

Elektrokemijsko određivanje korozije željeza u kiselim kloridnim otopinama

Margeta, Hrvoje

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:668564>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE KOROZIJE ŽELJEZA U
KISELIM KLORIDNIM OTOPINAMA

ZAVRŠNI RAD

Hrvoje Margeta

996

Split, rujan 2020.

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

ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE KOROZIJE ŽELJEZA U
KISELIM KLORIDNIM OTOPINAMA

ZAVRŠNI RAD

Hrvoje Margeta

996

Split, rujan 2020.

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

**DETERMINATION OF IRON CORROSION IN ACIDIC
CHLORIDE MEDIA BY ELECTROCHEMICAL METHODS**

BACHELOR THESIS

Hrvoje Margeta

996

Split, September 2020.

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijske tehnologije: smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada: je prihvaćena na XXVIII. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: Prof. dr. sc. Slobodan Brinić

ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE KOROZIJE ŽELJEZA U KISELIM KLORIDNIM OTOPINAMA

Hrvoje Margeta

Sažetak: Cilj ovog rada je bio ispitati korozivno djelovanje kisele kloridne otopine na uzorak željeza elektrokemijskom metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca i metodom određivanja polarizacijskog otpora (R_p). Ispitivanja su provedena u tri kiselu kloridne otopine, međusobno različitih koncentracija HCl (0,1 M, 0,01 M i 0,0001 M) uz konstantnu količinu klorida (30 g NaCl/L otopine). S obje metode najveća struja korozije dobivena je u otopini s najvišom koncentracijom H^+ iona (otopina s 0,1 M HCl), koja opada porastom pH vrijednosti otopine. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) određenih iz rezultata dobivenih polarizacijom željeza u užem području potencijala i onih dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) su pokazale dobro slaganje i da porastom pH dolazi do povećanja polarizacijskog otpora. Povećanjem pH vrijednosti otopine mijenjaju se vrijednosti kako anodnog tako i katodnog Tafelovog nagiba što upućuje na promjenu mehanizma korozije, vjerojatno izazvane sve jačim utjecajem otopljenog O_2 , kao dodatnog depolarizatora.

Ključne riječi: željezo, korozija, elektrokemijske metode

Rad sadrži: 45 stranica, 31 slika, 7 tablica, 16 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

- | | |
|-------------------------------------|-------------|
| 1. Prof. dr. sc. Marija Bralić | predsjednik |
| 2. Izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko | član |
| 3. Prof. dr. sc. Slobodan Brinić | član-mentor |

Datum obrane: 30.9.2020

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study of chemical technology: Chemical engineering

Scientific area: Natural science

Scientific field: Chemistry

Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. XXVIII.

Mentor: Prof. dr. sc. Slobodan Brinić

Determination of iron corrosion in acidic chloride media by Electrochemical methods BACHELOR THESIS

Hrvoje Margeta

Abstract: The aim of this study was to examine the corrosive effect of an acidic chloride solution on an iron sample by two different methods: method of Tafel extrapolation and method of determining the polarization resistance (R_p). The tests were performed in three acidic chloride solutions, with different concentrations of HCl (0.1 M, 0.01 M and 0.0001 M) and constant amount of chloride (30 g NaCl/L solution). With both methods, the highest corrosion current was obtained in solution with the highest concentration of H^+ ions (0.1 M HCl). It was also shown that corrosion current decreases with the increase of pH. Values of polarization resistance (R_p) determined from the results obtained by polarization of iron in the narrow potential range and those obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed good agreement and that an increase in pH leads to an increase in polarization resistance. Increasing the pH of the solution changes the values of both anodic and cathodic Tafel slopes, which indicates a change in the corrosion mechanism, probably caused by the increasing influence of dissolved O_2 as an additional depolarizer.

Keywords: iron, corrosion, electrochemical methods

Thesis contains: 45 pages, 31 figures, 7 tables, 16 literature references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Marija Bralić – PhD, full prof. | chair person |
| 2. Ivana Smoljko – PhD, assistant prof. | member |
| 3. Slobodan Brinić – PhD, full prof. | supervisor |

Defence date: 30.09.2020

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Slobodana Brinića, u razdoblju od lipnja do rujna 2020. godine.

Veliku zahvalnost želim uputiti svom mentoru prof. dr. sc. Slobodanu Briniću na posvećenom vremenu, strpljenju i svoj pruženoj pomoći pri izradi ovog rada.

Hrvoje Margeta

Zadatak

- 1.) Ispitati koroziju željeza u kiselj kloridnoj otopini različitim elektrokemijskim metodama
- 2.) Na osnovu eksperimentalnih rezultata odrediti korozijske parametre (potencijal korozije, struju korozije, Tafelov anodni i katodni nagib, polarizacijski otpor i kapacitet dvosloja).

Sažetak

Cilj ovog rada je bio ispitati korozivno djelovanje kisele kloridne otopine na uzorak željeza elektrokemijskom metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca i metodom određivanja polarizacijskog otpora (R_p). Ispitivanja su provedena u tri kiselu kloridne otopine, međusobno različitih koncentracija HCl (0,1 M, 0,01 M i 0,0001 M) uz konstantnu količinu klorida (30 g NaCl/L otopine). S obje metode najveća struja korozije dobivena je u otopini s najvišom koncentracijom H^+ iona (otopina s 0,1 M HCl), koja opada porastom pH vrijednosti otopine. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) određenih iz rezultata dobivenih polarizacijom željeza u užem području potencijala i onih dobivenih metodom elektrokemijske impendancijske spektroskopije (EIS) su pokazale dobro slaganje i da porastom pH dolazi do povećanja polarizacijskog otpora. Povećanjem pH vrijednosti otopine mijenjaju se vrijednosti kako anodnog tako i katodnog Tafelovog nagiba što upućuje na promjenu mehanizma korozije, vjerojatno izazvane sve jačim utjecajem otopljenog O_2 , kao dodatnog depolarizatora.

Abstract

The aim of this study was to examine the corrosive effect of an acidic chloride solution on an iron sample by two different methods: method of Tafel extrapolation and method of determining the polarization resistance (R_p). The tests were performed in three acidic chloride solutions, with different concentrations of HCl (0.1 M, 0.01 M and 0.0001 M) and constant amount of chloride (30 g NaCl/L solution). With both methods, the highest corrosion current was obtained in solution with the highest concentration of H^+ ions (0.1 M HCl). It was also shown that corrosion current decreases with the increase of pH. Values of polarization resistance (R_p) determined from the results obtained by polarization of iron in the narrow potential range and those obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed good agreement and that an increase in pH leads to an increase in polarization resistance. Increasing the pH of the solution changes the values of both anodic and cathodic Tafel slopes, which indicates a change in the corrosion mechanism, probably caused by the increasing influence of dissolved O_2 as an additional depolarizer.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Željezo (Fe).....	2
2.1.1. Fizikalna svojstva.....	3
2.1.2. Kemijska svojstva.....	4
2.1.3. Proizvodnja.....	5
2.1.4. Primjena.....	7
2.1.5. Korozija željeza.....	9
2.1.6. Zaštita željeza od korozije.....	12
2.2. Elektrokemijske metode ispitivanja korozije željeza.....	15
2.1.7. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca.....	18
2.1.8. Metoda određivanjem polarizacijskog otpora (R_p).....	19
2.1.9. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
3.1. Korozijska ćelija.....	26
3.2. Elektrode.....	26
3.3. Otopine.....	26
3.4. Aparatura.....	27
3.5. Provođenje mjerenja.....	28
4. REZULTATI.....	29
4.1. Mjerenja promjene potencijala otvorenog strujnog s vremenom.....	29
4.2. Polarizacijska mjerenja u uskom području potencijala.....	31
4.3. Polarizacijska mjerenja u širokom području potencijala.....	34
4.4. Impedancijska mjerenja.....	37
5. RASPRAVA.....	40
6. LITERATURA.....	45

1. UVOD

Zbog svojih povoljnih mehaničkih svojstava, čvrstoće pretenstveno te obilnih izvora i niske cijene, željezo je najzastupljeniji metal u primjeni i na tržištu. Najčešća primjena željeza i njegovih slitina je u izradi materijala za prijenos mehaničke energije te konstrukcijskih materijala. Važno je da željezo tokom vremena što manje degradira i što duže zadrži svoja prvobitna mehanička svojstva i ostale fizikalne karakteristike radi svoje pouzdanosti u primjeni. Željezne komponente korodiraju u uvjetima gdje su kisik i voda prisutni, čime gube svoja prvobitna svojstva. Zbog toga je komponente nužno s vremenom zamijenjivati novim, a to predstavlja dodatne komplikacije, troškove, potencijalne opasnosti i ostalo. Tu se ističe najveća mana željeza; reaktivni metal koji korodira pri atmosferskim uvjetima, u agresivnijim medijima (npr. morskoj vodi) još i brže bez da pri tome stvara zaštitni sloj koji ima mogućnost zaustavljanja daljne korozije. Tipični korozijski produkt željeza, hrđa (Fe_2O_3), je nekompaktni oksidni sloj permeabilan za zrak i vodu.

S vremenom su pronađena rješenja za problem hrđe; razne preventivne tehnike kao katodna zaštita i galvanizacija te drugi načini kao legiranje željeza, npr. s ugljikom za dobivanje čelika i kromom za dobivanje inox-a.

U svrhu dokazivanja učinkovitosti pojedinih rješenja primjenjuju se elektrokemijske metode koje mogu dati kvantitativni uvid u parametre bitne za koroziju, kao brzinu same korozije, korozijsku struju, polarizacijski otpor itd. te uvid u mehanizme procesa korozije.

U ovom radu je provedeno ispitivanje korozivnog djelovanja kisele kloridne otopine na čisto željezo elektrokemijskim metodama.

2. OPĆI DIO

2.1. Željezo (Fe)

Željezo je kemijski element simbola Fe (skraćeno od lat. *ferrum*) i atomskog broja 26. Spada pod prijelazne metale, točnije 4. periodu i 8. grupu periodnog sustava elemenata. Čisto željezo je kruti metal sivkasto-srebrene boje. Obzirom na maseni udio, željezo je najzastupljeniji element u Zemlji, čineći većinu Zemljine vanjske i unutarnje jezgre. U Zemljinoj kori je četvrti po redu element, u kojoj se najčešće nalazi u obliku oksida, npr. hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), i siderit (FeCO_3). Uporaba i obrada željeza je poznata još od perioda Brončanog doba (prije ~5000 godina) na području Bliskog Istoka ali tek dva tisućljeća kasnije, željezo zamijenjuje broncu kao glavna metalna sirovina za izradu oružja i oruđa zbog otkrića procesa legiranja željeza s ugljenom, tj. dobivanja čelika, čime započinje period poznat kao Željezno doba.

2.1.1. Fizikalna svojstva

Elementarno željezo pri standardnim uvjetima je kruti metal, srebreno-sive boje. U slijedećoj tablici su naveden neka od fizikalnih svojstva čistog Fe:

Tablica 1.) Fizikalna svojstva čistog Fe

Temperatura taljenja	1811 K (1538 °C)
Temperatura vrenja	3134 K (2862 °C)
Gustoća	7.874 g/cm ³
Molarni toplinski kapacitet	25.10 J/(mol·K)
Toplinska vodljivost	80.4 W/(m·K)
Električna otpornost	96.1 nΩ·m (pri 20 °C)
Kristalna struktura	kubična centrirana rešetka
Youngov modul	211 GPa
Coulmbov modul	82 GPa
Tlačni modul	170 GPa
Poissonov omjer	0.29
Tvrdoća po Mohu	4
Tvrdoća po Vickersu	608 MPa
Tvrdoća po Brinellu	200–1180 MPa
Vlačna čvrstoća	280-290 MPa

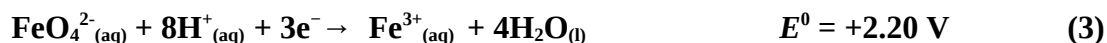
2.1.2. Kemijska svojstva

Željezo posjeduje kemijska svojstva karakteristična za prijelazne metale, tj. može tvoriti spojeve u većem broju oksidacijskih stanja te brojne organometalne i koordinacijske spojeve. Željezovih 26 elektrona se nalaze u elektronskoj konfiguraciji $[\text{Ar}]3d^64s^2$, od kojih su 3d i 4s elektroni relativno bliski po energetskej razini što i omogućava željezu da tvori spojeve u većem broju oksidacijskih stanja. Željezo najčešće tvori spojeve u oksidacijskom stanju +2 (željezo(II)) i +3 (željezo(III)). Rijedi slučajevi su spojevi sa željezom u višem oksidacijskom stanju, npr. kalijev ferat (K_2FeO_4), u kojemu željezo ima oksidacijski broj +6.

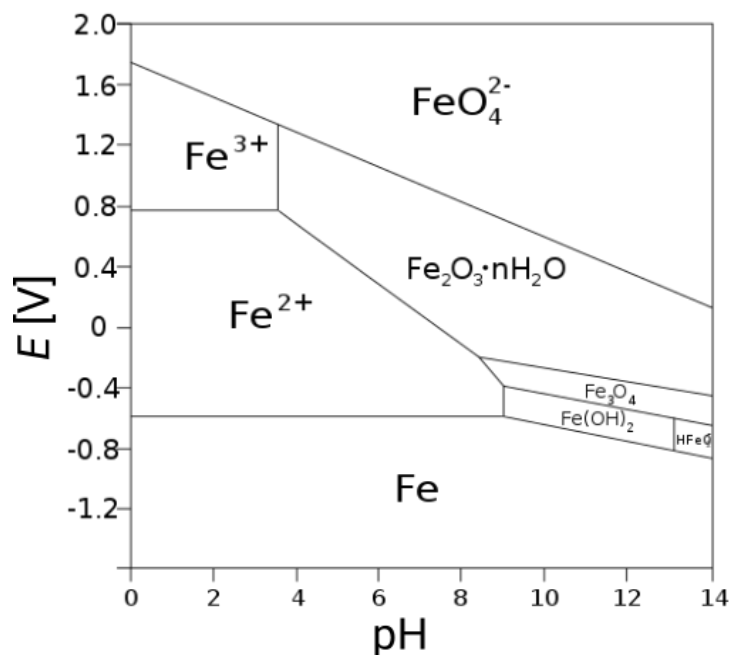
Željezo je najreaktivniji metal među prijelaznim metalima, lako se otapa i u razrijeđenim kiselinama, a u praškastom obliku je piroforan ⁽¹⁾. Međutim, željezo je otporno na dušičnu kiselinu zbog stvaranja zaštitnog sloja $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na površini. Također, za razliku od ostalih metala sa živom ne tvori amalgame, zbog čega se živa inače transportira u željeznim spremnicima ⁽²⁾.

Pourbaixov dijagram za željezo:

U vodenim otopinama, željezo se može naći u dva oksidacijska stanja, +2 i +3 ili rijede +6 u obliku oksida. Njihovi standardni redukcijski potencijali su sljedeći:



Za sav raspon pH vodene otopine i određenog potencijala željeza, Pourbiax-ov dijagram prikazuje područja ravnotežnih stanja željeza.

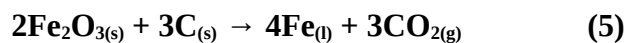


Slika 1.) Pourbaixov dijagram

2.1.3. Proizvodnja

U laboratoriju, manje količine željeza je moguće dobiti redukcijom željezovih oksida, hidroksida ili elektrolizom vodene otopine FeCl_3 na željeznoj katodi.

U industriji, naječešći način dobivanja željeza se provodi u visokim pećima ⁽¹⁾. Cijeli proces se može podijeliti na dvije faze; u prvoj se željezna ruda, hematit (Fe_2O_3) i/ili magnetit (Fe_3O_4) zajedno s koksom i $\text{CaCO}_{3(s)}$ dodaju u visoku peć. Koks se dodaje kao reducens za rudu a $\text{CaCO}_{3(s)}$ u svrhu da reagira s nečistoćama u rudi od kojih nastaje troska. Nakon dodavanja se propuhuje vrući zrak s dna peći čime se ostvaruje temperaturni gradijent kroz peć, od dna pri $\sim 2250\text{ K}$ do vrha pri $\sim 450\text{ K}$, te započinju reakcije. Na primjeru hematitne rude, redukcija do elementarnog željeza se odvija po reakcijama:



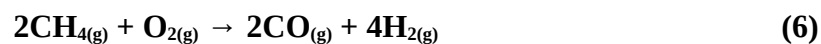
U drugoj fazi procesa se dobiveno tekuće željezo i troska separiraju.



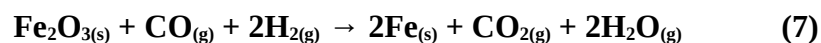
Slika 2.) Shema visoke peći za proizvodnju željeza

Pored procesa dobivanja željeza u visokim pećima, koji je najčešći, postoje i drugi načini kao direktna redukcija željeza ⁽³⁾ i tzv. termitni proces ⁽⁴⁾.

Proces direktne redukcije željeza je razvijen kao ekološki prihvatljivija metoda dobivanja željeza. Proces je podijeljen na dvije faze; u prvoj se prirodni plin djelomično oksidira:

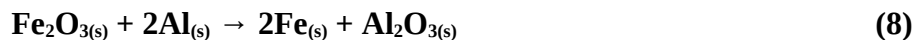


Dobiveni CO i H₂ se zatim dovode u komoru sa željeznom rudom, u kojoj reagiraju:



Željezo dobiveno ovom reakcijom je u krutom stanju i vrlo porozno, nalik na spužvu.

Termitnim procesom se zapaljuje smjesa metalnog praha, najčešće aluminijevog, zajedno s usitnjenim Fe_2O_3 . Reakcija je vrlo egzotermna, zbog čega se primjenjuje za varenje. Reakcija:



2.1.4. Primjena

Željezo je najzastupljeniji metal u primjeni i na tržištu, čineći preko 90% svjetske proizvodnje metala. Zbog niske cijene i visoke čvrstoće, željezo je česti izbor za izradu materijala koji se primjenjuju za prijenos mehaničke energije, izlažu mehaničkim opterećenjima ili kao konstrukcijski materijal npr. u brodogradnji, za proizvodnju građevinarske mašinerije, ručnih alata, tračnica, djelova automobila, trupa brodova, šipki za armiranje betona, okvira za držanje tereta u građevinama, i ostalog ⁽¹⁾.

U brodogradnji, željezo, točnije čelik, je danas najzastupljeniji materijal. Željezo je zamijenilo drvo kao materijal za izradu brodova u drugoj polovici 18. st., a tek krajem Drugog Svjetskog Rata čelik zamjenjuje željezo. Suvremena brodogradnja s čelikom podrazumijeva sastavljanje čeličnih komponenti u kompleksnu struktru broda ⁽⁴⁾. Uz okvir, osnovne komponente trupa broda su čelične ploče koje se po potrebi obrađuju rezanjem, savijanjem, varenjem. Zatim se spajaju u složenije komponente i na kraju u trup broda i njegovu superstruktru. Ostale čelične komponente za izgradnju borda su trake, razne skecije, plosnate i cilindrične šipke te cijevi. Također su potrebne komponente specijaliziranih oblika kao bulb letve, krakovi nejednake duljine, kutovi nejedake debljine i LP (longitudinalno profilirane) ploče. Više vrsta čelika se koristi u brodogradnji; različite klase blagih čelika, HSLA (eng. *high strength low alloy*) čelici, TMCP (eng. *thermo mechanical control process*) čelici, valjani čelici, čelici visoke čvrstoće, platirani čelici (za tankere kemikalija) i inox ⁽⁵⁾.



Slika 3.) Teretni brod u izgradnji. Na slici su vidljive čelične komponente trupa: okvir i ploče

Adekvatnost željeza i njegovih slitina za pojedinu primjenu određuje se ispitivanjem mehaničkih svojstava, npr. elastičnosti (Youngov modul), čvrstoće (vlačna), tvrdoće (tvrdoća po Brinellu). Čisto željezo ima relativno malu čvrstoću i tvrdoću, stoga se legira s drugim metalima ili ugljikom. Legiranjem s ugljikom se dobiva čelik, koji je znatno veće čvrstoće i tvrdoće nego li čisto željezo.

Iako se željezo pretežito koristi u metalurgiji, željezo i njegovi spojevi imaju primjenu i u industriji kao katalizatori. Željezni katalizatori se tradicionalno koriste u Haber-Boschovom procesu za dobivanje amonijaka i u Fischer-Tropschovom procesu za sintezu ugljikovodika iz $\text{CO}_{(g)}$. Željezni prah u kiselom mediju se koristi u Bechampovom procesu za redukciju nitrobenzena u aniline.

2.1.5. Korozijska željeza

Zbog svoje široke primjene, vrlo je vjerovatno da će se željezni materijal naći i u kontaktu s agresivnim medijem, uslijed čega će doći do ubrzane korozijske željeza. U najvećem broju slučajeva, agresivni mediji je morska voda.



Slika 4.) Korodirani željezni lanac uslijed djelovanja morske vode



Slika 5.) Korozijska na konstrukciji mosta

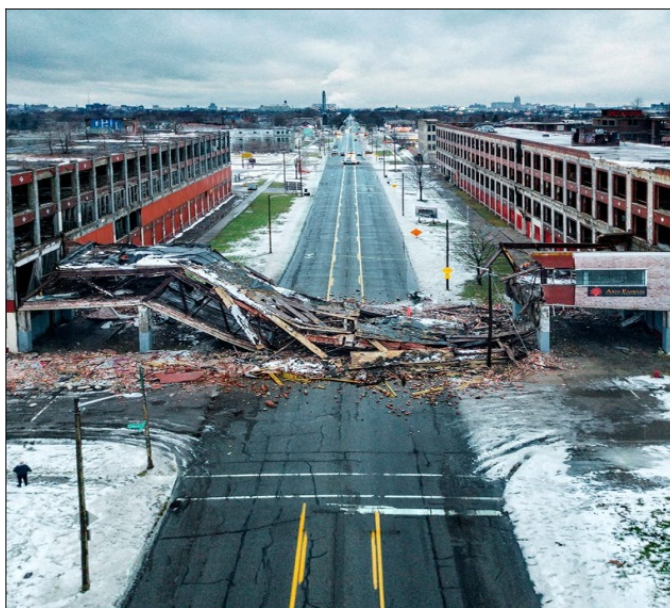


Slika 6.) Korodirani klin, postavljen za demonstraciju sile kojom hrđajuće željezo prilikom širenja može djelovati

Korozija željeza naime nije zanemariv problem. Ako se ne provedu mjere prevencije korozije ili ako se već korodirani željezni materijal ne zamijeni u pravo vrijeme, može doći do narušavanja integriteta i strukture željezne konstrukcije. To je vrlo bitno kod željezne infrastrukture, jer posljedice mogu biti velike materijalne štete ali i pogubne. Među glavnim uzrocima narušavanja mostova se navodi hrđanje željezne konstrukcije i djelova⁽⁵⁾.



Slika 7.) Most iznad rijeke Vltave, Prag



Slika 8.) Packard Bridge, Detroit



Slika 9.) Ponte Morandi viadukt, Genova

2.1.6. Zaštita željeza od korozije

Prveneciju korozije željeza, tj. hrđanja, je moguće izvesti na više načina. Kako hrđa nije pasivan sloj već permeabilan za zrak i vodu što dopušta daljne hrđanje ispod sloja, većina načina se stoga svodi na prevenciju nastajanja hrđe.

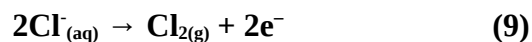
Katodna zaštita

Katodna zaštita je metoda prevencije korozije željeznog materijala kojom se željezni materijal postavi kao katoda elektrokemijske ćelije. Metoda je jednostavna, provodi se dovođenjem u kontakt ili spajanjem pomoću električnog vodiča željezni materijal s materijalom manjeg elektrodnog potencijala (npr. cink ili magnezij) tzv. “žrtvovnom anodom”, tvoreći time galvanasku ćeliju u kojoj žrtvovna anoda korodira ili se otapa umjesto željeznog materijala – katode. Ako se katodna zaštita pravilno primjeni, moguće je teoretski u potpunosti preventirati koroziju željeza. Žrtvovna anoda eventualno u potpunosti korodira ili se otopi do kraja, zbog čega ju je nužno zamijeniti u pravo vrijeme kako ne bi došlo do korozije željeza.

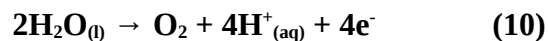


Slika 10.) Korodirana žrtvovna anoda od cinka postavljena na trup broda

Katodna zaštita također može biti izvedena pomoću ICCP (eng. *impressed current cathodic protection*) ⁽⁶⁾ sustava koji se sastoji od inertne anode napravljene od netopivog ili teško topivog materijala (platina, MMO/Ti – titanijev substrat platiran plemenitim metalom ili metalnim oksidom) i istosmjernog izvora struje, najčešće transformatorski ispravljač spojen na izmjenični izvor struje. ICCP uređaj se spaja na željezni materijal, pri čemu istosmjerna struja iz ispravljača polarizira željezni materijal čineći ga katodom i tako zaštićujući od korozije. Kod ICCP uređaja koji se primjenjuju u morskoj vodi, oksidacija $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ iona će biti pretežita reakcija kojom se razvija $\text{Cl}_{2(\text{g})}$:



U morima malog saliniteta pretežita anodna reakcija je hidroliza vode:



Galvanizacija

Galvanizacija podrazumijeva primjenu zaštitnog metalnog sloja, cinka najčešće, na površinu željeza, vrućim cinčanjem ili elektroplatiranjem. Cink se najčešće koristi jer je jeftin, dobro prijanja na željeznu površinu i u slučaju da se sloj cinka ošteti, pruža katodnu zaštitu željezu djelujući pritom kao galvanska anoda. U više korozivnijem okolišu, npr. morskoj vodi, platiranje s kadmijem je poželjnije.

Željezne slitine otporne na koroziju

Jedan od načina prevencije korozije željeza jest modifikacija njegova sastava, tj. legiranjem.

Nehrđajući čelik (inox), željezna slitina s najmanjim udjelom kroma od 11%, formira na svojoj površini pasivni sloj kromova(III)oksida (Cr_2O_3).

Cor-Ten je naziv za posebne vrsta čelika koji hrđaju puno sporije nego li ostali čelici, zbog toga što hrđa koja se formira na ovoj vrsti čelika vrlo dobro prijanja uz površinu pružajući sličnu ali manje učinkovitu zaštitu nego li pasivni slojevi ⁽⁷⁾.

2.2. Elektrokemijske metode ispitivanja korozije željeza

Kada je željezo u ravnoteži s otopinom elektrolita potencijal koji se pri tome uspostavlja označava se kao korozijski potencijal E_{kor} . Pri korozijskom potencijalu brzina anodne struje i brzina katodne struje su jednake po iznosu, a suprotne po predznaku. Njihov apsolutni iznos predstavlja korozijsku struju, I_{kor} . Struja korozije se ne može direktno izmjeriti, već se njena vrijednost eksperimentalno određuje iz polarizacijskih mjerenja.

Ukupni proces korozije željeza u kiselom mediju može se prikazati reakcijom:



koja se sastoji od osnovnih reakcija:



koje se istovremeno odvijaju na površini željeza. Potencijal koji se pri tom uspostavlja na željezu je korozijski potencijal (E_{kor}) i nalazi se između ravnotežnog potencijala željeza E_{r1} (Fe^{2+}/Fe) i ravnotežnog potencijala depolarizacije vodika E_{r2} ($2\text{H}^+/\text{H}_2$); $E_{r2} (2\text{H}^+/\text{H}_2) > E_{kor} > E_{r1} (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$.

Ako se sustav polarizira tako da se eliminiraju koncentracijska i otporna polarizacija, onda se struja I na bilo kojem potencijalu (E) definira kao:

$$I = I_1 + I_2 \quad (12)$$

gdje su I_1 i I_2 odgovarajuće struje za reakcije (11a) i (11b), koje možemo izraziti preko njihovih parcijalnih anodnih i katodnih struja:

$$I = (I_{1a} + I_{1k}) + (I_{2a} + I_{2k}) \quad (13)$$

Kako je korozijski potencijal negativniji od ravnotežnog potencijala depolarizacije vodika onda je reakcija (11b) pomaknuta u katodnu stranu odnosno u smjeru izdvajanja vodika ⁽⁸⁾ Istovremeno se reakcija (11a) pomiče u anodnu stranu, odnosno u smjeru oksidacije željeza. Zbog toga se na E_{kor} procesi taloženja željeza i ionizacije vodika mogu zanemariti jer I_{1k} i I_{2a} teže nuli pa važi:

$$I = I_{1a} + I_{2k} \quad (14)$$

Katodna struja razvijanja vodika i anodna struja otapanja željeza na nekom potencijalu E ovise o prenapetosti u skladu s Volmer-Butlerovoj jednadžbom ⁽⁸⁾:

$$I_{2k} = I_{02} \times \exp[(E_{r2} - E)/b_{2k}] \quad (15)$$

$$I_{1a} = I_{01} \times \exp[(E - E_{r1})/b_{1a}] \quad (16)$$

I_{02} je struja izmjene za reakciju vodika pri ravnotežnom potencijalu E_{r2} , a I_{01} je struja izmjene za reakciju željeza pri ravnotežnom potencijalu E_{r1} , dok su b_{2k} i b_{1a} su konstante. Slijedi da je na potencijalu E struja određena razlikom između anodne i katodne struje:

$$I = I_{01} \times \exp ((E - E_{r1})/b_{1a}) - I_{02} \times \exp ((E_{r2} - E)/b_{2k}) \quad (17)$$

Iz slike 11 se vidi da je na potencijalu korozije, E_{kor} , ukupna struja reakcije (11) jednaka nuli jer je ⁽⁹⁾:

$$|I_{kor}| = |I_{2k}| = |I_{1a}| \quad (18)$$

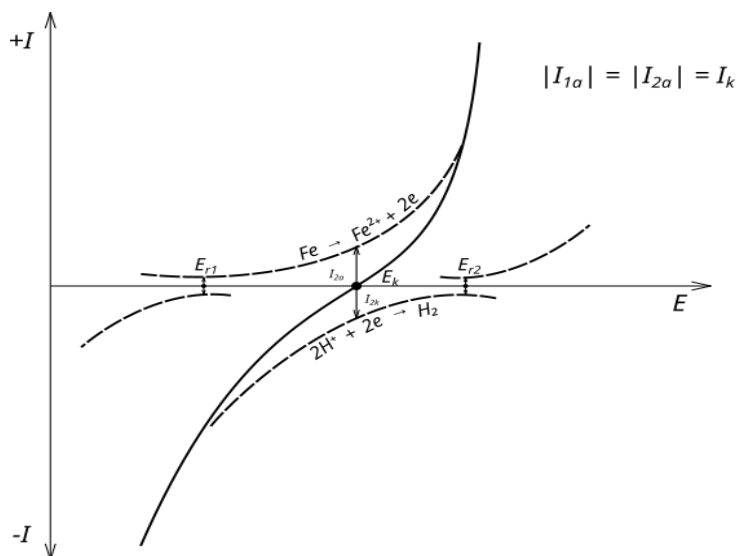
struja korozije po svom iznosu jednaka apsolutnom iznosu struje razvijanja vodika, odnosno apsolutnom iznosu struje otapanja željeza, zato vrijedi:

$$I_{kor} = I_{01} \times \exp ((E_{kor} - E_{r1})/b_{1a}) = - I_{02} \times \exp ((E_{r2} - E_{kor})/b_{2k}) \quad (19)$$

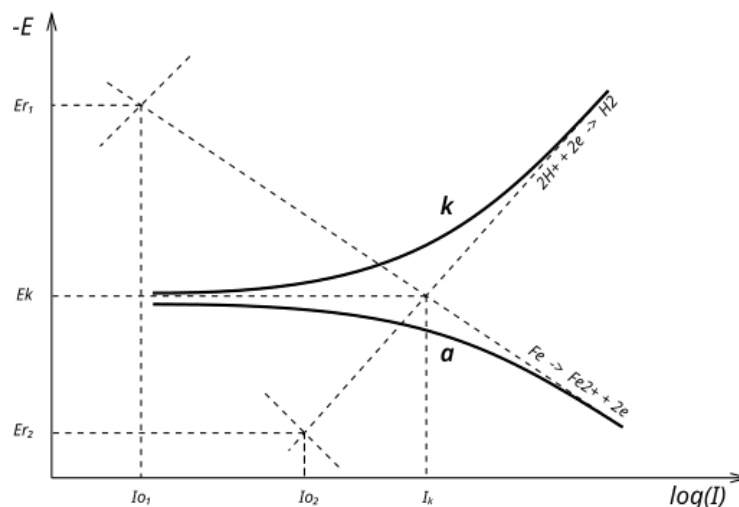
Struja korozije je u stvari analogna struji izmjene redoks reakcije i analogno Volmer-Butlerovoj jednadžbi za redoks reakciju ovisnost struje o potencijalu za korodirajući sustav možemo prikazati jednadžbom⁽¹⁰⁾:

$$I = I_{kor} [\exp((E_{kor} - E_{r1})/b_{1a}) - \exp((E_{r2} - E_{kor})/b_{2k})] \quad (20)$$

Struja korozije se određuje eksperimentalno pri čemu se mogu koristiti dvije metode: metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca, iz podataka dobivenih polarizacijom do velikih prenapona (najčešće do +/-150 mV od E_{kor}) metoda određivanjem polarizacijskog otpora, R_p , iz podataka dobivenih polarizacijom do malih prenapona (najviše do +/-10 mV od E_{kor}). Kod metode ekstrapolacijom Tafelovih pravaca polarizacija se vrši istosmjernom strujom, dok se polarizacijski otpor može odrediti polarizacijom istosmjernom strujom ili polarizacijom izmjeničnom strujom (impedancijska mjerenja).



Slika 11.) Polarizacijska krivulja otapanja željeza uz razvijanje vodika



Slika 12.) Grafički prikaz odnosa potencijal-struja pri otapanju željeza

2.1.7. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca

Anodnom i katodnom polarizacijom sustava dobiju se podaci koji u polulogaritamskom prikazu na slici 12 daju krivulje „a“ i „k“, koje u nakon nekog potencijala prelaze u pravce, poznate pod nazivom Tafelovi pravci, čiji nagibi odgovaraju vrijednostima b_a i b_k , a jednačba (20) u razmatranim područjima prelazi u Tafelove jednačbe:

$$E - E_{kor} = a_a + b_b \times \log I, \quad \text{za anodnu polarizaciju} \quad (21a)$$

$$E_{kor} - E = a_k + b_k \times \log I, \quad \text{za katodnu polarizaciju} \quad (21b)$$

gdje je I apsolutna vrijednost struje sustava na potencijalu E , dok su a_a i a_k pripadajući odsječci anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca. Iz slike 12 vidljivo je da je u presjecištu ekstrapoliranih Tafelovih pravaca zadovoljen uvjet (18), te koordinate presjecišta predstavljaju struju korozije i potencijal korozije.

Ovaj način određivanja gustoće struje korozije ima osnovnu poteškoću u prepoznavanju Tafelovih pravaca, što je uvjet za njihovu točnu ekstrapolaciju.

Često puta se u svrhu što točnijeg ekstrapoliranja Tafelovih pravaca koriste njihove teorijske vrijednosti (iz poznavanja mehanizama anodne i katodne reakcije), što također može dovesti do greške ⁽¹¹⁾. Danas su sustavi za polarizacijska mjerenja vođeni računalom ⁽¹²⁾, te se za određivanje presjecišta, odnosno određivanje korozijske struje radi softverski, što opet ne isključuje mogućnost pogreške.

Veliki raspon potencijala koji se koriste pri mjerenju mogu znatno promijeniti površinu elektrode te može je potrebno između mjerenja ponovo obraditi površinu elektrode što zna biti vrlo zahtjevno. Prilikom mjerenja može doći i do pojave koncentracijske polarizacije uzrokovane prevelikom brzinom reakcije što može spriječiti određene elektroaktivne vrste na elektrodu zadovoljavajućom brzinom i proces postaje difuzijski kontroliran. Utjecaj koncentracijske polarizacije može se umanjiti miješanjem otopine u kojoj je uronjena elektroda. Ako je elektroda izložena prevelikoj jakosti struje otpor koji se pojavljuje na spoju radne i referentne elektrode također može negativno utjecati na rezultate mjerenja jer se ne prikazuje točan potencijal na radnoj elektrodi. Svi navedeni nedostaci mogu uzrokovati smanjenje linearnog područja do točke u kojoj je otežana ekstrapolacija Tafelovih pravaca.

2.1.8. Metoda određivanjem polarizacijskog otpora (R_p)

Ovom metodom obrađuju se podaci dobiveni polarizacijom elektrode u blizini korozijskog potencijala (± 10 mV u odnosu na E_{kor}) gdje postoji linearna ovisnost struje o potencijalu. Diferenciranjem jednadžbe (20) po E uz zamjenu da je $b_a = 2,3 \times b_{1a}$, a $b_k = 2,3 \times b_{2k}$ ⁽¹³⁾:

$$dI/dE = 1/R_p = 2,3 \times I_{kor} (1/b_a + 1/b_k) \quad (22)$$

pa je:

$$I_{kor} = (b_a \times b_k) / (2,3 \times R_p \times (b_a + b_k)) \quad (23)$$

a uz :

$$B = (b_a \times b_k) / (b_a + b_k) \quad (24)$$

korozijska struja jednaka je:

$$I_{kor} = B / (2,3 \times R_p) \quad (25)$$

Jednadžba (23) poznata je kao Stern-Gearyjeva jednadžba po autorima koji su je prvi izveli ⁽¹⁰⁾, pa se ova metoda određivanja struje korozije naziva Stern-Gearyjeva metoda.

Polarizacijska mjerenja se rade u blizini potencijala korozije, pa se kroz dobivene točke provlači pravac, čiji nagib se uzima za R_p . Male vrijednosti potencijala prilikom polarizacije ima nekoliko prednosti ⁽¹¹⁾:

- izbjegava se oštećenje površine elektrode
- izbjegava se utjecaj difuzijskih procesa
- za male vrijednosti polarizacije eksperimentalna polarizacijska krivulja prikazuje linearnu ovisnost o potencijalu primijenjene struje

Glavni nedostatak ove metode je nemogućnost direktnog računanja Tafelovih konstanti već se one moraju teorijski pretpostaviti ili zasebno računati iz Tafelovih pravaca. Drugi nedostatak je da prikazani podatci mogu u određenom dijelu odstupati od linearnosti pa dobivena vrijednost R_p nije u potpunosti točna.

2.1.9. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Vrijednost polarizacijskog otpora može se dobiti i iz impedancijskih mjerenja gdje se elektroda polarizira na potencijalu korozije primjenom izmjeničnog potencijala amplitude ± 5 mV. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija proučava odgovor sustava na primjenu periodičnog (sinusoidnog) signala male amplitude. Dobiveni rezultati se mogu dovesti u korelaciju s mnogo varijabli: korozijom, brzinom kemijske reakcije, dijaelektričnim svojstvima sustava, mikrostrukturom elektrode i ostalim ⁽¹⁴⁾. Može se koristiti i za predviđanje ponašanja kemijskih senzora i gorivih ćelija. Brzina strujanja nabijenih čestica (tok struje) ovisi o omskome otporu elektrode i elektrolita kao i o brzini reakcije između elektrode i elektrolita na površini elektrode. Struktura površine elektrode je također bitna da bi se osigurao uniformni tok struje i anomalije na površini elektrode mogu ograničiti tok. Prilikom mjerenja pretpostavlja se da je površina elektrode glatka i da ima jednostavnu kristalografsku strukturu. Mjerenja se odvijaju primjenom izmjeničnog signala u različitom frekvencijskom području.

Izraz za impedanciju (Z) se može prikazati analogno izrazu za Ohmov zakon:

$$Z(\omega) = E(\omega) / I(\omega) \quad (26)$$

gdje su frekvencija ulaznog signala ω (frekvencija izražena u rad/s):

$$\omega = 2\pi f \quad (27)$$

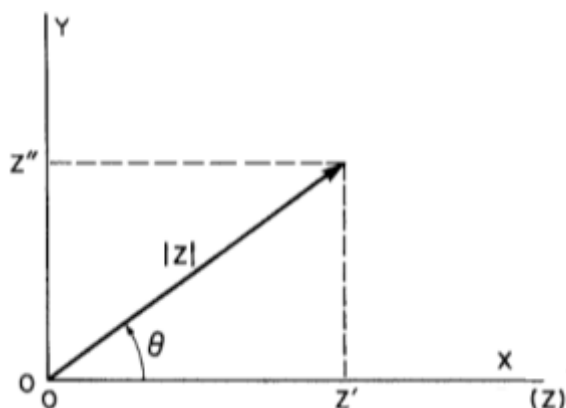
Jedinica u kojoj se impedancija izražava je Ohm [Ω].

Izraz za impedanciju se u literaturi češće prikazuje kao zbroj realnog dijela koji obuhvaća utjecaj omskog otpora i imaginarnog dijela koji obuhvaća utjecaj kapaciteta dvosloja na granici faza:

$$Z = Z' + iZ'' \quad (28)$$

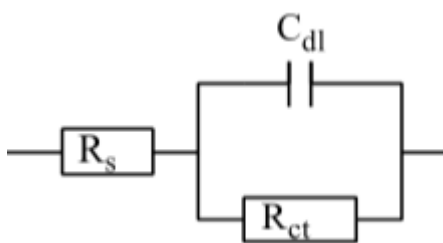
Ovakav izraz je dobiven numeričkom analizom vektorskog prikaza impedancije ⁽¹⁵⁾. Na slici 13 je vidljiv vektorski prikaz u kojemu se na x osi označava realna komponenta

impedancije Z' a na y osi imaginarni dio impedancije iZ'' sa faznim kutom θ . Imaginarna jedinica $i = \sqrt{-1}$ naznačava okretanje za vrijednost $\pi/2$ u smjeru obrnutome od smjera kazaljke na satu.



Slika 13.) Vektorski prikaz impedancije

Impedancija se može sastojati samo od realnog dijela ako razlika faza između potencijala i jakosti struje izlaznog signala iznosi $\theta = 0$. Tada prikazuje linearni otpor i neovisna je o frekvenciji ali to nije slučaj u rasponu svih frekvencija koje se koriste. Podatci dobiveni o impedanciji se obrađuju u odnosu na određeni strujni krug koji predstavlja model fizikalnih procesa koji se odvijaju u ispitivanome sustavu ⁽¹⁶⁾. Elektroda koja korodira odgovara Randlesovim modelu (slika 14).



Slika 14.) Randlesov model

Model prikazuje otpor otopine R_s serijski spojen s paralelnim spojem C_{dl} koji predstavlja utjecaj kapaciteta dvosloja i otpora prijenosu naboja (R_{ct}), koji u slučaju korozije predstavlja polarizacijski otpor R_p . Vrijednost impedancije se dobiva iz jednadžbe:

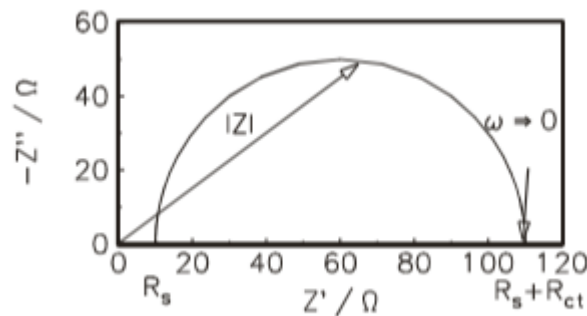
$$Z = Z' + iZ'' = R_s + 1/(1/R_p) + i\omega C_{dl} \quad (29)$$

Površina elektrode u kontaktu s elektrolitom je često nehomogena, zbog njene grube površine, utjecaja korozije (pitting korozija) i ostalog. Te nehomogenosti utječu na impedanciju, a u modelima se predstavljaju elementom CPE (eng. *constant phase element*) te koriste umjesto elementa C_{dl} . Vrijednost impedancije u tom slučaju je :

$$Z = Z' + iZ'' = R_s + 1/(1/R_p) + Q(i\omega)^n \quad (30)$$

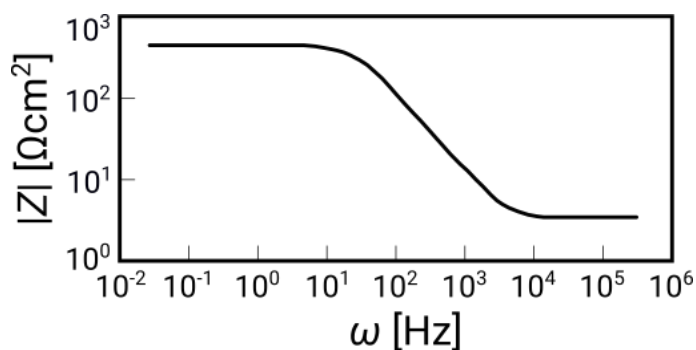
Koeficijent Q je kombinacija svojstava površine i elektrodne vrste. Eksponent n ima vrijednosti u rasponu između -1 i 1. Vrijednost -1 je karakteristika električnog induktiviteta, vrijednost 1 odgovara kapacitivnom otporu, vrijednost 0 odgovara otporu otpornika i vrijednost 0,5 odgovara otporu difuzijskog sloja.

Rezultati se grafički prikazuju na dijagramu Z'' vs Z' u obliku polukruga koji siječe apscisu. Ovakav prikaz se naziva Nyquistov dijagram ili kompleksni dijagram (slika 15). Vrijednosti R_s i $R_{ct} + R_s$ se očitavaju na mjestima gdje polukrug siječe os apscisu. Utjecaj imaginarne komponente se očitava na maksimumu frekvencije koja odgovara vrhu polukruga $\omega = 1/R_{ct}C_{dl}$. Ovaj sustav ima nekoliko ograničenja. Kada ω teži u beskonačnost (∞) onda je vrijednost impedancije $Z = R_s$ i θ teži u 0, a kada ω teži u 0 onda je $Z = R_s + R_{ct}$.

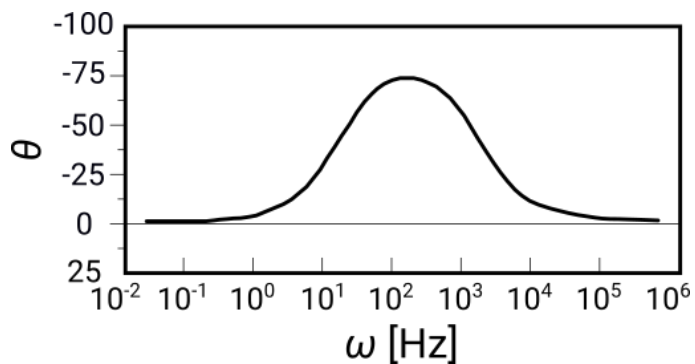


Slika 15.) Nyquistov dijagram

Uz Nyquistov dijagram se najčešće prilaže i Bodeov dijagram koji daje uvid u frekvencijski odziv ispitivanog sustava, tj. ovisnost mjerenih parametara sustava o frekvenciji unosne veličine. U slučaju elektrolitske ćelije, unosna veličina je polarizacijski napon.



Slika 16a.) Bodeov dijagram - frekvencijski odziv impendancije



Slika 16b.) Bodeov dijagram - fazni pomak odziva

Da bi se podatci dobiveni mjerenjem mogli smatrati važećima moraju biti zadovoljeni određeni uvjeti:

- ovisnost struje o potencijalu mora biti linearna
- odgovor sustava mora ovisiti samo o unesenom signalu

- sustav mora biti stabilan odnosno mora se vratiti u početno stanje nakon primjene ulaznog signala realna i imaginarna komponenta impedancije moraju imati konačne vrijednosti duž cijelog raspona frekvencija i moraju težiti prema konstantnim vrijednostima za frekvencije $\omega \rightarrow 0$ i $\omega \rightarrow \infty$.

Mjerenja se lako izvode koristeći ovu metodu i lako se automatiziraju. Metoda je nedestruktivna i brza pa nije potrebno promijeniti elektrodu nakon izvođenja mjerenja. Glavni nedostatak metode leži u dvosmislenosti podataka tijekom interpretacije rezultata u nekim slučajevima. Prikazivanje rezultata u odnosu na model idealnog strujnog kruga koji predstavlja reakciju u sustavu može biti neadekvatno zbog toga što takav model predstavlja idealni odnos svojstava sustava dok u realnim sustavima svojstva mogu samo aproksimirati idealnost u ograničenom području frekvencija.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Korozijska ćelija

U ovom je radu kao korozijska ćelija korištena troelektrodna ćelija; radna elektroda, referentna elektroda i protuelektroda. Elektrode su postavljene uvijek u istome položaju prilikom mjerenja tako da je protuelektroda postavljena nasuprot radne elektrode, a referentna elektroda se nalazila uz radnu elektrodu.

3.2. Elektrode

Kao radnu elektrodu koristili smo željezo cilindričnog oblika sa strane zaštićenog slojem epoksidne smole, a površina radne elektrode izložena djelovanju otopine iznosila je $0,196 \text{ cm}^2$.

Protuelektroda je bila platinska elektroda, a kao referentna elektroda služila je Ag-AgCl elektroda u $3\text{M KCl}_{(\text{aq})}$. Elektrode su se spajale na Solartronov potencijostat-galvanostat koji je elektrolitskoj ćeliji pružao vanjski izvor napona i putem kojeg su se provodile različite metode rada ćelije te mjerenje procesnih parametara.

Prije provodbe eksperimenta, radnu elektrodu je bila brušena brusnim papirom (SiC) finoće 800. Zatim je slijedilo ispiranje elektrode destiliranom vodom, postavljanje u ultrazvučnu kupelj radi odstranjivanja eventualno zaostalih krutih čestica na površini elektrode i na kraju ispirana s 96% etanolom radi odstranjivanja masnih i/ili uljastih naslaga.

Tako pripremljena radna elektroda je spremna za primjenu u eksperimentu.

3.3. Otopine

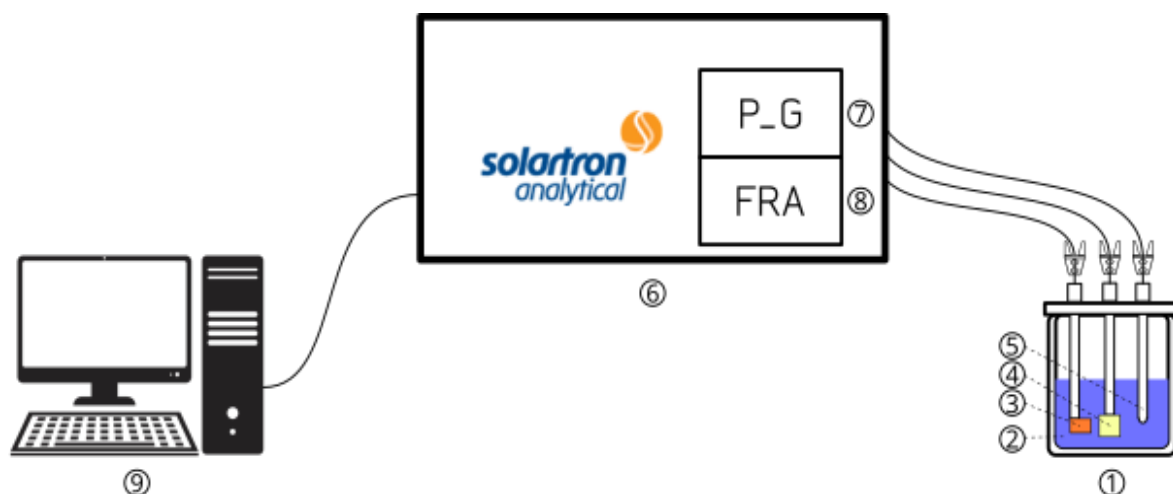
Kao otopina elektrolita, a ujedno i korozivni medij, služila je vodena otopina HCl-a različitih koncentracija uz dodatak NaCl u iznosu od 30 g NaCl na 1 L otopine.

Elektrolit se iz izvorne otopine HCl (36%, gustoće $1,18 \text{ kg/L}$) pripremio razrjeđivanjem s destiliranom vodom do koncentracije od $0,1 \text{ M}$. U tako priređenu otopinu $0,1 \text{ M HCl}$ dodao

se NaCl u iznosu od 30 g po 1 L otopine. Otopine od 0,01 M i 0,0001 M HCl su se dobivale razrjeđivanjem pripravljene 0,1M otopine HCl + 30 g/L NaCl s destiliranom vodom, uz dodatak potrebne količine NaCl kako bi koncentracija NaCl i u tim otopinama bila 30 g/L.

3.4. Aparatura

Na slijedećoj slici je prikazana shema spojene aparature spremne za provedbu eksperimenta.



Slika 17.) Shema aparature

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1.) Korozijska ćelija | 7.) Solartronov P_G (potenciostat - galvanostat) |
| 2.) Otopina elektrolita | 8.) Solartronov FRA (analizator odziva na frekvencijske pobude) |
| 3.) Radna elektroda | 9.) PC s instaliranim programskim sučeljem za <i>Solartron analytical</i> |
| 4.) Protuelektroda | |
| 5.) Referentna elektroda | |
| 6.) Solartron analytical uređaj | |

3.5. Provođenje mjerenja

Kada se sastavljena korozivna ćelija preko elektroda pomoću kablova s kliještima spoji na Solartron *analytical* uređaj, može se započeti s eksperimentalnim radom. Solartronov uređaj je dalje spojen na računalo na kojemu je instalirano programsko sučelje putem kojeg se upravlja uređajima, te pohranjuju i obrađuju prikupljeni podaci. Radom Solartronovog P_G upravljalo se programom CorrWare, dok se radom Solartronovog FRA (analizator odziva na frekvencijske pobude) upravljalo programom Zplot. Obrada rezultata polarizacijskih mjerenja rađena je programom CorrView, a impedancijskih programom ZView2. Sve navedene programe je razvila tvrtka Solartron.

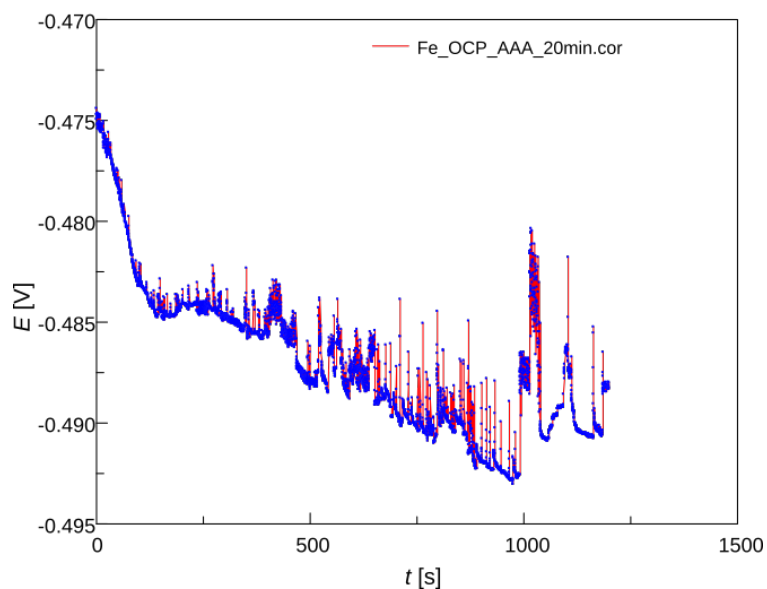
Svaki eksperiment se sastojao od praćenja promjena potencijala radne elektrode s vremenom pri otvorenom strujnom krugu (E_{OCP} - *Open Circuit Potential*) i polarizacijskih mjerenja. Polarizacijsko mjerenje u uskom području potencijala ($\pm 0,01$ V vs. E_{OCP}) u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga provodilo se brzinom promjene potencijala od 0,5 mV/s, a polarizacijsko mjerenje u širokom rasponu potencijala ($\pm 0,15$ V vs. E_{OCP}) brzinom promjene potencijala 2 mV/s. U oba slučaja polarizacija se izvodila od E_{OCP} prema katodnoj granici, te nazad do anodne granice. Impedancijsko mjerenje se provodilo u rasponu frekvencija od 100 kHz do 50 mHz na potencijalu otvorenog strujnog kruga uz izmjeničnu pobudu amplitude 5 mV. Eksperiment je započinjao stajanjem radne elektrode na E_{OCP} 10 minuta, a zatim bi se izvršilo polarizacijsko mjerenje u malom području potencijala. Nakon toga bi elektroda ponovo stajala na E_{OCP} 10 minuta a zatim bi se pokrenulo impedancijsko mjerenje. Po završetku impedancijskog mjerenja elektroda bi ponovno stajala E_{OCP} 10 minuta nakon čega bi se pokrenulo polarizacijsko mjerenje u širokom rasponu potencijala. Po završetku mjerenja, elektroda bi se vadila iz otopine i pripremala na prethodno opisani način za novi eksperiment.

4. REZULTATI

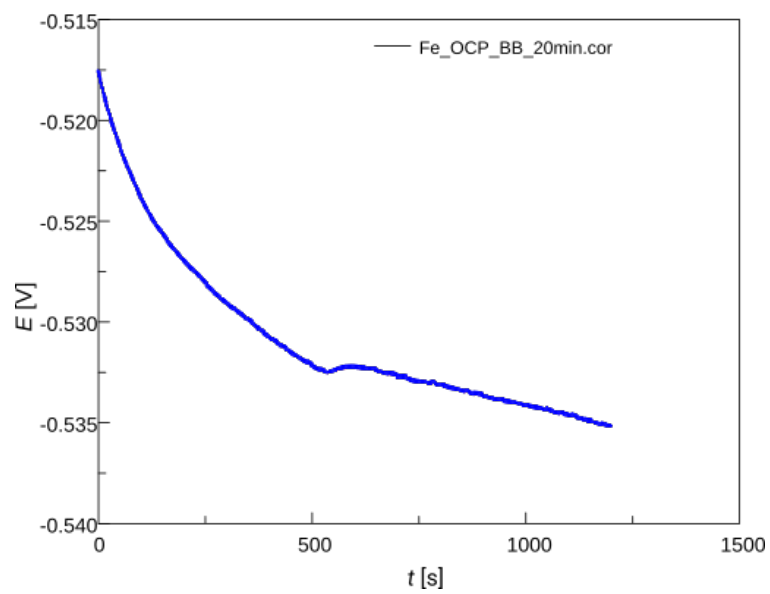
Slijedi prikaz i obrada rezultata dobivenih mjerenjima u otopinama s 1×10^{-1} , 1×10^{-3} i 1×10^{-4} M HCl, uz dodatak od 30 g/dm³ NaCl u svaku otopinu. Otopina s 1×10^{-1} M HCl je označena s oznakom AAA u nazivu, otopina s 1×10^{-3} M HCl oznakom BB i otopina s 1×10^{-4} M HCl oznakom DD.

4.1. Mjerenja promjene potencijala otvorenog strujnog s vremenom

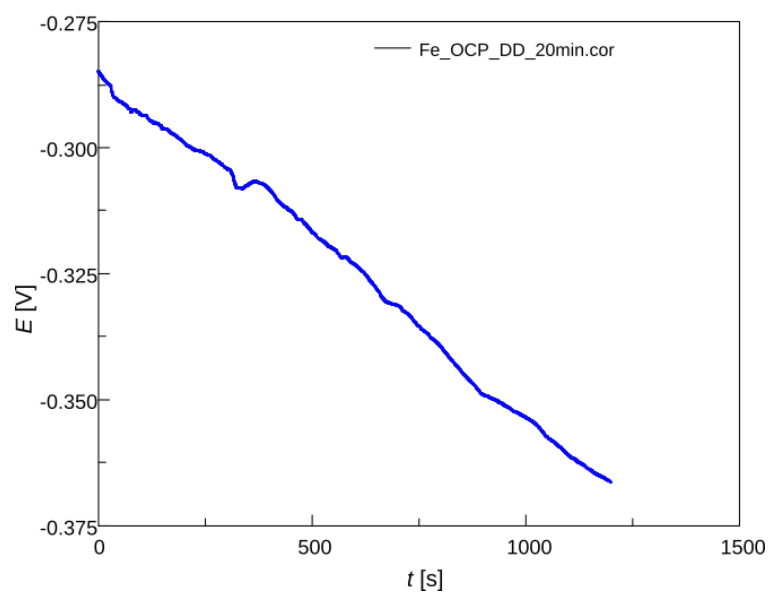
Na slikama od 18 do 20 prikazane su promjene potencijala željeza u otvorenom strujnom krugu ćelije tijekom 20 minuta za pojedinu ispitivanu otopinu.



Slika 18.) Ovisnost potencijala željeza u otvorenom strujnom krugu o vremenu ($E_{\text{OCP}} - t$) za otopinu AAA



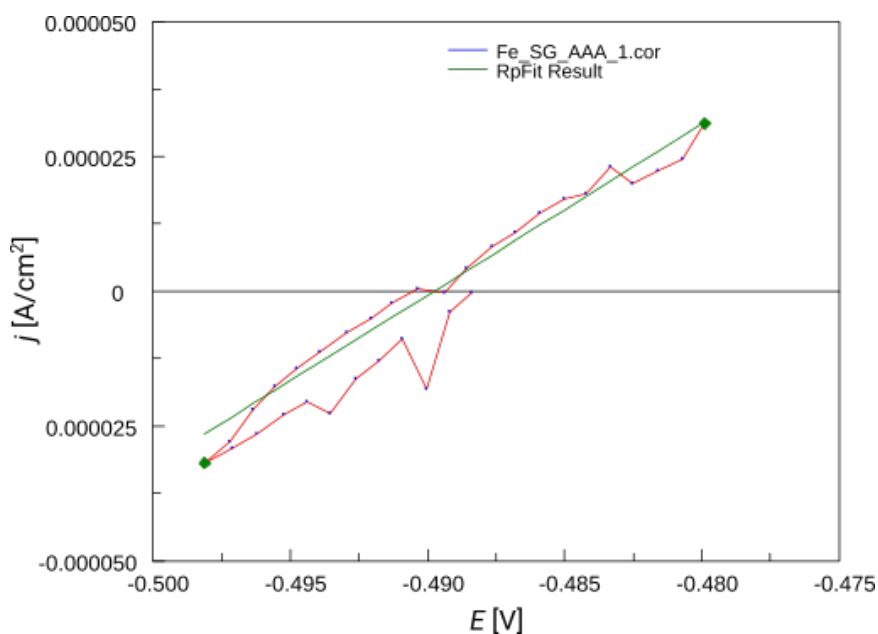
Slika 19.) Ovisnost potencijala željeza u otvorenom strujnom krugu o vremenu ($E_{\text{OCP}} - t$) za otopinu BB



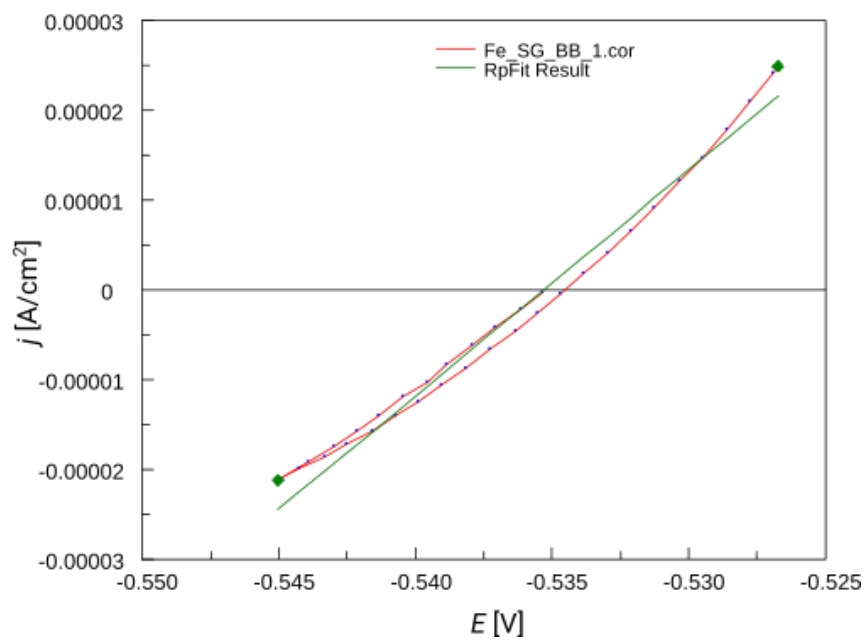
Slika 20.) Ovisnost potencijala željeza u otvorenom strujnom krugu o vremenu ($E_{\text{OCP}} - t$) za otopinu DD

4.2. Polarizacijska mjerenja u uskom području potencijala

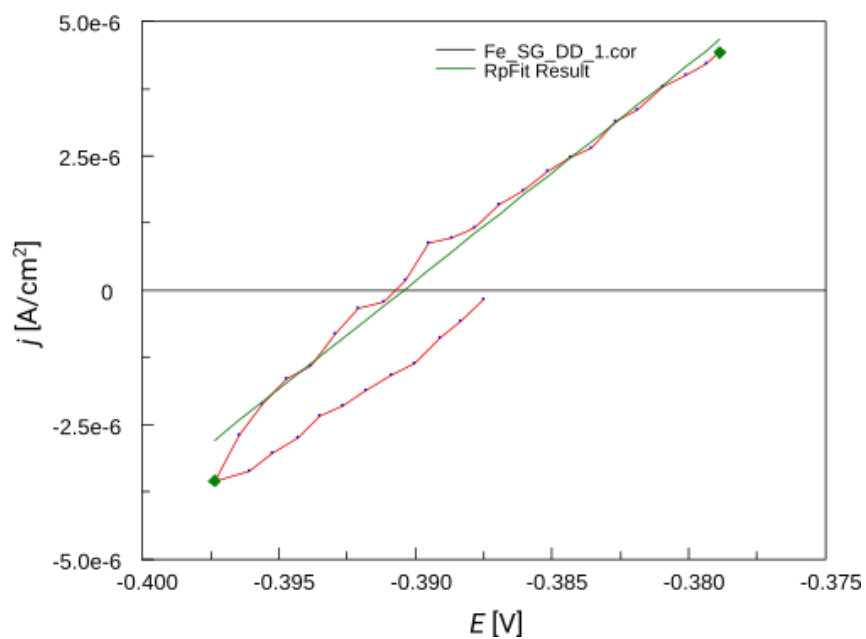
Dobiveni rezultati polarizacijskih mjerenja u uskom području potencijala ($\pm 0,01$ V vs. E_{OCP}) uz brzinu promjene potencijala od 0,5 mV/s u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga prikazani su redom na slikama od 21 do 23. Polarizacijski otpor određen je linearnom regresijom kroz sve točke između katodne i anodne granice potencijala, a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 2.



Slika 21.) Polarizacijska krivulja snimljena na željezu u otopini 1×10^{-1} M HCl + 30 g/L NaCl metodom linearne polarizacije s regresijskim pravcem.



Slika 22.) Polarizacijska krivulja snimljena na željezu u otopini 1×10^{-2} M HCl + 30 g/L NaCl metodom linearne polarizacije s regresijskim pravcem.



Slika 23.) Polarizacijska krivulja snimljena na željezu u otopini 1×10^{-4} M HCl + 30 g/L NaCl metodom linearne polarizacije s regresijskim pravcem.

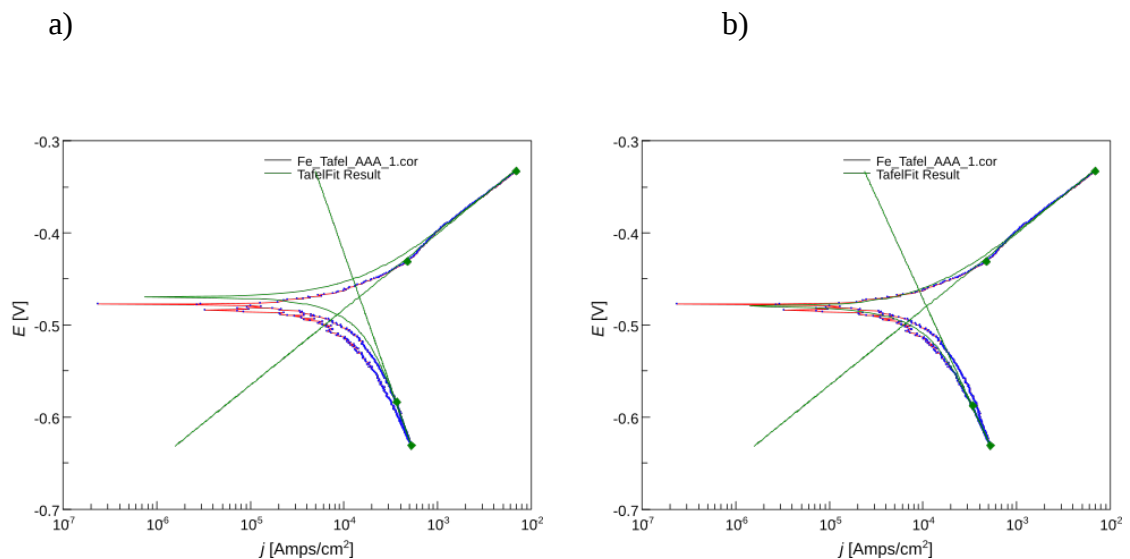
Tablica 2.) Vrijednosti polarizacijskog otpora u različitim otopinama određene linearnom regresijom kroz podatke prikazane na slikama 21, 22 i 23.

koncentracija HCl [M]	R_p^1 [$\Omega \times \text{cm}^2$]
1×10^{-1}	315
1×10^{-2}	403
1×10^{-4}	2463

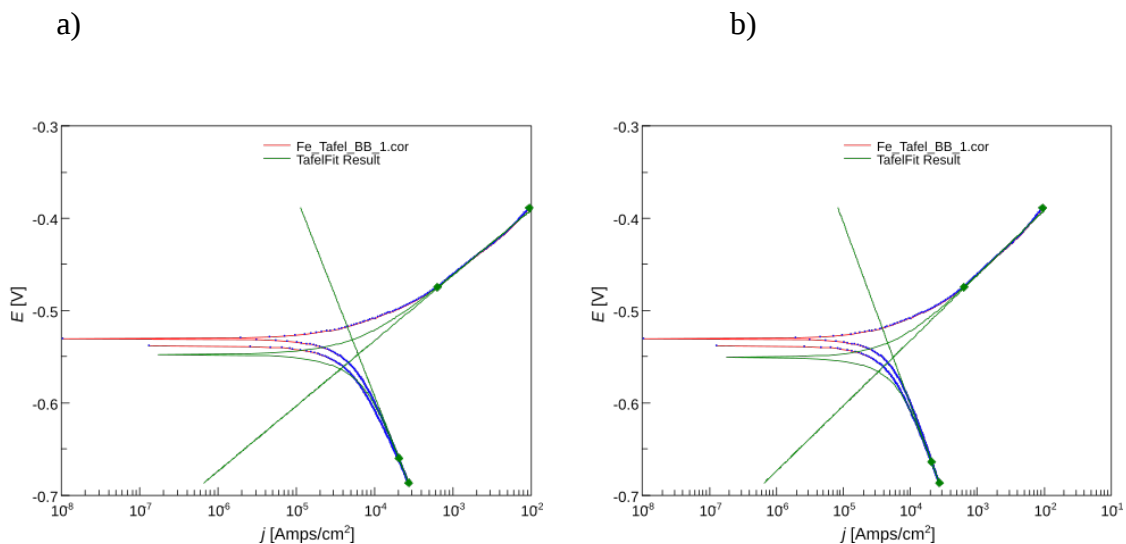
4.3. Polarizacijska mjerenja u širokom području potencijala

Dobiveni rezultati polarizacijskih mjerenja u širokom području potencijala ($\pm 0,15$ V vs. E_{OCP}) u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga prikazani su redom na slikama od 24 do 26.

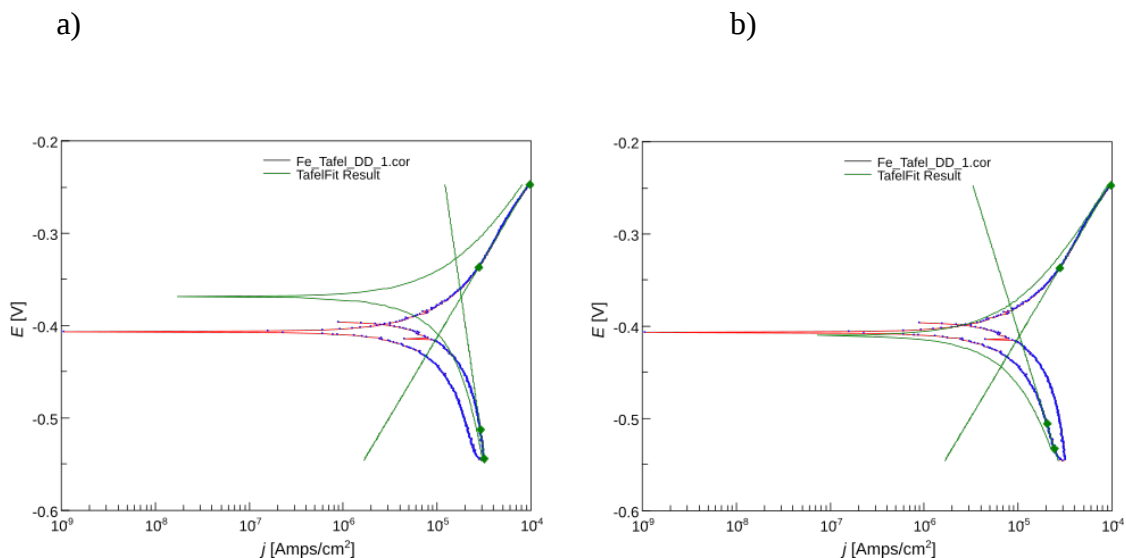
Iz dobivenih podataka prvo su linearnom regresijom određeni pripadajući anodni i katodni Tafelovi pravci sa svojim nagibima, a onda je iz njihovog presjeka određena konstanta B , potencijal korozije i gustoća struje korozije. Dobiveni parametri sa silaznim katodnim pravcem se nalaze u tablici 3, a s uzlaznim pravcem u tablici 4.



Slika 24.) Polarizacijska krivulja snimljena na željezu u otopini 1×10^{-1} M HCl + 30 g/L NaCl u širokom području potencijala, $E_{\text{OCP}} \pm 0,150$ V, dobivena uz brzinu promjene potencijala od 2,0 mV/s zajedno s regresijskim anodnim i silaznim (a) ili uzlaznim (b) katodnim pravcima i pripadajućim simulacijskim krivuljama.



Slika 25.) Polarizacijska krivulja snimljena na željezu u otopini 1×10^{-2} M HCl + 30 g/L NaCl u širokom području potencijala, $E_{\text{OCP}} \pm 0,150$ V, dobivena uz brzinu promjene potencijala od 2,0 mV/s zajedno s regresijskim anodnim i silaznim katodnim pravicima i pripadajućim simulacijskim krivuljama.



Slika 26.) Polarizacijska krivulja snimljena na željezu u otopini 1×10^{-4} M HCl + 30 g/L NaCl u širokom području potencijala, $E_{\text{OCP}} \pm 0,150$ V, dobivena uz brzinu promjene potencijala od 2,0 mV/s zajedno s regresijskim anodnim i silaznim katodnim pravicima i pripadajućim simulacijskim krivuljama.

Tablica 3.) Vrijednosti nagiba Tefeolovog pravca u različitim otopinama za prvo katodno područje određene linearnom regresijom kroz podatke prikazane na slikama

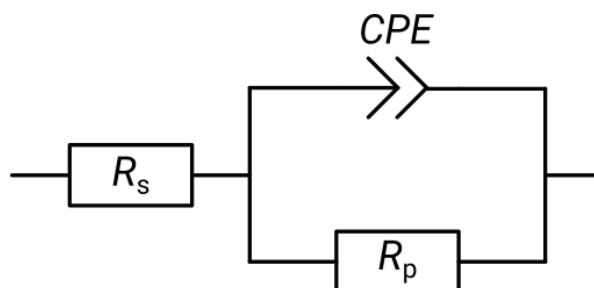
koncentracija HCl [M]	E_{kor} [V]	$j_{kor} \times 10^{-5}$ [A/cm ²]	b_{k1} [mV]	b_a [mV]	B_{k1} [mV]
1×10^{-1}	-0,46944	14,605	-289,95	82,358	115,032
1×10^{-2}	-0,54741	6,1666	-215,89	70,697	105,121
1×10^{-4}	-0,3689	1,811	-704,82	170,82	225,463

Tablica 4.) Vrijednosti nagiba Tefeolovog pravca u različitim otopinama za drugo katodno područje određene linearnom regresijom kroz podatke prikazane na slikama

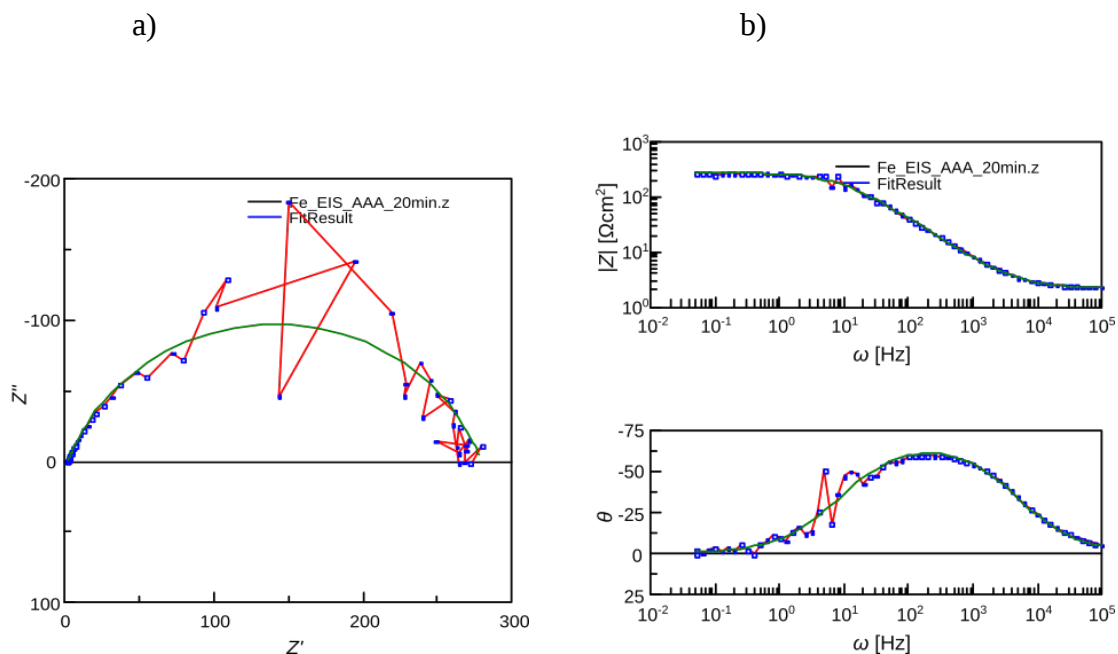
koncentracija HCl [M]	E_{kor} [V]	$j_{kor} \times 10^{-5}$ [A/cm ²]	b_{k1} [mV]	b_a [mV]	B_{k1} [mV]
1×10^{-1}	-0,46944	10,915	-221,42	82,358	131,134
1×10^{-2}	-0,54741	5,5389	-196,65	70,697	110,379
1×10^{-4}	-03689	1,0362	-328,41	170,82	355,981

4.4. Impedancijska mjerenja

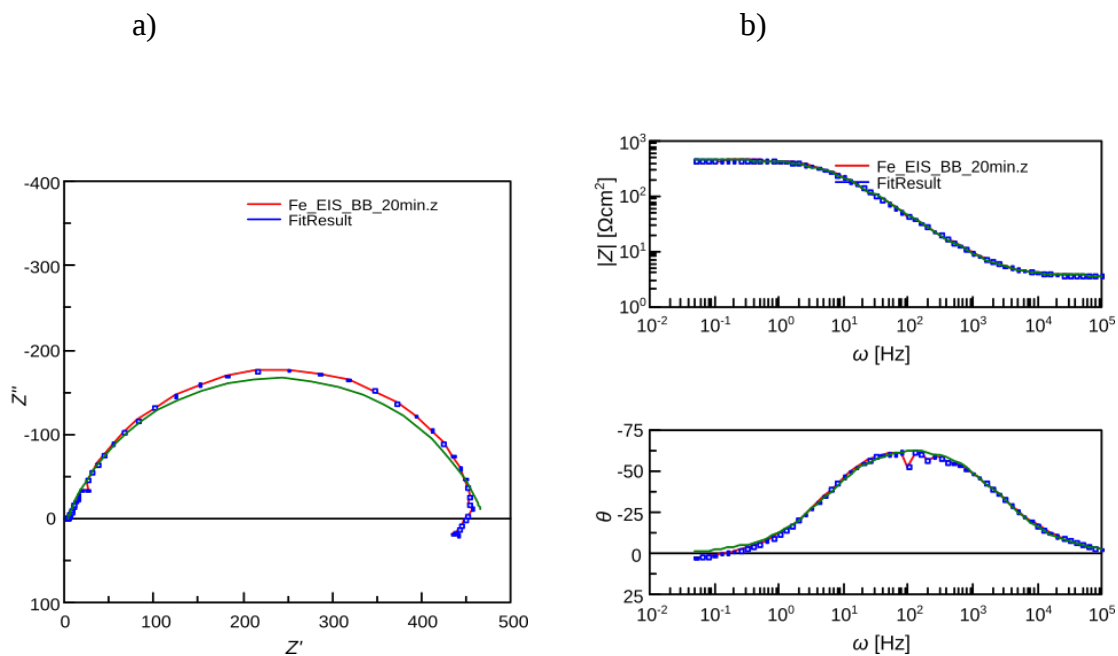
Rezultati impedancijskih mjerenja oko E_{OCP} prikazani su redom na slikama od 28 do 30 u Nyquistovom i Bodeovom prikazu. Dobiveni impedancijski spektri podvrgnuti su nelinearnoj regresijskoj analizi koristeći Randlesov model prikazan na slici 27, a dobiveni parametri nalaze se u tablici 5.



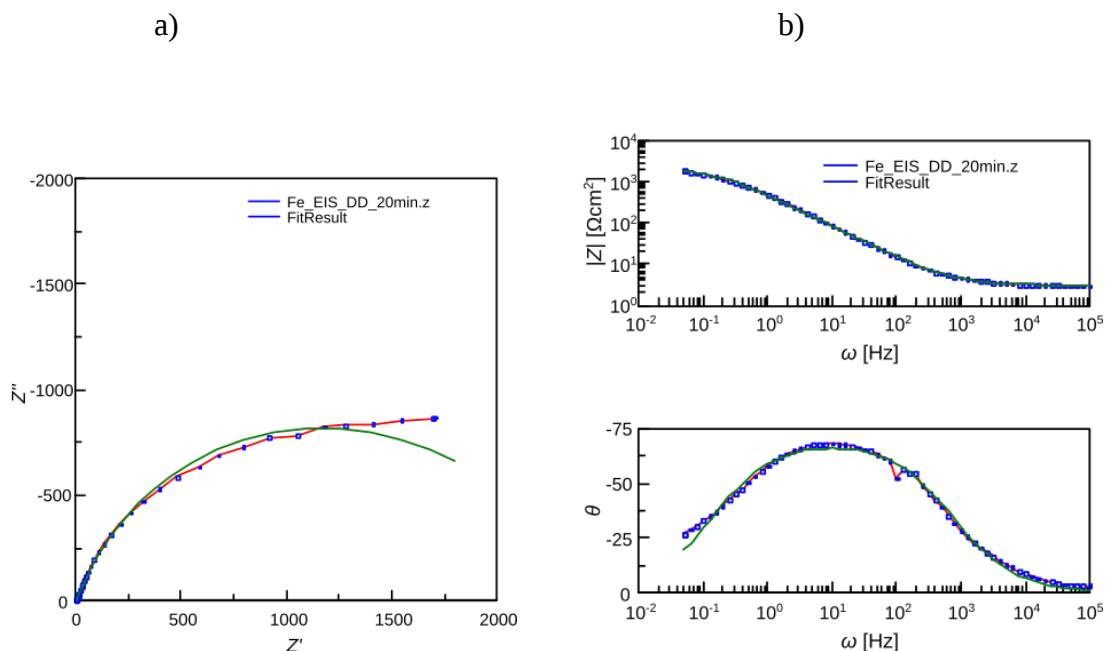
Slika 27.) Randlesov model korišten za nelinearnu regresijsku analizu



Slika 28.) Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskog spektra snimljenog na željezu u otopini 1×10^{-1} M HCl + 30 g/L NaCl na E_{OCP} . Zelena krivulja predstavlja simulacijske podatke dobivene iz odgovarajućeg Randlesovog modela



Slika 29.) Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskog spektra snimljenog na željezu u otopini 1×10^{-2} M HCl + 30 g/L NaCl na E_{OCP} . Zelena krivulja predstavlja simulacijske podatke dobivene iz odgovarajućeg Randlesovog modela



Slika 30.) Nyquistov (a) i Bodeov (b) prikaz impedancijskog spektra snimljenog na željezu u otopini 1×10^{-4} M HCl + 30 g/L NaCl na E_{OCP} . Zelena krivulja predstavlja simulacijske podatke dobivene iz odgovarajućeg Randlesovog modela

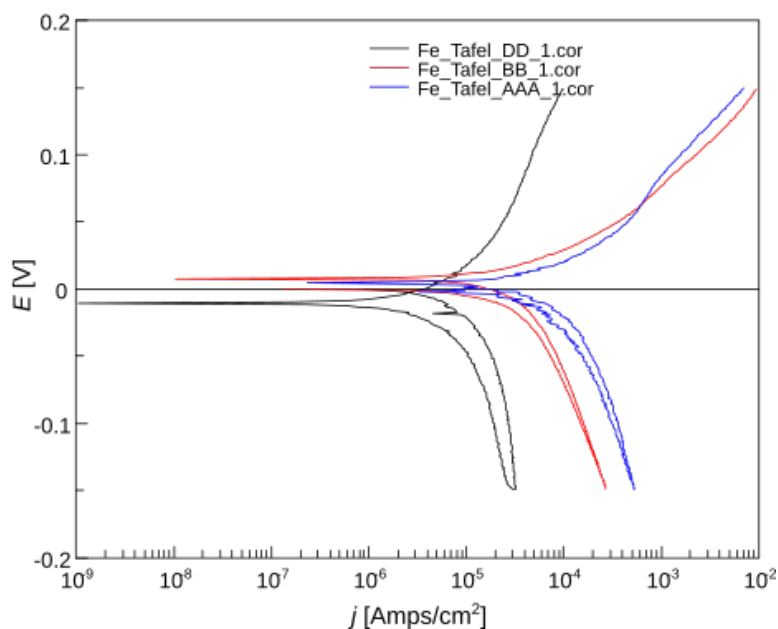
Tablica 5.) Vrijednosti parametara ekvivalentnog strujnog kruga na slici 27 u različitim otopinama određene kroz podatke prikazane na slikama od 28 do 30.

koncentracija HCl [M]	$R_s [\Omega \times \text{cm}^2]$	$Q_{\text{CPE}} [\Omega \times \text{cm}^2]$	n	$R_p^2 [\Omega \times \text{cm}^2]$
0.1	2,127	0,0001555	0,77916	278
0.01	3,518	0,00013457	0,78922	466
0.0001	3,064	0,00046949	0,77627	2354

5. RASPRAVA

U ovom radu provedeno je ispitivanje korozije uzorka željeza u kiselim kloridnim otopinama. Ispitivanje je provedeno u troelektrodnoj korozijskoj ćeliji, s različitim koncentracijama klorovodične kiseline (0,1 M, 0,01 M i 0,0001 M) uz konstantnu količinu klorida (30 g NaCl/ L otopine). Struja korozije u ispitivanim sustavima određena je Tafelovom metodom i metodom polarizacijskog otpora iz mjernih podataka priloženih u poglavlju 4.

Na slici 31 prikazane su normirane krivulja snimljenih tijekom provođenja polarizacijskih mjerenja u širokom rasponu potencijala (+/- 150 mV). Pojedine krivulje sa svojim regresijskim (Tafelovim) pravcima su prikazane na slikama od 24 do 26. Oznake u nazivu odgovaraju mjerenjima u pojedinim otopinama: AAA u otopini koncentracije 0,1 M HCl, BB u otopini koncentracije 0,01 M HCl i DD u otopini koncentracije 0,0001 M HCl.



Slika 31.) Dobivene normirane polarizacijske krivulje iz eksperimentalnih krivulja prikazanih na slikama od 24 do 26

Na osnovu slike 31 i tablica 3 i 4 može se zaključiti da smanjenjem koncentracije kiseline dolazi do opadanja struje korozije, kao i do promjena u nagibima Tafelovih pravaca.

Radi promjena u nagibima Tafelovih pravaca s promjenom koncentracije prilikom određivanja struje korozije iz Stern-Geary jednadžbe potrebno je svaki put koristiti odgovarajuće vrijednosti za b_a i b_k . Da bi to mogli potrebno je pokraj polarizacijskog otpora za svako mjerenje odrediti b_a i b_k pri visokim prenaponima, što dovodi do oštećenja površine elektrode, čime se gubi glavna prednost metode. Primjenom odgovarajućih Tafelovih nagiba i polarizacijskih otpora, vrijednosti struje korozije izračunate iz mjerenja u užem području potencijala (+/-10 mV) nalaze se u tablici 6, a iz impedancijskih mjerenja u tablici 7.

Tablica 6. Korozijski parametri dobiveni polarizacijskim mjerenjima

koncentracija HCl [M]	$R_p^1 [\Omega \times \text{cm}^2]$	$B [\text{mV}]$	$j_{\text{kor}} \times 10^{-5} [\text{A}/\text{cm}^2]$
1×10^{-1}	315	115.032	15.877
1×10^{-2}	403	105.121	11.341
1×10^{-4}	2463	225.463	3.980

Tablica 7. Korozijski parametri dobiveni polarizacijskim mjerenjima pri visokim prenaponima i EIS-om

koncentracija HCl [M]	$R_p^2 [\Omega \times \text{cm}^2]$	$B [\text{mV}]$	$j_{\text{kor}} \times 10^{-5} [\text{A}/\text{cm}^2]$
0.1	278	115.032	17.991
0.01	466	105.121	9.808
0.0001	2354	225.463	4.164

Također svaka krivulja snimljena pri velikim prenaponima u negativnom (katodnom) području potencijala ima dva kraka: silazni (desni na slici), snimljen prilikom promjene potencijala u negativnom smjeru i uzlazni (lijevi na slici), snimljen prilikom promjene potencijala prema pozitivnom smjeru. Histereza krivulje prilikom obrata smijera promjene potencijala se može tumačiti kao posljedicom nehomogenosti koje se pojavljuju na površini željeza tijekom eksperimenta. Te nehomogenosti mogu biti posljedice kako formiranja korozijskih produkata tako i adsorpcijom pojedinih vrsta na nju.

Usporedbom struja korozije iz tablica 6 i 7 vidljivo je da se struje korozije dobivene različitim metodama međusobno dobro slažu. Naime, iako su im vrijednosti međusobno različite, trendovi su isti.

Iako se u stvari metoda određivanjem polarizacijskog otpora radi promjene nagiba Tafelovih pravaca ne može točno primijeniti na ispitivani sustav, dobivene vrijednosti polarizacijskog otpora, kako istosmjernom, tako i izmjeničnom polarizacijom elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga dobro se slažu.

Dobiveni rezultati i dobiveni korozijski parametri upućuju na zaključak da relativno visoka koncentracije Cl^- iona u otopini (30 g NaCl/ L otopine) nije ona koja je presudna za brzinu korozije već je brzina korozija dominantno određena kiselošću otopine u ispitivanom koncentracijskom području.

Iz ovisnosti potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu prikazanoj na slikama od 18 do 20 vidljivo je da potencijal otvorenog strujnog kruga u 0,1 M otopini HCl jako oscilira, što nam može poslužiti kao objašnjenje za veliku rasutost impedancijskog spektra dobivenog u toj otopini (sl. 28).

Ujedno na sl. 20 jasno se vidi da se u najmanje kiseloj otopini potencijal otvorenog strujnog kruga s vremenom ne približava stacionarnom stanju što može biti uzrokovano otopljenim kisikom kao dodatnim depolarizatorom. Naime pri pH vrijednostima većim od 3 koncentracija H^+ dostiže red veličine koncentracije otopljenog kisika, jer je koncentracija O_2 u vodi na 20°C oko 6.2×10^{-4} M, odnosno oko 10 mg/L, a u morskoj vodi to je oko 4.0×10^{-4} M. To sigurno ima za posljedicu i promjene u mehanizmu korozije željeza što se očituje i u značajnoj promjeni anodnog Tafelovog nagiba s 70-80 mV u 1×10^{-1} M i 1×10^{-2} na 170 mV u 1×10^{-4} M otopini HCl. Stoga su obzirom na koroziju željeza koja se odvija u

vrlo agresivnom kloridnom mediju, te postepeni utjecaj dva depolarizatora promjene u nagibima Tafelovih nagiba s promjenom koncentracije HCl, razumljive.

Buduća ispitivanja trebala bi ići u smjeru razlučivanja različitih depolarizatora pri višim pH, kao i u smjeru određivanja utjecaja kloridnih iona u odnosu na koncentraciju depolarizatora (H^+ i O_2).

ZAKLJUČCI

1. U ovom radu provedeno je ispitivanje korozije uzorka željeza u kiselim kloridnim otopinama, međusobno različitih koncentracija HCl (0,1 M, 0,01 M i 0,0001 M) uz konstantnu količinu klorida (30 g NaCl/L otopine).
2. Struja korozije dobivena i metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca i metodom određivanja polarizacijskog otpora je najveća u otopini s najvišom koncentracijom H^+ iona (otopina s 0,1 M HCl), a opada porastom pH vrijednosti otopine.
3. Dobivene vrijednosti R_p određenih iz rezultata dobivenih polarizacijom željeza u užem području potencijala i onih dobivenih EIS-om se relativno dobro slažu i pokazuju da porastom pH dolazi do povećanja polarizacijskog otpora.
4. Povećanjem pH vrijednosti otopine mijenjaju se vrijednosti kako anodnog tako i katodnog Tafelovog nagiba što upućuje na promjenu mehanizma korozije vjerojatno izazvanog sve jačim utjecajem otopljenog O_2 , kao dodatnog depolarizatora.

6. LITERATURA

1. *Earnshaw, Greenwood*, Chemistry of the Elements. 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, 1997.
2. *Gmelin, Leopold*, *Hand-book of chemistry*, Cavendish Society, Vol. Mercury and Iron, 1852.
3. *Biddle, Verne, Parker, Gregory*, Chemistry, Precision and Design, A Beka Book, Inc.
4. URL: <https://www.ispatguru.com/steels-for-shipbuilding>. (16.07.2020)
5. *Schanack, María Victoria Biezma, Frank*, Collapse of Steel Bridges, 2007.
6. URL: <https://www.marinerdesk.com/cathodic-protection-iccp-mgps-sacrificial-anodes/> (08.07.2020)
7. Weathering Steel: A Guide to Corten and the A/B Equivalents, Standards, Origins &.
8. *O'M, Bockris John*, Modern Electrochemistry II, Plenum Press , New York, 1970.
9. *S. Barnartt, J.*, Electrochem. Soc., 1972.
10. *M. Stern and A.L. Geary, J.*, Electrochem. Soc., 1957.
11. *F. Sebenji, L. Hakl*, Korozija metala, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.
12. *I. Štern*, VII Jugoslavenski simpozij o elektrokemiji, Ohrid, 1981.
13. *F. Mansfeld, K.B. Oldham*, Corrosion Sci., 1971.
14. *A. J. Bard, L. R. Faulkner*, Electrochemical method, Willey&Sons, New York, 1980.
15. *R. J. MacDonald, W. B. Johanson*, Impendence Spectroscopy, Willey&Sons, New York, 1980.
16. *R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson*, Instrumental Methods in Electrochemistry, Willey&Sons, New York, 1981.