

PA 19683

Ug 33904173

UNIVERZITET U BEOGRADU

Tehnološko-metalurški fakultet

Mentor:

Dr Miroslav Malčinić, redovni profesor

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Bore V. Jegdić

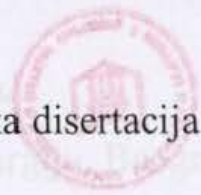
Članovi komisije:

**UTICAJ TEMPERATURE NA ELEKTROHEMIJSKO I
ANOMALNO PONAŠANJE HROMA I LEGURA HROMA U
KISELIM SREDINAMA**

Dr Jovan P. Popid, viši naučni savetnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

- doktorska disertacija -



Beograd, 2008.

Datum odbrane: 22.06.2008.

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА
"СВЕТОЗАР МАРКОВИЋ" БЕОГРАД
Гл. бр. 150223

150223

UNIVERSITET U BEOGRADU

Филозофски факултет

Београд, 1988

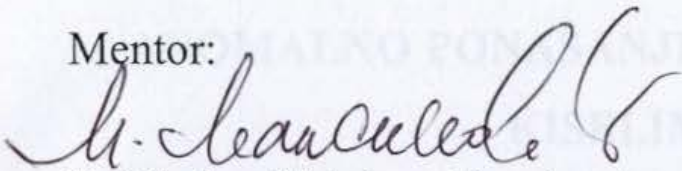
ОПШТА ТЕМПЕРАТУРА НА КРИСТАЛИЧНОМ
И АМОРФНОМ СТАЊУ ПРИ ПАСИВНОМ
И АКТИВНОМ ПАСИВНОМ ПАСИВНОМ

ИЗВЕШТАЈ



Београд, 1988

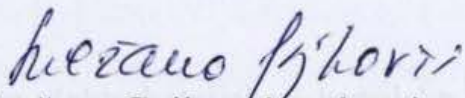
Mentor:



Dr Miodrag Maksimović, redovni profesor

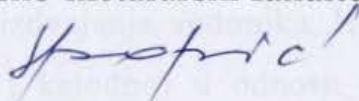
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:



Dr Snežana Gojković, redovni profesor

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd



Dr Jovan P. Popić, viši naučni saradnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

Datum odbrane: 12. 06. 2008.

UTICAJ TEMPERATURE NA ELEKTROHEMIJSKO I ANOMALNO PONAŠANJE HROMA I LEGURA HROMA U KISELIM SREDINAMA

IZVOD

Ispitivan je uticaj temperature na elektrohemijško i hemijsko rastvaranje tri vrste hroma u neutralnim i kiselim rastvorima sulfata, sa i bez dodatka hloridnih jona (krupnozrni liveni hrom, sitnozrni valjani hrom i prevlaka hroma). Takođe su ispitivane elektrohemijske i korozione karakteristike nerđajućeg čelika 304 (18Cr-9Ni).

Brzine elektrohemijske i hemijske korozije su međusobno slične kod sve tri vrste hroma, iako prevlaka hroma ima 5 puta bržu anodnu reakciju i skoro 5 puta sporiju katodnu reakciju izdvajanja vodonika. Hrom sa teksturom (110) je manje elektrohemijski aktivan (anodno i katodno) u odnosu na hrom sa teksturom (111). Kristalna ravan (110) je najgušće pakovana ravan kod hroma.

Reakcije izdvajanja vodonika, anodnog rastvaranja i hemijskog rastvaranja hroma sa aktivirane površine hroma u rastvoru sumporne kiseline pH 1 slede Arenijusovu zavisnost sa prividnom energijom aktivacije 35 kJ mol^{-1} , 58 kJ mol^{-1} i 62 kJ mol^{-1} , respektivno. Veća energija aktivacije za anodni proces, nego za katodni, dovela je do pomeranja korozionog potencijala u smeru negativnih potencijala za približno $0,8 \text{ mV K}^{-1}$. Velika energija aktivacije hemijskog rastvaranja hroma dovodi na povišenim temperaturama do znatno izraženije hemijske korozije u odnosu na elektrohemijšku koroziju.

Pri koncentracijama Cl^- jona manjim od 3 M, korozioni potencijal je posledica simultanog odvijanja reakcije izdvajanja vodonika na oksidom prekrivenoj površini hroma sa reakcijom anodnog rastvaranja hroma kroz pasivni film ($E_{\text{kor.1}}$) ili katodnim izdvajanjem vodonika i anodnim rastvaranjem ogoljene površine kada se površina hroma depasivira ($E_{\text{kor.2}}$). Za

koncentracije Cl^- jona veće od 3,5 M površina pasivnog hroma se spontano aktivira i tada se primećuje samo jedan korozioni potencijal $E_{\text{kor.2}}$.

Primećeni anodni pik na elektrodama od nerđajućeg čelika 304 u sumpornoj kiselini nije realni anodni pasivacioni pik, kao što je primećeno za veći broj metala u sličnim uslovima, već potiče od anodne oksidacije vodonika apsorbovanog tokom katodne polarizacije. Ukupna anodna gustina struje na potencijalu otvorenog kola je suma anodne pasivacione struje i odgovarajuće struje oksidacije apsorbovanog vodonika, tako da korozioni potencijal postaje pozitivniji kako se smanjuje koncentracija apsorbovanog vodonika i $j_{\text{H}} \rightarrow 0$. Katodno izdvajanje vodonika se odvija na pasivnom filmu.

Korozioni potencijal elektrode od čelika 304 koji nije bio zasićen vodonikom je potencijal koji se formira u saglasnosti sa elektrohemijским Vagner-Traudovim modelom sa dve suprotne reakcije (katodno izdvajanje vodonika na pasiviranom čeliku i anodno rastvaranje metala kroz pasivni film). Katodnom aktivacijom i dugotrajnijom katodnom polarizacijom do značajno negativnih potencijala i vrlo velikih katodnih struja nije bilo moguće da se pasivni sloj ukloni i postigne aktivno elektrohemijско rastvaranje metala bez prisustva pasivnog sloja, tj. da se dobije slobodna metalna površina.

Ključne reči: hrom, nerđajući čelici, hemijsko rastvaranje hroma, energija aktivacije, korozioni potencijal, korozija nerđajućih čelika.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON ELEKTROCHEMICAL AND ANOMALOUS BEHAVIOUR OF CHROMIUM AND CHROMIUM ALLOYS IN ACID SOLUTIONS

ABSTRACT

The influence of temperature on electrochemical and chemical dissolution of three types of chromium (cast chromium, metallic fine-grained chromium, and electroplated coating of chromium on steel coupons) was studied in neutral and acidic sulphuric solutions, with and without the addition of chloride ions. Also, electrochemical and corrosion characteristics of the stainless steel 304 (18Cr-9Ni) electrode were studied.

The electrochemical and chemical corrosion rate of all types of chromium was similar, although chromium coating has 5 times faster anodic reaction, and almost 5 times slower hydrogen evolution cathodic reaction. The chromium with texture (110) was somewhat less active electrochemically (both anodic and cathodic), than the chromium with texture (111). Crystalline plane (110) is the most dense packed chromium plane.

The hydrogen evolution reaction, as well as the anodic dissolution and chemical dissolution of chromium from activated surfaces in sulphuric acid solutions pH 1 follows Arrhenius law, with the apparent activation energies of 35 kJ mol^{-1} , 58 kJ mol^{-1} and 62 kJ mol^{-1} , respectively. The higher activation energy for the anodic process, than for the cathodic one resulted in shifting of corrosion potential in the negative direction for approximately 0.8 mV K^{-1} . The higher activation energy for chemical dissolution than for the electrochemical chromium corrosion at higher temperatures increases considerably the part of chemical corrosion in the overall corrosion of chromium.

When the concentration of Cl^- ions is smaller than 3 M, corrosion potential is the result of simultaneous cathodic reaction of hydrogen evolution on chromium oxide covered surface and

anodic dissolution of chromium through the passive film ($E_{\text{corr.1}}$), or by the cathodic hydrogen evolution and anodic dissolution on bare chromium, when the chromium surface is activated ($E_{\text{corr.2}}$). When the concentration of Cl^- ions is higher than 3.5 M, the passive chromium surface is immediately activated, and then only one corrosion potential $E_{\text{corr.2}}$ can be noticed.

The observed anodic peak on the anodic potentiodynamic curve for 304 stainless steel electrode in deaerated sulphuric acid solutions appears not to be the real anodic passivation peak, as it was observed for a number of metals in similar conditions, but peak which arises from the anodic oxidation of hydrogen absorbed during previous cathodic polarization. The total anodic current density at the open circuit potential is the sum of the anodic passivation current density and the corresponding anodic current density for the oxidation of the previously absorbed hydrogen, so that the corrosion potential becomes positive as the absorbed hydrogen concentration decreases and $j_{\text{H}} \rightarrow 0$. The cathodic reaction of hydrogen evolution is occurring on the stainless steel surface with a passive film.

Corrosion potential (for 304 stainless steel electrode without absorbed hydrogen) is established according to the electrochemical Vagner-Traud model, with two opposite reactions: cathodic reaction of hydrogen dissolution on a passive surface of steel and an anodic reaction of dissolution of metal through a passive film. It was impossible to remove a passive film and starts the active electrochemical dissolution without the passive layer, i.e. at a bare metallic surface, with the cathodic activation or a longer cathodic polarization to more negative potentials.

Key words: chromium, stainless steels, chemical dissolution of chromium, activation energy, corrosion potential, corrosion of stainless steels.

SADRŽAJ

1. UVOD

2. TEORETSKI DEO

2.1. Elektrohemijski mehanizam rastvaranja broma

2.2. Mehanični anomalnog rastvaranja broma

2.2.1. Oblikovanje partikula nize valova

Posebnu zahvalnost dugujem pokojnom akademiku prof. *Dragutinu M. Dražiću* na veoma korisnim stalnim konsultacijama i usmeravanjima.

Zahvaljujem se mentoru prof. *Miodragu Maksimoviću*, dr *Jovanu P. Popiću* i prof. *Snežani Gojković* na pomoći koju su mi pružili prilikom izrade disertacije.

Zahvaljujem se, prof. *Velimiru Radmiloviću*, dr *Dani Vasiljević-Radović*, *Gordani Bošnjakov*, dipl. inž. hemije i dr *Biseniji Petrović* na nesebičnoj pomoći tokom pripreme i izvođenja eksperimenata.

Disertacija je izrađena u Institutu za elektrohemiju IHTM-a, pa se zahvaljujem *članovima kolektiva* Instituta na razumevanju i podršci.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	3
2.1. Elektrohemijski mehanizam rastvaranja hroma.....	3
2.2. Mehanizmi anomalnog rastvaranja hroma.....	6
2.2.1. Obrazovanje jona metala niže valence.....	6
2.2.2. Dezintegracija površine elektrode.....	8
2.2.3. Mehanizam kontrole površinskim filmom.....	9
2.2.4. Hemijsko rastvaranje metala.....	11
2.3. Značaj anomalnog (hemijskog) rastvaranja.....	24
2.4. Nerđajući čelici.....	27
2.4.1. Klase nerđajućih čelika.....	28
2.4.2. Korozione karakteristike nerđajućih čelika.....	30
2.5. Korišćene metode određivanja brzine korozije.....	31
2.5.1. Ciklična voltometrija.....	32
2.5.2. Potenciostatska (spora potenciodinamička metoda).....	32
2.5.3. Ekstrapolacija Tafelovih pravih na korozioni potencijal.....	33
2.5.4. Metoda linearne polarizacije otpornosti (Stern-Gerjeva metoda).....	34
2.5.5. Metoda elektrohemijske impedansne spektroskopije.....	36
2.5.6. Atomska absorpciona spektrofotometrija.....	39

3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	40
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	43
4.1. Uticaj strukture metalnog hroma na njegovu elektrohemijsku i hemijsku koroziju.....	43
4.1.1. Struktura površine elektroda od hroma A, B i C.....	43
4.1.2. Elektrohemijske karakteristike elektroda hroma.....	54
4.1.2.1. Elektroda A.....	54
4.1.2.2. Elektroda B.....	61
4.1.2.3. Elektroda C.....	61
4.1.3. Poređenje polarizacionih karakteristika za elektrode A, B i C.....	62
4.1.4. Hemijsko rastvaranje hroma.....	65
4.1.5. Uticaj hrapavosti površine hroma.....	68
4.1.7. Određivanje koeficijenata prenosa α_a i α_c	70
4.2. Uticaj temperature na hemijsko i elektrohemijsko rastvaranje hroma.....	72
4.2.1. Katodno izvajanje vodonika na aktivnom hromu.....	72
4.2.2. Anodno rastvaranje hroma.....	76
4.2.3. Brzine korozije.....	79
4.2.4. Hemijsko rastvaranje hroma.....	80
4.2.5. Izdvajanje vodonika na pasiviranom hromu.....	81
4.3. Uticaj hloridnih jona na korozioni potencijal hroma.....	86
4.4. Uticaj pH vrednosti na koroziono ponašanje hroma.....	95
4.5. Korozioni potencijal nerđajućeg čelika u rastvoru sumporne kiseline.....	98
4.5.1 Uticaj hloridnih jona.....	108

5. ZAKLJUČAK.....112

6. LITERATURA.....116

1. UVOD

Utvrđeno je da hrom, a takođe i neki drugi metali i legure, korodira mnogo brže nego što odgovara brzini korozije određenoj elektrohemijским metodama, npr. ekstrapolacijom Tafelovih pravih na korozioni potencijal. To znači da se paralelno sa elektrohemijским rastvaranjem odvija i anomalno (hemijско) rastvaranje, koje ne zavisi od potencijala i koje je u nekim uslovima dominantan proces rastvaranja, naročito na povišenim temperaturama. To rastvaranje je uzrok pojavi anomalnog izdvajanja vodonika, koje ne podleže zakonitostima elektrohemijске kinetike. Pojava anomalnog izdvajanja vodonika može biti objašnjenje za uočeno odvijanje procesa korozionog zamora i naponske korozije nerđajućih čelika u uslovima kada je nemoguće njegovo elektrohemijско izdvajanje. Pri tome, eksperimentalno je utvrđeno prisustvo vodonika u metalu, tj. da se lom odvija pod njegovim dejstvom, a takođe utvrđeno je da je potencijal na vrhu prsline pri tome pozitivniji od potencijala izdvajanja vodonika. Pojava niskog iskorišćenja struje pri nanošenju prevlake hroma, moguće je da je posledica paralelnog anomalnog rastvaranja hroma tokom njegovog galvanskog taloženja.

Pasivni film na hromu je toliko kompaktan da hloridni joni (u čijem prisustvu obično dolazi do piting korozije pasivirajućih metala i legura) ne uspevaju značajnije da naruše njegovu kompaktnost i izazovu neku od lokalnih vidova korozije hroma.

Nerđajući čelici sadrže hrom kao najvažniji legirajući element i po svom korozionom ponašanju imaju mnogo sličnosti sa hromom. Priroda pasivacionog pika kod austenitnog nerđajućeg čelika 304 u literaturi još uvek nije potpuno razjašnjena, pa je velika pažnja u ovom radu posvećena njenom proučavanju. U prisustvu hloridnih jona dolazi do razaranja pasivnog filma na nerđajućim čelicima i pojave različitih vidova korozije kao što su piting korozija itd.

Predmet ovog rada je razjašnjavanje pojave anomalnog rastvaranja hroma, kao i mehanizma i kinetike njegovog odvijanja u deaerisanim kiselim i neutralnim rastvorima sulfata, sa i bez

prisustva hloridnih jona. Takođe proučavana je elektrohemija aktivnog i pasiviranog hroma, kao i elektrohemijsko i anomalno izdvajanje vodonika na hromu. Proučavana je priroda korozionih potencijala hroma i korozionog potencijala nerđajućeg čelika 304, kao i priroda katodnih i anodnih krivih u zavisnosti od sastava rastvora za ispitivanje, odnosno od prisustva i koncentracije sulfatnih i hloridnih jona. Takođe, priroda pika pasivacije, bez i u prisustvu hloridnih jona, kod austenitnog nerđajućeg čelika 304 je detaljno proučena.

Vršeno je analitičko određivanje koncentracije hroma u rastvoru primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS), snimanje anodnih i katodnih polarizacionih krivih, određivanje brzine elektrohemijske korozije primenom različitih metoda, kao što je ekstrapolacija Tafelovih pravih na korozioni potencijal, metoda linearne polarizacione otpornosti, metoda spektroskopije elektrohemijske impedancije itd., određivanje stepena razvijenosti površine hroma na osnovu izmerene vrednosti kapacitivnosti dvojnog sloja i profilometrijskih merenja, određivanje energije aktivacije procesa anomalnog rastvaranja hroma, elektrohemijskog rastvaranja hroma, katodnog izdvajanja vodonika i temperaturne zavisnosti brzine elektrohemijske korozije, određivanje teksture metodom difrakcije odbijenih elektrona (EBSD) i izgleda i morfologije površine hroma primenom, optičkog mikroskopa i skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM).

2. TEORIJSKI DEO

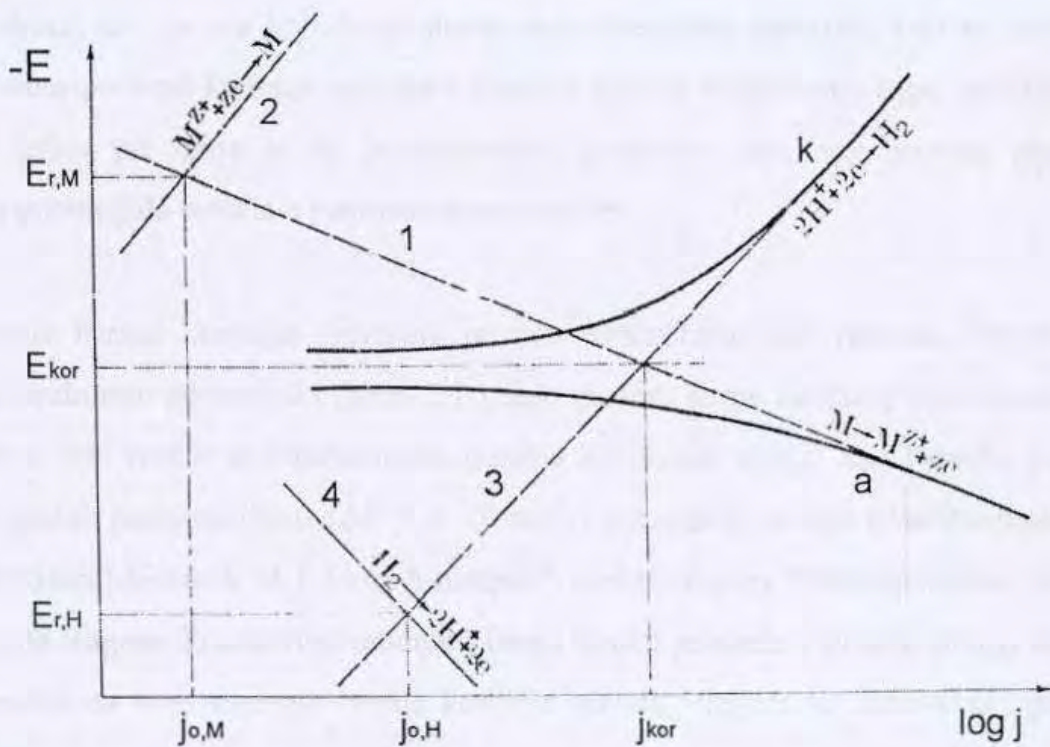
2.1. Elektrohemijski mehanizam rastvaranja hroma

Korozioni procesi, sa kojima se svakodnevno srećemo predstavljaju pretvaranje velikog broja korisnih metala u nekorisne, pa i štetne korozione produkte. U suštini su to spontani procesi između metala i komponenata okoline praćeni negativnom promenom Gibsove energije ($\Delta G < 0$). Korozija se može podeliti na dva osnovna tipa, hemijska i elektrohemijska korozija. Hemijska korozija je posledica odigravanja hemijskih procesa između metala i okoline i podleže zakonitostima hemijske kinetike. Elektrohemijska korozija je posledica odigravanja elektrohemijskih reakcija i podleže zakonitostima elektrohemijske kinetike. Bitan uslov njene pojave je dodir metala sa drugom fazom koja ima osobine elektrolita, pri čemu dolazi do formiranja elektrohemijskog dvojnog sloja.¹

Mehanizam elektrohemijske korozije zasnovan na radu galvanskih mikro i makro spregova predložio je mnogo godina ranije de la Rive. Za odvijanje elektrohemijske korozije, prema njegovom tumačenju neophono je prisustvo fizički odvojenih katodnih makro i mikro površina. Katodne reakcije se odvijaju na uključcima koji postoje na površini, dok sam metal podleže rastvaranju, odnosno koroziji.²

Međutim, uočava se odvijanje procesa korozije i na veoma čistim metalima pa i monokristalima, mada manjom brzinom. Elektrohemiju korozije na homogenoj površini zasnovanu na zakonima elektrohemijske kinetike, prvi su formulisali Vagner (K.Wagner) i Traud (W.Traud).³ Njihov model se zasniva na pretpostavci da postoji jednakost potencijala na celoj površini korodirajućeg metala i na pretpostavci da procesi oksidacije metala i redukcije agensa korozije slede zakone elektrohemijske kinetike, tj. mogu se predstaviti Tafelovim relacijama. Ti procesi oksidacije

metala i redukcije agensa korozije odvijaju se nelokalizovano po celoj površini korodirajućeg metala. Prema njihovom shvatanju, zbir brzina (odnosno struja) svih pojedinačnih katodnih reakcija mora biti jednak zbiru struja svih anodnih reakcija. Potencijal koji se uspostavlja na ovakvoj elektrodi koja nije polarizovana strujom iz spoljašnjeg kola, uslovljen je ovom pravilnošću i naziva se mešovitim ili korozionim potencijalom ili potencijalom otvorenog kola. Primena ovog principa može se ilustrativno prikazati na primeru korozije metala uz izdvajanje vodonika. Ako se u slučaju reakcije izdvajanja vodonika i u reakciji anodnog rastvaranja metala pojavljuje samo elektrohemijaska prenapetost, na oba procesa se mogu primeniti odgovarajuće kinetičke jednačine, odnosno u prikazanom koordinatnom sistemu nalaze se odgovarajuće Tafelove prave za svaki pojedinačni proces.



Slika 2.1. Obrazovanje mešovitog potencijala na elektrodi pri jednovremenom odigravanju dva suprotna elektrohemijaska procesa. Isprekidane linije – parcijalne krive za pojedinačne procese. Pune linije – krive za ukupnu struju.¹

Na slici 2.1. je prikazan proces rastvaranja i taloženja nekog elektronegativnog metala (krive 1 i 2) sa odgovarajućom gustinom struje izmene $j_{o,M}$ i proces izdvajanja i jonizacije vodonika na ovom metalu (krive 4 i 3) sa svojom gustinom struje izmene $j_{o,H}$. Sa dijagrama je jasno da se katodna kriva izdvajanja vodonika (kriva 3) i anodna kriva rastvaranja metala (kriva 1) na jednom mestu međusobno seku. Upravo pri potencijalu koji odgovara ovom preseku ispunjen je uslov jednakosti katodne i anodne gustine struje, pa se ovaj mešoviti potencijal koji se na elektrodi uspostavlja sam od sebe, naziva još i korozioni potencijal. Anodna struja rastvaranja metala koja odgovara ovom potencijalu naziva se korozionom strujom i ona je direktno merilo brzine korozije pri datim uslovima.

Sve što je rečeno o koroziji uz izdvajanje vodonika, odnosno kada je katodni proces izdvajanje vodonika, odnosi se i na ma koji drugi slučaj elektrohemijske korozije, koji se može od ovog razlikovati samo po vrsti katodne reakcije i kinetici njenog odigravanja (npr. redukcija O_2 , Fe^{3+} itd.). Bitan uslov pri tome je da je ravnotežni potencijal katodnog procesa pozitivniji od ravnotežnog potencijala metala u posmatranom rastvoru.

Za određivanje brzine korozije razvijeno je više elektrohemijskih metoda. Presek Tafelovih pravih na korozionom potencijalu (slika 2.1.) daje gustinu struje anodnog rastvaranja metala na E_{kor} , koja je u isto vreme elektrohemijska gustina korozione struje, j_{kor} . Takođe, polarizaciona merenja pri malim polarizacijama ($\Delta E < \pm 10$ mV) i primena koncepta polarizacione otpornosti, R_p (Stern (M.Stern)-Gerieva (A.L.Geary) metoda⁴, spektroskopija elektrohemijske impedancije⁵) se zasnivaju na Vagner-Traudovom modelu i imaju široku primenu u praksi. Mnogi komercijalno dostupni uređaji za brzo merenje brzine korozije metala i legura su zasnovani upravo na tim principima.

Međutim, Pražak (M.Pražak)⁶ je uočio da se u mnogim slučajevima dobijaju veće vrednosti za brzinu korozije primenom gravimetrijske ili analitičke metode od vrednosti elektrohemijski određene brzine korozije metodom polarizacione otpornosti. Pražak je predlagao uvođenje korekcionog faktora za elektrohemijski određene vrednosti brzine korozije. Uočeno je da se na povišenim temperaturama primenom elektrohemijskih metoda dobijaju potpuno pogrešni

rezultati.⁷ Bez obzira na sve to, elektrohemijske metode za određivanje brzine korozije se i dalje široko koriste i primenjuju bez neophodne opreznosti i verifikacije primenom direktnih metoda (gubitak mase, analitička metoda, itd.).

2.2. Mehanizmi anomalnog rastvaranja hroma

Primeri i mogući razlozi za eksperimentalno utvrđeno anomalno rastvaranje metala i legura je dobro dokumentovano u revijalnom radu Jamesa (W.J.James).⁸ Pri razmatranju mogućih mehanizama zašto su efektivna (prividna) valenca izračunata primenom Faradejevog zakona i izmereni iznos elektriciteta koji je prošao tokom anodnog rastvaranja manji od očekivanog, razmatrao je sledeća tri mehanizma: (i) formiranje jona metala niže valentnosti, (ii) mehanizam dezintegracije površine metala i (iii) mehanizam kontrole površinskim filmom.

2.2.1. Obrazovanje jona metala niže valence

U slučaju kada metal (koji se rastvara) obrazuje jone valence veće od jedan, logično je pretpostaviti da se elektrohemijska reakcija odvija stupnjevito, najverovatnije preko jednoelektronskih reakcionih stupnjeva⁹. Bilo je utvrđeno da veliki broj metala tokom rastvaranja prolazi kroz stupanj običnog jednovalentnog jona u obliku Me^+ (npr. Cu^{10} , Zn^{11} , Be^{12} , In^{13} itd.) ili u hidratisanom obliku $MeOH$ ili sličnom obliku (npr. Fe^{14} , Co^{15} itd.).

Može se očekivati da joni tako niske valentnosti mogu da difunduju u elektrolit, ukoliko nisu adsorbovani na površini elektrode, kao što su eksperimentalno pokazali Raush (M.D.Raush) i drugi¹⁶ za Be^+ i Hadži Jordanov i Dražić¹⁷ za Zn^+ . U takvim slučajevima brzina difuzije jona niske valentnosti sa elektrode u rastvor zavisi od hidrodinamike, pa prema tome prividno niska valenca rastvaranja treba da zavisi od hidrodinamike u blizini elektrodne površine. Međutim, ukoliko su intermedijari niske valence jako adsorbovani na površini elektrode, ne može se očekivati njihova difuzija u rastvor, pa prema tome ne može se u tom slučaju očekivati smanjenje prividne valence.

U nekim slučajevima može se očekivati da su joni niske valentnosti jaki redukujući agensi za vodu iz elektrolita, kao što je sugerisao Purbe (M. Pourbaix)¹⁸ za jone Cr^{2+} . On navodi da je reaktivnost Cr^{2+} jona sa vodom vrlo velika i da ovi joni redukuju molekule vode do vodonika. Jedan od mogućih uzroka pojave vodonika pri anodnim reakcijama, kao npr. pojavljivanje mehurića vodonika pri pitingu, ili negativni diferencijalni efekat pri anodnom rastvaranju aluminijuma je stupnjevita elektrohemijaska oksidacija metala, uz stvaranje nestabilnih jednovalentnih ili dvovalentnih jona. Ti joni dalje reaguju sa molekulima vode i proizvode vodonik. Nestabilni jednovalentni i dvovalentni joni mogu biti redukujući agensi, međutim reaktivnost različitih jona te vrste se ne može odrediti, s obzirom da njihova nestabilnost onemogućava određivanje njihovih termodinamičkih osobina. S obzirom da tokom anodnog rastvaranja, hemijska reakcija takvih jona dovodi do anomalnog izdvajanja vodonika, to bi mogao biti indikator da ti joni reaguju sa rastvaračem. To opet izaziva smanjenje prividne valence do vrednosti koja zavisi od odnosa brzine ukupne elektrohemijske reakcije i hemijske reakcije jona niske valentnosti sa molekulima vode.

Tokom proučavanja rastvaranja aluminijuma u perhloratnom vodenom rastvoru Epelboin i drugi¹⁹ su zaključili da je pojava velike količine Cl^- jona izazvana hemijskom redukcijom perhloratnih jona pomoću Al^+ koji su formirani kao intermedijari. Prziliski (J.Prziliski) i Palka (E.Palka)²⁰ su došli do sličnog zaključka u slučaju rastvaranja Mg u rastvorima koji sadrže Cl^- jone. Joni Mg^+ sa jedne strane, u reakciji sa vodom formiraju hidroksidni film na površini elektrode, a sa druge strane čestice sivog metalnog magnezijuma, koji se akumulira u oksidnom filmu. Metalni magnezijum nastaje reakcijom disproporcionizacije:



Uticaj reakcija disproporcionizacije na kinetiku rastvaranja metala je elaborirao Losev.²¹



2.2.2. Dezintegracija površine elektrode

Mehanička dezintegracija površine metala je bila predložena kao razlog za nisku prividnu valencu tokom anodnog rastvaranja ili relativno povećanje koncentracije metalnih jona iznad očekivane vrednosti tokom katodne polarizacije (visoka prividna valenca). Straumanis (M.E.Straumanis)²² je analizirajući anomalno rastvaranje cinka i aluminijuma zaključio da je mehanička dezintegracija (chunk efekat) odgovorna za nisku prividnu valencu. Predložio je mehanizam procesa anodne dezintegracije pri kojoj dolazi do odvajanja grupe atoma na površini, koje kao metalne čestice, postaju slabo vezane za površinu i transportuju se hidrodinamički u rastvor. Ako je elektrolit dovoljno agresivan u odnosu na metal, npr. rastvor sumporne ili hlorovodonične kiseline, može se očekivati spontana korozija tih čestica u rastvoru. To rezultuje akumulacijom metalnih jona u rastvoru u iznosu većem od onog koji odgovara iznosu količine protekle električne struje, a takođe dolazi do dodatnog izdvajanja vodonika. Prema tome, eksperimentalno se dobija prividna valenca manja od očekivane.

Marš (G.A.Marsh) i Šaš (E.Schaschl)²³ su zaključili da gvožđe u rastvoru sumporne kiseline, pH 2 korodira dva puta brže usled dezintegracije (chunk efekat) nego što se očekuje na osnovu elektrohemijskih merenja.

Vorkapić i Dražić²⁴ su demonstrirali da je anomalno rastvaranje gvožđa u sumpornoj kiselini tokom dugotrajne katodne polarizacije izazvano mehaničkom dezintegracijom (vodonična krtost) a ne samo hemijskim rastvaranjem kao što je predlagao Kolotirkin (Ya.M.Kolotykin) i Florianovič (G.M.Florianovich).²⁵ U eksperimentima sa namagnetisanom gvozdenom elektrodom u rastvoru sumporne kiseline anomalna brzina rastvaranja je eksperimentalno određivana spektrofotometrijskom analizom rastvora u odnosu na Fe^{2+} jone. Sadržaj tih jona u rastvoru se smanjivao značajno verovatno zato što se čestice, koje se obrazuju tokom katodne polarizacije, zadržavaju na površini elektrode. Međutim izvesno anomalno rastvaranje još uvek ostaje, ukazujući da pored mehaničke dezintegracije postoji još neki drugi mehanizam anomalnog rastvaranja.

2.2.3. Mehanizam kontrole površinskim filmom

Mehanizam kontrolisan površinskim zaštitnim filmom je bio predložen da objasni anomalno anodno ponašanje metala koje se manifestuje smanjenim iskorišćenjem struje i negativnim diferencijalnim efektom, koji se često primećuju tokom rastvaranja magnezijuma, cinka i aluminijuma.

Postoje različite verzije filmom kontrolišućeg mehanizma, od kojih se većina zasniva na činjenici da se ti metali tokom anodnog rastvaranja pokrivaju pasivnim filmom. Pasivni film se razara i odmah zatim obnavlja i zavisno od sastava elektrolita neki od konstituenata rastvora (npr. Cl⁻ joni) menjaju osobine filma i na kraju dovode do pojave pitova na površini elektrode.

Potrebno je napomenuti da se negativni diferencijalni efekat ispoljava povećanim izdvajanjem vodonika sa povećanjem anodne gustine struje. Zavisnost ekvivalentne gustine struje izdvajanja vodonika (j_{H_2}) i anodne gustine struje (j_a) je najčešće linearna i na primer za aluminijum u rastvoru koji sadrži hloride ima nagib 0,15, tj. anodno iskorišćenje struje za celu gustinu struje je oko 85 % i ne zavisi od pH vrednosti rastvora u intervalu od 2 do 7.²⁶ Međutim, legirani aluminijum, npr. sa veoma malom količinom In ili Ga (manje od 0,2 mas.%) može smanjiti negativni diferencijalni efekat do manje od 0,5 %.²⁷ Izdvajanje vodonika tokom anodne polarizacije se obično objašnjava bilo formiranjem Al⁺ jona i njihovom reakcijom sa H₂O molekulima:



ili povećanjem kiselosti dna pitova koje je pojačano reakcijom hidrolize Al³⁺ jona sa vodom koja sadrži hloride:



Na dnu pita uspostavlja se $\text{pH} \sim 4$ (a u slučaju hidrolize FeCl_3 čak 2), pa prema tome stimulirana je reakcija izdvajanja vodonika. Međutim vrednost negativnog diferencijalnog efekta je nezavisna od pH u intervalu od 2 do 7 pokazujući da izdvajanje vodonika pri velikim anodnim gustinama struje nije izazvano hidrolizom AlCl_3 i lokalnim zakiseljavanjem.²⁶ To potvrđuje i eksperimentalna činjenica da se površina aluminijuma rastvara sa približno 100 mA cm^{-2} u $0,5 \text{ M NaCl}$ i da ima sjajnu površinu, bez vidljivih pitinga koji se primećuju pri mnogo manjim gustinama struje. U ovom slučaju treba celu površinu posmatrati kao dno jednog velikog pita.

Izdvajanje vodonika tokom anodnog rastvaranja je problem koji se javlja na različite načine tokom odvijanja procesa naponske korozije i korozionog zamora austenitnih i martenzitnih nerđajućih čelika.²⁸ Naime teorije rasta pitova tokom piting korozije velikog broja metala, uključujući feritne nerđajuće čelike, pretpostavljaju da se pitovi formiraju anodnom reakcijom na dnu prslina u pasivnom filmu, pri čemu se katodna reakcija odvija na površini filma, tj. pitovi se formiraju radom lokalnog sprega. Međutim brzina elektrohemijuskog izdvajanja vodonika tokom anodne polarizacije je značajno otežana na dnu pitova u saglasnosti sa zakonima elektrohemijske kinetike (u kiselim rastvorima za jedan red veličine na svakih 120 mV anodne polarizacije).

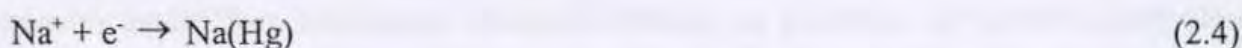
S obzirom da je korozioni potencijal za čelik u kiselim sredinama $E_{\text{kor}} \sim -0,2 \text{ V (SVE)}$ lako se može videti da u toj oblasti potencijala (od $-0,2$ do $0,0 \text{ V}$) brzina izdvajanja vodonika se smanjuje približno 100 puta. Aktivno rastvaranje pre pasiviranja se može odvijati sve do $0,5 \text{ V}$ (Fladeov potencijal za Fe^{29}) pa je elektrohemijusko izdvajanje vodonika termodinamički nemoguće ako dno pita radi na tim anodnim potencijalima.

Eksperimentalnu potvrdu je dao Sejs (A.A.Seys)³⁰ i pokazao, mereći lokalne potencijale unutar prslina, da je stvarni potencijal pozitivniji od termodinamički potrebnog potencijala za izdvajanje vodonika pa prema tome postoji termodinamičko ograničenje za izdvajanje vodonika na takvim mestima. Sa druge strane, veliki broj autora primenjujući sofisticirane eksperimentalne tehnike pokazuju postojanje rastvorenog vodonika u metalu i prisustvo vodonične krtosti na vrhu prsline²⁸. Moguće objašnjenje za prisustvo vodonika će biti diskutovano kasnije.

Jednu varijantu mehanizma kontrolisanog filmom je predložio Abe (S.Abe)³¹ koji je primetio veoma intenzivno anomalno rastvaranje čistog gvožđa i čelika AISI 430 i 304 u sumpornoj kiselini tokom katodne polarizacije. Pri tome je, prema njihovom mišljenju visoka brzina rastvaranja bila izazvana prisustvom sloja mehurova vodonika koji su blokirali površinu za katodnu zaštitu. Krajnji efekat je anodno rastvaranje brzinom koja je slična onoj na korozionom potencijalu.

2.2.4. Hemijsko rastvaranje metala

U svojoj studiji o reakciji izdvajanja vodonika na živi ili amalgamima alkalnih (K, Na, Li) metala u vodenom rastvoru hidroksida Bokris (J.O'M.Bokris) i Votson (R.Watson)³² su došli do zaključka da reakcioni mehanizam uključuje jednu brzu depoziciju atoma alkalnih metala, koji reaguju ireverzibilno sa molekulima vode i daju vodonik i hidroksid alkalnog metala:

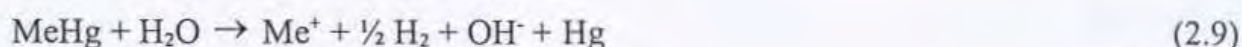


Ovaj mehanizam je bio eksperimentalno potvrđen od strane Koršunova (V.N.Korshunov) i Jofe (Z.A.Iofa)³³ i Frumkina (A.N.Frumkin)³⁴ u njihovoj studiji o rastvaranju (koroziji) amalgama alkalnih metala. Oni su utvrdili da brzina rastvaranja metala iz amalgama sledi zavisnost $j = k c_{\text{amal}}^{0.5}$, umesto zavisnosti $j = k c_{\text{amal}}$ koja važi za elektrohemijski mehanizam rastvaranja amalgama. Smatrali su da je razlog za to direktna hemijska reakcija H_2O sa alkalnim metalom iz amalgama. Takođe su predložili dve paralelne reakcije za ukupan proces rastvaranja amalgama:



za elektrohemijsku reakciju korozije, i





za hemijsku reakciju. Prema tome ukupno rastvaranje (korozija) se može prikazati kao:

$$j_{\text{kor}} = j_{\text{ehem}} + j_{\text{hem}} = k_1(\text{H}_3\text{O}^+) c_{\text{amal}}^n + k_2 c_{\text{amal}} \quad (2.10)$$

Gde je $n < 1$. Zavisno od pH vrednosti rastvora, biće dominantan elektrohemijski (niska pH vrednost) ili hemijski mehanizam (visoka pH vrednost).

U periodu od 1965. do 1980. Kolotirkin i saradnici su publikovali veliki broj radova u kojima su dali eksperimentalnu potvrdu anomalnog rastvaranja metala tokom korozije i katodne polarizacije korodirajućih metala. Primenjene tehnike su se sastojale u tome da se metal katodno polarizuje do različitih vrednosti katodnih polarizacija tokom dovoljno dugog perioda vremena, da se omogući akumulacija odgovarajućih jona u rastvoru do koncentracije dovoljno visoke da se njena vrednost može odrediti analitičkim metodama. Dobijeni rezultati su korišćeni za proračun ekvivalentne brzine rastvaranja u obliku anodne gustine struje uz pomoć Faradejevog zakona. Te rezultate su poredili sa očekivanim brzinama elektrohemijskog rastvaranja na tim katodnim potencijalima. Za veliki broj metala je nađeno da je ukupno rastvaranje metala mnogo veće od očekivanog i što je mnogo važnije, proces rastvaranja je nezavisan od potencijala. Anomalno rastvaranje je primećeno kod Fe, Mn, Co, Cr, Be, nerđajućih čelika i nekih drugih metala.^{24,25,35-40}

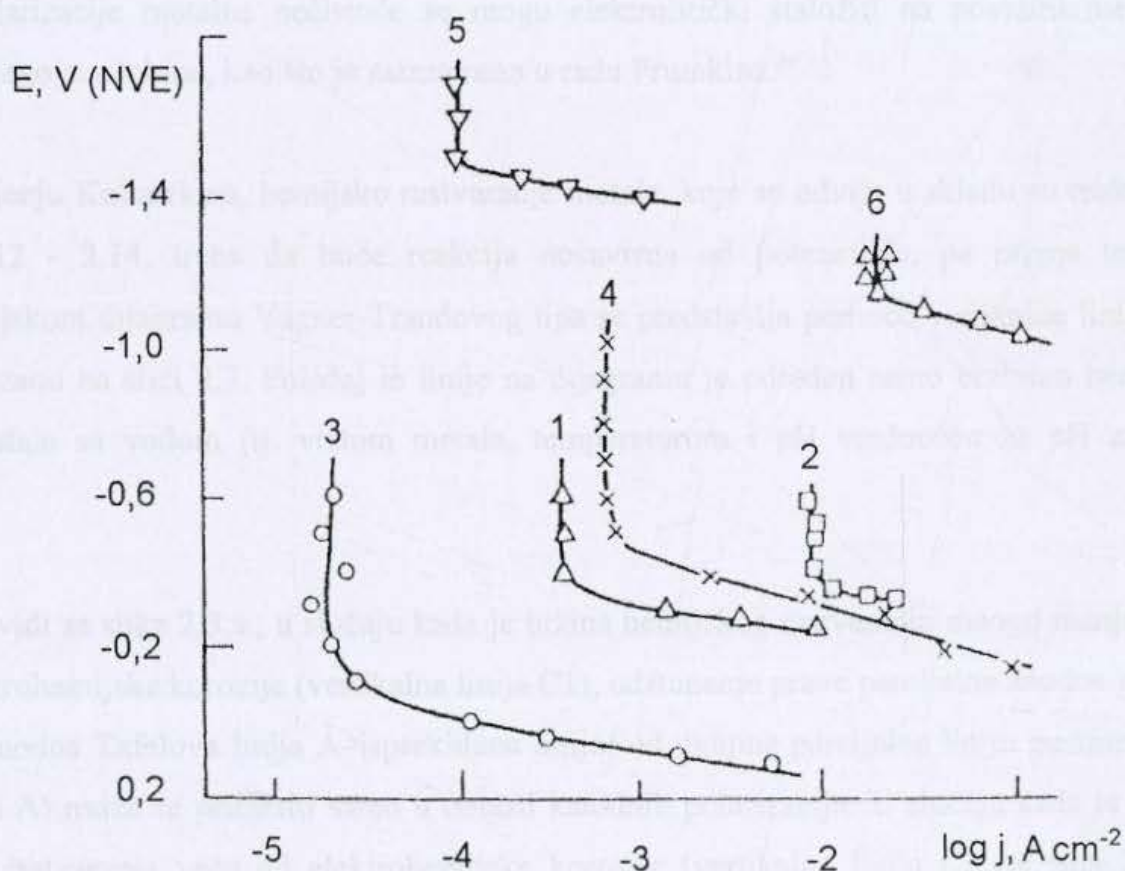
Slika 2.2. prikazuje polarizacioni dijagram za anodno rastvaranje nekoliko metala koji je dobijen eksperimentalno analitičkim određivanjem koncentracije odgovarajućih jona kao što je prikazano na slici 1 u referenci 39. Umesto anodne polarizacione krive koja treba da bude Tafelova prava linija, kao što se očekuje iz Vagner-Traudovog modela, u svim slučajevima one odstupaju od pravolinijske zavisnosti na negativnijim potencijalima i postaju vertikalne tj. rastvaranje postaje nezavisno od potencijala. Ti delovi ukazuju na anomalno rastvaranje metala za prividnom valencom nižom od one koja odgovara stvarnoj valenci rastvaranja metalnih jona. Interesantno je napomenuti da suprotno od ostalih metala koji su proučavani, anomalno rastvaranje gvožđa zavisi od pH, tj. H^+ joni ubrzavaju rastvaranje. Ukupna reakcija se može napisati u obliku:²⁵



Za pH zavisan proces za Fe i Cr predložen je kompleksniji mehanizam:



Više podataka o anomalnom ili hemijskom rastvaranju metala se može naći u preglednom članku koji je nedavno objavila Florianovič (G.M.Florianovich).⁴¹

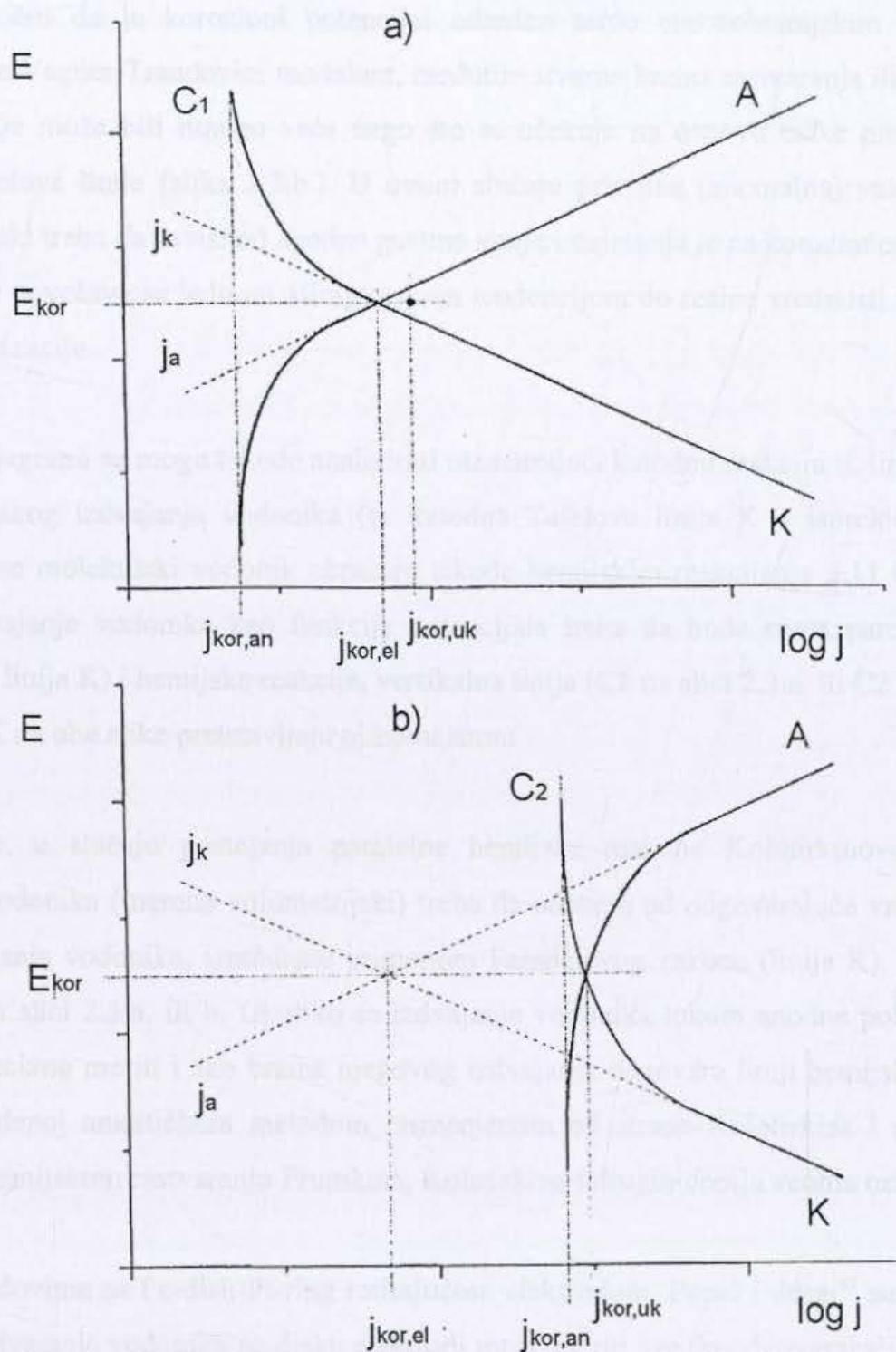


Slika 2.2. Zavisnost brzine rastvaranja od potencijala za: (1) gvožđe u 0,05 M H_2SO_4 na 50 °C, (2) hrom u 0,05 M H_2SO_4 na 50 °C, (3) nikal u 0,05 M H_2SO_4 na 50 °C, (4) aluminijum u 0,05 M H_2SO_4 + 0,1 M NaCl na 25 °C, (5) cink u 0,05 M H_2SO_4 + 0,25 M Na_2SO_4 na 25 °C, (6) mangan u 0,05 M H_2SO_4 na 25 °C.³⁹

Hemijska analiza elektrolita posle dugotrajne elektrolize neophodne da akumulira neophodnu količinu odgovarajućih jona koja se može analitički određivati, omogućava kvantitativno proučavanje anomalnog rastvaranja metala jedino u oblastima katodnih polarizacija kao što je prikazano na slici 2.2. U oblasti anodnih polarizacija brzina elektrohemijškog rastvaranja je gotovo uvek veća od brzine hemijskog rastvaranja. Zato je teško uočiti razliku između dobijenih analitičkih i elektrohemijških podataka koja predstavljaju hemijsko (ili neko drugo anomalno) rastvaranje od eksperimentalne greške samog analitičkog određivanja. Sa druge strane analitički metod koji je primenio Kolotirkin i saradnici ima izvesnih nedostataka. Katodna polarizacija može da izazove dezintegraciju površine metala pa prema tome da dovede do pogrešnih zaključaka. Takođe čistoća elektrolita može da igra važnu ulogu, s obzirom da tokom dugotrajne katodne polarizacije metalne nečistoće se mogu elektrolitički staložiti na površini metala i promeniti njegove osobine, kao što je razmatrano u radu Frumkina.³⁴

Prema mišljenju Kolotirkina, hemijsko rastvaranje metala, koje se odvija u skladu sa reakcijom 2.11 ili 2.12 - 2.14, treba da bude reakcija nezavisna od potencijala, pa prema tome u elektrohemijškom dijagramu Vagner-Traudovog tipa se predstavlja pomoću vertikalne linije kao što je prikazano na slici 2.3. Položaj te linije na dijagramu je određen samo brzinom hemijske reakcije metala sa vodom (tj. vrstom metala, temperaturom i pH vrednošću za pH zavisne reakcije).

Kao što se vidi sa slike 2.3.a., u slučaju kada je brzina hemijskog rastvaranja mnogo manja nego brzina elektrohemijške korozije (vertikalna linija C1), odstupanje prave parcijalne anodne gustine struje (tj. anodna Tafelova linija A–isprekidana linija) od ukupne parcijalne liniju gustine struje (puna linija A) može se primetiti samo u oblasti katodnih polarizacija. U slučaju kada je brzina hemijskog rastvaranja veća od elektrohemijške korozije (vertikalna linija C2 na slici 2.3.b.), odstupanje prave parcijalne anodne gustine struje može početi mnogo pre korozionog potencijala, tj. u oblasti stvarne anodne polarizacije.



Slika 2.3. Shematski prikaz zavisnosti brzina korozionih procesa od potencijala: K-Tafelova prava za katodno izdvajanje vodonika, A-Tafelova prava za anodno rastvaranje metala. a) C_1 -hemijsko rastvaranje metala sa malom specifičnom brzinom; C_2 -hemijsko rastvaranje metala sa velikom specifičnom brzinom. Ukupna brzina je uvek zbir svih parcijalnih procesa (pune linije).²

Važno je uočiti da je korozioni potencijal određen samo elektrohemijским reakcijama, u saglasnosti sa Vagner-Traudovim modelom, međutim stvarna brzina rastvaranja ili realna gustina struje korozije može biti mnogo veća nego što se očekuje na osnovu tačke preseka anodne i katodne Tafelove linije (slika 2.3.b.). U ovom slučaju prividna (anomalna) valenca određena elektrohemijски treba da zavisi od anodne gustine struje i najmanja je na korozionom potencijalu i postepeno se povećava sa jednom asimptotskom tendencijom do realne vrednosti sa povećanjem anodne polarizacije.

Prethodni dijagrami se mogu takođe analizirati razmatrajući katodnu reakciju tj. liniju parcijalnog elektrohemijskog izdvajanja vodonika (tj. katodna Tafelova linija K – isprekidana linija). S obzirom da se molekulski vodonik obrazuje takođe hemijским reakcijama 2.11 ili 2.12 - 2.14, ukupno izdvajanje vodonika kao funkcija potencijala treba da bude suma parcijalne katodne (isprekidana linija K) i hemijske reakcije, vertikalna linija (C1 na slici 2.3.a. ili C2 na slici 2.3.b.). Punceline K na obe slike predstavljaju njihovu sumu.

Prema tome, u slučaju postojanja paralelne hemijske reakcije Kolotirkinovog tipa brzina izdvajanja vodonika (merena volumetrijski) treba da odstupa od odgovarajuće vrednosti gustine struje izdvajanja vodonika, izračunate primenom Faradejevog zakona (linija K), bilo kao što je prikazano na slici 2.3.a. ili b. Ukoliko se izdvajanje vodonika tokom anodne polarizacije može dovoljno precizno meriti i ako brzina njegovog izdvajanja odgovara liniji hemijskog rastvaranja metala određenoj analitičkom metodom primenjenom od strane Kolotirkinina i saradnika, tada hipoteza o hemijском rastvaranju Frumkina, Kolotirkinina i drugih dobija veoma ozbiljnu potvrdu.

U svojim radovima sa Fe-disk-Pt-ring rotirajućom elektrodom, Popić i drugi⁴² su pokazali da se paralelno izdvajanje vodonika na disku elektrodi može meriti sve do odgovarajućih gustina struje manjih od $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ elektrohemijском oksidacijom vodonika obrazovanog na disku. Primenjujući taj metod Dražić i Popić^{26,43} su proučavali negativni diferencijalni efekat i anomalno rastvaranje aluminijuma tokom piting korozije i takođe analizirali paralelno izdvajanje vodonika tokom anodne polarizacije Fe i čelika u vodenim rastvorima sumporne kiseline.⁴⁴⁻⁴⁶

Najvažniji eksperimentalni rezultati prezentirani u referenci⁴⁴ za Fe su sledeći. Katodna Tafelova linija dobijena direktnim elektrohemijskim merenjem i katodna jonizacija izdvojenog vodonika na Pt ringu se preklapaju u oblasti katodnih potencijala. Međutim u rejonu anodnih potencijala parcijalna struja izdvajanja vodonika odstupa od Tafelove linije formirajući približno vertikalnu liniju, sličnu onoj za slučaj hemijskog rastvaranja Kolotirkinovog tipa (slika 2.3.a). Takođe vrednosti koje je naveo Kolotirkin se dobro slažu sa vrednostima za anomalno izdvajanje vodonika date u ovom radu. To je eksperimentalni dokaz da je model hemijskog rastvaranja predložen od strane Kolotirkin i prezentovan na slici 2.3.a prihvatljiv. Drugi važan zaključak koji proističe na osnovu izvedenih eksperimenata je da je anomalno izdvajanje vodonika nezavisno od pH vrednosti rastvora u oblasti 0,5 do 3, što je u suprotnosti sa rezultatima Kolotirkin i Florijanoviča. Prisustvo hloridnih jona praktično nije imalo uticaja na anomalni proces rastvaranja, čak je anodna reakcija rastvaranja bila inhibirana na poznati način.⁴⁷

Dobijeni rezultati su dali jaku podršku predloženom modelu Kolotirkin i saradnika da se anomalno rastvaranje i izdvajanje vodonika na Fe može razmatrati kao hemijski mehanizam korozije gvožđa, koji se odvija simultano sa elektrohemijskim procesom i elektrohemijskom korozijom:



S obzirom da ova hemijska reakcija ne uključuje razmenu elektrona, elektronska ravnoteža između metala i rastvora se uspostavlja kada se elektrohemijski parcijalni procesi odvijaju jednakom brzinom, tj. na korozionom potencijalu. Prema tome korozioni potencijal za Fe (i druge metale koji hemijski korodiraju na sličan način) je određen jedino elektrohemijskim reakcijama, dok hemijski korozioni procesi na njega nemaju uticaja.

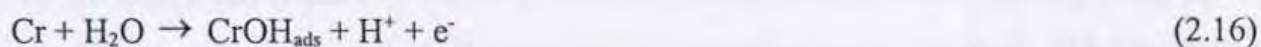
Rezultati dobijeni sa metalnim hromom u seriji eksperimenata izvedenih od strane Popića i Dražića⁴⁸⁻⁵² su važni za razjašnjavanje uloge hemijskih reakcija tokom korozije. Primenjeno je nekoliko tehnika za proučavanje anomalnog rastvaranja hroma: polarizaciona merenja, analitičko

određivanje koncentracije Cr^{2+} i Cr^{3+} jona, zapremina izdvojenog vodonika i gravimetrijsko određivanje gubitka mase metala.

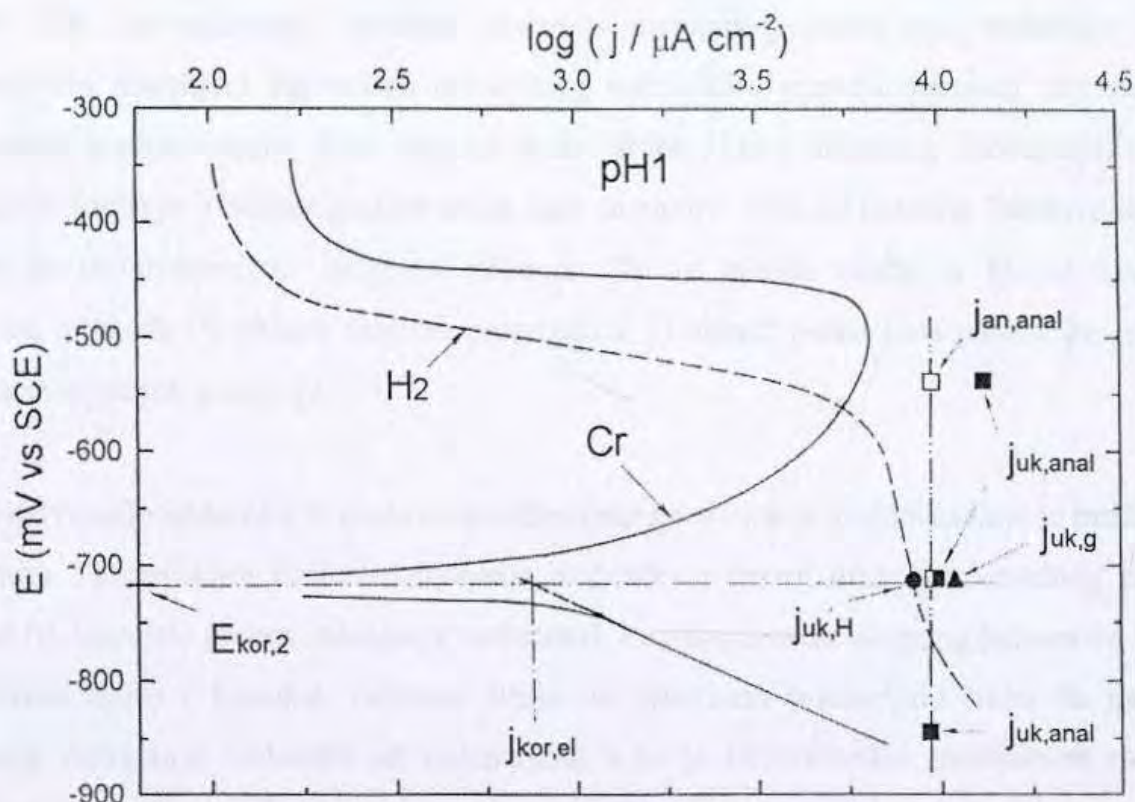
Rezultati tih eksperimenata za metalni Cr u deaerisanom vodenom rastvoru sumporne kiseline pH vrednosti 1, sa dodatkom 0,1 M Na_2SO_4 su prikazani na slici 2.4.⁵². Anodni i katodni Tafelovi nagibi su bili približno 120 mV dec^{-1} sa uskom linearnom oblašću potencijala pre pasivacije. Slični polarizacioni dijagrami za pH 2 i pH 3 su pokazali da je Tafelova linija izdvajanja vodonika zavisna od pH sa redom reakcije u odnosu na H^+ jone približno jednako 1, dok je anodna Tafelova linija bila nezavisna od pH.

Imajući u vidu da su produkti rastvaranja tokom korozije Cr u deaerisanom rastvoru sumporne kiseline Cr^{2+} i Cr^{3+} , koji se obrazuju u odnosu $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+} \sim 7$, kao što je eksperimentalno dokazano u referenci⁵⁰, pri preračunavanju analitičkih podataka u ekvivalentnu gustinu struje uz primenu Faradejevog zakona računalo se sa efektivnom valencom anodne reakcije od 2,12. Ovaj odnos nije se menjao ni tokom dužeg rastvaranja, koje je neki put trajalo i do 5 h, kao ni pri polarizaciji, bilo katodnoj, bilo anodnoj, tj. nije zavisio od veličine katodne ili anodne gustine struje.

Postavljen je sledeći mehanizam reakcije elektrohemijskog rastvaranja:⁵²



Treba napomenuti da se aktivno rastvaranje Cr odvija jedino ako je površina aktivirana, polarizacijom sa katodnom gustinom struje od približno 50 mA cm^{-2} tokom nekoliko desetina sekundi, u cilju redukcije tankog oksidnog filma koji se spontano formira pri kontaktu hroma sa vazduhom. Korozioni potencijal neaktivirane površine je bio znatno pozitivniji, i imao je vrednost oko $-0,4 \text{ V}$ (ZKE).



Slika 2.4. Polarizacione krive za Cr (-) u 0,1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1. Vodonik detektovan na Pt prstenu ili volumetrijski (- - -). Izračunate brzine hemijskog rastvaranja (---) iz analitičkih (■) podataka, (●) volumetrijskih merenja, (▲) gravimetrijskih merenja.

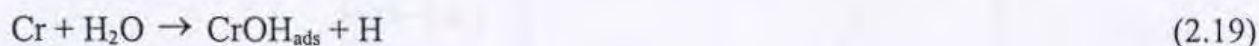
Korozione karakteristike metalnog hroma su takođe proučavane od strane velikog broja autora i relevantni podaci se mogu naći u odgovarajućim publikacijama. Heuman (Th.Heumann) i Diekoter (F.W.Diekoter)⁵³, Vilde (B.E.Wilde) i Hodge (F.G.Hodge)⁵⁴, Suhotin (A.M.Sukhotin) i Horeva (N.K.Khoreva)⁵⁵, Safonov (V.A.Safonov) i drugi⁵⁶ i Popić i Dražić⁴⁹⁻⁵¹ napominju da hrom pokazuje dva stabilna koroziona potencijala u deaerisanom rastvoru sumporne kiseline. Prvi korozioni potencijal se uspostavlja reakcijom izdvajanja vodonika na pasivnoj površini hroma i anodnim rastvaranjem hroma kroz pasivni film. Drugi korozioni potencijal se uspostavlja reakcijom izdvajanja vodonika na aktiviranoj, čistoj površini hroma i reakcijom aktivnog anodnog rastvaranja hroma.

Na slici 2.4. su prikazani rezultati merenja paralelnog izdvajanja vodonika dobijeni volumetrijskim merenjem zapremine izdvojenog vodonika i preračunavanjem tih vrednosti u ekvivalentnu gustinu struje. Kao što se može videti, kriva ukupnog izdvajanja vodonika (isprekidana linija) je u oblasti gustina struje koje su znatno veće od katodne Tafelove linije koja reprezentuje elektrohemijski izdvojen vodonik. To je takođe slučaj u blizini korozionog potencijala, a takođe i u oblasti anodnih polarizacija. U oblasti potencijala pasivacije, izdvajanje vodonika se značajno smanjuje.

Ukupno izdvajanje vodonika je suma elektrohemijskog izdvajanja vodonika koje je predstavljeno parcijalnom Tafelovskom linijom izdvajanja vodonika i nekog drugog anomalnog izdvajanja vodonika (tj. hemijski proces izdvajanja vodonika). Razlika između ukupnog izdvajanja vodonika (isprekidana linija) i katodne Tafelove linije na bilo kom potencijalu treba da daje uticaj anomalnog izdvajanja vodonika od potencijala, a to je ekvivalentno anomalnom rastvaranju hroma. Takve razlike za tri elektrodna potencijala (E_{kor} , za anodnu polarizaciju u oblasti aktivnog rastvaranja i za katodnu polarizaciju) leže na vertikalnoj liniji. Sve tri primenjene metode (volumetrijska, analitička i merenje gubitka mase metala) daju praktično isti rezultat i podržavaju gledišta Kolotirkina.

Pored elektrohemijskih reakcija i korozionog ponašanja u saglasnosti sa Vagner-Traudovim modelom, takođe se odvija jedan paralelni proces rastvaranja i odgovarajuće ekvivalentno izdvajanje vodonika, praktično nezavisno od elektrodnog potencijala. Ta činjenica omogućava da se zaključi da je reakcija anomalnog rastvaranja reakcija hemijskog rastvaranja Kolotirkinovog tipa i u slučaju Cr elektrode u kiseloj sredini dodatak Cl^- jona nema uticaja, a da je brzina tog hemijskog procesa rastvaranja do nekoliko puta veća od elektrohemijske brzine rastvaranja. Ta činjenica je veoma važna s obzirom da se za određivanje brzine korozije široko primenjuju elektrohemijske metode, kao egzaktno metode merenja brzine korozije (Stern-Gerjeva metoda linearne polarizacione otpornosti, spektroskopija elektrohemijske impedancije itd.). Međutim, kao što se vidi rezultati mogu biti značajno pogrešni ukoliko se ignoriše postojanje procesa hemijskog rastvaranja.

Brzina reakcije hemijskog rastvaranja je zavisna od pH i ima jedan eksperimentalno dobijen red reakcije u odnosu na H^+ jone od približno 0,89 u oblast pH od 0,5 do 3, tj. red reakcije je praktično jedan. Uzimajući u obzir primećene dijagnostičke kriterijume, a takođe i činjenicu da većina elektronegativnih metala Ni, Fe, Co, Zn i drugi metali imaju afinitet prema molekulima vode⁵⁷, što je našlo potvrdu u velikom broju predloženih mehanizama anodnog rastvaranja tih metala⁵⁸, postavljen je sledeći mehanizam hemijskog rastvaranja u kiselim vodenim rastvorima:

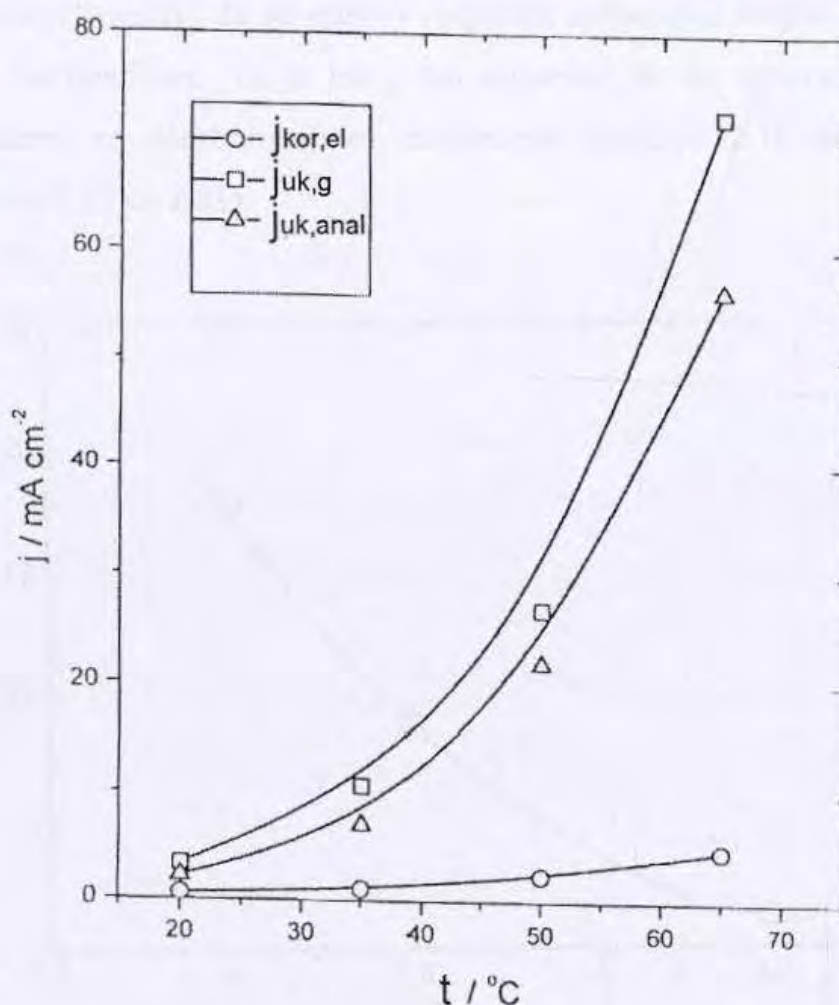


Ovaj mehanizam je sličan mehanizmu hemijskog rastvaranja Fe koji je predložio Kolotirkin.³⁹ Potrebno je naglasiti da se ta reakcija odvija jedino na čistoj metalnoj površini i kao što se vidi sa slike 2.4., formiranje pasivnog filma inhibira tu reakciju što je logično s obzirom da molekuli vode, koji su važni za reakciju, ne mogu doći u kontakt sa atomima metala.

Druga važna činjenica je da je temperaturna zavisnost reakcije hemijskog rastvaranja znatno više izražena nego kod elektrohemijske korozije. U referenci 49 je pokazano da je prividna energija aktivacije hemijskog rastvaranja Cr 63,1 kJ mol⁻¹, za reakciju anodnog rastvaranja 66,9 kJ mol⁻¹, međutim samo 19,5 kJ mol⁻¹ za reakciju elektrohemijskog izdvajanja vodonika.

Temperaturna zavisnost brzine elektrohemijske korozije je kompleksna funkcija obe anodne i katodne temperaturne zavisnosti, pa nije osnovano primeniti Arenijusovu jednačinu za određivanje energije aktivacije korozije, kao što se nekada sreće u literaturi. Međutim, lako je proceniti elektrohemijsku brzinu korozije, zato što mala energija aktivacije izdvajanja vodonika dovodi do manjih promena sa povećanjem temperature nego hemijsko i elektrohemijsko anodno rastvaranje. Oba procesa, hemijsko rastvaranje i anodno rastvaranje imaju približno iste energije aktivacije.

Potrebno je napomenuti da saglasno Arenijusovoj jednačini, procesi sa većom energijom aktivacije povećavaju svoju brzinu pri povećanju temperature više nego oni sa manjom energijom aktivacije. To se vidi na slici 2.5. koja prikazuje promene brzine korozije sa temperaturom za elektrohemijsku koroziju i ukupnu koroziju određenu analitički ili gravimetrijski.

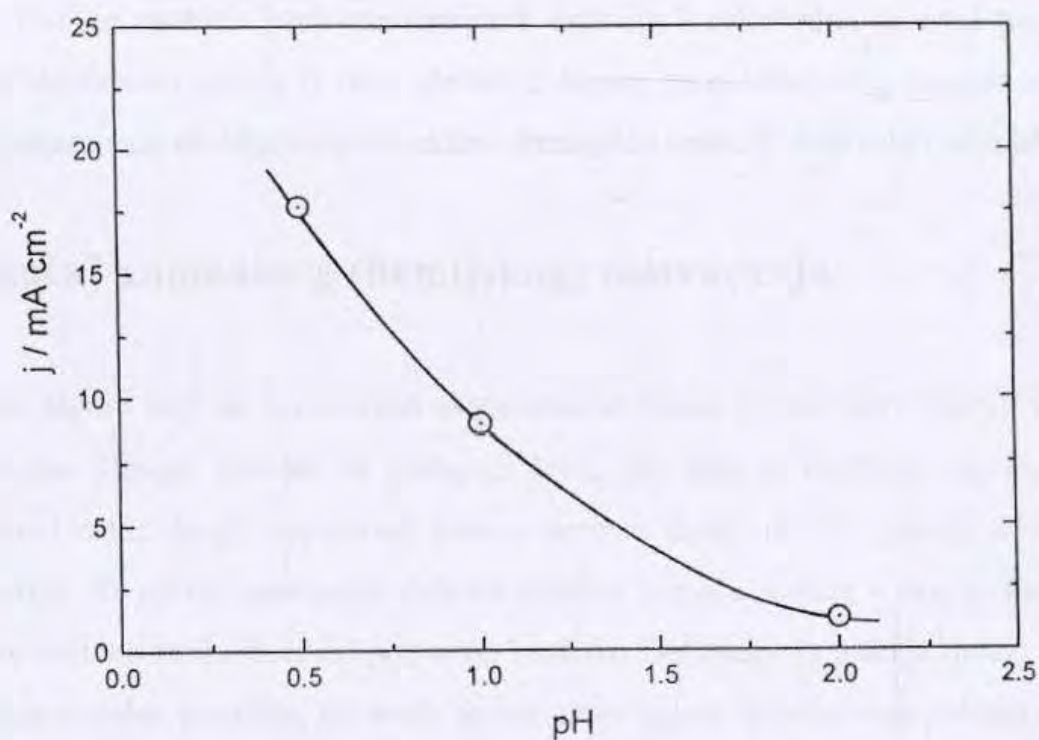


Slika 2.5. Ukupna gustina struje korozije određena gravimetrijski (\square), analitički (Δ), ili elektrohemijski (\circ) na različitim temperaturama.⁴⁹

Hemijska brzina rastvaranja hroma je razlika između ukupne i elektrohemijske brzine rastvaranja. Kao što se može videti gustina struje hemijskog rastvaranja se povećava brže sa povećanjem temperature nego gustina struje elektrohemijskog rastvaranja. Razlog za veći uticaj temperature na hemijsku brzinu rastvaranja nego na elektrohemijsku brzinu rastvaranja je značajna razlika u energijama aktivacije za elektrohemijsko izdvajanje vodonika ($19,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) i prilično visoke

energije aktivacije reakcije hemijskog rastvaranja ($69,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) i reakcije anodnog rastvaranja ($63,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) kao što je prethodno napomenuto.

Sa druge strane veoma bliske vrednosti za energije aktivacije anodne reakcije i reakcije hemijskog rastvaranja sugerišu da su njihovi reakcioni mehanizmi veoma slični i da uključuju slične reakcione intermedijare. To je još jedan argument da su verovatno dobri predloženi reakcioni mehanizmi za elektrohemijsko rastvaranje (reakcije 2.16 do 2.18) i hemijsko rastvaranje (reakcije 2.19 do 2.21).



Slika 2.6. Zavisnost brzine hemijskog rastvaranja od pH vrednosti rastvora za ispitivanje.⁵⁰

Ispitivan je takođe uticaj pH vrednosti rastvora. Polarizacione krive za pH 2 i pH 3 po karakteru su iste kao i za pH 1, ali su translatorno pomerene ka oblasti manjih gustina struje i nešto negativnijih potencijala. Anodne polarizacione krive se mogu aproksimirati jednom ukupnom anodnom Tafelovom pravom sa nagibom od $\sim 120 \text{ mV dek}^{-1}$, što indicira da kada ne bi dolazilo do deformacija polarizacionih kriva u različitim pH vrednostima zbog pasivacije, anodni proces bi bio karakterisan sa jedinstvenim anodnim Tafelovim nagibom $b_a \sim 120 \text{ mV dek}^{-1}$, na koji

promena pH vrednosti rastvora nema nikakvog uticaja. To znači da pH vrednost rastvora ne utiče na kinetiku anodne reakcije u oblasti aktivnog anodnog rastvaranja, dok ima značajnog uticaja na pojavu pasivacije, tj. pasivacionu gustinu struje i potencijal pasivacije. Hrom se brže pasivira u rastvorima manje kiselosti (većeg pH).

Postoji izražena zavisnost brzine anomalnog, hemijskog rastvaranja hroma od pH vrednosti. Na slici 2.6. prikazana je zavisnost brzine hemijskog rastvaranja od pH vrednosti rastvora. Kao što je rečeno, anomalno hemijsko rastvaranje je proces koji ne zavisi od elektrodnog potencijala, odigrava se jednakom brzinom i pri korozionom potencijalu i pri katodnoj, odnosno anodnoj polarizaciji. Ovo je osobina neelektrohemijskih reakcija i celishodno je ovaj proces nazvati hemijskim u bukvalnom smislu te reči. Međutim, brzina ovog hemijskog procesa zavisi od pH rastvora, što ukazuje da na odgovarajući način u hemijskoj reakciji učestvuju i vodonični joni.

2.3. Značaj anomalnog (hemijskog) rastvaranja

Kod metala i legura koji se u uslovima eksploatacije nalaze u pasivnom stanju, tj. prevučeni tankim pasivnim filmom, kao što su nerđajući čelici, Al, Mg, Ti i njihove legure, u prisustvu hloridnih jona i nekih drugih agresivnih jona u rastvoru dolazi do tzv. pitinga odnosno pojave rupica u metalu. Ti pitovi vremenom duboko prodiru u masu metala i ako se radi o cevima, rezervoarima i slično može doći do potpunog proboja. Do izrazitog pitinga dolazi pri anodnim polarizacijama metalne površine, pri čemu se npr. neke legure aluminijuma počinju ponašati kao dno jednog velikog pita²⁶, tj. pitovi se međusobno spajaju.

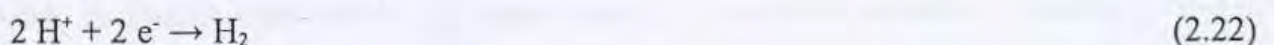
Eksperimentalno je uočeno da iz pojedinih pitova izlaze mehurići vodonika⁵⁹, dok pri većim gustinama struje anodno iskorišćenje struje npr. za aluminijum iznosi 85–90 %, zbog istovremenog izdvajanja vodonika.²⁶ U ruskoj literaturi se ova pojava naziva negativni diferencijalni efekat²¹. Racionalno elektrohemijsko objašnjenje ove pojave ne postoji. Nekada se kao objašnjenje navodi⁵⁹ da se pri akumulaciji anodno rastvorenog metala na dnu pita zbog hidrolize menja lokalno pH i stvara pH oko 2 do 3, tj. neutralni rastvor se zakišeljava. Ovo nije prihvatljivo, jer pri anodnom rastvaranju aluminijuma u hloridnim rastvorima pri velikim

gustinama struje kada pojedinačni pitovi nestaju i sve se pretvara u glatku površinu negativni diferencijalni efekat ostaje isti bez obzira da li je pH rastvora 7, 5 ili 1.²⁶ Osim toga piting nerđajućih čelika javlja se u nekim slučajevima i pri potencijalima koji su značajno pozitivniji od ravnotežnog potencijala izdvajanja vodonika u posmatranim elektrolitima, tako da i termodinamički nije moguće elektrohemijsko izdvajanje vodonika na dnu pita.

Slično ovome, pri naponskoj koroziji i korozionom zamoru ustanovljeno je da na dnu prslina kod nerđajućih čelika najčešće dolazi do lokalnog nagomilavanja apsorbiranog vodonika u materijalu. Taj vodonik slabi mehaničke osobine materijala i time se objašnjava relativno brzo napredovanje prsline kroz napregnuti materijal.⁶⁰ Pojavu ovog vodonika na dnu prsline sa elektrohemijske tačke gledišta nije moguće racionalno objasniti, slično pojavi vodonika na dnu pita.

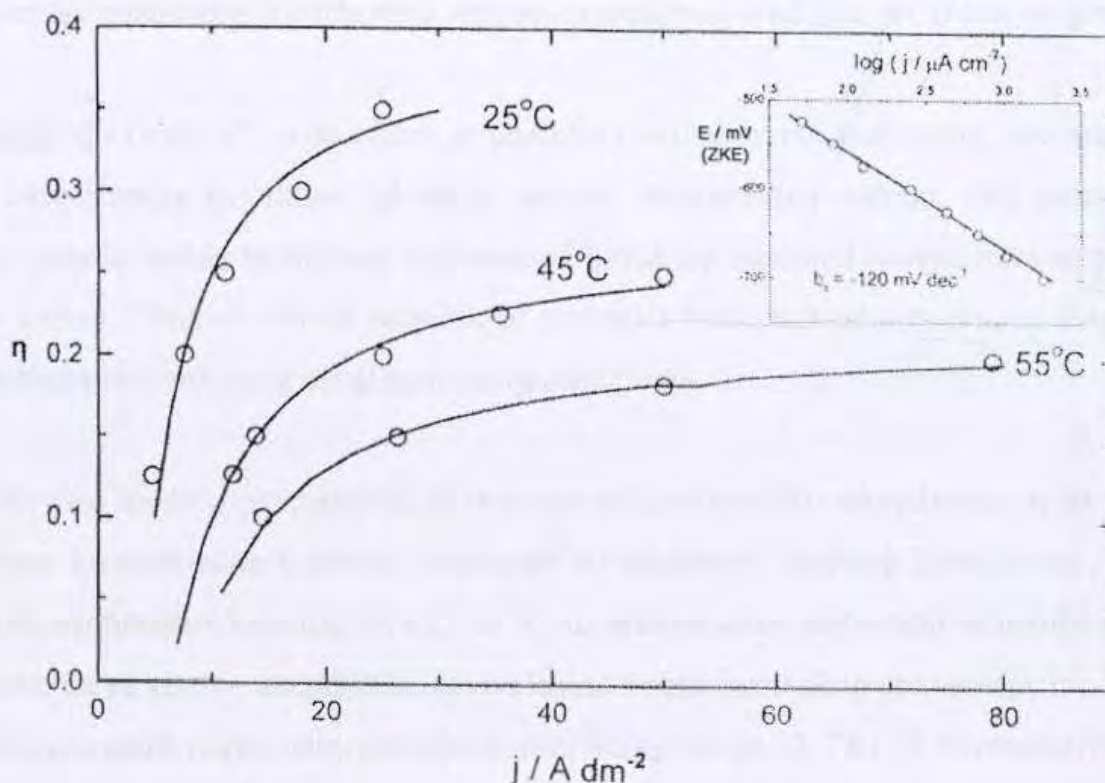
Pri tzv. katodnoj zaštiti čelika uobičajena je praksa da negativna polarizacija ne prelazi određenu kritičnu vrednost (-0,78 V (ZKE)), iako bi u principu zaštita trebala da bude utoliko veća ukoliko je zaštitni potencijal negativniji. Ovo se često objašnjava činjenicom da veliko izdvajanje vodonika pri katodnoj polarizaciji izaziva tzv. vodoničnu krtost materijala, ali je takođe eksperimentalno poznato da bez obzira na pojavu vodonične krtosti stepen zaštite ne prelazi vrednost od 96 % bez obzira na vrednost negativnog zaštitnog potencijala²¹. Objašnjenje za ovu pojavu ne postoji.

Pri elektrohemijskom taloženju hroma u galvanotehničkim pogonima kao kupatilo za hromiranje koristi se vodeni rastvor CrO_3 (do 600 g dm^{-3}) uz dodatak H_2SO_4 (do 6 g dm^{-3}). Iskorišćenje struje pri taloženju hroma krivolinijski zavisi od gustine struje taloženja, pri čemu pri gustini struje koja odgovara dobijanju kvalitetnog taloga hroma ona iznosi samo 13 do 15 % i niže. Ostatak struje troši se na jednovremeno izdvajanje gasovitog vodonika, koji povlačeći kapljice agresivnog elektrolita sa sobom, pored ekonomskog gubitka predstavlja ogroman problem u zaštiti radnika u ovim pogonima. Ostatak struje se troši na sledeće reakcije:





Objašnjenje koje se često koristi da je to jednostavno posledica činjenice da je kinetika elektrohemijškog izdvajanja vodonika na hromu 3 do 4 puta brža nego kinetika samog taloženja hroma izgleda nije opravdana.



Slika 2.7. Koeficijent iskorišćenja struje pri hromiranju u zavisnosti od gustine struje na 25, 45 i 55 °C. (○) eksperimentalne tačke prema referenci⁶¹, (—) izračunate krive prema predloženom modelu.⁶² Umetak: katodna Tafelova prava sa nagibom od oko -0,120 mV dek⁻¹, dobijena u galvanskom kupatilu za hromiranje koje se koristi u praksi.⁶²

Na slici 2.7. u umetku je prikazana polarizaciona kriva, odnosno Tafelova prava sa nagibom od približno -120 mV dek⁻¹, koja je eksperimentalno određena za taloženje hroma iz galvanskog kupatila za hromiranje koje se koristi u praksi⁶². Dobijeni nagib od -120 mV dek⁻¹ je isti kao dobijeni katodni nagib za izdvajanje vodonika na hromu iz čistih rastvora H₂SO₄ (slika 2.7.). U semilogaritamskom dijagramu, isti nagib znači da su dve prave međusobno paralelne, a njihovo međusobno rastojanje određeno je brzinama reakcija izdvajanja vodonika i katodnog taloženja

hroma (ili tačnije, ukupnoj gustini katodne struje pri taloženju hroma). Ovaj odnos određuje koeficijent iskorišćenja struje, η , pri taloženju i u slučaju koji se gore razmatra ne bi trebalo da zavisi od potencijala elektrode, odnosno ukupne struje taloženja. Međutim, kao što je na slici 2.7. prikazano eksperimentalno određene vrednosti koeficijenta iskorišćenja struje (\circ) pri tri različite temperature taloženja⁶¹, pokazuju izrazitu krivolinijsku zavisnost u oblasti malih gustina struja, sa tendencijom asimptotskog približavanja određenoj graničnoj vrednosti pri većim strujama.

Prema mišljenju Dražića⁶², ovaj efekat je posledica velike brzine hemijskog rastvaranja hroma koja se suprotstavlja katodnom taloženju hroma. Jednostavnije rečeno, dok se ne postigne ravnoteža između brzina hemijskog rastvaranja i katodnog taloženja hroma, neće se postići neto taloženje hroma. Drugim rečima potrebno je prevazići kritičnu vrednost ukupne katodne struje koja je jednaka ekvivalentnoj struji hemijskog rastvaranja.

Usvajajući ovaj model i prihvatajući da je pravo elektrohemijsko iskorišćenje struje konstantno za određene karakteristike kupatila, izračunate su zavisnosti ukupnog koeficijenta iskorišćenja struje za tri temperature kupatila 25, 45 i 55 °C, uz pretpostavku zasnovanu na predhodno iznetim rezultatima, da su za ove temperature ekvivalentne brzine hemijskog rastvaranja 15, 18 i 18 mA cm⁻², a odgovarajuće prava elektrohemijska iskorišćenja struje 40, 28 i 22 % respektivno. Kao što se vidi pune linije koje predstavljaju izračunate vrednosti u odličnoj su saglasnosti sa eksperimentalno određenim vrednostima (\circ). Ovo ukazuje da je hemijsko rastvaranje hroma glavni uzrok krivolinijske zavisnosti iskorišćenja struje od gustine struje, kao i da bi za gustinu struje od oko 300 mA cm⁻² pri kojoj je morfologija taloga zadovoljavajuća, inhibicija hemijskog rastvaranja mogla bar da udvostruči iskorišćenje struje ovog procesa.

2.4. Nerđajući čelici

Nerđajući čelici su legure na bazi Fe koje sadrže najmanje 12 % hroma, što je neophodno za formiranje pasivnog filma na njihovoj površini. Sa povećanjem sadržaja hroma i u prisustvu drugih legirajućih elemenata (Ni, Mo, N itd.) može se obezbediti visoka otpornost prema

koroziji u raznim sredinama.^{63,64} Otpornost nerđajućih čelika prema koroziji je posledica formiranja tankog pasivnog filma na površini čelika, koji razdvaja čelik od korozione sredine. Stepem zaštite koji pruža pasivni film zavisi od njegove debljine, kontinuiteta, koherentnosti i adhezije za metal, kao i difuzivnosti kiseonika i metalnih jona u oksidu. Ako se film ošteti mehanički ili hemijski (posebno u prisustvu Cl⁻ jona) može doći do njegovog ponovnog formiranja (repasivacija) ili do odvijanja korozionih procesa^{63,65,66}. Postoji više teorija koje objašnjavaju pojavu pasivnosti (adsorpciona teorija, teorija oksidne prevlake, teorija elektronske konfiguracije itd.).⁶⁷

Hrom je najvažniji legirajući element za formiranje pasivnog filma na čeliku. Drugi legirajući elementi mogu da utiču na efikasnost hroma da formira ili održava pasivni film, ali ni jedan od njih ne može, sam, da formira pasivni film. Pasivni film nastaje već pri 10,5 % Cr, ali takav film pruža zaštitu od korozije samo u blagim atmosferskim uslovima. Povećanje sadržaja Cr od 17 do 20 %, što je tipično za austenitne nerđajuće čelike, na primer 18Cr-9Ni (304 nerđajući čelik), veoma povećava stabilnost pasivnog filma⁶³. Nikal u dovoljnim količinama stabilizuje austenitnu strukturu, što poboljšava neke mehaničke i proizvodne karakteristike nerđajućeg čelika. Nikal je efikasan za održavanje repasivacije, naročito u redukcionim sredinama⁶³.

2.4.1. Klase nerđajućih čelika

U zavisnosti od strukture razlikuju se tri osnovne klase nerđajućih čelika. Svaka klasa uključuje u sebe niz legura, koje se u izvesnoj meri razlikuju po sastavu, ali koje su slične po fizičkim, magnetnim i korozionim osobinama. Osnovne klase nerđajućih čelika su martenzitna, feritna i austenitna.

Martenzitni nerđajući čelici su dobili naziv po analogiji sa martenzitnom fazom kod ugljeničnih nelegiranih i niskolegiranih čelika. Pri zagrevanju običnih ugljeničnih čelika do visokih temperatura, dolazi do transformacije njihove kristalne rešetke u površinsko centriranu kubnu rešetku i ta struktura se naziva austenitna struktura. Pri relativno sporom hlađenju tih čelika do sobne temperature, austenitna struktura prelazi u feritnu strukturu koja ima prostorno centriranu

kubnu rešetku. Ukoliko se hlađenje vrši veoma brzo formira se martenzitna struktura sa prostorno centriranom tetragonalnom kristalnom rešetkom.

Martenzit je magnetičan i odlikuje se visokom tvrdoćom, koja zavisi od sadržaja ugljenika. Dodatak hroma omogućava dobijanje martenzita pri dovoljno niskim brzinama hlađenja, tako da se martenzitna struktura kod nerđajućih čelika obrazuje pri hlađenju na vazduhu bez kaljenja. U cilju smanjenja čvrstoće i povećanja plastičnosti, tj. dobijanju željenih osobina, ti čelici se podvrgavaju termičkoj obradi koja se naziva otpuštanje, koja se sastoji u zagrevanju čelika do temperature koja je niža od temperature obrazovanja austenita. Tipična primena ovih čelika je izrada različitih instrumenata, noževa, lopatica parnih turbina, itd.⁶⁷ U osnovi martenzitni nerđajući čelici sadrže samo hrom i ugljenik, koji im daje čvrstoću. Prisustvo drugih legirajućih elemenata u dovoljnim količinama, kao što je nikal, dovodi do zadržavanja austenitne strukture i na sobnim temperaturama.

Povećanjem sadržaja hroma iznad 12 % nerđajući čelici formiraju feritnu strukturu (prostorno centrirana kubna rešetka), u celoj oblasti temperatura od sobne do temperature topljenja. Ti čelici su takođe magnetični. S obzirom da ne podležu faznim transformacijama, termička obrada ne daje željenu kombinaciju mehaničkih osobina, što im je najveći nedostatak za širu primenu. Takođe, ovi čelici imaju relativno visoku temperaturu prelaza u krto stanje.⁶³ Feritni nerđajući čelici umereno ojačavaju tokom plastične obrade. Koriste se za izradu delova automobila i kao konstrukcioni materijal u proizvodnji azotne kiseline.

Austenitni nerđajući čelici su dobili svoj naziv prema austenitu, koja je stabilna faza kod čistog željeza samo na visokim temperaturama. Austenitni nerđajući čelici imaju površinski centriranu kubnu rešetku i na sobnoj temperaturi, usled prisustva dovoljne količine nikla i drugih elemenata koji stabilizuju tu strukturu. Austenitni čelici se lako plastično obrađuju i nisu magnetični. U zavisnosti od sadržaja nikla ovi nerđajući čelici mogu imati stabilnu ili metastabilnu austenitnu strukturu. Povećanje sadržaja nikla dovodi do povećanja stabilnosti austenita.

Austenitni nerđajući čelici ojačavaju plastičnom obradom, ali ne i termičkom obradom (odsustvo fazne transformacije). Tokom hladne plastične deformacije kod metastabilnih austenitnih nerđajućih čelika (npr. kod čelika 304), dolazi do delimične transformacije austenita u ferit, odnosno martenzit, usled čega dobijaju znatnu čvrtoću i postaju u izvesnoj meri magnetični. Čelici sa višim sadržajem hroma i nikla imaju stabilnu austenitnu strukturu i pri plastičnoj obradi ostaju nemagnetični i manje ojačavaju.⁶⁷

Austenitni nerđajući čelici imaju veliku primenu u različitim oblastima, kao što je proizvodnja automobila, prehrambena i hemijska industrija.⁶³

2.4.2. Korozijske karakteristike nerđajućih čelika

Od svih pomenutih klasa nerđajućih čelika, najveću otpornost prema koroziji imaju austenitni Cr-Ni čelici. Po pravilu, njihova korozijska otpornost je utoliko veća što je veći sadržaj nikla. U cilju obrazovanja optimalnih osobina oni se kale u vodi ili na vazduhu sa temperature 1050-1100 °C. Austenitni nerđajući čelici koji sadrže molibden imaju povećanu otpornost prema piting i koroziji u zazorima, kao i naponskoj koroziji.

Feritni nerđajući čelici imaju najveću otpornost prema koroziji posle sporog hlađenja sa temperature 925 °C ili posle žarenja na 650-815 °C. Nedavno razrađeni feritni nerđajući čelici sadrže molibden i smanjenu količinu ugljenika i azota, kao i znatno smanjenu količinu nečistoća (P i S). Oni zadržavaju pasivno stanje u mnogim agresivnim sredinama, tako da imaju veću otpornost prema koroziji u odnosu na ranije klase feritnih nerđajućih čelika, kao i u odnosu na neke austenitne nerđajuće čelike.

Martenzitni nerđajući čelici imaju najbolju korozijsku otpornost posle kaljenja iz austenitne oblasti. U tom stanju oni imaju visoku čvrtoću i krtoću. Plastičnost se povećava žarenjem na temperaturi od 620-750 °C, zavisno od sastava čelika, ali pri tome dolazi u izvesnoj meri do smanjenja korozijske otpornosti. Tokom žarenja dolazi do razgradnje martenzitne strukture, formiranja karbida hroma i obrazovanja prigraničnih oblasti osiromašenih sa hromom. Posle

takve obrade čelici postaju skloni piting i opštoj koroziji. Uopšte, martenzitni nerđajući čelici su najmanje otporni prema koroziji od svih vrsta nerđajućih čelika.

Kao što je već rečeno, metastabilni austenitni nerđajući čelici se hladnom plastičnom obradom delimično transformišu u ferit, odnosno martenzit. Prisustvo feritne i martenzitne faze smanjuje otpornost ovih čelika prema vodoničnoj krtosti. Takođe kratkotrajno zagrevanje metastabilnog nerđajućeg čelika (koji sadrži smešu austenita i ferita, ili martenzita) na temperaturi od 600 °C, dovodi do pojave razlika u sastavu između tih faza. Ta razlika u hemijskom sastavu može dovesti u korozionoj sredini do formiranja mikrogalvanskih parova, koji pospešuju koroziju.⁶⁷

Korozione karakteristike nerđajućeg čelika 304 su proučavane od strane velikog broja autora i relevantni podaci se mogu naći u nizu publikacija.^{64,68,69} Rastvaranje i pasivacija nerđajućeg čelika 304 u sumpornoj kiselini je takođe proučavan u nizu publikacija.⁷⁰⁻⁷²

Heuman i Diekoter⁵³, Vilde i Hodge⁵⁴, Suhotin i Horeva⁵⁵, Safonov i saradnici⁵⁶ i Popić i Dražić⁵¹ su navodili da hrom pokazuje dva stabilna koroziona potencijala u deaeriranoj sumpornoj kiselini. Jedan korozioni potencijal na aktivnoj goljoj površini hroma, a drugi koji se spontano formira na pasivnoj površini hroma. U velikom broju studija strukture pasivnog filma na hromnim nerđajućim čelicima demonstrirano je da su osobine hromnih nerđajućih čelika posledica selektivnog rastvaranja Cr legure i akumulacije Cr₂O₃ na površini pasivnog sloja, tj. praktično na formiranje pasivnog sloja hroma⁷³. Poređenjem korozionih potencijala i potenciodinamičkih krivih može se zaključiti da je korozioni potencijal nerđajućeg čelika u razblaženoj sumpornoj kiselini korozioni potencijal koji se formira na pasiviranoj površini čelika, sličan onom na pasivnom hromu.

2.5. Korišćene metode određivanja brzine korozije

Nekoliko elektrohemijskih metoda se redovno koristi za određivanje struje korozije, odnosno brzine korozije. Te metode su korišćene i u ovom radu.

2.5.1. Ciklična voltametrija⁷⁴

Ciklična voltametrija je najčešće korišćena elektrohemijaska metoda za proučavanje elektrohemijaskih reakcija. Ona se sastoji u tome da se potencijal elektrode menja konstantom brzinom između vrednosti potencijala E_1 i E_2 i zatim ponovo do početne vrednosti E_1 . Istovremeno se beleži zavisnost struje od vremena tokom promene potencijala elektrode. S obzirom da je vremenska osa istovremeno i osa potencijala, uobičajeno je da se rezultati prikazuju kao zavisnost struje od potencijala. Ovakav način prikazivanja omogućava da se odmah uoči potencijal elektrode na kome se odigrava elektrohemijaska reakcija, kao i da se jednostavno uporede struje pri promeni potencijala od E_1 do E_2 i od E_2 do E_1 .

Ukoliko se snimanje voltamograma završi na potencijalu E_2 , metoda se naziva linearna voltametrija, a dobijeni zapis struja-potencijal linearni voltamogram. Linearna voltametrija često služi kao stacionarna (ili tačnije kvazistacionarna) metoda uz primenu male brzine linearne promene potencijala (tipično oko 1 mV s^{-1}).

U pogledu pouzdanosti kvantitativnih podataka treba imati na umu da i na eksperimentalno određene ciklične voltamograme utiču kapacitivnost dvojnog sloja i omska otpornost elektrolita. Bez obzira na to treba naglasiti da početak ispitivanja jedne elektrohemijske reakcije treba da bude snimanje cikličnih voltamograma pri različitim brzinama linearne promene potencijala, a kad god je to moguće pretpostavljene reakcione stupnjeve treba proveriti korišćenjem još neke elektrohemijske ili neelektrohemijske metode. Ciklična voltametrija najčešće veoma tačno ukazuje da se u nekoj oblasti potencijala nešto dešava, ali ne uvek i šta se stvarno dešava.

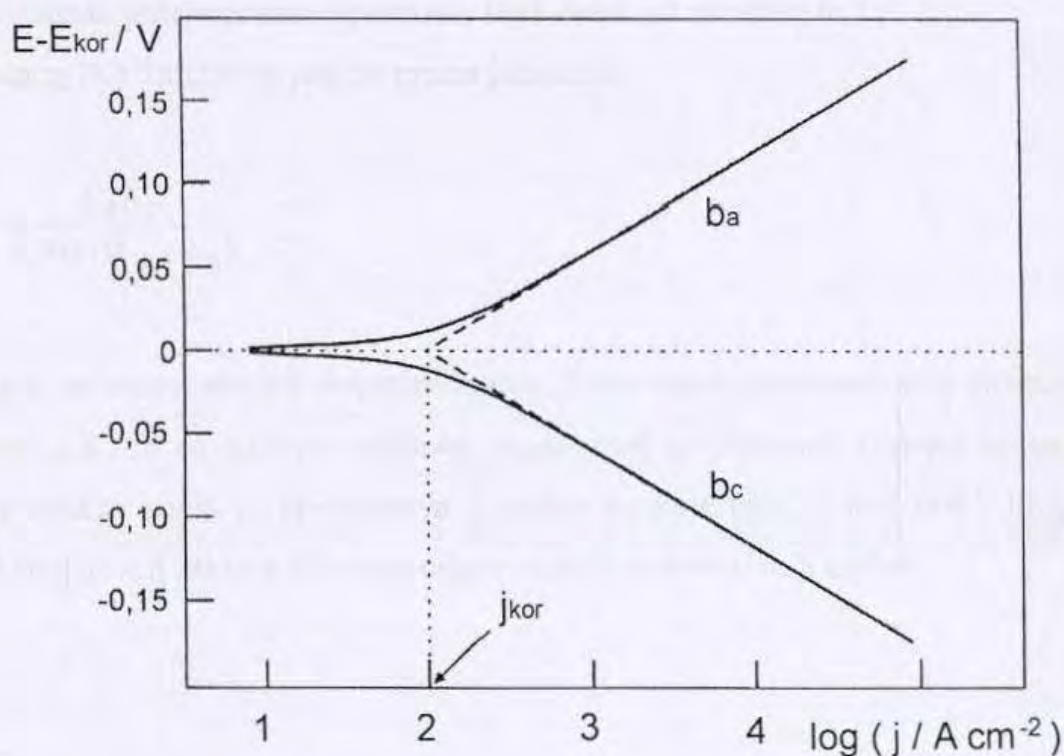
2.5.2. Potenciostatska (spora potenciodinamička) metoda⁷⁵

Kod ove metode naponski signal kojim se polarizuje elektroda je linearno rastuća funkcija vremena. Pri tome potencijal se menja od polazne do krajnje vrednosti zadatom brzinom $v = dE/dt$, pri čemu brzina promene potencijala može da se podešava. Potrebno je da se potencijal menja sporo, tako da se prenos mase ka površini elektrode i od elektrode odigrava u uslovima

najmanjih, stacionarnih koncentracijskih gradijenata, odnosno u uslovima stacionarne difuzije reaktanata i proizvoda. Ako se potencijal zadaje ručno, tačka po tačka, struja se beleži svaki put tek posle dostizanja stacionarne vrednosti. Ako se potencijal menja neprekidno pomoću potenciostata, linearna brzina promene potencijala se obično kreće oko 1 mV s^{-1} .

2.5.3. Ekstrapolacija Tafelovih pravih na korozioni potencijal

Na slici 2.8. je shematski prikazan dijagram zavisnosti katodne i anodne polarizacije elektrode ($E-E_{kor}$) od logaritma gustine struje (pune linije), kakva se često dobija pri korozionim ispitivanjima. Pri većim vrednostima polarizacije te zavisnosti prelaze u pravolinijske zavisnosti (tzv. Tafelove prave), tako da je njihovom ekstrapolacijom do korozionog potencijala (isprekidane linije), moguće odrediti vrednost gustine korozione struje.



Slika 2.8. Ekstrapolacija Tafelovih pravih i određivanje gustine korozione struje⁷⁴.

2.5.4. Metoda linearne polarizacije otpornosti (Stern-Geriewa metoda)

Široko primenjivana elektrohemijaska metoda određivanja brzine korozije je metoda linearne polarizacije otpornosti. Polarizaciona otpornost R_p metala se definiše kao nagib krive potencijal-gustina struje ($\Delta E/\Delta j$) na potencijalu otvorenog kola, odnosno korozionom potencijalu. Polarizaciona otpornost je povezana sa gustinom korozione struje preko sledeće relacije:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta j} \right)_{E \rightarrow E_{kor}} = \frac{B}{j_{kor}} \quad (2.24)$$

Gde je: R_p = polarizaciona otpornost,

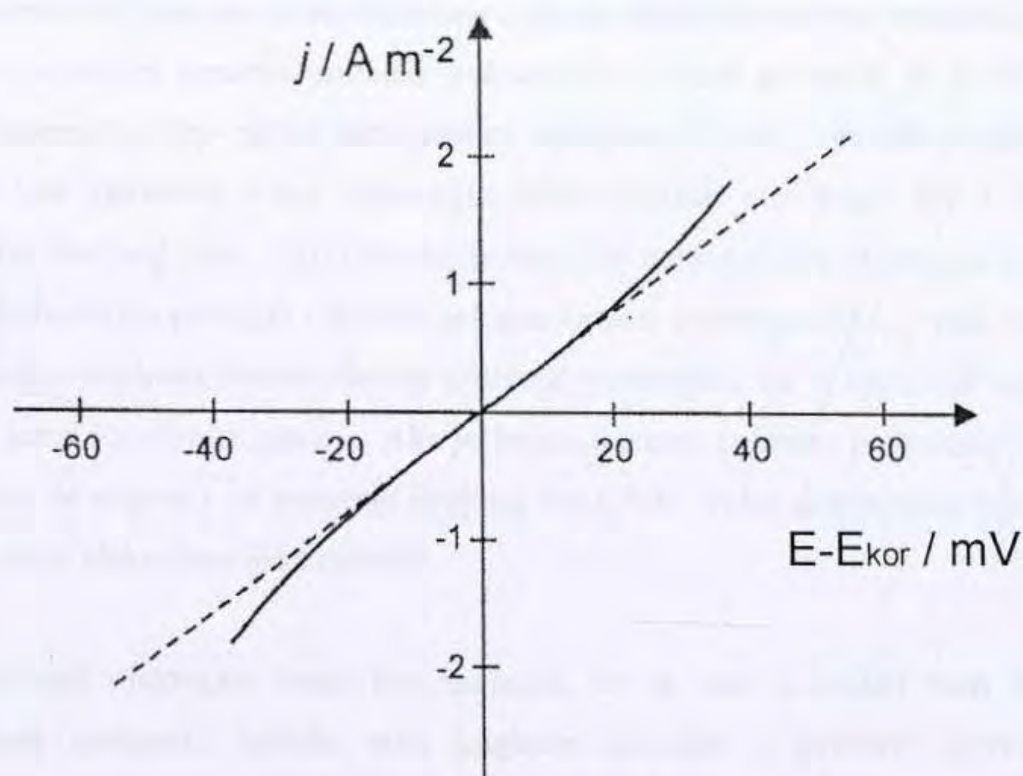
j_{kor} = gustina korozione struje

B = konstanta polarizacione otpornosti, koja zavisi od anodnog (b_a) i

katodnog (b_c) Tafelovog nagiba prema jednačini:

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \quad (2.25)$$

Tafelovi nagibi se mogu odrediti eksperimentalno, formiranjem polarizacionog dijagrama sličnog onom na slici 2.8., ili se njihove vrednosti mogu uzeti iz literature. Gustina korozione struje određena na ovakav način se preračunava u brzinu korozije (npr. u mm god^{-1} , ili $\text{g m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$) primenom Faradejevog zakona, odnosno odgovarajućih konverzionih tablica.



Slika 2.9. Oblast polarizacije u kojoj važi linearna aproksimacija Butler-Folmerove jednačine, primenjene na korozione procese⁷⁴.

Metoda linearne polarizacije otpornosti se najviše primenjuje od svih elektrohemijskih metoda za određivanje brzine korozije, kako u laboratorijskim uslovima tako i u uslovima eksploatacije (monitori korozije). Radna elektroda se polarizuje relativno malom brzinom promene potencijala, u intervalu od ± 10 mV u odnosu na korozioni potencijal. Zavisnost potencijal-struja u blizini korozionog potencijala je približno linearna⁶⁷, pa se može na osnovu nagiba te zavisnosti ($\Delta E / \Delta j = R_p$) i primenom jednačine (2.24) odrediti gustina korozione struje. Izvođenje te jednačine je dato u literaturi.^{67,75} Promena potencijala od ± 10 mV u odnosu na korozioni potencijal, izaziva relativno malu perturbaciju površine elektrode, odnosno korozionog sistema.

Široka primena ove metode ne znači da je ona bez nedostataka. Da bi rezultati bili pouzdani, mora se pridržavati određenih mera predostrožnosti.

Brzina kojom se vrši promena potencijala ima značajan uticaj na dobijene vrednosti gustine struje korozije. Mala brzina linearne promene potencijala se mora primeniti da bi elektrohemijski korozioni sistem bio što bliže stacionarnim uslovima. Takođe, površina metala se može predstaviti kao paralelna veza otpornosti (polarizaciona otpornost, R_p) i kapacitivnosti (kapacitivnost dvojnog sloja, C_{dl}). Ukoliko je vrednost polarizacione otpornosti R_p veća (manja brzina elektrohemijske reakcije) i ukoliko je kapacitivnost dvojnog sloja C_{dl} veća, utoliko se mora primeniti manja vrednost linearne brzine promene potencijala, da bi zavisnost struja-potencijal odražavala samo Faradejske procese. Ako je brzina linearne promene potencijala veća, generiše se struja koja se odnosi i na punjenje dvojnog sloja, tako da se dobije veće vrednost struje u odnosu na struju elektrohemijske reakcije.

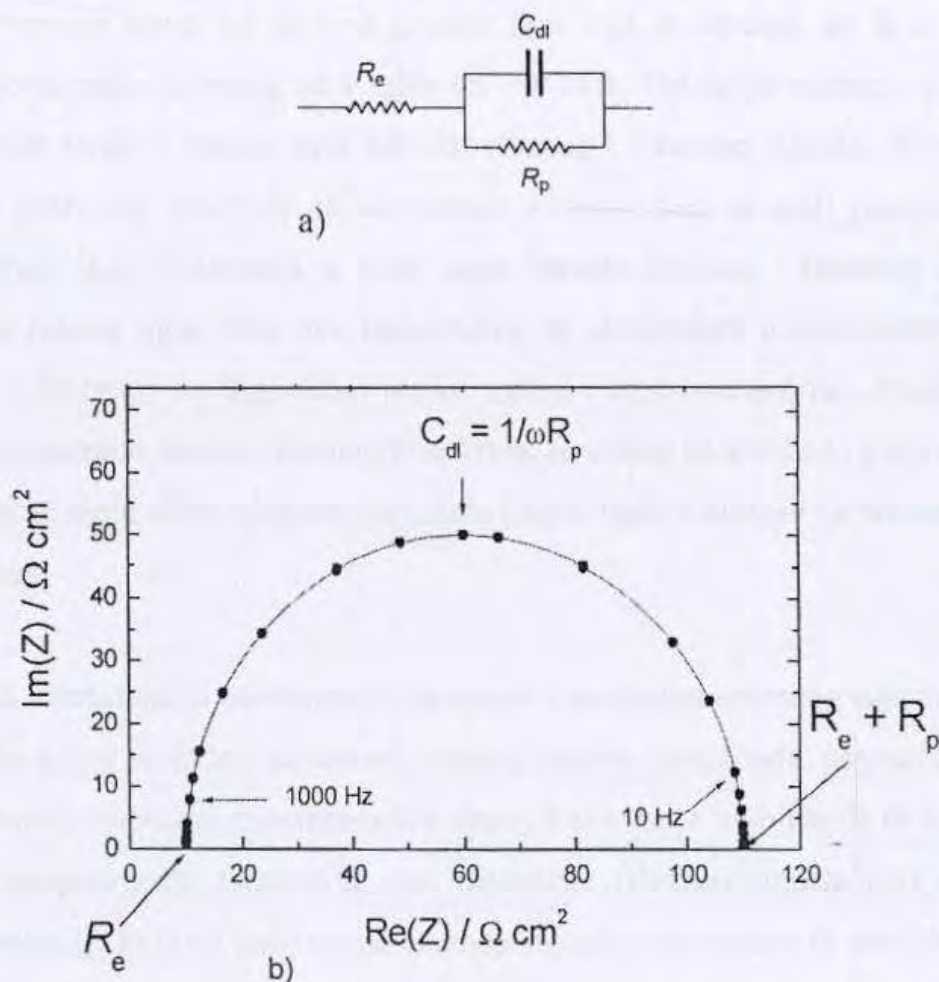
Uticaj otpornosti elektrolita može biti značajan, ali se ona u velikoj meri može smanjiti podešavanjem rastojanja između vrha Luginove kapilare i površine uzorka. Savremeni potenciostati imaju automatsku kompenzaciju uticaja otpornosti elektrolita (*IR* kompenzacija).

2.5.5. Spektroskopija elektrohemijske impedancije⁷⁴

Spektroskopija elektrohemijske impedancije (EIS) se uspešno primenjuje za proučavanje korozionih sistema u toku prethodnih nekoliko decenija i danas se smatra pouzdanom i preciznom metodom za proučavanja procesa korozije i određivanja njene brzine.

Kod metode elektrohemijske impedancije elektrodi se nameće periodično promenljivi potencijal sinusnog oblika. Njegova amplituda mora biti mala ($\pm 5-10$ mV), a on može oscilovati oko korozionog potencijala (odnosno potencijala otvorenog kola) ili biti superponiran na neku drugu konstantnu vrednost potencijala (tada se dobija Faradejska otpornost, R_F na tom potencijalu). Odgovor elektrode na ovakav ulazni signal će biti periodično promenljiva struja, takođe sinusnog oblika, ali fazno pomerena u odnosu na nametnuti talas potencijala. Odnos potencijala i struje predstavlja fizičku veličinu koja se naziva impedancija. Njena vrednost zavisi od odnosa amplituda potencijala i struje i razlike u fazi između ove dve sinusne funkcije.

Cilj spektroskopije elektrohemijske impedancije je da se eksperimentalno odredi zavisnost impedancije ispitivane elektrode od frekvence nametnutog sinusnog potencijala male amplitude. Ovi podaci se uz pomoć teorije električnih kola mogu prevesti u ekvivalentno kolo elektrode, a matematičko modelovanje granice faza elektroda-elektrolit daje fizičko značenje pojedinim elementima kola. Međutim, postoje različita električna kola koja imaju iste ili slične zavisnosti impedancije ispitivane elektrode od frekvencije, pa je to i osnovni problem interpretacije dijagrama koji se dobijaju spektroskopijom elektrohemijske impedancije.



Slika 2.10. Ekvivalentno kolo elektrode na kojoj se odigrava elektrohemijska reakcija pod aktivacionom kontrolom, b) impedancija kola prikazana dijagramom u kompleksnoj ravni ($R_e = 10 \Omega \text{ cm}^2$, $R_p = 100 \Omega \text{ cm}^2$, $C_{dl} = 20 \mu\text{F cm}^2$).⁷⁴

Spektroskopija elektrohemijske impedancije daje široke mogućnosti, pa se iz pažljivo vođenog eksperimenta, pored kapacitivnosti dvojnog sloja i otpora prenosu naelektrisanja, može doći i do podataka o difuziji učesnika u reakciji, prisustvu adsorbovanih intermedijara i stepenu pokrivenosti elektrode, poroznosti elektrode, karakteristikama polimernog filma na elektrodi itd.

Ulazni signal u vidu sinusno promenljivog potencijala elektrodi se nameće pomoću potenciostata koji je povezan sa generatorom sinusnog signala promenljive frekvence. Opseg frekvencija u kojem se vrše merenja zavisi od osobina granice faza koja se ispituje, ali bi u opštem slučaju generator trebalo da pokriva opseg od 1 mHz do 100 kHz. Detekcija izlaznog signala obuhvata merenje amplitude struje i faznog ugla između ulaznog i izlaznog signala. Struja koja prolazi između radne i pomoćne elektrode se konvertuje u napon koji se meri pomoću voltmetra za naizmjeničnu struju (a.c. voltmetar), a fazni ugao između ulaznog i izlaznog signala se meri pomoću merača faznog ugla. Ova dva instrumenta su objedinjeni u analizatoru naizmjeničnog signala koji se u literaturi na engleskom jeziku naziva i *lock-in-amplifier*. Znači, izlazni signal koji je fizički posmatrano sinusno promenljiva struja, ne beleži se u vidu $I - t$ signala na pisaču ili osciloskopu, već se mere samo njegova amplituda i fazni ugao u odnosu na potencijal, čime je on potpuno definisan.

Kod savremenih instrumenata potenciostat, generator i analizator sinusnog signala su povezani sa računarom preko kojeg se zadaju parametri ulaznog signala (amplituda, potencijali na koje će se sinusno promenljivi potencijal superponirati i opseg frekvencija u kojem će se izvršiti merenja). Po završenom eksperimentu računar će dati parametre izlaznog signala i to najčešće u vidu zavisnosti impedancije kola od frekvencije ulaznog signala i eventualno ih grafički prikazati.

Važna prednost ove metode, kao što je rečeno, u odnosu na druge metode je mogućnost primene signala malih amplituda, koji malo remete osobine površine metala koji se ispituje. Sinusni napon amplitude od 5 do 10 mV se primenjuje na uzorak u intervalu frekvencija od 10000 do 0,01 Hz, a odgovarajući instrument za EIS registruje odziv sistema u obliku realne i imaginarne komponente impedance i crta odgovarajući dijagram. Jedan od takvih dijagrama je Najkvistov dijagram prikazan na slici 2.10. za slučaj elektrohemijske reakcije pod aktivacionom kontrolom.

Otpornost elektrolita R_e se dobija pri velikim vrednostima frekvencije, a polarizaciona otpornost R_p kao prečnik polukruga se dobija kao razlika vrednosti otpornosti pri niskim frekvencijama ($R_e + R_p$) i pri visokim frekvencijama (R_e). Kapacitivnost dvojnog sloja C_{dl} se određuje na osnovu vrednosti frekvencije koja odgovara maksimumu na polukrugu i vrednosti predhodno određene polarizacione otpornosti R_p , primenom izraza:

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega R_p} \quad (2.26)$$

Gustina korozijske struje se određuje primenom izraza (2.24) i vrednosti R_p određenog sa Nyquistovog dijagrama.

Za formiranje kompletnog dijagrama, nekada je potrebno izvođenje ispitivanja pri niskim frekvencijama, reda veličine 0,001 Hz, što produžuje vreme trajanja eksperimenta, a samim tim i stvara mogućnost promene stanja površine, koja se može pri tome desiti.

2.5.6. Atomska apsorpciona spektrofotometrija

Određivanje ukupne brzine korozijske hroma (elektrohemijsko + anomalno rastvaranje) vršeno je određivanjem ukupnog sadržaja hroma u rastvoru primenom metode atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS). Sadržaj rastvorenog hroma je preračunavan u odgovarajuću gustinu korozijske struje, primenom Faradejevog zakona, kao i u brzinu korozijske.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Uporedno je ispitivano elektrohemijsko i hemijsko rastvaranje hroma nekoliko različitih proizvođača i nekoliko struktura. Korišćene su tri vrste metalnog hroma:

- krupnozrni hrom firme Merck, komadi, purum (elektroda A),
- sitnozrni hrom u obliku štapa prečnika 5 mm, firme Goodfellow, Benvin, PA, USA, 99,8% (elektroda B), i
- elektrolitički taložena prevlaka hroma iz standardnog kupatila⁷⁶ (elektroda C). Prevlaka je bila debljine 120 μm , a sastav elektrolita i uslovi njenog taloženja su bili sledeći:

CrO ₃	235 g dm ⁻³
Cr ₂ O ₃	4,5 g dm ⁻³
H ₂ SO ₄	2,67 g dm ⁻³
Gustina struje.....	55 A dm ⁻²
Temperatura.....	55 °C

Ispitivane su takođe elektrohemijske karakteristike nerđajućeg čelika 304, čiji je hemijski sastav dat u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Hemijski sastav nerđajućeg čelika 304 (mas. %).

Cr	Ni	C	Fe
18,12	9,08	0,07	Ostalo

Uzorci metalnog hroma i nerđajućeg čelika 304 utopljeni su u polimetakrilatnu masu, a slobodna metalna površina je iznosila 0,2-1,0 cm² u slučaju hroma i 0,5 cm² u slučaju čelika. Pre ispitivanja, površina uzoraka je mehanički polirana stupnjevito brusnim

papirom do finoće 1000. Metalna elektroda ispirana je zatim destilovanom vodom i stavljena u elektrolitičku ćeliju radi ispitivanja.

Rastvori za ispitivanje su pravljani od vode visoke čistoće (Millipore, 18 MΩ cm) i hemikalija kvaliteta p.a. Rastvori za ispitivanje bili su 0,1 M Na₂SO₄ + H₂SO₄, pH 1 do pH 7, koji su deaerirani provođenjem prečišćenog azota. Pri ispitivanju uticaja hloridnih jona rastvoru 0,1 M Na₂SO₄, pH 1 dodavan je NaCl do postizanja potrebne koncentracije.

Za izvođenje elektrohemijskih ispitivanja korišćena je trodelna staklena elektrohemijska ćelija sa vodenim plaštom za termostatiranje, sa Pt pomoćnom elektrodom i zasićenom kalomelovom elektrodom (ZKE) kao referentnom elektrodom. Ta elektroda je bila smeštena van vodenog kupatila, tj. njena temperatura je bila jednaka sobnoj (295 ± 2 K). Svi mereni potencijali prikazani su u odnosu na ZKE.

Pre merenja elektrode hroma su aktivirane katodnom polarizacijom na $-0,900$ V tokom 120 s radi uklanjanja površinskog oksida, koji se na hromu uvek spontano stvara u dodiru sa vazduhom⁵⁰. Posle ~15 min stabilizacije korozionog potencijala polarizacione krive su snimane počevši od korozionog potencijala potenciodinamički linearnom brzinom promene potencijala od 2 mV s^{-1} , najpre u katodnom, a zatim u anodnom smeru. Ista linearna brzina promene potencijala je korišćena i pri određivanjima brzine korozije Stern-Geryevom metodom. Ta brzina se može smatrati dovoljno malom da se polarizacione krive smatraju snimljenim u kvazi-potenciostatskim uslovima. Naravno, to je opravdano samo za deo cikličnog voltamograma koji se odnosi na čistu, bez pasivnog filma, površinu Cr, dok u pasivnoj oblasti zbog permanentnog rasta pasivnog filma realno stacionarno stanje se ne može nikad postići.

Dugotrajnom katodnom polarizacijom elektrode od nerđajućeg čelika 304 nije se uspelo izvršiti aktiviranje njene površine, niti je ta polarizacija davala bilo kakav značajniji efekat na korozioni potencijal. Uticala je samo na oblik anodnog polarizacionog dijagrama.

Elektrohemijska merenja su izvedena primenom PINE potencio-stat-galvanostat kompleta i PM 8134 Filips X-Y pisača, kao i potencio-stata-galvanostata firme Princeton Applied Research, model PAR 273, X-Y pisača Houston, a merenja spektroskopije elektrohemijske impedancije vršena su pomoću 5315 Lock-in-Amplifiera, kao i korišćenjem 332 Corr. Software i 368 AC-Impedance Softwera.

Za analizu rastvora na količinu rastvorenih jona hroma korišćena je atomska apsorpciona spektrofotometrija (Perkin Elmer 1100) određivanjem ukupne količine Cr^{3+} jona. U referenci 50 je pokazano da se korozijom Cr jednovremeno stvaraju i Cr^{2+} i Cr^{3+} joni sa efektivnom valentnošću $n=2,12$. Ukupna količina rastvorenog hroma određivana je kao Cr^{3+} , pošto se Cr^{2+} na vazduhu vrlo brzo oksidiše⁵⁰, a pri kasnijem preračunavanju ekvivalentne struje rastvaranja pomoću Faradejevog zakona iz analitički određenih koncentracija Cr^{3+} upotrebljavana je efektivna valentnost $n=2,12$ ⁴⁸. Istom metodom je određivan sadržaj u rastvoru hroma, nikla i gvožđa, rastvorenog tokom ispitivanja nerđajućeg čelika 304.

Struktura uzoraka (elektroda A i B) je određivana optičkim i skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). Preferencijalna orijentacija pojedinih zrna na površini uzorka (tekstura uzoraka) je određivana metodom difrakcije odbijenih elektrona (electron backscatter diffraction, EBSD) i OIM metodom (orientation imaging microscopy). Osim toga, OIM metodom je određivana veličina zrna i subzrna i stepen njihove razorijentacije. Sastav uzoraka je određivan EDS metodom (energy dispersion spectroscopy).

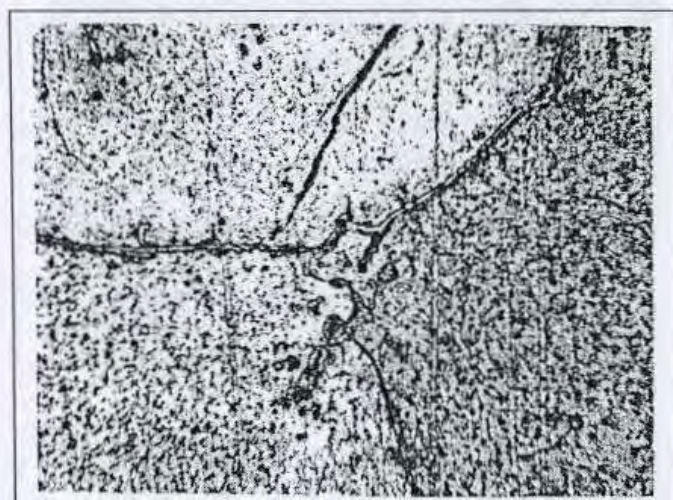
Stepen razvijenosti površine elektrode je određivan na osnovu izmerene vrednosti kapacitivnosti dvojnog sloja (metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije), na osnovu merenja AFM metodom (atomic force microscopy) i na osnovu profilometrijskih merenja.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Uticaj strukture metalnog hroma na njegovu elektrohemijsku i hemijsku koroziju

4.1.1 Struktura površine elektroda od hroma A, B i C

Ispitivane su strukturne karakteristike tri vrste metalnog hroma: krupnozrni hrom - elektroda A, sitnozrni hrom - elektroda B i elektrolitički staložena prevlaka hroma - elektroda C. Mikrofotografije struktura ovih uzoraka prikazane su na slikama od 4.1. do 4.3.



a)

b)

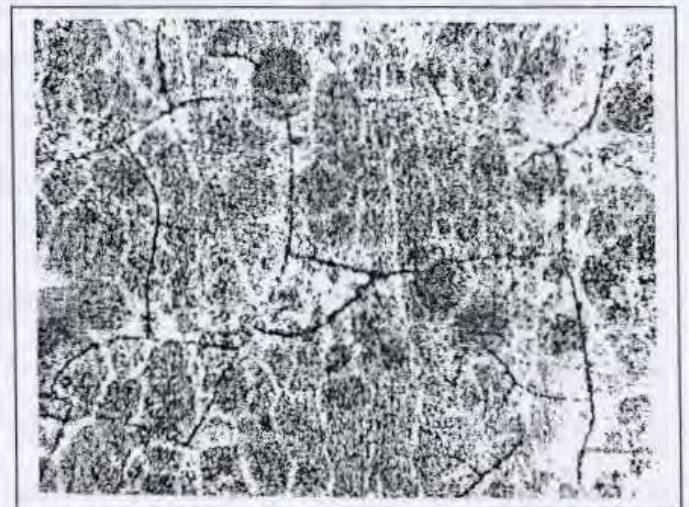
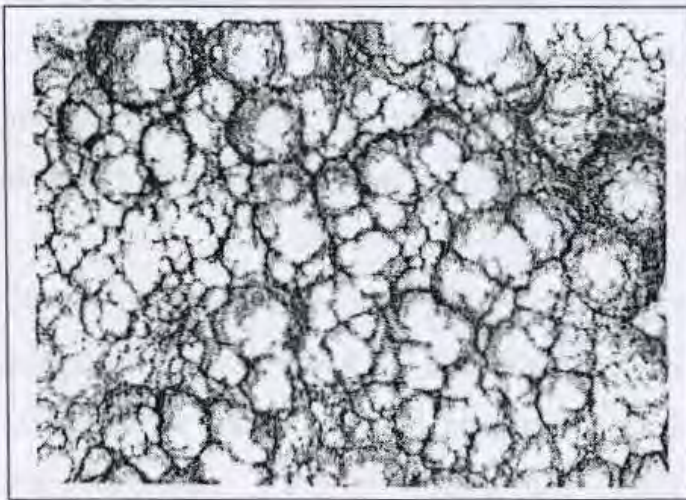
Slika 4.1. Elektroda A, a) posle nagrizanja u HCl (1:2, vol.) tokom 5 min (x 300); b) posle završenih polarizacionih merenja (oko 60 min) (x 150).



a)

b)

Slika 4.2. Elektroda B, a) posle nagrizanja u elektrolitu (pH 1) tokom 15 min (x 500); b) posle završenih polarizacionih merenja (oko 60 min) (x 500).



a)

b)

Slika 4.3. Elektroda C, a) bez nagrizanja (x 500); b) posle završenih polarizacionih merenja (oko 60 min) (x 500).

Elektroda A se sastojala od dva zrna. Jedno zrno je imalo površinu $\sim 0,5 \text{ cm}^2$ i označeno je u ovom radu sa A1, dok je drugo zrno imalo površinu $\sim 0,35 \text{ cm}^2$ i označeno je sa A2. Na slici 4.4 je prikazana inverzna polarna slika teksture zrna A1 dobijena EBSD metodom. Kao što se vidi sa obojene skale na donjem delu slike, relativna učestalost kristalnih ravni sa orijentacijom (111) na površini uzorka je 11,965 puta veća u odnosu na učestalost te orijentacije na uzorku bez teksture. Rezultati ispitivanja istog uzorka OIM metodom su

takođe pokazali da je ta tekstura dominantna, a takođe da je stepen razorijentisanosti subzrna zanemarljivo mali tako da se uzorak A1 može praktično smatrati monokristalom. (OIM metoda omogućava pored teksture, određivanje veličine zrna ili subzrna, kao i stepena njihove razorijentisanosti).

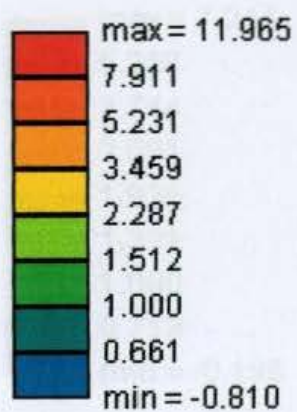
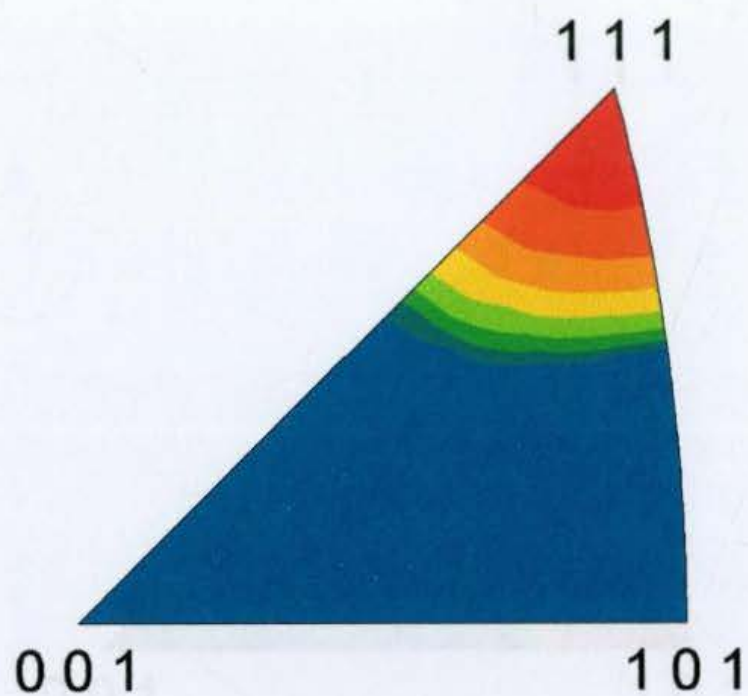
Na slici 4.5. je prikazana inverzna polarna slika teksture zrna A2, koja je dobijena EBSD metodom. Relativna učestalost kristalnih subzrna sa orijentacijom (101) na površini elektrode 7,244 puta veća u odnosu na učestalost te orijentacije na uzorku bez teksture i prikazana je crvenom bojom. Na slici 4.6. je prikazana inverzna polarna slika istog uzorka, dobijena OIM metodom. Zelenom bojom je označena orijentacija zrna (101) i vidi se da većina subzrna na površini te elektrode ima upravo tu orijentaciju. Određena je veličina subzrna (domena) i stepen njihove razorijentisanosti. Ti rezultati nisu prikazani u ovom radu, ali se na osnovu razmere date na slici 4.6. može orijentaciono proceniti veličina tih subzrna. Na osnovu svih tih rezultata može se zaključiti da se elektroda A2 sastoji od (u izvesnoj meri razorijentisanih) subzrna i da ima izraženu (110) teksturu.

Pri posmatranju cele elektrode A pod optičkim mikroskopom uočava se stepenica na granici između zrna A1 i A2 (elektroda A je prethodno anodno rastvarana). Visina te stepenice se može odrediti preciznim fokusiranjem mikroskopa na površinu ispod i na vrhu stepenice. Na slici 4.7.a je dat izgled granične površine tih zrna, dobijen pomoću AFM metode (atomic force microscopy), a na slici 4.7.b profil te granične površine, nastao dugotrajnim anodnim rastvaranjem. Vidi se da postoji razlika u visini (stepenica od $\sim 3 \mu\text{m}$) između zrna A1 i A2, a posledica je njihove različite brzine rastvaranja. Tokom anodnog tretmana zrno A1 se više rastvorilo. SEM (skenirajuća elektronska mikroskopija) mikrofotografija granične površine zrna A1 i A2 je data na slici 4.8.

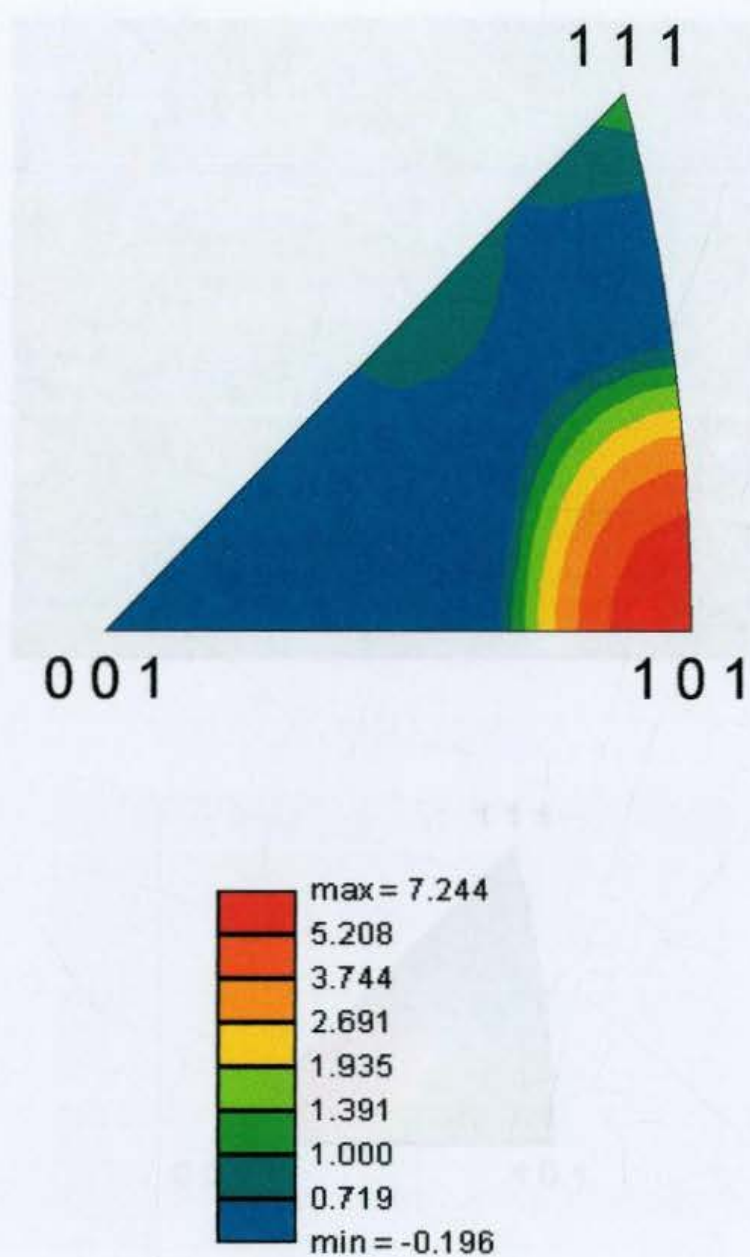
Na slici 4.9. prikazani su rezultati EDS (energy dispersion spectroscopy) analize sastava zrna A2, zrna A1 i oba zrna zajedno. Kod oba zrna se vidi da pored dominantnog pika za hrom postoji mali pik za Al, čiji intenzitet ukazuje na njegovo prisustvo ali u veoma maloj koncentraciji.

Na slici 4.10. je prikazana inverzna polarna slika teksture sitnokristalnog uzorka hroma (elektroda B), dobijena EBSD metodom. U ovom slučaju je zastupljenost zrna sa kristalografskom orijentacijom (111) 4,851 puta veći u odnosu na zastupljenost te orijentacije zrna u uzorku bez teksture. Na slici 4.11 je prikazana inverzna polarna slika istog uzorka dobijena OIM metodom. Plavom bojom je označena orijentacija zrna (111) i vidi se da veliki broj zrna na površini te elektrode ima upravo tu orijentaciju. Takođe je određena veličina tih kristalnih zrna, koja su bila male veličine sa velikim stepenom razorijentisanosti. Zapravo, to su zasebna zrna sa sopstvenom orijentacijom. Ti rezultati nisu prikazani u ovom radu, ali se na osnovu razmere date na slici može orijentaciono proceniti veličina tih zrna. Na osnovu svega rečenog može se zaključiti da elektroda B ima teksturu (111) i da se sastoji od velikog broja zasebnih zrna male veličine.

Tekstura prevlake hroma (elektroda C) u ovom radu nije određivana, s obzirom da o tome postoje podaci u literaturi. Prema literaturnim podacima^{80,81} prevlake hroma dobijene iz standardnog elektrolita imaju izraženu (111) teksturu.

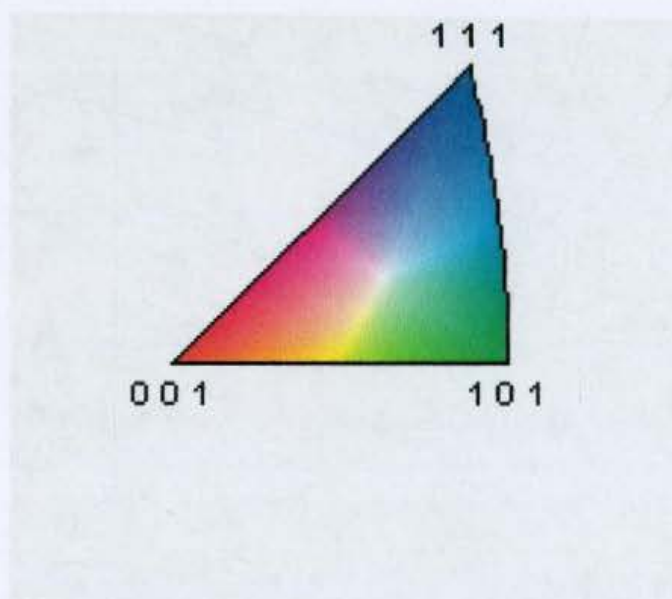
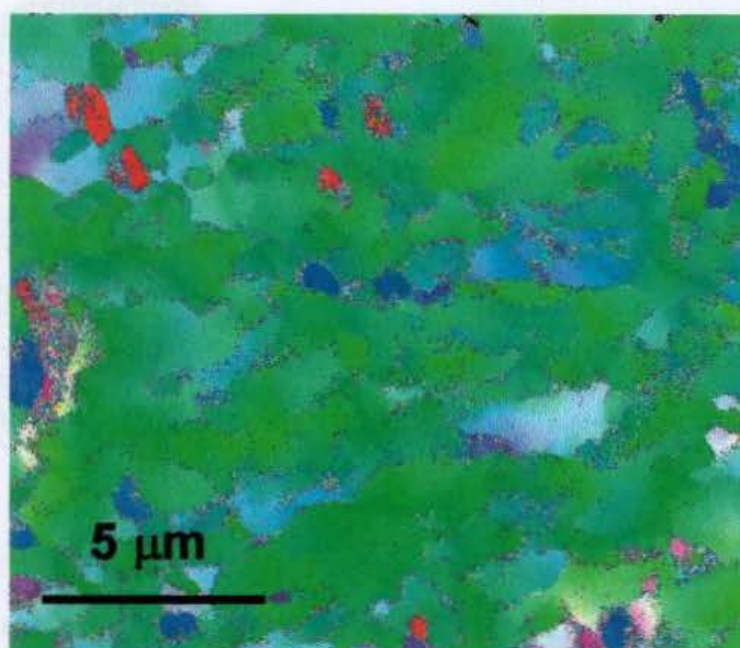


Slika 4.4. Inverzna polarna slika, tekstura (111) monokristala Al dobijena EBSD metodom. Obojena skala označava relativnu učestalost pojedinih kristalografskih orijentacija.



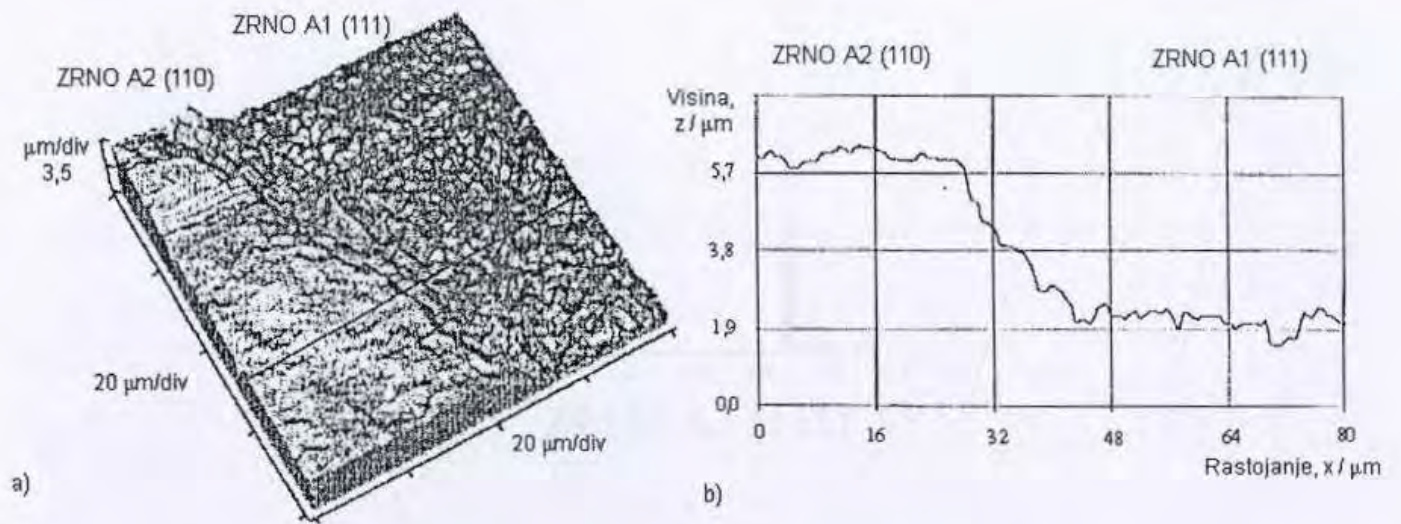
Slika 4.5. Inverzna polarna slika, tekstura (110) monokristala A2 dobijena EBSD metodom. Obojena skala označava relativnu učestalost pojedinih kristalografskih orijentacija.

Slika 4.5. Inverzna polarna slika, tekstura (110) monokristala A2 dobijena EBSD metodom. Obojena skala označava relativnu učestalost pojedinih kristalografskih orijentacija.



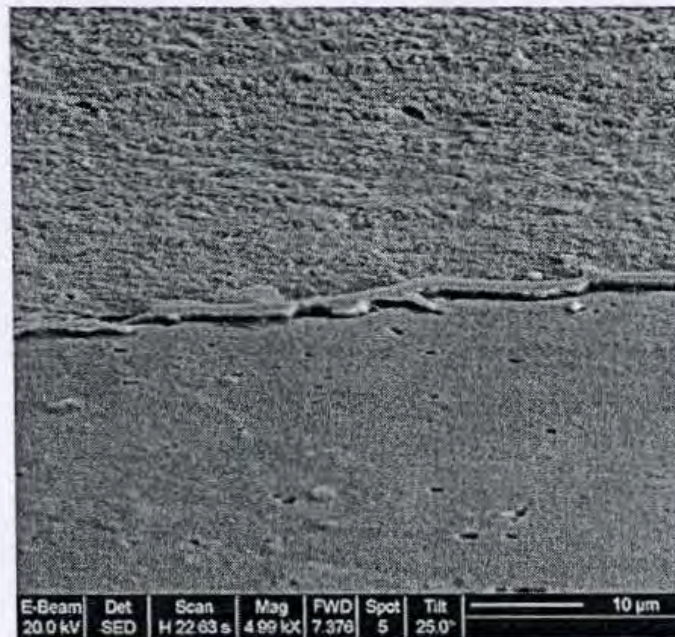
Slika 4.6. Inverzna polarna slika, tekstura (110) elektrode A2 dobijena OIM metodom. Orijentaciona veličina subzrna se može proceniti na osnovu razmere date na slici.

Slika 4.6. Inverzna polarna slika, tekstura (110) elektrode A2 dobijena OIM metodom. Orijentaciona veličina subzrna se može proceniti na osnovu razmere date na slici.



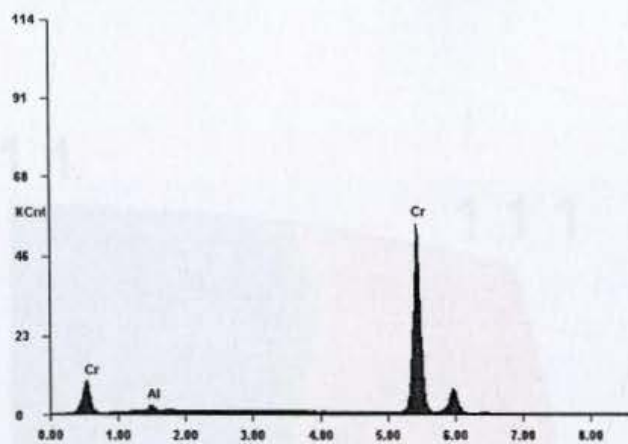
Slika 4.7. Izgled granične površine između zrna A1 i A2, a) AFM snimak na kome je mesto profilometrijske analize je prikazano crnom linijom, b) profilometrijski prikaz.

ZRNO A1 (111)

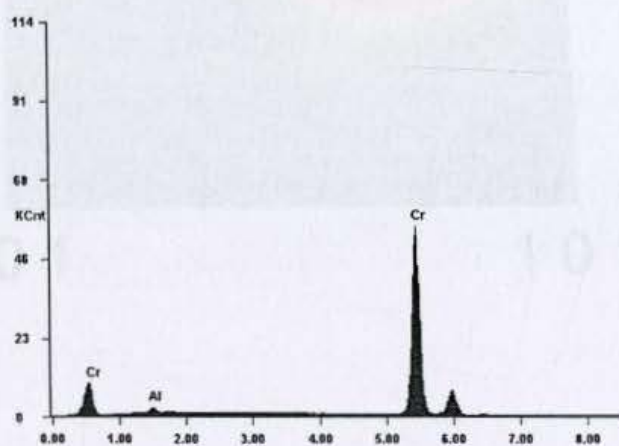


ZRNO A2 (110)

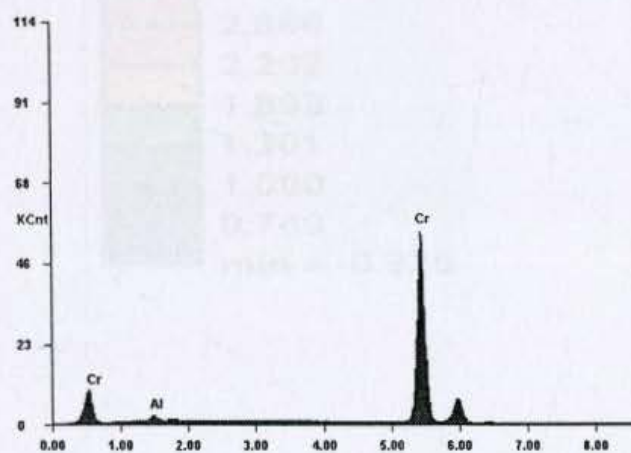
Slika 4.8. Izgled površine zrna A1 i zrna A2, SEM mikrofotografija.



ZRNO A1 (111)

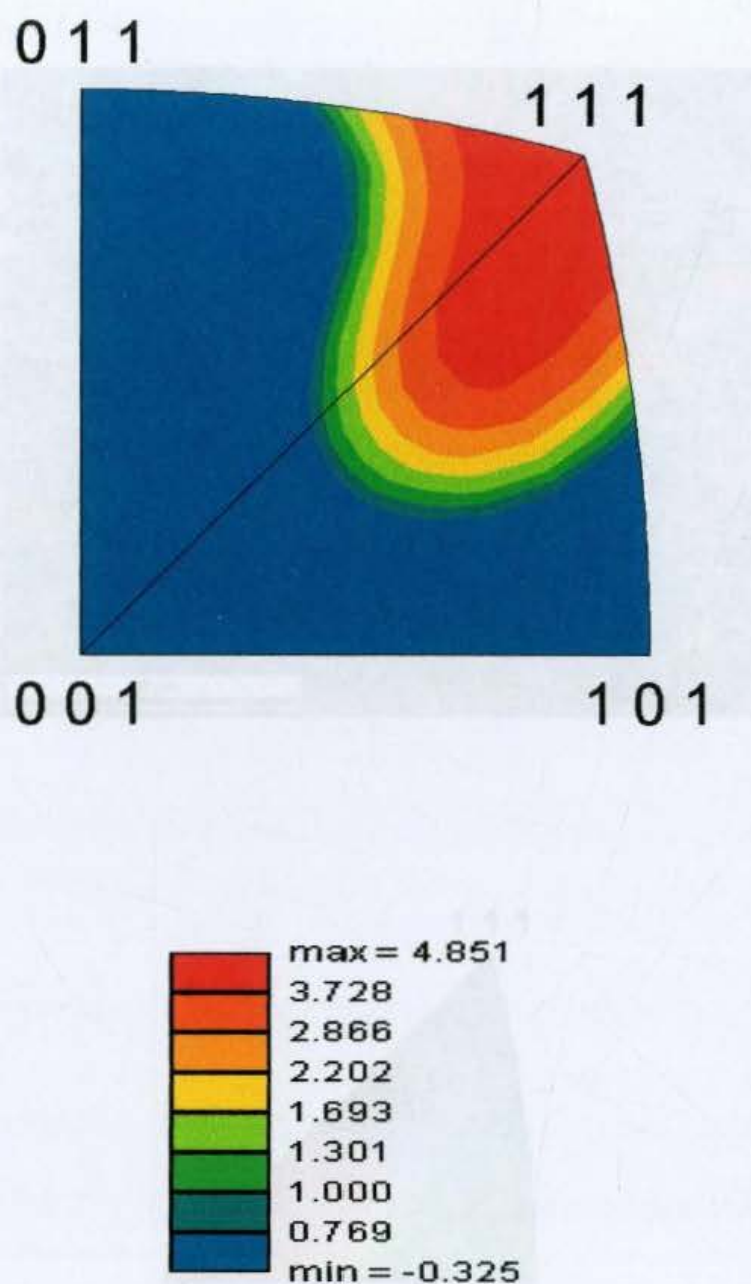


ZRNO A2 (110)



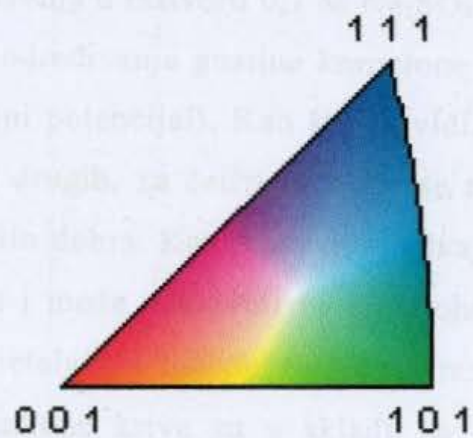
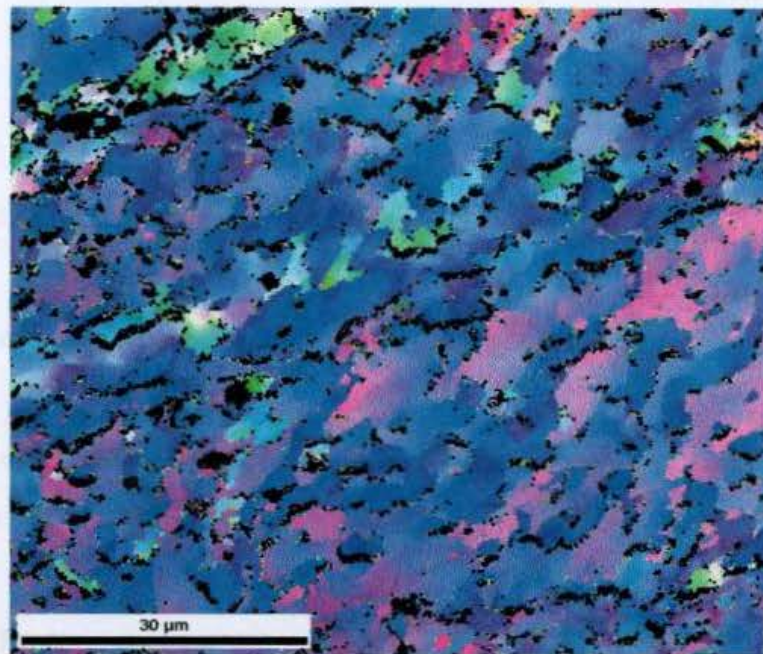
OBA ZRNA

Slika 4.9. Rezultati EDS analize sastava zrna A1, zrna A2 i oba zrna elektrode A.



Slika 4.10. Inverzna polarna slika, tekstura (111) sitnokristalnog hroma (elektroda B) dobijena EBSD metodom. Obojena skala označava relativnu učestalost pojedinih kristalografskih orijentacija.

4.1.2. Mikrostrukturalne karakteristične brame



Slika 4.11. Inverzna polarna slika, tekstura (111) elektrode B dobijena OIM metodom. Orijentaciona veličina zrna se može proceniti na osnovu razmere date na slici.

4.1.2 Elektrohemijske karakteristike hroma

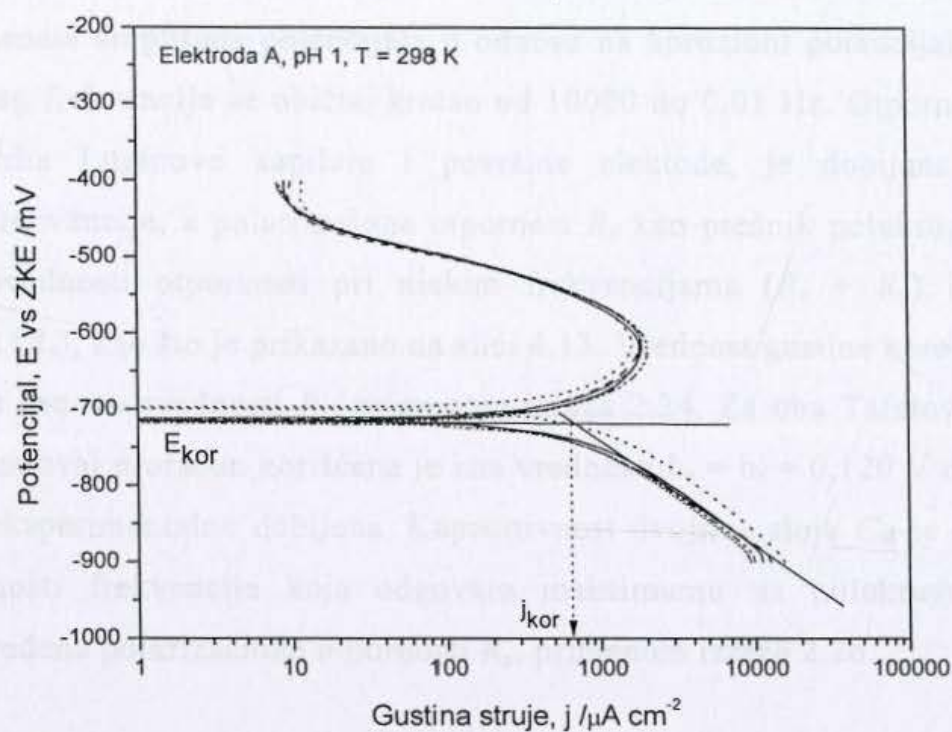
Gustina struje elektrohemijske korozije određivana je korišćenjem tri opšteprihvaćene metode:

1. ekstrapolacijom katodnih Tafelovih pravih po Vagneru i Traudu³,
2. metodom polarizacione otpornosti polarizacijom do ± 10 mV po Stern-Gerijevoj metodi⁴, i
3. spektroskopijom elektrohemijske impedancije (EIS).⁵

Pored toga, snimane su potenciodinamičke polarizacione krive u cilju određivanja ostalih elektrohemijskih karakteristika elektroda od hroma.

4.1.2.1. Elektroda A

Polarizacione krive za elektrodu A prikazane su na dijagramu na slici 4.12., koji prikazuje rezultate pet nezavisnih merenja u rastvoru 0,1 M Na₂SO₄ + H₂SO₄, pH 1. Na slici 4.12. je takođe prikazan postupak određivanja gustine korozione struje (ekstrapolacijom katodne Tafelove prave na korozioni potencijal). Kao što se vidi, osim za jedno merenje koje iz nekog razloga odstupa od drugih, za četiri merenja se može reći da je reproduktivnost polarizacionih krivih izrazito dobra. Katodne krive izdvajanja vodonika imaju nagib $b_k \sim -0,120$ V dek⁻¹, kao što se i može očekivati za elektrohemijsko izdvajanje vodonika na velikom broju prelaznih metala⁷⁷, a takođe potvrđuju ranije rezultate u istom sistemu⁵¹. Takođe, i anodne polarizacione krive su u skladu sa ranijim navedenim rezultatima, pokazujući kratak deo aktivnog anodnog rastvaranja sa procenjenim Tafelovim nagibom $b_a \sim 0,120$ V dek⁻¹ i pasivacioni maksimum na oko $E_p \sim -0,620$ V i gustom struje pasivacije, $j_p \sim 2$ mA cm⁻². Srednja vrednost korozionih potencijala je $E_{kor} \sim -0,715$ V, što je takođe u skladu sa ranijim merenjima⁵⁰. Dobijeno je dobro slaganje elektrohemijskih korozionih gustina struje, $j_{kor,el}$, određenih ovim metodama (Tabela 4.1.). Kapacitivnost dvojnog sloja ovih elektroda bila je $C_{dl} = 53 \pm 3$ μF cm⁻².



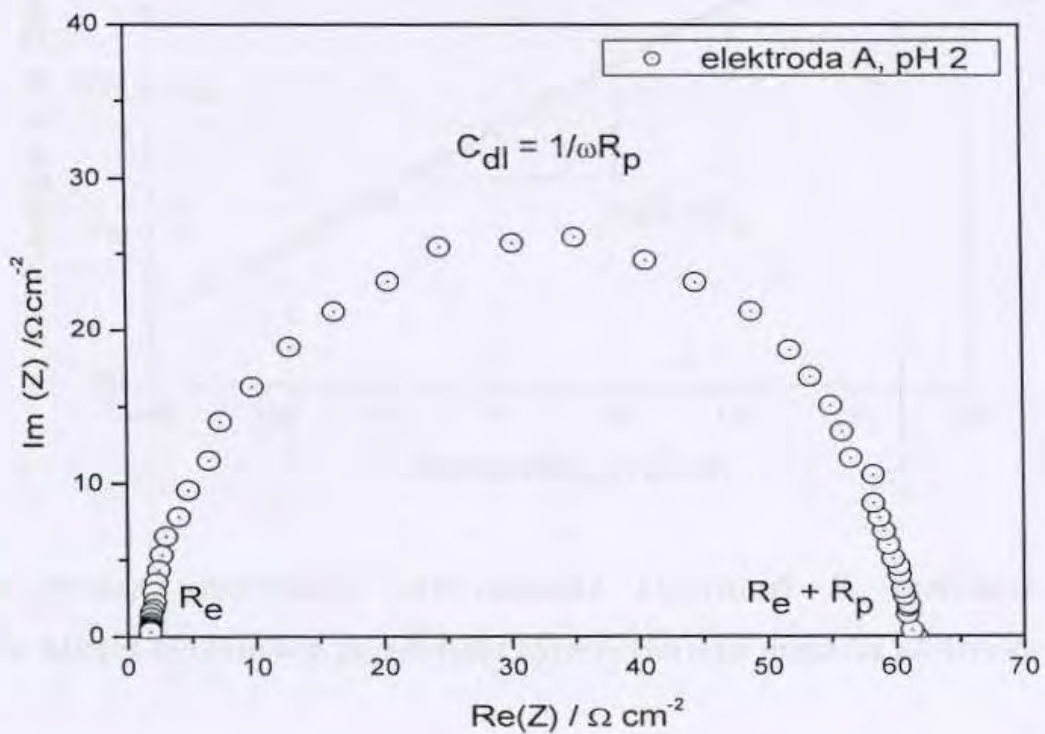
Slika 4.12. Polarizacione krive za 5 nezavisnih eksperimenata sa elektrodom A u rastvoru $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1.

Tabela 4.1. Srednja brzina elektrohemijske korozije elektroda A, B i C u rastvoru $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1, $T=298 \text{ K}$, određena različitim metodama.

Elektroda	$j_{\text{kor,el}} / \text{mA cm}^{-2}$		
	Vagner-Traud	Stern-Geri	EIS*
A	0,56	0,69	0,67
B	0,59	0,48	0,40
C	0,62	0,78	0,76

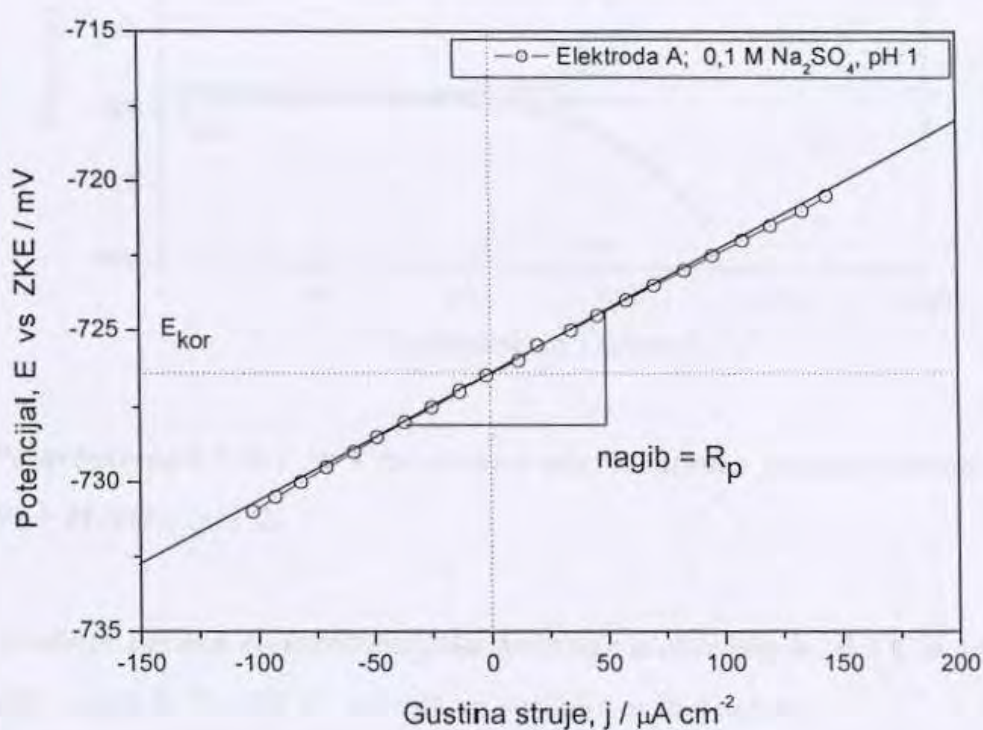
*Spektroskopija elektrohemijske impedancije

Na slici 4.13. je prikazan tipičan dijagram (Najkvistov dijagram), koji je dobijan tokom ispitivanja elektroda hroma spektroskopskom elektrohemijom impedancijom (EIS). Kod svih eksperimenata amplituda potencijala u odnosu na korozioni potencijal je iznosila ± 10 mV, a opseg frekvencija se obično kretao od 10000 do 0,01 Hz. Otpornost elektrolita R_e između vrha Luginove kapilare i površine elektode, je dobijana pri velikim vrednostima frekvencije, a polarizaciona otpornost R_p kao prečnik polukruga je dobijana kao razlika vrednosti otpornosti pri niskim frekvencijama ($R_e + R_p$) i pri visokim frekvencijama (R_e), kao što je prikazano na slici 4.13. Vrednost gustine korozione struje je određivana na osnovu vrednosti R_p , primenom izraza 2.24. Za oba Tafelova nagiba (b_a i b_c), potrebna za ovaj proračun korišćena je ista vrednosti $b_a = b_c = 0,120$ V dek⁻¹, koja je u više navrata eksperimentalno dobijena. Kapacitivnost dvojnog sloja C_{dl} je određivana na osnovu vrednosti frekvencije koja odgovara maksimumu na polukrugu i vrednosti prethodno određene polarizacione otpornosti R_p , primenom izraza 2.26.



Slika 4.13. Primer Najkvistovog dijagrama dobijenog primenom spektroskopije elektrohemijske impedancije na elektrodu A u 0,1 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4$, pH 2.

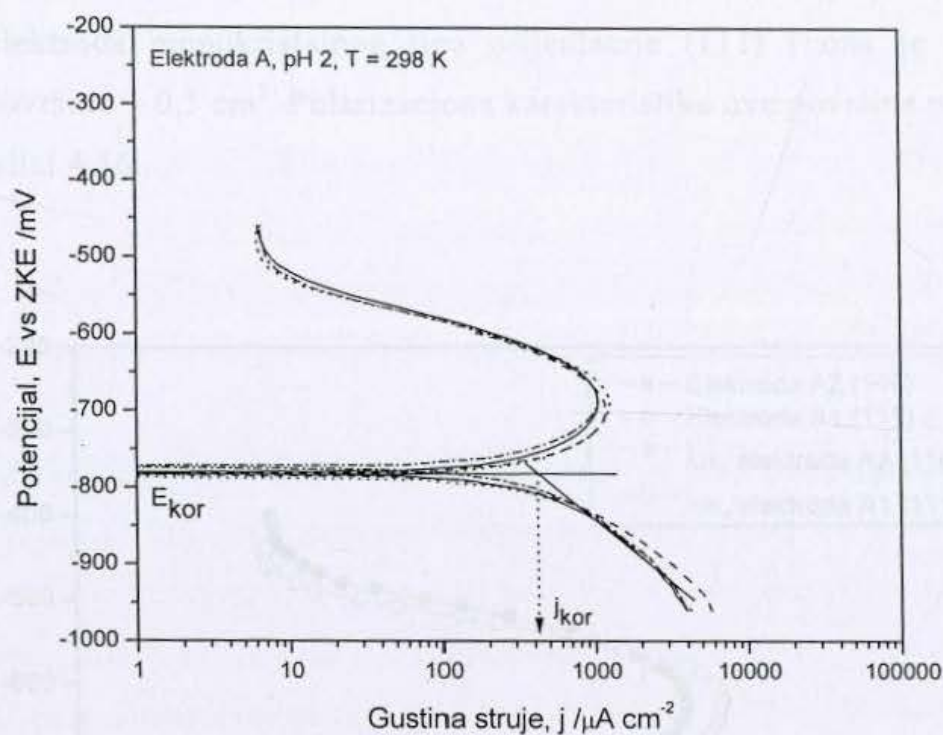
Na slici 4.14. je prikazan tipičan dijagram koji je dobijan primenom metode linearne polarizacije otpornosti (Stern-Geriewa metoda). Polazeći od potencijala u katodnoj oblasti (obično 10 mV u odnosu na korozioni potencijal), elektroda je polarizovana linearnom brzinom promene potencijala od 2 mV s^{-1} , do potencijala isto toliko udaljenog od korozionog potencijala u anodnoj oblasti i pri tome je registrovan dijagram kao na slici 4.14. Vrednost polarizacione otpornosti R_p je određivana iz nagiba $\Delta E/\Delta j$ dobijene linearne zavisnosti potencijal-gustina struje. Gustina korozione struje j_{kor} je proračunavana primenom jednačine 2.24., kao i kod metode spektroskopije elektrohemijske impedancije, a za Tafelove nagibe su takođe korišćene vrednosti od $0,120 \text{ V dek}^{-1}$.



Slika 4.14. Primer određivanja polarizacione otpornosti R_p metodom linearne polarizacije u blizini korozionog potencijala (Stern-Geriewa metoda) elektrode A.

U četiri ponovljena eksperimenta sa elektrodom A u rastvoru sa pH 2 dobijena je vrlo dobra reproduktivnost (slika 4.15. i tabela 4.2.). Srednja vrednost korozionog potencijala je iznosila $E_{kor} \sim -0,780 \text{ V}$, potencijal pasivacije $E_p \sim -0,690 \text{ V}$, a gustina struje pasivacije $j_p = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, tj. upola manja nego u pH 1. Gustina struje pasivacije opada sa povećanjem

pH, tako da se pri $\text{pH} > 3$ hrom stalno nalazi u pasivnom stanju i nikakvom katodnom aktivacijom se ne može dovesti u stanje aktivne elektrohemijske korozije.



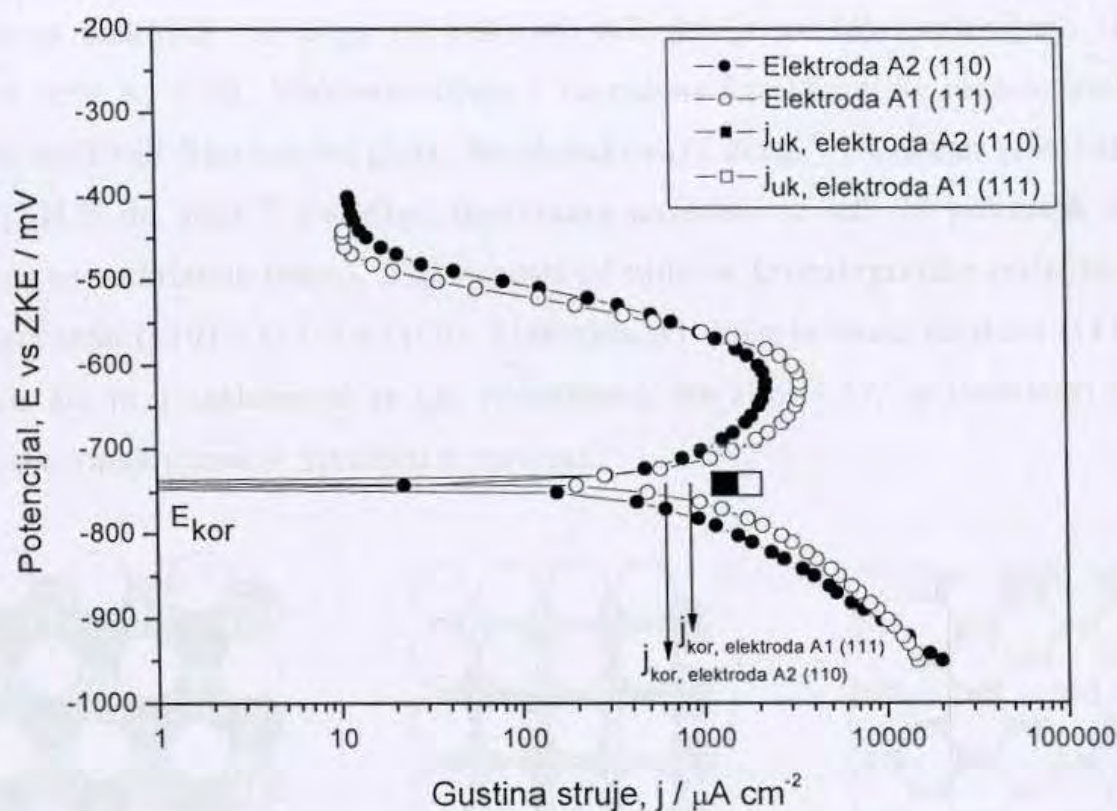
Slika 4.15. Polarizacione krive za 4 nezavisna eksperimenta sa elektrodom A u rastvoru $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{pH } 2$.

Tabela 4.2. Srednja brzina elektrohemijske korozije elektroda A, B i C u rastvoru $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{pH } 2$, $T=298 \text{ K}$, određena različitim metodama.

Elektroda	$j_{\text{kor,el}} / \text{mA cm}^{-2}$		
	Vagner-Traud	Štern-Geri	EIS
A	0,33	0,39	0,36
B	0,21	0,30	0,24
C	0,21	0,26	0,26

Elektroda A1

Kao što je navedeno u tački 4.1.1. elektroda A se sastojala od dva velika zrna (A1 i A2 različite teksture). Prekrivanjem polimetakrilatnom masom dela površine elektrode A dobijena je elektroda monokristalnog tipa orijentacije (111) i ona je označena kao elektroda A1 površine $\sim 0,5 \text{ cm}^2$. Polarizacione karakteristike ove površine prikazane su na dijagramu na slici 4.16.

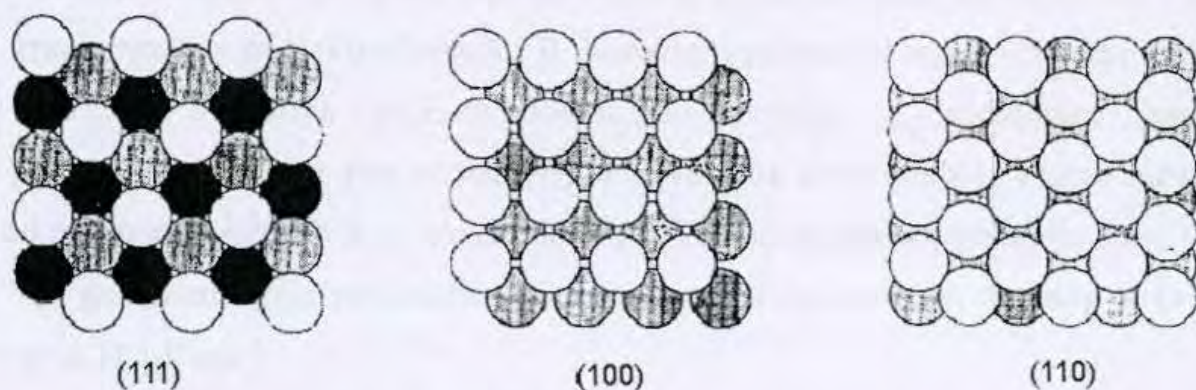


Slika 4.16. Polarizacione krive za dva različita zrna na elektrodi A, u rastvoru $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1: zrno A1-elektroda orijentacije (111), zrno A2-elektroda orijentacije (110). \square - ukupna korozija određena analitički za elektrodu A1, \blacksquare - ukupna korozija određena analitički za elektrodu A2. Razlika ukupne brzine korozije, $j_{kor,uk}$ i elektrohemijske brzine korozije, $j_{kor,el}$ je brzina hemijske korozije.

Elektroda A2

Prekrivanjem dela površine označene sa A1 dobijena je elektroda A2 površine $\sim 0,35 \text{ cm}^2$. Polarizacione karakteristike ove površine, koja je imala teksturu (110) prikazane su takođe na dijagramu na slici 4.21.

Interesantno je da je brzina elektrohemijskog rastvaranja elektrode A1 veća skoro dva puta, a takođe i da elektrohemijsko izdvajanje vodonika na elektrodi A1 teče većom brzinom nego na elektrodi A2. Drugim rečima, i anodna i katodna reakcija teku većim brzinama na elektrodi A1 nego na elektrodi A2, što je svakako uslovljeno različitom teksturom zrna A1 i A2. Elektrohemijske i korozione karakteristike monokristala hroma su takođe ispitivali Ščerbakova (L.G. Shcehrbakova) i drugi⁷⁸ i Dobelar (J.A.I.Dobelar) i de Wit (J.H.W.de Wit).⁷⁹ Rezultati ispitivanja navedeni u ref. 78 pokazuju da brzina rastvaranja monokristala hroma, u zavisnosti od njihove kristalografske orijentacije, raste u sledećem redu $(110) < (111) < (100)$. Elektroda A1, koja je imala teksturu (111) se brže rastvarala, što je u saglasnosti sa tim rezultatima. Na slici 4.17. je shematski prikazana gustina pakovanja atoma u navedenim ravnima.



Slika 4.17. shematski prikaz gustine pakovanja atoma na karakterističnim kristalografskim ravnima kod metala sa prostorno centriranom kubnom rešetkom (Cr). Ravan (110) je najgušće pakovana ravan.

4.1.2.2. Elektroda B

Polarizacione krive za elektrodu B za 4 nezavisna eksperimenta u rastvoru pH 1 pokazuju dobru reproduktivnost, slično elektrodi A. Ovi dijagrami nisu ovde prikazani. Srednja vrednost korozionog potencijala je iznosila $E_{kor} \sim -0,710$ V, a brzina korozije izražena preko gustina struje elektrohemijske korozije $j_{kor,el}$ određena sa tri pomenute metode date u tabeli 4.1., pokazuju, takođe relativno dobru saglasnost. Posle 2 h sponatane korozije kapacitivnost dvojnog sloja elektrode bio je $C_{dl} = 74 \pm 6 \mu\text{F cm}^{-2}$.

U rastvoru pH 2 potencijal pasivacije bio je $E_p \sim -0,640$ V, a gustina struje pasivacije $j_p \sim 1$ mA cm⁻². Korozioni potencijal bio je $E_{kor} -0,770$ V, a gustine elektrohemijskih korozionih struja, $j_{kor,el}$, određenih pomoću tri navedene metode su date u tabeli 4.2.

4.1.2.3. Elektroda C

Polarizacione krive za elektrodu C u rastvoru sa pH 1 snimljene su tokom 5 nezavisnih eksperimenata. Dobijena je dobra reproduktivnost polarizacionih merenja, kao i za dve ranije grupe merenja sa elektrodama A i B. Korozioni potencijal bio je vrlo reproduktivan, $E_{kor} \sim -0,775$ V, a gustine struje elektrohemijske korozije $j_{kor,el}$ određivane pomoću tri ranije pomenute metode su date u tabeli 4.1. Pasivaciona kriva imala je znatno razvučeniji oblik od odgovarajućih krivih za elektrode A i B, sa potencijalom pasivacije $E_p = -0,53$ do $-0,60$ V, i gustom struje pasivacije $j_p \sim 5$ mA cm⁻². Kapacitivnost dvojnog sloja bila je $C_{dl} = 103 \pm 18 \mu\text{F cm}^{-2}$.

Slično ranijim eksperimentima sa elektrodama A i B polarizacione krive za elektrodu C u rastvoru sa pH 2 urađene su tokom 4 nezavisna merenja. One takođe ukazuju na dobru reproduktivnost polarizacionih karakteristika, kao i u prethodnim slučajevima. Korozioni potencijal bio je $E_{kor} = -0,835$ V, a gustina struje elektrohemijske korozije $j_{kor,el}$, određena sa tri pomenute metode je data u tabeli 4.2.

Kod sve tri vrste hroma vrednost korozionog potencijala u rastvoru pH 2 je bila negativnija za $\sim 0,060$ V u odnosu na vrednost u rastvoru pH 1. To se moglo i očekivati, s obzirom da se samo samo položaj katodne Tafelove prave translatorno pomera u levo sa povećanjem pH vrednosti rastvora (korozioni potencijal je određen presekom anodne i katodne Tafelove prave). Kao što je navedeno u teorijskom delu, a potvrđeno u ovom radu, položaj anodne Tafelove prave ne zavisi od pH. Promena vrednosti gustina korozionih struja u rastvorima sa promenom pH, je takođe u skladu sa teorijski očekivanim ponašanjem. Teorijski pomeranje korozionog potencijala (imajući u vidu da je red reakcije u odnosu na vodonične jone 1, i da su Tafelovi katodni i anodni nagibi jednaki i iznose $0,120$ V dek⁻¹) treba da iznosi $0,060$ V, sa promenom pH vrednosti rastvora za 1.

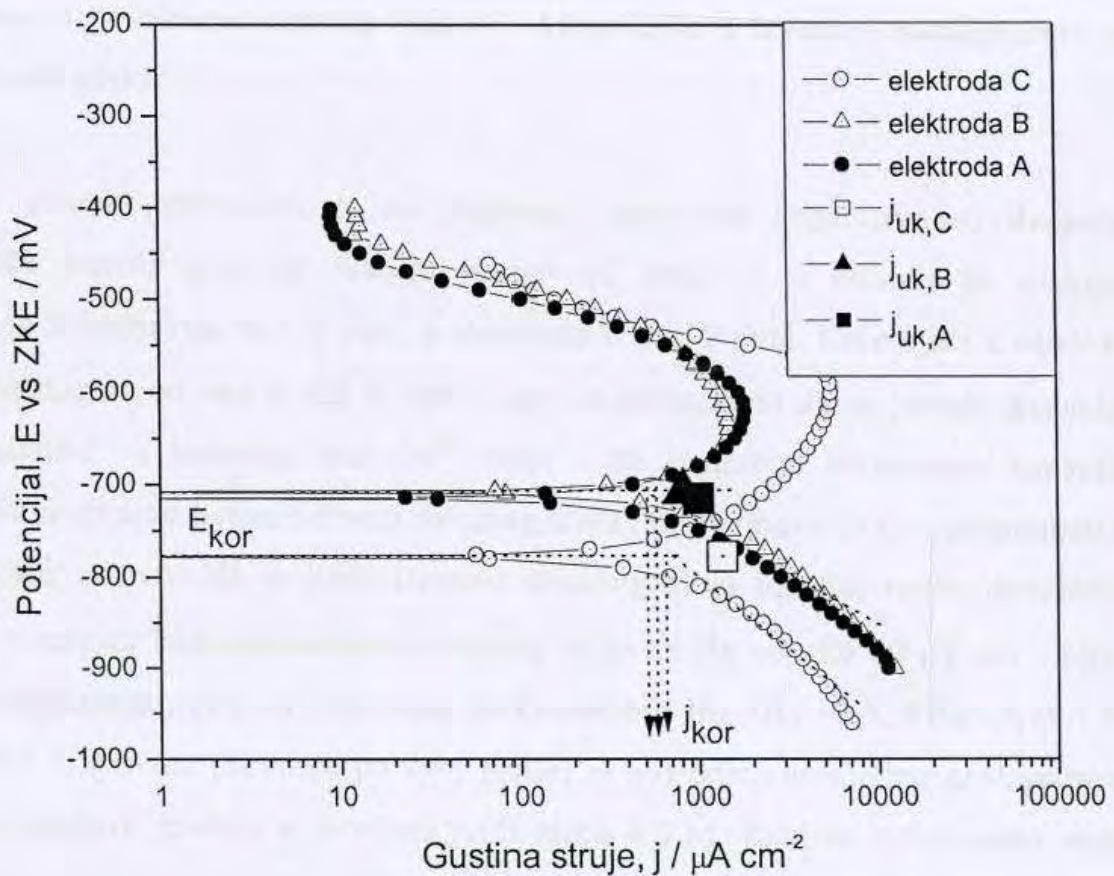
Nije vršeno eksperimentalno određivanje teksture prevlake hroma. Prema literaturnim podacima tekstura prevlake Cr dobijene iz standardnog elektrolita je (111)^{80,81}, osim u slučajevima kada se velika količina vodonika apsorbuje tokom elektrolitičkog nanošenja prevlake. Tada se dobija heksagonalna struktura, koja se međutim posle dva dana transformiše u prostorno centriranu kubnu rešetku, karakterističnu za hrom. Heksagonalna struktura odgovara CrH ili CrH₂ hidridima. Posle desorpcije vodonika prostorno centrirana kristalna rešetka Cr se obnavlja. S obzirom na proteklo vreme od trenutka nanošenja prevlake hroma do izvođenja elektrohemijskih eksperimenata u ovom radu, može se smatrati da ispitivana površina ima dominantnu (111) orijentaciju kristala.

4.1.3. Poređenje polarizacionih karakteristika za elektrode A, B i C

Na zbirnom dijagramu na slici 4.18. prikazane su reprezentativne polarizacione krive za sve tri vrste elektroda u rastvoru sa pH 1, gde se vidi da se elektrode A i B praktično međusobno ne razlikuju po gustini struje korozije ($j_{kor,A} = 0,61$ mA cm⁻², $j_{kor,B} = 0,58$ mA cm⁻²). Korozioni potencijali za elektrode A i B su takođe praktično isti ($E_{kor,A} = -0,715$ V i $E_{kor,B} = -0,710$ V). Kod elektrode C, međutim korozioni potencijal je znatno negativniji, $E_{kor,C} = -0,780$ V, dok je gustina struje korozije $j_{kor,C} \sim 0,65$ mA cm⁻², što je praktično isto

kao i za elektrode A i B. Može se reći da su gustine struja elektrohemijske korozije na sva tri materijala približno jednake u granicama eksperimentalne greške.

Ova na izgled nelogičnost za elektrodu C posledica je izmenjene kinetike i anodnog i katodnog procesa u odnosu na elektrode A i B (slika 4.18.). Anodni proces je ubrzan za oko 5 puta, a isto toliko puta inhibiran je proces elektrohemijskog izdvajanja vodonika. S obzirom da su anodni i katodni Tafelovi nagibi međusobno jednaki ($b_a \sim b_k \sim 0,120 \text{ V dek}^{-1}$) i presečne tačke Tafelovih pravih, odnosno gustina struje korozije mora da ostane ista, odnosno približno ista.



Slika 4.18. Uporedne polarizacione krive za elektrode A, B i C u rastvoru 0,1 M Na₂SO₄ + H₂SO₄, pH 1. (■), (▲) i (□) ukupne brzine korozije za elektrode A, B i C. Brzine hemijske korozije za različite elektrode su razlike odgovarajućih brzina ukupne korozije, $j_{kor,uk}$ i brzina elektrohemijske korozije, $j_{kor,el}$.

Na osnovu prikazanih polarizacionih dijagrama na prethodnim slikama može se zaključiti:

- da postoji vrlo dobra reproduktivnost izmerenih polarizacionih karakteristika za svaki pojedinačan tip elektroda, odnosno elektrodnog materijala;
- da se merenja brzine korozijske metode ekstrapolacije Tafelove prave (WT), metodom polarizacione otpornosti (SG) i spektroskopijom elektrohemijske impedancije (EIS), dobro međusobno slažu i da su stoga određene gustine struja elektrohemijske korozijske j_{kor} pouzdane vrednosti u granicama $\pm 10\%$. Dobijene vrednosti za kapacitivnost dvojnog sloja verovatno ne odražavaju stvarnu vrednost razvijenosti površine elektroda A, B i C. Moguće su u izvesnoj meri prisutni pseudo-kapacitivni efekti.
- ako se uslovno prihvatiti da su vrednosti izmerenih kapacitivnosti dvojnog sloja elektroda merilo njihovih faktora hrapavosti onda je u odnosu na elektrodu A, elektroda B hrapavija za 1,5 puta, a elektroda C oko 2 puta. Uzimajući u obzir katodne i anodne nagibe od oko $0,120 \text{ V dek}^{-1}$ i ako se pretpostavi da su pseudo-kapacitivnosti i za anodnu⁵² i katodnu reakciju⁵¹ male i da izmerene elektrodne kapacitivnosti odražavaju stvarne kapacitivnosti dvojnog sloja (što ne mora da je u potpunosti tačno). Usvajajući uslovno da je kapacitivnost dvojnog sloja idealno ravne površine na Cr jednak merenim kapacitivnostima dvojnog sloja na Hg od oko $20 \mu\text{F cm}^{-2}$, procenjeni faktori hrapavosti, FH, za ispitivane elektrode bili bi: $FH_A \sim 2,5$, $FH_B \sim 3,75$ i $FH_C \sim 5$. Povećana hrapavost prevlake po svoj prilici je posledica očigledno grublje površine i značajne pojave prslina u prevlaci (vidi sliku 4.3.b). Razlike u brzinama anodnog i katodnog procesa na elektrodi C u odnosu na elektrode A i B su znatno veće (oko 5 puta) u odnosu na razlike u faktorima hrapavosti (ne više od 2 puta), tako da ostaje nedvosmislen zaključak da je na elektrodi C (galvanska prevlaka) strukturom prevlake stimulisan anodni proces, a inhibiran katodni proces izdvajanja vodonika. Objašnjenje ove značajne razlike u ponašanju galvanske prevlake u odnosu na kompaktni metalni hrom zahteva znatno detaljnije proučavanje monokristalnih osobina hroma i strukture

prevlake. Literaturni podaci da se u određenim uslovima taloženja može dobiti heksagonalna kristalna rešetka hidrida hroma verovatno da u ovom slučaju nije realna, s obzirom da se tokom 48 časova odlaskom vodonika, hidrid raspada i ovakve rešetke opet prelaze u odgovarajuću prostorno centriranu kubnu kristalnu rešetku hroma.⁸¹ Slika 4.3.a prikazuje izgled površine prevlake hroma pre bilo kakvog tretmana. Vide se male kalotaste površine na površini prevlake, koje se prema literaturnim podacima⁸¹ završavaju preferencijalnom kristalografskom orijentacijom, odnosno teksturom (111). Ovakva površina, ima drugačije elektrohemijske osobine od praktično monokristalne elektrode A1, kao i sitnokristalne elektrode B, iste teksture (111). Polarizacioni dijagrami prikazani na slici 4.18. to potvrđuju. Razjašnjenje ovih značajnih uticaja strukture elektrolitički istaloženog hroma-elektroda C u odnosu na metalni hrom-elektode A i B (značajno usporena kinetika izdvajanja vodonika, i ubrzana kinetika anodnog rastvaranja) biće predmet daljih istraživanja.

4.1.4. Hemijsko rastvaranje hroma

Kao što je navedeno u teorijskom delu, hrom se u kiselim elektrolitima pored elektrohemijskog rastvaranja po zakonima elektrohemijske kinetike, rastvara i neelektrohemijski, direktnom reakcijom atoma metala iz rešetke sa molekulima vode i H_3O^+ jonima iz rastvora⁵²:



Prisustvo hemijske korozije se uočava kao razlika u količini ukupno rastvorenog hroma, određenog analitički, posle nekog vremena boravka elektrode u kontaktu sa rastvorom, i elektrohemijski očekivane količine Cr^{3+} jona uzimajući u obzir proteklu količinu elektriciteta, Faradejev zakon i efektivnu valentnost rastvaranja metalnog hroma u iznosu od $n=2,12$.⁴⁸

Na dijagramu na slici 4.18. prikazane su vrednosti efektivne gustine struja elektrohemijske korozije određene za tri elektrodna materijala, $j_{kor,A} = 0,61$, $j_{kor,B} = 0,58$ i $j_{kor,C} = 0,65$ mA cm⁻², respektivno, kao i vrednosti ukupne ekvivalentne gustine struje korozije, j_{uk} , izračunate na osnovu spektrofotometrijski određenih koncentracija rastvorenog Cr³⁺ i primenjujući efektivnu valentnost $n=2,12$. Za elektrodu A ta vrednost iznosi 1,0 mA cm⁻², za elektrodu B 0,81 mA cm⁻² i za elektrodu C 1,35 mA cm⁻². Slične razlike postoje i između elektrohemijske, $j_{kor,A1} = 0,98$ mA cm⁻² i $j_{kor,A2} \sim 0,75$ mA cm⁻², i ukupne brzine korozije, $j_{uk,A1} = 1,58$ mA cm⁻² i $j_{uk,A2} = 1,1$ mA cm⁻², za pojedinačno zrno A1 i zrno A2, prikazano na dijagramu na slici 4.21. Razlika između svih navedenih vrednosti ukupnih gustina struja korozije, j_{uk} i gustina struje elektrohemijske korozije, $j_{kor,el}$, zapravo predstavlja ekvivalentne gustine struja hemijske korozije koja se odigrava po jednačini 4.1. Ove činjenice su od posebnog značaja što ukazuju da pored elektrohemijske korozije postoje i paralelni procesi o kojima se nedovoljno vodi računa i naravno, eksperimentalno određeni rezultati korozije isključivo elektrohemijskim metodama mogu biti više ili manje pogrešni, pa ih obavezno treba proveriti nekim od drugih totalnih metoda određivanja brzina korozije (analitički, gubitak mase i dr.).

Mogući uzrok anomalnog rastvaranja hroma je i dezintegracija površine elektrode hroma tokom katodne polarizacije, tj. takozvani "chunk" efekat. Taj mehanizam anomalnog rastvaranja je detaljno razmatran u teorijskom delu ovog rada. Da bi se utvrdilo da li se anomalno rastvaranje hroma odvija mehanizmom dezintegracije površine urađena su sledeća dva eksperimenta. Kod prvog eksperimenta elektroda hroma je katodno polarizovana (-1,0 V), pri čemu dolazi do intenzivnog izdvajanja vodonika i zadržana na tom potencijalu različito vreme (30, 90 i 300 s). Duži katodni tretmani uz intenzivno izdvajanje vodonika trebalo bi da izazovu chunk efekat većeg intenziteta nego kraći tretmani. Po završetku eksperimenta merena je brzina elektrohemijske korozije Stern-Gerievom metodom, dok je brzina ukupne korozije proračunavana na osnovu rezultata određivanja ukupnog sadržaja hroma u rastvoru (AAS) primenom Faradejevog zakona. Brzina anomalnog rastvaranja je određivana iz razlike ukupne i elektrohemijske brzine korozije. Rezultati su prikazani u tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Određivanje uticaja vremena trajanja katodnog tretmana ($E_k = -1,0$ V) na brzinu anomalnog rastvaranja elektrode B u rastvoru $0,1$ M $Na_2SO_4 + H_2SO_4$, pH 1, $T=298$ K.

E_k / V	t / s	$j_{kor,el} / mA\ cm^{-2}$	$j_{kor,uk} / mA\ cm^{-2}$	$j_{kor,hem} / mA\ cm^{-2}$
-1,0	30	0,630	1,780	1,150
-1,0	90	0,690	1,630	0,940
-1,0	300	0,700	1,970	1,270

Kao što se vidi iz tabele 4.3. vreme katodnog tretmana nije imalo značajnijeg uticaja na ukupnu količinu rastvorenog hroma, tj. nije uticalo na brzinu niti elektrohemijske korozije niti na brzinu anomalnog rastvaranja.

Postavlja se pitanje da li će intenzivnije izdvajanje vodonika, tj. katodni tretman na sve negativnijim potencijalima kada dolazi do intenzivnijeg izdvajanja vodonika u kiselim rastvorima kao što je rastvor primenjen u ovim eksperimentima dovesti do pojave intenzivnije dezintegracije površine hroma. U tom cilju urađen je eksperiment u kome je uzorak hroma katodno polarizovan do jako negativnih vrednosti potencijala (-0,9, -1,0, odnosno -1,1 V) i zadržan na tim potencijalima konstantno vreme (90 s). Iste metode za određivanje ukupnog odnosno anomalnog rastvaranja su primenjene i kod ovog eksperimenta kao kod prvog eksperimenta. Rezultati su prikazani u tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Određivanje uticaja veličine konstantnog katodnog potencijala na brzinu anomalnog rastvaranja elektrode B u rastvoru $0,1$ M $Na_2SO_4 + H_2SO_4$, pH 1, $T=298$ K.

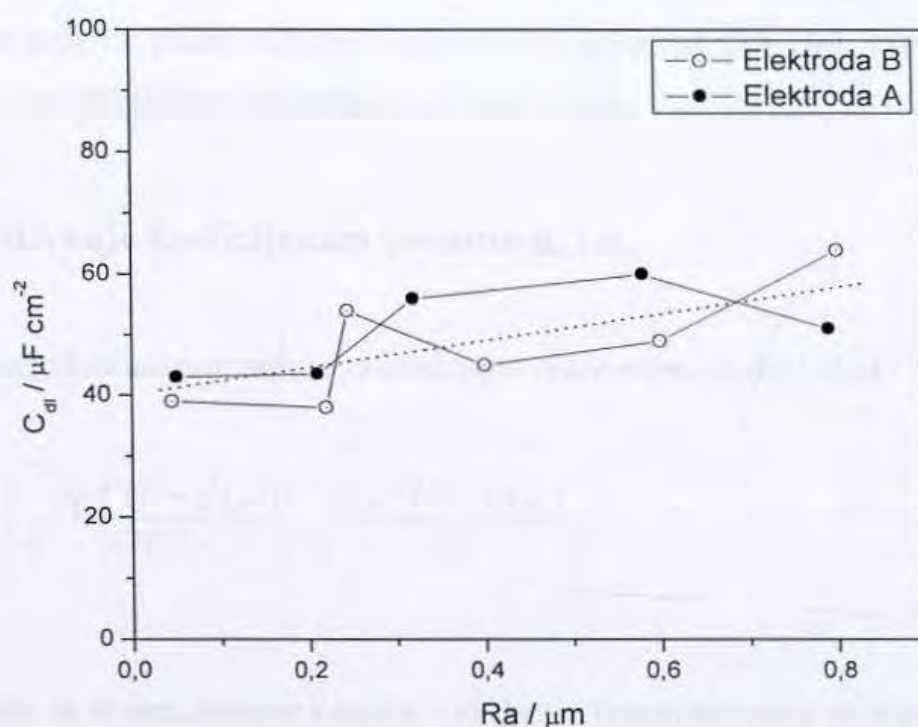
E_k / V	t / s	$j_{kor,el} / mA\ cm^{-2}$	$j_{kor,uk} / mA\ cm^{-2}$	$j_{kor,hem} / mA\ cm^{-2}$
-0,9	90	0,640	1,620	0,980
-1,0	90	0,690	1,630	0,940
-1,1	90	0,700	1,690	0,990

Ovaj eksperiment pokazuje da su vrednosti brzine elektrohemijske korozije kao i vrednosti brzine anomalnog hemijskog rastvaranja takođe ujednačene tako da se može zaključiti da intenzivnije izdvajanje vodonika tj. negativniji katodni potencijali ne izazivaju intenzivnije anomalno rastvaranje.

Prema tome, ovo je još jedan dokaz da se u vodenim rastvorima sumporne kiseline metalni hrom rastvara elektrohemijskim mehanizmom u skladu sa modelom Vagnera i Trauda, ali da se hrom paralelno rastvara i hemijskim mehanizmom po modelu Kolotirkina i saradnika direktnim reagovanjem metala sa molekulima vode iz rastvora. Brzine elektrohemijske i hemijske korozije su međusobno slične kod sve tri vrste hroma. Elektrohemijska prevlaka se oko pet puta brže anodno rastvarala i ima skoro pet puta sporiju katodnu reakciju izdvajanja vodonika. Ove razlike posledica su svakako razlika u strukturi i kristalografskoj orijentaciji hromne prevlake prema rastvoru, što se u izvesnoj meri uočava i na primeru krupnozrne strukture elektroda od hroma A, gde dva različita velika zrna imaju određene razlike u brzinama ovih elektrohemijskih reakcija, iako u znatno manjoj meri.

4.1.5. Uticaj hrapavosti površine hroma

Da bi se utvrdilo kako se menja vrednost kapacitivnosti dvojnog sloja (odnosno veličina stvarne površine elektrode hroma) od vrednosti srednje makro hrapavosti (R_a) pri upotrebi papira za brušenje različite finoće, posle svake pripreme elektrode određenim brusnim papirom, merena je vrednost R_a profilometrijski, a zatim određivana vrednost kapacitivnosti dvojnog sloja (C_{dl}) primenom spektroskopije elektrohemijske impedancije. Na slici 4.19. je prikazana zavisnost kapacitivnost dvojnog sloja (C_{dl}) od vrednosti srednje makro hrapavosti (R_a).



Slika 4.19. Zavisnost kapacitivnosti dvojnog sloja, C_{dl} od vrednosti srednje makro hrapavosti, R_a , za elektrode A i B. Kapacitivnost dvojnog sloja C_{dl} je određivana metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije (EIS) u rastvoru $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{pH } 1$, $T=298 \text{ K}$.

Sa slike 4.19. se vidi da kapacitivnosti dvojnog sloja, to jest veličina razvijenosti površine elektrode za obe vrste hroma malo zavisi od vrednosti srednje makro hrapavosti. Despić i Popov⁸² u svojoj analizi uticaja hrapavosti površine su uočili razliku između stvarne površine elektrode i grubosti obrade površine. Stvarna površina elektrode ostaje u izvesnoj meri nepromenjena, pri znatnoj promeni grubosti obrade površine.

Objašnjenje za ovu prividnu nelogičnost leži u činjenici da veći broj manjih pikova ima približno istu površinu kao manji broj većih pikova po jedinici površine elektrode hroma. Pošto je kapacitivnost dvojnog sloja proporcionalna veličini stvarne površine elektrode tj. veličini razvijenosti površine to i njena vrednost malo zavisi od hrapavosti R_a . Naravno to nije uvek slučaj. Stvarna površina elektrode na atomskom nivou se obično određuje, poređenjem kapacitivnosti elektrode sa vrednostima kapacitivnosti od $\sim 18 \mu\text{F cm}^{-2}$, koja je kapacitivnost

živine elektrode. Kapacitivnosti od 40-50 mF cm² se obično uočavaju za čvrste korodirajuće elektrode⁸³, ukazujući na realne faktore hrapavosti površine od približno FH = 2,5 za hrom Merck, do FH = 5 za elektrolitički staloženu prevlaku hroma.

4.1.6. Određivanje koeficijenta prenosa α_a i α_c

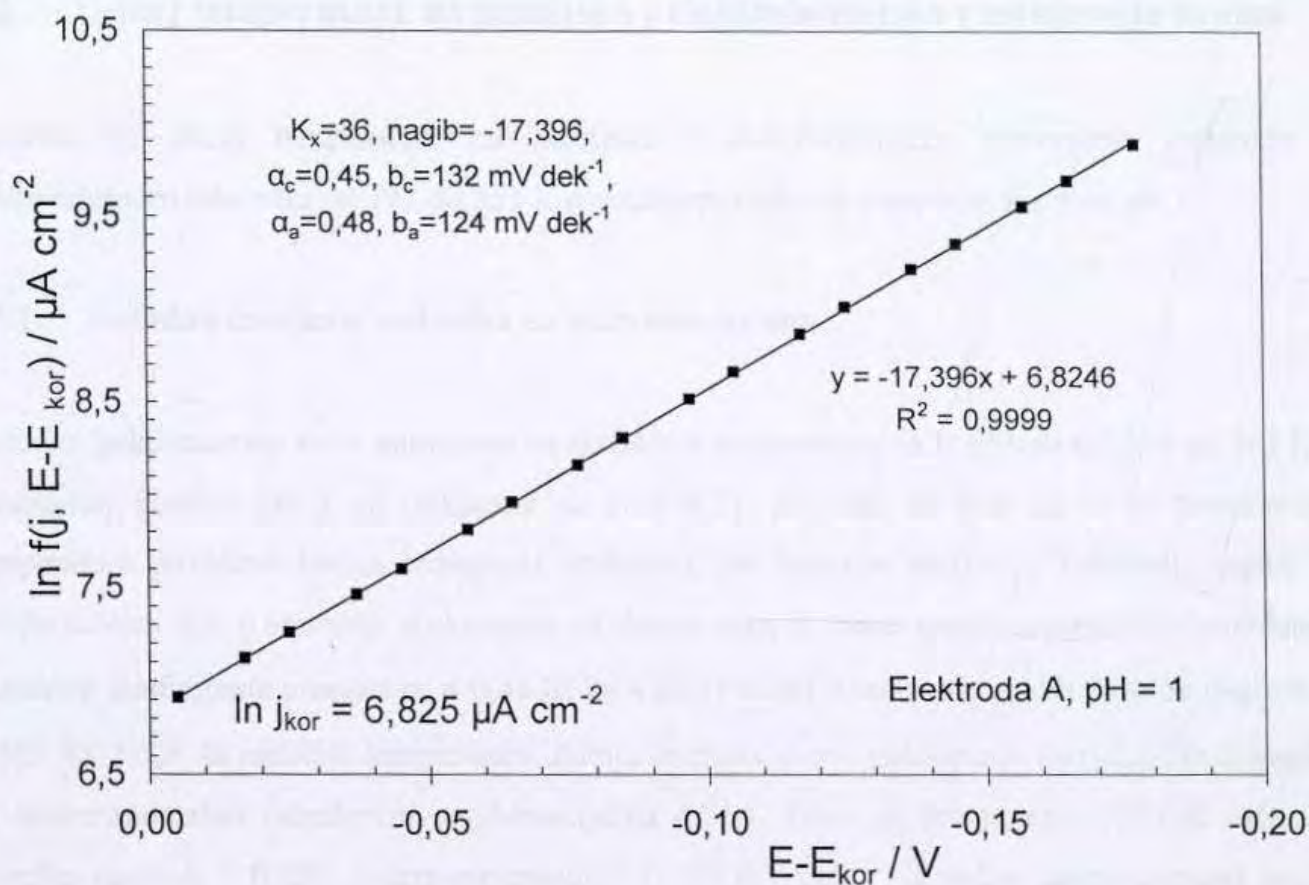
Batler-Folmerova jednačina primenjena za korozione procese ima sledeći oblik:

$$j = j_{kor} \left[e^{\frac{\alpha_a F(E - E_{kor})}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c F(E - E_{kor})}{RT}} \right] \quad (4.2)$$

Ta jednačina može da se transformiše i napiše u sledećem linearizovanom obliku:^{95,96}

$$\ln \frac{j}{e^{\frac{(\alpha_a + \alpha_c)F(E - E_{kor})}{RT}} - 1} = \ln j_{kor} - \frac{\alpha_c F(E - E_{kor})}{RT} \quad (4.3)$$

Moguće je fitovanjem u ovom slučaju katodne polarizacione krive odrediti koeficijente prelaza α_a i α_c . Ako se želi fitovati anodna polarizaciona kriva Batler-Folmerova jednačina se na sličan način linearizuje tako da na desnoj strani jednačine dođe α_a . Pošto se koeficijenti prelaza α_a i α_c odnose na dve različite reakcije (anodno rastvaranje metala i katodno izdvajanje vodonika) to se njihove vrednosti u opštem slučaju mogu znatno razlikovati. Na dijagramu na slici 4.20. je prikazana zavisnost leve strane jednačine (4.3.) od vrednosti $E - E_{kor}$. Za $\alpha_a + \alpha_c$ uzeta je vrednost 0,923 pri kojoj se dobija najmanje odstupanje od pravolinijske zavisnosti. Iz nagiba prikazane pravolinijske zavisnosti je određena vrednost $\alpha_c = 0,45$ (vidi jednačinu (4.3)), dok odsečak na ordinati predstavlja $\ln j_{kor}$. Koeficijent prelaza $\alpha_a = 0,48$ je određen iz fitovane vrednosti $\alpha_a + \alpha_c$.



Slika 4.20. Postupak određivanja vrednosti koeficijenata prelaza α_a i α_c i j_{kor} fitovanjem katodne polarizacione krive za elektrodu A u $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1, $T=298 \text{ K}$.

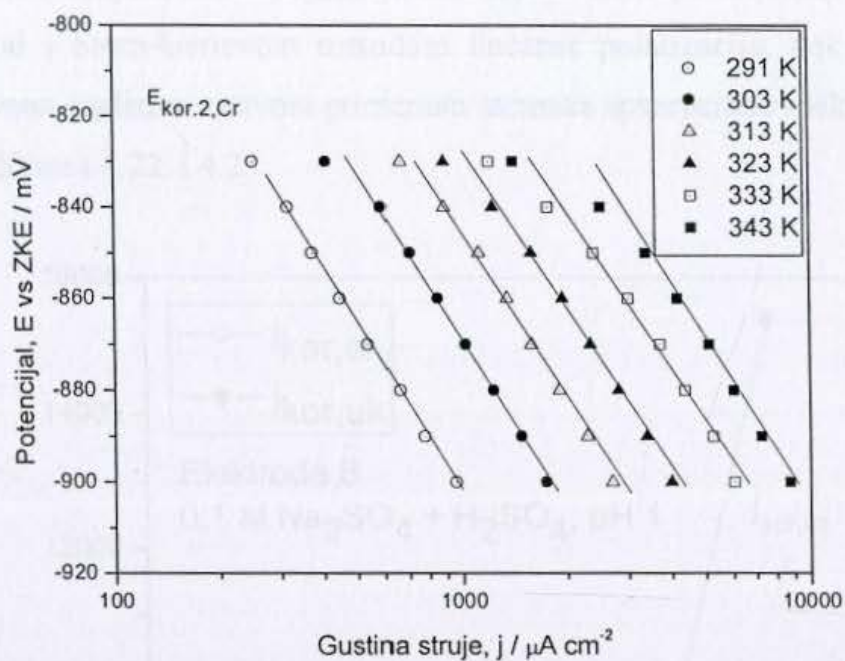
Prednost ovog postupka određivanja kinetičkih parametara korozionih procesa u odnosu na postupak ekstrapolacije Tafelovih nagiba je u tome što je proširena linearna zavisnost eksperimentalnih podataka i na oblasti malih polarizacija, u blizini korozionog potencijala. Nedostatak može biti neophodnost prisustva računarskog sistema (npr. program EXCEL i sličnih programa) koji omogućavaju fitovanje eksperimentalnih podataka u Batler-Folmerovu jednačinu napisanu u linearizovanom obliku. Danas to međutim nije veći problem s obzirom na veliku raširenost personalnih računara.

4.2. Uticaj temperature na hemijsko i elektrohemijsko rastvaranje hroma

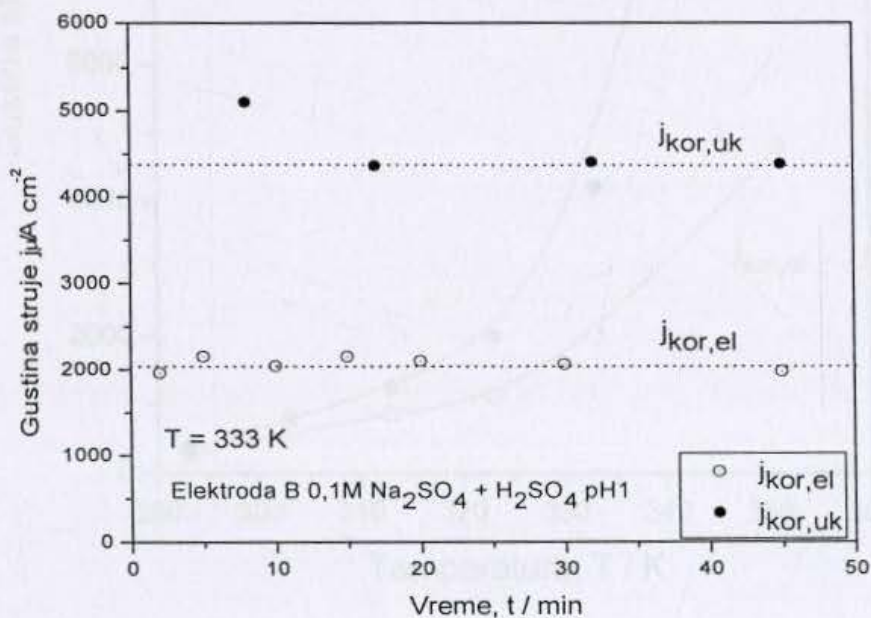
Ispitivan je uticaj temperature na hemijsko i elektrohemijsko rastvaranje elektrode u temperaturnom intervalu od 291 do 353 K u vodenom rastvoru sumporne kiseline pH 1.

4.2.1. Katodno izvajanje vodonika na aktivnom hromu

Katodne polarizacione krive snimljene na različitim temperaturama iz oblasti od 291 do 343 K u sumpornoj kiselinu pH 1 su prikazane na slici 4.21. Sa slike se vidi da se sa povećanjem temperature povećava brzina izdvajanja vodonika, pri čemu je varijacija Tafelovih nagiba sa temperaturom bila u teoretski očekivanim okvirima. Ako se uzme vrednost prethodno određenog katodnog koeficijenta prenosa $\alpha_c = 0,45$ (slika 4.20.) i uvrsti u izraz za katodni Tafelov nagib $b_c = 2.303 RT / \alpha_c F$ za različite temperature, dobija se dosta dobro poklapanje tako dobijenih nagiba sa eksperimentalno određenim nagibima (slika 4.21.). Tako na temperaturi 291 K računski određen nagib $b_c = 0,129$, a eksperimentalni $\sim 0,130 \text{ mV dek}^{-1}$. Na većim temperaturama nagibi dobijaju veće vrednosti, kao što se moglo i očekivati, tako da na temperaturi 343 K računski određena vrednost $b_c = 0,153$, a eksperimentalna $\sim 0,150 \text{ mV dek}^{-1}$. Vrednost gustine struje izmene na 291 K je iznosila $\sim 1 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ i bila je u skladu sa podacima prezentiranim u literaturi.^{84,85} Na primer u ref. 84 je dobijena vrednost gustine struje izmene $\sim 2 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$.

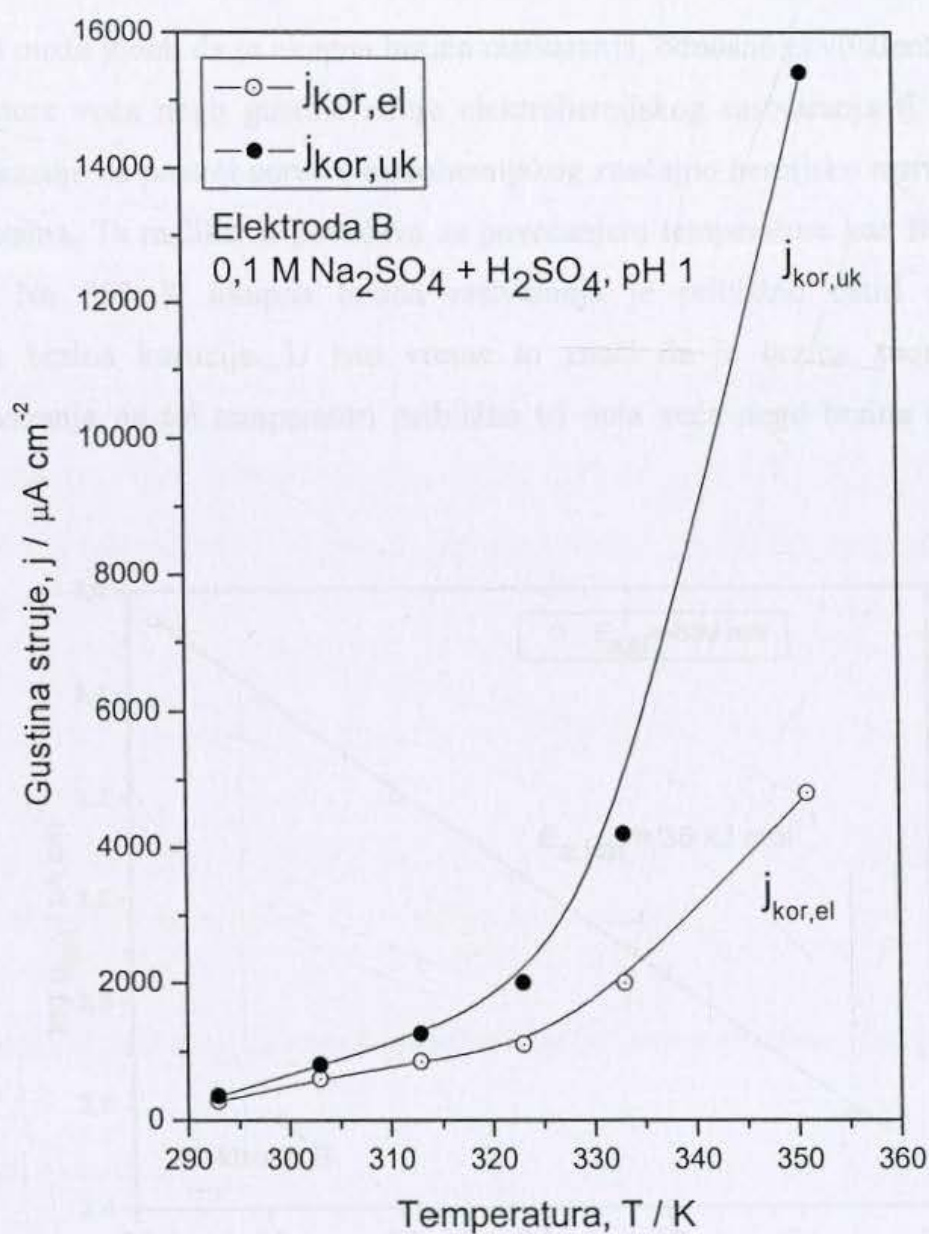


Slika 4.21. Katodne polarizacione krive za elektrodu B u vodenom rastvoru 0,1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1 na različitim temperaturama.



Slika 4.22. Vremenska zavisnost ukupne i elektrohemijske korozione struje na 333 K. Elektrohemijska gustina korozione struje je određivana Stern-Gerievom metodom, a ukupna gustina korozione struje je određivana analizom rastvora pomoću AAS.

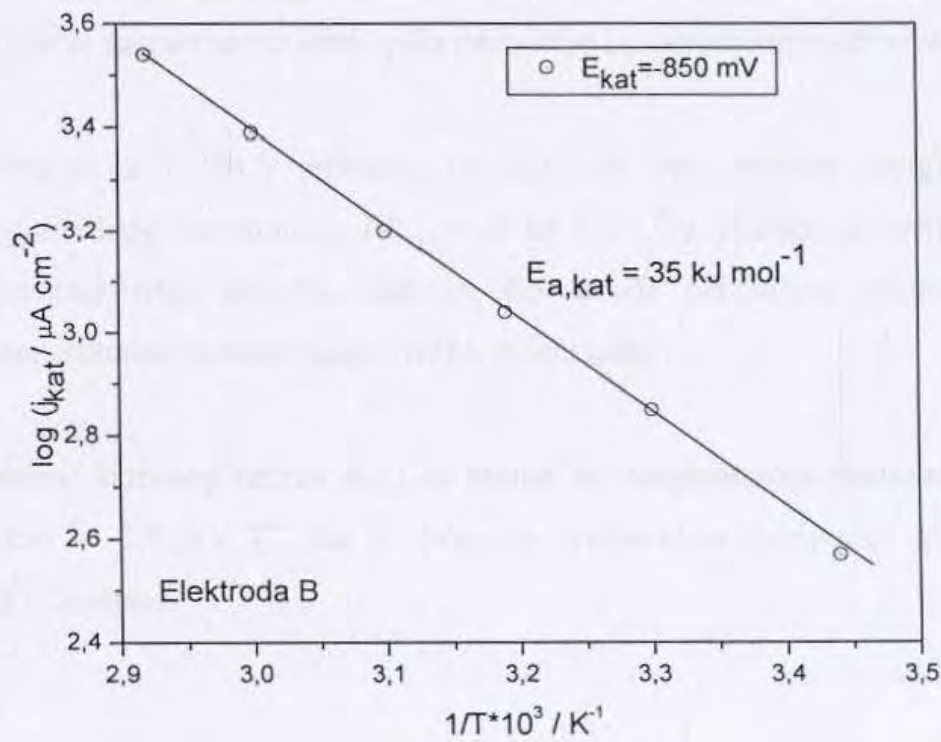
Gustina struje elektrohemijske korozije $j_{kor,el}$ je određivana ekstrapolacijom Tafelovih nagiba na korozioni potencijal i Stern-Gerievom metodom linearne polarizacije, dok je ukupna brzina rastvaranja određivana analizom rastvora primenom atomske apsorpcione spektrofotometrije $j_{uk,an}$, i prikazane su na slikama 4.22. i 4.23.



Slika 4.23. Ukupna gustina struje dobijena analitički (●) i gustina korozione struje dobijena elektrohemijski na različitim temperaturama (○) za elektrodu B.

Na slici 4.22. je prikazana zavisnost ukupne korozije određene analitički, $j_{kor,uk}$ i elektrohemijske brzine korozije (određene Stern-Gerijevom metodom linearne polarizacije, $j_{kor,el}$) određenim u različitim intervalima vremena na 333 K. Vidi se da je ukupna brzina rastvaranja više od dva puta veća od elektrohemijske brzine rastvaranja i da se taj odnos ne menja tokom vremena.

Sa slike 4.23. se može videti da je ukupna brzina rastvaranja, odnosno ekvivalentna gustina struje za sve temperature veća nego gustina struje elektrohemijskog rastvaranja tj. elektrohemijske korozije. To pokazuje da postoji pored elektrohemijskog značajno hemijsko rastvaranje hroma na svim temperaturama. Ta razlika se povećava sa povećanjem temperature kao što se može videti sa slike 4.23. Na 353 K ukupna brzina rastvaranja je približno četiri puta veća nego elektrohemijska brzina korozije. U isto vreme to znači da je brzina anomalnog odnosno hemijskog rastvaranja na toj temperaturi približno tri puta veća nego brzina elektrohemijskog rastvaranja.



Slika 4.24. *Određivanje prividne energije aktivacije procesa katodnog izdvajanja vodonika na aktiviranoj elektrodi B.*

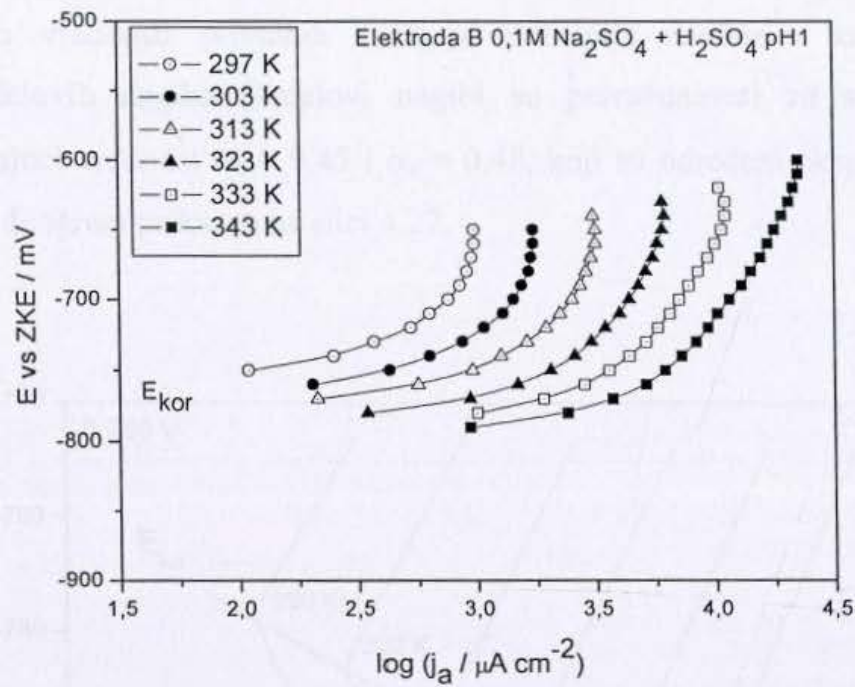
Slika 4.24. prikazuje zavisnost logaritma gustine struje kao funkcije recipročne temperature za određivanje prividne energije aktivacije za reakciju izdvajanja vodonika na $-0,860$ V . Prividna energija aktivacije za reakciju katodnog izdvajanja vodonika je 35 kJ mol⁻¹. Interesantno je naglasiti da je prividna energija aktivacije za reakciju izdvajanja vodonika na Fe elektrodi u sličnim uslovima približno 27 kJ mol⁻¹ dok je gustina struje izmene bila približno 10^{-6} A cm⁻², a za hrom kao što je rečeno $\sim 10^{-7}$ A cm⁻². Na osnovu toga može se pretpostaviti da je postoje različiti mehanizmi za elektrohemijsko izdvajanje vodonika, odnosno spori stupanj na Fe i Cr je različit kao što je razmatrano u radu⁴⁹.

4.2.2. Anodno rastvaranje hroma

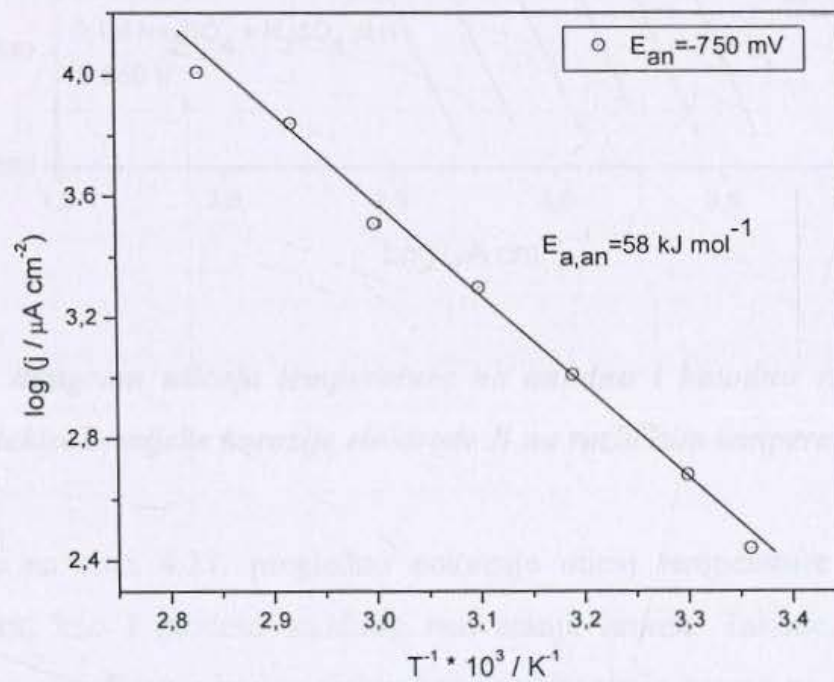
Na slici 4.25. su prikazane krive anodne polarizacije hroma u rastvoru Na-sulfata i sumporne kiseline pH 1 snimljene na različitim temperaturama. Oblik polarizacionih krivih je sličan izuzev što su krive na većim temperaturama pomerene prema većim gustinama struje, kao što se moglo i očekivati. Isti je slučaj sa gustinama struje pika pasivacije i pasivacionim strujama.

Arenijusova zavisnost za $-0,750$ V prikazana na slici 4.26. daje prividnu energiju aktivacije za reakciju aktivnog anodnog rastvaranja od $E_{a,an} = 58$ kJ mol⁻¹. To ukazuje da anodna reakcija više zavisi od temperature nego katodna reakcija, što takode objašnjava promenu korozionog potencijala sa temperaturom u smeru negativnijih potencijala.

Korozioni potencijal aktivnog hroma $E_{kor,2}$ se menja sa temperaturom postajući negativniji sa $dE_{kor,2}/dT$ približno $= -0,8$ mV K⁻¹ što je slično sa vrednostima dobijenim od strane Wilde i Hodge⁵⁴ i Popića i Dražića.⁴⁹

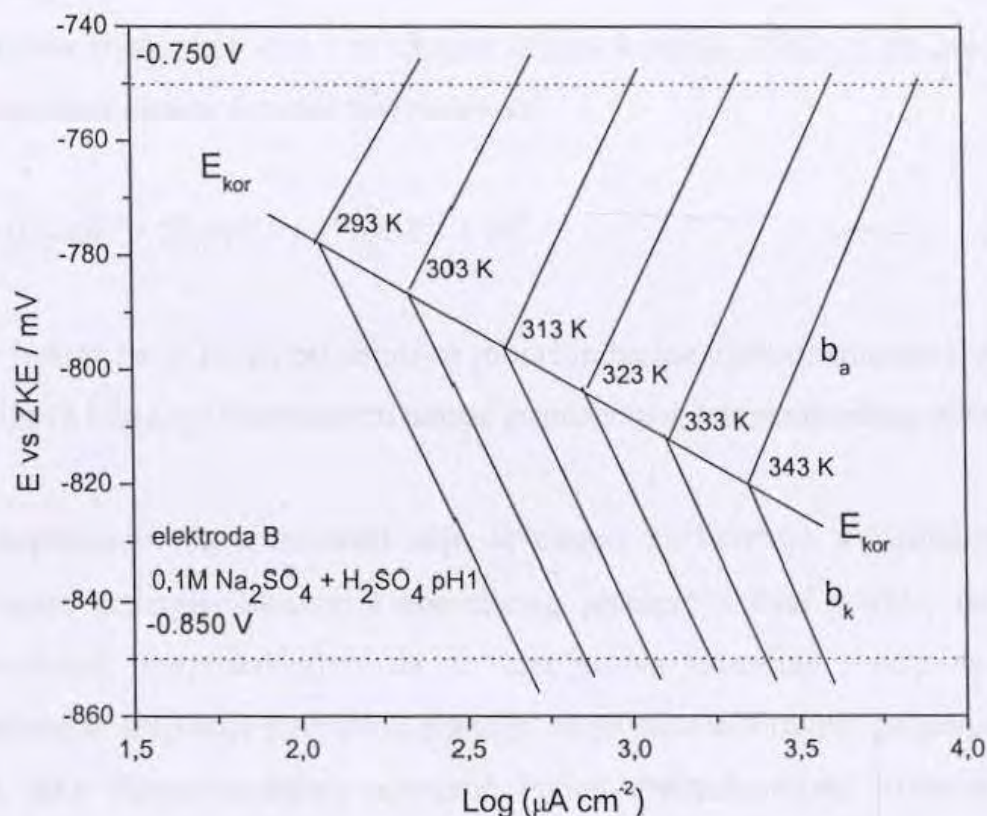


Slika 4.25. Anodne polarizacione krive za elektrodu B u rastvoru sumporne kiseline pH 1 na različitim temperaturama.



Slika 4.26. Određivanje prividne energije aktivacije procesa anodnog rastvaranja elektrode B.

Određivanje temperaturske zavisnosti promene korozionog potencijala je izvršeno na sledeći način. Na osnovu vrednosti prividnih energija aktivacije anodne i katodne reakcije i odgovarajućih Tafelovih nagiba (Tafelovi nagibi su proračunavati za svaku temperaturu pojedinačno, uzimajući vrednost $\alpha_c = 0,45$ i $\alpha_a = 0,48$, koji su određeni eksperimentalno (slika 4.16)), formiran je dijagram prikazan na slici 4.27.



Slika 4.27. Zbirni dijagram uticaja temperature na anodnu i katodnu reakciju i korozioni potencijal tokom elektrohemijske korozije elektrode B na različitim temperaturama.

Dijagram prikazan na slici 4.27. pregledno pokazuje uticaj temperature na brzinu procesa izdvajanja vodonika, kao i procesa anodnog rastvaranja hroma. Takođe, dijagram prikazan omogućava direktno određivanje brzine elektrohemijske korozije hroma na svim temperaturama iz razmatranog intervala temperatura.

4.2.3. Brzine korozije

Brzine korozije prikazane na slici 4.23. znatno zavise od temperature. Te parabolične zavisnosti se mogu prikazati polinomom trećeg reda:

$$j_{kor,el} = 0,061T^3 + 56,07T^2 + 1731T - 2 \cdot 10^6 \quad (4.4)$$

za brzinu elektrohemijske korozije i za ukupnu brzinu korozije dobijenu na osnovu analitičkih (atomska apsorpciona spektrofotometrija) podataka:

$$j_{kor,uk} = 0,066T^3 - 57,96T^2 + 17093T - 2 \cdot 10^6 \quad (4.5)$$

Te empirijske jednačine se mogu primeniti za proračun brzine elektrohemijske korozije ili brzine ukupne korozije za bilo koju temperaturu unutar proučavanog temperaturnog opsega.

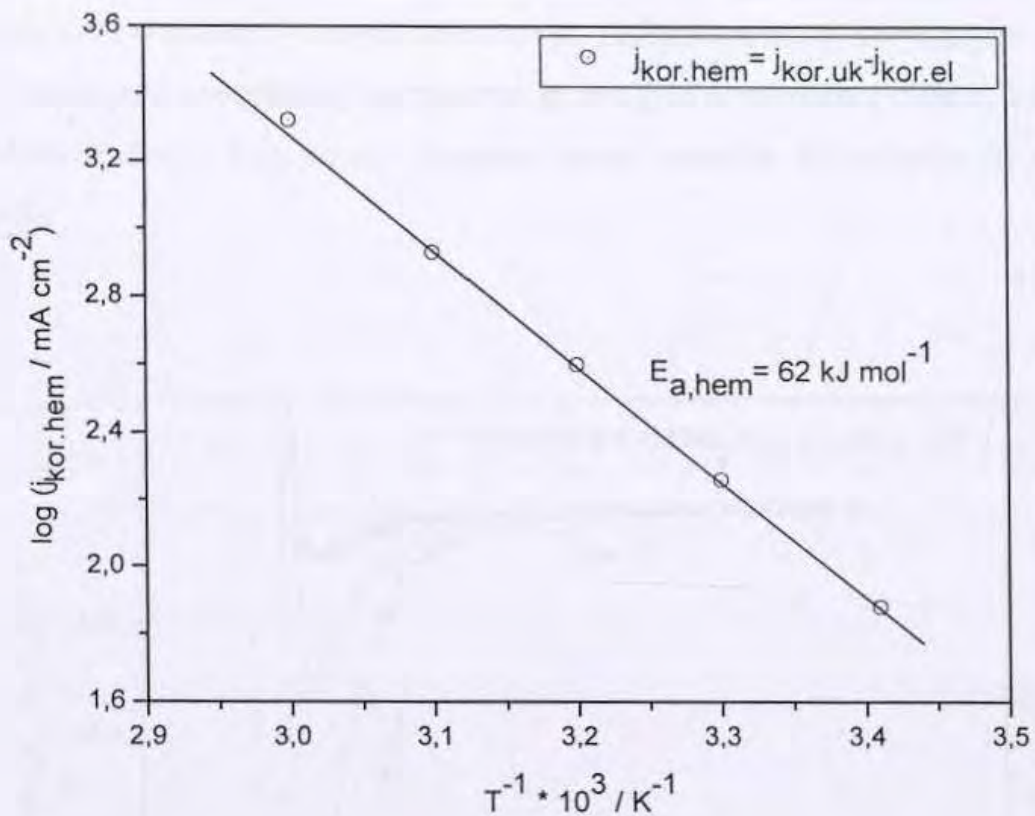
Potrebno je napomenuti da u literaturi koja se odnosi na koroziju u kiselinama neki autori primenjuju termin „energija aktivacije korozionog procesa“ i čine pokušaj da odrede njenu numeričku vrednost, pretpostavljajući da se Arenijusova jednačina i odgovarajući postupak određivanja energije aktivacije hemijskih reakcija može takođe direktno primeniti na korozione procese. Čak iako eksperimentalno određene brzine elektrohemijske korozije na različitim temperaturama kada se unesu u Arenijusov dijagram često daju jednu gotovo linearnu zavisnost, energije aktivacije proračunate sa takvih dijagrama nemaju teoretskog značaja. Zapravo, saglasno teoriji prelaznog stanja hemijske kinetike⁸⁷, pojam energija aktivacije se može primeniti samo za jednostavne elementarne reakcije. Za sukcesivne kompleksne reakcije, s obzirom da temperaturna zavisnost brzine ukupne reakcije takođe sledi Arenijusovu jednačinu, preporučuje se primena izraza „prividna energija aktivacije“ da ukaže odmah na taj tip reakcije. Energije aktivacije svakog pojedinačnog stadijuma kod sukcesivnih reakcija i prividna energija aktivacije ukupne reakcije su u korelaciji na različite načine, zavisno od mehanizma sukcesivnih reakcija.

Sa druge strane korozioni procesi su po definiciji rezultat simultanog odvijanja najmanje dve suprotne reakcije tj. katodnog izdvajanja vodonika, redukcije kiseonika ili nečega sličnog i reakcije anodnog rastvaranja metala. Svaka od tih nezavisnih elektrohemijskih reakcija ima svoju sopstvenu prividnu energiju aktivacije, koje nisu međusobno u relaciji. Ako je npr. paralelna katodna reakcija redukcija kiseonika koja se odvija pod difuzionom kontrolom, što je najčešći slučaj pri koroziji u kiselim rastvorima u prisustvu atmosferskog vazduha, tada interpretacija temperaturske zavisnosti brzine korozije primenom Arenijusove jednačine i jedne kvazi energije aktivacije postaje potpuno besmislena. Zato su u ovom radu merene temperaturske zavisnosti brzine korozije date u obliku polinoma (jednačine 4.4. i 4.5.).

4.2.4. Hemijsko rastvaranje hroma

Kao što je prikazano na slici 4.23., ukupne brzine korozije j_{uk} na svim temperaturama koje su korišćene pri ovim eksperimentima su veće nego elektrohemijske brzine korozije $j_{kor,el}$. Kao što je razmatrano u radu⁵¹ ta razlika je izazvana hemijskim rastvaranjem hroma direktnom reakcijom molekula vode i atoma hroma sa površine elektrode nezavisnim od potencijala. Te razlike između ukupne brzine rastvaranja određene analitički $j_{uk,anal}$ i elektrohemijskih brzina korozije $j_{kor,el}$ su nacrtane u zavisnosti od recipročne vrednosti temperature na slici 4.28.

Iz nagiba te pravolinijske zavisnosti se može odrediti prividna energija aktivacije i ona iznosi 62 kJ mol⁻¹. Visoka vrednost energije aktivacije ukazuje da je uticaj temperature na reakciju hemijskog rastvaranja prilično velik i da je doprinos ukupnoj brzini korozije veći u oblasti povišenih nego nižih temperatura. To treba imati u vidu kada se koriste podaci o brzini korozije dobijeni na sobnoj temperaturi za predviđanje korozionog ponašanja na povišenim temperaturama. Vrlo je moguće da slične razlike u pogledu uticaja temperature postoje u slučaju korozije ostalih metala koji korodiraju i elektrohemijski i hemijski (tj. Fe, Ni, Mn i drugi^{25,38}).

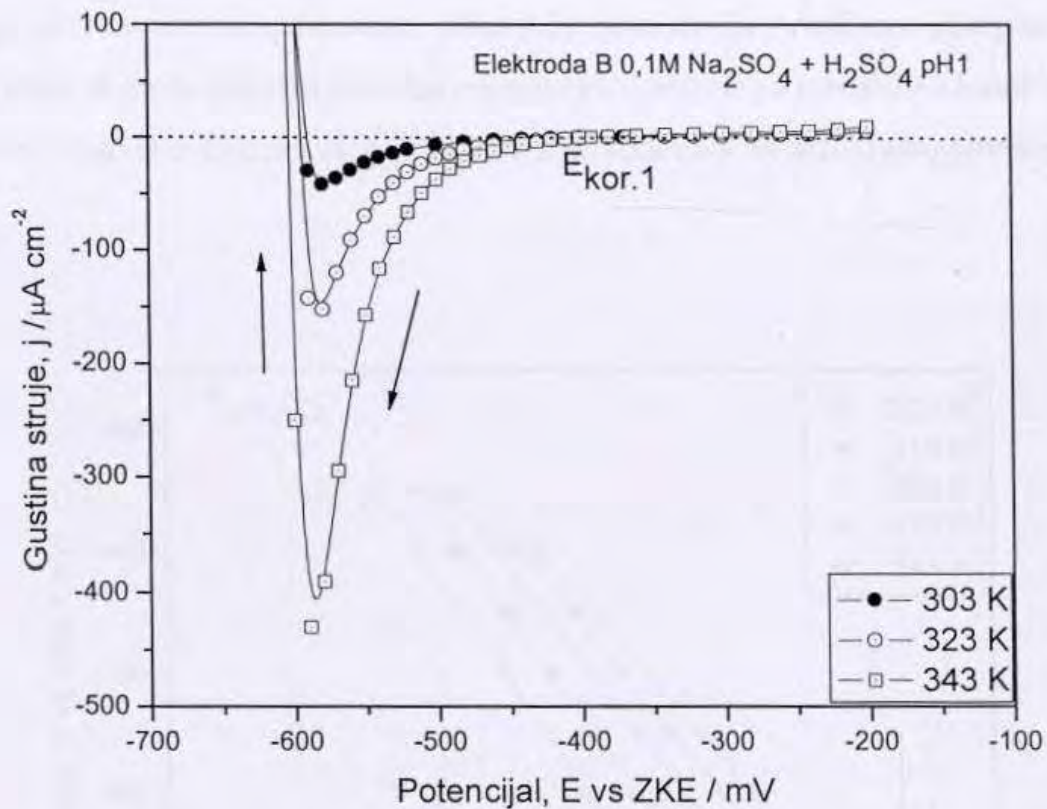


Slika 4.28. Određivanje prividne energije aktivacije procesa hemijskog rastvaranja elektrode B.

4.2.5. Izdvajanje vodonika na pasiviranom hromu

Kao što je već rečeno hrom se nalazi u pasivnom stanju posle uranjanja u rastvor za ispitivanje, sa karakterističnim korozionim potencijalom $E_{kor,1}$ koji odgovara pasivnom stanju hroma. Tek katodnom polarizacijom na $-0,900\ V$ u toku nekoliko desetina sekundi, pasivni films se rastvara, pri čemu se elektroda aktivira. Tada se formira korozioni potencijal $E_{kor,2}$ koji odgovara aktivnom hromu. Iz tih razloga ciklični voltamogrami snimljeni pri maloj brzini linearne promene potencijala za elektrodu hroma u sumpornoj kiselini pH 1 pokazuju neobično ponašanje pri reversnoj promeni potencijala. Naime, registrovana struja umesto da bude uvek anodna u oblasti potencijala između korozionog potencijala $E_{kor,2}$ i pozitivne granice promene potencijala, menja svoj znak dva puta u toj oblasti potencijala formirajući još jedan korozioni potencijal $E_{kor,1}$ i

katodni pik, koji nije pik redukcije oksida. Da se radi o katodnom piku izdvajanja vodonika na pasivnom filmu, a ne o redukciji oksida, utvrđeno je potenciostatskim ispitivanjem u toj oblasti potencijala. Tokom potenciostatskog zadržavanja potencijala u navedenoj oblasti, katodna struja je imala stabilnu vrednost, koja se nije menjala tokom vremena, što ukazuje da se ne radi o redukciji oksida.

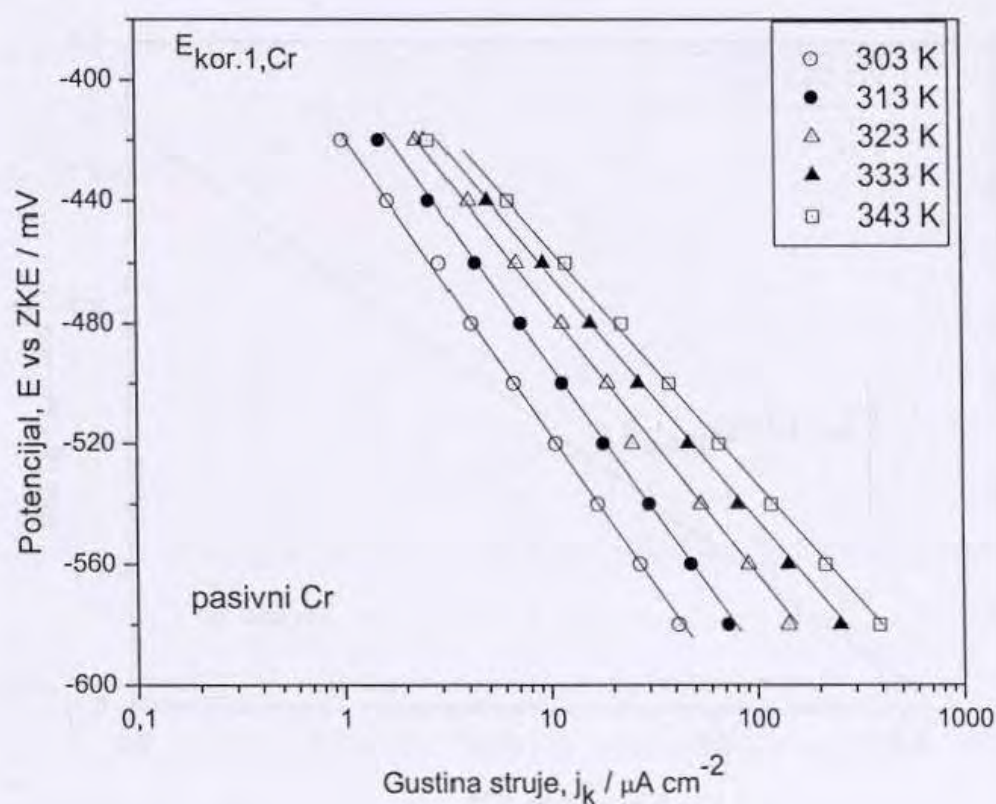


Slika 4.29. Reversni delovi voltamograma (2 mV s^{-1}) za elektrodu B u rastvoru pH 1 na različitim temperaturama.

Jedan primer voltamograma pri brzini promene potencijala od 2 mV s^{-1} je prikazan na slici 4.29. On prikazuje jedan izdužen deo na reversnim delovima cikličnih voltamograma snimljenim na različitim temperaturama. Kao što se može videti katodna struja se povećava sa povećanjem temperature, međutim položaj korozionog potencijala $E_{\text{kor},1}$ i katodnog pika se ne menja. Prema tome, katodne struje su izazvane katodnim izdvajanjem vodonika na hromu prekrivenom

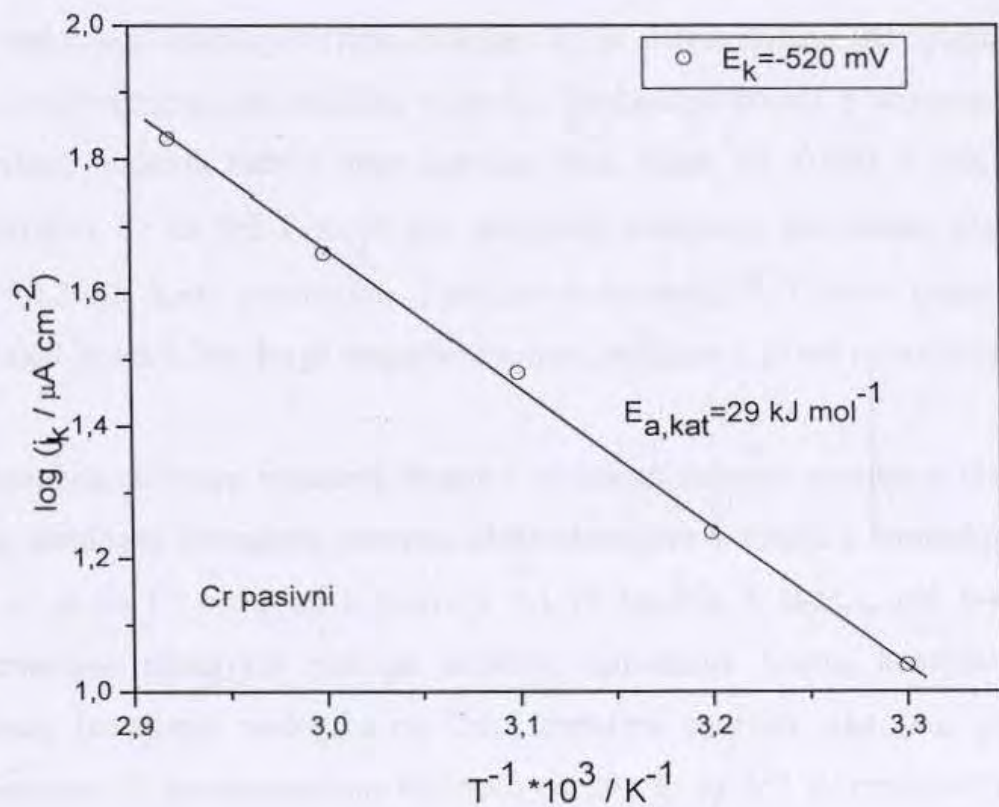
oksidom, a korozioni potencijal $E_{kor,1}$ je kontrolisan tom reakcijom katodnog izdvajanja vodonika i reakcijom anodnog rastvaranja pasiviranog hroma. Vodonik se izdvaja na pasiviranom hromu sve do dostizanja potencijala koji odgovara potencijalu rastvaranja oksida ($\sim -0,580$ V). Uzorak hroma se aktivira, a struja naglo prelazi iz katodne u anodnu oblast (pik na slici 4.25.).

Katodne krive prikazane u obliku Tafelovog dijagrama za različite temperature predstavljene su na slici 4.30. Uočava se da je katodni Tafelov nagib približno jednak $-0,060$ V dek⁻¹ i da se gustina struje povećava sa temperaturom. Slika 4.31. predstavlja Arenijusov dijagram dobijen na $-0,520$ V sa koga se može odrediti prividna energija aktivacije koja iznosi 29 kJ mol⁻¹. To je nešto manja vrednost nego energija aktivacije za izdvajanje vodonika na aktiviranoj površini hroma (35 kJ mol⁻¹).



Slika 4.30. Katodne Tafelove zavisnosti za pasiviranu elektrodu B sa slike 4.29. na različitim temperaturama.

Kao što je već razmatrano u radu⁵¹ na sobnoj temperaturi se Tafelovi nagibi za elektrodu A postepeno menjaju od vrednosti približno jednake $-0,120 \text{ V dek}^{-1}$ za pH 3 do vrednosti $-0,060 \text{ V dek}^{-1}$ za pH 1, što je dobijeno i u ovom radu za elektrodu B i da je energija aktivacije za izdvajanje vodonika na pasiviranoj površini duplo veća nego na čistoj površini. U ovom radu za elektrodu B dobijene su približno jednake prividne energije aktivacije za ta dva procesa. Sve ovo ukazuje da postoje razlike u reakcionim mehanizmima reakcije izdvajanja vodonika, mada prvi red reakcione kinetike u odnosu na koncentraciju H^+ jona nedvosmisleno pokazuje da obe katodne reakcije počinju sa razelektrisanjem H^+ jona iz rastvora. Određivanje reda reakcije u odnosu na koncentraciju H^+ jona je urađeno za elektrodu A i ti rezultati su prezentirani u ref. 52. dobijeni red reakcije je iznosio 0,89, što približno odgovara prvom redu reakcije u odnosu na vodonične jone.



Slika 4.31. Prividna energija aktivacije izdvajanja vodonika na pasivnoj površini elektrode B. Podaci uzeti sa slike 4.30.

Ekstrapolišući Tafelove prave za izdvajanje vodonika na čistoj površini do $-0,520$ V i poredjenjem sa Tafelovim pravama za izdvajanje vodonika na oksidom prekrivenoj površini, utvrđeno je da je izdvajanje vodonika nekoliko puta sporije na površini koja nije pokrivena oksidom. Tako na 303 K gustina struje na iznosi ~ 10 , odnosno $\sim 2 \mu\text{A cm}^{-2}$, a na 343 K ~ 70 , odnosno $\sim 8 \mu\text{A cm}^{-2}$ za pasivni i aktivirani hrom respektivno. Veća brzina na oksidom prekrivenoj površini se može objasniti jedino velikom razlikom u vrednostima predeksponencijalnih faktora za te dve reakcije. Ovo razmatranje se može racionalizovati tako da izdvajanje vodonika na hromu u oba slučaja sledi Folmer-Hejrovski mehanizam:



sa prekrivenošću površine adsorbovanim vodonikom bliskim jedinici $\theta_{\text{H}} \rightarrow 1$ i sa drugim stupnjem kao onim koji određuje brzinu reakcije. To je slično slučaju izdvajanja vodonika na gvožđu⁵⁸ koje apsorbuje značajnu količinu vodonika (vodonična krtost). S obzirom da oksidisana površina adsorbuje vodonik slabije nego metalna faza, nagib od $-0.060 \text{ V dek}^{-1}$ na oksidom prekrivenoj površini Cr za pH 1 može biti posledica smanjenja površinske prekrivenosti do vrednosti $\theta_{\text{H}} \rightarrow 0,2-0,8$, kada u uslovima Temkinove apsorpcije⁸⁸. Tafelov nagib treba da ima vrednost $\sim -0,060 \text{ V dek}^{-1}$, kao što je eksperimentalno i dobijeno u ovom radu (slika 4.30.).

Prema tome korozija aktivnog metalnog hroma u vodenom rastvoru sumporne kiseline pH 1 se sastoji od dva simultana koroziona procesa, elektrohemijske korozije i hemijskog rastvaranja. Pokazano je da se na Cr elektrodi u rastvoru $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1 sa povišenjem temperature značajno ubrzavaju reakcije anodnog rastvaranja hroma, hemijskog rastvaranja hroma, katodnog izdvajanja vodonika na čistoj metalnoj površini, kao i na površini hroma prevučenoj oksidom. U temperaturnom intervalu od 293 K do 353 K zavisnost ukupne brzine korozije, kao i zavisnost brzine elektrohemijske korozije od temperature se može izraziti odgovarajućom jednačinom (jednačine 4.3. i 4.4.).

Reakcija izdvajanja vodonika, reakcija anodnog rastvaranja i reakcija hemijskog rastvaranja elektrode B sa aktivirane površine u rastvoru sumporne kiseline pH 1 u temperaturskom intervalu od 293 do 353 K slede Arenijusovu zavisnost sa prividnom energijom aktivacije 35 kJ mol^{-1} , 58 kJ mol^{-1} i 62 kJ mol^{-1} , respektivno. Prividna energija aktivacije reakcije izdvajanja vodonika na hromu prekrivenom oksidom ima vrednost 29 kJ mol^{-1} .

Kinetička analiza dobijenih podataka sugerise da je reakcije izdvajanja vodonika na čistoj i na oksidom prekrivenoj površini hroma slede Folmer-Hejrovski mehanizam sa sporom reakcijom Hejrovskog i sa jačom adsorpcijom atomskog vodonika na goljoj površini hroma nego na površini prekrivenoj oksidom. To znači da se u drugom slučaju adsorpcija Lengmirovog tipa menja u adsorpciju Temkinovog tipa, što konačno rezultuje u promeni Tafelovog nagiba od $-0,120$ do $-0,060 \text{ V dek}^{-1}$ u poslednjem slučaju.

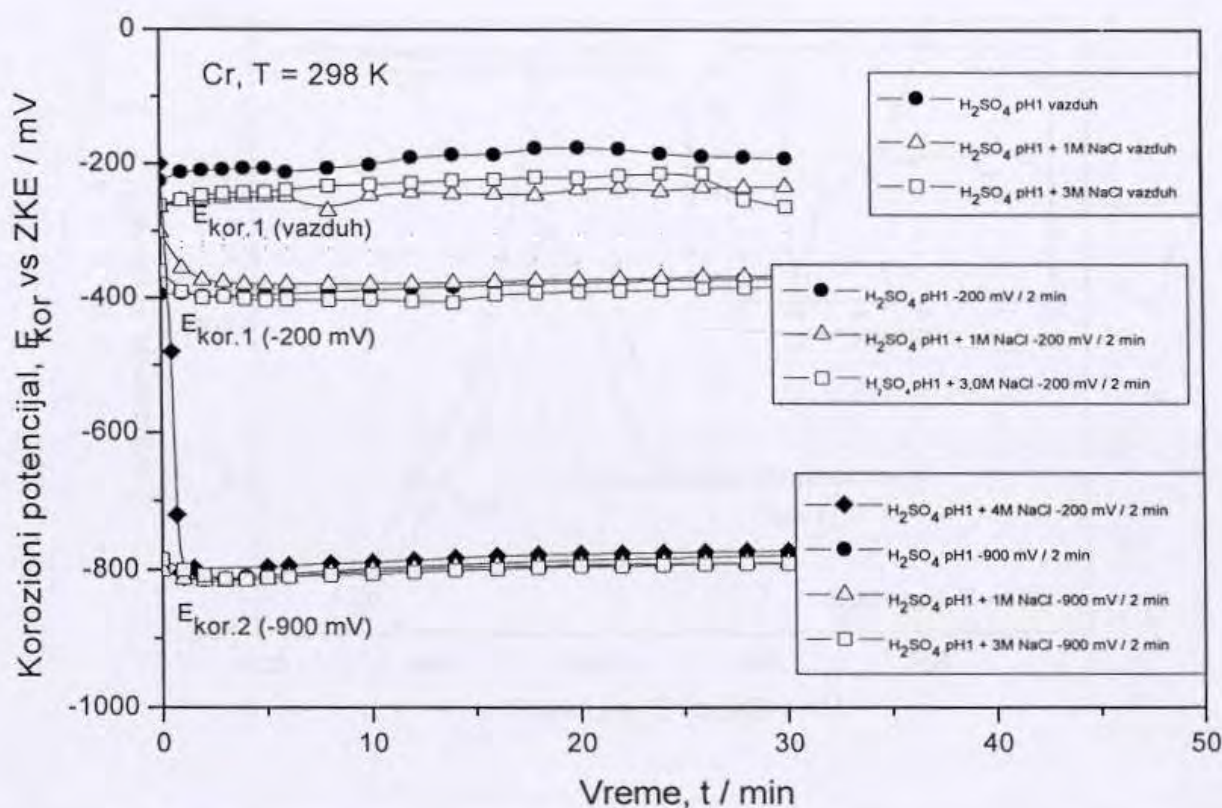
4.3. Uticaj hlorigidnih jona na korozioni potencijal hroma

Kao što je prikazano na slici 4.32., korozioni potencijal hroma u sumpornoj kiseline zauzima nekoliko stabilnih vrednosti potencijala Vagner-Traudovog tipa.

Korozioni potencijal $E_{kor.1(vazduh)}$, odnosi se na elektrodu hroma unesenu u rastvor direktno iz vazduha koja ima spontano formiran oksidni sloj, $E_{kor.1(-200 \text{ mV})}$ se odnosi na elektrodu hroma pasiviranu na kontrolisan način njenim držanjem na potencijalu od $-0,200 \text{ V}$ u toku 2 minuta, a $E_{kor.2(-900 \text{ mV})}$ se odnosi na elektrodu koje je katodno tretirana 2 minuta na potencijalu $-0,900 \text{ V}$ u cilju redukcije prisutnog oksidnog filma. Da bi se olakšalo čitanje ti potencijali će se prikazivati na kraći način, $E_{kor.1(vazduh)}$, $E_{kor.1}$ i $E_{kor.2}$, respektivno.

Važno je napomenuti da pri koncentracijama NaCl sve do 3 M, prisustvo NaCl nema neki značajniji uticaj na korozioni potencijal pasivirane ili aktivirane površine. Međutim pri većim koncentracijama korozioni potencijal $E_{kor.2}$ se formira gotovo spontano kao što pokazuje slika 4.32. (♦). To pokazuje da hlorigidni joni napadaju pasivni film brzinom proporcionalnoj njihovoj koncentraciji, koja je pri visokim koncentracijama dovoljna da aktivira površinu bez katodne

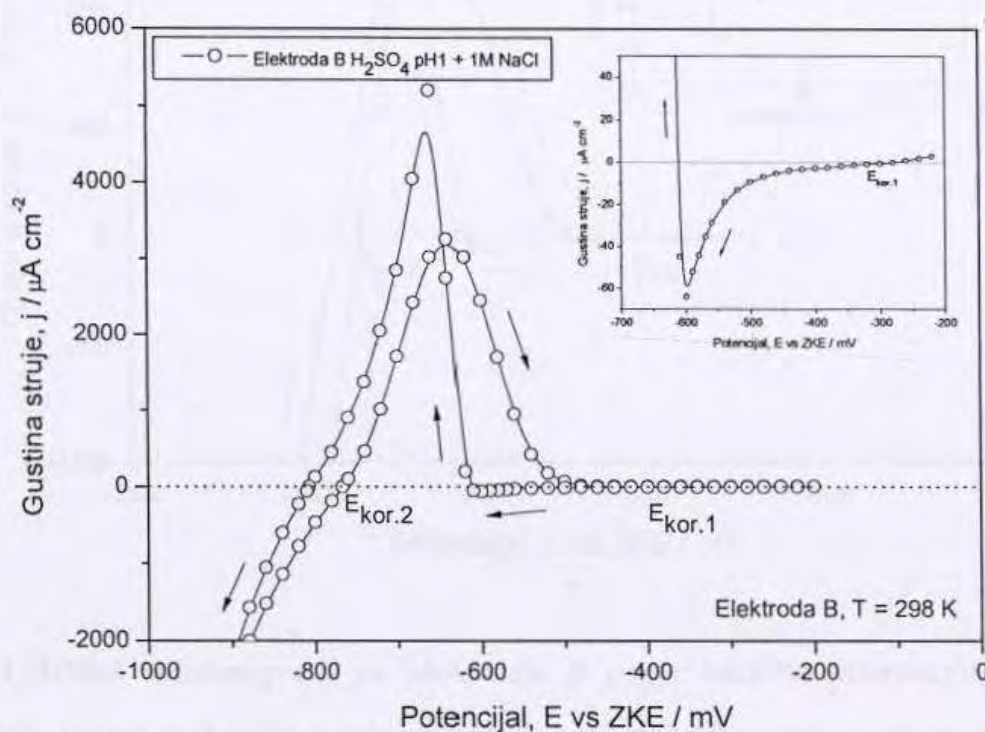
polarizacije. Kako ovde nema znakova paralelnog pitinga ovo treba interpretirati kao manje ili više uniformno hemijsko rastvaranje pasivnog sloja. Piting nije primećen u rastvorima koji sadrže Cl^- jone čak na potencijalima sve do transpasivnog rastvaranja hroma.



Slika 4.32. Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena za elektrodu B u deaerisanim vodenim rastvorima sumporne kiseline pH 1 bez i sa dodatkom NaCl.

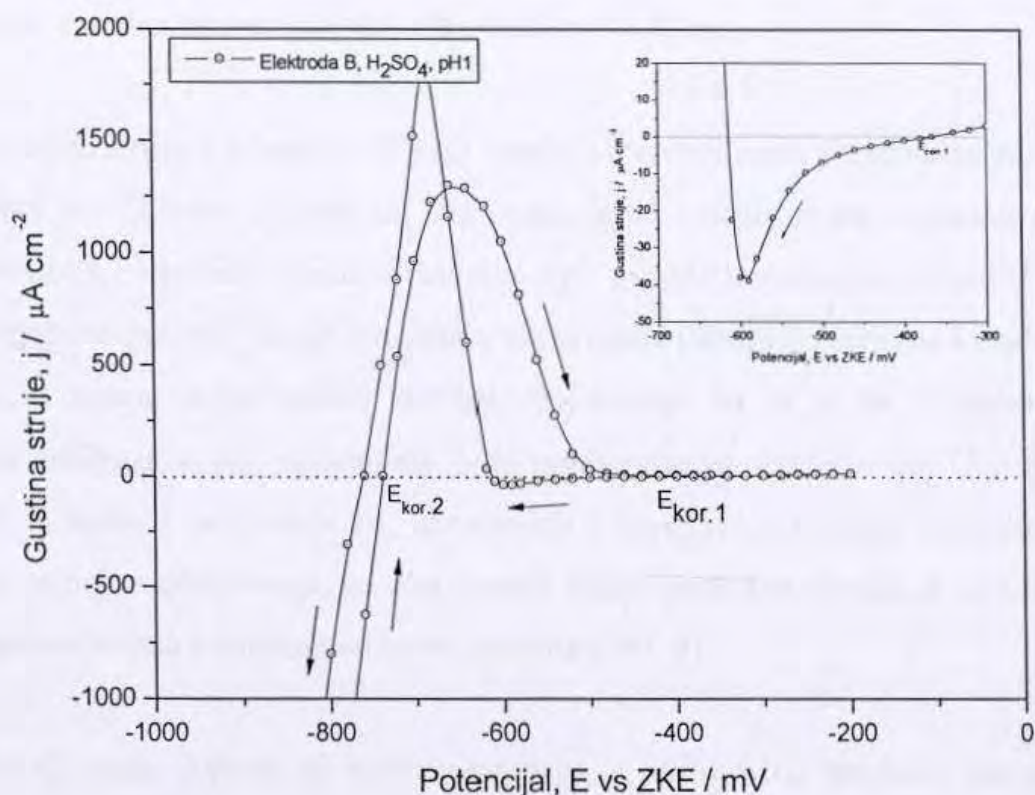
Na slici 4.33. je prikazan ciklični voltamogram za elektrodu Cr u sumpornoj kiseline koja sadrži 1 M NaCl koji liči na voltamograme dobijene za Cr u sumpornoj kiseline pH 1 koja ne sadrži Cl^- jone (slika 4.34.). Razlika je mnogo veći pasivacioni pik, što se moglo i očekivati. Isečak prikazuje mali katodni pik koji se pojavljuje u oblast potencijala od -0,300 V do -0,600 V u povratnom delu cikličnog voltamograma koji se ne vidi na glavnom dijagramu s obzirom da je njegova skala gustina struje daleko veća. Kao što je ranije diskutovano, taj katodni pik je izazvan elektrohemijskom reakcijom katodnog izdvajanja vodonika na oksidom pokrivenoj površini Cr i

njena brzina određuje potencijal otvorenog kola, $E_{kor.1}$, dok elektrohemijsko izdvajanje vodonika na katodno aktiviranoj površini, za koju pretpostavljamo da je bez pasivnog filma, određuje korozioni potencijal, $E_{kor.2}$.



Slika 4.33. Ciklični voltamogram za elektrodu B u deaerisanom rastvoru sumporne kiseline koji sadrži 1 M NaCl. Umetak: uvećana oblast potencijala katodnog pika dobijena pri linearnoj promeni potencijala u katodnom smeru.

Uticaj NaCl na elektrohemijsko ponačanje hroma u sumpornoj kiselinu pH 1 se može videti sa slike 4.32 za potencijale otvorenog kola, kao što je prethodno diskutovano, kao i sa slika 4.35. i 4.36, za polarizacione krive. Slika 4.35. prezentuje potenciodinamičke krive u pozitivnom smeru za hromnu elektrodu u sumpornoj kiselinu pH 1 koja sadrži 0 i 1 do 4 M NaCl, uvećane tako da se može videti samo pik aktivnog rastvaranja. Nekoliko važnih osobina se može videti sa tih dijagrama:

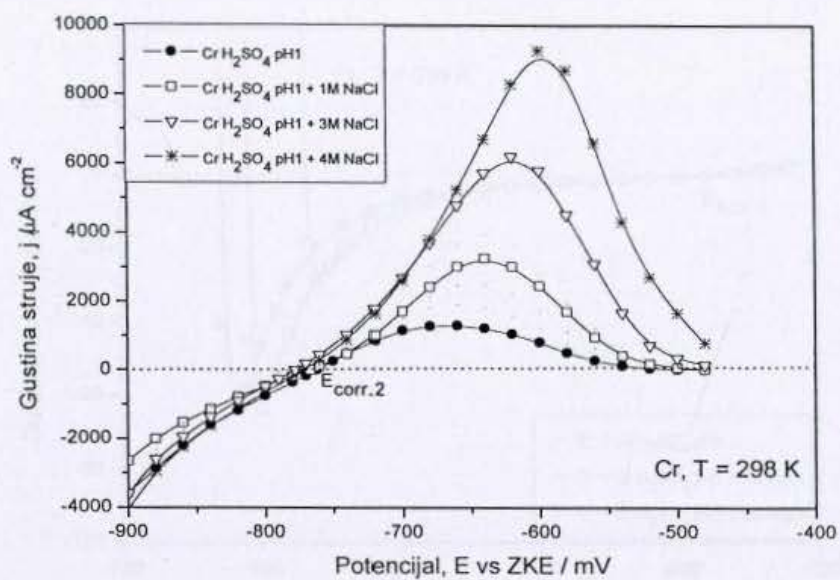


Slika 4.34. Ciklični voltamogram za elektrodu B posle katodne aktivacije, bez prisustva hloridnih jona. Inset prikazuje uvećano katodni pik pri povratnoj promeni potencijala koji izražava katodno izdvajanje vodonika na pasiviranoj površini.

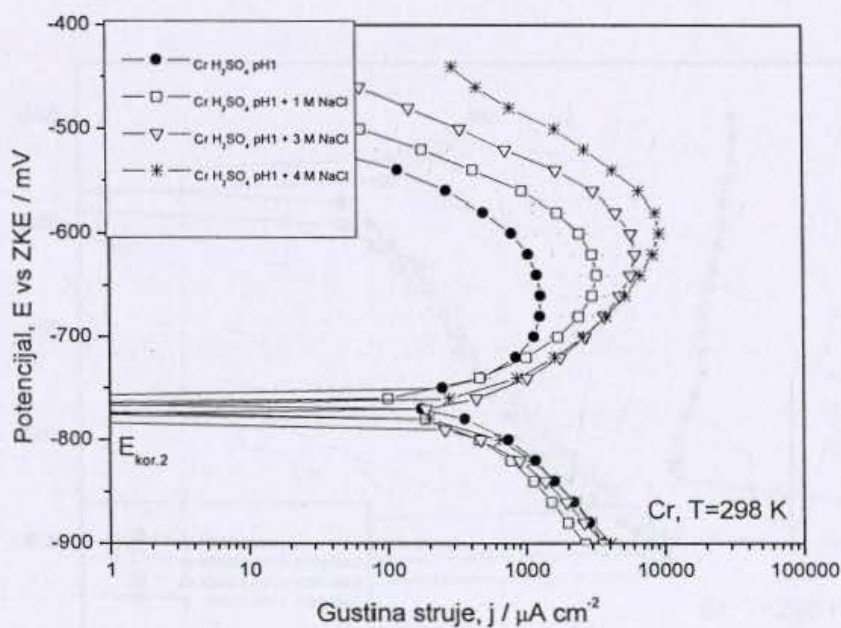
1. Slično kao u slučaju ostalih prelaznih metala, struja pasivacije se povećava značajno sa povećanjem koncentracije dodatog NaCl (gotovo 10 puta u prisustvu 4 M NaCl), dok se potencijali pika pasivacije simultano pomeraju u pozitivnom smeru sa povećanjem koncentracije NaCl.
2. Struja u pasivnoj oblasti za 4 M NaCl je približno 1 mA cm^{-2} , tj. realno površina više nije pasivna i ako bi se koncentracija Cl^- jona dalje povećavala, ta struja bi verovatno rasla i pik pasivacije bi nestao, kao što je slučaj sa gvoždem. Drugačije rečeno pasivacija ne bi bila moguća. Međutim povećavanje koncentracije hloridnih jona nije moguće zbog rastvorljivosti NaCl u vodi. Usled navedenih razloga potencijal otvorenog kola u rastvoru koji sadrži 4 M

NaCl spontano pada na vrednost potencijala $E_{kor,2}$, tj. površina hroma se sama od sebe aktivira, nije potrebna katodna aktivacija (vidi slike 4.32.(♦) i 4.36.b.).

3. Katodna gustina struje u prisustvu Cl^- jona opada u izvesnoj meri, poredeći sa gustinama struje u rastvorima bez Cl^- jona. Taj rezultat nije iznenađujući s obzirom da je poznato da adsorpcija Cl^- jona inhibira i katodnu i anodnu reakciju, npr. gvožđa u sumpornoj kiselini.^{91,92} Međutim postoje literaturni podaci⁹¹ da Cl^- joni imaju ubrzavajući katalitički efekt na katodno izdvajanje vodonika na hromu u sumpornoj kiselini. Objašnjenje za to je da je ubrzanje izazvano promenom difuznog $\psi_1(\phi_2)$ potencijala. Nije jasno zašto je različit uticaj Cl^- jona na difuzni potencijal za hrom i za gvožđe (tj, ubrzavajući i usporavajući uticaj, respektivno) kada je potencijal nultog naelektrisanja za oba metala sličan približno $-0,650$ V (ZKE)⁹⁴. Rezultati prezentirani ovde nisu u saglasnosti sa rezultatima u ref. 91.
4. Adsorpcija Cl^- jona, izgleda da nije veoma brza, s obzirom na histerezis na voltamogramu (slika 4.33.) pri reversnom svipu u oblasti katodnog izdvajanja vodonika negativnije od $E_{kor,2}$. Taj histerezis ukazuje da površina nije u potpunoj ravnoteži sa adsorbovanim jonima Cl^- , pa prema tome, ubrzavajući efekat je manji.
5. Adsorpcija Cl^- jona ima očigledno ubrzavajući efekat na anodnu reakciju, međutim pri koncentracijama iznad 2 M NaCl brzina se manje menja zbog zasićavanja površine sa adsorbovanim Cl^- jonima. Sličan efekat je primetio mnogo vremena ranije u slučaju gvožđa Kolotirkin i drugi⁹³ i bio je osnova za njegov mehanizam rastvaranja gvožđa u koji su uključeni anjoni u stupanj koji određuje brzinu reakcije.
6. Povećanje pasivacione struje sa povećanjem koncentracije NaCl ukazuje na inhibiciju formiranja pasivirajućeg oksida hroma u prisustvu Cl^- jona, proporcionalno sa njihovom koncentracijom. Primećeni efekat spontane aktivacije hroma u 4 M NaCl (vidi slike 4.32., (♦) i 4.36.b.) se odnosi na reakciju rastvaranja pasivnog filma pod dejstvom Cl^- jona.

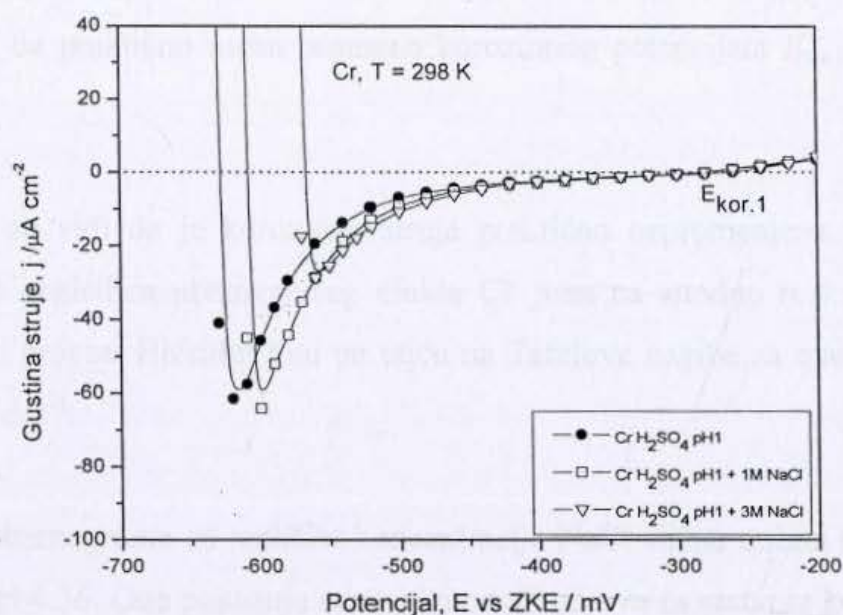


a)

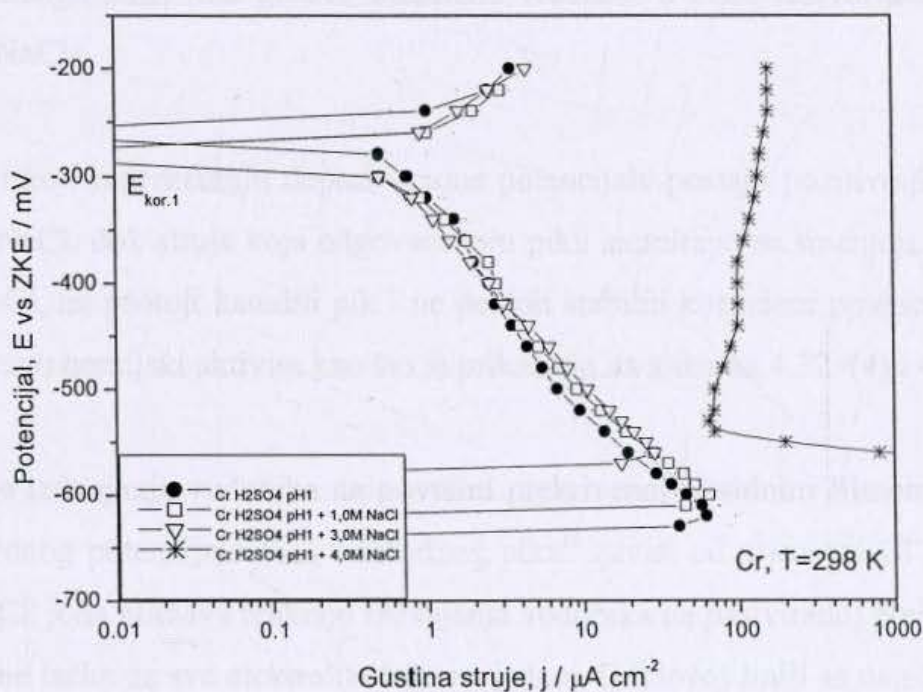


b)

Slika 4.35. Potenciodinamičke krive ($v = 2 \text{ mV s}^{-1}$) u pozitivnom smeru u oblasti potencijala aktivnog elektrohemijskog rastvaranja elektrode B u sumpornoj kiselini pH 1 koja sadrži različite koncentracije NaCl, a) linearni oblik, b) semilogaritamski oblik



a)



b)

Slika 4.36. Potenciodinamičke krive ($v = 2 \text{ mV s}^{-1}$) u negativnom smeru za oblast potencijala gde se pojavljuje katodni pik na pasivnoj površini elektrode B u sumpornoj kiselini pH 1 koja sadrži različite koncentracije NaCl, a) linearni oblik, b) semilogaritamski oblik.

7. Približno isti ubrzavajući efekat na anodnu reakciju i inhibirajući efekat za katodnu reakciju, rezultuje u tome da praktično nema promene korozionog potencijala $E_{kor,2}$, kao što pokazuje slika 4.35.
8. Sa slike 4.35.b. se vidi da je koroziona struja praktično nepromenjena za sve primenjene elektrolite. To je posledica ubrzavajućeg efekta Cl^- jona na anodnu reakciju i inhibirajućeg efekta na katodni proces. Hloridni joni ne utiču na Tafelove nagibe za ove procese i ti nagibi iznose $\sim 120 \text{ mV dec}^{-1}$.

Reversni delovi voltamograma za različite koncentracije NaCl slične onima u isečku slike 4.33. su prikazane na slici 4.36. One pokazuju razvoj katodnih pikova za rastvore koji sadrže 0 i 1-3 M NaCl. Mogu se uočiti tri glavne osobine:

1. Korozioni potencijal $E_{kor,1}$ ima gotovo identičnu vrednost u svim rastvorima, bez obzira na koncentraciju NaCl.
2. Katodni pikovi koji reprezentuju depasivacione potencijale postaju pozitivniji sa povećanjem koncentracije NaCl, dok struja koja odgovara tom piku simultano se smanjuje. Za rastvor koji sadrži 4 M NaCl, ne postoji katodni pik i ne postoji stabilni korozioni potencijal $E_{kor,1}$, već se površina spontano hemijski aktivira kao što je prikazano na slikama 4.32. (♦) i 4.36.b.
3. Brzina reakcije izdvajanja vodonika na površini prekrivenoj oksidnim filmom, koja se odvija između korozionog potencijala $E_{kor,1}$ i katodnog pika⁵¹ zavisi od prisustva Cl^- jona. Povećanje koncentracije Cl^- jona ubrzava reakciju izdvajanja vodonika na pasiviranoj površini hroma. Sve eksperimentalne tačke za sve elektrolite leže na jednoj Tafelovoj liniji sa nagibom $b_k \sim -0,120 \text{ V dek}^{-1}$ (Slika 4.36.b.). To je prilično iznenađujuće s obzirom da hemijski uticaj na pasivni film uključuje adsorpciju Cl^- jona na pasivni film. Sa druge strane, ako je prekrivenost površine veoma velika, na njoj nema slobodnog mesta za adsorpciju velike količine H_{ads} , potrebne za stadijum Hejrovskog, kao stupanj koji određuje brzinu reakcije izdvajanja vodonika, kao što je

predloženo u referenci⁵¹ za tu reakciju. To treba da znači, da je prvi, Folmerov stupanj, stupanj koji određuje brzinu reakcije, pri čemu je stupanj Hejrovskog brz.

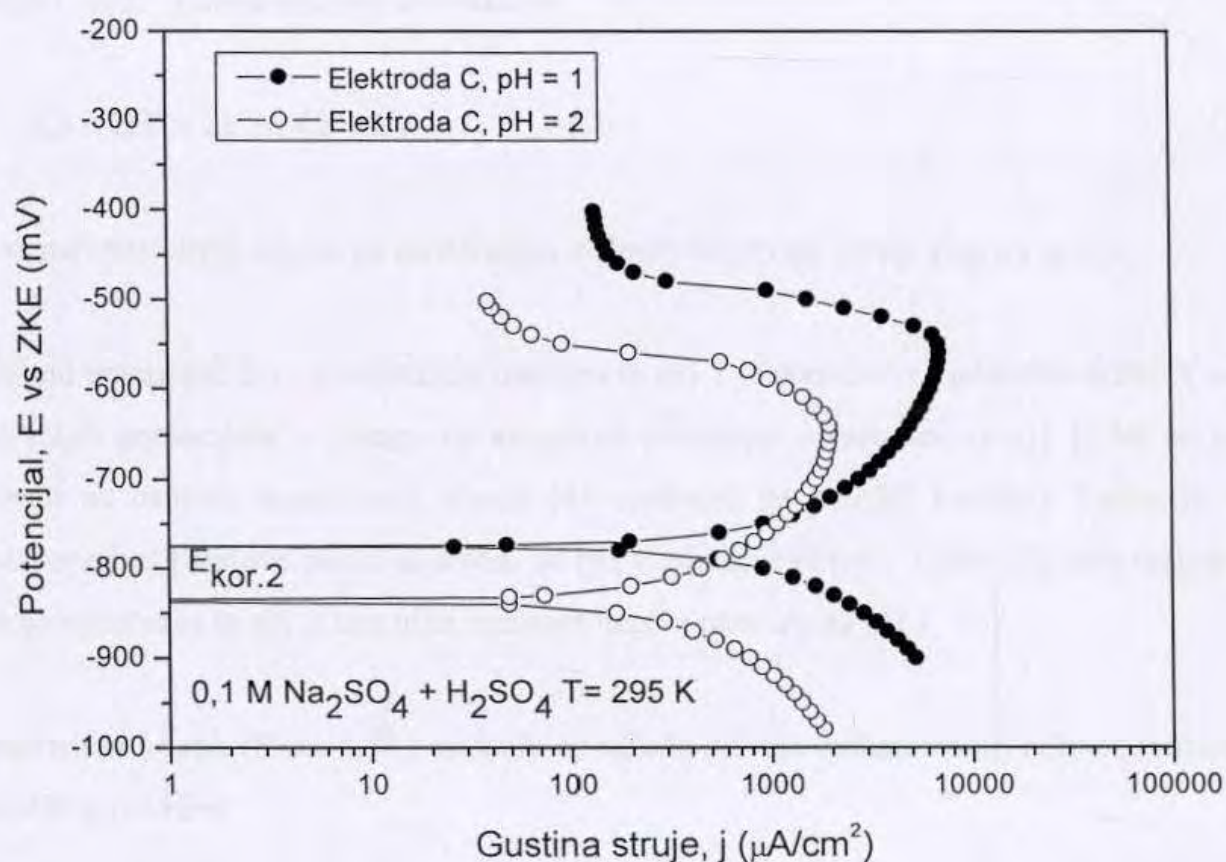
Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da je potencijal otvorenog kola koji se spontano uspostavlja na elektrodi hroma u deaerisanim rastvorima sumporne kiseline bez i sa dodatkom Cl⁻ jona sve do koncentracije od 3 M realni korozioni potencijal Vagner-Traudovog tipa. Taj korozioni potencijal je posledica simultanog odvijanja reakcije izdvajanja vodonika na oksidom prekrivenoj površini Cr sa reakcijom anodnog rastvaranja Cr kroz pasivni film obrazujući stabilni potencijal $E_{kor.1}$, ili katodnim izdvajanjem vodonika i anodnim rastvaranjem ogoljene čiste površine kada se površina Cr depasivira na neki način (katodnom aktivacijom, mehaničkim delovanjem itd.). U drugom slučaju uspostavlja se stabilni korozioni potencijal $E_{kor.2}$.

Katodno izdvajanje vodonika na čistoj aktiviranoj površini Cr je u izvesnoj meri inhibirano u prisustvu Cl⁻ jona, međutim anodno rastvaranje hroma u aktivnom stanju je u izvesnoj meri ubrzano (vidi sliku 4.35.), pa je zato uticaj na korozioni potencijal $E_{kor.2}$ prilično mali. Za koncentracije NaCl veće od 3,5 M površina pasivnog hroma se spontano aktivira i tada se primećuje samo jedan korozioni potencijal $E_{kor.2}$.

Prisustvo NaCl ubrzava anodnu reakciju na čistoj površini i aktivira rastvaranje pasivnog filma tako da se povećava struja pasivacije sa dodatkom NaCl. Taj efekat je toliko jako izražen da pri koncentracijama NaCl većim od 3 M destrukcija pasivnog filma postaje toliko brza, da se Cr veoma brzo, za vreme od nekoliko sekundi, aktivira i samo jedan stabilni korozioni potencijal se tada uočava $E_{kor.2}$. Nije uočena pojava pitinga u prisustvu NaCl sve do potencijala koji odgovaraju transpasivnoj oblasti.

4.4. Uticaj pH vrednosti na koroziorno ponašanje hroma

Uranjanjem elektrode hroma u rastvor 0,1 M Na_2SO_4 kome je dodata H_2SO_4 radi regulisanja pH vrednosti uspostavlja se spontano potencijal otvorenog kola (koroziorni potencijal) $E_{\text{kor.1}}$ koji odgovara pasivnom stanju hroma. Katodnom polarizacijom na -0,9 V (ZKE) tokom 60 s elektroda se aktivira i uspostavlja se novi koroziorni potencijal $E_{\text{kor.2}}$ (Slika 4.37.). Aktiviranje hroma na ovaj način nije moguće u rastvorima sa pH većim od 3.



Slika 4.37. Anodne i katodne polarizacione krive za elektrodu C prethodno katodno aktiviranu u zavisnosti od pH vrednosti rastvora.

Polarizacijom hroma prethodno katodno aktiviranog u rastvorima sa pH manjim od 3 dobijene su katodne i anodne Tafelove linije sa približno jednakim nagibima od oko $0,120 \text{ V dek}^{-1}$ (tipični dijagrami za prevlaku Cr u rastvorima sa pH 1 i pH 2 su prikazani na slici 4.37.). Presek Tafelovih linija na korozionom potencijalu $E_{\text{kor.2}}$ pokazuje da je korozioni potencijal određen u smislu Vagner-Traudovog modela elektrohemijskim procesima anodnog rastvaranja hroma i katodnog izdvajanja vodonika. Paralelno sa elektrohemijskim rastvaranjem odvija se i hemijsko rastvaranje hroma po mehanizmu Kolotirkina o čemu je bilo više reči ranije.

Katodno izdvajanje vodonika na aktivnoj površini hroma sa nagibom od $0,120 \text{ V dek}^{-1}$ i redom reakcije 1 po H^+ jonima ukazuje na reakciju:



koja se najverovatnije odvija po mehanizmu Folmer-Hejrovski (drugi stupanj spor).

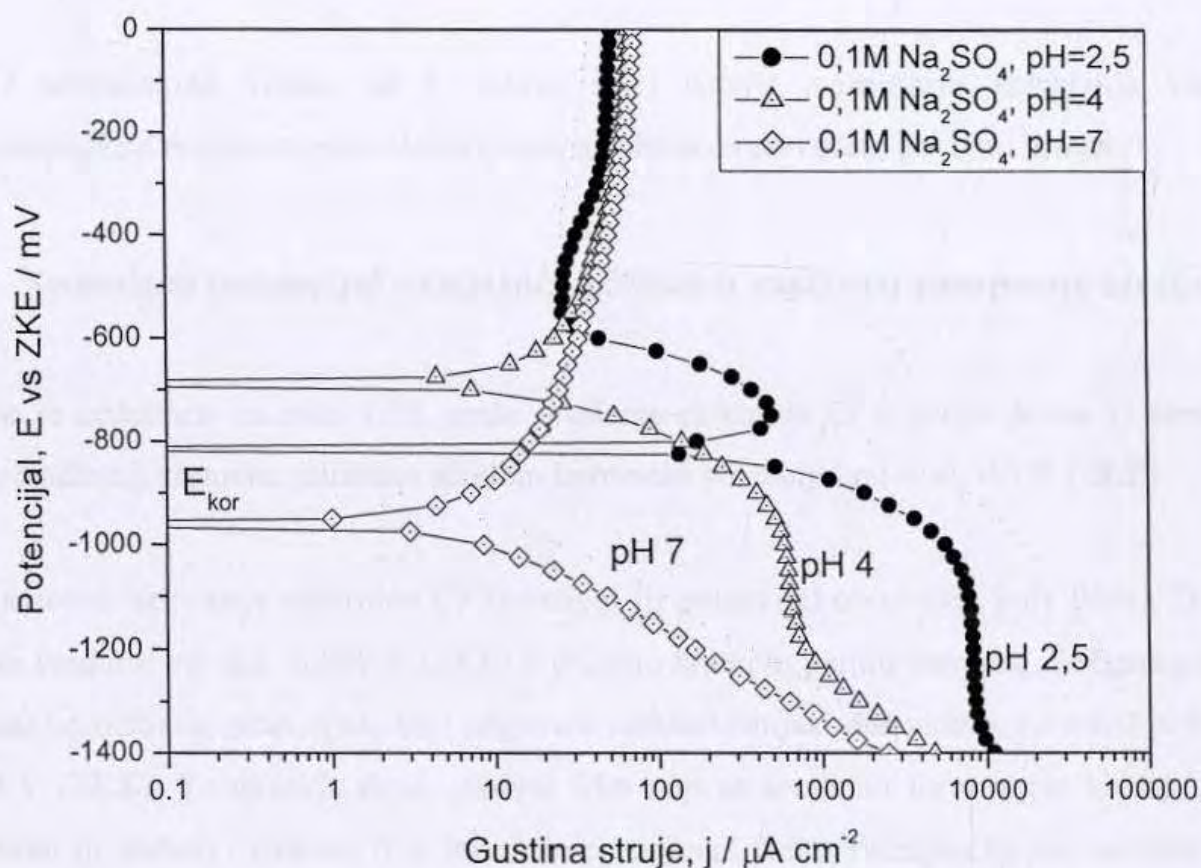
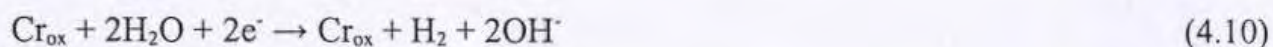
Korozioni potencijal $E_{\text{kor.2}}$ u sulfatnom rastvoru sa pH 2 je pomeren za približno $0,060 \text{ V}$ u smeru negativnijih potencijala u odnosu na korozioni potencijal u rastvoru sa pH 1, što se moglo i očekivati na osnovu razmatranja uticaja pH vrednosti na položaj katodnih Tafelovih pravih. Položaj anodne Tafelove prave ne zavisi od pH vrednosti rastvora. Takođe iz istih razloga struja korozije u rastvoru sa pH 2 ima nižu vrednost nego u rastvoru sa pH 1.

Na pasivnom hromu (Slika 4.38.) vodonik se takođe izdvaja mehanizmom Folmer-Hejrovski, ali na oksidnoj površini:



sa nekoliko puta većom strujom izmene. Korozioni potencijal $E_{\text{kor.1}}$ je određen u skladu sa Vagner-Traudovim modelom (vidi sliku 4.38.). Pri većim katodnim polarizacijama pasivnog hroma pri pH većim od 3 uočava se granična difuziona struja H^+ jona, a pri još većim

polarizacijama pojava Tafelovih pravih nezavisnih od pH, karakterističnih za razelektrisanje molekula H_2O :



Slika 4.38. Anodne i katodne polarizacione krive za elektrodu B u zavisnosti od pH vrednosti rastvora.

U sulfatnim rastvorima u oblasti $pH < 3$ vodonik se izdvaja u zavisnosti od eksperimentalnih uslova po tri različita mehanizma:

1. elektrohemijским izdvajanjem H_2 reagovanjem H^+ jona po mehanizmu Folmer-Hejrovski na čistoj površini hroma,

2. hemijskim rastvaranjem hroma po mehanizmu Kolotirkina, a koje ne zavisi od elektrodnog potencijala, i
3. elektrohemijskim izdvajanjem vodonika kao pod (1) ali na oksidom prevučenoj površini hroma (tj. pasivnom hromu).

Pri pH vrednostima većim od 3 uočava se i četvrti mehanizam izdvajanja vodonika elektrohemijskim reagovanjem molekula vode na oksidom prevučenoj površini hroma.

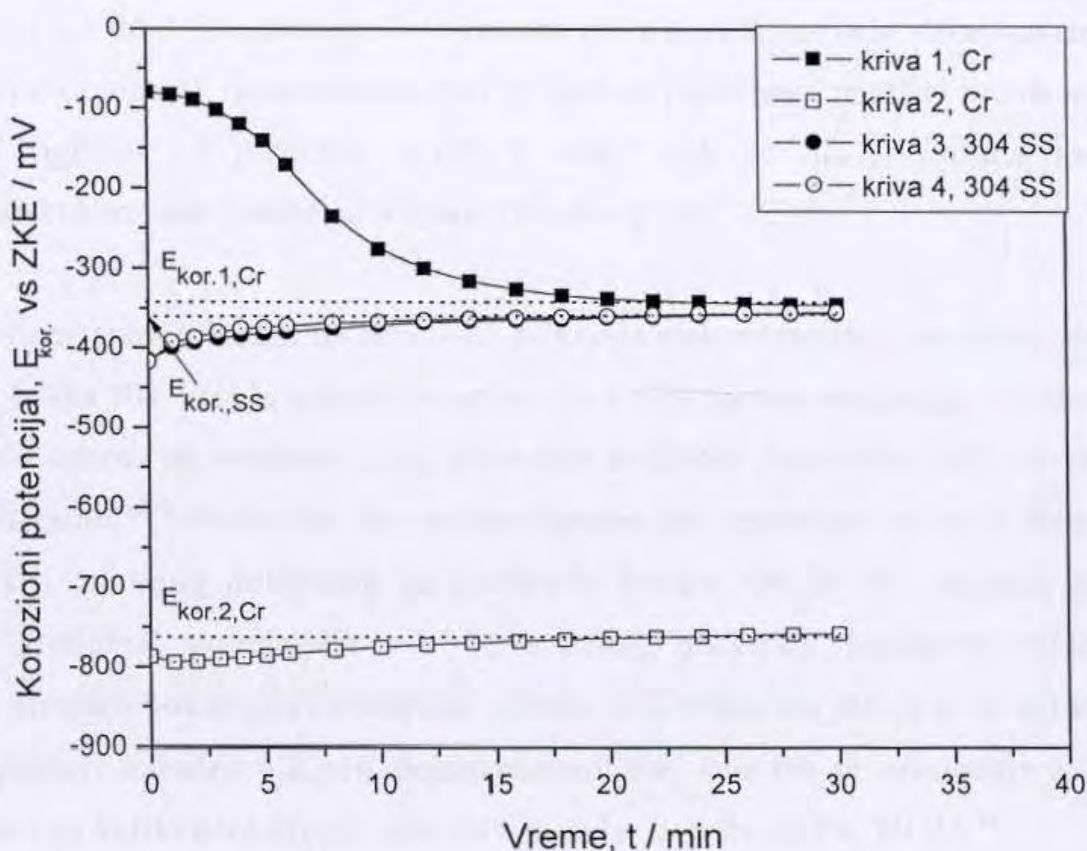
4.5. Korozijski potencijal nerđajućeg čelika u rastvoru sumporne kiseline

Kao što je prikazano na slici 4.39. posle unošenja elektrode Cr u ćeliju (kriva 1) formira se posle određenog vremena približno stabilan korozijski potencijal od $\sim -0,350$ V (ZKE).

Posle katodne aktivacije elektrode Cr korozijski ili potencijal otvorenog kola (kriva 2) dobija stabilnu vrednost od oko $-0,760$ V (ZKE) u prilično kratkom periodu vremena. Početna primarna vrednost korozijskog potencijala koji odgovara elektrohemijski pasiviranoj površini je bila oko $-0,350$ V (ZKE). To ukazuje da su pasivni film koji se spontano formira pri kontaktu Cr sa vazduhom ili vodom i pasivan film formiran prinudnom elektrohemijskom pasivacijom veoma slični, mada verovatno nisu identični po strukturi. Početni korozijski potencijal formiran spontano na pasiviranoj površini je označen kao $E_{kor.1,Cr}$, dok je korozijski potencijal formiran posle katodne aktivacije, koji odgovara čistoj ili aktivnoj površini hroma $E_{kor.2,Cr}$.

Početni korozijski potencijal za elektrodu izrađenu od nerđajućeg čelika (slika 4.39., kriva 3) posle njenog unošenja u ćeliju, i posle katodne aktivacije na način koji je sličan prethodno opisanom katodnom termanu elektrode Cr (kriva 4) konvergiraju istom potencijalu od $-0,350$ V (ZKE), $E_{kor.ss}$, ukazujući da je korozijski potencijal za nerđajući čelik sličan korozijskom potencijalu pasivirane elektrode Cr, $E_{kor.1,Cr}$. Svi pokušaji da se aktivira elektroda od nerđajućeg čelika katodnom polarizacijom čak do $-1,4$ V (ZKE) u periodu od nekoliko desetina minuta

nisu davale rezultata. Vrednost krajnjeg korozionog potencijala je ostajala nepromenjena, jedino se vreme potrebno za njegovo uspostavljanje produžavalo.



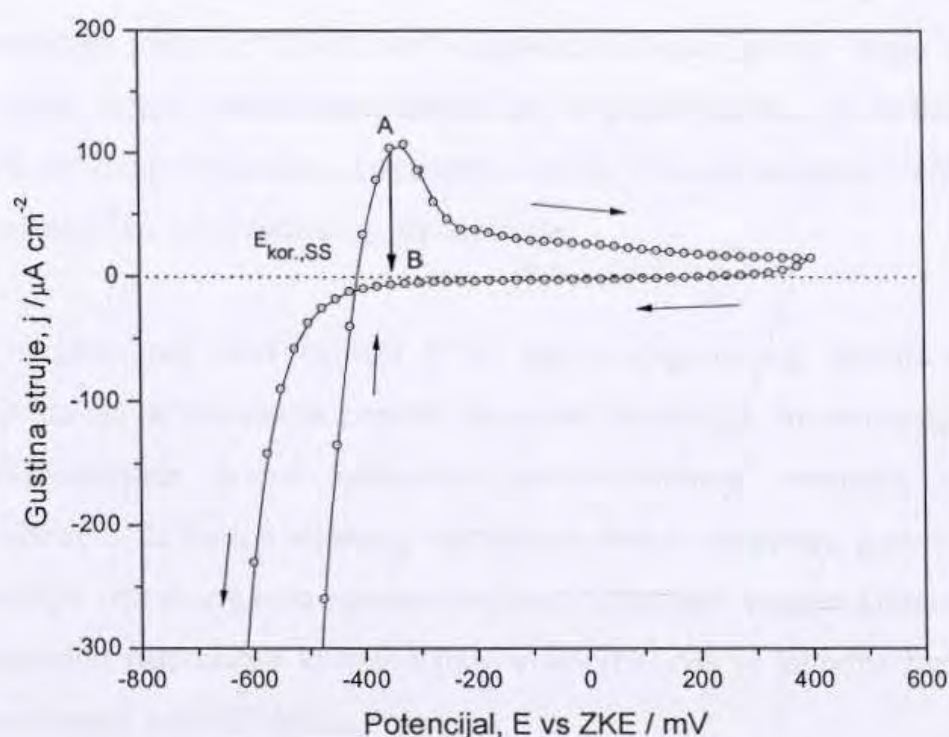
Slika 4.39. Promena korozionog potencijala tokom vremena posle unošenja elektrode u deaerisani rastvor sumporne kiseline pH 1 (kriva 1 za Cr – elektroda A i kriva 3 za nerđajući čelik 304) i posle katodne aktivacije (kriva 2 za Cr – elektroda A i kriva 4 za nerđajući čelik 304). Potencijali $E_{kor,1,Cr}$ i $E_{kor,SS}$ odnose se na pasiviranu površinu Cr i nerđajućeg čelika respektivno. $E_{kor,2,Cr}$ je korozioni potencijal aktivnog hroma.

Ciklični voltamogram za elektrodu Cr posle katodne aktivacije je prikazan na slici 4.34. Voltamogram pokazuje stabilan pasivacioni pik počevši od potencijala $E_{kor,2,Cr}$, sa stabilnom anodnom strujom u oblasti potencijala aktivnog rastvaranja Cr (negativnije od potencijala pika pasivacije, E_p). Međutim u povratnom delu cikličnog voltamograma, anodna struja pasiviranog hroma na potencijalu koji odgovara $E_{kor,1,Cr}$ menja svoj znak, postajući katodna i pokazujući mali

katodni pik, koji je takođe prikazan uvećano na isečku. Pri potencijalima od $-0,580$ V (ZKE) katodno izdvajanje vodonika počinje gubiti svoj eksponencijalni karakter i transformiše se u negativni pik koji pri približno $-0,600$ V (ZKE) naglo prelazi u oblast pozitivnih anodnih struja na način koji je tipičan za depasivacione pikove. Detaljnim proučavanjem ponašanja hroma⁵¹ u oblasti pH od 0,5 do 3 pokazano je da je katodni pik u povratnom delu voltamograma izazvan izdvajanjem vodonika, tj. razelektrisanjem H^+ jona na pasiviranoj površini hroma sa katodnim Tafelovim nagibom od približno $-0,120$ V dek⁻¹, dok se $E_{kor.1,Cr}$ formira kao stabilni elektrohemijski korozioni potencijal Vagner-Traudovog tipa⁵².

Ciklični voltamogram prikazan na slici 4.40. prikazuje elektrohemijsko ponašanje elektrode od nerđajućeg čelika 304, koja je katodno polarizovana u cilju njenog aktiviranja. U oblasti anodnih potencijala u odnosu na vrednost $E_{kor.SS}$, primećuje se tipičan pasivacioni pik, kao što se često navodi u literaturi.⁷⁰⁻⁷² Međutim, deo voltamograma pri reversnoj promeni potencijala je bio drugačiji od onog dobijenog za elektrodu hroma. On je bio katodan za prilično pozitivne vrednosti potencijala sve do startnog početnog katodnog potencijala sa katodnom strujom pokazujući histerezni efekat, koji smanjuje struju u reversnom skanu. Ovde ne postoji katodni pik niti depasivacioni pik, kao što se primećuje za Cr (slika 4.34.), kao i za veliki broj drugih pasivnih metala, kao što su Fe, Ni itd.⁷¹.

Kada je potencijal zadržavan u oblasti potencijala pre anodnog pika (pretpostavljajući da ta oblast potencijala odgovara struji anodnog rastvaranja) anodna struja rastvaranja nije bila stabilna, kao što je bio slučaj sa anodnim rastvaranjem pre pasivacionog potencijala za hrom (vidi sliku 4.34.). Konstantan pad struje je primećen kao što je naznačeno na slici 4.40. sa vertikalnom linijom između tačaka A i B, pri čemu tačka B odgovara praktično srednjoj struji u pasivnoj oblasti.



Slika 4.40. Ciklični voltamogram za elektrodu od nerđajućeg čelika 304 posle katodne aktivacije na $-0,900\text{ V}$ (ZKE) u toku 10 minuta u rastvoru $0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1, $T=298\text{ K}$. Tačke A i B povezuju pad struje tokom držanja elektrode na tom potencijalu.

Vremenska zavisnost tog pada je prikazana na slici 4.41., ukazujući da se $\sim 5\text{ mC cm}^{-2}$ anodnog naelektrisanja troši tokom tog pada. To odgovara vrednosti od približno 20 monoslojeva adsorbovanog vodonika, tako da je to verovatno vodonik iz unutrašnjosti čelika. Sa druge strane, kao što je prikazano na slici 4.38. držanje elektrode na korozionom potencijalu, posle aktivacije na katodnom potencijalu $-0,900\text{ V}$ (ZKE) u toku 2 h, uticalo je na vrednost pasivacione struje u velikoj meri, tako da je taj pasivacioni pik gotovo iščezao, a struja dobila vrednost pasivacione struje. Pri tome korozioni potencijal je dobio pozitivniju vrednost. U cilju onemogućavanja apsorpcije vodonika prvo je urađena anodna polarizaciona kriva (posle 2 h zadržavanja na $-0,900\text{ V}$), a zatim katodna kriva (\circ).

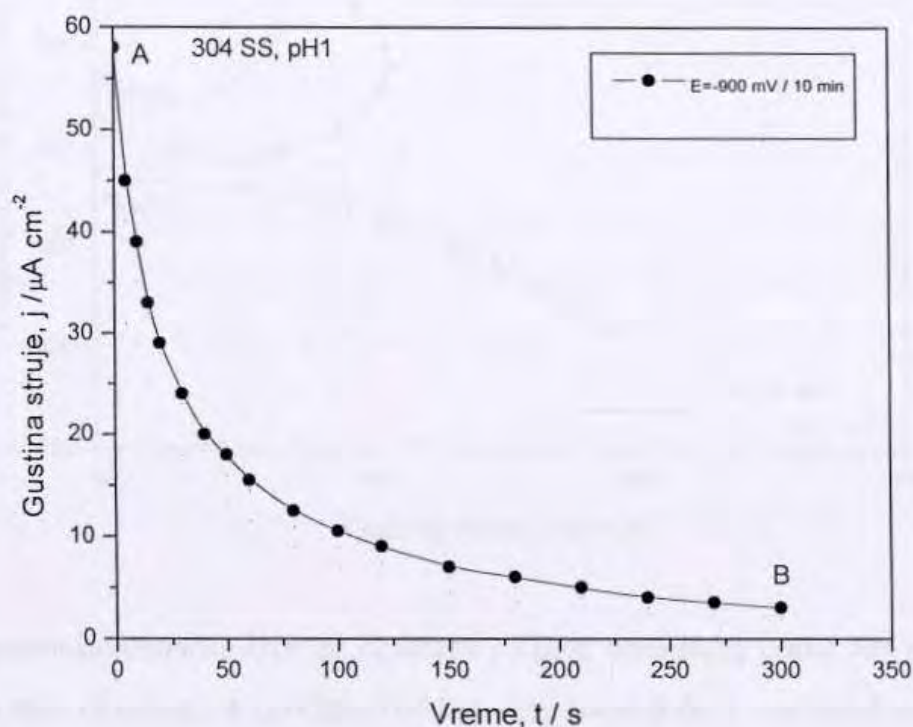
Hemijska analiza rastvora uzetog kada je postignuta tačka B na slici 4.40. je pokazala da koncentracija metalnih jona (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}) odgovara anodnoj gustini struje od nekoliko $\mu\text{A cm}^{-2}$, tj. pasivacionoj struji. Prema tome, anodni pik se pojavljuje kao posledica apsorbovanog vodonika. Uticaj jonizacije vodonika na veličinu anodnog pika za nerđajuće čelike je razmatran u literaturi⁹⁴, međutim bez odgovarajućeg proučavanja.

Kada vodonik u značajnoj meri napusti čelik, tokom dugotrajnog držanja na korozionom potencijalu, uspostavlja se ravnoteža između preostale unutrašnje koncentracije apsorbovanog vodonika i odgovarajuće brzine izdvajanja novoformiranog vodonika na korozionom potencijalu. S obzirom da brzina anodnog rastvaranja metala odgovara pasivacionoj struji, to znači da je potencijal otvorenog kola stvarno korozioni potencijal Vagner-Traudovog tipa, gde je anodni proces anodno rastvaranje apsorbovanog vodonika, dok je katodna reakcija izdvajanje vodonika na pasiviranoj površini čelika.

U literaturi je već primećen i diskutovan uticaj apsorbovanog vodonika na izgled anodnog pika kod nerđajućeg čelika 304 u sumpornoj kiselini. Tako su Sejs (A.A.Seys) i drugi⁹² primetili povećanje anodnog pika pri dugotrajnom zasićavanju elektrode od čelika 304 u sumpornoj kiselini. Primetili su da anodni pik u 0,05 M H_2SO_4 iznosi približno $60 \mu\text{A cm}^{-2}$, što je slična vrednost kao u ovom radu. Međutim, oni su smatrali da je taj pik posledica anodnog rastvaranja čelika koje je pojačano usled prisustva unutrašnjih napreznja izazvanih prisustvom vodonika. Suprotno tome, u ovom radu je pokazano da je pik posledica anodnog rastvaranja vodonika apsorbovanog u čeliku.

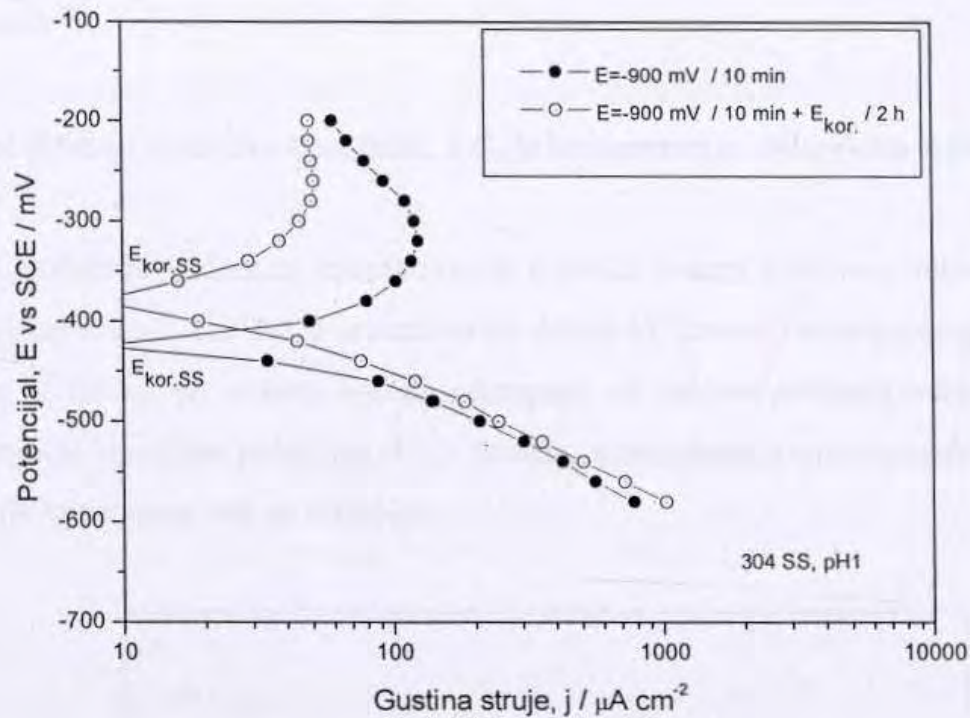
Ovaj mali anodni pik je zapravo jedan pseudo pik koji nestaje, kao što pokazuju slike 4.40. i 4.42., kada se sav absorbovani vodonik utroši na oksidaciju. Potrebno je naglasiti da je ukupna gustina anodne struje na potencijalu otvorenog kola suma anodne pasivacione struje i odgovarajuće struje oksidacije apsorbovanog vodonika ($\text{H}_{\text{abs}} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$), tj. $j_{\text{otvorenog kola}} = j_{\text{pasivacije}} + j_{\text{H}}$. S obzirom da struja anodne oksidacije vodonika zavisi od parcijalnog pritiska H_{abs} unutar čelika, potencijal otvorenog kola, koji je u stvari $E_{\text{kor.SS}}$ postaje pozitivniji, kako se smanjuje

koncentracija apsorbovanog vodonika i j_H teži ka nuli. Iz tih razloga $E_{kor,SS}$ prikazan na slikama 4.40. i 4.42. se pomera tokom vremena u smeru pozitivnijih potencijala.



Slika 4.41. Zavisnost struje od vremena tokom držanja elektrode od nerđajućeg čelika 304 na potencijalu koji odgovara tački A naznačenoj na slici 4.40.

Ova primećena osetljivost pika pasivacije na katodni predtretman i vremenska zavisnost anodne struje u oblasti potencijala koji su negativniji od potencijala pika pasivacije, sugeriše da se primećeni pik za nerđajući čelik ne odnosi na procese aktivno-pasivnog prelaza kako se obično primećuje za veliki broj metala, već se odnosi na fenomene pseudo pasivacije koji se pojavljuju kao posledica anodne oksidacije vodonika apsorbovanog u nerđajućem čeliku tokom katodne aktivacije. Često primenjivana praksa je takođe otpočinjanje voltametrijskih eksperimenata sa potencijala negativnijih od $E_{kor,SS}$, kada se odvija izdvajanje vodonika i njegova apsorpcija u čelik.



Slika 4.42. Dve potenciodinamičke krive za elektrodu od istog nerđajućeg čelika 304 posle aktivacije na $-0,900\text{ V}$ (ZKE) u toku 10 minuta. ● - počinjući od katodnog potencijala, ○ - počinjući posle prethodna 2 h držanja na $E_{kor.SS}$ i to prvo u anodnom smeru.

Poznato je da se u uslovima polubeskonačne stacionarne difuzije debljina difuzionog sloja δ , usled odvijanja odgovarajuće reakcije i osiromašenja prielektrodnog sloja sa reagujućom supstancom, povećava sa kvadratnim korenom iz vremena:

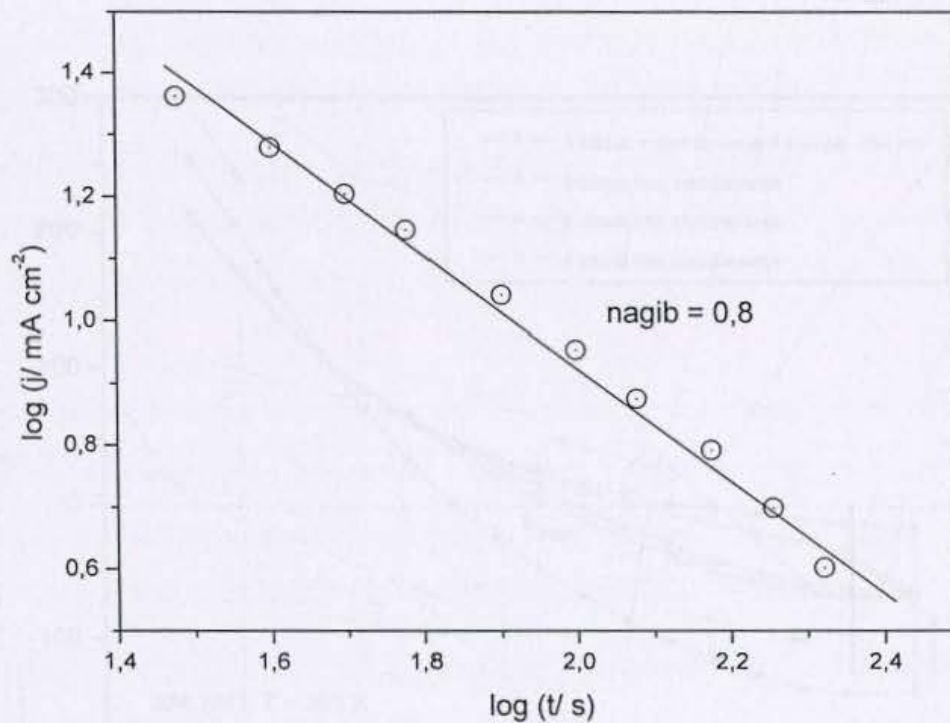
$$\delta = \sqrt{\pi Dt} \quad (4.11)$$

Gustina struje j je obrnuto proporcionalna debljini difuzionog sloja, pa se može napisati da se struja koja odgovara reakciji jonizacije vodonika obrnuto srazmerna kvadratnom korenu iz vremena:

$$j = \frac{zFD C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (4.12)$$

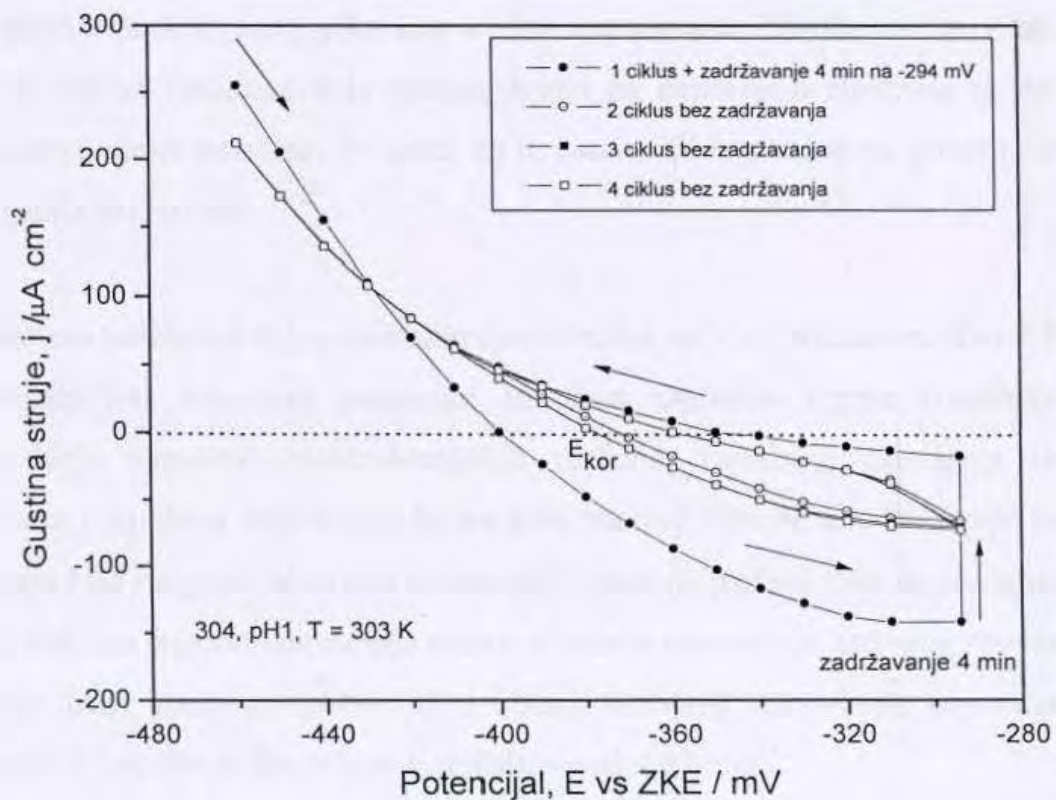
D je koeficijent difuzije vodonika kroz čelik, a C_0 je koncentracija vodonika u masi čelika.

Gustina struja jonizacije vodonika, apsorbovanog u čeliku tokom katodnog tretmana, približno se pokorava toj zavisnosti, kao što je prikazano na slici 4.43. Izvesno odstupanje postoji zato što uslovi difuzije u čeliku po svemu sudeći odstupaju od uslova polubeskonačne stacionarne difuzije, za koje je izvedena jednačina 4.12. Naime, koncentracija apsorbovanog vodonika u masi metala nije konstantna već se smanjuje.



Slika 4.43. Zavisnost logaritma gustine struje jonizacije vodonika apsorbovanog u nerđajućem čeliku 304 tokom katodnog tretmana od logaritma vremena, u saglasnosti sa jednačinom 4.12.

Neuspešni pokušaji aktiviranja elektrode od čelika dugotrajnom katodnom polarizacijom, kako se to ostvaruje sa elektrodom hroma jednostavno znači da se pasivni film ne može redukovati na način sličan onom kod elektrode od hroma. To znači da je površina nerđajućeg čelika pasivna u celoj ispitivanoj oblasti potencijala i da je korozioni potencijal aktiviranog čelika u stvari korozioni potencijal pasiviranog čelika, koji odgovara na neki način vrednosti $E_{kor.1,Cr}$. Primećeno izdvajanje vodonika tokom katodne polarizacije elektrode od nerđajućeg čelika je u stvari izdvajanje vodonika na pasivnoj površini. Sličan zaključak se navodi u ref. 97, gde u celoj oblasti potencijala od $-0,500$ V do $1,000$ V nije uočen ni jedan znak aktivacije površine nerđajućeg čelika 304 i 316 u $0,5$ M rastvoru deaerisane sumporne kiseline. U tom radu je takođe primećen mali anodni pik, veličine $\sim 100 \mu A cm^{-2}$ i uočeno je da je taj pik nestabilan.



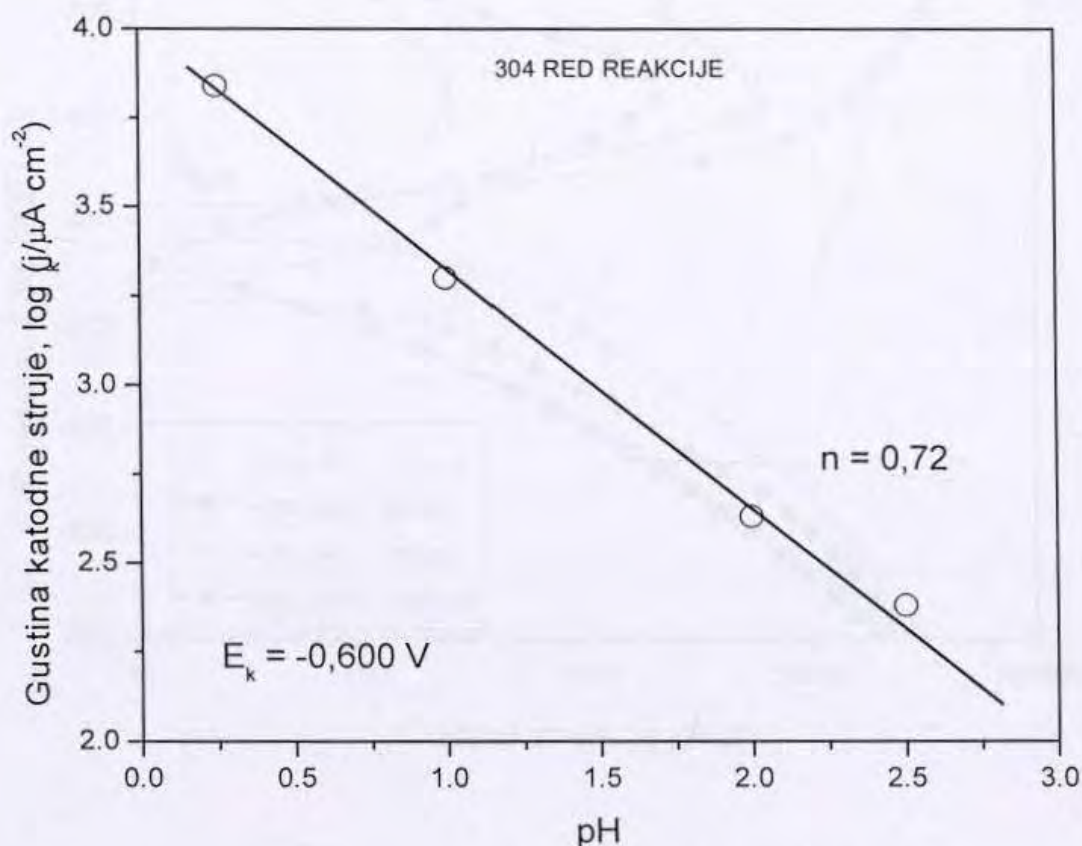
Slika 4.44. Prikaz nekoliko ciklusa struja- potencijal za nerđajući čelik 304.

Na slici 4.44. je prikazano nekoliko ciklusa struja potencijal za elektrodu od nerđajućeg čelika u rastvoru $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 1. Prvi ciklus je otpočeo od jako negativnog katodnog potencijala $-0,900 \text{ V}$ na kome dolazi do intenzivnog izdvajanja vodonika i posle prolaska kroz korozioni potencijal i dostizanja pika pasivacije potencijal je držan konstantnim u toku 4 min. U toku te 4 minute struja je opadala postepeno u skladu sa jednačinom (4.12) pri čemu dolazi do izlaženja i jonizacije vodonika apsorbovanog u nerđajućem čeliku. U sledećem ciklusu, kao i u svim narednim ciklusima nije držan potencijal konstantnim već su se ciklusi odvijali kontinualno. Tokom tih ciklusa (bez zadržavanja) pik pasivacije se nije pojavljivao, već je struja posle prelaska iz katodne oblasti dobila neku vrednost koja odgovara pasivacionoj struji. S obzirom da su ovi ciklusi bez zadržavanja vršeni do relativno malih katodnih polarizacija, nije dolazilo do intenzivnog izdvajanja i apsorpcije vodonika, pa prema tome u anodnom delu ciklusa do pojave pasivacionog pika kao kod prvog ciklusa. Takođe ovi rezultati isključuju mogućnost da tokom katodnog dela ciklusa dolazi do aktiviranja elektrode tj. do uklanjanja pasivnog filma sa njene površine. To znači da je pasivni film prisutan na površini elektrode od nerđajućeg čelika sve vreme.

Stabilni korozioni potencijal $E_{\text{kor.SS}}$ za elektrodu od čelika, koji je prikazan na slici 4.39. je prema tome elektrohemijski korozioni potencijal formiran saglasno Vagner-Traudovom modelu³ odvijanjem dveju suprotnih elektrohemijskih reakcija, katodnog izdvajanja vodonika na pasivnom filmu i anodnog rastvaranja čelika kroz pasivni film, tj. anodne struje pasivacije. U ovom radu nije bilo moguće da se elektrohemijski redukuje pasivni film na nerđajućem čeliku i da se dobije stabilno anodno rastvaranje metala u oblasti potencijala aktivnog rastvaranja i da se takođe dobije drugi korozioni potencijal u oblasti aktivnog rastvaranja, koji odgovara čistoj metalnoj površini kao što je primećeno u slučaju metalnog hroma.

Odreden je red reakcije u odnosu na H^+ jone, tako što su za različite pH vrednosti rastvora snimane katodne polarizacione krive za nerđajući čelik. Za odabranu vrednost katodnog potencijala ($-0,600 \text{ V}$) očitavane su vrednosti gustina struje za svako pH. Nagib pravolinijske

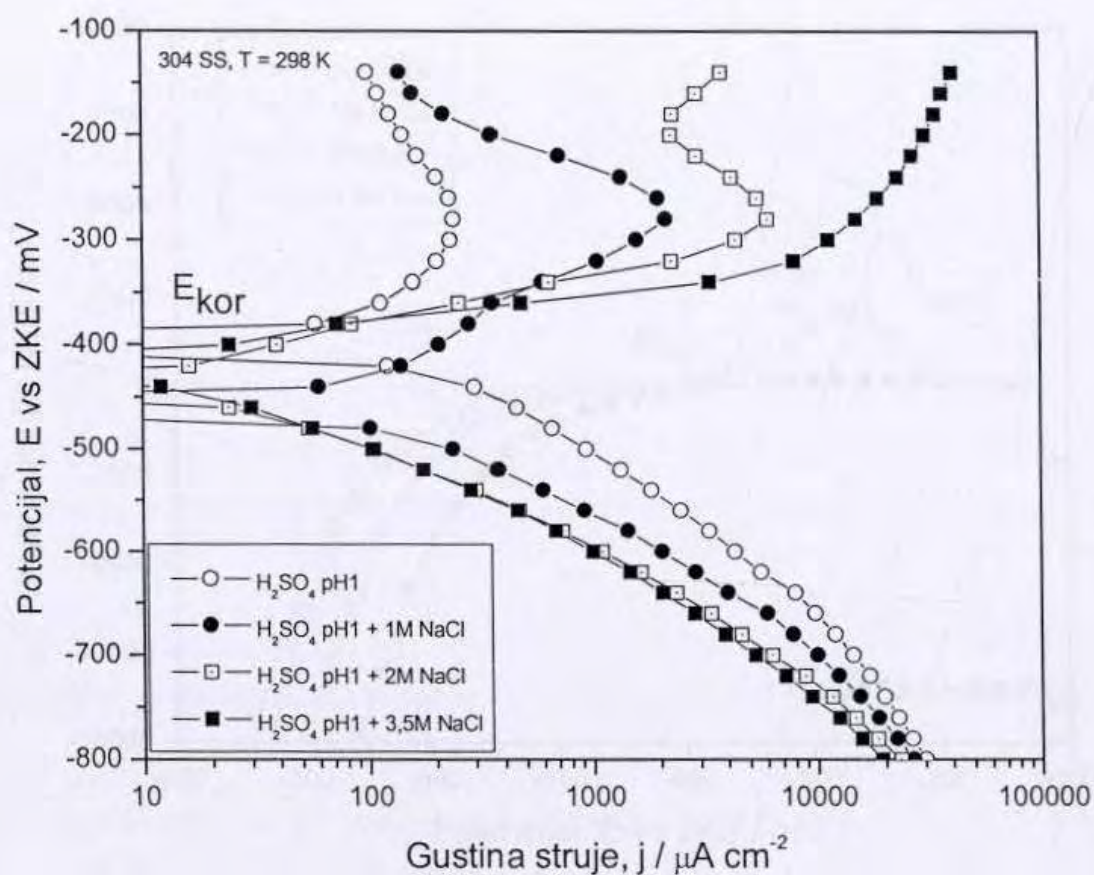
zavisnosti gustine struje od pH predstavlja red reakcije. Red reakcije u odnosu na vodonične jone je 0,72 što se može praktično smatrati približno jednakim jedinici (slika 4.45.).



Slika 4.45. Red reakcije za reakciju izdvajanja vodonika na nerđajućem čeliku 304.

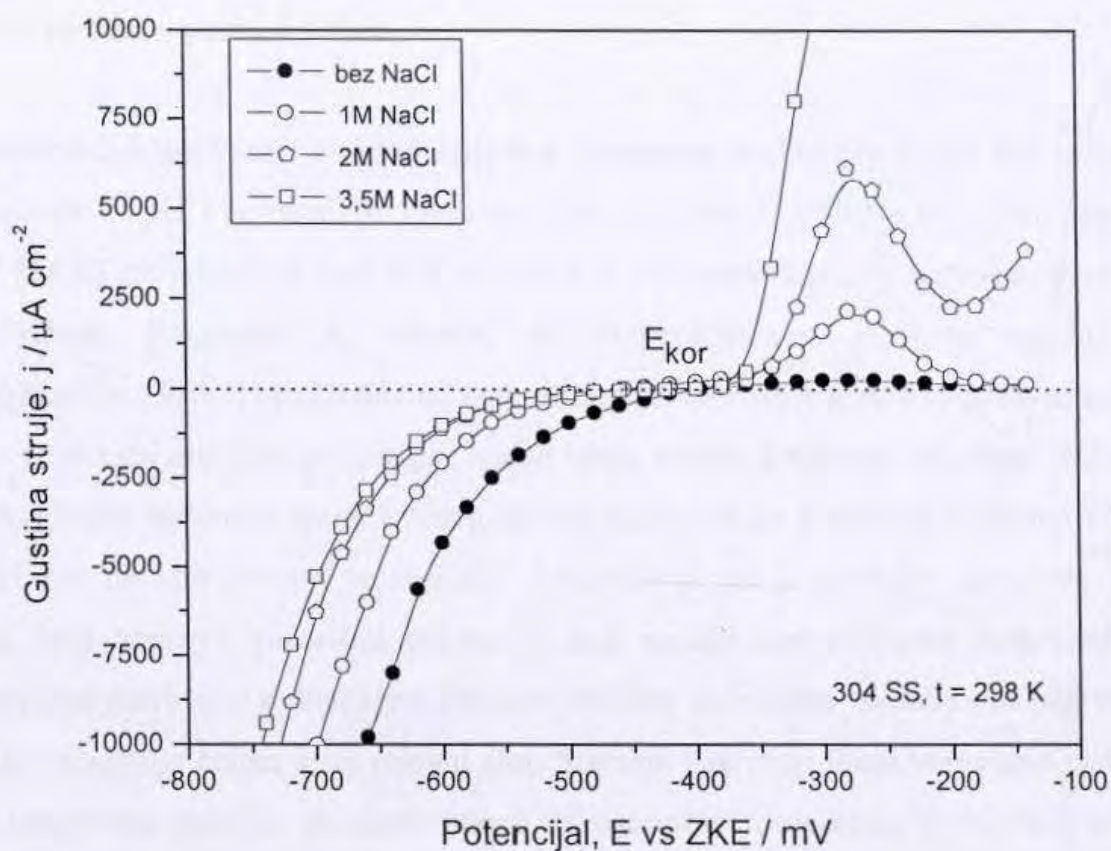
4.5.1. Uticaj hloridnih jona

Na slici 4.46. su prikazane potenciodinamičke polarizacione krive za elektrodu od nerđajućeg čelika 304 u deaerisanoj sumpornoj kiselini pH 1, bez prisustva (○) i u prisustvu Cl⁻ jona, posle katodne aktivacije na -0,900 V. Prisustvo hloridnih jona je malo uticalo na potencijal otvorenog kola čelika, $E_{kor,SS}$. U prisustvu hloridnih jona, na katodnim potencijalima u odnosu na $E_{kor,SS}$, reakcija katodnog izdvajanja vodonika je bila nešto inhibirana, proporcionalno koncentraciji NaCl. Treba naglasiti da je to očekivano s obzirom da se Cl⁻ joni adsorbuju na površini i izazivaju njeno blokiranje.^{89,90}



Slika 4.46. Anodne i katodne polarizacione krive za nerđajući čelik 304 u rastvoru H_2SO_4 , pH 1 bez i sa dodatkom NaCl, date u semilogaritamskom obliku.

Jedan mali pik od $\sim 100 \mu\text{A cm}^{-2}$ je pseudo pik koji je nastao kao rezultat anodne oksidacije apsorbovanog vodonika, kao što je ranije detaljno diskutovano. Nerđajući čelik 304 u sumpornoj kiselini bez prisustva hloridnih jona je pasivan i ne može se aktivirati dugotrajnom katodnom polarizacijom.



Slika 4.47. Anodne i katodne polarizacione krive za nerđajući čelik 304 u rastvoru sumporne kiseline pH 1 bez i sa dodatkom NaCl date u linearnom obliku.

U prisustvu hloridnih jona dolazi do razaranja pasivnog filma i aktiviranja površine nerđajućeg čelika. Pri manjim koncentracijama NaCl dolazi do aktiviranja površine nerđajućeg čelika, tj. do pojave pasivacionog pika, ali je još uvek na polarizacionoj krivoj primetan pik koji potiče od jonizacije vodonika, odnosno na tom delu krive se delimično preklapaju dva pika; manji pik koji potiče od procesa jonizacije apsorbovanog vodonika i veći pik koji je posledica anodnog rastvaranja površine nerđajućeg čelika (slika 4.46.).

Pri većim koncentracijama NaCl dolazi do potpunog prekrivanja manjeg pika jonizacije vodonika, tako da je vidljiv samo pik koji potiče od anodnog rastvaranja. Struja pika pasivacije i struja u pasivnoj oblasti se takođe povećavaju sa povećanjem sadržaja NaCl u rastvoru. Pri većim koncentracijama NaCl pasivacioni pik se u potpunosti gubi (slika 4.47.) što je tipično i za

ostale metale prelazne grupe elemenata (Fe, Ni, a verovatno i Cr) i nerđajući čelik se anodno rastvara bez prelaza u pasivnu oblast.

Potenciodinamička ispitivanja elektrohemijskog ponašanja nerđajućeg čelika 304 u deaerisanoj sumpornoj kiselini pH 1 pokazala su da se na čeliku uspostavlja stabilan korozioni potencijal od - 0,350 V (ZKE) nezavisno od toga da li je elektroda prethodno katodno tretirana, ili je površina bila pasivirana. Pokazano je, takođe, da eksperimentalno dobijeni anodni pik na potenciodinamičkoj krivoj pozitivnije od korozionog potencijala nije anodni pasivacioni pik koji se obično dobija pri anodnoj polarizaciji većeg broja metala u sličnim uslovima, već potiče od anodne oksidacije vodonika apsorbovanog unutar čelika tokom katodnog tretmana ili čak i pri dužem držanju na korozionom potencijalu. Pokazano je da je spontano formirani potencijal otvorenog kola zapravo korozioni potencijal koji nastaje kao mešoviti potencijal Vagner-Traudovog tipa suprotnim delovanjem katodne reakcije izdvajanja vodonika na pasivnom sloju i anodnog rastvaranja čelika kroz pasivni sloj. Starenje pasivnog filma verovatno utiče na neki način na brzine obe reakcije, što može uticati na stabilnost primećenog korozionog potencijala. Katodnom aktivacijom i dugotrajnijom katodnom polarizacijom do značajno negativnih potencijala i vrlo velikih katodnih struja nije bilo moguće da se pasivni sloj ukloni i postigne aktivno elektrohemijsko rastvaranje metala bez prisustva pasivnog sloja, tj. da se dobije slobodna metalna površina.

Prema tome, često eksperimentalno konstatovan anodni pik na ovakvim čelicima ne treba da se interpretira kao anodno rastvaranje sa pasivacionim pikom, već kao posledica anodne oksidacije apsorbovanog vodonika u pasivnom čeliku, a koji se pod ovim uslovima ne može elektrohemijski aktivirati, odnosno depasivirati.

5. ZAKLJUČAK

Pokazano je da se u vodenim rastvorima sumporne kiseline hrom rastvara elektrohemijским mehanizmom u skladu sa modelom Vagner-Trauda i hemijskim mehanizmom po modelu Kolotirkina i saradnika direktnim reagovanjem metala sa molekulima vode iz rastvora.

Pri ispitivanju uticaja strukture kao materijal za ispitivanje služio je krupnozrni hrom, sitnozrni polikristalni hrom, i elektrolitički istaložena hromna prevlaka. Pokazano je da su brzine elektrohemijske i hemijske korozije međusobno slične kod sva tri materijala, iako je elektrohemijska prevlaka hroma imala oko 5 puta bržu anodnu reakciju i skoro 5 puta sporiju katodnu reakciju izdvajanja vodonika. Ove razlike su posledica različite strukture i kristalografske orijentacije hromne prevlake. To se u izvesnoj meri uočava i kod krupnozrne strukture hroma, gde dva različita velika zrna imaju određene razlike u brzinama ovih elektrohemijskih reakcija, iako u znatno manjoj meri. Hrom sa teksturom (110) se sporije rastvarao u odnosu na hrom sa teksturom (111).

Korozija aktivnog metalnog hroma u vodenom rastvoru sumporne kiseline pH 1 se odvija paralelno elektrohemijским i hemijskim mehanizmom. U temperaturnom intervalu od 291 do 353 K zavisnost ukupne brzine korozije od temperature i zavisnost brzine elektrohemijske korozije od temperature su izražene odgovarajućim jednačinama. Brzina hemijske korozije se dobija iz razlika ukupne i elektrohemijske brzine korozije.

Reakcija izdvajanja vodonika, reakcija anodnog rastvaranja i reakcija hemijskog rastvaranja Cr sa aktivirane površine hroma u rastvoru sumporne kiseline pH 1 u temperaturnom intervalu od 291 do 353 K slede Arenijusovu zavisnost sa prividnom energijom aktivacije 35 kJ mol^{-1} (određenom na katodnom potencijalu $-0,850 \text{ V}$), 58 kJ mol^{-1} (određenom na anodnom potencijalu $-0,750 \text{ V}$) i 62 kJ mol^{-1} , respektivno. Veća energija aktivacije za anodni proces rastvaranja hroma, nego za katodno izdvajanje vodonika dovela je do pomeranja korozionog potencijala u smeru negativnih potencijala za približno $0,8 \text{ mV}$ za svaki stepen Kelvina. Velika energija aktivacije hemijskog

rastvaranja hroma takođe dovodi na povišenim temperaturama do znatno izraženije hemijske korozije u odnosu na elektrohemijsku koroziju. Prividna energija aktivacije reakcije izdvajanja vodonika na hromu prekrivenom oksidnim filmom ima vrednost 29 kJ mol^{-1} i ona je određena na potencijalu $-0,520 \text{ V}$.

Utvrđeno je da je izdvajanje vodonika nekoliko puta sporije na aktiviranoj površini, nego na oksidom prekrivenoj površini hroma, na istom potencijalu. Tako na 303 K gustina struje na iznosi ~ 10 , odnosno $\sim 2 \mu\text{A cm}^{-2}$, a na 343 K ~ 70 , odnosno $\sim 8 \mu\text{A cm}^{-2}$ za pasivni i aktivirani hrom respektivno. Ta veća brzina na oksidom prekrivenoj površini se može objasniti jedino velikom razlikom u vrednostima predeksponencijalnih faktora za te dve reakcije. Kinetička analiza dobijenih podataka sugerise da je reakcije elektrohemijskog izdvajanja vodonika na aktiviranoj i na oksidom prekrivenoj površini hroma slede Folmer-Hejrovski mehanizam sa sporom reakcijom Hejrovskog i sa jačom adsorpcijom atomskog vodonika na aktiviranoj površini hroma nego na površini prekrivenoj oksidom. To znači da je u drugom slučaju adsorpcija Lengmirovog tipa se menja u adsorpciju Temkinovog tipa, što konačno rezultuje u promeni Tafelovog nagiba od $-0,120$ do $-0.060 \text{ V dek}^{-1}$ u poslednjem slučaju.

Potencijal otvorenog kola koji se spontano formira na elektrodi hroma u deaerisanim rastvorima sumporne kiseline bez i sa dodatkom Cl^- jona sve do koncentracije od 3 M je realni korozioni potencijal Vagner-Traudovog tipa. Taj korozioni potencijal je posledica simultanog odvijanja reakcije izdvajanja vodonika bilo na oksidom prekrivenoj površini hroma sa reakcijom anodnog rastvaranja hroma kroz pasivni film obrazujući stabilni potencijal $E_{\text{kor.1}}$ ili katodnim izdvajanjem vodonika i anodnim rastvaranjem ogoljene površine kada se površina hroma depasivira na neki način (katodnom aktivacijom, mehaničkim delovanjem itd.). U drugom slučaju uspostavlja se stabilni korozioni potencijal $E_{\text{kor.2}}$. Dodatak Cl^- jona sve do koncentracija od 3 M NaCl ne utiče značajnije na reakciju katodnog izdvajanja vodonika na pasiviranoj površini.

Katodno izdvajanje vodonika na čistoj aktiviranoj površini hroma je u izvesnoj meri inhibirano u prisustvu Cl^- jona, a anodno rastvaranje u izvesnoj meri ubrzano, pa je zato uticaj na korozioni potencijal $E_{\text{kor.2}}$ prilično mali. Takođe, iz istih razloga mali je uticaj hloridnih jona na vrednost

gustine korozione struje, j_{kor} . Za koncentracije NaCl veće od 3,5 M površina pasivnog hroma se spontano aktivira i tada se primećuje samo jedan korozioni potencijal $E_{kor,2}$.

Potenciodinamička ispitivanja elektrohemijskog ponašanja nerđajućeg čelika 304 u deaerisanoj sumpornoj kiselini sa pH 1 pokazala su da se na čeliku uspostavlja stabilan korozioni potencijal od - 0,350 V (ZKE) nezavisno od toga da li je elektroda prethodno katodno tretirana, ili je površina bila pasivirana. Pokazano je, takođe, da eksperimentalno dobijeni anodni pik na potenciodinamičkoj krivoj pozitivnije od korozionog potencijala nije anodni pasivacioni pik koji se obično dobija pri anodnoj polarizaciji većeg broja metala u sličnim uslovima, već potiče od anodne oksidacije vodonika apsorbovanog unutar čelika tokom katodnog tretmana ili čak i pri dužem držanju na korozionom potencijalu. Potrebno je naglasiti da je ukupna anodna gustina struje na potencijalu otvorenog kola suma anodne pasivacione struje i odgovarajuće struje oksidacije apsorbovanog vodonika ($H_{abs} \rightarrow H^+ + e^-$), tj. $j_{otvorenog\ kola} = j_{pasivacije} + j_H$. S obzirom da struja anodne oksidacije vodonika zavisi od parcijalnog pritiska H_{abs} unutar čelika, potencijal otvorenog kola, koji je u stvari $E_{kor,SS}$ postaje pozitivniji, kako se smanjuje koncentracija apsorbovanog vodonika i j_H teži ka nuli. Iz tih razloga $E_{kor,SS}$ se pomera tokom vremena u smeru pozitivnijih potencijala.

Pokazano je da je spontano uspostavljeni potencijal otvorenog kola nerđajućeg čelika (bez katodnog zasićavanja sa vodonikom) zapravo korozioni potencijal koji nastaje kao mešoviti potencijal Vagner-Traudovog tipa suprotnim delovanjem katodne reakcije izdvajanja vodonika na pasivnom sloju i anodnog rastvaranja čelika kroz pasivni sloj. Starenje pasivnog filma verovatno utiče na neki način na brzine obeju reakcija, što može uticati na stabilnost primećenog korozionog potencijala. Katodnom aktivacijom i dugotrajnijom katodnom polarizacijom do značajno negativnih potencijala i vrlo velikih katodnih struja nije bilo moguće da se pasivni sloj ukloni i postigne aktivno elektrohemijsko rastvaranja metala bez prisustva pasivnog sloja, tj. da se dobije slobodna metalna površina.

Prema tome, često eksperimentalno konstatovan anodni pik na ovakvim čelicima ne treba da se interpretira kao anodno rastvaranje sa pasivacionim maksimumom, već kao posledica anodne

oksidacije apsorbovanog vodonika u pasivnom čeliku, a koji se pod ovim uslovima ne može elektrohemijski aktivirati, odnosno depasivirati.

U prisustvu hloridnih jona dolazi do aktiviranja površine nerđajućeg čelika 304, odnosno do pojave pasivacionog pika, ali pri manjim koncentracijama NaCl je još uvek na polarizacionoj krivoj приметно prisustvo pika koji potiče od jonizacije vodonika, odnosno na tom delu krive se delimično preklapaju dva pika; manji pik koji potiče od procesa jonizacije apsorbovanog vodonika i veći pik koji je posledica anodnog rastvaranja površine nerđajućeg čelika.

Pri većim koncentracijama NaCl dolazi do potpunog prekrivanja manjeg pika jonizacije vodonika, tako da je vidljiv samo jedan pik koji potiče od anodnog rastvaranja, a pri još većim koncentracijama NaCl pasivacioni pik u potpunosti gubi, što je tipično i za ostale metale prelazne grupe elemenata (Fe, Ni, a verovatno i Cr) i nerđajući čelik 304 se anodno rastvara bez prelaza u pasivnu oblast.

6. LITERATURA

1. A.R.Despić, D.M.Dražić, O.Tatić-Janjić, *Osnovi elektrohemije*, Naučna knjiga, Beograd, 1970.
2. D.M.Dražić, J.P.Popić, *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (2005) 489.
3. K.Wagner, W.Traud, *Z. Electrochem.* 44 (1938) 391.
4. M.Stern, A.L.Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
5. F.Mansfeld, in *Advance in Corrosion Science and Technology*, Vol. 6, M.G.Fontana and R.W.Staehle, Eds., Plenu press, New York, 1976.
6. M.Pražak, *Werst. Korros.* 25 (1974) 104.
7. M.E.Indig, C.Groot, *Corrosion* 25 (1969) 367.
8. W.J.James, Anodic Dissolution of Metals-Anomalous Valence in *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 4, M.G.Fontana and R.W.Staehle, Eds., Plenum Press, New York, 1974., pp. 85-147.
9. B.E. Conway, J.O'M. Bockris, *Electrochim. Acta* , 3 (1960) 340.
10. E.Mattson, J.O'M.Bockris, *Trans Faraday Soc.* 55 (1959) 1586.
11. D.M.Dražić, S.K.Zečević, *Bull. Serb. Chem. Soc. Beograd* 43 (1978) 141.
12. M.D.Raush, W.E.McEwen, J.Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 363.
13. A.I.Molodov, G.N.Markosyan, A.P.Pchel'nikov, V.V.Losev, *Electrokhimiya* 4 (1958) 1366.
14. J.O'M.Bockris, D.M.Dražić, A.R.Despić, *Electrochim. Acta* 4 (1961) 325
15. K.Heusler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71 (1967) 620.
16. M.D.Raush, W.E.McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 363.
17. S.A.Hadži Jordanov, D.M.Dražić, *Bull. Serb. Chem. Soc. Beograd* 38 (1973) 529.
18. M.Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, New York, Pergamon Press, 1966., p. 226.
19. I.Epelboin, M.Froment, G.Nomarski, *Rev. Metal.* 55 (1958) 260.
20. J.Przyliski, E.Palka, *Electrochim. Acta* 15 (1970) 853.
21. N.D.Tomashov, *Teoriya korozii i zaschiti metallov*, AN SSSR, Moskva, 1959.
22. M.E.Straumanis, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 1087.
23. G.A.March, E.Schaschl, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 960.
24. L.Ž.Vorkapić, D.M.Dražić, *Corrosion Sci.* 19 (1979) 643.

25. Ya.M.Kolotyркин, G.M.Florianovich, *Zashch. Metal.* 1 (1965) 7.
26. D.M.Dražić, J.P.Popić, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 43.
27. A.R.Despić, D.M.Dražić, M.Purenović, N.Ciković, *J. Appl. Electrochem.* 6 (1976) 527.
28. R.H.Jones, Stress Corrosion Cracking, in *ASM Handbook, Metals Handbook, Vol. 13, Corrosion*, 1998., pp. 145, 161.
29. K.J.Vetter, *Electrochemische Kinetik*, Springer, Berlin, 1961., Fig. 208.
30. A.A.Seys, M.J.Brabers, A.A.Van Haute, *Corrosion* 30 (1974) 47.
31. S.Abe, K.Tano, M.Tuchinaga, Proc. 11th Intern. Corr. Congress, Florence, 2-6 April 1990., Vol. 3, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, 1990., p. 3.501.
32. J.O'M.Bockris, R.Watson, *J. Chim. Phys.* 49 (1952) 70.
33. V.N.Korshunov, Z.A.Iofa, *Dokl. AN SSSR* 141 (1961) 143.
34. A.N.Frumkin, V.N.Korshunov, Z.A.Iofa, *Dokl. AN SSSR* 141 (1961) 413.
35. Ya.M.Kolotyркин, G.M.Florianovich, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 231 (1966) 145.
36. Ya.M.Kolotyркин, T.R.Agladze, *Zashch. Metal.* 4 (1967) 413.
37. V.M.Knyazheva, Ya.M.Kolotyркин, A.A.Kruzhkovskaya, *Zashch. Metal.* 6 (1970) 265.
38. Ya.M.Kolotyркин, G.M.Florianovich, *Electrokhimiya* 9 (1973) 413.
39. Ya.M.Kolotyркин, G.M.Florianovich, *Zashch. Metal.* 20 (1984) 14.
40. Ya.M.Kolotyркин, G.M.Florianovich, *Bull. Serb. Chem. Soc. Beograd* 48 (1983) S125.
41. G.M.Florianovich, *Russ. J. Electrochem.* 36 (2000) 1037
42. J.P.Popić, M.Avramov-Ivić, D.M.Dražić, *J. Serb. Chem. Soc.* 61 (1996) 1233.
43. D.M.Dražić, J.P.Popić, *ATB Metallurgie, Acta Technica Belgica* 37 (1997) 1233.
44. D.M.Dražić, J.P.Popić, *Russ. J. Electrochem.* 36 (2000) 1043.
45. D.M.Dražić, J.P.Popić, Anomalous Hydrogen Evolution on Some Metals, Proc. 3rd Kurt Schwabe Symp. on Corrosion, 30 Aug. – 2 Sept. 2000., Zakopane, Poland, pp. 173-179
46. D.M.Dražić, J.P.Popić, The Negative Difference Effect and Stress Corrosion Cracking, 5th European Symp. on Electroch. Engineering, Icheme Symposium Series No. 145, 1999., p. 111.
47. D.M.Dražić, V. J. Dražić, V. Jevtić, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 1251.
48. D.M.Dražić, J.P.Popić, *J. Serb. Chem. Soc.* 67 (2002) 777.
49. J.P.Popić, D.M.Dražić, *J. Serb. Chem. Soc.* 68 (2003) 871.
50. D.M.Dražić, J.P.Popić, *Corrosion* 60 (2004) 297.

51. J.P.Popić, D.M.Dražić, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4877.
52. D.M.Dražić, J.P.Popić, B.Jegdić, D.Vasiljević-Radović, *J. Serb. Chem. Soc.* 69 (2004) 1065.
53. Th.Heumann, F.W.Diekoter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 63 (1963) 671.
54. B.E.Wilde, F.G.Hodge, *Electrochim. Acta* 14 (1969) 619.
55. A.M.Sukhotin, N.K.Khoreva *Electrokhimiya* 18 (1982) 132.
56. V.A.Safonov, E.V.Lapshina, T.H.Minh, S.Yu.Volosova, *Material Science Forum* 185-188 (1995) 853.
57. R.M.Lazorenko-Manevich, L.A.Sokolova, *Electrokhimiya* 17 (1981) 39.
58. D.M.Dražić, Iron and Its Electrochemistry in an Active State, in *Modern Aspect of Electrochemistry*, Vol. 19, B.E.Conway, J.O`M.Bockris and R.E.White, Eds., Plenum Press, New York, 1989., Chapter 2, pp. 69-192.
59. H.Keasche, *Die Korrosion der Metalle*, Russian translation, Metalurgiya, Moskva, 1984., p. 268.
60. D.M.Dražić, Materijali i korozija u *Mehanika, Materijali i konstrukcije*, Naučni skupovi SANU, Odeljenje tehničkih nauka, knjiga 2, Beograd, 1996., str. 303.
61. F.A.Lowenheim, *Modern Electroplating*, New York, 3rd Ed., 1974., p. 97.
62. D.M. Dražić, J. P. Popić, *O hemijskom rastvaranju hroma*, Otisak iz GLASA CCCXCV Srpske akademije nauka i umetnosti, Odeljenje tehničkih nauka, knjiga 34, Beograd, 2003.
63. R.M.Davison, T.De Bold and M.J.Johnson, „Corrosion of Stainless Steel,„ in *Corrosion, Metal Handbook*, Vol. 13, 9th Ed. ASM, Ohio, 1997., p.546-565.
64. M.A.Streicher, Austenitic and Ferritic Stainless Steels in *Uhlig's Corrosion Handbook*, Second Edition, Ed. By R. W. Revie, 2000., p. 601 – 650.
65. G.B.Burstein, Passivity and Localised Corrosion in *Corrosion*, Ed. By L.L.Shreir, Oxford, 2000., p. 1:118-1:150.
66. J.Kruger, Passivity in *Uhlig's Corrosion Handbook*, Second Edition, Ed. By R.W.Revie, 2000., p. 165-171.
67. H.H. Uhlig and R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, New York, 1985.
68. P.R.Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, New York, 2000. p. 723.
69. *Active Library® on Corrosion*, Elsevier, Amsterdam, 1992.

70. L.L.Shreier, R.A.Jarmen, G.T.Burstein, *Corrosion* Vol. 1, 3rd Ed., Butterworth, Oxford, 2000., Fig. 3.14.
71. H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle*, Springer, Berlin, 1979., Russian translation, Moskva, Metallurgiya, 1984., Fig. 107
72. N.Sato, G.Okamoto in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 4, J.O'M.Bockris, B.E.Conway, E.Yeager and R.E.White, Eds., Plenum Press, New York, 1981.,p.223, Fig.36
73. C.O.A.Olsson, D.Landolt, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1093.
74. S.Gojković, *Predavanja iz elektrohemijske kinetike, II deo*, Interna skripta, Beograd, 2002.
75. S. Mentus, *Elektrohemijska*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2001.
76. M.Maksimović, *Galvanotehnika*, TMF, Beograd, 1995.
77. H. Kita, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A.J.Bard, Ed., Vol. IXa, Marcel Dekker, New York, 1982., p. 413.
78. L.G.Shcherbakova, L.N.Yagupolskaya, N.A.Krapivko, *Elektrokhimiya*, 24 (1988) 1113
79. J.A.I.Dobbelaar, J.H.W. de Wit, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 716.
80. "Modern Electroplating", F.A. Lowenheim, Ed., 3rd ed., Wiley, New York, 1974., pp. 121, 122.
81. G. Dubpernell in *Modern Electroplating*, F.A. Lowenheim, Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 3rd ed., 1974., pp. 118-123.
82. A.R.Despić, K.Popov, in *Modern Aspect of Electrochemistry*, B.E.Conway, Y.O.M.Bockris, Eds., Plenum Press, New York, 1972., pp. 199, 203.
83. J.O.M.Bockris, D.M.Dražić, A.R.Despić. *Electrochem. Acta*, 4 (1961) 325.
84. Kho Hgok Ba, Nguen Dyk Vi, *Elektrokhimiya* 4 (1968) 990.
85. A.Belanger, A. K. Vijh, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 225.
86. S.Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 163.
87. H.Eyring, S.H.Lin, *Basic Chemical Kinetics*, Wiley-Interscience, New York, 1980.
88. E.Gileadi, B.E.Conway in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O.M.Bokris and B.E.Conway, Eds., Butterwoths, London, 1964., Chapter 5.
89. Lj. Vračar, D. M. Dražić, *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 269.
90. V.J. Dražić, D. M. Dražić, V. Jevtić, *J. Serb. Chem. Soc.* 52 (1987) 711.
91. N. B. Ho, D. V. Nguen, *Elektrokhimiya*, 4 (1968) 990.

92. A. N. Frumkin, *Potenciali nulevogo zaryada (Zero Charge Potentials)* Nauka, Moskva, 1979., str. 248, Figs. 9-11.
93. G. M. Florianovich, L. A. Sokolova, Ya. M. Kolotykin, *Elektrohimiya*, 3 (1967) 1027
94. A.A. Seys, M.J. Brabers, A.A. Van Haute, *Corrosion* 30 (1974) 47.
95. P.Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1965.
96. L.I. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*, Mir Publishers, Moscow, 1977.
97. //www.jcse.org/Volume3/Paper8/v3p8.html



Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јегдић, Боре В.

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај температуре на електрохемијско и аномално понашање хрома и легура хрома у киселим срединама

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 04. 04. 2019.

Боре Јегдић

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај температуре на електрохемијско и аномално понашање хрома и легура хрома у киселим срединама

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

У Београду, 04. 04. 2014.

Bozica Jerdic