $0,3 \text{ V}$ katodno u odnosu njega (slika 3.2.). Anodna polarizacijska krivulja snimljena je polazeći od E_{ocp} do potencijala koji je $0,4 \text{ V}$ anodno u odnosu na njega (slika 3.3.).



Slika 3.2. Katodna polarizacijska krivulja elektrode od kositra u $0,1 \text{ M}$ otopini NaCl.

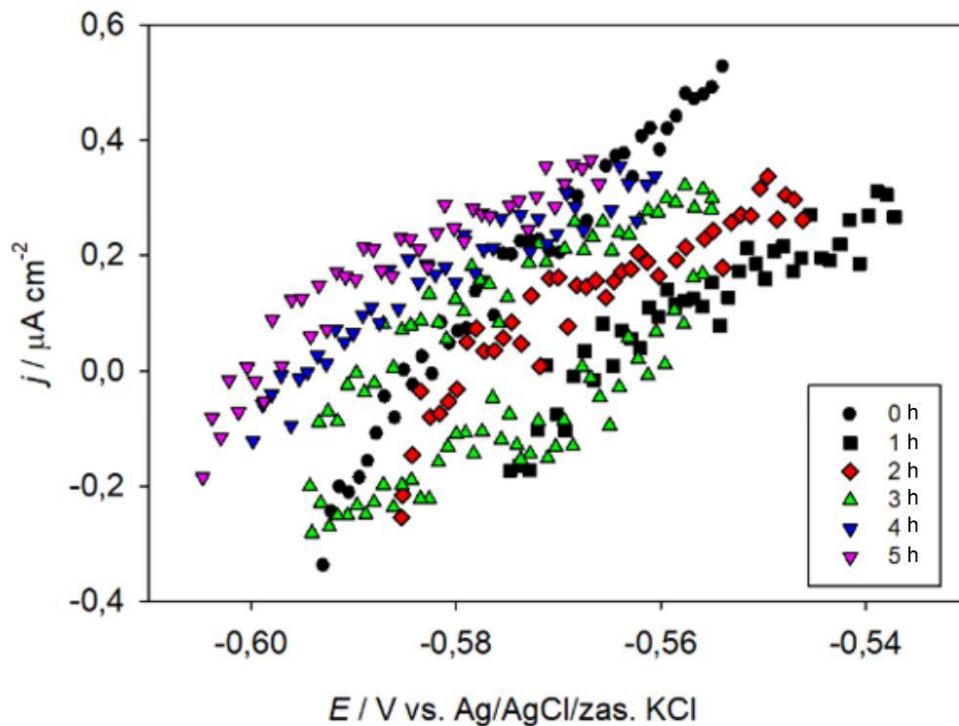
Brzina promjene potencijala $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



Slika 3.3. Anodna polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 0,1 M otopini NaCl. Brzina promjene potencijala $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

b) Usko područje potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga

Linearne polarizacijske krivulje su snimljene u uskom području potencijala ± 15 mV vs. E_{ocp} brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1} . Mjerenja su provedena polazeći od potencijala koji je 15 mV negativniji u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga do potencijala koji je 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Dobivene struja – potencijal karakteristike dobivene za različita vremena boravka elektrode u elektrolitu prikazane su na slici 3.4.



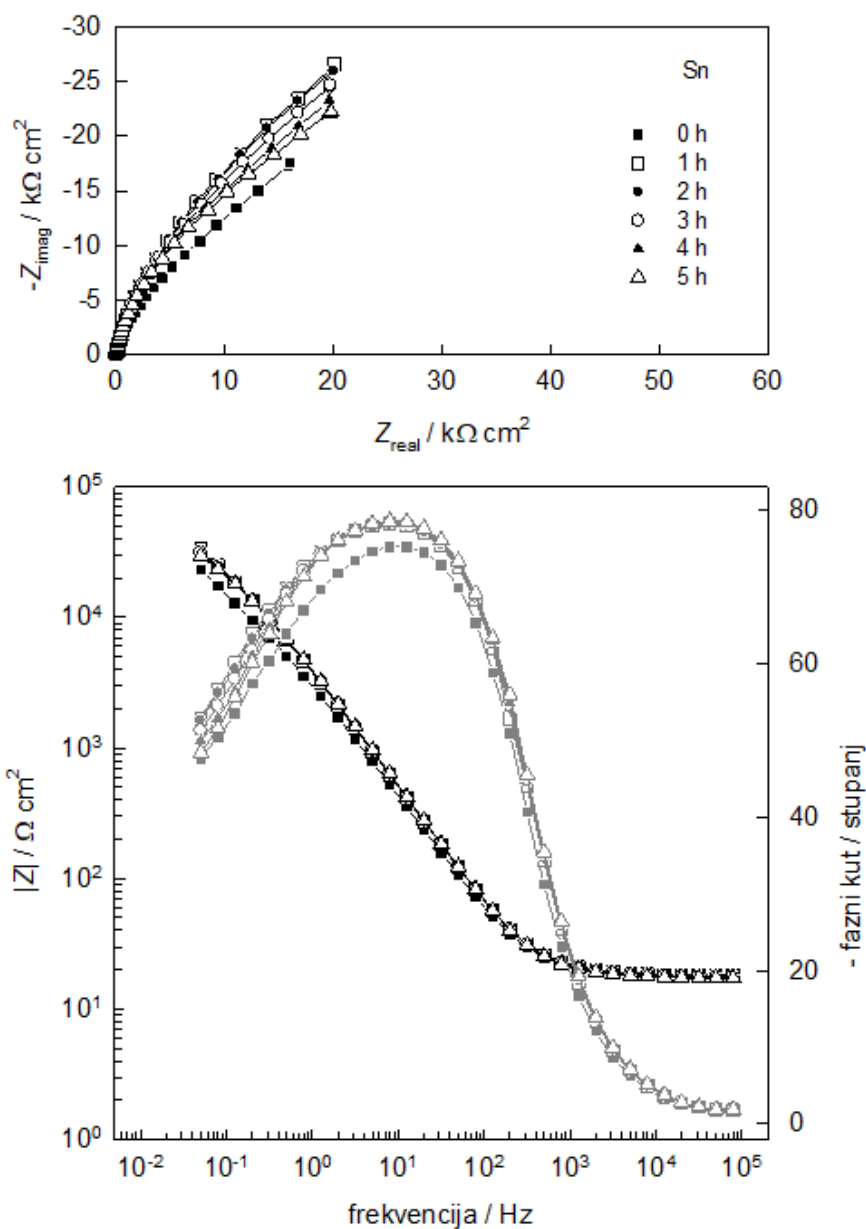
Slika 3.4. Struja - potencijal karakteristike Sn elektrode tijekom boravka u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl u području potencijala $\pm 15 \text{ mV vs. } E_{\text{ocp}}$. Brzina promjene potencijala 1 mV s^{-1} .

3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda koja predstavlja elektrokemijsko ispitivanje koje se temelji na odzivu elektrode prema izmjeničnim naponskim ili strujnim signalima malih amplituda (5-10 mV) te širokog spektra frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Ova metoda je jako korisna prilikom određivanja korozijskog ponašanja metala sa zaštitnim filmom ili bez njega, ispitivanja inhibitora korozije itd.

Impedancijski spektri snimljeni su na potencijalu otvorenog strujnog kruga pod potenciostatskom kontrolom u frekvencijskom području od 100 kHz do 50 mHz s amplitudom pobudnog signala 20 mV. Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{imag} o realnoj komponenti impedancije, Z_{real} , a Bodeov prikaz ovisnosti logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije $|Z|$ i faznog kuta θ o logaritmu frekvencije f .

Na slici 3.5. prikazan je Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara Sn elektrode tijekom boravka u otopini $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 3.5. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara Sn elektrode tijekom boravka u otopini $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

4. RASPRAVA

U ovom radu ispitivano je elektrokemijsko ponašanje kositra u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Za mjerenje su korištene metode mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, linearne polarizacije u širokom i uskom području oko potencijala otvorenog strujnog kruga i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Potencijal otvorenog strujnog kruga praćen je tijekom 5 sati. Dobiveni odziv prikazan je na slici 3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga sa početne vrijednosti od $-0,542 \text{ mV}$ postepeno raste do vrijednosti od $-0,530 \text{ mV}$. Nakon početnog rasta potencijal pada prema stacionarnoj vrijednosti od $-0,545 \text{ mV}$. Stacionarna vrijednost se uspostavila nakon 3 sata. Iz grafa se može zaključiti da se nakon 5 sati zbog korozije potencijal promijenio za 3 mV .

Na slikama 3.2 i 3.3 prikazane su dobivene katodna i anodna linearna polarizacijska krivulja kositra u otopini NaCl. Linearne polarizacijske krivulje su snimljene u širokom području potencijala brzinom promjene potencijala od 10 mVs^{-1} počevši od potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ocp} .

Sa krivulje na slici 3.2 je uočljivo kako katodna struja postepeno raste, a izrazitiji rast se javlja na potencijalu od $-0,8 \text{ mV}$ kada počinje razvijanje vodika.

Anodna polarizacijska krivulja je snimljena na isti način kao i katodna polarizacijska krivulja. Iz slike 3.3 je vidljivo kako anodna struja postepeno raste, dok se nagli porast uslijed proboja površinskog filma zbiva na potencijalu od $-0,32 \text{ mV}$ prema Ag/AgCl/zas. KCl elektrodi.

Iz ovih katodnih i anodnih polarizacijskih krivulja korozijska struja i korozijski potencijal su određeni Tafelovom metodom, tj. metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca. Metoda se temelji se na Butler-Volmerovoj jednačbi, temeljnoj jednačbi elektrokemijske kinetike koja pokazuje ovisnost gustoće struje o narinutom prenaponu:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (4.1)$$

gdje je:

j - gustoća struje, A m^{-2}

j_0 - gustoća struje izmjene, A m^{-2}

η - prenapon (elektrodni potencijal), V , $\eta = E - E_0$

z - broj elektrona

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

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

T - termodinamička temperatura, K

α - koeficijent prijenosa (vrijednosti od 0 do 1)

Kada je prenapon toliko velik da se struja redukcije može zanemariti, jednadžba poprima oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (4.2)$$

odnosno:
$$\eta = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (4.3)$$

koji se može pisati u obliku $\eta = a + b \log j$ – Tafelova jednadžba

U ovoj jednadžbi parametar a predstavlja odsječak na osi y, dok b predstavlja nagib katodnog, odnosno anodnog Tafelovog pravca.

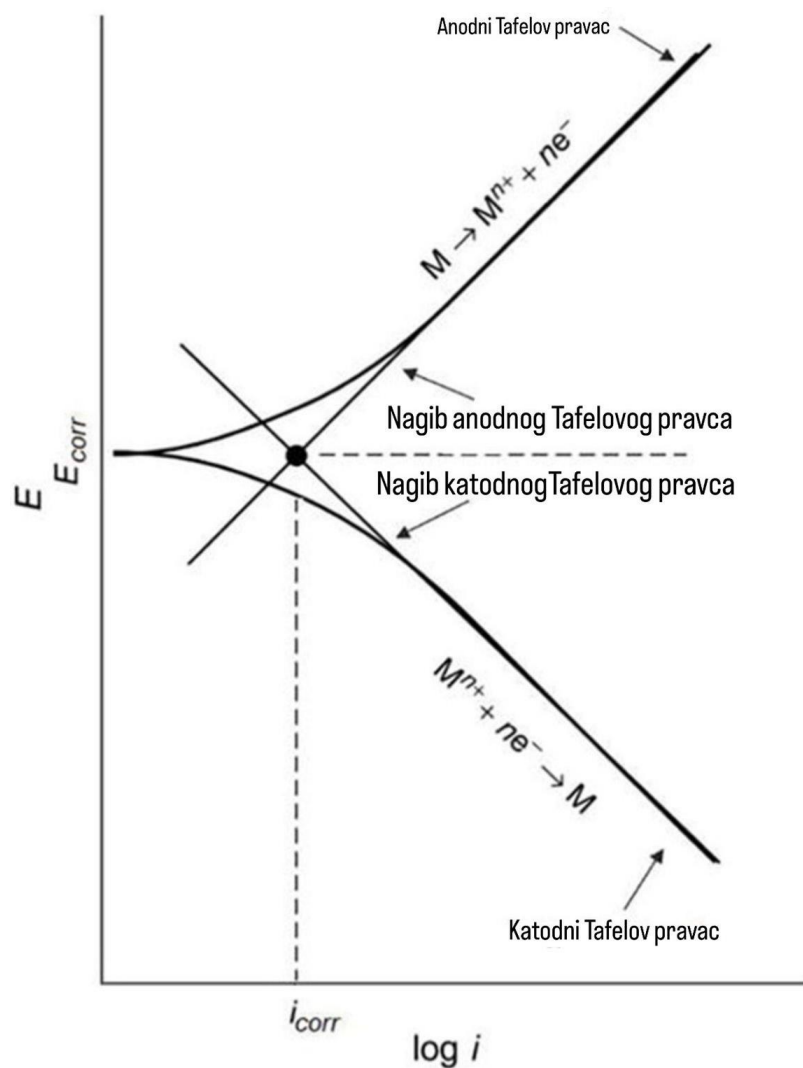
Za anodni Tafelov pravac vrijedi:

$$a_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad b_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (4.4)$$

dok za katodni Tafelov pravac vrijedi:

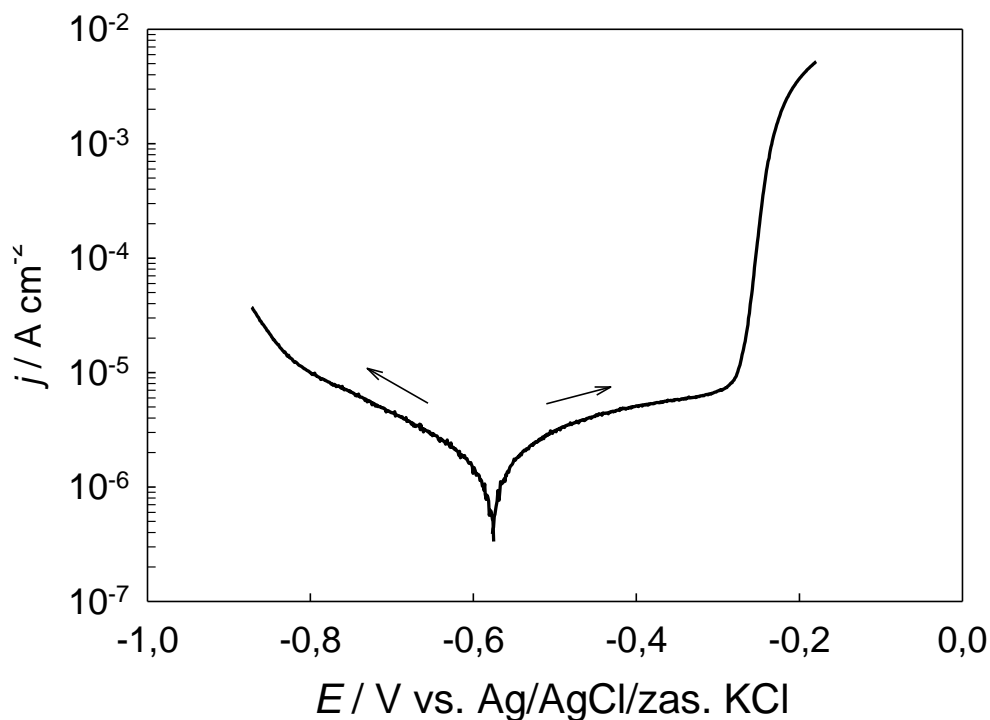
$$a_k = \frac{2,303RT}{zF\alpha} \log j_0 \quad b_k = \frac{-2,303RT}{zF\alpha} \quad (4.5)$$

gdje su a_a i a_k odsječci anodnog i katodnog Tafelovog pravca, a b_a i b_k njihovi nagibi. Dobiveni rezultati u širokom području potencijala prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca iz njihovog sjecišta određuje se vrijednost gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} .



Slika 4.1. Teorijski prikaz katodnog i anodnog Tafelovog pravca¹⁹

Na slikama 3.2 i 3.3. prikazana je linearna ovisnost katodne i anodne polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala. Obje krivulje prikazane su u polulogaritamskom prikazu ovisnost logaritma gustoće struje o potencijalu na slici 4.2. Ovaj prikaz pogodan je za analizu ekstrapolacijom Tafelovih pravaca. Na slici je uočeno postojanje linearnog područja i u katodnom i u anodnom dijelu polarizacijske krivulje te su ta područja povučeni katodni i anodni Tafelov pravac korištenjem programa CorrView. Korozijski kinetički parametri određeni na ovaj način prikazani su u tablici 4.1.



Slika 4.2. Tafelov prikaz katodnih i anodnih polarizacijskih krivulja sa slika 3.2. i 3.3.

Tablica 4.1. Korozijski kinetički parametri Sn elektrode tijekom boravka u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl dobiveni metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca nakon 5 sati boravka elektrode u elektrolitu.

$b_k / \text{mV dec}^{-1}$	$b_a / \text{mV dec}^{-1}$	E_{kor} / V	$j_{kor} / \mu\text{A cm}^{-2}$
-265	654	-0,576	2,63

Kada je polarizacijska krivulja snimljena u blizini potencijala otvorenog strujnog kruga ($\pm 10 \text{ mV}$) nagib krivulje (grafički prikaz struje i potencijala) je otpor. Nagib linije blizu E_{kor} naziva se polarizacijski otpor R_p . Iz njega se gustoća korozijske struje može odrediti korištenjem jednadžbe:

$$j_{kor} = \frac{b_a b_k}{R_p 2.3(b_a + b_k)} \quad (4.6)$$

Za izračunavanje brzine korozije potrebna je struja korozije kao i sljedeći parametri: množina n (g mol^{-1}), gustoća ρ (g cm^{-3}) i površina uzorka A (cm^2) ispitivanog uzorka. U kombinaciji s konstantom (K), jednažba koja se koristi za određivanje brzine korozije je:

$$\text{brzina korozije} = \frac{j_{\text{kor}}Kn}{\rho A} \quad (4.7)$$

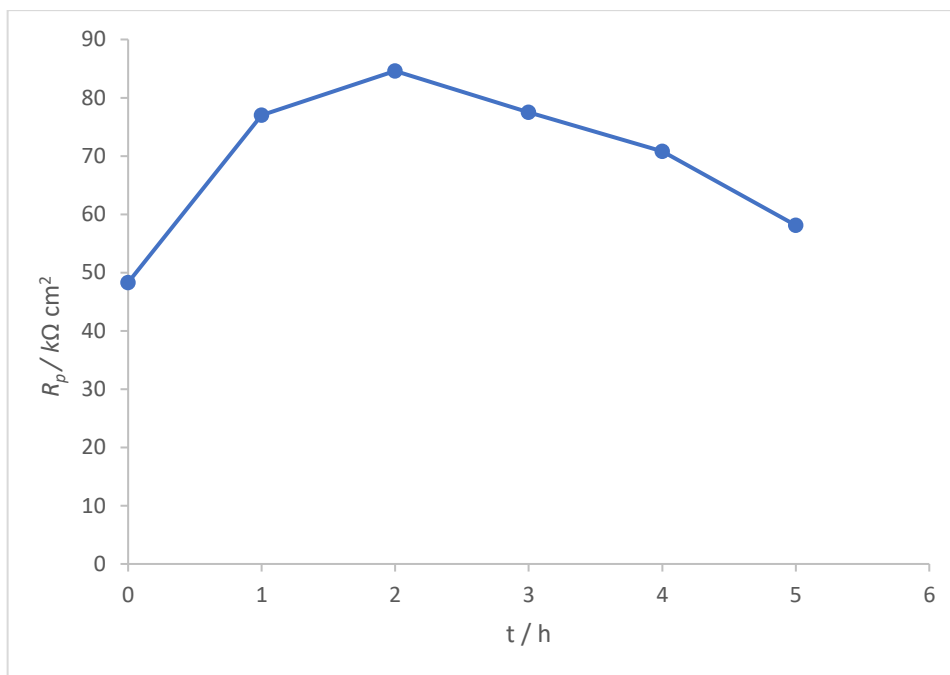
Polarizacijski otpor R_p i gustoća korozijske struje j_{kor} za kositar u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl određeni su iz struja-potencijal krivulja snimljenih uskom području potencijala $\pm 15 \text{ mV}$ vs. E_{ocp} brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1} . R_p i j_{kor} vrijednost prikazane su u tablici 5.2.

Tablica 4.2. Korozijski kinetički parametri Sn elektrode tijekom boravka u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

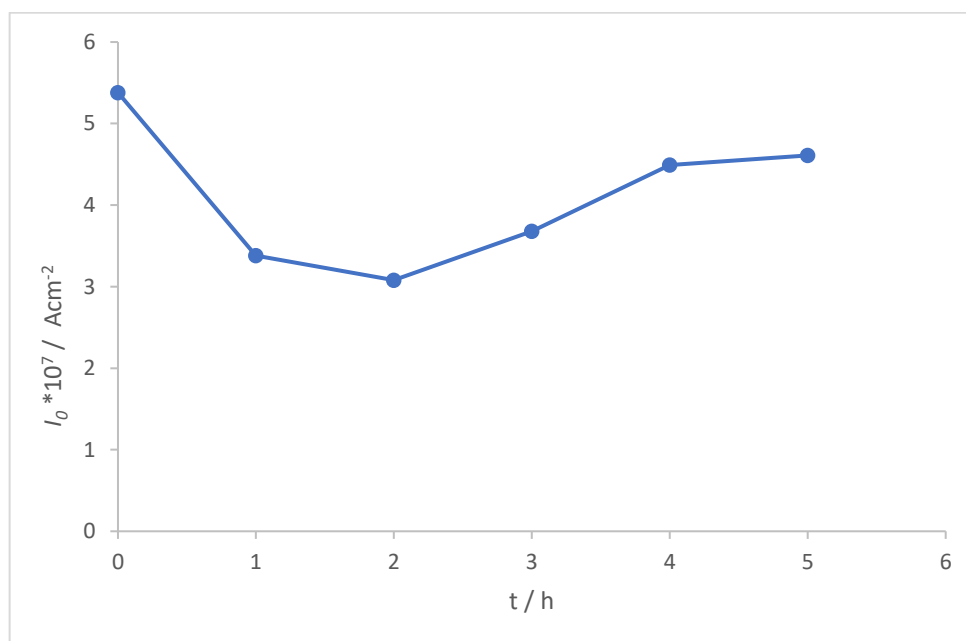
otopini NaCl dobiveni metodom linearne polarizacije u uskom području potencijala

Vrijeme / h	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$j_{\text{kor}} \times 10^7 / \text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{kor}} / \text{V}$
0	48,3	5,38	-0,583
1	77,1	3,38	-0,565
2	84,6	3,08	-0,578
3	77,6	3,68	-0,588
4	70,8	4,49	-0,594
5	58,1	4,61	-0,599

Iz tablice je uočljivo kako porastom vremena boravka elektrode u elektrolitu raste i polarizacijski otpor dok nakon nekih 2,5 sata ne postigne svoj maksimum. Zatim kontinuirano pada do vrijednosti koju je imao na samom početku. Iz toga se može zaključiti da se stvorio zaštitni film na površini koji pruža otpor korozijskom djelovanju. Iz slike 5.3. je grafički vidljiv porast i pad polarizacijskog otpora uslijed korozijskog djelovanja.



Slika 4.3. Grafički prikaz određivanja polarizacijskog otpora kositra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl

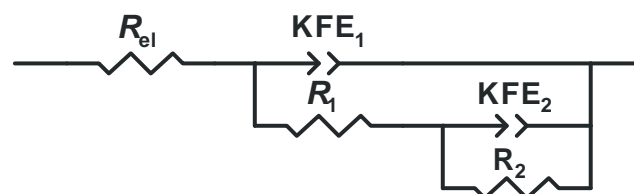


Slika 4.4. Grafički prikaz određivanja korozijske struje u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl

Elektrokemijski impedancijski spektri kositra u otopini NaCl snimljeni su u frekvencijskom području od 100 kHz do 500 mHz na potencijalu otvorenog kruga odmah po uranjanju elektrode u elektrolit, te sukcesivno svaki sat do ukupno 5 sati boravka elektrode u elektrolitu. Amplituda izmjeničnog signala bila je ± 5 mV. Mjerenja su provedena i s amplitudom od ± 20 mV. Kako je utvrđeno da amplituda ne utječe na impedancijski odziv ispitivanog sustava, prikazani su samo rezultati s amplitudom ± 5 mV.

Impedancijski spektri prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom prikazu na slici 3.5. Vidljivo je da u oba prikaza vrijeme boravka elektrode u elektrolitu ne utječe na opći izgled spektra. Na visokim frekvencijama u Bodeovom prikazu vidljivo je da fazni kut teži prema vrijednosti nula te da vrijednost apsolutne vrijednosti impedancije postaje neovisna o frekvenciji. Elektroda tada ima samo otpornu komponentu impedancije, a to je u stvari otpor elektrolita R_{el} između radne i referentne elektrode. U Bodeovom prikazu u srednjem i niskom frekvencijskom području mogu se vidjeti dvije je linearne ovisnost $\log |Z|$ prema $\log f$ i izduženi maksimum faznog kuta, što ukazuje na postojanje dvije vremenske konstante. U Nyquistovom prikazu pri visokim frekvencijama vidljiv je kapacitivni polukrug koji u srednjem i niskom frekvencijskom području prelazi u pravac s nagibom većim od 45° što ukazuje na postojanje difuzijskih procesa.

Obzirom da je utvrđeno postojanje dvije vremenske konstante impedancijski spektri modelirani su korištenjem ekvivalentnog električnog strujnog kruga čija shema je prikazana na slici 4.5.



Slika 4.5. Ekvivalentni električni krug korišten za matematičko usklađivanje eksperimentalno dobivenih elektrokemijskih impedancijskih spektara.

U ovom električkom ekvivalentnom krugu zbog boljeg slaganja između eksperimentalnih rezultata s rezultatima dobivenim matematičkim usklađivanjem

(„fitovanjem“) korišten je konstantno fazni element KFE. On predstavlja univerzalni element čija je impedancija jednaka $Z(\text{CPE}) = [Q (j\omega)^n]^{-1}$. U ovoj jednadžbi Q predstavlja koeficijent konstantno faznog elementa, n eksponent konstantno faznog elementa, j imaginarnu jedinica, a ω kružnu frekvencija. Koeficijent konstantno faznog elementa Q opisuje svojstva površine i elektroaktivne specije. Eksponent n može poprimiti vrijednosti u intervalu -1 i 1 i vezan je uz nagib pravca $\log |Z|$ vs. $\log f$. U slučaju kada je $n = 1$ opisuje kapacitet, $n = 0$ opisuje otpor, $n = -1$ opisuje induktivitet, a $n = 0,5$ opisuje Warbugovu impedanciju karakterističnu za difuzijske procese. Impedancijski eksperimentalni podaci modelirani su korištenjem kompleksne metode nelinearnih najmanjih kvadrata i računalnog programa „ZView“.²⁰

Kvaliteta matematičkog usklađivanja s eksperimentalnim podacima može se procijeniti iz vrijednosti prosječne greške (standardne devijacije) regresije χ^2 . Prosječna vrijednost χ^2 bila je reda veličine 10^{-4} . Fizikalno značenje pripisano elementima ekvivalentnog kruga razlikuje se u različitim studijama.

Na slici 4.5. R_{el} predstavlja otpor elektrolita. Za ostale elemente ekvivalentnog električnog kruga mišljenja znanstvenika se razlikuju. Paralelnu kombinaciju $\text{KFE}_1 - R_1$ jedna grupa autora pripisuje kapacitetu elektrokemijskog dvosloja i otporu prijenosa naboja, dok je druga grupa autora pripisuje kapacitetu filma i otporu putovanja iona kroz film. I za kombinaciju $\text{KFE}_2 - R_2$ postoje različita mišljenja. Za prvu grupu istraživača ona predstavlja prijenos mase kroz film i otpor u porama u filma, a za drugu grupu kombinaciju elektrokemijskog dvosloja i prijenosa naboja.²⁰

Vrijednosti elemenata električnog ekvivalentnog kruga sa slike 5.5. dobiveni matematičkim usklađivanjem prikazane su u tablici 4.3. Grafički prikaz ovisnosti elemenata električnog ekvivalentnog kruga o vremenu boravka elektrode u elektrolitu nalazi se na slikama 4.6. - 4.9.

Iz tablice 4.3. je vidljivo da je otpor elektrolita ima konstantnu vrijednost od $18 \Omega \text{ cm}^2$ i da na njega ne utječe vrijeme boravka elektrolita. Vrijednost eksponenta n_1 konstantno faznog elementa KFE_1 vrlo je blizu vrijednosti $0,9$, što ukazuje da on predstavlja kondenzator, odnosno opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Ovisnost eksponenta Q_1 konstantno faznog elementa KFE_1 o vremenu tijekom boravka Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl prikazana je na slici 4.6. Podrazumijevajući da je kapacitet dvosloja idealno glatke površine elektrode $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ može se zaključiti da se

hrapavost površine elektrode smanjuje sa vrijednosti 3 na vrijednost 2,3 što je vjerojatno posljedica ispunjavanja pora korozivskim produktima.

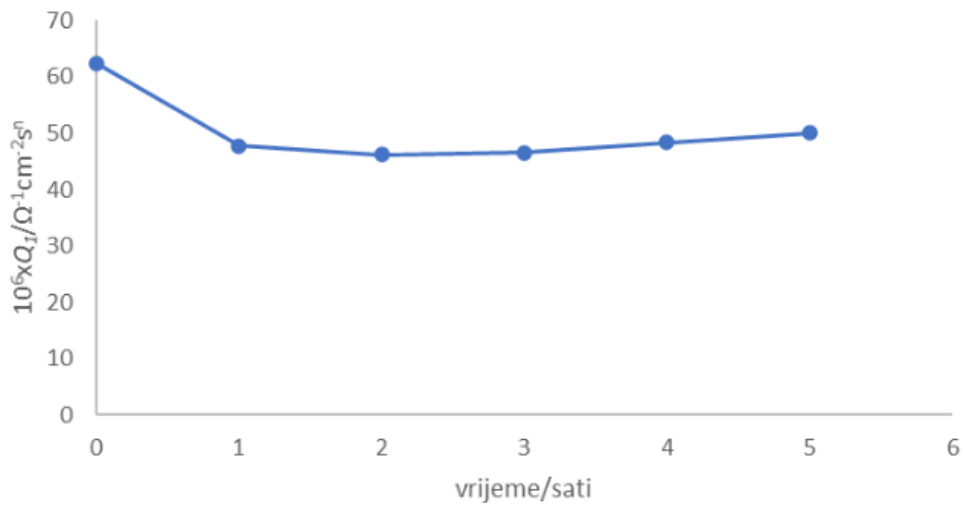
Otpor prelasku naboja R_1 odmah po uranjanju elektrode iznosi $14,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ i raste nakon 1 sata na vrijednost $25,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, sa koje daljnjim stajanjem postepeno opada (vidi sliku 4.7.)

Vrijednost eksponenta n_2 konstantno faznog elementa KFE_2 stajanjem u elektrolitu opada sa vrijednosti 0,8 na vrijednosti oko 0,6. Može se zaključiti da ovaj element opisuje difuzijske procese na površini elektrode te da R_2 predstavlja otpor difuziji.

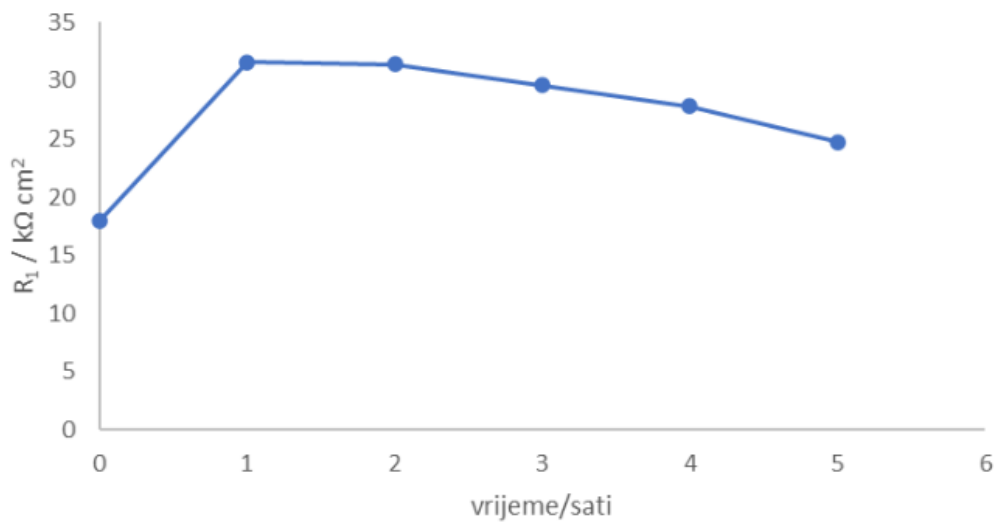
Tablica 4.3. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga sa slike 4.2. za Sn elektrodu u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

$t /$ sati	$R_{el} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_1 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_2	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$R_1 + R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
0	18	60,3	0,883	14,6	69,3	0,809	35,0	49,6
1	18	48,0	0,899	25,2	43,7	0,629	116,0	141,2
2	18	47,2	0,900	25,2	47,8	0,610	148,1	173,3
3	18	46,9	0,901	24,4	54,6	0,589	188,0	212,4
4	18	46,5	0,903	23,8	62,6	0,580	225,7	249,5
5	18	46,1	0,903	23,6	68,6	0,572	235,7	259,3

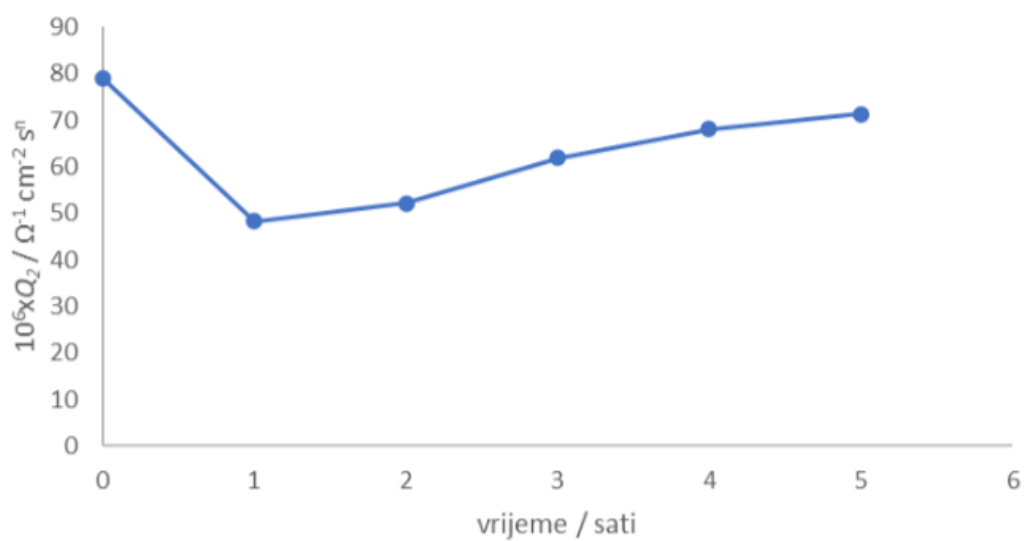
Grafički prikazi elemenata električnog ekvivalentnog kruga o vremenu prikazani su na slikama 4.6.- 4.9.



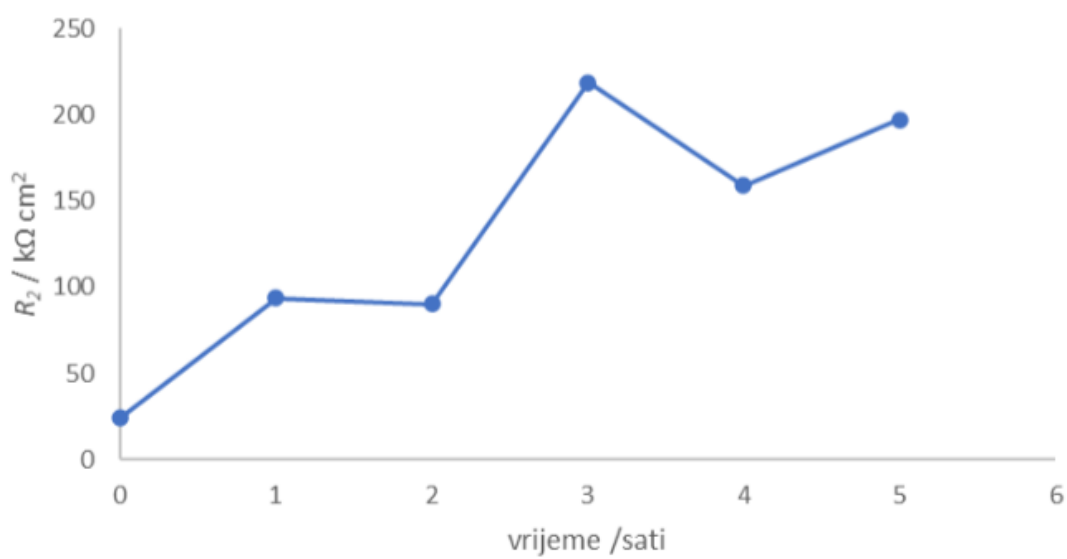
Slika 4.6. Ovisnost eksponenta Q_1 konstantno faznog elementa KFE_1 o vremenu tijekom boravka Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.



Slika 4.7. Ovisnost otpora R_1 o vremenu tijekom boravka Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.



Slika 4.8. Ovisnost koeficijenta Q_2 konstantno faznog elementa KFE_2 o vremenu tijekom boravka Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.



Slika 4.9. Ovisnost otpora R_2 o vremenu tijekom boravka Sn elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.

5. ZAKLJUČAK

Korištenjem elektrokemijskih metoda linearne polarizacije i metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitano je elektrokemijsko ponašanje kositra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl.

Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca te metodom Stern Gearya su analizirani rezultati linearne polarizacije u uskom i širokom području potencijala. Mjerenjima su određeni glavni kinetički parametri: nagib katodnog Tafelovog pravca b_k te gustoća struje izmjene j_0 .

Impedancijski rezultati su modelirani modificiranim strujnim krugom, a za svaki potencijal su određene vrijednosti elemenata ekvivalentnog strujnog kruga. Impedancijski rezultati su pokazali slaganje sa rezultatima dobivenih metodom linearne polarizacije.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

Kratice

Sn	-kositar
LP	-linearna polarizacija
EIS	-elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Simboli

E	-potencijal, V
j	-gustoća struje, A cm ⁻²
T	-temperatura, °C
t	-vrijeme, s
I	-jakost struje, A
c	-koncentracija, mol dm ⁻³
v	-brzina promjene potencijala, mV s ⁻¹

-

7. LITERATURA

1. I. Filipović; S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, II. dio, 1995. str. 844.-849.
2. URL: <https://scienceviews.com/geology/tin.html> (29.8.2023.)
3. S. C. Britton, International Tin Research Institute, 1975. Report no.501
4. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/sn/index.html> (29.8.2023.)
5. URL: <https://www.alamy.com/stock-photo/canned-food-cut-out.html> (26.8.2023.)
6. S. B. Lyon: Third Edition article 4.6. by S.C.Britton, str. 157.-167.
7. Tehnička enciklopedija, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1963. str. 305.
8. P. Vanysek: *Electrochemical series*, 2004. str. 5.-25.
9. C. I. House; G. H. Kellsall, *Electrochemica Acta*, 1984. str. 1460.-1465.
10. I. Piljac: *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, 1969.
11. I. Juraga, V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović, *Korozija i metode zaštite od korozije*, skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
12. E. Stupnišek-Lisac, H. Otmačić: *Korozija i okoliš*, Zagreb, 2015. str. 26.
13. G. Jelić Mrčelić: *Korozija i zaštita materijala i okoliša*, digitalni udžbenik, Pomorski fakultet Split, 2010.
14. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Korozija> (26.8.2023.)
15. F. Mansfeld: *Corrosion*, Science Center, Rockwell International Thousand Oaks, California, 1973. str. 397.
16. I. Gavranović: *Utjecaj meda vrijes (erica) na elektrokemijsko ponašanje kositra u otopini natrijevog klorida*, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2019.
17. G. Wranglen: *An Introduction to Corrosion and Corrosion protection of Metals*, Institut of Metallskydd, Stockholm, 1972.
18. URL: http://laris.fesb.hr/digitalno_vodjenje/text_4-7.htm (26.8.2023.)
19. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/67941> (26.8.2023)
20. B. A. Addi, A. A. Addi, A. Shaban, E. H. A. Addi, M. Hamdan, *Tin corrosion inhibition by molybdate ions in 0,2 M maleic acid solution: Electrochemical and surface analytical study*, *Medit. J. of Chem.* 2020. (10/5), str. 465.- 476.