

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Stevan P. Dimitrijević

**ELEKTROHEMIJSKA I POVRŠINSKA  
KARAKTERIZACIJA  
TROKOMPONENTNIH LEGURA  
SISTEMA Ag-Cu-Zn U BLISKO  
NEUTRALNIM HLORIDNIM  
RASTVORIMA**

doktorska disertacija

BOR, 2015. godine

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Stevan P. Dimitrijević

**ELECTROCHEMICAL AND SURFACE  
CHARACTERIZATION OF TERNARY  
ALLOYS OF THE SYSTEM Ag-Cu-Zn IN  
NEAR NEUTRAL CHLORIDE  
SOLUTIONS**

Doctoral Dissertation

BOR, 2015.

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor:                   redovni profesor, dr Mirjana Rajčić-Vujasinović,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije:       redovni profesor, dr Željko Kamberović,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

                                  docent, dr Vesna Grekulović,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

                                  redovni profesor, dr Zoran Stević,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Datum odbrane:

## Zahvalnost

### ***Zahvaljujem se svima koji su mi svojim radom, znanjem, savetima i podrškom pomogli u izradi doktorske disertacije.***

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Mirjani Rajčić-Vujasinović, redovnom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru, mentoru ove disertacije, na razumevanju, podršci, formiranju konačne verzije teksta, savetima, sugestijama i pomoći pri tumačenju rezultata. Njena stručnost, znanje i podrška su umnogome doprineli kvalitetu ove teze.

Eksperimentalni deo ove disertacije urađen je na tri fakulteta i u tri instituta.

Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu i Inovacionom centru TMF-a u Beogradu, posebno prof. dr Željku Kamberoviću, redovnom profesoru ovog fakulteta se zahvaljujem na sveukupnoj podršci prilikom izrade disertacije, savetima i sugestijama pri formiranju konačne verzije disertacije. Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Bojanu Jokiću, docentu ovog fakulteta na izradi izuzetnih SEM i FE SEM snimaka, EDS analizi i tumačenju rezultata ovih metoda i korisnim sugestijama na celokupan tekst disertacije. Nikoli Jovanoviću se zahvaljujem na pomoći oko pripreme legura. Dr Mariji Korać, višem naučnom saradniku se zahvaljujem korisnim savetima i sugestijama u toku izrade disertacije. Redovnom profesoru dr Jeleni Bajat zahvaljujem na pomoći u prikupljanju relevantne literature.

Tehničkom fakultetu u Boru na kome su urađena elektrohemijska ispitivanja, se ovom prilikom zahvaljujem na izvarendnom prijemu i pomoći a posebno prof. dr Zoranu Steviću, redovnom profesoru na dodatnom softverskom modulu na elektrohemijskom sistemu koji je omogućio dodatne mogućnosti za potenciodinamičke metode kao i korisnim savetima i sugestijama pri formiranju konačne verzije disertacije. Doc. dr Vesni Grekulović, se zahvaljujem na saradnji prilikom snimanja cikličnih voltamograma i korisnim sugestijama u toku izrade disertacije. Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Dragani Žiković, redovnom profesoru i prof. dr Draganu Manasijeviću, vanrednom profesoru za termodinamičke proračune legura sistema Ag-Cu-Zn. Takođe se zahvaljujem prof. dr Svetlani Ivanov, varednom profesoru. Posebnu zahvalnost dugujem laborantu Tijani Jovanović sa katedre za Fizičku hemiju na pomoći pri pripremi rastvora. Zahvaljujem se Urošu Stamenkoviću i Tamari Perišić na pomoći pri poliranju uzoraka.

Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, posebno Radiši Todoroviću, dipl. inž. met. se zahvaljujem pomoći pri livenju legura.

Institutu za nuklerane sirovine Vinča, posebno dr Miodragu Mitriću, višem naučnom saradniku veliku zahvalnost dugujem na XRD analizi. Dr Suzani Veličković, višem naučnom saradniku zahvaljujem na analizama masene spektrometrije na MALDI. Takođe se zahvaljujem i dr Aleksandru Devečerskom.

Institutu za fiziku Beograd, posebno dr Zorici Lazarević, višem naučnom saradniku se zahvaljujem na analizi rezultata Ramanove spektroskopije kao i savetima, sugestijama i pomoći pri tumačenju rezultata celokupne disertacije koji su doprineli većem kvalitetu konačnog teksta. Dr Milici Petrović, naučnom saradniku i dr Martini Gilić, naučnom saradniku sa ovog instituta se zahvaljujem na snimanju Raman spektara.

Nikoli Vukoviću, dipl. inž. geol. sa Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu se zahvaljujem na rezultatima SEM EDS analize.

Posebnu zahvalnost dugujem tastu Branislavu Jovanoviću na mašinskoj obradi odlivaka i Draganu Stankoviću na pripremi elektroda.

Saši Martinoviću dipl. inž. met. se zahvaljujem na korisnim savetima i sugestijama u pripremi legura.

Dr Zoranu Anđiću se zahvaljujem na drugarskoj podršci i korisnim savetima pri obradi rezultata.

Miši Steviću se zahvaljujem na realizaciji proširenja softvera za elektrohemijska ispitivanja.

Fabricsi bakarne žice u Boru se zahvaljujem na izvarednom prijemu i pomoći pri izradi uzoraka za eksperimentalni deo rada.

Firmi MEGABREND, posebno Nebojši Vidanoviću na pomoći pri pripremi elektroda.

Svojim dragim prijateljima Viši Tasiću i Jeleni Stanković se zahvaljujem na donetim uzorcima morskih voda sa Jadranskog, Egejskog i Jonskog mora.

Posebna zahvalnost mojoj porodici, posebno Katarini i Mihajlu bez kojih ova disertacija ne bi imala smisla i Silvani za podršku i strpljenje i pomoć u sastavljanju završne verzije teksta, uz korisne sugestije, što je bilo jednako važno koliko i pomoć u eksperimentalnom delu. Zahvaljujem i svojim roditeljima na podršci i razumevanju.

Doktorska disertacija predstavlja rezultat istraživanja u okviru tekućeg projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja: TR 34033: "Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji", realizator: TMF Beograd, rukovodilac: prof. dr Željko Kamberović).

Bor, 2015. godine

Stevan Dimitrijević, dipl.inž.teh.

## **Elektrohemijska i površinska karakterizacija trokomponentnih legura sistema Ag-Cu-Zn u blisko neutralnim hloridnim rastvorima**

### **REZIME**

Predmet istraživanja disertacije bile su legure sistema Ag-Cu-Zn sličnog sastava faza u širokom opsegu sadržaja srebra. Metali za sve ispitivane legure dobijeni su reciklažom elektronskog otpada. Nakon dobijanja dvostrukim topljenjem i homogenizacionog žarenja u trajanju od 24h u atmosferi azota izvršena je površinska i elektrohemijska karakterizacija ovih legura. Kao legure za uporednu analizu korišene su legure sistema Ag-Zn i Cu-Zn, sastava sličnog fazama ispitivanih legura i legura Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub> čiji se fazni sastav značajno razlikuje od preostale tri trokomponentne legure istog sistema.

Termodinamička analiza Ag-Cu-Zn sistema izvršena je korišćenjem faznih dijagrama i Pandat softvera. Za površinsku karakterizaciju homogenizovanih legura korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija sa rentgenskom analizom (SEM/EDS) i rentgenskom difrakcijom (XRD).

Elektrohemijsko ponašanje legura sistema Ag-Cu-Zn ispitivano je u deaerisanim i prirodno aerisanim neutralnim rastvorima NaCl koncentracije 3,5% (masenih), sintetičkoj morskoj vodi, prirodnim filtriranim morskim vodama i boratnom puferu (pH=8.1) sa (masenih) 3,5% NaCl, korišćenjem potenciodinamičkih merenja, linearne polarizacije, ciklične voltometrije i potenciostatskih merenja.

Anodni film formiran na ispitivanim legurama hronoampermetrijski na 0,0 V i +0,25 V (vs. ZKE) je ispitivan: rentgenskom difrakcijom, FE SEM/EDS metodom, Raman spektroskopijom i MALDI masenom spektrometrijom.

Utvrđen je isti mehanizam korozije prilikom anodne polarizacije za sve legure u svim hloridnim rastvorima, osim u puferisanom rastvoru NaCl. Naročito je slično ponašanje legura Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> i Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub>. Legura sa 25% (mas.) srebra ima sličnu otpornost na koroziju u 3,5% rastvoru NaCl kao legura sa 40% (mas.) srebra, što je nedvosmisleno uticaj faznog sastava. Pri sličnom faznom sastavu legura koroziona otpornost raste sa većim udelom srebra (faze bogate srebrom). Sve ispitivane legure sistema Ag-Cu-Zn nemaju pasivnu oblast u svim rastvorima osim puferskog, gde se javlja pseudo-pasivna oblast na polarizacionim krivama.

Faza bogata bakrom (Cu) je kritična za korozionu otpornost legura. Ona se pri anodnoj polarizaciji prva rastvara što je utvrđeno analizom polarizacionih krivih, hemijskim analizama, XRD analizom i SEM snimcima.

Anodni film dobijen potenciostatskom metodom na potencijalu od 0,0 V vs. ZKE se sastoji pretežno od CuCl. Površinski film dobijen na potencijalu od +0,25 V vs. ZKE je kompleksnog sastava i sastoji se iz: CuCl (nantokita), cink hidroksihlorida ( $\beta$ -Zn(OH)Cl i simonkolajt –  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) i  $Cu_2O$ , kako je utvrđeno XRD metodom. To je potvrđeno Raman spektroskopijom i MALDI masenom spektrometrijom a ove dve metode su ukazale i na prisustvo AgCl i  $CuO/Cu(OH)_2$ .

Korozioni mehanizam prilikom anodne oksidacije u 3,5% (mas.) NaCl u boratnom puferu se značajno razlikuje od ostalih ispitivanih rastvora. Iz polarizacionih krivih i hemijskih analiza rastvora zaključeno je da se površinski film sastoji od oksida/hidroksida bakra ( $Cu_2O$ ,  $Cu(OH)_2/CuO$ ) a da se cink rastvara i ostaje u obliku rastvornih hidratiranih jona.

**Ključne reči:** Ag-Cu-Zn, legure, hloridni rastvori, morska voda, boratni pufer, anodni film, elektrohemija, korozija, Tafel, Polarizacija, Ciklična voltometrija, Rentgenska difrakcija, Raman spektroskopija, masena spektrometrija, MALDI, SEM/EDS.

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Uža naučna oblast: Elektrometalurgija

UDK broj: 620.193.4:669.225'3'5(043.3)

## ABSTRACT

Alloys of the Ag-Cu-Zn system with wide range of silver content, selected to have similar phase compositions, were the subject of the research. Metals for all examined alloys are obtained by recycling of electronic waste. After obtaining alloys by double melting and homogenization annealing for 24 h under nitrogen, surface and electrochemical characterization of these alloys were performed. For comparative analysis, binary alloys of Ag-Zn and Cu-Zn systems were used. They had similar composition as the phases of the examined alloys. For the same purposes the Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub> alloy with different phase composition than three other alloys of the same system was used.

Thermodynamic analysis of the Ag-Cu-Zn system was performed using phase diagrams and Pandat software. Surface characterization of the homogenized alloys was performed by Scanning Electron Microscopy with X-ray microanalysis (SEM/EDS) and X-diffraction (XRD).

Electrochemical behavior of the alloys of the Ag-Cu-Zn system in deaerated and naturally aerated neutral 3.5 wt.% NaCl solution, synthetic seawater, natural filtered seawaters and borate buffer (pH=8.1) with 3,5% NaCl has been investigated using the potentiodynamic measurements, linear polarization, cyclic voltammetry and potentiostatic measurements.

The anodic layer formed on examined alloys by chronoamperometry at 0.0 and +0.25 V (vs. SCE) has been characterized by X-ray diffraction, FE SEM/EDS, Raman spectroscopy and MALDI mass spectrometry.

The same mechanism of corrosion under anodic polarization was found for all alloys in all chloride solutions except buffered 3.5% NaCl solution. The behavior of alloys Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> and Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52.5</sub>Zn<sub>22.5</sub> is particularly similar. The alloy with 25 wt. % content of silver has similar corrosion resistance in 3.5% NaCl solution as the alloy with 40 wt. % silver, which is clearly the consequence of phase composition. For a similar phase composition of alloy, corrosion resistance increases with higher content of silver (Ag-rich phase). All investigated alloys of the Ag-Cu-Zn system have no passive area in all solutions, except in buffered solution, where a pseudo-passive area appears on polarization curves.

Copper rich phase (Cu) is critical for corrosion resistance of alloys. Preferentially dissolution of this phase is determined by polarization curves analysis, chemical



analysis, XRD method and SEM micrographs.

Anodic surface film obtained in potentiostatic conditions at 0.0 V vs. SCE consists predominantly from CuCl. Anodic film at +0.25 V vs. SCE has complex composition and consists of: CuCl (nantokite), zinc hydroxychlorides ( $\beta$ -Zn(OH)Cl and simonkolleite –  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) and  $\text{Cu}_2\text{O}$ , which is determined by XRD method. This was confirmed by Raman spectroscopy and MALDI mass spectrometry; these two methods also indicated presence of AgCl and CuO/Cu(OH)<sub>2</sub>.

Corrosion mechanism during anodic oxidation in 3.5 wt. % NaCl in borate buffer is significantly different from other investigated solutions. From the polarization curves and chemical analysis of solution, it is concluded that the surface film consisted of copper oxides/hydroxides ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu(OH)<sub>2</sub>/CuO) and that the zinc was dissolved and remained as hydrated ion in the soluble form.

**Key words:** Ag-Cu-Zn, alloys, chloride solutions, seawater, borate buffer, anodic film, electrochemistry, corrosion, Tafel, Polarization, Cyclic voltammetry, X-ray diffraction, XRD, Raman spectroscopy, Mass spectrometry, MALDI, SEM/EDS.

Scientific field: Metallurgical Engineering

Narrow scientific field: Electrometallurgy

UDK number: 620.193.4:669.225'3'5(043.3)

1. UVOD	1
1.1. Srebro	1
1.2. Bakar	7
1.3. Cink	14
2.0. Teorijske osnove i literaturni pregled	20
2.1. Srebro	20
2.1.1. Sistem srebro–voda	20
2.1.2. Elektrohemijske osobine Ag uz prisustvo razčitih anjona	25
2.2. Bakar	38
2.3 EH ponašanje cinka	52
2.3.1. Atmosferska korozija cinka i galvanizovanih čelika	57
2.3.2. Korozione osobine cinka u vodenim rastvorima	59
2.3.3. Elektrohemijsko ponašanje legura cinka i prevlaka cinka u rastvorima	65
2.3.4. Cink i njegove legure kao anode za katodnu zaštitu	66
2.4. Elektrohemijska karakterizacija mesinga	68
2.4.1. Inhibicija korozije mesinga i uporedni mehanizam procesa	78
2.4.2. Uticaj dodatnih legirajućih elemenata na korozione osobine mesinga	82
2.5. Elektrohemijske osobine binarnih legura Ag-Zn i Ag-Cu	84
2.6. Elektrohemijske osobine trojnih legura Ag-Cu-Zn	86
3.0 Cilj rada	90
4. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE	91
4.1. Korišćene metode	91
4.1.1. Za karakterizacije površine legura	91
4.1.2. Za elektrohemijsku karakterizacije legura	91
4.1.3. Za fizičko-hemijsku karakterizaciju rastvora i hemijskog sastava legura	91
4.2. Opis korišćenih metoda i aparata	92
4.2.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija i skenirajuća elektronska mikroskopija emisionog polja sa energetske-disperzivnom spektrometrijom (SEM i FE SEM sa EDS-om)	92
4.2.2. Rentgenska difrakciona analiza	94
4.2.3 Optička mikroskopija	94
4.2.4. Ramanova spektroskopija	95

4.2.5. Elektrohemijska merenja	96
4.2.5.1. Merenje potencijala otvorenog kola (POK)	96
4.2.5.2. Linearna polarizacija i polarizacioni otpornost	96
4.2.5.3. Potenciodinamička metoda (snimanje polarizacionih krivih)	98
4.2.5.4. Metoda ciklične voltametrije	100
4.2.5.5. Određivanje korozionog potencijala i struje određivanjem nagiba krive $\log j$ vs. $E$ (logaritma struje u zavisnosti od potencijala) u oblasti Tafelove zavisnosti.	101
4.2.5.6. Potenciostatska metoda (Hronoamperometrija)	102
4.2.6. MALDI Masena spektrometrija	103
4.2.7. ICP-AES i ICP-OES metode	104
4.2.8. Merenje pH vrednosti	105
5. Rezultati i diskusija	108
5.1. Reciklaža bakra, srebra i cinka	108
5.1.1. Primenjeni postupak reciklaže i polazne sirovine	109
5.1.2. Rezultati istraživanja	111
5.1.3 Druga faza elektrolize	115
5.1.4. Hidrometalurška rafinacija anodnog mulja	116
5.1.5. Zaključci (uticaj parametara na proces reciklaže)	122
5.1.6. Dobijanje cinka	123
5.2. Topljenje, livenje i termodinamička analiza sistema	124
5.2.1. Korišćeni rastvori i legure u eksperimentalnom radu	124
5.2.1.1. Sastav legura	124
5.2.1.2. Radni rastvori	124
5.2.2. Topljenje, livenje i žarenje elektroda	126
5.2.3. Trojni sistem Ag-Cu-Zn i njegove faze; binarni sistemi Cu-Zn, Ag-Zn i Ag-Cu	131
5.2.4. Termodinamička analiza i procena faznog sastava legura sistema Ag-Cu-Zn	139
5.3. Površinska karakterizacija ispitivanih legura sistema Ag-Cu-Zn	145
5.3.1. XRD površine uzoraka nakon homogenizacionog žarenja	145
5.3.2. SEM/EDS analiza žarenih legura	150

5.3.3. SEM-EDS analiza faznog sastava	157
5.4. Termodinamička analiza sistema Ag-Cu-Zn u 3,5% rastvoru NaCl	164
5.4.1. Cu-Cl-H <sub>2</sub> O	165
5.5. Polarizacione krive i linearna polarizacija	172
5.5.1. Polarizacione krive za leguru II (Ag <sub>43</sub> Cu <sub>37</sub> Zn <sub>20</sub> )	172
5.5.2. Ostale legure sistema Ag-Cu-Zn, Ag-Zn i Cu-Zn	179
5.5.2.1. Legure sličnog sastava faza (I i III)	179
5.5.2.2. Legura drugačijeg sastava faza, legura V (Ag <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Zn <sub>30</sub> )	186
5.5.2.3. Polarizacioni otpor određen LPR (LPO) metodom kod legura I, III i V	189
5.5.3. (Mogući) Mehanizam rastvaranja legura Ag-Cu-Zn pri anodnoj polarizaciji u hloridnim rastvorima	191
5.6. Analiza sistema Ag-Cu-Zn u 3,5% rastvoru NaCl ciklične voltometrije	199
5.7. Hronoamperometrijska analiza	216
5.7.1. Anodni film na +250 mV	216
5.7.2. Potenciostatska anodna polarizacija legura Ag-Cu-Zn sistema na 0 mV	223
5.7.3. Potenciostatska anodna polarizacija legura Ag-Zn i Cu-Zn sistema	227
5.7.4. Analize rastvora nakon anodnog potenciostatskog tretmana	232
5.8. XRD analiza	235
5.9. SEM/EDS analiza	243
5.10. Rezultati Raman spektroskopije anodnog filma legura sistema Ag-Cu-Zn, dobijenog pri potenciostatskim uslovima	255
5.11. Rezultati analize masenom spektrometrijom anodnog filma legura sistema Ag-Cu-Zn, dobijenog pri potenciostatskim uslovima	261
5.12. Ponašanje legure legure Ag <sub>43</sub> Cu <sub>37</sub> Zn <sub>20</sub> pri anodnoj polarizaciji u različitim morskim vodama	265
5.12.1. Sastavi morskih voda	265
5.12.2. Polarizacione krive za leguru II (Ag <sub>43</sub> Cu <sub>37</sub> Zn <sub>20</sub> ) u različitim morskim vodama	267
5.13. Polarizacione krive u rastvoru sintetičke morske vode	277
5.14. Polarizacione krive u puferisanom 3,5% rastvoru NaCl, pH=8,1	288
6. Zaključak	303

7. Literatura	307
Biografija	336
Radovi iz doktorske disertacije	337
Prilog 1	339
Prilog 2	340
Prilog 3	341

## 1. UVOD

Hemijske osobine elemenata legura sistema Ag-Cu-Zn su od velikog značaja kod ispitivanja njihovog elektrohemijskog ponašanja u konkretnim vodenim rastvorima. Rastvorljivost i struktura hlorida i oksid-hlorida ovih elemenata direktno utiče na osobine površinskih filmova koji se elektrohemijskim reakcijama stvaraju kako na pojedinačnim metalima tako i na njihovim legurama. Da bi se objasnili procesi prilikom anodne polarizacije neophodno je detaljno se upoznati sa hemijskim reakcijama i osobinama proizvoda koji tom prilikom nastaju.

### 1.1. Srebro

Srebro je drugi član 11. grupe periodnog sistema. Pripada prelaznim elementima (metalima) d-bloka, drugog prelaznog niza (4d) sa elektronskom konfiguracijom:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ . Atomski broj (Z): 47, (relativna) atomska masa (Ar): 107,87.

Tabela 1.1. Osobine elementarnog srebra (Stojaković Đ., 1986.), (Charles M., 2000.)

Atomski (metalni) radijus (pm)	143
Radijus $Ag^+$ jona (pm)	129
Gustina ( $g/cm^3$ )	10,49
Molarna zapremina ( $cm^3$ )	10,28
Temperatura topljenja ( $^{\circ}C$ )	962
Temperatura ključanja ( $^{\circ}C$ )	2212
Izotopi, stabilni i prirodni	$^{107}Ag$ i $^{109}Ag$
Entalpija prve jonizacije (kJ/mol)	731
Entalpija druge jonizacije (kJ/mol)	2072
Elektronegativnost (Pauling)	1,93
Toplotna provodljivost (W/mK) na $0^{\circ}C$	428
Specifična električna otpornost na $20^{\circ}C$ , $\Omega m$	$1,59 \cdot 10^{-8}$
$E^{\circ}$ ( $Ag^+/Ag$ ), (V vs. SVE)	+0,799

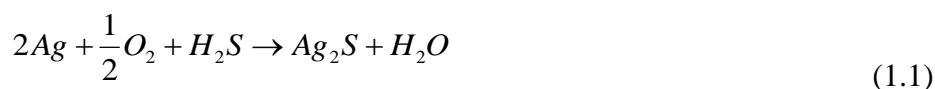
Srebro se nalazi u 11. grupi periodnog sistema sa bakrom i zlatom. Međutim, u hemijskom pogledu između njih nema mnogo sličnosti za razliku od uobičajene sličnosti unutar iste grupe.

U prirodi se srebro nalazi u veoma maloj količini, pri čemu je uglavnom pratilac ruda olova i bakra, iz kojih se dobija oko 80% srebra. U oba slučaja se završno odvajanje i rafinacija izvode elektrolitičkim putem.

Srebro ima najveću električnu i toplotnu provodljivost (tabela 1.1.) od svih metala u čistom stanju. Takođe ima veliku kovnost (plastičnost) i istegljivost, kao i optičku reflektivnost koja je među najvećim od svih materijala uopšte, što se koristi kod raznih optičkih uređaja i ogledala.

Upotrebljava se kao plemenit metal i zbog svojih, navedenih, osobina u juvelirstvu, zubarstvu, elektronici i za proizvodnju lemnih legura. U hemijskoj industriji se znato koristi kao katalizator kod epoksidacije etilena i za parcijalnu oksidaciju metanola do formaldehida (Bao X. i drugi, 1996.). Mnogo se upotrebljava i u metalurgiji praha (McGrath R., 2010.) za proizvodnju: električnih kontakata, lemnih pasta i prahova, primarnih i akumulatorskih baterija, katalizatora, provodnih prevlaka, termalno provodnih pasta, za EMI/RFI zaštitu, masterbača (za bojenje plastike), aditiva za sinterovanje i drugo. Za većinu ovih industrijskih primena koristi se prah srebra gde su čestice srebra veličine 45  $\mu\text{m}$  do 74  $\mu\text{m}$  (+325 do -200 Mash). Za specijalne namene (električni kontakti) koriste se prahovi gde su čestice manje od 37  $\mu\text{m}$  (-400 Mash), što se postiže atomizacijom ili elektrolitički (Ivanović A. i drugi, 2012.), repsektivno. U poslednje dve decenije mnogo se radi na proizvodnji i upotrebi ultra finih prahova srebra a naročito nano čestica srebra. Ovi materijali ispoljavaju osobine koje se znatno razlikuju od metala u osnovnom stanju (polikristalnom), što se primenjuje za: materijale za mikroelektroniku, bakteriostatske materijale, materijale za katalizatore ili za magnetne zapise, senzore za fotodetekciju, DNA detekciju, biosenzore i slično, kriogene superprovodne materijale, itd. (Zhang W. i drugi, 2007.).

Srebro je manje reaktivno od bakra i u atmosferskim uslovima je stabilno na makro nivou, osim što ga sumpor i vodonik sulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ), u tragovima, nakon dužeg vremena prevode u crni srebro(I)-sulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , uz oksidaciju vazдушnim kiseonikom, po reakciji (Filipović I. i Lipanović S., 1995.):



Termodinamički srebro se može oksidovati vazdušnim kiseonikom i u suvom vazduhu na sobnoj temperaturi srebro je obloženo slojem  $Ag_2O$  čija debljina ne prelazi 100 nm (Lavrenko V. A. i drugi, 2006.) ili može biti neznatno veća od 100 nm (de Rooij A., 1989.). Oksidacija srebra na povišenoj temperaturi i atmosferskom pritiku uz analizu površinskih jedinjenja nastalih tom oksidacijom, proučavana je na  $Ag(111)$  monokristalu (Bao X. i drugi, 1996.).

Atomski kiseonik mnogo agresivnije deluje na srebro, čak i pri niskim parcijalnim pritiscima kiseonika (vakuum) i umerenim temperaturama. Ovakvi uslovi su tipični kod svemirskih letova u niskoj orbiti zemlje (gde atomski kiseonik nastaje usled sunčeve radijacije) gde su u praksi detektovana oštećenja “zaštitnih” slojeva od srebra i erozija kosmičkih brodova. Termodinamičku analizu i modelovanje reakcija oksidacije u različitim uslovima vršili su razni autori. Oba srebro oksida,  $Ag_2O$  i  $Ag_2O_2$ , su stabilna pri niskim pritiscima, pri čemu je  $Ag_2O_2$  stabilniji pa je moguća oksidacija  $Ag_2O$  u  $AgO$  pomoću atomskog kiseonika (O), (de Rooij A., 1989.), što je nemoguće pri normalnim uslovima i pomoću molekulskog kiseonika ( $O_2$ ). Kasnije su (Zheludkevich M. L. i drugi, 2004.) utvrđeni i temperaturni uslovi nastajanja svakog od oksida, tako da pri pritisku od  $P = 10^{-7}$  Pa,  $Ag_2O_2$  nastaje samo pri temperaturama od 273 K do 358 K a na višim temperaturama (423 K do 648 K) jedina oksidna faza na površini srebra je  $Ag_2O$ .

Metal se ne rastvara uz izdvajanje vodonika i rastvara se samo u kiselinama koje imaju oksidaciono dejstvo. Veoma je otporan prema rastvorima i rastopima alkalija. U jedinjenjima se najviše javlja u jednovalentnom stanju (+I) a znatno ređe u (+II) i samo izuzetno u (+III).

### ***Jedinjenja srebra***

Halogenidi,  $AgX$  (gde X može biti: F, Cl, Br i I), osim  $AgF$  su u vodi slabo rastvorni, pri čemu rastvorljivost opada od  $AgCl$  ka  $AgI$ ,  $K_s=1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$  za  $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$ , zatim  $K_s=4,9 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$  za  $AgBr$  i  $K_s=8,3 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$  u slučaju  $AgI$  (Filipović I. i Lipanović S., 1995.). Fluorid se ne dobija direktnim dejstvom HF nego reakcijom



između srebro(I)-oksida i fluorovodonika (fluorovodonična kiselina) po reakciji (Stojaković Đ, 1986.):



Rastvorljiv je u vodi i gradi kristalohidrate, tipično tetrahidrat:  $\text{AgF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Srebro hlorid propušta infracrveno zračenje i koristi se za izradu optičkih delova u spektroskopiji. Često se koristi za izdvajanje srebra od drugih metala, naročito prilikom dobijanja ili reciklaže, pošto su hloridi većine metala rastvorni u vodi. Halogenidi su osetljivi na svetlost a  $\text{AgBr}$  se koristi u fotografiji.

Srebro(I)-oksid,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , nastaje oksidacijom srebra kiseonikom. Kompletna oksidacijaje moguća na vazduhu pri 300 °C i pritisku od 2 MPa (Lavrenko V. A. i drugi, 2006.). U vodenim rastvorima dobija se kada se rastvoru  $\text{Ag}^+$  doda  $\text{OH}^-$  jon. U vodenim rastvorima se dobija u hidratisanom obliku.  $\text{Ag}_2\text{O}$  je Luisova (Lewis-ova) baza tako da se (gore pomenuto) prevlačenje površine srebra srebro(I)-sulfidom odigrava zapravo indirektno kao reakcija  $\text{Ag}_2\text{O}$  i Luisove kiseline,  $\text{H}_2\text{S}$ , pri čemu je srebro već oksidisano kiseonikom iz vazduha. On je nerastvoran da bi se govorilo o baznom karakteru u vodenim rastvorima ali njegova vodena suspenzija ima alkalnu reakciju tako da apsorbuje ugljen dioksid iz vazduha pri čemu se stvara srebro karbonat ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ).

Srebro(I)-sulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , je najmanje rastvorno jedinjenje srebra u vodi:  $K_s = 7,1 \cdot 10^{-50}$  (I. Filipović, 1995.). Poznat je kao tamna prevlaka na predmetima od čistog srebra, ali i klasičnim juvelirskim legurama “925/1000” gde se često ne može ukloniti samo poliranjem. U protekloj dekadi pojavile su se nove legure srebra otporne na tamnjenje (tarnish resistant) sa minimalnim sadržajem srebra od 85% dok su legirajući elementi: cink, bakar, indijum i kalaj (Croese S. M., 2005.), dok je za juvelirske legure minimalni sadržaj srebra 92,5% (uobičajeno je više od 93%). Sastavi su razni: od čistih Ag-Cu-Zn sistema, na primer sastava: 93% Ag, 4% Zn i 3% Cu, ili čistih Ag-Zn-In sistema, sa tipično 0,1 % In, u oba slučaja sa izvesnim nedostacima, do složenijih legura koje sadrže i niske koncentracije železa, zlata ili iridijuma. Razlog što na primer “sterling” srebro (92,5% Ag i 7,5% Cu) nije ranije zamenjeno, su više pravne prirode (propisi u vezi sa trgovanjem srebrom i legurama) nego stručne, jer se od ranije znalo da se pogodnim

legiranjem ovo tamnjenje srebra može sprečiti. Tipične netamneće legure “sterling” srebra sadrže, u masenim procentima, (Croese S. M., 2005.):

- (a) srebro od 92,5% do 95% ;
- (b) cink do maksimalno 5% ili manje;
- (c) bakar do maksimalno 1,5%;
- (c) indijum do maksimalno 0,2%;
- (d) kalaj do maksimalno 2%;

uz obično nekoliko elemenata u niskim koncentracijama (ispod 0,1%).

Ag(I) soli kiseoničnih kiselina su uglavnom nerastvorne u vodi, osim nitrata, hlorata i perhlorata dok je sulfat slabo rastvoran. Uglavnom se dobijaju taloženjem  $Ag^+$  jona anjonima kao što su: sulfatni, fosfatni ili karbonatni. Srebro nitrat se najviše upotrebljava, a dobija se rastvaranjem srebra u nitratnoj kiselini. Pri ovome se srebro brže rastvara ukoliko kiselina nije koncentrovana već razblažena vodom u odnosu 1:1 (Dimitrijević, S. B. i drugi, 2012.).

Srebro ima i veliki broj kompleksnih jedinjenja. Najstabilniji Ag(I)–kompleksi su gde je koordinacioni broj dva i linerna struktura. Najpoznatiji i najviše korišćenji neorganski kompleksi srebra su: cijanidni, tiosulfatni i amonijačni. Prva dva su izuzetno stabilni i odgovaraju kombinaciji meka kiselina ( $Ag^+$ ) – meka baza ( $CN^-$  i  $S_2O_3^{2-}$ ), sa niskim konstantama nestabilnosti (Filipović I. i Lipanović S., 1995.):



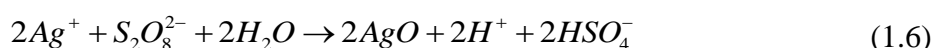
dok je amonijačni kompleks kombinacija meka kiselina – tvrda baza i ima znatno veću konstantu nestabilnosti:



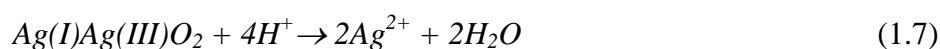
Ovaj kompleks nastaje rastvaranjem AgCl u vodenom rastvoru amonijaka. Koristi se pri dobijanju srebra, naročito iz sekundarnih sirovina, kada se ono odvaja taloženjem sa  $Cl^-$  jonom od drugih metala (Cu, Pd, Au, Pt ...).

Kompleksiranjem se značajno snižava redoks potencijal za reakciju oksidacije srebra, za  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$  je  $E^\circ = -0,31 \text{ V}$ , tako da se ono može lako oksidisati vazдушnim kiseonikom, što se često koristi pri luženju srebra iz ruda ili koncentrata.

Jedinjenja u višim oksidacionim stanjima (II i III) su retka, Od dvovalentnih je najvažniji  $\text{AgF}_2$  koji se dobija dejstvom fluora na srebro ili srebro hlorid. Koristi se kao sredstvo za fluorovanje. Reakcijom fino dispergovanog srebra i ozona nastaje srebro(II)–oksid. Takođe nastaje dejstvom atomskog kiseonika na metalno srebro ili iz rastvora  $\text{Ag}^+$  dejstvom persulfatnog jona:



$\text{AgO}$  se stvara i na površini srebra elektrolitičkom oksidacijom u baznoj sredini (Rajčić-Vujasinović M. i drugi, 2013.) ili pomoću kalijum–superoksida ( $\text{KO}_2$ ) takođe na površini (Kitson M. i Lambert R.M., 1981.).  $\text{AgO}$  se ponaša kao vrlo jako oksidaciono sredstvo. Ima indicija koje upućuju da postoji više kristalografskih oblika  $\text{AgO}$  (Yvon, K. i drugi, 1986.) monoklinični:  $\text{AgO}$  i tetragonalni  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , ili da je onkristalografski isključivo  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  (Tudela D., 2008.) i da u njemu srebro nije dvovalentno (+II) nego stepena oksidacije +I i +III zbog termodinamičke nestabilnosti  $\text{AgO}$ . Dokaz se sastoji u tome da je  $\text{AgO}$  dijamagnetičan a  $\text{Ag}^{2+}$  jon bi trebalo da je paramagnetičan zbog konfiguracije  $4d^9$ . Pri rastvaranju  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  u nitratnoj kiselini nastaje  $\text{Ag}^{2+}$ –jon (Filipović I., Lipanović S., 1995.):

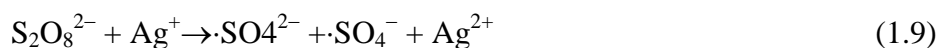


Može se dobiti i elektrolitički po reakciji (Mokhtari Sh. i drugi, 2013.):



On je u vodnim rastvorima veoma jako oksidaciono sredstvo i nestabilan jon, koji se može stabilisati kompleksiranjem sa na primer piridinom pri čemu nastaju  $\text{Ag}^{2+}(\text{piridin})_n$  gde je  $n = 2-7$  (Metz, R. B., 2004.) pri čemu je  $\text{Ag}^{2+}(\text{piridin})_4$  jedan od najstabilnijih iz te grupe. Sve poznate fluoridne komplekse sa  $\text{Ag}^{2+}$  (više desetina) kao i sva poznata i teorijski moguća (hipotetička) jedinjenja srebro-fuorida gde je srebro mešovitih valenci:  $\text{AgII/AgIII}$  i  $\text{AgII/AgI}$  data su u obimnom preglednom radu (Grochala W. i Hoffmann R., 2001.).

Jedinjenja srebra sa stepenom oksidacije +III su retka i nemaju širu primenu. Osim oksida  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  i mešovitog  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  gde je srebro prisutno kao  $\text{Ag(II)}$  i dva puta  $\text{Ag(III)}$ , (Standke B. i Jansen M., 1987), može se pomenuti još da postoje samo kompleksna jedinjenja u kojima je srebro trovalentno, kao što je na primer kalijum-tetrafluoroargenat(III),  $\text{KAgF}_4$ , koji se sintetiše fluorinacijom stehiometrijske smeše  $\text{KF}$  i  $\text{AgF}_2$  pomoću gasovitog  $\text{F}_2$  na pritisku od 2,67 bar i temperaturi od  $300\text{ }^\circ\text{C}$  u reaktoru od nikla (Kurzydłowski D. i drugi, 2013.).  $\text{Ag}^{3+}$  kao intermedijer služi kao jako oksidaciono sredstvo na šta su ukazala još davna istraživanja (Yost D. M., 1926.) a praktičnu primenu nalazi za (naprimer) oksidacionu degradaciju opasnih a stabilnih organskih jedinjenja kao što je 1,4–dioksan (Felix-Navarro i drugi, 2013.), gde srebro(I) jon služi kao katalizator oksidacije organskog jedinjenja pomoću  $\text{S}_2\text{O}_8$  a nastajanje  $\text{Ag}^{2+}$  i  $\text{Ag}^{3+}$  jona se može predstaviti sledećim nizom reakcija:



## 1.2. Bakar

Bakar je prvi član 11. grupe periodnog sistema. Pripada prelaznim elementima (metalima) d-bloka, prvog prelaznog niza, sa nepotpunim d elektronskim nivoom, (i daje katjone sa nepotpunom d elektronskom ljuskom). Ima formalnu elektronsku konfiguraciju:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ .

Atomski broj (Z): 29, (relativna) atomska masa (Ar): 63,546.

Tabela 1.2. Osobine elementarnog bakra (Stojaković Đ., 1986.), ( Charles M., 2000.)

Atomski (metalni radijus) (pm)	128	Izotopi, stabilni i prirodni	$^{63}\text{Cu}$ i $^{65}\text{Cu}$
Radijus $\text{Cu}^{2+}$ jona (pm)	87	Entalpija prve jonizacije (kJ/mol)	745
Radijus $\text{Cu}^+$ jona (pm)	91	Entalpija druge jonizacije (kJ/mol)	1958
Gustina ( $\text{g/cm}^3$ )	8,92	Entalpija treće jonizacije (kJ/mol)	3554
Molarna zapremina ( $\text{cm}^3$ )	7,12	Elektronegativnost (Pauling)	1,90
Temperatura topljenja ( $^\circ\text{C}$ )	1083	Toplotna provodljivost (W/mK) na $0^\circ\text{C}$	401
Temperatura ključanja ( $^\circ\text{C}$ )	2595	Specifična električna otpornost na $20^\circ\text{C}$ , $\Omega\text{m}$	$1,673 \cdot 10^{-8}$

Standardni oksido-redukциони potencijali su:

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}), (\text{V vs. SVE}) \quad +0,337$$

$$E^\circ (\text{Cu}^+/\text{Cu}), (\text{V vs. SVE}) \quad +0,518$$

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+), (\text{V vs. SVE}) \quad +0,153$$

Bakar pripada istoj (11.) grupi periodnog sistema kao i srebro i zlato. Ima neke zajedničke osobine sa njima ali se u hemijskom pogledu prilično razlikuje. Bakar u valentnoj ljusci ima konfiguraciju  $3d^{10}4s^1$ , ali se u hemijskom pogledu značajno razlikuje od alkalnih metala. On ima mnogo veću entalpiju prve jonizacije (teže otpušta valentni elektron i time je manje reaktivan); on može da gradi i jedinjenja gde je u oksidacionom stanju +II (najveći broj) pa čak je poznat manji broj i Cu(III) i Cu(IV) jedinjenja, a zbog činjenice da popunjena d ljuska slabije zaklanja valentni s-elektron.

Bakra ima relativno malo u zemljinoj kori,  $5,5 \cdot 10^{-3} \%$  (Stojaković Đ., 1986.), što je ipak tri reda veličine više od srebra i četiri od zlata, elemenata iste grupe. Sa druge strane, često se nalazi koncentrisan tako da je njegova eksploatacija olakšana. Jedan je od prvih metala koje je čovek proizvodio, a danas se proizvodi uglavnom pirometalurškim i hidrometalurškim procesima. Kod prvih su dominantni tzv. "autogeni" procesi topljenja a kod drugih luženje sulfatnom kiselinom uz SW-EW procese. Rafiniše se isključivo elektrometalurškim (elektrolitičkim) procesom.

Bakar se, kao čist metal, prvenstveno koristi kao električni provodnik u raznim oblastima (energetika, elektrotehnika, elektronika, automobilska industrija) ili kao provodnik toplote (grejanje i klimatizacija). Intenzivno se koristi u oblasti obnovljivih izvora energije: za izradu fotonaponskih ćelija za proizvodnju (solarne) energije (Miles R.W. i drugi, 2005.), i namotaja za generisanje električne energije kod vetroelektrana i hidroelektrana (Blanco M. I., 2009.) i to u toj meri da je naglo povećanje investicija u vetroelektrane čak uticalo i na cenu bakra u periodu posle 2004. godine. Koristi se i za izradu legura jer se legira sa mnogo drugih metala. Kao čist metal je mek i istegljiv a legure mogu imati veću tvrdoću ili da ove dve osobine još više budu izražene (legiranje sa plemenitim metalima, srebrom i zlatom). Sa zlatom se legira u svim odnosima jer ova dva metala prave neprekidni niz čvrstih rastvora (Šuman H., 1989.). Tehnički su najvažniji: mesinzi (Cu/Zn), bronzes (Cu/Sn), monel-metal (Cu/Ni), kao i razne legure za lemljenje koje su obično

višekomponentne. Kalaj se u većoj meri koristi za “meko” lemljenje (soldering), Ag, Zn, Ni, Pd, Pb, Cd i dr., za “tvrdo” lemljenje (brazing), a In u oba slučaja; u poslednjih desetak godina se intenzivno radi na zameni Pb i Cd za ovaj tip legura zbog njihove toksičnosti (Li D. i drugi, 2008). Globalni trend restrikcije korišćenja olova i kadmijuma, posebno lemnih legura bez olova, se agresivno razvija. EU zakonodavstvo uključuje Direktivu WEEE (Waste from Electrical and Electronic Equipment; otpad iz električne i elektronske opreme) i direktiva RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment; restrikcija korišćenja opasnih supstanci u električnoj i elektronskoj opremi), zabranjuje korišćenje lemova koji sadrže olovo u mnogim industrijama od 1. jula 2006. Godine (Živković D. i drugi, 2008).

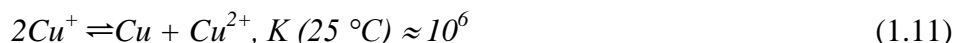
### ***Jedinjenja bakra***

Za bakar je karakteristično da pravi jedinjenja u kojima je jednovalentan i dvovalentan. Postoje jedinjenja i sa bakrom u višim oksidacionim stanjima ali su ona retka i obično nestabilna.

#### *Cu(I) jedinjenja*

Zbog elektronske strukture jednovalentni bakar ima popunjenu 3d elektronsku ljusku (energetski nivo) a jedan 4s elektron stupa u hemijsku vezu. Zbog ovoga su odgovarajuća jedinjenja bezbojna i dijamagnetična. Ova jedinjenja se uglavnom dobijaju redukcijom Cu(II), a vazdušni kiseonik lako oksiduje bakar u dvovalentno stanje jer je standardni elektrodni potencijal ove reakcije relativno nizak i negativniji je nego za reakciju oksidacije metala do dvovalentnog (tabela 1.2.).

U vodenim rastvorima primarni faktor koji određuje stabilnost Cu(I) jedinjenja je ravnoteža:



Zbog velike vrednosti konstante ravnoteže u vodenim rastvorima su stabilna samo ona prosta jedinjenja koja su slabo rastvorna u vodi, kao što su CuCN, CuCl. Kompleksiranjem se može znatno povećati stabilnost Cu(I) jedinjenja u vodenim rastvorima (Stojaković Đ., 1986.). Za ovo su naročito pogodni ligandi  $\pi$ -karaktera.

Ravnoteža Cu(II)/Cu(I) ima veoma značajnu ulogu u biološkim sistemima jer bakar ulazi u sastav mnogih enzima (oksidaza) koji katališu oksidaciono–redukcione reakcije.

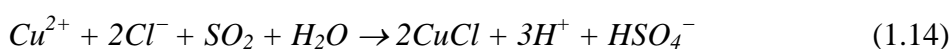
Disproporcionisanje  $\text{Cu}^+$  i velika vrednost konstante ravnoteže za reakciju (11) je direktna posledica elektrodnih potencijala oksido-redukcionih reakcija između raznih bakarnih vrsta. Kako je potencijal redukcije  $\text{Cu}^+$  do elementarnog bakra pozitivniji nego za reakciju redukcije  $\text{Cu}^{2+}$  do  $\text{Cu}^+$ , +0,518 V (vs. SVE) u odnosu na +0,153 V respektivno (tabela 1.2), u sistemu (vodenih rastvora) gde postoji  $\text{Cu}^+$  jon, istovremeno se odigravaju obe navedene reakcije gde se  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  odigrava u pravcu redukcije a  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  u pravcu oksidacije (praktično  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e$ ); kako je razlika potencijala ovih reakcija +0,365 V, konstanta ravnoteže zapravo odražava odnos koncentracija pri kojima je potencijal dve reakcije izjednačen:

$$K = \frac{a(\text{Cu}) \cdot a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu}^+)^2} \approx \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu}^+)^2} \quad (1.12)$$

a prema Nernstovoj (Nernst) jednačini:

$$\log_{10} K = \frac{n(E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+})}{0,0592} = 6,17 \quad (1.13)$$

Od halogenida su poznati CuCl, CuBr i CuI. Pretežno su kovalentnog karaktera, nerastvorni u vodi a u gasovitom stanju hlorid i bromid su dimerizovani i formula im je  $(\text{CuCl})_2$  i  $(\text{CuBr})_2$ . Najvažniji član ove grupe je bakar(I)-hlorid, CuCl. Rastvara se u hloridnoj kiselini pri čemu gradi kompleksni  $\text{CuCl}_2^-$  a može se dobiti uvođenjem sumpor(IV)-oksida u rastvor bakar(II)-hlorida (Filipović I. i Lipanović S.):



Sumpor dioksid ima odgovarajući redoks potencijal i mogućnost finog doziranja (kao gas) tako da je reakcija ne samo moguća, nego se i lako kontroliše iako se radi o finoj ravnoteži i maloj razlici elektrodnih potencijala, koja bi inače lako dovela i do taloženja elementarnog bakra (naravno ravnotežu pomera i niska rastvorljivost CuCl).

Važnija prosta jedinjenja Cu(I), su oksid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) i sulfid ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Oni su temperaturno stabilniji od odgovarajućih oksida i sulfida dvovalentnog bakra. Cu(I) se može dobiti termičkim razlaganjem CuO, elektrolitički ili redukcijom Felingovog rastvora. Bakar(I)-oksid se stvara na površini bakra pri sobnoj temperaturi i dostiže debljinu od 500 nm

nakon duže izloženosti vazduhu (de Rooij A., 1989; Soon A. i drugi, 2007.) a površinska oksidacija se nastavlja nastankom hidroksi-karbonata (vezivanjem vlage i CO<sub>2</sub> iz vazduha) koji prevlači površinu metala; u pristustvu SO<sub>3</sub> (zagađenje, naročito u gradovima) skrama sadrži i hidroksid-sulfat (Stojaković Đ., 1986.).

Cu(I)-oksid ima isključivo bazne osobine ali njegovim rastvaranjem u kiselinama dolazi do sekundarnih reakcija. Sa sulfatnom kiselinom dobija se Cu<sup>2+</sup>-jon i elementarni bakar. Azotna kiselina pri rastvaranju reaguje sa bakrom pri čemu se izdvajaju azotni oksidi, dok hloridna kiselina daje kompleksna jedinjenja: CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup> i CuCl<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Važniji kompleksni anjoni su: dihlorid, CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> (monomer linearne građe) i cijanid, [Cu(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> a njihova najčešća odgovarajuća jedinjenja (soli) su: NaCuCl<sub>2</sub> i K[Cu(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

### *Cu(II) jedinjenja*

Divalentno stanje je za bakar tipično i najvažnije i on ima najviše upravo ovih jedinjenja. Kao što je pomenuto Cu(I) jedinjenja se lako oksidišu do Cu(II), ali je oksidacija u Cu(III) mnogo teža i zahteva mnogo više energije kao i veći redoks potencijal od vazdušnog kiseonika (u vodenim rastvorima).

Bakar (II) oksid, CuO, je crne boje i nerastvoran u vodi. Nastaje zajedno sa Cu(I) oksidacijom u vazduhu na visokim temperaturama ili pirolizom Cu(II) soli kiseoničnih kiselina, na primer: nitrata i karbonata. Kao što je pomenuto kod Cu<sub>2</sub>O, manje je stabilan od njega i razlaže se na temperaturama preko 800 °C po reakciji:

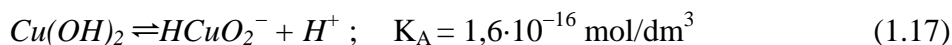
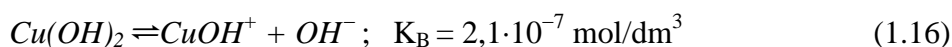


Veza Cu–O ima znatan kovalentni karakter. Može da se redukuje do elementarnog bakra korišćenjem vodonika ili ugljen monoksida. Ima amfoteran karakter.

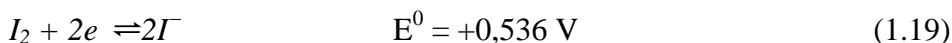
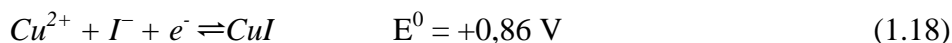
Bakar(II)-hidroksid, Cu(OH)<sub>2</sub>, se izdvaja kada se OH<sup>-</sup> dodaje rastvoru Cu<sup>2+</sup>. Zavisno od koncentracije Cu<sup>2+</sup> jona taloženje se odigrava na pH vrednostima oko 4 za koncentraciju Cu<sup>2+</sup> od 10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> ili pH ≈ 6 za koncentraciju od 10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup> (slika 2.3.). Veoma je termički nestabilan i razlaže se do CuO pri zagrevanju suspenzije. Amfoteran je i sa kiselinama daje odgovarajuće soli bakra (nitrat, sulfat ili hlorid), koje su rastvorne u vodi, a reaguje i sa koncentrovanim jakim bazama (NaOH ili KOH) pri čemu nastaju anjonski kompleksi tipa [Cu<sub>n</sub>(OH)<sub>2n+2</sub>]<sup>2-</sup>, u slučaju n=1, [Cu(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Jače su mu izražena bazna



svojstva, što se lako može primetiti iz konstanti disocijacije (Filipović I. i Lipanović S., 1995.):



Halogenidi Cu(II) su tipična jedinjenja osim jodida koji nije poznat pošto  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{I}^-$  joni reaguju pri čemu nastaju CuI i elementarni jod ( $\text{I}_2$ ). Objašnjenje je identično kao kod disproporcionacije  $\text{Cu}^+$  jona i posledica je vrednosti redoks potencija (Stojaković Đ., 1986.) tih dveju reakcija:



Pomeranje ravnoteže ka nastanku bakar(I)-jodida je i u skladu sa činjenicom da CuI predstavlja kombinaciju (“so”) tipa meka kiselina – meka baza, koja je jako stabilna.

Najvažniji bakar(II) halogenid je  $\text{CuCl}_2$ , koji se najlakše dobija rastvaranjem CuO ili  $\text{CuCO}_3$  u hloridnoj kiselini. Iz vodenih rastvora kristališe u obliku hidrata i to najčešće kao dihidrat ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). On je plave boje ali kada je vlažan izgleda kao da je obojen zeleno (tirkizno), kovalentog je karaktera i ne pravi lančanu strukturu.

Sulfid, “CuS”, je crne boje (kada je u obliku praha), i u vodi nerastvoran i ima složenu građu. On ne sadrži samo dvovalentni bakar nego i jednovalentni i odgovara sastavu  $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_3$ . U prirodi se javlja kao mineral kovelit koji ima tamno plavu, indigo, boju.

Soli kiseoničnih kiselina su brojne, ali je najvažnija  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Ona se najviše proizvodi (rastvaranjem bakra u razblaženoj sulfatnoj kiselini u prisustvu vazduha) i poznata je pod trivijalnim (i trgovačkim) nazivom “plavi kamen”.

Od ostalih soli kiseoničnih kiselina dvovalentnog bakra treba spomenuti još nitrat i karbonat. Normalni karbonat nije poznat jer se iz rastvora talože hidrogen-karbonati.

Većina Cu(II) soli se rastvara u vodi pri čemu se stvara jon  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Uz odgovarajući ligand mogu se zameniti molekuli vode, od jedan do četiri, na primer u slučaju amonijaka može se uz odgovarajuću koncentraciju dobiti  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ali

nije moguća koordinacija svih šest molekula  $\text{NH}_3$  što je posledica Jan-Telerovog (Jahn–Teller) efekta; molekuli vode ostaju na petom i šestom mestu zato što su u rastvoru prisutni u mnogo većoj koncentraciji od  $\text{NH}_3$ . Efekat se ispoljava na način da se kod heksaakvabakar(II)-jona dešava tetragonalna distorzija koja onemogućava očekivanu oktaedralnu geometriju kompleksa, umesto da Cu-O veze budu jednake dužine osna (vertikalna) rastojanja su veća od ostalih planarnih četiri.

Cu(II) pravi veliki broj kompleksnih jedinjenja. Najstabilniji su kompleksi sa helatnim ligandima koji se koordiniraju preko atoma azota ili kiseonika. Od praktičnog značaja su posebno: Cu(II)-ftalocijanin,  $\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)$  koji se koristi kao pigment velike postojanosti boje (tamnoplava) i “Felingov (Fehling) rastvor” u kome je aktivni reagens bis-tartaratokupri(II) anjon,  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{4-}$ , (katjon može biti  $\text{Na}^+$  ili  $\text{K}^+$ ). On služi za dokazivanje redukujućih supstanci (na primer šećera) koje redukuju Cu(II) u  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Zanimljiva je i mogućnost višestepenog kompleksiranja  $\text{Cu}^{2+}$  jona složenim ligandima kao što je na primer hidrogenovani dekstran (Nikolić G. i drugi, 2005.), a nastali kompleksi se koriste u farmaceutskoj industriji.

Jedinjenja stepena oksidacije +3 su retka i nemaju veću praktičnu primenu. Nerastvorni su u vodi a najznačajniji su: kalijum-keksafluorokuprat(III),  $\text{K}_3\text{CuF}_6$ , svetlozelene je boje a javlja se u kristalnom obliku i kalijum-dioksikuprat(III),  $\text{KCuO}_2$ . Oksidi bakra gde je on stepena oksidacije +3 ili +4 su termodinamički nestabilni i postoje kontroverze oko njihovog postojanja (kao  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  jedinjenja). Osim poznatih  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuO}$  postoji i mešoviti Cu(I) i Cu(II) oksid,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , poznat kao mineral paramelakonit (O'Keefe M. i Bovin J. O, 1978.) sa specifičnim i veoma komplikovanim magnetnim osobinama (Whangbo M. H. i Koo H. J., 2002.). Pri zagrevanju  $\text{CuO}$  u atmosferi čistog kiseonika na povišenom pritisku i temperaturama nisu nađeni viši oksidi bakra:  $\text{Cu}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  ili  $\text{CuO}_2$  (Slack G. A., 1993.). Važnu ulogu mešoviti oksidi u kojima je bakar u oksidacionom stanju +III imaju kod superprovodnih (keramičkih) materijala gde se Cu(III) obično pojavljuje u obliku  $\text{CuO}_2^{2-}$  (Grochala W. i Hoffmann R., 2001.). Četvorovalentni bakar je veoma redak i najpoznatiji je u obliku oksida,  $\text{CuO}_2$ , koji nastaje fotohemijski reakcijom bakra i kiseonika u atmosferi inertnog gasa niskog pritiska i relativno je stabilan samo u veoma specifičnim uslovima inertnog gasa u čvrstom stanju, gde mu je i utvrđena struktura: linearna centralno simetrična (Bondybey V. E. i English J. H., 1984.) jer je jako nestabilan i inače postoji samo kao intermedijer jako kratkog životnog veka.

### 1.3. Cink

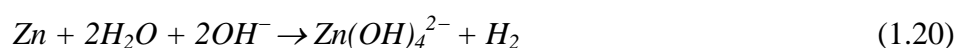
Cink je prvi član 12. grupe periodnog sistema elemenata, zajedno sa kadmijumom (Cd) i živom (Hg). U užem smislu ne spadaju u prelazne elemente, jer ne grade jedinjenja u kojima su d-orbitale delimično popunjene, kao elementi grupa 4 do 11, i maksimalno valentno stanje im je +II. Šire gledano, zajedno sa 3. grupom i prelaznim elementima periodnog sistema (grupe 3. do 12.) čine tzv. “d-blok” elemenata sa 1 do 10 d-elektrona. Kao i ostali pripadnici iste grupe (Cd i Hg) završava kompletiranje (n–1)d-ljuske u ovom slučaju 3d. Ima elektronsku konfiguraciju:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ . Atomski broj (Z): 30, (relativna) atomska masa (Ar): 65,38.

Tabela 1.3. Osobine elementarnog cinka (Stojaković Đ., 1986.), ( Charles M., 2000.)

Atomski (metalni radijus), (pm)	138
Radijus $Zn^{2+}$ jona (pm)	188
Gustina ( $g/cm^3$ )	7,14
Molarna zapremina ( $cm^3$ )	9,16
Temperatura topljenja ( $^{\circ}C$ )	420
Temperatura ključanja ( $^{\circ}C$ )	907
Izotopi, stabilni i prirodni	$^{64}Zn$ , $^{66}Zn$ , $^{67}Zn$ , $^{68}Zn$
Entalpija prve jonizacije (kJ/mol)	906
Entalpija druge jonizacije (kJ/mol)	1728
Entalpija treće jonizacije (kJ/mol)	3859
Elektronegativnost (Pauling)	1,65
Toplotna provodljivost (W/mK) na $0^{\circ}C$	113
Specifična električna otpornost na $20^{\circ}C$ , $\Omega m$	$5,916 \cdot 10^{-8}$
$E^{\circ} (Zn^{2+}/Zn)$ , (V vs. SVE)	-0,763

Elementi 12. grupe periodnog sistema nemaju mnogo sličnosti ni sa susednim elementima d-bloka, ali još manje sa zemnoalkalnim metalima i pored toga što i jedni i drugi imaju dva valentna elektrona i tipično +II oksidaciono stanje. Izvesna sličnost sa elementima d-bloka postoji kod nekih kompleksih jedinjenja (ligandi: amonijak, amini, halogenid joni i cijanidni jon), međutim za razliku od njih ne grade komplekse sa  $\pi$ -ligandima i sa nezasićenim ugljovodonicima. Od zemnoalkalnih metala, metali ove grupe se razlikuju jer je popunjena elektronska d-ljuska podložnija deformaciji nego zatvorena ljuska plenumitog gasa kod  $M^{2+}$  jona zemnoalkalnih metala. Zbog toga imaju mnogo pozitivniji redoks potencijal, veću elektronegativnost (osim u slučaju berilijuma koji ima sličnu kao i Zn i Cd), a veze u jedinjenjima imaju veći kovalentni karakter koji nije tipičan za zemnoalkalne metale osim berilijuma.

U hemijskom pogledu su cink i kadmijum veoma slični, ali ne i živa. Zn i Cd su u jedinjenjima praktično uvek dvovalentni, dok su za živu podjednako karakteristična i jednovalentna jedinjenja. Cink i kadmijum se rastvaraju i u razblaženim kiselinama, uz izdavanje vodonika. Međutim, ako je cink veoma velike čistoće, rastvaranje se odigrava prilično sporo zbog velike vrednosti nadnapona vodonika na cinku. Što više ima primesa to se cink lakše i brže rastvara po ovom mehanizmu u kiselinama. Primese (naročito sa višim elektrodnim potencijalom) deluju kao katoda na kojoj se oslobađa vodonik (Popov K., Grgur B., 2002.), a cink ima ulogu anode gde se on rastvara do  $Zn^{2+}$ . Osim u kiselinama cink se rastvara i u bazama po reakciji:



Na vazduhu je cink prilično stabilan (kao i u neutralnim vodenim rastvorima) jer se na njegovoj površini stvara sloj oksida koji ga štiti od dalje korozije.

Cink se upotrebljava za galvansku zaštitu gvožđa postupkom cinkovanja (prevlačenjem gvoždenog predmeta slojem cinka) i za žrtvujuće anode kod sistema katodne zaštite, često i u obliku neke legure. Cinkovanje se najviše sprovodi postupkom tzv. "toplog cinkovanja" gde se dobro očišćeni predmet od gvožđa potapa u rastopljeni cink čime se naročito štite veći predmeti i limovi. Za manje predmete se koristi i elektrolitički postupak cinkovanja. U sistemima katodne zaštite se štite pre svega predmeti izloženi atmosferskim uticajima kao što su razni cevovodi (naftovodi, gasovodi) ili rezervoari. Takođe se koristi i za zaštitu pomorskih lučkih instalacija i plovila od morske vode gde

se kombinuje sa zaštitom premazima i obično je u obliku legure da bi se smanjila brzina korozije cinka u aerisanoj hloridnoj sredini.

Najviše se koristi za izradu legura, najviše sa bakrom. Legure Cu-Zn mogu biti čisto dvokomponentne Cu-Zn ili višekomponentne (sa dodatkom Pb, Al, Sn, As, Mn, Ni ili Fe). Standardne binarne legure Cu-Zn imaju oznaku serije 500–599 (L ili M) po evropskom EN standardu i domaćem SRPS EN 1173:2011. Serije 600–699 (N ili P) su trojne legure Cu-Zn-Pb dok kompleksne legure bakra i cinka imaju oznake 700–799 (R ili S).

Binarne legure gde je sadržaj bakra minimalno 50% a cinka manje od 50% kao i trojne legure sa olovom i sadržajem bakra većim od 50% (mas.) a zinka manjim od 44% su poznate (čine grupu legura) pod imenom “obični mesinzi” (Kočovski B., 1999.).

U smislu dijagrama stanja Cu-Zn, tehničku primenu su našle legure na bazi čvrstih rastvora cinka u bakru “alfa” i “beta” faze. Uslovno se binarne legure Cu-Zn (mesinzi) mogu podeliti na: “ $\alpha$ -mesinge” (sadržaj Zn  $\leq$  35% mas.), “ $\alpha+\beta$ -mesinge” (35%  $\leq$  Zn  $\leq$  45%) i “ $\beta$ -mesinge” sa sadržajem Zn između 45 i 50%, pri čemu sam naziv označava koje faze ove legure sadrže. Legure sa više od 50% cinka nisu u užem smislu mesinzi i retko se tehnički koriste. To su tzv. “beli mesinzi” sa sadržajem cinka između 50 i 59% i sastoje se iz mešavine  $\beta$ - i  $\gamma$ -kristala. Ove legure se koriste za izradu posteljice ležajeva, ali izuzetno retko. Sama kristalna rešetka  $\gamma$ -faze je veoma komplikovana (ćelija od 52 atoma, 20 Cu i 32 Zn) i približnog sastava Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> kako se i obeležava ovo intermetalno jedinjenje (Šuman H., 1989.).

Osim za mesinge cink se koristi i za izradu velikog broja višekomponentnih legura za razne namene, na primer lemljenje ili kod legura koje se upotrebljavaju u zubarstvu. Vrlo je značajna upotreba cinka u elektrohemiskim izvorima energije (EHIE), primarnim i sekundarnim kao što su Zn/Ag<sub>2</sub>O ili Zn/NiOOH sistemi. Posebna zanimljiva oblast su baterije sistema cink-vazduh. Ovi sistemi su razvijani još 60-tih i 70-tih godina XX veka kao primarni EHIE (Appelt K. i Malanowski L., 1979.) i sekundarni EHIE zajedno sa drugim baterijama tipa metal/vazduh čiji je inicijalni razvoj sistematizovan u preglednom radu, već krajem sedamdesetih (Blurton K.F. i Sammells A.F., 1979.). Takođe je veoma aktuelna upotreba cinka za izradu tanko filmnih (thin film) foto-naponskih (photo voltaic) solarnih ćelija. Na primer Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> apsorpcioni sloj koji ima vrlo slične karakteristike

kao i  $\text{CuInS}_2$  koji je više u upotrebi. Vrlo je značajno što mnogo jeftiniji (i rasprostranjeniji) cink može da zameni indijum (Sudlow A. L., 2012.).

Cink ima nisku tačku topljenja i veliku isparljivost koja nije uobičajena za teške metale. Ona je manja od drugih elemenata iste grupe, naročito žive.

Kod kompleksnih legura Cu-Zn, nazivaju se i “specijalnim mesinzima”, se radi poboljšanja određenih osobina (čvrstoća, otpornost prema koroziji, otpornost prema habanju), dodaju i manje količine drugih metala (Ni, Mn, Fe, Pb, Sn, Al, Si, As). Količina dodatnih legirajućih elemenata je takva da oni utiču na poboljšanje osobina, ali ne utiču na promenu strukturnog stanja mesinga. Treba naglasiti da se olovo ne smatra legirajućim elementuom u pravom smislu, jer se u mesingu praktično ne rastvara. Ipak, upotreba ovih legura je velika i svrstane su u posebnu kategoriju, kako je u prethodnom tekstu već naglašeno.

### ***Jedinjenja cinka***

Cink-oksidi ( $\text{ZnO}$ ) nastaje sagorevanjem metala na vazduhu. Karakteristične je bele boje. Nastaje izgaranjem cinkovih para u struji vazduha, a može se dobiti i zagrevanjem nitrata, karbonata ili hidroksida. Proizvodi se u industriji na oba načina. Koristi se u kozmetici i farmaciji, kao beli pigment, uljana boja i kao punilac za gumu. Sve je značajniji (uz  $\text{TiO}_2$ ) kao neorganski UV filter u kremama za sunčanje sa visokim faktorom zaštite (SPF – Sun Protection Factor). Nerastvoran je u vodi. Amfoternog je karaktera i dobro se rastvara u većini mineralnih kiselina ali i u jakim bazama sa kojima gradi cinkate, na primer  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ . Reaguje i sa višim masnim kiselinama pri čemu daje odgovarajuće karboksilate, kao što su stearat ili oleat. Cink-stearat se koristi kao mazivo naročito kao podmazno sredstvo u metalurgiji praha.

Cink-hidroksid nastaje dodavanjem hidroksilnih jona rastvorima  $\text{Zn}(\text{II})$ . Bele je boje i amfoternog je karaktera kao i  $\text{ZnO}$ . Zavisno od koncentracije  $\text{Zn}^{2+}$  u rastvoru, nastaje iz kiselih rastvorova pri pH od 5,5 do 8,5 (odgovarajuće koncentracije  $\text{Zn}^{2+}$  od  $1 \text{ mol/dm}^3$  do  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  kao što se vidi i sa Pourbeovog (Pourbaix) dijagrama (slika 2.4) za sistem Zn-voda), i rastvara se na odgovarajućim pH vrednostima po reakciji:



pri čemu treba naglasiti da je  $Zn^{2+}$  kiselog karaktera i da u rastvoru delimično hidrolizuje po reakciji:

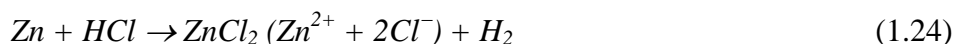


$Zn(OH)_2$  je stabilan pri koncentracijama rastvornih vrsta od  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> ( $Zn^{2+}$  i  $HZnO^-$ ) u opsegu pH vrednosti 8,5 do 10,7. Ispod pH = 10,7 taloži se  $Zn(OH)_2$  po reakciji:



$HZnO_2^-$  jon ima znatno bazniji karakter (iako zadržava amfoterni karakter) ali pri pH = 13,1 (reakcijom sa hidroksilnim jonima) prelazi u rastvorni  $ZnO_2^-$ . Cink-hidroksid se rastvara u koncentrovanom amonijaku uz nastajanje kompleksnog katjona  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ .

Postoje sva četiri halogenida cinka. Fluorid je slabo rastvoran i kod njega preovlađuje jonski karakter. Ostali halogenidi u većoj meri ispoljavaju kovalentna svojstva koja rastu od hlorida do jodida. Svi se dobro rastvaraju u vodi. Lako se dobijaju rastvaranjem cinka u rastvorima odgovarajućih kiselina, na primer:



Higroskopan je i gradi hidrate (najpoznatiji je tetrahidrat  $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$  koji kristališe iz vodenih rastvora  $ZnCl_2$ ). Koristi se za izradu cink-hlorid baterija, u tekstilnoj industriji i a izradu pasta za lemljenje. U vodenom rastvoru gradi kompleksne jone sa hloridnim jonima (karakteristika svih cinkovih halogenida) kao što su  $[ZnCl_4]^{2-}$  i  $[Zn_2Cl_6]^{2-}$ .

Cink pravi soli većine kiseoničnih kiselina (nitrat, sulfat, karbonat, perhlorat, fostat, itd.) i sve su rastvorne u vodi. Po strukturi kristalne rešetke i stepenu hidratacije neke od njih su slične odgovarajućim solima magnezijuma, kao što je cink sulfat septahidrat koji je analogan  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  osim što je termički manje stabilan od njega, slično kao i karbonat. Cink-pirofosfat,  $Zn_2P_2O_7$  se ističe u termičkoj stabilnosti što se koristi za gravimetrijsko određivanje cinka.

Cink gradi veliki broj kompleksnih jedinjenja u kojima ima koordinacioni broj 4 ili 6. Pri tome su ligandi: cijanidni joni, hidroksilni joni, molekuli vode, amonijaka i dr.

Bitno je napomenuti da je stabilnost kompleksa u direktnoj vezi sa redoks potencijalom kompleksa (tabela 1.4.) gde je stabilniji kompleks i jače redukciono sredstvo.

Kompleksiranjem se  $Zn^{2+}$  joni uklanjaju iz ravnoteže (u vodenom rastvoru) i ona se pomera ka stvaranju kompleksa.

Tabela 1.4. Konstante nestabilnosti i redoks potencijali kompleksa cinka (Filipović I., Lipanović S., 1995.)

Reakcija ravnoteže	Konst. nestab. $mol^4dm^{-12}$	Parcijalne redoks-jednačine	Stand. elekt. potencijal
$Zn(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$K=3,5 \cdot 10^{-10}$	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4NH_3$	$E^\circ = -1,04V$
$Zn(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^-$	$K=2,4 \cdot 10^{-20}$	$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4CN^-$	$E^\circ = -1,22V$
$Zn(OH)_4^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4OH^-$	$K=5,0 \cdot 10^{-21}$	$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	$E^\circ = -1,26V$

Cink takođe gardi i veliki broj metal-organskih jedinjenja, koja su kompleksnog tipa i gde cink ima obično ima koordinacioni broj 4 a retko 5, 3 ili čak i 2. Kod cink-amida je koordinacioni broj dva što je posledica veličine organskog liganda. Od većeg značaja su (alkil) ksantati i ditiolati: ditiokarbamati, ditiofosfati i ditiobenzoati (Tiekink E., 2013.). Ksantati se koriste za vulkanizaciju gume i kao površinski aktivne materije za flotaciju u metalurgiji. Etilen Zn(II)-tiokarbamat, se koristi u poljoprivredi kao fungicid. Cink-dialkil ditiofosfat (ZDDP) se koristi kao aditiv za maziva. Ksantati i ditiokarbamati cinka se sve više koriste kao prekursori za depoziciju  $Cu_2ZnSnS_4$  tanko filmnih (thin film) slojeva za fotonaponske ćelije (Sudlow A. L., 2012.), tehnologijom hemijske depozicije parom.



## 2.0. Teorijske osnove i literaturni pregled

Osnovne osobine elemenata su bitne da bi se u potpunosti shvatilo elektrohemijsko ponašanje svakog od legirajućeg metala i kasnije ponašanje legura i faza koje se formiraju u njima.

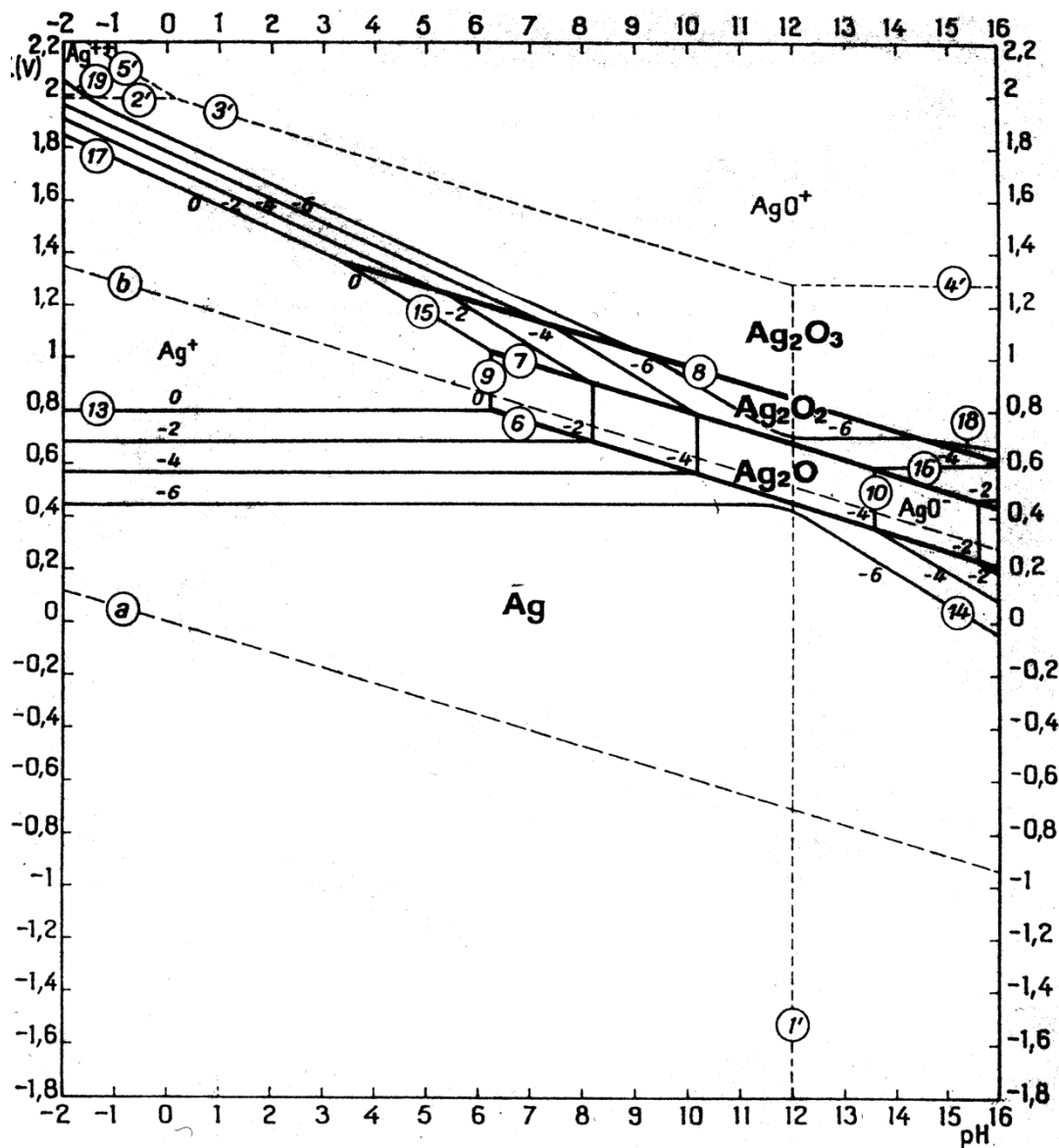
### 2.1. Srebro

Srebro spada u izrazito inertne metale. Posmatrajući čisto termodinamički, po korozionom imunitetu u nekompleksirajućoj sredini, ono se nalazi na osmom mestu od svih tehničkih metala, odmah posle zlata, platinske grupe metala (osim osmijuma) i žive (Bockris J. i drugi, 1981.). Pri ovome je elektrodni (redoks) potencijal srebra i žive veoma blizak i može se smatrati identičnim: +0,799 V (SVE) i +0,800 V za srebro i živu, kako je navedeno (Pourbaix M., 1963.).

Međutim, ukupna inertnost srebra prema koroziji je nešto niža jer ono nije sklono pasivizaciji koliko neki drugi metali, osim donekle u baznoj sredini (slika 2.1.), tako da zaštitni slojevi na površini čine nekoliko metala otpornijim na koroziju od srebra iako su manje plemeniti i imaju niže redoks potencijale. To su pre svega tantal i niobijum, a zatim: titanijum i osmijum i na kraju galijum i cirkonijum. Tako da uzevši u obzir i plemenitost metala i pasivizaciju, srebro ostaje jedan od inertnijih metala ali šest mesta niže na lestvici pri čemu je uzeta u obzir opšta korozija i sistem metal-voda (E-pH dijagram), što ne važi i za sistem koji sadrži i hloridne jone koji često oštećuju zaštitne pasivacione slojeve i izazivaju lokalnu koroziju, naročito piting koroziju (Bockris J. i drugi, 1981.). Srebro je zbog slabe rastvorljivosti AgCl (vidi poglavlje 1.1.) u tom slučaju u velikoj prednosti u odnosu na mnoge metale, uključujući i one iz grupe platinskih metala.

#### 2.1.1. Sistem srebro–voda

Detaljno ponašanje srebra u sistemu Ag–H<sub>2</sub>O može se pratiti na prikazanom E-pH dijagramu, slika 2.1.



Slika 2.1. E-pH dijagram za sistem Ag-H<sub>2</sub>O na 25 °C, (Pourbaix M., 1963)

Srebro je pri nižim pH vrednostima (kiselim rastvorima za veće koncentracije Ag<sup>+</sup> jona) stabilno do potencijala od +0,799 V (SVE), što je ravnotežni potencijal za koncentraciju jona od 1 mol/dm<sup>3</sup>. Za reakciju (na dijagramu označenom kao 13):



ravnotežni potencijal je zavisan od koncentracije Ag<sup>+</sup> jona u rastvoru i može se izračunati korišćenjem Nernstove (Nernst) jednačine:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ag}^+)}{a(\text{Ag})} \quad (2.2)$$

koja se svodi na:

$$E = E^0 + 59,17mV \cdot \log c(\text{Ag}^+) \quad (2.3)$$

pri normalnim uslovima i velikom razblaženju (niskim koncentracijama  $\text{Ag}^+$ ).

Tako je vrednost ravnotežnog potencijala jednaka +0,562 V (SVE) i +0,444 V (SVE) za koncentracije srebro(I) jona od  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  i  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  respektivno.

Ovi potencijali prikazani su horizontalnim linijama na dijagramu što je i logično jer reakcija (2.1) uključuje samo razmenu elektrona bez učešća jonskih vrsta i stoga ne zavisi od pH vrednosti. Ovakav tip reakcije na Purbeovim dijagramima predstavlja „čisto elektrohemijisku reakciju“. Reakcija rastvaranja srebra odvija se u suprotnom smeru (oksidacija) pri potencijalima koji su iznad ravnotežnih za reakciju.

Formiranje  $\text{Ag}_2\text{O}$  iz rastvora po jednačini:



(što je samo na dva načina napisana ista reakcija)

ne zavisi od potencijala (uz uslov da je potencijal dovoljan za postojanje  $\text{Ag}^+$  jona) već isključivo od koncentracije  $\text{Ag}^+$  jona na konstantnoj pH vrednosti rastvora i predstavljeno je vertikalnom linijom na Purbeovom dijagramu (linija 9). Takva reakcija je tip “čisto hemijske reakcije” gde nema razmene elektrona, što su reakcije koje ne pripadaju tipu oksido-redukcionih. Reakcija se odigrava na  $\text{pH} = 6,33$  što predstavlja njenu ravnotežnu vrednost za koncentraciju  $\text{Ag}^+$  jona od  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Stabilne vrste unutar termodinamičke stabilnosti vode sve do te pH vrednosti su samo  $\text{Ag}$  i  $\text{Ag}^+$ , a ravnoteža je definisana koncentracijom  $\text{Ag}^+$  i potencijalom. Stoga su ostale ravnoteže, nastanak dvovalentnog i trovalentnog srebra, u kiselj sredini, oksidacijom  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Ag}^{2+}$  respektivno (pri visokim vrednostima potencijala), od manje praktične važnosti pri razmatranju elektrohemijskog ponašanja srebra u vodenim rastvorima.

Od veće važnosti su ravnoteže stvaranja oksida srebra (oksidoredukcione reakcije), koje pripadaju tzv. “meštovitim” reakcijama koje na Purbeovim dijagramima imaju određeni

nagib (nisu ni horizontalne ni vertikalne) i zavise kako od potencijala tako i pH vrednosti na kojima se odigravaju, tabela 2.1.

Tabela 2.1 Ravnoteže srebra oksida u vodenim rastvorima

R.br.	Hemijska (mešovita) reakcija	Ravnotežni potencijal reakcije
1.	$2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E^\circ = 1,173 - 0,05917 \cdot \text{pH}, \text{ V}$
2.	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{AgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E^\circ = 1,398 - 0,05917 \cdot \text{pH}, \text{ V}$
3.	$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E^\circ = 1,569 - 0,05917 \cdot \text{pH}, \text{ V}$

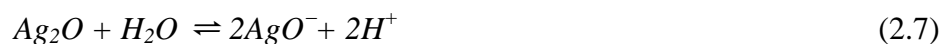
Pri ovome se samo reakcija 1 odigrava u oblasti TD stabilnosti vode ali to ne utiče na odigravanje reakcije 2 koja se odvija na površini, a mehanizmi reakcija 1 i 2 kada se odvijaju putem anodne oksidacije su navedeni kasnije u tekstu, kao i specifičnost reakcije 3 koja se odvija zajedno sa izdvajanjem kiseonika na anodnoj površini što je povezano sa teškoćama njenog dokazivanja, naročito na grafiku CV.

U baznoj sredini srebro pokazuje izuzetan imunitet prema koroziji, ali u prisustvu kiseonika (rastvorenog) može doći do reakcije 1 iz tabele 2.1. U baznoj sredini dolazi do ispoljavanja kiselih osobina  $\text{Ag}_2\text{O}$  koje su (poglavlje 1.1) mnogo manje izražene od baznih (praktično je bazni oksid i tek uslovno amfoteran). Granični domen postojanja rastvorne vrste  $\text{AgO}^-$  je pH vrednost od 12,02 tako da je ispod nje moguće postojanje samo  $\text{Ag}^+$  vrste, praktično  $\text{Ag}_2\text{O}$ , iako je taj oksid delimično kovalentan, odnosno kristalna struktura ovog oksida nije tipično jonska.

Mogućnost odigravanja reakcije direktne oksidacije srebra do  $\text{AgO}^-$  prikazana je na Purbeovom dijagramu linijom sa označenom reakcijom 14 (ovde 2.6), što odgovara:



reakcija je moguća samo u slučaju uslova gde se ne stvara prvo  $\text{Ag}_2\text{O}$  što odgovara izuzetno niskim koncentracijama  $\text{AgO}^-$  (npr.  $10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  kako je označeno na dijagramu). Za više koncentracije rastvorne jednovalentne vrste u baznoj sredini reakcija se odigrava (počevši od  $\text{pH}=12,02$ ) reagovanjem srebra(I)-oksida, odnosno njegovim rastvaranjem u baznoj sredini na odgovarajućim potencijalima, što je označeno reakcijom 10 na dijagramu:



što se može predstaviti i kao:



za reakciju 2.9 se u literaturi (Filipović I. i Lipanović S., 1995.) navodi konstanta ravnoteže od  $1,6 \cdot 10^{-4}$  što je prilično u saglasju sa Purbeovom ravnotežnom koncentracijom  $\text{AgO}^-$ :

$$\log(c(\text{AgO}^-)) = -17,72 + \text{pH} \quad (2.10)$$

ali nije u potpunosti identično. Ova reakcija ne zavisi od potencijala za fiksnu pH vrednost. Na dijagramu su naglašeni slučajevi vrednosti koncentracije  $\text{AgO}^-$  od  $10^{-4}$  i  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  koje odgovaraju ravnoteži reakcije 30 (10 na Purbeovom dijagramu) na pH vrednostima 13,72 i 15,72 respektivno. Za ove koncentracije  $\text{AgO}^-$  odigrava se (elektrohemijska) reakcija (oksidacije):



na potencijalima višim od onih definisanih jednačinom:

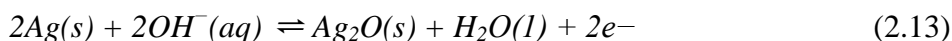
$$E^\circ = 0,351 - 0,05917 \cdot \log(c(\text{AgO}^-)) \quad (2.12)$$

što za gore navedene koncentracije iznosi  $+0,469 \text{ V}$  i  $+0,588 \text{ V}$ , respektivno i ne zavisi od pH vrednosti (horizontalna linija sa oznakom reakcije 16 za koncentraciju  $\text{AgO}^-$  od  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ).

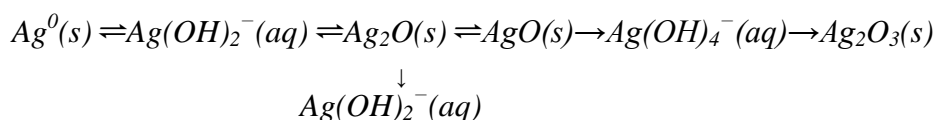
Ova razmatranja su potvrđena i u najnovijim termodinamičkim i elektrohemijskim studijama (Zamora-Garcia I.R. i drugi, 2013.), koja drugačije tumače područja u kome je srebro dvovalentno i trovalentno, sužavajući oblast stabilnosti  $\text{AgO}$  ( $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ) i  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  u korist rastvorne vrste  $\text{Ag}(\text{OH})_4^-$  koja se može dobiti oksidacijom  $\text{Ag}_2\text{O}$  ili  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  na pH iznad 12,02.

Pomenuti autori pomoću SEM i varijanti CV: Diferencijalne Pulsne Voltametrije (DPV) i voltametrije sa pravougaonim impulsima (talasima), (SWV, Square Wave

Voltammetry), kao eksperimentalnih tehnika uz TD analizu potvrđuju da je rastvorna vrsta Ag(I) zapravo  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  i dokazuju rastvornu Ag(III) vrstu,  $\text{Ag}(\text{OH})_4^-$ . Ovi daju jedan moderniji pristup ravnoteži  $\text{Ag}-\text{H}_2\text{O}$  i dopunjuju Purbeovu analizu i dijagrame. Tako je jednačina 2.5 napisana (shodno uslovima bazne sredine):



U radu je predložen mehanizam oksidacije srebra u jako baznoj sredini:



Rezultati rada u cilju dopune E-pH dijagrama sistema  $\text{Ag}-\text{H}_2\text{O}$  jesu značajni ali ovi mehanizmi moraju biti potvrđeni i od drugih autora i rezultate treba uzeti sa rezervom.

### 2.1.2 Elektrohemijske osobine Ag uz prisustvo razčitih anjona

Detaljno ispitivanje (Cachet C. i drugi, 1979.) elektrodepozicije i rastvaranja srebra u kiselom rastvoru  $\text{AgNO}_3$  koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$ , na monokristalima različite orijentacije, (100), (110) i (111), korišćenjem više elektrohemijskih i drugih metoda (potenciostatska, skenirajuća elektronska mikroskopija i Faradejska impendansa) su pokazala da ravnotežni potencijal ne zavisi od orijentacije monokristala ali da je zavisn od koncentracije nitratnih jona (fiksna koncentracija  $\text{HNO}_3$  od  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ , bez dodatnih baznih nitrata,  $\text{KNO}_3$  i  $\text{NaNO}_3$ , i sa dodatkom  $2 \text{ mol/dm}^3$  prvog i  $3 \text{ mol/dm}^3$  oba). Anodne polarizacione krive su pokazale da se rastvaranje srebra odigrava sa jako malim nadnaponom od svega 1 do 2 mV i da je polarizacioni otpor duž krive struja-potencijal praktično nula. Katodne polarizacione krive pokazuju isto ponašanje, još i manji nadnapon za početak taloženja metala, praktično nulti polarizacioni otpor pri malim odstupanjima od ravnotežnog potencijala u rastvoru bez pristustva baznih nitrata i mali otpor kod rastvora koji ih sadrže. Sa druge strane morfologija depozita zavisi od: orijentacije osnove (substrata), gustine struje i koncentracije nitratnih jona.

Isti autori su proučavali dvojni sloj  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  korišćenjem nekoliko metoda: radionukleidnu, potenciostatsku i faradejsku impedancu. Posmatranjem površine metala pre i posle elektrodepozicije ili anodnog rastvaranja pomoću TEM i SEM metoda, zaključeno je da je

reakcija  $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}$ , zavisna od adsorpcije anjona i postavljen je odgovarajući model koji je opisao ponašanje srebra u  $\text{AgNO}_3$  rastvorima. Proučavani su i rastvori  $\text{AgClO}_4$ , a i jedni i drugi u uslovima veće kiselosti ( $\text{pH}=0,5$ ), dok je nitratni rastvor proučavan i u području blago kisele sredine ( $\text{pH}=4,5$ ). Metoda radionukleida je potvrdila da je rastvaranje srebra zavisno od vrste rastvora i da perhloratni izaziva veću koroziju koja i na  $\text{pH}=0,5$  kod nitratnog ne prelazi  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Cachet C. i drugi, 1976.).

Kinetika rastvaranja i taloženja srebra iz kiselih rastvora srebro perhlorata je detaljno izučavana (Despić A. R. i Bockris J. O'M. , 1960.) i utvđenje uticaj promenljivih: gustina struje, koncentracija  $\text{Ag}^+$  jona i stanje površine na procese. Data je jednačina koja pokazuje nadnapon u funkciji vremena i Faradejske gustine struje na konstantnoj ukupnoj struji (galvanostatska merenja).

Poučavanje elektrohemijske oksidacije srebra u rastvoru heksahromata, kao i proces redukcije uz pomoć linearne voltometrije, optičke mikroskopije i rentgenske difrakcije (Druskivich D. i drugi, 1989.) pokazuje da se povećanjem potencijala na površini srebra stvara srebro-hromat, zbog rastvaranja srebra. Ova reakcija anodnog rastvaranja srebra se odvija na nižem potencijalu nego u slučaju nitratnog rastvora i ravnotežni potencijal za reakciju:



je niži i iznosi:  $E^\circ = +0,4463 \text{ V}$  (SVE).

Takođe je pokazano da se površina srebra pasivizira kada koncentracija natrijum hromata pređe  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$  tako da je reakcija rastvaranja srebra zaustavljena do viših potencijala, dok pri koncentracijama  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  od  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$  anodna oksidacija srebra daje dvojni sloj srebro hromata (kompaktni – koji se formira na oko  $0,4 \text{ V}$  (ZKE) i u obliku praha koji se formira iznad ovog potencijala). Ovaj rastresit sloj može biti povezan sa brzim transportom  $\text{Ag}^+$  jona kroz pukotine u kompaktnom sloju.

Za razliku od anodnog rastvaranja srebra mnogo je više proučavanja reakcija elektrodepozicije (u smeru redukcije) iz praktičnih razloga pre svega industrijske primene, naročito galvanizacije, elektrodobijanja i elektrorafinacije.

Posrebrivanje elektrolitičkom tehnologijom se industrijski isključivo vrši iz cijanidnih rastvora zato što jednostavnije (a rastvorne) soli daju jako krupnozrne kristalne taloge, a površine presvučenog metala imaju sklonost izlučivanja sreba iz njegovih jednostavnih soli. Elektrolit je natrijum ili kalijum cijanid, najčešće dvojni cijanid. Elektrodepozicija iz cijanidnih rastvora se vrši na sobnoj temperaturi a katodna gustina struje je oko  $300 \text{ A/dm}^2$  (Mantel C. L., 1960.). Mnogo je rađeno na zameni cijanidnih kupatila za elektrodepoziciju ali još uvek necijanidna kupatila ne postižu kvalitet cijanidnih i osim za specijalne namene (Clauss M. i drugi 2012.) nema komercijalnih necijanidnih kupatila za većinu industrijskih namena (Ren F.-Z. i drugi, 2013.).

Sredinom sedamdesetih godina XX veka usavršavana su tiosulfatna kupatila, nizom patenata (Culjkovic J., 1976. ; Leahy E. P. i Karustis G. A., 1976.) gde su osnovne soli zapravo  $\text{AgNO}_3$  ili  $\text{AgBr}$ . Tipično tiosulfatno kupatilo se formira tako da se drži odnos  $\text{AgNO}_3:\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na oko 1:1:5 a pH vrednost se održava na oko 5,8 pomoću sirćetne (acetatne) kiseline, a  $\text{AgNO}_3$  daje bolje rezultate od  $\text{AgBr}$  (Ren F.-Z. i drugi, 2013.). Nešto kasnije patentirana su i kupatila na bazi sukcinidnog kompleksa srebra (Hradil E. i drugi, 1978; Hradil E. i drugi 1981.) usavršavana osamdesetih i naročito devedesetih godina XX veka (Jayakrishnan S. i drugi, 1996.; Masaki S. i drugi, 1998.a; Masaki S. i drugi, 1998.b).

Sama redukcija srebra iz nekompleksnih soli srebra i bez dodatka aditiva uvek je praćena depozitom koji nije kompaktan čak i pri relativno malim nadnaponima. Morfologija depozita je zavisna od nadnapona depozicije, vrste osnove na kojoj se  $\text{Ag}^+$  redukuje do elementarnog srebra i same koncentracije  $\text{Ag}^+$ . Zavisno od navedenih uslova dendritna struktura se dobija već na vrednostima nadnapona ispod 100 mV (Dimitrov A. T. i drugi, 1998.).

U oblasti kisele sredine (pH oko 1,1) u rastvoru  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  HCl urađena je sistematska elektrohemijska studija (Jin X. i drugi, 2003.) anodnog formiranja i katodne redukcije gustog  $\text{AgCl}$  sloja (debljine oko  $20 \text{ }\mu\text{m}$ ) i na sobnoj temperaturi elektrolita. Posebna pažnja data je jonskoj provodljivosti  $\text{AgCl}$  sloja.

Za razmatranje elektrohemijskog ponašanja srebra u neutralnim i blago kiselim rastvorima dobra polazna osnova može biti opšti pregled objavljenih rezultata u vezi sa EH dvojnim slojem na srebrnim površima monokristala (različite orijentacije) dat u preglednom radu



početkom osamdesetih godina XX veka (Hamelin A. i drugi, 1983.) gde su objavljeni podaci o tome da li i kod kojih rastvora dolazi do adsorpcije vrsta iz rastvora kao i potencijali otvorenog kola na monokristalima Ag u razblaženim rastvorima.

Koroziono ponašanje srebra u neutralnoj sredini (pH oblast od 5,5 do 8,5) je mnogo ispitivano, zbog mnogih oblasti primene. Značajna istraživanja su urađena u smislu elektrohemijskog ponašanja srebra (elektroda od srebra) u hloridnim rastvorima. Ovo je povezano sa nekoliko oblasti primene kao što su (Birss V. I. i Smith C. K., 1987.): upotreba Ag/AgCl elektrode u sekundarnim baterijama sa morskom vodom kao elektrolitom (baterije aktivirane morskom vodom), za proizvodnju i primenu Ag/AgCl kao referentne elektrode, primenu u konstrukciji poroznih 3D elektroda (trodimenzionalna nukleacija filmova depozicijom AgCl filmova na Ag osnovi) a srebrne elektrode u hloridnoj sredini su igrale važnu ulogu i u razvoju površinski-poboljšane Ramanove spektroskopije (Surface-enhanced Raman Spectroscopy ili Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)).

Pomenute mogućnosti Ag/AgCl elektrode se baziraju na velikoj gustini struje izmene Ag/Ag<sup>+</sup> u hloridnoj sredini (Cachet C. i drugi, 1979.) što utiče na smanjenu korozionu otpornost srebra u ovoj sredini. Moguće su čak i velike brzine oksidacije (rastvaranja) srebra u hloridnim rastvorima pri anodnoj oksidaciji srebra u rastvorima cink-hlorida, naročito u pristustvu perhloratinih jona. Ovo omogućava visoke specifične kapacitete u smislu EHIE pri gustinama struje između 60 and 300 A/m<sup>2</sup> (Bro P. i Marincic N., 1969.).

Ove osobine su veoma dobro iskorišćene kod Mg/AgCl baterija gde elektrolit konstantno protiče kroz ćeliju, što se koristi kod podmorskih sistema, naročito vojnih (Rao K. V., 2001.) a AgCl kao katoda (za istraživačke svrhe) i kod obnovljivih EHIE koji se baziraju na razlici saliniteta morske i obične vode, pri čemu se naglašava da Ag/AgCl elektroda nije idealna za tu primenu zbog toga što je srebro plemenit metal i ne podleže lako koroziji (oksidaciji) u morskoj vodi bez prisustva oksidacionih agenasa (La Mantia F. i drugi, 2011. ).

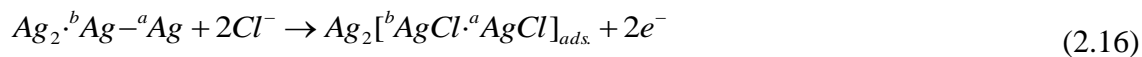
Prva detaljna istraživanja depozicije AgCl na srebru koja su predložila i njene mehanizme, vršena su krajem pedesetih godina XX veka (Fleischmann M. i Thirsk H. R., 1959.) i u njima je zaključeno da je rast kristala kontrolisan sa više nezavisnih konstanti. Razvijen je dvodimenzionalni model rasta i metoda za odvajanje konstante brzine

nukleacije u relaciji sa potencijalom (od koga zavisi) od konstanti koje kontrolišu rast kristala. Vršena su potenciostatska merenja u oblasti malih (katodnih) nadnapona (do 105 mV) u odnosu na ravnotežni potencijal uz proveru merenjem elektrodne impedance tokom rasta AgCl. Predložen je mehanizam procesa koji pretpostavlja dva stupena, jedan koji je u ravnoteži na niskim nadnaponima i u koncentrovanim rastvorima predstavlja naelektrisavanje dvojnog sloja dok je drugi stupanj normalna elektrohemijska reakcija sa faktorom simetrije jednakom jedinici. Pretpostavka autora je bila da se kristalna rešetka AgCl sastoji od  $Ag^+$  i  $AgCl^{2-}$  jona, u rastvorima koncentracija hloridnog jona  $1 \text{ mol/dm}^3$ .

Elektrohemija srebrnih elektroda u hloridnim rastvorima različitih pH vrednosti i različitih koncentracija hlorida istraživana je (Burstein G. T. i Misra R. D. K., 1983.) merenjem strujnih odziva pri konstantnim potencijalima. Primećena su dva različita tipa oksidisanih površinskih monoslojeva u kiselim hloridnim rastvorima, oba nastala na nižem potencijalu od Ag/AgCl reverzibilnog potencijala po reakcijama:



gde je  $x < 1$



Prvi monosloj je najverovatnije mešavina AgOH i AgCl, jednačina (2.15), a proporcija različitih anjona zavisi od koncentracije hloridnih jona. Drugi tip monosloja se formira oksidacijom celog prvog sloja atoma metala sa formiranjem monosloja AgCl debljine dva atoma i odigrava se samo na potencijalima višim nego za prvi tip monosloja. Dodatni zaključci istraživanja su:

- Dobijeni reverzibilni potencijal Ag/AgCl reakcije je u skladu sa termodinamičkim vrednostima.
- Uticaj mehaničke deformacije metala na ponašanje Ag u sistemu nije od značaja.
- Anodno ponašanje srebrne elektrode je nezavisno od pH u hloridnom rastvoru.

Istraživanjem ranih faza rasta i redukcije AgCl filmova na srebrnoj elektrodi u hloridnim rastvorima autori (Birss V. I. i Smith C. K., 1987.) su zaključili da se javljaju dva anodna pika na potencijalu neposredno ispod reverzibilnog potencijala za formiranje AgCl filma, da njihov oblik zavisi od načina na koji je pravljena elektroda i karakteristiku da je

razmenjena količina naelektrisanja po jedinici površine 50 do 75  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  što je otprilike polovina od potrebnog za formiranje monosloja AgCl ( $q=135\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) što odgovara formalnom parcijalnom prenosu naelektrisanja ( $n=0,5$ ). Ovu dvodimenzionalnu fazu inicijacije AgCl filma slede veće vrednosti gustine struje na 20 do 40 mV iznad reverzibilnog potencijala reakcije. Ovim vrednostima nadpotencijalase pripisuje nukleacija trodimenzionalne AgCl strukture. Autori navode standardni potencijal reakcije:



od 0,22 V vs SVE, uz mogućnost još jedne reakcije na pH=7 a to je:



a toj reakciji (pravilno) pripisuju pik na CV na potencijalima od oko +500 mV vs Ag/AgCl ali pogrešno navode podatak da je na pH=7 potencijal reakcije (koja ne zavisi od koncentracije hloridnih jona) oko +550 mV vs SVE. Potencijal reakcije pri normalnim uslovima i pH=7 je zapravo (prema Nernstovoj jednačini) +756 mV vs SVE (standardni potencijal reakcije je +342 mV vs SVE), odnosno uzevši reakciju kao:



Po Purbeu (Pourbaix M., 1963) je standardni potencijal ove reakcije +1173 mV vs SVE (Tabela 2.1.), pa je po Nernstovoj jednačini potencijal: +759 mV vs SVE. Zapravo bi rezultati trebalo da se poklope, jer se radi o istoj jednačini ali je u svakom slučaju potencijal za više od 200 mV veći. Verovatno je greška, jer je trebalo da stoji potencijal u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu ili je u brznoj kalkulaciji previđeno da i pored dva razmenjena elektrona u reakciji nagib ostaje 59,2 mV po jedinici pH vrednosti jer se i  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  u jednačini javljaju sa koeficijentom dva (i utiču kvadratom koncentracije).

Elektrohemijski dvojni sloj na Ag u NaCl rastvorima je proučavan pomoću rentgenske fotoelektronske spektroskopije (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) i spektroskopije rasejanja elektrona (Ionscattering Spectroscopy, ISS) u rastvoru sastava 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaCl i 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> HCl, pH=3 (Hecht D. i Strehblow H.-H., 1997.) pri čemu su određene koncentracije adsorpcionih vrsta ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ) u zavisnosti od potencijala. Specifična adsorpcija hloridnih jona praćena je koadsorpcijom katjona i vode. XPS spektar pokazuje

da se adsorbuje približno jedan monosloj  $\text{Cl}^-$  pre elektrohemijskog formiranja  $\text{AgCl}$ , pri čemu je natpotencijal potreban za to oko 50 mV.

Elektrohemijsko ponašanje srebrne elektrode u rastvoru perhlorata u prisustvu i odsustvu hloridnog jona (Brolo A. G. i Sharma S. D., 2003.) dalo je novi uvid u kretanje jona u difuzionom sloju tokom elektrohemijskog procesa zahvaljujući novoj metodi, elektrohemijske PBD (Probe Beam Deflection) koja je korišćena uz cikličnu voltometriju. Deflektrogrami daju indicije da se formiranje  $\text{Ag}^+(\text{aq.})$  dešava čak i u prisustvu hlorida na veoma pozitivnim potencijalima. U takvom slučaju, rastvaranje  $\text{Ag}$  elektrode ide kroz prozoru  $\text{AgCl}(\text{s})$  strukturu. Takođe je utvrđeno da u oblasti niskih hloridnih koncentracija, difuziono kontrolisan rast filma sledi značajno smanjenje koncentracije hlorida uz elektrodnu površinu.

Anodna oksidacija srebra (polikristalne elektrode) u rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  koncentracije 0,1 mol/dm<sup>3</sup> se odvija u više faza koje odgovaraju regionima (CV) cikličnog voltamograma (Bozzini B. i drugi, 2006.):

- naelektrisavanje dvojnog sloja što odgovara odsustvu adsorbovanih jona na površini substrata (površinskog sloja srebra),
- adsorpcije  $\text{OH}^-$  jona, koja se dešava na potencijalima nižim od 0,22 V (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), i karakteriše je široki maksimum na CV, što se potvrđeno SERS (Surface-enhanced Raman Spectroscopy) metodom (Savinova E. R. i drugi, 1997.),
- na višim anodnim potencijalima gustina struje naglo raste i formira se rame na CV što se objašnjava oksidacijom  $\text{Ag}$  i formiranjem zasićenog sloja  $\text{Ag}(\text{I})$ ,
- oštar i karakterističan pik na još višim potencijalima (0,40 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) odgovara trodimenzionalnom formiranju oksida srebra, višeslojnom  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Ako se u osnovni elektrolit (natrijum sulfat) doda  $\text{NaCl}$  u koncentraciji od 0,8 mol/dm<sup>3</sup>, korozioni potencijal se pomera u katodnom pravcu uz aktivnu koroziju na anodnim potencijalima iznad ravnotežnog za sistem  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (0,00 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) sa gotovo potpuno povratnom reakcijom u katodnom pravcu, pri čemu je se više naelektrisanja (kapaciteta) troši na anodni deo reakcije što ukazuje na izvestan ali ograničen efekat inhibicije anodnih procesa stvaranjem  $\text{Ag}_2\text{O}$  na površini (Bozzini B. i drugi, 2006.).

Proučavanje oscilacije potencijala za vreme galvanostatske korozije srebra u hloridnoj sredini (Bozzini B. i drugi, 2007.) dokazalo je uticaj oscilacione frekvence, amplitude i

faze na nominalnu gustinu korozione struje. Naročito je istaknuto dobijanje ovih oscilacija pri koncentraciji  $\text{Cl}^-$  jona od  $0,8 \text{ mol/dm}^3$  u širokom opsegu pH vrednosti bez posebne pripreme Ag površine. Takođe su vršena upoređivanja i merenja na polikristalnom srebru i monokristalima, Ag(111). Rezultati su prikazani za pH vrednost rastvora od: 1, 7 i 11 čime je koroziono ponašanje srebra u hloridnim rastvorima istraživano u najširoj oblasti pH vrednosti u jednom radu. U ovom radu je prikazan uticaj pH vrednosti gde je ona sa 7 podignuta na 11 dodatkom NaOH što je dovelo samo do promena u frekventnoj strukturi oscilacija, bez značajnog uticaja na amplitudu, dok je ista promena pH vrednosti dodatkom amonijaka uzrokovala prestanak oscilacija potencijala, zahvaljujući prekidu struktura pora, koje uslovljavaju oscilatorno ponašanje. Autori zaključuju da je sa strukturne tačke gledišta veoma značajno da je oscilatorno ponašanje praćeno konherentnošću Ag/AgCl površinskog sloja čak i za produžena vremena korozije i ekstenzivno rastvaranje metalnog srebra.

Vrlo su zanimljiviji i rezultati ponašanja srebra u fiziološkom (0,9% NaCl) rastvoru. Ova istraživanja, ne samo da daju rezultate koji su upotrebljivi za medicinske i uopšte biohemijske potrebe nego i zaokružuju i upotpunjuju prethodne radove. Istraživanja (Ha H. i Payer J., 2011.) su vršena u praktično neutralnoj sredini jer je rastvor napravljen a nisu korišćeni komercijalni fiziološki rastvori koji su obično blago kiseli (pH od 4,5 do 7, mada je i to šire gledano neutralna sredina). Određeni su parametri: provodljivost AgCl sloja (reda veličine  $10^{-6}$  do  $10^{-5} \text{ S/cm}$ , opada sa povećanjem debljine), gustina struje izmene za elektrolit (reda veličine  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ) i utvrđeno da je koncentracioni natpotencijal srebne elektrode zanemarljiv u širokom opsegu gustina struje. Značajan zaključak je izveden u vezi morfologije depozita, gde je utvrđeno da je rastvaranje srebra pod aktivacionom kontrolom dok ne postoji AgCl film na celoj površini, da je reakcija pod mešovitom kontrolom dok je sloj AgCl tanak (reda veličine nekoliko mikrometara) i da je ono kontrolisano omskim otporom kroz AgCl sloj kada je on veće debljine (više od  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ). Gustine struje na potencijalima u okolini reversnog za reakciju rastvaranja/depozicije srebra su:  $0,8 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$  i  $1,3 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$  za potencijale  $-0,04 \text{ V vs SCE}$  i  $+0,04 \text{ V vs SCE}$  respektivno (Ha H. i Payer J., 2011.). Ovo ukazuje i da je koroziona gustina struje slična ovim vrednostima, obzirom da je za posmatranu reakciju potencijal zavisao od koncentracije hloridnih jona i po Nerstovoj jednačini iznosi:

$$E = -0,015 - 0,059 \log[Cl^-] \text{ (vs SCE)} \quad (2.20)$$

a da za proučavanu koncentraciju od  $9 \text{ g/dm}^3$  iznosi  $+0,033 \text{ V}_{SCE}$  što se tek neznatno razlikuje od drugo navedene vrednosti potencijala na kome je merena gustina struje.

Elektrohemijsko ponašanje srebra u alkalnim rastvorima je ispitivano sa aspekta formiranja oksida srebra (pre svega  $\text{Ag}_2\text{O}$  i  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ) imajući u vidu primenu u EHIE (srebro-cink baterije).

Rana istraživanja sa početka, pa zatim sredine XX veka, bila su uglavnom bazirana na galvanostatskoj metodi (Dirkse T. P. i De Vries D. B., 1959.) dok su Dirkse i Vries (Dirkse T. P. i De Vries D. B., 1959.) prvi primenili potenciodinamičku metodu. Takođe su utvrdili potencijal svih reakcija koje su utvrdili da se odigravaju u zavisnosti od koncentracije KOH i potencijal srebra i njegovih oksida u zavisnosti od pH (u oblasti vrednosti 12 do 16). Njihov zaključak je bio (na osnovu polarizacionih krivih) da se oksidacijom srebra povećanjem (anodnog) potencijala u alkalnoj sredini odigravaju četiri reakcije: formiranje  $\text{AgOH}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgO}$  i izdvajanje kiseonika, repektivno. Takođe su značajni zaključci da u nastanak  $\text{Ag}_2\text{O}$  ne učestvuje (adsorbovani) kiseonik i da formiranje  $\text{AgO}$  ne uključuje učešće  $\text{HO}_2^-$  jona.

Značajan doprinos dali su Fleischmann, Lax i Thirsk istraživanjem kinetike formiranja  $\text{Ag}_2\text{O}$  (anodnom oksidacijom srebra) i  $\text{AgO}$  (anodnom oksidacijom  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) u potenciostatskim uslovima. Oni su utvrdili da je pri anodnoj polarizaciji srebra u alkalnim rastvorima, rast centara  $\text{Ag}_2\text{O}$  pod difuzionom kontrolom migracije  $\text{Ag}^+$  jona kroz osnovni sloj  $\text{Ag(I)}$ -oksida. Za razliku od procesa oksidacije kinetika redukcije slojeva  $\text{Ag}_2\text{O}$  do srebra, preko nukleacije i rasta dvodimenzionalnih centara, odigrava pod aktivacionom kontrolom na površini (Fleischmann M. i drugi, 1968. a). U sledećem radu istih autora istaknuta je uloga nukleacije pri formiranju  $\text{AgO}$  iz  $\text{Ag}_2\text{O}$  i ispitivana je kinetika nastajanja srebro(II)-oksida (Fleischmann M. i drugi, 1968. b) u rastvoru natrijum hidroksida pri konstantnom potencijalu. Utvrđeno je da oksidacija  $\text{Ag}_2\text{O}$  u  $\text{AgO}$  uključuje progresivu nukleaciju  $\text{AgO}$  centara zajedno sa njegovim trodimenzionalnim rastom.

Potenciodinamičko ispitivanje površinskih procesa i određivanje kinetičkih parametara sistema:  $\text{Ag/Ag}_2\text{O/OH}^-$  i  $\text{Ag}_2\text{O/AgO/OH}^-$  je doprinos koje je iste godine objavio Stonehart P. (prvi rad samostalno) i zajedno sa Portante F. P. (drugi rad u istom broju časopisa). U sistemu  $\text{Ag/Ag}_2\text{O/OH}^-$  je potenciostatska metoda korišćena za adsorbovane

reaktante da bi se izbegao uticaj reverzних reakcija i difuzije (Stonehart P., 1968.), a posebna pažnja je posvećena određivanju (kinetičkih) redova elektrodnih reakcija, gde je utvrđeno da je oksidacija drugog reda a redukcija  $\text{Ag}_2\text{O}$  (u rastvoru  $\text{NaOH}$  koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$ ) prvog reda.

Takođe je ispitivana i reakcija anodne oksidacije  $\text{Ag}_2\text{O}$  pri čemu je utvrđeno da je formiranje  $\text{AgO}$  nestehiometrijsko sa učešćem  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  u odnosu 1:6 prema  $\text{AgO}$  (Stonehart P. i Portante F. P., 1968.) a da je elektrohemijska redukcija  $\text{AgO}$  prvog reda.

Plodonosne šezdesete godine su zaokružene preglednim radom (Hampson N. A i drugi, 1971.) u kojem je sumirano oko 60 radova iz oblasti elektrohemije oksida srebra. Veoma je korisno sagledavanje mogućih aktivnih vrsta u sistemu i njihove strukture prema tadašnjim saznanjima.

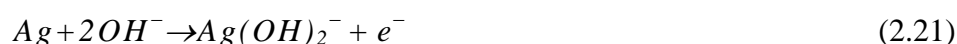
Konfliktni dokazi o postojanju suboksida  $\text{Ag}$  (" $\text{Ag}_4\text{O}$ ") iz prethodnog perioda su doveli do opšte saglasnosti da se oni mogu bolje interpretirati u smislu hemisorbovanog kiseonika i da  $\text{Ag}_4\text{O}$  zapravo ne postoji. Karakterizacija  $\text{Ag}_2\text{O}$  je bila na visokom nivou. Za  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  se smatralo da postoji samo u prisustvu oksid-anjona i da je nestabilan te da je najstabilniji oblik bio mešovito nitratno jedinjenje,  $[\text{Ag}(\text{Ag}_3\text{O}_4)\text{NO}_3]$ .  $\text{AgO}$  je relativno stabilan kao suv i kada je u kontaktu sa alkalnim rastvorima. Već se u to vreme pretpostavljalo (na osnovu merenja magnetne sukcesibilnosti) da srebro u njemu nije dvovalentno i da  $\text{AgO}$  postoji kao mešoviti  $\text{Ag(I)Ag(III)O}_2$  oksid, čime je objašnjena i velika električna provodnost istog. Postojanje nestabilnog  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  je nekoliko puta dokazivano, ali u to vreme nije pripremljen u čistom stanju.

Hidroksidi srebra su takođe klasifikovani. Za  $\text{AgOH}$  su postojale ozbiljne sumnje jer su dokazi bili neubedljivi i nepotpuni, dok je vrsta  $[\text{Ag}(\text{OH})_2^-]$  bila dobro definisana i utvrđene su ravnoteže sa  $\text{Ag}_2\text{O}$  i  $\text{AgO}$  u razblaženim alkalnim rastvorima. Takođe je utvrđeno postojanje  $[\text{Ag}(\text{OH})_4^-]$  koji nastaje pri anodnoj oksidaciji srebra u veoma jakim baznim rastvorima i gde je srebro trovalentno.

Korišćenjem ciklične voltometrije zajedno sa metodom Faradejske impedance (Tilak B. V. i drugi, 1972.) detaljno je ispitan mehanizam površinske oksidacije i redukcije na srebro u rastvoru  $\text{KOH}$  koncentracije  $1,0 \text{ mol/dm}^3$ . Na voltamogramu se javljaju tri pika u anodnom području i dva u katodnom. Prvi pik (rame) je pripisan stvaranju monosloja  $\text{AgOH}$ , odnosno rastvaranju  $\text{Ag}$  do  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  shodno prethodnim objavljenim radovima

(kako je naglašeno gore u tekstu). Na potencijalu drugog anodnog pika, A2, dolazi do stvaranja  $\text{Ag}_2\text{O}$  sa površine elektrode ( $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  je rastvoran anjon) pri čemu se usporava rastvaranje srebra jer srebro(I)-oksid blokira površinu ali se ne prekida u potpunosti jer se rastvaranje vrši kroz pore oksidne površine. Treći pik (A3) odgovara reakciji oksidacije  $\text{Ag}_2\text{O}$  u  $\text{AgO}$ . Sledeći anodni pik je moguć samo pri niskim temperaturama ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) elektrolita (i većim koncentracijama  $\text{KOH}$  i do  $7\text{ mol/dm}^3$ ) i na velikim potencijalima, u uslovima gde je se samo manji deo  $\text{Ag}_2\text{O}$  oksidiše u  $\text{AgO}$  zbog jako spore nukleacije. Treće oksidaciono stanje (zapravo već je u  $\text{AgO}$  srebro trovalentno što je mala nepreciznost ali tipična za vreme objavljivanja, prim. aut.) “ $\text{Ag}_2\text{O}_3$ ” se ne može zabeležiti cikličnim voltamogramom (i uopšte potenciodinamičkim metodama) jer se preklapa sa izdvajanjem kiseonika. Međutim autori su indikacije postojanja  $\text{Ag}(\text{III})$  objasnili tumačenjem rezultata merenja impedance. Zabeleženi katodni pikovi C3 i C2 odgovarali su redukciji  $\text{AgO}$  i  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Potvrdu i dopunu ovih istraživanja i rasvetljavanje kontroverzi oko inicijalnih faza stvaranja višeslojnog  $\text{Ag}_2\text{O}$  koje se odigravaju na potencijalima nižim od oksidacije srebra u  $\text{Ag}_2\text{O}$  dato je u radu (Ambrow J. i Barralías R.G., 1974.) gde su korišćene metode: ciklične voltometrije, rotirajuće disk elektrode i rotirajuće elektrode u obliku diska. Rezultati su podržali zaključak da je inicijalna oksidacija  $\text{Ag}$ , rastvaranje srebra uz razmenu jednog elektrona, po reakciji:



a ne ranije pretpostavljenoj (2.12) i da je reakcija kontrolisana difuzijom rastvorne vrste  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  udaljene od elektrodne površine, na potencijalu značajno negativnijem od reverzibilnog potencijala  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  ( $+0,245\text{ V}$  vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ) u rastvoru  $\text{KOH}$  koncentracije  $1\text{ mol/dm}^3$ . Takođe je zaključeno da nukleacija u čvrstoj fazi kontroliše brzinu reakcije stvaranja  $\text{AgO}$  kao najsporiji korak u reakciji.

U međuvremenu je postavljen i mehanizam oksidacije srebra i redukcije oksida srebra (Sato N. i Shimizu Y., 1973.) po kome se anodna oksidacija  $\text{Ag}$  odvija u dve faze. U prvoj dolazi do stvaranja  $\text{Ag}(\text{I})$  a u drugoj  $\text{Ag}(\text{II})$ . Galvanostatska katodna redukcija oksida koji se formira u drugoj fazi oksidacije se odvija preko dva platoa potencijala pri galvanostatskim uslovima. Na prvom platou se redukcija  $\text{Ag}^{2+}$  jona do  $\text{Ag}^+$  odigrava u oksidu, a na potencijalu drugog platoa dolazi do redukcije  $\text{Ag}^+$  do  $\text{Ag}$ . Prelaz između



prvog i drugog platoa na galvanostatskoj krivoj se dešava pre kompletne redukcije  $\text{Ag}^{2+}$  do  $\text{Ag}^+$  u oksidu tako da se obe redukcije odigravaju istovremeno pri galvanostatskoj redukciji u nekom vremenskom periodu (do neke razmenjene količine naelektrisanja).

Međutim prethodni zaključci u vezi nastanka  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  su ozbiljno dovedeni u pitanje (Droog J. M. M. i drugi, 1979) jer zavisnost potencijala reakcije (2.21) od pH nema nagib od 118 mV/pH jedinici nego manje od 60 mV tako da ista reakcija ne objašnjava rastvaranje srebra. Kombinovana elektrohemijska i elipsometrijska merenja Droga (Droog) i saradnika su dale jake indicije šta je inicijalna faza (odgovara A1 piku CV-a) anodne oksidacije srebra u NaOH rastvoru i da se pri tome odigravaju dva procesa: rastvaranje srebra i formacija monosloja površinskog oksida. Druga faza (A2) podrazumeva formiranje višeslojnog oksida srebra ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Isti autor u slećem radu koristi CV i hronoamperometriju (HA) za ispitivanje reakcija oksidacije srebra i redukcije oksida srebra (Droog J. M. M. i Huisman F., 1980.) i detaljnije objašnjava samo glavne reakcije oksidacije (dva od četiri anodna pika) i redukcije (oba katodna pika na CV). Zaključak autora bio je da je anodna oksidacija srebra kompleksna reakcija i da merenja jako zavise od predtretmana elektrodne površine. Glavne reakcije oksidacije su  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$  i  $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$  i kasnije izdvajanje kiseonika. Prva reakcija je po mišljenju autora kontrolisana difuzijom jona kroz oksidni sloj. Dalja oksidacija do AgO je kontrolisana nukleacijom. Brzina redukcije AgO u  $\text{Ag}_2\text{O}$  je ograničena difuzijom jona kroz  $\text{Ag}_2\text{O}$  sloj koji razdvaja AgO od elektrolita, dok redukcija  $\text{Ag}_2\text{O}$  do Ag se odigrava pod nukleacijom kontrolom.

Ideja o adsorbovanom monosloju  $\text{Ag}(\text{OH})$  je ponovno dobila na značaju kada su elipsometrijskim merenjima istraživani slojevi oksida na srebrnoj elektrodi (Teijelo M. L. i drugi, 1984.) dok su ista istraživanja potvrdila ranije rezultate Ramanove spektroskopije (Kötz R. i Yeager E., 1980) iz istog rastvora ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH) da su dva sledeća sloja, od elektrode prema elektrolitu, Ag(I) i Ag(II). Istom metodom, Ramanovom spektroskopijom, pokazano je (Iwasaki N. i drugi, 1988.) da adsorbati kao što su O(ad) i OH(ad) postoje na redukovanoj površini elektrode od srebra u rastvoru NaOH koncentracije  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ . Značaj ovog rada je što je razjasnio različita tumačenja primarnog površinskog monosloja, tako što je utvrđeno da je OH(ad) samo prelazno (intermedijalno) stanje u adsorpciji i desorpciji atomskog kiseonika na i sa Ag elektrodne površine. Takođe je utvrđeno da se fotohemijska oksidacija površine oksida ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )

odigrava na potencijalima gde debljina površinskih vrsta prelazi monosloj. Adsorpcija različitih anjona na površini monokristala Ag(111), kasnije, je detaljno proučena (Jović V. D. i drugi, 1992.). Na površini Ag(111) je posebno i dodatno (Ramanovom spektroskopijom) proučavana adsorpcija OH<sup>-</sup> i atomskog kiseonika u rastvorima NaF + NaOH (Savinova E.R. i drugi, 1997.) gde je nađeno da fluoridni jon stabilizuje adsorpciju hidroksilnih vrsta.

Alonso sa saradnicima (Alonso C. i drugi, 1990.) je utvrdio da kinetika elektroformiranja Ag(I) oksidne faze značajno zavisi od predtretmana elektrode. Postavljen je model koji uključuje difuzionu kontrolu rasta primarnog sloja praćenog nukleacijom i rastom sekundarnog sloja oksida. Interpretacija procesa rasta primarnog Ag(I), tankog (oko 10 nm debljine), oksidnog sloja kao difuziono kontrolisanog potvrđuje ranija istraživanja nukleacije Ag<sub>2</sub>O pomoću elipsometrije (Mayer S. T. i Muller R. H., 1988.).

Istraživanja pomoću CV i rentgenske difrakcije (Hecht D. i drugi, 1996.) u rastvoru NaOH koncentracije 1,0 mol/dm<sup>3</sup> (pH=13,8) inicijalnih faza anodne oksidacije srebra pokazala su značajne promene refleksivnosti površine za srebro(I)-oksid formirane na različitim elektrodnim potencijalima. Uz potenciostatko formiranje sloja oksida na refleksivnost X-zraka utiče i elektrohemijska redukcija Ag<sub>2</sub>O tako da čak i redukcija tankih slojeva oksida debljine od oko 2 do 5 nm uzrokuje mikroharapavost elektrodne površine.

Posebno vredni rezultati proučavanja kinetike oksidacije Ag u Ag<sub>2</sub>O dobijeni su korišćenjem elektrohemijske kvarc kristal mikrovage (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance – EQCM), u kombinaciji sa potenciostatkom metodom (Chen S. i drugi, 1997.). Po njima je prva faza formiranja monosloja Ag<sub>2</sub>O zavisna od potencijala. U prve dve faze, debljina sloja Ag<sub>2</sub>O, sloj po sloj je kontrolisana difuzijom Ag<sup>+</sup> kroz sloj(eve) do površine, na kojoj formira osnovni sloj Ag<sub>2</sub>O. Frekventni prelazi u povezani sa formiranjem glavne Ag<sub>2</sub>O faze su bili u dobroj saglasnosti sa strujnim prelazima, što ukazuje na trenutnu nukleaciju i trodimenzionalni mehanizam rasta.

Dalja istraživanja adsorpcije OH<sup>-</sup> jona vršena su u sklopu ispitivanja elektrohemijskog ponašanja monokristala srebra (100) i (111) pomoću ciklične voltometrije u vodenim rastvorima NaOH koncentracije od 0,01 do 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (Jovic B. M. i drugi, 1999.). Zaključeno je da u regionu “dvojnog sloja” (između -1.2 V i 0,1 V (vs. SCE)) adsorpciju OH<sup>-</sup> jona prati fazna transformacija u Ag-OH monosloj.

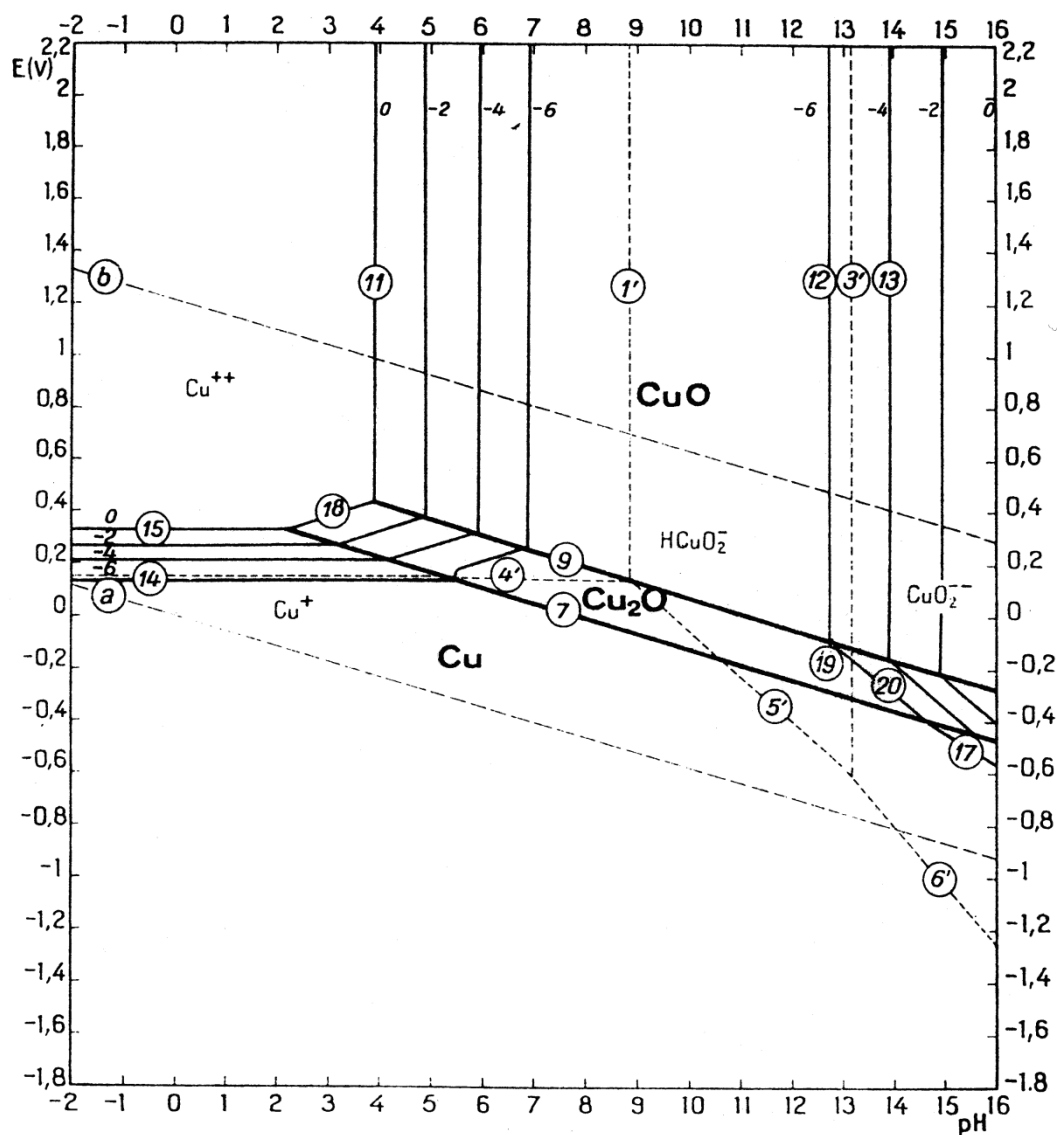
Elektrohemijsko formiranje  $\text{Ag}_2\text{O}$  na polikristalnom srebru iz rastvora  $\text{NaOH}$  koncentracije od 0,1 do 2,0 mol/dm<sup>3</sup> ispitivan je metodama ciklične voltametrije i potenciostatskog pulsa (Jović B. M. i Jović V. D., 2004.), a morfologija oksida skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Izveden je veoma važan zaključak, koji nije u skladu sa ranijim, da proces nije kontrolisan difuzijom  $\text{Ag}^+$  jona kroz porozni (ili kompaktan) oksidni film i da je mehanizam formiranja oksidnog filma znatno komplikovaniji i zavisao od koncentracije hidroksida u rastvoru.

Ispitivanjem kinetike i mehanizma formiranja srebro(I) i srebro(II)-oksida na polikristalnoj srebrnoj elektrodi u rastvoru  $\text{KOH}$  koncentracije 8 mol/dm<sup>3</sup> (Uk Hur T. i Chung S. W., 2005.) obezbedila su nesumnjive dokaze da su u inicijalnu fazu formiranja srebro(I)-oksida uključeni: elektro-rastvaranje, nukleacija, 3D rast i Ostwald ripening proces. Dodatno je nađeno da se formiranju dva tipa  $\text{Ag(I)}$  oksida različite morfologije pri progresivnoj nukleaciji i trenutnom procesu nukleacije.

## 2.2. Bakar

Bakar spada u metale koji se ne mogu oksidisati uz izdvajanje vodonika pošto je njegov redoks potencijal pozitivan u odnosu na SVE. Termodinamički spada u metale sa velikim korozionim imunitetom i kao takav se nalazi (u smislu upotrebe kao tehnički metal) neposredno iza srebra, jer su između njih (imunizacionim osobinama) samo: osmijum (platinska grupa metala), selen i telur (metaloid) i polonijum (redak, radioaktivan element, metaloid) (Bockris J. i drugi, 1981.). Standardni elektrodni potencijal za reakciju:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ , iznosi +0,337 V (vs SVE), tabela 1.2. Slično srebru, ima relativno slabu sposobnost pasivizacije pa je ukupna otpornost na koroziju u vodenim rastvorima bez dodatnih anjona nešto ispod one za srebro, ali najbliže njemu osim kalaja a ispred aluminijuma, indijuma i hroma (od tehničkih metala).

Detaljno ponašanje bakra u sistemu  $\text{Cu-H}_2\text{O}$  može se pratiti na prikazanom E-pH dijagramu, slika 2.2.



Slika 2.2 E-pH dijagram za sistem Cu-H<sub>2</sub>O na 25 °C, (Pourbaix M., 1963)

Stabilnost bakra je uočljiva sa slike 2. Koroziona otpornost u kiseljoj sredini obuhvata oblast do 0,1 V (vs SVE) za aktivnost rastvornih vrsta od  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> i sve do 0,3 V (vs SVE) za aktivnost rastvornih vrsta od 1,0 mol/dm<sup>3</sup> gde je on termodinamički stabilan. Područje aktivnosti ne obuhvata celu oblast iznad potencijala +0,1 V (vs. SVE) do neutralne sredine, već je sužena zbog pojave Cu<sub>2</sub>O po reakciji 18 na slici 2.2 (2.30) na višim potencijalima pri pH vrednostima 2,27 do 3,94 za  $a(\text{Cu}^{2+})$  od 1,0 mol/dm<sup>3</sup> prema ravnotežama reakcija 15, 18 i 9 na slici 2.2. Područje aktivnosti karakterišu reakcije korozije (rastvaranja) bakra po reakciji 15 i rastvaranja Cu<sub>2</sub>O po reakciji 18 koje su elektrohemijske reakcije.

Reakcije ravnoteže pri kojima se odigravaju oksido-redukcione (EH) reakcijeu blisko neutralnoj sredinamana E-pH dijagramu (slika 2.2) su reakcije sa dijagramu 7, 9, 15, 18 i navedene su po tom redosledu uz jednačine ravnoteže:



$$E_0 = 0,471 - 0,0591 \cdot pH \quad (2.22b)$$



$$E_0 = 0,669 - 0,0591 \cdot pH \quad (2.23b)$$



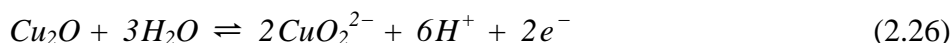
$$E_0 = 0,337 + 0,0296 \cdot \log(a(Cu^{2+})) \quad (2.24b)$$



$$E_0 = 0,203 + 0,0591 \cdot pH + 0,0591 \cdot \log(a(Cu^{2+})) \quad (2.25b)$$

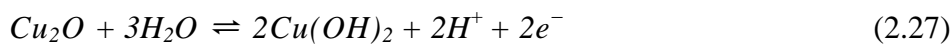
Sam kupri jon ( $Cu^{2+}$ ) je stabilan samo u kiseljoj sredini (na pH vrednostima između 4 i 7 zavisan od koncentracije  $Cu^{2+}$ ). Precipitacija CuO je vezana za ravnotežu ovih vrsta u i zavisan od konstante ravnoteže i koncentracije  $Cu^{2+}$  jona u rastvoru.

Bakar se pri aktivnosti  $Cu^{2+}$  jona manoj od  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> u području pH vrednosti od 5,27 do 14,67 (za istu aktivnost  $CuO_2^-$  jona) pasivizira stvaranjem nerastvornog  $Cu_2O$  na površini po reakciji 2.27. U baznijoj sredini  $Cu_2O$  se rastvara po reakciji (20 na dijagramu):



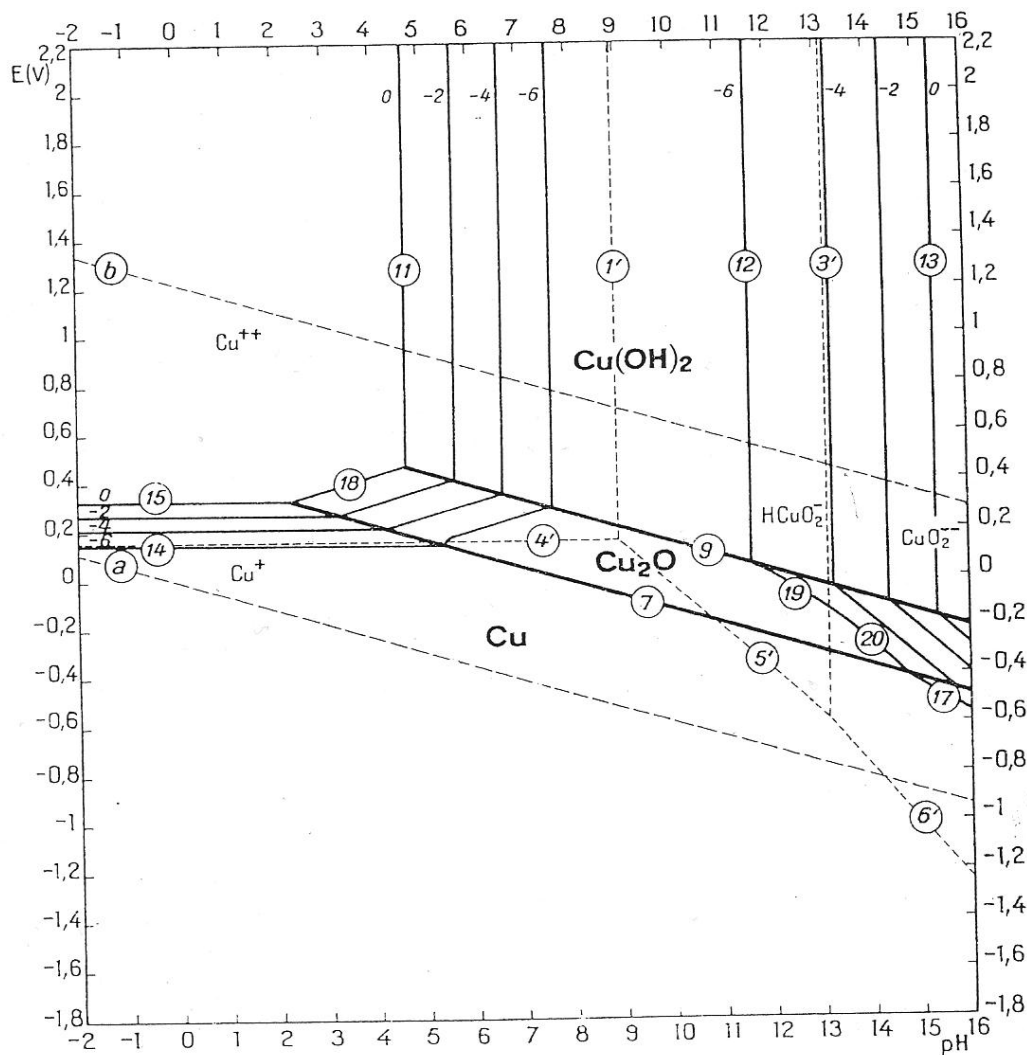
CuO je pri istim aktivnostima  $Cu^{2+}$  i  $CuO_2^-$  jona stabilan između pH vrednosti 6,95 i 12,83.

Mala razlika između termodinamičke stabilnosti CuO i  $Cu(OH)_2$  uzrokuje pojavu obe Cu(II) vrste, što je u vreme konstrukcije Purbeovih dijagrama (1963.) objašnjavano "metastabilnom" ravnotežom datom na slici 2.3. Suštinske razlike među njima nema osim što su ravnoteže po reakcijama 9 i 11 na dijagramu date drugim izrazima.



$$E^0 = 0,747 - 0,0591 \cdot pH \quad (2.27b)$$

Dok je pH vrednost ravnoteže u odnosu na  $Cu^{2+}$  pri istoj koncentraciji pomenjena za 0,66 prema baznoj sredini u slučaju  $Cu(OH)_2$ . Noviji termodinamički podaci daju razjašnjenje jer je zapravo bakar-hidroksid stabilnija vrsta uz (i dalje) malu razliku u odnosu na CuO tako da se zavisno od sistema i uslova mogu taložiti jedna ili druga, a najčešće obe vrste.



Slika 2.3. E-pH dijagram za sistem Cu-H<sub>2</sub>O na 25 °C, uzimajući Cu(OH)<sub>2</sub> kao termodinamički pogodniji Cu(II) oblik u „metastabilnoj“ ravnoteži (Pourbaix M., 1963)

Zbog mesta koje zauzima u elektrohemijском (naponskom) nizu metala, Cu je otporan na dejstvo kiselina koje nemaju oksidaciono dejstvo (Despić A., 2003.) ukoliko ta stabilnost (plemenitost) nije narušena dejstvom rastvorenog kiseonika u vodi ili jona koji sa bakrom prave komplekse, što je čest slučaj u praksi.

Tipičan primer je ponašanje bakra u hloridnim rastvorima, naročito pri koncentracijama ekvivalentnim morskoj vodi 0,5–0,6 mol/dm<sup>3</sup> [Cl<sup>-</sup>] ili 3,0–3,5% mas. NaCl. Anodna reakcija se uzima da je reverzibilna, uglavnom zbog brzine i termodinamički veoma povoljnom kompleksiranju kupro jona sa hloridnim jonom. Katodna reakcija je međutim relativno ireverzibilna, jer dominira redukcija kiseonika, dok je izdvajanje vodonika, obično, značajno tek na potencijalima negativnijim od 1,0 V vs. SCE (Kear G. i drugi,

2004.). Uticaj formiranja filma na površini zbog anodnih i katodnih reakcija je takođe od velikog značaja, jer je bakar uopšteno koroziono otporan u oksidacionim sredinama samo kada je u pasivnom stanju. Kroz zaštitne filmove koji blokiraju površinu, transport se odvija kroz slabo provodne slojeve korozionih proizvoda čime su ograničene brzine i anodnih i katodnih reakcija.

Koroziona postojanost bakra u atmosferskim uslovima je velika. Brzina korozije bakra u nezagađenoj atmosferi, vodi i deaerisanim neoksidirajućim kiselinama je izuzetno mala. Kod krovova u ruralnim oblastima nađeno je da bakar korodira brzinom koja je manja od 0,4 mm u 200 godina (Carragher U., 2013.).

Bakar razvija jako pranjajući i kompaktan oksidni sloj na površini. Sa povećanjem debljine sloja on prelazi u poznatu zelenu patinu. U prisustvu atmosferskog sumpordioksida ( $\text{SO}_2$ ) prelaz iz oksidnog sloja u patinu se ubrzava (Ericsson R. i Sydberger T., 1977.). Ovaj proces je kod atmosferski izloženog bakra poželjan i iz estetskih a ne samo zaštitinih razloga.

Brzina korozije bakra u različitim elektrolitima (rastvorima) je ispitivana toliko da je, zbog tehničke važnosti, sistematizovano data u inženjerskim priručnicima.

Prva sistematska istraživanja elektrohemijske korozije bakra (i drugih tehničkih metala) rađena su krajem XIX i naročito početkom XX veka, (White G.R., 1911.), gde je ispitivano anodno ponašanje Zn, Cu, Fe, Ni i Co. Posebna pažnja u radu posvećena je anodnom ponašanju bakra u neutralnim i kiselim rastvorima bakar sulfata. White je u svom radu istraživao elektrolitičku koroziju cinka, bakra, kalaja, kadmijuma, železa i nikla u rastvorima natrijum: acetata, tartarata, hlorida, sulfata i nitrata. Iako su rezultati bili ograničeni i kao svi u to vreme više ukazivali na elektrolitičko rastvaranje (i eventualnu pasivizaciju) metala nego na samu koroziju, jer je rađeno pri galvanostatskim uslovima pri visokim gustinama struje, zaključci su bili zanimljivi. Autor je objavio sledeće zaključke u vezi sa anodnom korozijom bakra u rastvoru NaCl (konc.  $75 \text{ g/dm}^3$ ): U hloridnim rastvorima (pri većoj anodnoj gustini struje;  $1,7$  do  $2,5 \text{ A/dm}^2$ ), anoda je bila prekrivena loše prijanjajućom prevlakom, ciglasto crvene boje, kupro-hlorida ( $\text{CuCl}$ ) koji se lako skida i ispod koje je sjajna čista površina (bakra); pri manjim (za red veličine,  $0,18$ – $0,23 \text{ A/dm}^2$ ) gustinama struje “u hloridnom rastvoru anoda nije bila tako čista i sjajna pošto je crveni oksid bio uklonjen (sa površine)”.

Značaj rada je u tome i što je primećeno anodno iskorišćenje struje od preko 100% (109–115%) koje je (delom) objašnjeno i paralelnom reakcijom oksidacije bakra do Cu(I) iako su zaključci u vezi sa tim bili netačni, kao na primer da je to posledica pomeranje ravnoteže reakcije:  $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ , prikazanom u radu kao  $\text{CuSO}_4 + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{SO}_4$ , na povišenoj temperaturi (za rad koji je otvorio oblast i za vreme u kome je pisan, ovo je bilo veoma dobro zapažanje; prim. aut.).

Bengough i May su u radovima objavljenim 1920. i 1924. (Institute of Metals) proučavali koroziju bakra u morskoj vodi (Kear G. i drugi, 2004.) pri čemu su utvrdili da su stare (“zrele”) prevlake na površini bakra uglavnom, ali ne i potpuno, sastavljene od proizvoda korozije. Pošli su od pretpostavke da se prvo stvara slabo rastvorni bakar(I)-hlorid po reakciji:



uz pretpostavku da on dalje reaguje (sa vazdušnim kiseonikom) pri čemu nastaje  $\text{Cu}_2\text{O}$  koji je glavni sastavni deo debljih prevlaka na površini bakra. Takođe je zaključeno da vremenom bakar(I)-oksid oksidiše do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ili  $\text{CuO}$  i da posle toga nastaju (zavisno od uslova) i  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  ili  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Ove pretpostavke i zaključci su ostali kao značajni i za današnje vreme, uz dopunu i ispravku detaljnijim termodinamičkim, kinetičkim i elektrohemijskim studijama (uz postavljene mehanizme odvijanja reakcija do navedenih produkata), kako je u kritičkom preglednom radu naveo Kear sa saradnicima, navodeći pregled literature od sredine XX veka do objave rada (Kear G. i drugi, 2004.).

Uticaj koncentracije hloridnog jona (natrijum-hlorida) u širokom opsegu (1 do 30% mas. NaCl) na anodnu polarizaciju bakra u blago kiselj sredini ( $\text{pH} = 3,0 \pm 0,1$ ), pri temperaturi od 298 K i bez prisustva kiseonika u rastvoru je izučavan od strane Flatt-a i Brook-a (Flatt, R.K. i Brook P.A., 1971.) čime su dopunjena (ranija) istraživanja anodne polarizacije u neutralnim i baznim rastvorima sa i bez prisustva kiseonika u rastvoru (Lal H. i Thrisk H.R., 1953.). U celom opsegu potencijala, od  $-0,2$  do  $3,0$  V (vs. SVE) i (gore navedenih) koncentracija NaCl jedini film na površini koji je nađen bio je  $\text{CuCl}$ , što je bilo u skladu sa termodinamičkim izračunavanjima Purbea (Pourbaix M., 1949.). Koristeći Purbeove kalkulacije kao osnovu, utvđeno je da se u 1% NaCl rastvoru pri gustini struje od samo 5



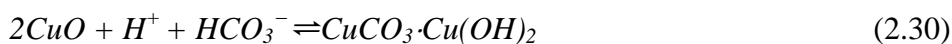
$\mu\text{A}/\text{cm}^2$  odigravaju paralelne reakcije: rastvaranje bakra do rastvornih vrsta (bilo  $\text{Cu}^{2+}$  ili do  $\text{CuCl}_2^-$ ) uz taloženje  $\text{CuCl}$  čiji je potencijal u tom rastvoru  $+0,169\text{ V}$  (SVE) (inače je standardni  $+0,157\text{ V}$ ). Nađeno je da je ovaj potencijal veoma blizu potpuno pasivnom stanju i kritičnoj debljini filma  $\text{CuCl}$ , što je bilo u skladu sa ponašanjem bakra u neutralnim rastvorima hlorida u ranijim istraživanjima (Lal H. i Thrisk H.R., 1953.).

U istom radu je takođe predložen mehanizam razlaganja pasivnog filma putem nastajanja  $\text{Cu}^{2+}$  (za 1%  $\text{NaCl}$ ) pri potencijalu od  $+0,166\text{ V}$  (SVE) za aktivnost  $\text{Cu}^{2+}$  jona od  $10^{-6}\text{ mol}/\text{dm}^3$  što je vrlo blizu izračunatom potencijalu od  $+0,168\text{ V}$  (SVE) u Purbeovim termodinamičkim kalkulacijama. Polarizacione krive su dale indicije za postojanje  $\text{CuCl}_3^-$  kompleksa, koji nastaje razlaganjem filma  $\text{CuCl}$  na višim potencijalima i za visoke vrednosti koncentracije  $\text{NaCl}$  (23%), što takođe podržava Purbeove podatke; veoma dobro slaganje termodinamike i elektrohemije, uslovljeno je sporim promenama potencijala što je približilo sistem ravnotežnom (prim. aut.).

Pourbe je sa svojim saradnicima objavio ravnotežne E-pH dijagrame bakra u: čistoj vodi, vodi u prisustvu bikarbonatnih jona i hloridnih jona na različitim koncentracijama ali sve do ranih sedamdesetih XX veka nije bio objavljen E-pH dijagram za bakar u morskoj vodi, čiji je praktični značaj više nego očigledan (pomorske instalacije, plovila i prateća oprema). Detaljne E-pH dijagrame ovog sistema uradili su Bjanki i Longi (Bianchi G. i Longhi P., 1973.) na bazi dostupnih koeficijenata aktivnosti. Uzimajući razne čvrste faze u razmatranje u radu su data četiri važnija E-pH dijagrama, a prezentovani su i (takođe četiri) značajni dijagrami stabilnosti pojedinih (važnijih)  $\text{Cu(I)}$  i  $\text{Cu(II)}$  vrsta (kompleksa, jona, jedinjenja – oksida i hlorida). Posebno je obraćena pažnja uslove taloženja  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (atakamita) i  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  (malahita), kao kompetitivnih reakcija u sistemu. Navedeno je ukupno 29 osnovnih (sa svojim varijacijama) ravnotežnih (povratnih) reakcija koje se javljaju u sistemu, na  $25^\circ\text{C}$  i za salinitet morske vode od 35% i uzimajući kao osnovne anjone: hloridni, hidrogenkarbonatni, karbonatni i sulfatni. Paralelnost navedenih reakcija taloženja atakamita i malahita je očigledna iz praktično identičnih pH vrednosti ravnoteže:



$$\text{pH} = 6,93 \text{ (ravnotežno za jedinične koeficijente aktivnosti)}$$



$$\text{pH} = 6,89 \text{ (ravnotežno za jedinične koeficijente aktivnosti)}$$

a u radu su dati dijagrami domena stabilnosti malahita, atakamita i Cu(I)-hidroksida ili oksida respektivno. Takođe je izdvojena i naglašena ravnoteža:

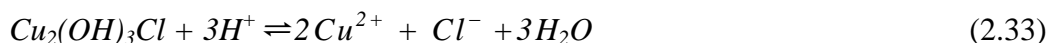


$$\text{pH} = 5,232 \text{ (ravnotežno)}$$

Uz poznate termodinamičke konstante stabilnosti i koeficijente aktivnosti kompleksnih jona  $\text{CuCl}_2^-$  i  $\text{CuCl}_3^{2-}$  dat je dijagram domena stabilnosti rastvornih vrsta ( $\text{Cu}^+$  i prethodno pomenutih hloridnih Cu(I) kompleksa) i čvrstih jedinjenja ( $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuCl}$ ), gde su osim reakcije po jednačini 2.36 značajne reakcije 2.33 i:



Analogno je analiziran i složeniji sistem za Cu(II) jone, proste (kao što je sulfatni) ili kompleksne (hloridne, karbonatne i hidrogenkarbonatne) sa nizom reakcija i gde je jedina nerastvorna vrsta u oblasti pH vrednosti morske vode ( $\text{pH} \approx 8$ ) bakar oksihlorid koji je u ravnoteži sa kupri jonom koja se može prikazati kao:



$$\text{pH} = 2,95 - \frac{2}{3} \log a(\text{Cu}^{2+}) \quad (2.33\text{b})$$

Glavni zaključak je poređenje Cu(I) i Cu(II) ravnotežnih sistema gde za pH morske vode zaštitni film dvovalentnih bakarnih jedinjenja zahteva veoma niske koncentracije kupri jona koje su za dva reda veličine manje od potrebnih koncentracija kupro jona za formiranje zaštitnog sloja  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; tako da su dobro aerisani rastvori morske vode, u kojima je korozioni potencijal dovoljno visok za formiranje Cu(II) jedinjenja, poželjni za održavanje pasivnosti metala.

Isti autor je sa saradnicima u drugom radu (Bianchi G. i drugi, 1978.) našao da je  $\text{CuCl}_2^-$  glavni kupro hloridni kompleks u morskoj vodi (saliniteta 35‰ i na temperaturi 25°C) i rastvorima NaCl koncentracije 0,55 mol/dm<sup>3</sup>. Ovo je bilo u saglasnosti sa mnogim

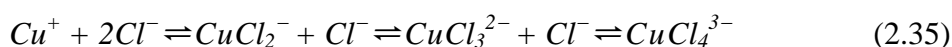
autorima koji su objavljivali radove sedamdesetih godina XX veka (Kear G. i drugi, 2004.); jedan od izuzetaka bio je rad (Faita G. i drugi, 1975.) koji su našli da je pri koncentraciji NaCl od 0,5 mol/dm<sup>3</sup> glavni kupro hloridni kompleks CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Ovim je dopunjen i ispravljen E-pH dijagram Cu u morskoj vodi (i uopšte hloridnim rastvorima) koji je imao ozbiljnu grešku zbog izostavljanja CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> jona i reakcije:



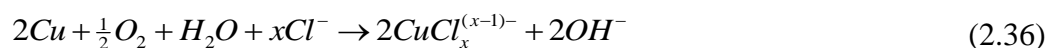
Ovo je značajno jer je nastanak CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> termodinamički povoljniji od oksidacije Cu do Cu<sub>2</sub>O sve do viših pH vrednosti, u zavisnosti od koncentracije rastvornog Cu(I) hloridnog kompleksa. Za niske koncentracije tipične za prirodne korozione procese, te vrednosti su čak u jako baznom području, npr. 10,86 za 10<sup>-7</sup> ili 9,86 za aktivnost CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> 10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup> uz aktivnost hloridnih jona od 0,50 mol/dm<sup>3</sup> ili 11,67 i 10,67 respektivno za aktivnosti Cl<sup>-</sup> od 1,00 mol/dm<sup>3</sup>.

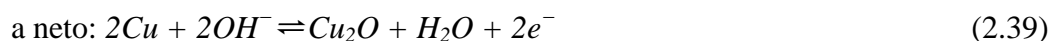
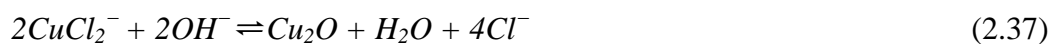
Više detalja daju Braun i Nobe u svom radu gde je ispitivano anodno rastvaranje bakra u kiselim hloridnim rastvorima (Braun, M. and K. Nobe, 1979.) na RDE linearnom voltametrijom, od potencijala otvorenog kola do +0,400 V (vs ZKE) i koncentracijama hlorida od 0,2 do 4,0 mol/dm<sup>3</sup>. Na osnovu svojih ekperimentalnih podataka zaključili su da je za rastvore sa koncentracijom hloridnih jona manjom od 0,7 mol/dm<sup>3</sup> dominantan CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> kompleks a da je u koncentrovanijim rastvorima glavni kompleks u sistemu CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Nakon toga, jedan od istih autora (Nobe) nalazi da postoji sledeći niz konsektivnih reakcija (Lee H.P. i Nobe K., 1986.):



gde viši hloridni kompleksi nastaju sekvencijalno iz CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> kako koncentracija hlorida sukcesivno biva preko 1,0 mol/dm<sup>3</sup>.

Nastajanje Cu<sub>2</sub>O u prisustvu hloridnih jona se obično uzima kao reakcija precipitacije (Faita G. i drugi, 1975.; Bianchi G. i drugi, 1978.), a ne da se radi o direktnoj reakciji bilo po hemijskom ili elektrohemijskom mehanizmu. Pravi mehanizam nastanka je precitacija iz Cu(I) hloridnih kompleksa po redosledu:





Iz reakcije (2.37) konstanta ravnoteže je očigledno:

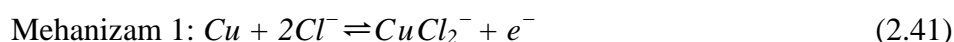
$$K = \frac{[\text{Cl}^-]^4}{[\text{CuCl}_2^-]^2[\text{OH}^-]^2} \quad (\text{iz literature } K=10^{20}, \text{ G. Kear i drugi, 2004.}) \quad (2.40)$$

odakle je očigledno zašto je brzina rastvaranja zaštitnog sloja  $\text{Cu}_2\text{O}$  (do kao rastvornih kupro hloridnih kompleksa) mnogo veća u neutralnim ili blago alkalnim hloridnim rastvorima, nego u rastvorima bez hloridnih jona.

Sami uslovi za elektrohemijski postupak proizvodnje  $\text{Cu}_2\text{O}$  i tehnološki parametri dati su sa puno detalja u radu novijeg datuma (Bugarinović S.J. i drugi, 2009.).

Mehanizam korozije kroz oksidni film (Eiselstein i drugi, 1983.) pretpostavlja da anodna i katodna površina nisu obe na granici metal/elektrolit, čime se bitno razlikuje od korozije na površini metala. Mehanizam zahteva da postoji transport  $\text{Cu}^+$  kroz zaštitni oksidni sloj, iako je predložen i alternativni transportni mehanizam kada oksidni sloj sadrži pore gde se  $\text{Cu}^+$  (u rastvoru) formira direktno iz metala na vrhu pore, a onda difunduje kroz tečnu fazu koja se nalazi u porama površinskog oksida, pri čemu zavisno od uslova ostaju u rastvoru ili se talože kao  $\text{Cu}_2\text{O}$  po reakciji 2.38.

Ponašanje čistog bakra pri anodnoj polarizaciji u hloridnim rastvorima je mnogo razmatrano u literaturi, pri čemu je postavljeno nekoliko mehanizama reakcije elektro rastvaranja. Reakcije se smatraju reverzibilnim i sve se razmatraju kao reakcije pod mešovitom kontrolom (aktivaciona i difuziona) u blizini korozionog potencijala (Kear G., 2004.). Postavljene su tri mehanizma, od kojih dva pretpostavljaju direktno formiranje hloridnih Cu(I) vrsta, u jednom ili dva (elektrohemijska) stepena, po reakcijama:



Mehanizam 2: reakcija 2.33 po kojoj nastaje prvo  $\text{CuCl}$  pa zatim



Treći mehanizam smatra da elektrohemijaska oksidacija Cu do  $\text{CuCl}_2^-$  ide u dva stupnja ali ne preko CuCl nego preko kupro jona, tako da je kompleksiranje u drugom stepenu čisto hemijska reakcija:



zatim reakcija 2.34

Anodna polarizacija bakra pri visokim natpotencijalima u hloridnim rastvorima je takođe veoma mnogo obrađena u literaturi i kriva zavisnosti potencijal – logaritam gustine struje od potencijala (E vs log i) ima tipičan oblik (Faita G. i drugi, 1975.; Braun M. i Nobe K., 1979.) i tri tipična regiona potencijala:

- Tafelove zavisnosti (E– log i), pri malim natpotencijalima, gde se razmatra mešovita kontrola: elektrohemijaska (trasfer naelektrisanja) i difuziona (trasport mase);
- Oblast potencijala gde se formira film na površini, što na krivoj prvo dovodi do pika gustine struje, koja zatim opada zbog formiranja (zaštitnog) filma a zatim raste do granične gustine struje zbog razaranja filma;
- Oblast potencijala gde je porast gustine struje (iznad granične) uslovljen formiranjem Cu(II) vrsta.

Od značaja je nagib u oblasti Tafelove zavisnosti, koji je tipično oko 60 mV/dek., i prvo nađen (objavljen) ranih pedesetih XX veka (Lal H. i Thrisk H.R., 1953.) u neutralnim hloridnim rastvorima, gde je u blizini korozionog potencijala ( $\eta \approx +100$  do  $+200$  mV) i pod mešovitom kontrolom, određen nagib od 59 mV/dek. nezavisan od koncentracije hloridnih jona a od temperature prema  $2,3 \cdot RT/F$  a potencijali su opadali sa povećanjem ta dva parametra.

U stacionarnim uslovima ovaj nagib se u aerisanim rastvorima NaCl (koncentracije 3,0–3,5%) ili morskoj vodi, kreće između 60 i 67 mV/dek. (Kear G. i drugi, 2004.); zanimljiva je mala razlika između prirodne (filtrirane) i sintetičke morske vode gde je određen nagib bio  $63 \pm 1$  mV/dek. i  $66 \pm 2$  mV/dek. respektivno (Kear G. i drugi, 2000.). Finu ravnotežu transfera naelektrisanja i mase pratili su Laš i Kar (Lush P.A. i Carr M.J., 1979) pri čemu se Tafelov nagib kretao od 60 mV/dek., na niskim natpotencijalima i

brzini kretanja elektrolita, do 90 mV/dek. visoke natpotencijale i brzine protoka elektrolita.

Nastanak pasivnog filma sa nastajanjem CuCl ili Cu<sub>2</sub>O na površini bakra je opisan ranije a postavljeni mehanizmi pokazuju da je bakar(I)-hlorid karakterističan u blago kiselim sredinama dok je precipitacija bakar(I)-oksida moguća u neutralnim i alkalnim rastvorima kako je pokazao Faita sa saradnicima (Faita G. i drugi, 1975.); ovo je karakteristika druge oblasti na polarizacionim krivama.

Treću oblast karakterišu nastanak CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> i Cu<sup>2+</sup> i razaranje zaštitnog filma na površini bakra. Kako je navedeno, moguće je, zavisno od koncentracije hloridnih jona i dalje kompleksiranje CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> po reakciji 2.40.

Veliki doprinos razumevanju ponašanja bakra pri anodnoj polarizaciji dao je Tromans sa saradnicima u seriji svojih radova u devedesetim godinama XX veka.

Konstrukcijom ravnotežnih E-pH dijagrama za sistem bakar-H<sub>2</sub>O-1,0M NaCl i merenjem polarizacionih (potenciodinamičkih) krivih (Tromans D. and Sun R., 1991.) potvrđeno je da se anodno rastvaranje bakra odigrava bez formiranja oksida u širokoj oblasti pH vrednosti i potencijala.

Isti autori u drugom radu (Tromans D. i Sun R., 1992.) istražuju anodno ponašanje bakra u slabo alkalnim rastvorima (pH = 10,1 ± 0,7), različitih pufera i anjona u rastvorima bez prisutnog kiseonika gde su hloridni rastvori bili NaCl koncentracije 1,0 mol/dm<sup>3</sup> i 5,0 mol/dm<sup>3</sup>. Autori su zaključili da (opšti za sve vrste korišćenih rastvora, pasivni film sastavljen od oksida bakra) je razlaganje pasivnih filmova određeno promenom pH vrednosti na elektrodnoj površini zbog nastajanja H<sup>+</sup> pri procesima formiranja i rasta istih (pasivnih) filmova, kao i da je primarni faktor koji kontroliše potencijal na kome će se desiti razlaganje pasivnog filma koncentracija pufera a ne pH vrednost rastvora. Sama vrsta pufera ne utiče na potencijal razlaganja filma. Formiranje rastvornog CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> kompleksa igra sekundarnu ulogu u razlaganju pasivnog filma u rastvoru NaCl koncentracije 1,0 mol/dm<sup>3</sup> pri niskim koncentracijama pufera a može da potpuno spreči pasivizaciju u rastvoru koncentracije 5,0 mol/dm<sup>3</sup>. Ovo je dobra dopuna komentara Keara (na osnovu termodinamičke analize, E-pH dijagrama) da puferske osobine morske vode imaju dvojakul ulogu, osim one navedene u radu Černova (Chernov B.B. i drugi, 1985.) u kome je upoređivana korozija bakra u 3% (NaCl) "slanom" rastvoru i prirodnoj morskoj

vodi. Autori su zaključili da je difuzija rastvornih vrsta ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuCl}_2^-$  i  $\text{CuCl}_3^{2-}$ ) ima ključni uticaj na brzinu korozije, kao i da je, zbog puferskih osobina, brzina formiranja  $\text{Cu}_2\text{O}$  sporija u morskoj vodi i da je brzina formiranja rastvornih vrsta (i samim tim brzina opšte korozije) veća nego u 3% NaCl rastvoru. Brzina stvaranja bakar(I)-oksida u nepuferisanim aerisanim rastvorima jeste termodinamički pogodnija, zbog reakcija redukcije kiseonika gde se ravnoteža pomera sa promenom pH vrednosti u pravcu redukcije, a sama kinetika je potvrđena kasnijim istraživanjima (King F. i drugi, 1995.) gde je utvrđeno da povećanje pH vrednosti zbog stvaranja hidroksilnih jona u nepuferisanim rastvorima NaCl (po reakciji:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ) pogoduje formiranju površinskog sloja Cu(I) i ukupnoj brzini reakcije:



preko katalitičkih  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$  vrsta (submonosloj u drugom slučaju).

Sa druge strane brzina stvaranja rastvornih vrsta je veoma upitna i verovatnije je sporija a ne brža (baš) zbog puferskih osobina morske vode, kako je to prikazao Thromans u hloridnim rastvorima još veće koncentracije, dok je sama rastvorljivost manja u (puferisanoj) baznoj sredini (Tromans D. and Sun R., 1992.).

Ovo potvrđuje i obimno istraživanje (Núñez L. i drugi, 2005.) ponašanja bakra koji je kontinualno dugo vremena (istraživanja su trajala u morskoj vodi, prirodnoj u tropskim predelima i saliniteta 36‰ sa prosečnom temperaturom od 28°C, pH vrednošću od 8,2 i koncentracijom rastvorenog kiseonika od 6,71 mg/dm<sup>3</sup>). Brzina korozije je na početku iznad 0,10 g/m<sup>2</sup>h da bi progresivno padala do stabilizacije na vrednostima ispod 0,02 g/m<sup>2</sup>h sve do 0,011 g/m<sup>2</sup>h (ceo red veličine manje) nakon dve godine izlaganja sredini.

Neki od aspekata korozije bakra u boratnom rastvoru pH=10 u prisustvu hloridnih jona dati su u studiji u kojoj je ispitivano i inhibirajuće dejstvo benzotriazola (S. M. Milić i M. M. Antonijević, 2009.). Veoma je zanimljiv rezultat i uticaj izloženosti bakra rastvoru. U rastvorima bez inhibitora jasna je aktivaciona uloga hloridnih jona nakon jednog sata nakon uranjanja bakra u rastvor, kao što je u skladu sa očekivanjima. Zanimljivi su rezultati nakon 6 sati gde hloridni joni imaju aktivacionu ulogu pri nižim i pasivacionu pri višim koncentracijama. U radu je napomenuto da je moguć pasivacioni efekat posledica stvaranja filma  $\text{CuCl} + \text{Cu}_2\text{O}$  (čije je nastajanje izvesnije pri višim

koncentracijama  $\text{CuCl}_2^-$  na šta utiče duža ekspozicija korozionom medijumu, prim. aut.) na površini elektrode.

Ispitivanjem elektrohemijskog ponašanja bakra u puferima boraksa u pH intervalu od 8,0 do 12,3 sa i bez hloridnih jona (Antonijević M. i drugi, 2009.) nađeno je da povećanje pH vrednosti dovodi do pomeranja potencijala otvorenog kola (POK) u negativnije vrednosti ali bez direktnog uticaja na korozione struje, koje sa povećanjem pH vrednosti čak i opadaju iako su približno jednake (max.  $2,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  za  $\text{pH}=8,7$  i min.  $1,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  na pH vrednostima 10,3 i 12,3). Još negativnije vrednosti POK-a dobijene su u prisustvu hloridnih jona (koncentracije  $0,05 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ).

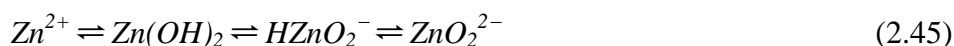
Uporedna studija korozije bakra u hloridnim rastvorima (Arjmand F. i Adriaens A., 2012.) između mikro (pomoću mikro kapilarne ćelije) i makro skale (standardni EH sistem sa tri elektrode) ukazala je na različit uticaj pH vrednosti i koncentracije  $\text{Cl}^-$  jona zavisno od vrste merenja (vrste posmatranja sistema). Korišćene su: potenciostatska i potenciodinamička metoda kao i Elektrohemijska Impedansna Spektroskopija (EIS), u opsegu pH vrednosti od 3 do 11 i koncentracije hloridnih jona od 0,01 do  $5,0 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Na mikro skali, inicijacija pitova se odigrava na negativnijim potencijalima pri visokim koncentracijama NaCl i alkalnim pH vrednostima. Potenciostatska merenja daju indicije o višim strujama pasivizacije pri visokim koncentracijama NaCl i niskim pH vrednostima na mikro skali. Na makro skali je utvrđen veći uticaj pH vrednosti na korozioni potencijal (u skladu sa prethodnim radom, prim. aut.). Koncentracija hlorida je najznačajniji faktor za struju pasivacije na mikro skali dok je na makro skali utvrđen podjednak efekat ova dva faktora na struju pasivacije.



### 2.3 EH ponašanje Zn

Cink spada u metale sa redoks potencijalom negativnijim od vodonika (SVE) što znači da se termodinamički može oksidovati u prisustvu  $H^+$  jona u rastvorima. Kako je navedeno u uvodnom delu on se rastvara i u razblaženim kiselinama, uz izdavanje vodonika ali se korozija odvija sporo zbog natpotencijala izdvajanja  $H_2$  na cinku visoke čistoće; primese (čak i "plemenitije") dovode do bržeg odvijanja reakcije.

Detaljno ponašanje cinka u sistemu Zn- $H_2O$  može se pratiti na prikazanom E-pH dijagramu, slika 2.4. Relativno jednostavan i pregledan dijagram za cink definisan je sa tri rastvorne i jednom nerastvornom Zn(II) vrstom koje su stabilne na različitim pH vrednostima u zavisnosti od koncentracija rastvornih vrsta. Međusobna ravnoteža između ovih vrsta u rastvoru data je sledećim nizom ravnoteža:



Ravnoteže između ovih vrsta date su reakcijama 6, 7 i 8 na dijagramu. Najznačajnije su one koje se odnose na  $Zn(OH)_2$  kao jedinu nerastvornu vrstu koja definiše i područje pasivnosti cinka u uskim granicama datim jednačinama 6 i 7 i njihovim izrazima za ravnotežu:

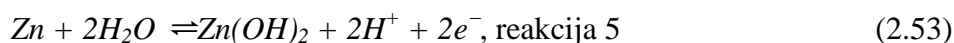


$$\log (Zn^{2+}) = 12,26 - 2pH \quad (2.46b)$$

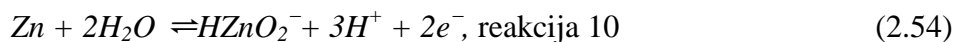


$$\log (HZnO_2^-) = -15,37 + pH \quad (2.47b)$$

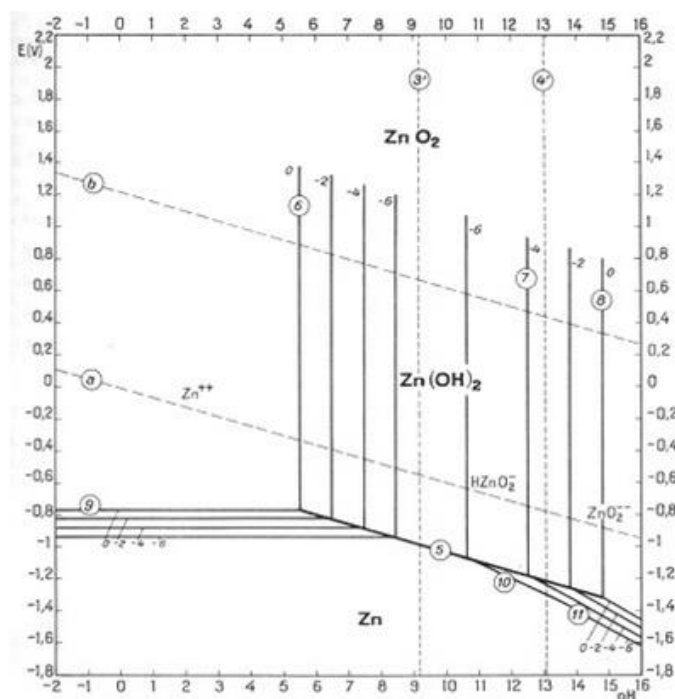
Elektrohemijske jednačine (oksidoredukcione) koje definišu ponašanje cinka su na dijagramu obeležene kao 5, 9, 10 i 11. Reakcija 9 je već pominjana,  $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$  ( $E^\circ = -0,763$  V vs. SVE) i potencijal odigravanja zavisi samo od koncentracije  $Zn^{2+}$  jona ali ne i od pH vrednosti pa je ova ravnoteža prikazana horizontalnom linijom na grafiku. Ravnotežna reakcija 11 kojom cink prelazi u  $ZnO_2^{2-}$  je od značaja samo u jako baznim rastvorima tako da su u području od blago kiselih do jako alkalnih rastvora najznačajnije sledeće reakcije i njihove ravnoteže:



$$E = -0,400 - 0,0591 \cdot pH, \text{ V vs. SVE} \quad (2.53b)$$



$$E = 0,054 - 0,0887 \cdot pH + 0,0296 \cdot \log a(HZnO_2^-), \text{ V vs. SVE} \quad (2.54b)$$



Slika 2.4. E-pH dijagram za sistem Cu-H<sub>2</sub>O na 25 °C, (Pourbaix M., 1963)

Kako je cink elektronegativniji od železa ( $E^\circ = -0,763$  V vs  $E^\circ = -0,440$  V za Fe) veliku primenu je našao kao antikorozivna (katodna) zaštita za gvožđe i čelik od kojih je reaktivniji. Zaštita može biti klasična katodna gde je cink žrtvujuća anoda, galvanski povezana sa predmetom od gvožđa (čelika) koga štiti ili se nanosi na predmet: elektrohemijski, uranjanjem u rastopljen metal (tzv. „toplo cinkovanje“) ili depozicijom pare. Prva dva postupka su poznata odavno. Toplo cinkovanje je izumeo francuski hemičar Pol Žake (Paul Jacques) 1742. godine ali je šira primena počela tek sredinom XIX veka, posle patenta praktične primene istog od strane francuskog hemičara Stanislasa Sorela (Stanislas Sorel) 1836. godine (Maaß P. i Peißker P., 2011.).

Korišćenje cinka kao žrtvujućeg korozionog agensa nanešenog elektrohemijski potiče iz prve polovine XIX veka (Horvick E.W. i Lindsay J.H., 2006.) praktično eksperimentima Majkla Faradeja (Michael Faraday), koje on nije patentirao, i kasnijim patentima iz 1838. od strane Elkington-ovog asistenta, Oglethorpe Wakelin Barratt-a, koji se odnosio na galvansko cinkovanje bakra i mesinga pre svega (Hunt L. B., 1973.). Rad na nanošenju metala (pa i cinkovanja Fe, mada je najpoznatiji bio po elektrodobijanju bakra i pozlaćivanju) na druge metale je razvio Moris Semenovich Jacobi (Moritz Hermann von Jacobi), koji je radio u Rusiji od 1837. i u više od tri decenije bio svetski autoritet na polju elektrodobijanja i galvanizacije (Kudryavtsev V.N., 1994.).

Međutim, veću primenu elektrohemijsko cinkovanje nalazi tek nakon proizvodnje novih cijanidnih kupatila 1935. godine, koja su davala sjajne prevlake odličnog izgleda, sa glavnom primenom za zaštitu čelika od korozije (Hulla R.O. i Wernlundb C.J., 1941.). Zahtevi za sjajne prevlake bili su odsustvo teških metala i održavanje koncentracije cinka u uskim granicama.

Do 1970. sva kupatila za sjajne prevlake cinka bile su na bazi cijanida. Od tada je počeo razvoj necijanidnih alkalnih i kiselih procesa koji su dali širi izbor industriji EH cinkovanja. Krajem XX veka već su preovladala necijanidna kupatila za cinkovanje (Juan H., 1999.).

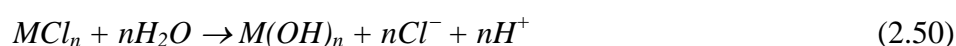
Osim čistog cinka, ovaj postupak se u novije vreme (naročito “toplo cinkovanje“) sve češće izvodi tako što se nanose legure cink-magnezijum ili cink-aluminijum. Legure Zn-Mg kao prevlaka za hladno valjane čelike su u industriju uvedene u prvoj deceniji XXI veka (Raab A. E. i drugi, 2011.) koje osim boljih antikorozijskih osobina pružaju i bolje osobine pri obradi, naročito pri dubokom izvlačenju limova, kao i bolje tribološke osobine, jer je habanje i svarivanje manje izraženo pri radu sa abrazivnim alatima (procesu brušenja), zbog čega su prevlake na bazi Zn-Mg zanimljive za automobilsku industriju. Poboljšane antikorozijske osobine Zn-Al legura kao prevlaka na čeliku u odnosu na Zn su utvrđena pomoću EIS i SEM metoda (McMurray, H. N. i drugi, 1998.) pri pH vrednostima 3, 6 i 9 (za 3 i 9 je primećena izrazita decinkacija). Ovakva zaštita se tipično izvodi na profilisanim nosačima građevinskih konstrukcija, naročito krovnih, ali se naročito ističe kod pomorskih instalacija; pri uslovima gde je čelik uronjen u morsku vodu (trajanje ekperimenta od dve godine), prevlaka na bazi Zn-25Al legure je više puta trajnija od one od čistog cinka koja ima dvostruku debljinu (Li Y., 2001.). Ova vrsta prevlaka (Zn-Al) se pre svega koristi kao osnova za proizvode koji se zaštićuju organskim prevlakama kao završnim slojem.

Naročito su od interesa legure koje sadrže 4,5% Al, poznate kao Galfan (tip prevlaka, cinkovanjem) za koje je detaljno ispitivanje uticaja raznih parametara na koroziju urađeno SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique) metodom (Elvins J. i drugi, 2005.). Na osnovu ovog rada (pre svega ali i drugih eksperimentalnih rezultata) Baun i Barnard (Brown S.G.R. i Barnard N.C., 2006.) su napravili 3D kompjutersku simulaciju uticaja mikrostrukture na koroziono ponašanje Zn-Al legurom galvanizovanog čelika. Ponašanje

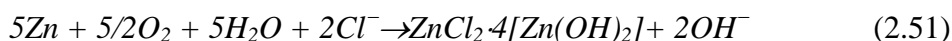
Zn-Al galvanizovanih čelika u slabo baznoj (pH=9,6) hloridnoj sredini sa stanovišta mehanizma i kinetike redukcije kiseonika kao katodne reakcije (Dafydd H. i drugi, 2005.) pokazalo je, međutim, da sve prevlake na bazi Zn–Al legura imaju značajno niže natpotencijale za redukciju kiseonika (i shodno tome, i značajno veće redukcionne struje) od čistog cinka. Ovo je pripisano elektrokatalitičkom delovanju tragova Fe iz čeličnog substrata uklopljenog u prevlaku tokom uranjanja u rastop. Ovo može da utiče negativno i na organske prevlake u okolini ogoljenih mesta gde se odigrava slobodna korozija pocinkovanog čelika.

Što se tiče same primene svih vrsta galvanizovanih čelika, pregled za Japan, kao zemlju sa izuzetno razvijenom industrijom, prikazuje opšte globalnu situaciju, i za period od sredine sedamdesetih do početka devedesetih je sistematizovan i objavljen u radu Ušide (Uchida Y., 1991.); u radu se analiziraju i legure za “cinkovanje” čelika. Za pomenuti period tipičan je konstantan rast proizvodnje galvanizovanih čelika (osim za period od 1979. do 1981. kada je primetna stagnacija zbog političke situacije u to vreme). Udeo Zn-Fe, Zn-Ni i Zn-5% Al (Galfan) legura za zaštitu čelika nije bio zanemarljiv čak i u osadesetim kada je zabeležen konstantan rast njihove primene. Za dvanaest godina se proizvodnja galvanski zaštićenih čeličnih limova u Japanu udvostručila, što je rast od oko 6% godišnje, pri čemu je elektrohemijski postupak utrostručio proizvedene količine iako je toplo cinkovanje ostalo dominantno i u 1990. godine sa oko 70% učešća a postupak depozicijom pare je bio na početku svoje industrijske primene. Najviše je na rast proizvodnje uticala automobilska industrija sa svojim zahtevima. Tokom navedenog perioda elektrohemijski nanešene prevlake su bile sve bliže “toplo cinkovanim” u pogledu mogućnosti dalje obrade (prerade na hladno i varenje) što je i uzrok povećanja učešća ovih postupaka.

Poseban problem u (građevinskim) konstrukcijama od pocinkovanog čelika je korozija preklopnih površina na spojevima i njenom ispitivanju je posvećena velika pažnja. Čelik sa EH prevlakom legure 55%Al–Zn i “toplo cinkovan”, sa i bez premaza boje, su ispitivani u slanoj magli i prirodnim atmosferskim uslovima u toku dve godine (Chico B. i drugi, 2005.) sa postavljenim mehanizmima korozije koja se kod Al–Zn legure odvija u nekoliko faza sa tipičnom hidrolizom hlorida metala po reakciji:



pri čemu dolazi do povećanja kiselosti u preklopnim površinama; u radu je izmerena vrednost pH od 4 što je u skladu sa ranijim navodima u literaturi. Korozija je više lokalnog karaktera za razliku od one na površinama zaštićenim postupkom “toplog cinkovanja” gde je ona više opšta uz nastajanje  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  (simonkolajta) po zbirnoj reakciji:



U slučaju Al–Zn prevlake zaštita osnovnom bojom je nedovoljna ali u oba slučaja je dvoslojni premaz u dvogodišnjem periodu potpuno zaštitio površine.

Veliki značaj prevlakama zaštićenim (“pocinkovanim”) čelicima daje automobilska industrija, naročito od šezdesetih godina XX veka kada je počela masovna primena soli za odleđivanje puteva, što je poboljšalo sigurnost saobraćaja zimi, ali je zbog korozije karoserija, ironično, smanjilo sigurnost u ostalim periodima godine. Zbog toga su postavljeni standardi za kvalitet zaštite karoserije, od sredine sedamdesetih do kraja devedesetih, kako raznih institucija tako i pojedinačnih proizvođača automobila. Krajem XX veka evropski proizvođači su predložili “12-to godišnju garanciju za koroziju karoserije” i počeli sa primenom u prvim godinama XXI veka što je pooštrilo zahteve za kvalitetom zaštite u automobilskoj industriji, globalno. Tu je naročito značajna otpornost na tzv. “kozmetičku koroziju” koja ne utiče strukturalno ali ljuštenjem boje kvari izgled automobila a uključena je u garanciju protiv korozije. Samo galvanizovane karoserije mogu da postignu željenu otpornost (Sakae F. i drugi, 2004.) gde otpornost na perforacionu koroziju može biti i više od 14 godina za galvanizovane čelike (“toplo pocinkovane”) sa prevlakom cinka od  $120 \text{ g/m}^2$ , po metodologiji JASOM 609-91 iz 1991. i SAE-J2334 standarda iz 1999. Autori su predložili četvorofazni mehanizam korozije ispod zaštitnih organskih filmova u kome cinkovani limovi imaju veću otpornost a debljina sloja cinka je važnija od načina nanošenja a kritičnom fazom smatraju treću u kojoj nastaju,  $ZnO$  i  $ZnCl_2 \cdot 4[Zn(OH)_2]$ , koji inhibišu koroziju Fe.

Zbog svega navedenog više od dve trećine svih čeličnih limova korišćenih u automobilima u devedesetim godinama XX veka bilo je pocinkovano. Iako su na prelazu XX u XXI vek evropski proizvođači počeli da koriste (EG) i cinkovano žarene (galvannealed, GA) limove, toplo cinkovanje (čistim Zn) je ostalo glavni postupak zaštite (Yoichi T. i Kazuhiro A., 2004.), pre svega zbog manjih troškova u odnosu na EG i

lakšeg proizvodnog procesa za deblje prevlake. Nedostatak ovog postupka bile su lošije osobine obrade (naročito presovanja) što je ograničavalo njihovu upotrebu za spoljne panele automobilske karoserije. Kako je prikazno u prethodno prikazanom radu, ove osobine su u pomenutom periodu poboljšane što je omogućilo izvanrednu prešljivost limova dobijenih toplim cinkovanjem. Za dobijanje izuzetne prešljivosti i boljeg prijanjanja boje, u isto vreme je razvijena i tehnologija dvoslojne galvanizacije gde se u drugoj fazi elektrolitički nanose Fe-Zn ili Fe-P legure ili Ni-Fe-O kompozitni film (Takashi S. i drugi, 2004.).

### **2.3.1. Atmosferska korozija cinka i galvanizovanih čelika**

Atmosferska korozija galvanizovanih čelika je definisana u ISO 9223 standardu a po metodologiji ovog standarda je definisana brzina korozije u prvih godinu dana u pet kategorija, od "C1" ( $\leq 0,1 \mu\text{m}/\text{god.}$ ) do "C5" (brzina između 5 i  $10 \mu\text{m}/\text{god.}$ ) mada je za veoma agresivne sredine (industrijske i pomorske) predložena i "C5+" kategorija za brzine atmosferske korozije veće od  $10 \mu\text{m}/\text{god.}$  (Syed S., 2011.) a uzima se i uticaj zagađenosti vazduha u četiri kategorije u zavisnosti od koncentracije  $\text{SO}_2$  u vazduhu od "P0" ( $\leq 10 \text{ ppm}$ ; tipično ruralna područja) do "P4" kategorije ( $> 80 \text{ ppm}$  i  $\leq 200 \text{ ppm}$ ) a po ovoj normi (Natesan M. i drugi, 2006.) je uzet u obzir i uticaj aerosola morske vode ("zagađenost vazduha hloridnim jonima") za pomorska područja preko brzine depozicije hloridnih jona, u četiri kategorije ("S0"  $\leq 3 \text{ mg Cl}^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  do "S3" od 300 do  $1500 \text{ mg Cl}^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) gde je S0 kategorija karakteristična samo za područja dalje od morske obale, a ostale se odnose na pomorske oblasti i poslednja naročito za industrijske oblasti na obali mora, koje su većim delom i bile oblast ispitivanja u navedenim radovima i gde je na većem broju mernih stanica utvrđivana kinetika korozije galvanizovanih limova.

Korišćenjem standardnih testova ubrzane korozije EN ISO 11997-1 (kombinacija sukcesivnih testova slane komore i simulacije atmosferske korozije) na galvanizovanom čeliku, dobijeni su:  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$  (simonkolajt),  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  (hidrocinkit) i  $\beta\text{-FeOOH}$  (akaganajt) (Autengruber R. i drugi, 2012.). Poboljšanje zaštite je po autorima kombinacija: povećanja debljine prevlake, katodne zaštite i simonkolajta u proizvodima korozije, koji ima osobine zaštitne barijere.

Uticaj atmosferskih uslova na koroziju često se prati mapiranjem područja. Kao deo projekta mapiranja Indije (Natesan M. i drugi, 2006.), praćena je brzina atmosferske

korozije: mekog čelika, galvanizovanog čelika, cinka i aluminijuma u raznim oblastima, kao što su: pomorske, industrijske, urbane i ruralne u periodu od 5 godina. U urbanim (neprimorskim) oblastima brzina korozije je bila za red veličine veća (10 do 20) nego u ruralnim oblastima. U primorskim krajevima (luke i industrijska područja) je, očekivano, Al bio najotporniji materijal, ali je to u 1/3 slučajeva bio Zn a jednom čak i galvanizovani čelik (GČ), što je dokaz otpornosti Zn na atmosfersku koroziju ali i njegovog uticaja na poboljšanje osobina čelika putem galvanizacije (cinkovanja). Bitno je naglasiti da je izmerena apsolutna brzina korozije od oko 1,2–3  $\mu\text{m}/\text{god.}$  u primorskim uslovima ali bez industrijskog zagađenja (kombinacija primorskog područja i industrije) koje je ubrzalo koroziju 5–10 puta i manje je uticalo na Al a mnogo više na Zn. Glavni uticaj je ostvaren sniženom pH vrednošću atmosferalija i povećanom koncentracijom  $\text{SO}_2$  koja je i glavni uzrok prvog faktora. Metodom rentgenske difrakcije utvrđeni su glavni proizvodni korozije na površini cinka i to su bili:  $4\text{ZnO}\cdot\text{CO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCO}_3$  i  $\text{ZnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Rezultati sličnog istraživanja u Saudijskoj Arabiji (Syed S., 2011.), gde vladaju slične temperature ali ima manje padavina (veći uticaj aerosola), ali samo na galvanizovanom čeliku i u toku od 4 godine, pokazuju brzinu korozije u rasponu od dva reda veličine (0,47 do 42,65  $\mu\text{m}/\text{god.}$ ) pri čemu je utvrđen direktan uticaj povećane koncentracije  $\text{SO}_2$  i  $\text{Cl}^-$  jona (iz aerosola) u vazduhu iako ne postoji prosta (linearna) zavisnost i uz oscilacije od oko dva puta ili veće za slične koncentracije. Utvrđene glavne faze na površini uzoraka bile su: cinkit ( $\text{ZnO}$ ), simonkolajt [ $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ], smitsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), gordajt [ $\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ], hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cinkosit ( $\text{ZnSO}_4$ ), cink-hlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ), cink-hidroksid-sulfat-hidrat [ $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ ] i cink-sulfat-hidroksid hidrat [ $\text{ZnSO}_4(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]. Značaj ovoga je što su jedinjenja cinka koja su manje rastovorna, prisutna i na površini cinka koji se nalazi u rastvorima u kojima je prisutna mala koncentracija zagađivača ili hloridnih jona (laboratorijski eksperimenti ili u praksi slankaste vode u priobalnim područjima ili blizu naslaga NaCl ili drugih hlorida).

Sam mehanizam korozije predložen je ranije (Odnevall I. i Leygraf C., 1993.) i sastoji se iz tri faze. Inicijalni korak je formiranje hidrocsinkita,  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , koji predstavlja primarno formiran sloj; međufaza je naknadna nukleacija i rast simonkolajta,

[Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O], koji je stabilan i pri velikim koncentracijama hloridnih jona; završna faza je formiranje, NaZn<sub>4</sub>Cl(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, kao korozionog proizvoda.

Na atmosfersku koroziju cinka i prevlaka cinka pod uticajem hlorida značajan uticaj ima vrsta katjona, što kod ugljeničnog čelika nije slučaj. Korozivnost katjona hloridnih soli, pri 80% relativne vlažnosti vazduha na 20 °C, je po sledećem redosledu (Prosek T. i drugi, 2007.) Mg<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Na<sup>+</sup>. Veća koroziona otpornost cinka na hloride kalcijuma i magnezijuma je povezana sa slojevima simonkolajta umesto hidrocinkita, koji pruža veću zaštitu od korozije.

### ***2.3.2. Korozione osobine cinka u vodenim rastvorima***

Elektrohemijske osobine cinka su ispitivane i iskorišćavane još od kraja XVIII veka (uz bakar i kasnije mesing), počevši od Galvanija (Galvani L.) i njegove galvanske ćelije i Volte i njegove elektrohemijske ćelije gde su korišćeni cink i bakar kao anoda i katoda, respektivno (Hunt L. B., 1973.).

Koroziono ponašanje cinka je početkom XX veka već bilo detaljno ispitivano pri čemu su još istraživači tog vremena uočili da veliki uticaj ima stanje površine kao i homogenost anoda koje su koristili, kako je objavljeno u radu (White G.R., 1911.) gde je ispitivana “elektrolitička korozija” (ponašanje pri anodnoj polarizaciji) u rastvorima natrijum: acetata, tartarata, hlorida, sulfata i nitrata, pri koncentraciji (svih) soli od 75 g/dm<sup>3</sup>.

Pri primeni većih (anodnih) gustina struje (2,4 do 4,6 A/dm<sup>2</sup>; praktično red veličine elektrolitičke rafinacije a manje korozionog ponašanja) u rastvorima hlorida, sulfata i acetata se formirao beli precipitat cink hidroksida (na anodi), u rastvoru tartarata precipitat nije formiran zbog rastvorljivosti cink hidroksida (anoda je bila prekrivena crnim dobro prijanjajućim slojem) a u rastvoru nitrata je nastao beli precipitat, ali drugačije strukture nego kod prva tri pri čemu je anoda bila “rupičasta”, puna plitkih rupa (ne klasičan pitting) popunjenih talogom. Kod svih elektrolita u ovim uslovima na katodi je bio formiran sunderasti metalni cink a svi rastvori su posle primene elektrolize (u trajanju od 1 h) bili alkalni. U većini merenja, gubitak mase cinka bio je veći od 100% (po Faradejevom zakonu), osim u 4 od 5 eksperimenata u NaNO<sub>3</sub> i jednom od pet u Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ovo je u radu objašnjeno lokalnom “akcijom” (korozijom) između nečistoća i cinka i cinka u raznim oblicima (jedinjenjima) što je tačno ali i nepotpuno objašnjenje



jer se i sam cink (kako je u uvodu primećeno ali ne i u diskusiji osim za tartaratni rastvor, vidi kasnije p.a.) rastvara i bez primene električne struje u svim rastvorima (naravno, različitim brzinama).

Pri manjim gustinama struje (0,24; 0,25; 0,26 i 0,30 A/dm<sup>2</sup>) opšti izgled anoda bio je sličan onom na većim gustinama struje pri kraćem dejstvu anodne struje (ista količina naelektrisanja (C, kulona)) u istim rastvorima. U hloridnom i sulfatnom rastvoru procenat korozije (meren gubitkom mase) bio je gotovo identičan za obe (oblasti) gustine struje. U acetatnom rastvoru je korozija bila nešto manje izražena, a u tartaratnom vrlo slična što je bilo neočekivano zbog izrazite hemijske korozije koja je tekla uz elektrohemijsku a dužeg vremena trajanja eksperimenta. U rastvoru NaNO<sub>3</sub> korozija je bila mnogo manja nego za isto Q pri većim gustinama struje.

Iako se radilo više o ponašanju pri elektrolizi nego koroziji, rezultati su za to vreme bili značajni a i danas su korisni za opšta razmatranja.

Početa istraživanja uticaja inhibitora (“emulsoida”) dvadesetih godina XX veka (Friend N. J. i Tidmus J.S., 1925.) razmatrala su uticaj: saharoze, (smole) akacije, želatina i agara, u koncentraciji 0,05% (mas.), na koroziju cinka u rastvorima: olovo acetata (0,4% na 9 °C, 3 h), nikal sulfata (1,2% na 10 °C, 48 h) i bakar sulfata (0,5% rastvor, samo agar, 0,05%, pri raznim temperaturama, 0 do 50 °C, i vremenima od 1,5 do 5,5 h). Zaključak je bio da ove supstance smanjuju brzinu korozije što je bilo i kvantitativno izraženo u procentima (faktor zaštite; efikasnost zaštite), gubitkom mase i odnosom sa rastvorima bez inhibitora u identičnim uslovima. Najbolje rezultate su dali želatin za NiSO<sub>4</sub> i agar za olovo acetat, sa 16% i 19% gubitka mase respektivno u odnosu na rastvor bez inhibitora. Ispitivan je uticaj temperature (za agar) i koncentracije inhibitora (za agar) u sva tri rastvora.

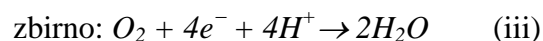
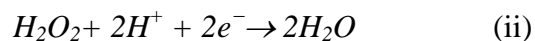
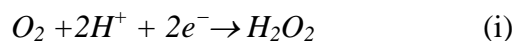
Značajan napredak u istraživanjima korozije cinka napravljen je uvođenjem novih elektrohemijskih metoda šezdesetih godina XX veka. Za sistematsko istraživanje uticaja velikog broja anjona (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> i CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) na koroziju cinka (Gouda V. K. i drugi, 1967.) korišćena je primarno metoda merenja potencijala otvorenog kola. Pri tome je osim različitih vrednosti OCP dobijena i zavisnost od koncentracije svakog od anjona u obliku:  $E = E^0 - b \cdot \log C$  i to za širu oblast koncentracija. Najbolje poklapanje sa pretpostavljenim matematičkim izrazom dobijeno

je u opsegu koncentracija  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> do 1,0 mol/dm<sup>3</sup>. Dobijene su vrednosti za  $E^0$  od  $-860$  mV vs. ZKE (sulfatni joni) do  $-1087$  mV vs. ZKE (jodidni joni), za  $Cl^-$  jone:  $-910$  mV vs. ZKE, kao i vrednosti  $b$  u rasponu  $-37$  mV/dek. (jodidni joni) do  $-150$  mV/dek. (hloridni i sulfatni joni).

Početakom 70-tih godina XX veka su vršena brojna merenja kapaciteta dvojnog sloja na Zn elektrodi. Posebno je vredno istaći istraživanje ove vrste na poliranoj polikristalnoj elektrodi od cinka u vodenim rastvorima  $NaClO_4$  i  $NH_4ClO_4$  (Baugh L. M. i Lee J. A., 1973.). Ispitivanjem pasivacije Zn anode (Abdul Azim A. A. i drugi, 1974.) u rastvorima NaOH bez i sa inhibitorom, želatinom, i nekoliko aditiva (ftalna kiselina, natrijum-sulfid, natrijum-silikat i kalijum-hromat) utvrđeno je da su rezultati za želatin u razblaženom rastvoru NaOH u skladu sa jednostavnim Lengmir (Langmuir) modelom, dok su sa aditivima postojala značajna odstupanja. Rezultati su tumačeni pomoću mehanizma rastvaranje-taloženje, a utvrđeno je da se mehanizam zaštite kod želatina odigrava preko prekrivanja (izolovanja) površine.

Međutim, mehanizmi korozije u neutralnoj (i bliskim neutralnoj) sredini nisu postavljeni sve do kraja 70-tih, kada je napravljen napredak u fundamentalnim aspektima korozije cinka. Ispitivanje korozije cinka u rastvorima zasićenim kiseonikom u pH oblasti 4–11, korišćenjem rotirajuće disk elektrode i rotirajuće elektrode u obliku prstena (Boto K. G. i Williams L. F.G., 1977.) je pokazalo:

U svim merenjima (u celom opsegu pH) redukcija kiseonika se odvija preko dve sukcesivne reakcije:



U oblasti pH od 4 do 6 korozija cinka je kontrolisana difuzijom kiseonika iz rastvora ka površini cinka.

U puferovanim rastvorima pH=4,9 i 5,6 gde nema precipitata na površini cinka, prosečan broj razmenjenih elektrona je bio  $\geq 3,9$  i peroksid se stvarao u minimalnim količinama (u tragovima).

U oblasti pH od 5,6 do 6,2 korozija cinka je ostala difuziono kontrolisana ali je hidroksid na površini uticao na redukciju  $H_2O_2$  u hidroksid, a vrednost razmenjenih elektrona u reakciji bio je između 2,2 i 3,6.

Na višim pH vrednostima, kada se na površini stvarao cink-hidroksid, reakcija više nije bila difuziono kontrolisana. Pri  $pH > 6,2$  (do 11) dodatak sredstva za kompleksiranje, EDTA, sprečavao je formiranje hidroksida (na površini) i korozija je ponovo bila difuziono kontrolisana sa brojem razmenjenih elektrona većim od 3,95.

Minimum brzine korozije dostiže se pri  $pH = 9,0-9,2$  gde pasivaciju vrši cink hidroksid koji fizički sprečava kiseonik da stigne do površine elektrode. Brzina korozije je u tom slučaju kontrolisana brzinom kojom kiseonik prodire kroz ovaj površinski sloj. Minimum rastvorljivosti cink hidroksida se dostiže na  $pH 9,3$  a na višim vrednostima se formiraju rastvornije vrste (bicinkata i cinkata) uz povećanje brzine korozije.

Od izuzetnog značaja je bio rad Baugh-a (Baugh L. M., 1979.) u kome su ispitivane polarizacione karakteristike cinka u jednomolarnim rastvorima:  $NaClO_4$ ,  $NaCl$  i  $Na_2SO_4$  u oblasti pH vrednosti od 3,0 do 5,8. U ovom radu su brzine korozije određene ekstrapolacijom Tafelove prave i metodom polarizacionog otpora. Upoređivanjem vrednosti ove dve metode, dobijene su veoma bliske vrednosti, osim za rastvor  $NaCl$  na  $pH=5,8$ . Od značaja za oblast ove doktorske teze su rezultati za  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  rastvor  $NaCl$  te će oni i biti navedeni. Na  $pH=3,8$  prosečna vrednost: korozionog potencijala bila je  $-1143 \text{ mV}$  (vs. ZKE), polarizacionog otpora ( $R_p$ )  $830 \Omega \cdot \text{cm}^2$  i korozione gustine struje  $13,1$  i  $14,0 \mu\text{A/cm}^2$  (mereno metodom polarizacionog otpora (impedance) i Tafelovim nagibima u anodnom i katodnom smeru, respektivno). Na  $pH=5,8$  prosečna vrednost: korozionog potencijala bila je  $-1134 \text{ mV}$  (vs. ZKE), polarizacionog otpora ( $R_p$ )  $1255 \Omega \cdot \text{cm}^2$  i korozione gustine struje  $4,3$  i  $9,0 \mu\text{A/cm}^2$  (kao prethodno navedeno). Kao što je gore navedeno ovo je ujedno i najveće neslaganje dve metode uslovljeno slabom reproduktabilnošću polarizacionog otpora a ne vrednosti  $b_a$  i  $b_c$ . Kako autor pretpostavlja (navedeno u radu) to je uzrokovano prisustvom oksidog filma ("verovatno  $ZnO$ ") različite morfologije, kompaktnosti i debljine, uprkos rigorozno kontrolisanim eksperimentalnim uslovima. Oksidni film nije pasivirajućeg karaktera što ukazuje da je verovatno porozan. Na izdvajanje vodonika, kao katodne reakcije na cinku, utiče priroda anjona sa porastom nadpotencijala po redosledu navođenja:  $ClO_4^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ .

Kod NaCl se rastvaranje odvija u uslovima difuzione kontrole, verovatno zbog spore difuzije cink hloro kompleksa, npr.  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ , sa elektrode. Brzina rastvaranja cinka je po redosledu:  $\text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^-$ , što je posledica afiniteta adsorpcije ovih jona po redosledu  $\text{ClO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^-$  u kombinaciji sa osobinom jona da formiraju parove ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ili komplekse ( $\text{Cl}^-$ ) sa rastvorenim  $\text{Zn}^{2+}$  jonima.

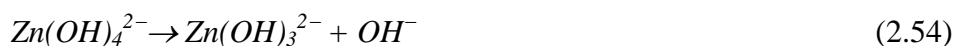
Kasnije je više ispitivano ponašanje cinka u (jako) baznim rastvorima. Istraživanjem reakcionog mehanizmacinka u KOH koncentracije 1,5 do 10 mol/dm<sup>3</sup> potencio-statskom metodom i tehnikom galvanostatskih tranzijenata (Hendrix J. i drugi, 1984.) dobijeni su Tafelovi nagibi (na Zn) elektrodi od 40 mV/dek. (anodno) i 120 mV/dek. (katodno) bez obzira na koncentraciju KOH (nije izmeren uticaj jonske jačine rastvora). Izmerene vrednosti ukazuju da je reakcija koja kontroliše brzinu (najsporija) i u anodnom i u katodnom pravcu:



Izmeren je potencijal otvorenog kola u opsegu -1342 do -1390 mV vs. ZKE. (prva vrednost za 1,5 mol/dm<sup>3</sup> KOH a druga za 10 mol/dm<sup>3</sup>). Ukupna reakcija rastvaranja cinka u baznim rastvorima je potvrđena i može se predstaviti kao:



dok su u katodnom smeru prve dve u nizu konsektivnih reakcija:



što je ovim radom potvrđeno ali ne i ostale faze po teorijskom mehanizmu Bockris-a i saradnika, kako se navodi. Pri ovome se mora primetiti da je prvi stepen hemijska reakcija a ne (katodna) elektrohemijska što u radu nije naglašeno.

Ispitivanja piting korozije cinka uzorkovane hloridnim jonima u baznim boratnim rastvorima (Abd El Aal E.E., 2004.) pokazuju:

- povećanje gustine piting struje pri povećanju koncentracije hloridnih jona, naročito kod koncentracija većih od 0,1 mol/dm<sup>3</sup> i posle od 0,5 (rađeno do 0,7) mol/dm<sup>3</sup>; pri pH=9,45 i koncentraciji  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  od 0,01 mol/dm<sup>3</sup> pri 25°C,

- povećanje gustine piting struje pri povećanju koncentracije boratnih jona pri konstantnoj koncentraciji hloridnih jona ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) i pH vrednosti (9,45); takođe je nedvosmisleno skraćenje indukcionog perioda koje pokazuje vreme potrebno time ili da agresivni (hloridni) joni prodru kroz pasivni film ili dok ne izazovu pit pri kompeticiji sa pasivacionim anjonima za aktivna mesta na površini metala,
- direktnu zavisnost gustine piting struje od temperature, naročito povećanje izazivaju temperature iznad  $35^\circ\text{C}$ ,
- direktnu zavisnost gustine piting struje od pH vrednosti; naglo povećanje je uočeno pri povišenju sa  $\text{pH}=9,75$  na  $10,56$  i preko  $12$ .

Detaljno upoređenje korozionog ponašanja cinka u NaCl i NaOH rastvorima (Mouanga M. i drugi, 2010.) značajno je razjasnilo i razgraničilo šta je uzrokovano jednim a šta drugim jer su mnoga prethodna istraživanja često kombinovala uticaje jednog i drugog ili ih posmatrala kao pojedinačne slučajeve (vidi gore). Dato je u dva dela, prvi sa aspekta korozionih proizvoda na površini (Mouanga M. i drugi, 2010.<sup>a</sup>) a drugi kao elektrohemijska analiza (Mouanga M. i drugi, 2010.<sup>b</sup>).

U 3,5% neutralnom ( $\text{pH} = 6,5$ ) rastvoru NaCl ( $0,6 \text{ mol/dm}^3$ ) na površini cinka su bili formirani cink-hidroksi hlorid,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i cink-hidroksi karbonat,  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , dok su u rastvoru NaOH koncentracije  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  ( $\text{pH}=13,69$ ), detektovani cink oksid (ZnO), cink hidroksid ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) i cink-hidroksi karbonat.

Za obe sredine su predloženi mehanizmi nastajanja proizvoda gde cink-hidroksi hlorid u NaCl rastvoru nastaje u nekoliko koraka preko  $\text{Zn}^{2+}$  jona i cink-hidroksida; cink-hidroksi karbonat takođe nastaje od  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ali je reakcija spora (posle više od 7 dana). U NaOH rastvoru rastvaranje cinka ne ide do  $\text{Zn}^{2+}$  već  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  jona, a dalji mehanizam takođe podrazumeva stvaranje cink-hidroksida (koji delom ostaje na površini) iz koga nastaje ZnO i cink-hidroksi karbonat (opet tek posle više od 7 dana, što je uslovljeno sporom apsorpcijom  $\text{CO}_2$  iz vazduha, koja je doduše brža nego u neutralnom rastvoru). Korozioni slojevi u baznom rastvoru (i bez prisustva agresivnih  $\text{Cl}^-$  jona) su kompaktniji od poroznih slojeva nastalih u neutralnim rastvorima visoke koncentracije hlorida (3,5% NaCl).

### ***2.3.3. Elektrohemijsko ponašanje legura cinka i prevlaka cinka u rastvorima***

Prethodna istraživanja dopunjuju ona koja su proučavala ponašanje prevlaka cinka u rastvorima, posebno ako se radi o slanim rastvorima, ali su ona vezana za osnovni metal (najčešće železo) i najčešće legure (ili poređenje čistog cinka sa njima). Osim otpornosti prevlaka, njihov cilj je često i uticaj legirajućih elemenata za materijale tzv. žrtvujućih anoda kod katodne zaštite (aktivne ili pasivne). Pri ovome, katodna zaštita neće biti posebno razmatrana jer (daleko) prevazilazi tematiku ove disertacije. Elektrohemijska karakterizacija i koroziona otpornost mesinga se razmatra u posebnom poglavlju (2.4.)

Koroziono ponašanje prevlaka čistog cinka i legura (Zn-0,4%Fe, Zn-0,6%Co i Zn-12%Ni) na čeliku dobijenih iz alkalnih necijanidnih rastvora (Pech-Canul M. A. i drugi, 1997.) je pokazalo veću otpornost prevlaka legura cinka sa kobaltom i niklom od čistog cinka i legure sa železom. Ispitivanja su vršena testom slane komore po ISO 9227 (rastvorom NaCl koncentracije  $50 \text{ g/dm}^3$  i pH u opsegu 6,5 do 7,2), anodnom polarizacijom, EIS metodom i metodom gubitka mase, u NaCl rastvorima koncentracije  $0,9 \text{ mol/dm}^3$  i pH vrednosti bliskoj neutralnoj (pH=6).

Slično istraživanje (Dutra C. A. M. i drugi, 2012.), ali sa trojnom legurom Zn-Fe-Co i čistim cinkom u aerisanom 3.5% (0,6 M) NaCl rastvoru na pH = 8,2 (slično prirodnoj morskoj vodi), pokazalo je veliko povećanje korozione otpornosti čelika sa obe vrste prevlaka, a između njih relativno male razlike. Rad je obuhvatao i druge sredine (NaCl plus: hromatni, molibdatni i volframatni (an)joni) ali je to od manje važnosti za temu. Nađene su vrednosti korozionog potencijala od  $-0,97 \text{ V vs. ZSE (Ag/AgCl)}$  za prevlaku cinka i  $-0,94 \text{ V}$  za trojnu leguru. Izmerene korozione struje za cink i leguru bile su:  $28 \mu\text{A/cm}^2$  i  $24 \mu\text{A/cm}^2$  respektivno. Vrednosti korozione struje za čist cink su nešto veće od prethodno navedenih (i većine u literaturi) iz neutralnih rastvora što je nelogično ali su realne uzevši u obzir veliki uticaj same čistoće cinka na njegovu korozionu otpornost (vidi 2.3.). Ciklična voltometrija ukazuje (više) na povećanu otpornost Zn-Fe-Co prevlake kao i jasnu prednost u slučaju tretmana hromatnim jonima.

Detaljna studija (Barranco V. i drugi, 2004.) EIS merenja korozije prevlaka na bazi cinka dobijene toplim cinkovanjem dala je sledeće rezultate: konvencionalne prevlake čistog Zn, Zn-5%Al (Galfan) i Zn-10%Fe (Galvanneal), na čeliku u 3% NaCl rastvoru (približno neutralnom) pokazala je tendenciju pomenute elektrohemijske metode da

precenjuje vrednosti brzine korozije za čist cink i Zn–5%Al prevlake kada se porede sa metodom gubitka mase; suprotno je dobijeno kod Zn–10%Fe prevlake gde su dobijene manje vrednosti. Uzrok za prvu pojavu, po autorima, je bliskost korozionog potencijala i reverzibilnog potencijala anodne (glavne korozione) reakcije, dok drugu pojavu autori nisu mogli da objasne. Za oba slučaja dali su empirijske vrednosti B u Štern-Gerijevoj (Stern–Geary) jednačini (umesto dobijenih iz Tafelovih nagiba) da bi uskladili dobijene rezultate između dve metode.

Istraživanje Lia i drugih (Liu Y. i drugi, 2013.) ali u 3,5% neutralnom rastvoru NaCl “toplocinkovanih” prevlaka: Zn, Zn–5%Al i Zn–0,25%Al (prve dve su identične kao u prethodnom radu) pokazalo je da najveću korozionu postojanost prevlake Zn–5%Al. Elektrohemijska ispitivanja su obuhvatila potenciodinamička i EIS merenja. Razlika korozionog potencijala bila je najviše 42 mV, najniža za cink (–1050 mV vs. ZKE) dok je manja razlika bila između Zn i Zn–0,25%Al nego između legura što se na osnovu sastava moglo i očekivati ali je kvantifikovano. Koroziona struja je bila istog reda veličine i najveća za Zn ( $8,75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), oko 30% manja za Zn–0,25%Al i (nešto više od) trostruko manja za Zn–5%Al što je značajna razlika. SEM i XRD analize su pokazale da su: ZnO,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  i  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dominantni korozioni proizvodi prevlaka na bazi cinka u ispitivanoj sredini.

#### ***2.3.4. Cink i njegove legure kao anode za katodnu zaštitu***

Posebna namena cinka je (vidi gore) korišćenje za katodnu zaštitu, gde je od značaja za temu samo koroziona postojanost i proizvodi na površini, naročito kada je u pitanju morska voda, što dopunjuje prethodna razmatranja.

Manju povezanost sa temom imaju sistemi katodne zaštite koji se ne koriste u vodenoj sredini već u zemljištu, najčešće za cevovode, pa će biti samo pomenuta primena cinka kod njih. Sistemi katodne zaštite cevovoda (u ili na zemljištu) se najčešće projektuju da koriste anode od magnezijuma ili cinka, u novije vreme i legura oba metala (Parker M. i Peattie E.G., 1988.) a sama katodna zaštita se za cevovode uvek koristi kada je to ekonomski opravdano. Magnezijum je prvi izbor materijala za anode, ali kako su anode od cinka jeftinije i efikasnije (kod aktivne katodne zaštite), one se koriste u mnogobrojnim slučajevima kada se sagledava dugoročno održavanje ovih sistema i samih cevovoda.

Sa druge strane u teoriji i praksi je potvrđeno da je aluminijum primarni materijal za žrtvujuće anode za kontrolu i sprečavanje korozije u morskom okruženju (Umoru L.E. i Ige O. O., 2007.) a samo elektrohemijsko ponašanje materijala za ovu namenu je od velike važnosti za efikasnost i pouzdanost sistema katodne zaštite za konstrukcije izložene uticaju morske vode (Genesca J. i Juarez J., 2000.).

Zink se koristio kao galvanska anoda za katodnu zaštitu trupova brodova šezdesetih i sedamdesetih godina XX veka, dok je ranije korišćenje bilo povezano sa velikim problemima sa pasivnošću anoda i smanjenom efikasnošću sistema. Ovo je bilo povezivano sa nastajanjem filma korozionih proizvoda, što je tek kasnije detaljno razjašnjeno (Perkins J. and Bornholdt R.A., 1977.) istraživanjem morfologije anodnih depozita na cinku pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije. Utvrđeno je da je struktura anodnog filma na paru cink-čelik u morskoj vodi prozna trodimenzionalna mreža izolovanih pojedinačnih kristalnih ravni cink oksida (ZnO).

Legiranje osnovnih metala značajno poboljšava njihove karakteristike. Al i Zn kao najviše korišćeni metali su kao legura pokazivali bolja svojstva tako da je 5% Zn u aluminijumu dovelo do značajnih poboljšanja, a dalje unapređenje je dobijeno korišćenjem trojnih legura gde je treći element dodavan u maloj koncentraciji (tzv. „dopovanje“), korišćeni su In i Sn. Detaljno ispitivanje uticaja sadržaja Zn i In u Al u sintetičkoj morskoj vodi (Tsai T.-M., 1996.) potvrdilo je najpozitivniji korozioni potencijal za Al-Zn bez In i pokazalo da je optimalna koncentracija cinka 3,5% a indijuma 0,05% (u smislu što manje koncentracije koja daje značajnu razliku).

Istraživanje legura bez indijuma, dovela su do razvoja trokomponentnih Al-Zn-Mg legura a istraživanje (Genesca J. i Juarez J., 2000.) njihovih osobina je ukazalo na jako dobre osobine zbog prisustva precipitata  $\alpha$ -Al matrice koja je sposobna da razbije pasivne filmove sa istovremeno dobrom elektrohemijском efikasnošću.

Bolji rezultati se dobijaju kod Al-Zn-Mg-Sn legura ali su najbolji rezultati i najviše performanse dobijene kod Al-Zn-In-Mg-Ti anoda koje se najviše i istražuju u novije vreme (Huang Y.B. i drugi, 2011.), (Sun H. i drugi, 2013.) i (Liu F. i drugi, 2014.) ali ovi radovi nemaju fundamentalni značaj na razmatranje korozionih i elektrohemijskih osobina legura cinka.



## 2.4. Elektrohemijska karakterizacija mesinga

Korozija mesinga privlačila je pažnju još od početaka elektrifikacije krajem XIX veka. Početkom XX veka, već prve decenije, objavljeno je više radova na tu temu. Veoma detaljno i opširno istraživanje iz tog doba (Lincoln A.T. i drugi, 1907.) bavilo se ispitivanjem elektrohemijske i hemijske korozije (uz naglašavanje da su to iste pojave, prim. aut.) mesinga i šire legura Cu i Zn sa sadržajem bakra od 93,6% do (samo) 1,3% u rastvorima: NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Veći deo istraživanja se odnosio na 4 uzorka sadržaja bakra (ostatak cink): 86,6%, 73,4%, 58,5% i 51,3%, dakle mesinge. Važno je napomenuti da su svi uzorci bili žareni na 400°C u trajanju od dve nedelje (14 dana) tako da su u potpunosti imali željenu strukturu na faznom dijagramu, predstavljajući pre svega:  $\alpha$ -mesing,  $\alpha+\beta$ , i samo  $\beta$ -mesing.

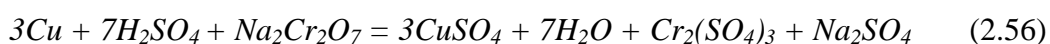
Uopšteno gledano „elektrolitička korozija“ dovodi do formiranja korozionih proizvoda koji su praktično istog sastava kao i polazna legura za „mesinge“ sa visokim sadržajem bakra (više od 50%, praktično mesinge u modernom shvatanju pojma). Korozioni proizvodi za legure sa nižim sadržajem bakra su praktično jedinjenja cinka („čist cink“).

Kod  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  ili  $\beta$  mesinga proizvodi korozije imaju isti odnos Cu i Zn kao i legura. Prisustvo  $\gamma$ -faze („kristala“) verovatno uzorokuje značajno usporenje korozije, dok su korozioni proizvodi  $\gamma+\epsilon$  i  $\epsilon+\eta$  legura, praktično potupno na bazi cinka.

U istoj deceniji XX veka (nešto ranije) mesing je pomenut u zanimljivom elektrohemijskom kontekstu iako nije bio direktna tema istraživanja. Radi se o primeni pasivnog stanja železa za uklanjanje zaostalog filma mesinga na ramovima bicikala posle tvrdog lemljenja (Burgess C. F., 1903.) pri čemu je korišćen rastvor natrijum-nitrata kao elektrolit a sam ram bicikla kao anoda. Pri tretmanu Fe postaje pasivno i ne rastvara se dok se Zn i Cu iz mesinga lako rastvaraju. Burges (Burgess) je verovao da prisustvo nitrita u rastvoru pomaže u pasivaciji železa (gvožđa) što je u to vreme bio veoma napredan zaključak.

Uticaj površinke abrazije na lokalnu koroziju je ispitivan na više metala i legura (Evans U. R., 1925.) i utvrđna je intenzivana lokalizovana korozija izazvana uklanjanjem zaštitnog filma kod mesinga u hloridnim rastvorima, kao i jača korozija pri uticaju jakog mlaza morske vode nego prilikom potapanja (u mirnom rastvoru).

Rad koji se bavio uklanjanjem crvenih mrlja sa mesinga nastalih posle žarenja (Bolton E. A., 1925.) u nitratnim i dihromatnim rastvorima sulfatne kiseline je izazvao obimnu diskusiju (objavljenu u časopisu) gde su akcentovane mnoge elektrohemijske (korozione) teme u vezi sa rastvaranjem (korozijom) mesinga u raznim kiselim i neutralnim sredinama, koje i nisu direktno u radu. Naročito su od značaja razmatran uticaj jakih oksidacionih sredstava na bakar i bakarne okside i predlozi mehanizama koji u radu nedostaju, ali su pominjani do tada prihvaćeni, kao opšti mehanizam dejstva dihromata na bakar (glavna reakcija) koji je činio najveći procenat crvenih mrlja pri žarenju (u redukcionoj atmosferi) kod mesinga sa više od 75% bakra:



Vodeća pretpostavka tog vremena po njemu je da  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rastvara bakar tako što ga prvo oksidiše, pa zatim rastvara nastali oksid (aerisana kiselina, očigledno da se već naziralo da je oksidacioni agens zapravo kiseonik koji je rastvoren, kao što se vidi iz dalje diskusije); deaerisana  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jako teško (sporo) rastvara bakar, ako uopšte, tako da je funkcija dihromata pre svega kao oksidacionog sredstva, što ukazuje da se leva strana reakcije treba pisati obrnuto, u smislu da je primarna reakcija oskidacija bakra iako je (natrijum) dihromat pomoćno sredstvo za uklanjanje bakra sa mesinga.

Jedna od prvih primenjenih studija koja je koristila E-pH dijagrame za proučavani korozioni sistem a u vezi korozije mesinga proučavala je naponsku koroziju mesinga sastava 63% Cu i 37% Zn (Mattsson E., 1961.) izloženog amonijačnim rastvorima bakar sulfata. Nađen je veliki uticaj pH vrednosti (indirektno i konc.  $\text{NH}_3$ ) gde na  $\text{pH}=2,0$  nije primećeno pucanje uzoraka usled korozije ni posle 1000 h izloženosti dok je minimalno vreme potrebno za to bilo na  $\text{pH}=7,3$  i iznosilo je 1 do 2 h. Po autoru, ovi rezultati su ukazivali da je proces uslovljen formiranjem prevlake  $\text{CuO}$  na površini metala i suprotnim dejstvom taloženja baznog bakar sulfata tako da redukcione jednačine uzrokuju rastvaranje metala u toku korozije pod naponom što je i pokazano za različite pH vrednosti. Prema E-pH dijagramima značajan uticaj ima i nastanak  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  jona. U samom radu su navedene najvažnije konstante ravnoteža za jone prisutne u rastvoru i brojni izrazi za elektrodne potencijale reakcija po Nernstovoj jednačini (16 reakcija za bakar i još 5 za cink) koje se mogu odigrati u sistemu.

U ranije pominjanom radu (Flatt, R.K. i Brook P.A., 1971.) utvrđeno je da su polarizacione krive jednofaznog  $\alpha$ -mesinga sastava 70% Cu i 30% Zn i čistog bakra za rastvore NaCl koncentracije od 1 do 23 mas.% slične. Rentgenska analiza je ukazivala na formiranje dvojnog površinskog filma na svim potencijalima, unutrašnji CuCl i spoljašnji sloj od metalnog cinka. Istraživanje je takođe ukazalo na pojavu decinkacije ove legure (pojavu površina sa čistim poroznim bakrom) ali ne u svim režimima (primenjenim potencijalima ili gustinama struje) uz zaključak da se formiranje CuCl i cinka na površini odigrava istovremenom oksidacijom oba metala, a ne samo osnovnog metala (redom u zavisnosti od potencijala). Osnovne elektrohemijske osobine dvofazne legure (60% Cu,  $\alpha+\beta$  mesing) bile su slične prethodnoj leguri uz brojne razlike uzrokovane povećanim sadržajem cinka. Na polarizacionim krivama gustine struje su bile veoma bliske onima kod jednofazne legure Cu-Zn ali su metalografska ispitivanja ukazala na tanji (dvojni) površinski film. Proces decinkacije se odigrava kao i kod jednofaznog mesinga uz formiranje površinskog sloja poroznog bakra ali je proces mnogo komplikovaniji zbog preferencijalnog rastvaranja (cinka) iz  $\beta$ -faze zbog (po autorima) većeg sadržaja cinka u njoj.

Boden (Boden P. J., 1971.) je ispitivao koroziju bakra i bakarnih legura u uslovima ključanja fluida u razmenjivačima toplote. Pokazano je da su legure bakra osetljive na ove uslove i da se u njima dešava ozbiljna (brza) korozija. Mehanizam korozije je sličan kao za čist bakar gde je dominantna lokalna korozija kod aerisanih hloridnih rastvora u pokretu. Legirajući elementi kao što je nikal, koji povećavaju polarizaciju reakcije katodne redukcije, smanjuju lokalnu koroziju, ali legure kao što su aluminijumski mesing pokazuju malu otpornost ukoliko se (delimično) pasivni hloridni film ukloni sa površine (pod uticajem dinamike fluida). Zbog ovoga su Cu-Ni legure najbolje za korišćenje pri datim uslovima. Potpuno je suprotna situacija kod rastvora u mirovanju, gde su sve legure pokazale značajnu korozionu otpornost (višestruko veću nego kod rastvora u kretanju).

Ponašanje legura bakra u jako korozionim uslovima pogona za desalinizaciju (Fröhner K. R., 1977.) ispitivano je u oštrijim uslovima od onih koji vladaju u grejačima (izmenjivačima toplote) multifaznih isparivača gde se one standardno koriste. Kako se tu radi o legurama tipa Cu-Zn-Al (20% Zn i 2% Al) i Cu-Ni-Fe (10 ili 30% Ni i 1% Fe) ono je manje interesantno za temu osim zaključka da se njihova otpornost zasniva na zaštitnim

oksidnim filmovima koji u NaCl rastvorima bliskim neutralnim nisu karakteristika mesinga, koji ili nemaju tu debljinu ili su porozni ili potpuno izostaju zavisno od koncentracije  $\text{Cl}^-$  jona i drugih uslova.

Slično istraživanje je potvrdilo veliku EH otpornost oksidnih filmova Cu-Ni legura. U cilju utvrđivanja otpornosti Cu legura na hlorisanu morsku vodu (Francis R., 1986.) ispitivana je otpornost na koroziju i abraziju zaštitnog filma Cu-Ni. Istraživanje je pokazalo da je oksidni film Cu-Ni legure sastava 90%–10% otporan čak i u uslovima oštrijim od onih u praksi ( $4 \text{ mg/dm}^3$  slobodnog  $\text{Cl}_2$  i protok veći od standardnog). Uobičajeno je (industrijska praksa) da se za toplotne izmenjivače kod kojih se koristi morska voda, mesing hemijski tretira (tzv.) prepasivacijom (Pourbaix M., 1974.), čime se posebno povećava njegova otpornost na piting koroziju.

Korišćenjem metode praćenja radioaktivnih izotopa uz kontinualno merenje koncentracije obe komponente binarne legure ( $\alpha$ -mesing sa 30% mas. Zn) u rastvoru  $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$  u kombinaciji sa EH merenjima (Pchelnikov A. P. i drugi, 1981.) dovelo je do mogućnosti utvrđivanja kinetike i mehanizma korozije  $\alpha$ -mesinga u hloridnim rastvorima. Ovim je omogućeno da se istraži proces u jednom kontinualnom eksperimentu i utvrde pravilnosti rastvaranja mesinga u dugom vremenskom intervalu, a ne samo u inicijalnim fazama, uz utvrđivanje veoma komplikovanog mehanizma korozije. U radu je prikazano da je proces u inicijalnoj fazi limitiran nestacionarnom zapreminskom difuzijom cinka u leguri, posle čega se uspostavlja stacionarno stanje, koje karakteriše istovremeno rastvaranje obe komponente legure. Za razliku od anodne polarizacije kod procesa korozije ovo simultano rastvaranje prelazi u sledeću, sekundarnu, fazu rastvaranja kao rezultat redepozicije bakra kada se dostigne određena koncentracija Cu u rastvoru. Pokazuje se da je povećanje brzine korozije  $\alpha$ -mesinga tokom vremena rezultat spore redukcije kiseonika na površini legure i formiranja  $\text{Cu}^+$  jona tokom procesa korozije, koji se oksidišu kiseonikom do  $\text{Cu}^{2+}$  jona, koji su efikasniji depolarizatoriod kiseonika.

Nastavak prethodnih istražanja (Sitnikov A. D. i drugi, 1982.) na  $\beta$ -mesingu (44% Zn), istom tehnikom, je utvrdio kinetiku i mehanizam decinkacije koja je izraženija kod ove vrste mesinga. Predložen je sledeći mehanizam decinkacije:

Nakon nekog vremena u rastvoru se uspostavaju revnoteže:



gde je Cu atom bakra u sopstvenoj fazi (bakar) i



gde je Cu(m) atom bakra u fazi mesinga,

Faza Cu (na površini mesinga) nastaje depozicijom  $Cu^+$  iz rastvora po reakciji:



a ova redukcija se odvija zajedno sa anodnom oksidacijom cinka iz mesinga:



Celokupni proces decinkacije može se prikazati pomoću reakcije:



Zaključak o redepoziciji bakra je potvrđen elektron mikroskopskim ispitivanjima i elektron-mikroprobnom analizom površine mesinga. Ovi zaključci su postali temelj daljih istraživanja a teorija redepozicije bakra vodeća kod istraživača u SSSR i kasnije Rusiji.

Karakteristike polarizacionih kriva legura mogu se svrstati u nekoliko tipova (Pickering H. W., 1983.) pri čemu su u istraživanju prikazane različite tendencije rastvaranja individualnih komponenti legure koje stvaraju jedinstveno polarizaciono ponašanje koje se ne može videti kod čistih metala koji čine leguru. Deo rada je posvećen karakterističnim osobinama polarizacionih kriva za mesinge. Pikerling je oblast ograničene, veoma male (reda veličine  $\mu A/cm^2$ ) gustine anodne struje (označeno kao oblast „(a)“ na slikama) tumačio (opšte prihvaćenim stavom) da je ta oblast posledica isključivo rastvaranja manje plemenitog metala (cinka u slučaju mesinga) i da je rastvorljivost te komponente potisnuta površinskim slojem plemenitijeg metala (bakra) zbog čega je gustina struje veoma mala i da nije u potpunosti razjašnjeno da li se radi o sloju čistog metala ili na njemu obogaćenoj leguri (što zavisi od uslova i pre svega vremena trajanja procesa u slučaju Pikerlingovih krivih brzine promene potencijala, videti radove posle Pikerlingovog koji su se bavili uticajem površinske difuzije bakra i cinka (Newman R. C i drugi, 1988.; Morales J. i drugi, 1996. i Zou J.-Y. i drugi, 1997.), a u to vreme su objavljeni radovi podržavali koncept zaštitne prirode čistog plemenitijeg metala, ali sa rezultatima koji su se odnosili samo na Cu-Au i Ag-Au legure.

Na polarizacionim krivama se pojavljuje kritičan potencijal ( $E_c$ ) koji označava prelaz iz oblasti (a) u (b) gde počinje veća brzina rastvaranja manje plemenite komponente koja se naglo povećava sa rastom potencijala, što je osnovna karakteristika oblasti (b). U oblasti (b) se dešava isključivo rastvaranje manje plemenite komponente dvokomponentne legure, a rastvaranje plemenitijeg metala se dešava samo ako je potencijal pozitivniji od ravnotežnog za tu komponentu. Rastvaranje u ovoj oblasti obično selektivnog karaktera iako manje nego u oblasti (a), što je (manja selektivnost) karakteristično baš za mesinge. Primer polarizacionih krivih koje sadrže oblasti (a) i (b), "Tip I" rastvaranja, su legure Cu-Zn sa visokim sadržajem cinka, kao što je „ $\gamma$ -mesing”.

„Tip II” rastvaranja je onaj kod koga se javljaju polarizacione krive sa oblastima označenim (a) i (c) a dešava se kada je sadržaj plemenitijeg metala u leguri na nivou (višem) gde je  $E_c$  pomeren u oblast potencijala gde se ta plemenitija komponenta rastvara (zajedno sa manje plemenitom). Definiše se moljskim udelom plemenitije komponente iznad koga ne dolazi do pojave ponašanja tipičnog za oblast (b) (selektivno rastvaranje) nego do pojave oblasti (c) (neselektivno rastvaranje); praktično udeo iznad koga dolazi do prelaza iz tipa I utip II rastvaranja. Ovaj tip rastvaranja karakteriše  $\alpha$ -mesinge (Pikering nije naveo prelazni moljski udeo Cu u radu).

Klasifikovana je i oblast (d) kao još jedan tip rastvaranja u zavisnosti od potencijala koji se događa za legure sa veoma visokim sadržajem manje plemenite komponente (tipičan moljski udeo u oblasti 0,01–0,03 ili manji). Za ovakve legure je kriva  $E-j$  tek nešto pozitivnija (do 100 mV) od one za čist (manje plemenit) metal. Značajna piting korozija se obično ne dešava nego se plemenitija komponenta akumulira i odvaja od površine. Pikering navodi primer iz prakse u kome se čestice Au mogu naći na dnu suda pri anodnoj polarizaciji legura koje sadrže manje od 0,01 moljskog udela zlata. Još plastičniji primer iz prakse (koji nije naveden u radu jer se radi o višekomponentnom sistemu) je elektrolitička rafinacija metala, posebno bakra, gde se plemenitije komponente (srebro, zlato i platinski metali) izdvajaju iz anodnog bakra i u vidu anodnog mulja padaju na dno elektrolitičke ćelije; slično i kod elektrolitičke rafinacije srebra gde u se u mulju nalaze zlato i platinski metali.

Istraživanje fenomena decinkacije i njenog mehanizma ostaje glavna tema EH i korozionih osobina mesinga u drugoj polovini 80-tih godina XX veka. Rezultati

ispitivanja decinkacije mesinga 60/40 u kiselim hloridnim i sulfatnim rastvorima uz korišćenje metoda gubitka mase i hronopotencimetrije (Dinnappa R. K. i Mayanna S. M., 1987.) su značajno podržali funkcionisanje dva mehanizma: selektivnog rastvaranja cinka i istovremenog rastvaranja bakra i cinka uz moguću kasniju redepoziciju bakra. Ovo direktno potvrđuje radove Pchelnikov-a sa saradnicima.

Značajan doprinos izučavanju mehanizma decinkacije u neutralnim rastvorima NaCl dao je Njuman sa saradnicima (Newman R.C. i drugi, 1988.) mereći decinkaciju  $\alpha$ -mesinga u širokom opsegu koncentracija hlorida (od  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> (NaCl) do 10 mol/dm<sup>3</sup> LiCl).

Njihov model se ne slaže sa onima koji uključuju disproporcionisanje kao način redistribucije bakra na površini, nego podržava koncept perkolacija/površinska difuzija kod koga su difuzione vrste atomski ili (uglavnom) parcijalno jonizovan bakar. Pri ovome se pošlo od toga da neutralni hloridni rastvori u kojima je  $\alpha$ -mesingsadrže Cl<sup>-</sup> i CuCl<sup>2-</sup> anjone, dok je bakar u mesingu skoro u ravnoteži sa Cu<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub> i CuCl. Promenom koncentracija Cl<sup>-</sup> i CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> jona u radu je pokazano da koncentracija CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> jona više utiče na proces decinkacije nego (anodni) potencijal. U rastvorima sa visokom koncentracijom ovih jona neto brzina rastvaranja bakra je nula, ali ukoliko je potencijal viši od kritičnog, dešava se prelaz iz oblasti (a) u (b) oblast izlučivanja manje plemenite komponente legure po teoriji Pickeringa (Pickering H. W., 1983.). Decinkacija je izražena u koncentrovanim hloridnim rastvorima gde su Cu(I) joni jako stabilisani kompleksiranjem u odnosu na Cu<sup>2+</sup> jone tako da su oni prisutni u koncentracijama nižim od potrebnih za zasićene rastvove, što isključuje obe reakcije disproporcije i učešće čvrstog CuCl u procesu decinkacije. Proces favorizuje dodatak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u rastvor NaCl/CuCl. Pretpostavka autora (bila) je da natrijum-sulfat deluje sprečavajući depoziciju bakra unutar decinkovanog sloja.

Decinkacija  $\alpha$ -mesinga u neutralnim rastvorima ispitivana je (Saber T.M.H. i El Warraky A. A., 1993.) korišćenjem rentgenske fotoelektronske spectroscopije (XPS) i Ožerove elektronske spectroscopije (AES) praćenjem različitih potencijala u 4% NaCl rastvoru (kao zamena za morsku vodu). Ovaj rad je većim delom potvrdio prethodno navedeno istraživanje ali i pomirio navedene teorije u smislu da je potvrđena redepozicija bakra ali da u tom slučaju nema procesa decinkacije što nije protivurečno ni sa jednom od suprostavljenih teorija; indirektno je ukazano da decinkacija u neutralnim rastvorima nije

izvesna čak ni u rastvorima visokih koncentracija hloridnih jona. XPS analiza površine legure nakon polarizacije je dokazala formiranje CuCl i dve forme ZnO. Autori su pretpostavili da se rastvaranje bakra odigrava nastajanjem  $\text{CuCl}_2^-$  jona dok su za cink kao moguć način rastvaranja naveli nastajanje  $\text{HZnO}_2^-$ . Na POK su na površini legure detektovani  $\text{Cu}_2\text{O}$  i ZnO. Oba metala su se pod (potenciostatskim) uslovima eksperimenata,  $E > E_{O.K.}$  u aerisanom rastvarala u odnosu uporedivom sa učešćem u leguri i pri skoro 100% iskorišćenja polarizacione struje. Na potencijalu ZKE (+242 mV vs. SVE) na površini se nalazi uglavnom CuCl koji je glavni proizvod oksidacije bakra, dok su Cu i  $\text{Cu}_2\text{O}$  nađeni samo u tragovima, pri čemu bi na ovom potencijalu Cu(I)-oksid prešao u CuO, ali je očigledno zašto Cu(II)-oksid nije nađen na površini. Polarizaciona kriva pri dugim vremenima polarizacije na ovom potencijalu je bila u skladu sa navedenom u radu Pikeringa.

Na potencijalu od +250 mV vs. ZKE površinski film se sastoji isključivo od: CuCl, ZnO i ZnOX (verovatno  $\text{HZnO}_2^-$ ). Produžena polarizacija dovodi do redepozicije metalnog bakra iz rastvora na površini CuCl precipitata. Na višem potencijalu (+500 mV vs. ZKE) rezultati i zaključci su identični prethodnim a jedina razlika je jače izražen pik metalnog Cu što je samo potvrda da na proces redepozicije utiče vreme izlaganja potencijalu i sama vrednost potencijala, skraćanjem potrebnog vremena sa povećanjem potencijala.

Morales (Morales J. i drugi, 1996.) je na osnovu STM i EH merenja pretpostavio mehanizam i kinetiku decinkacije kod  $\beta$ -mesinga (52,5% Cu i 47,5% Zn) u aerisanom (Ar atmosfera) rastvoru NaCl koncentracije 0,5 mol/dm<sup>3</sup> na sobnoj temperaturi i pri pH=7, koji u opsegu potencijala gde se dešava selektivno rastvaranje cinka pretpostavlja, da je korozioni proces kontrolisan površinskom difuzijom Cu atoma. Pretpostavljeno je da se cink pre oblasti platoa (anodne) struje rastvara u obliku tankog sloja  $\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  što odgovara pikovima na CV-u. U oblasti koja je pripisana decinkaciji cink prelazi u rastvor, po autorima, verovatno u obliku  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  jona. Mali (slabo izraženi) i povezani par pikova (anodni i odgovarajući katodni) na voltamogramu, pri potencijalima od oko -0,35 V vs. ZKE se pripisuje elektroadsorpciji  $\text{Cl}^-$  na područjima bogatim bakrom. Izraženo povećanje struje na potencijalima iznad -0,20 V vs. ZKE može se povezati sa elektrolitičkim rastvaranjem oba metala u obliku  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  i  $\text{CuCl}_2^-$  kompleksnih jona i elektrohemijom formiranju CuCl.



Difuziju u čvrstom stanju prilikom decinkacije  $\alpha$ -mesinga u rastvorima koji su sadržali:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{CuCl}_2$ , ispitivao je i Zou sa saradnicima (Zou J.-Y. i drugi, 1997.) koristeći hronoamperometriju i tehniku pozitronske anihilacije, ali je za razliku od prethodnog rada kontrola procesa pripisana vakacionom difuzionom mehanizmu vezanom za cink. Pri tome je nađeno da su prelazne struje bile uzrokovane isključivo rastvaranjem cinka i da su se krive struja-vreme ponašale po Kortelovom (Cottrell) zakonu u inicijalnom periodu rastvaranja legure. Dobijeni koeficijenti difuzije za cink u  $\alpha$ -mesingu su bili reda veličine  $10^{-15}$  do  $10^{-13}$   $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  u zavisnosti od sastava rastvora.

Pojašnjenje oko prethodne dve teorije i njihovo spajanje u jednu (Martín H. i drugi, 2000.) dato je u istraživanju uzajamnog dejstva površinske difuzije i površinskog napona na razvoj površina na kontaktu čvrste i tečne faze. Ispitivana je decinkacija  $\beta$ -mesinga u rastvoru  $\text{NaCl}$  koncentracije  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  u temperaturnom intervalu od 278 K do 318 K pomoću elektrohemijskih metoda dopunjenih sa in situ STM metodom. Istraživanjem je utvrđeno da u oblasti potencijala gde se dešavaju rastvaranje cinka, formiranje vakancija i oblasti bogatih bakrom, postoje dva režima rastvaranja. Kada decinkacija obuhvata samo nekoliko mono slojeva, proces se približava kvazi ravnomernom rastvaranju legure (gde površinska difuzija bakra ima uticaj), dok posle rastvaranja više od 20 monoslojeva legure, nastaje formiranje šupljina.

Kabasakaloglu sa saradnicima (Kabasakaloğlu M. i drugi, 2002.) je dao detaljan mehanizam korozije mesinga (sastava 70% Cu i 30% Zn) u rastvoru  $\text{NaCl}$  konc.  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Ispitivanja su vršena cikličnom voltametrijom i potenciostatskom metodom. Kod čistog cinka prelaz iz pasivne oblasti u aktivnu (anodnu) na potencijalu od oko  $-1,15 \text{ V vs. ZKE}$  pripisan je stvaranju  $\text{ZnO}$  koje nije bilo praćeno pikom na voltamogramu. Na čistom bakru je takav prelaz zabeležen na oko (u zavisnosti od brzine promene potencijala)  $-0,85 \text{ V vs. ZKE}$  a oblast do  $-0,65 \text{ V vs. ZKE}$  je pripisana stvaranju  $\text{Cu}_2\text{O}$  a razlika u potencijalu (za  $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$  reakciju je ravnoteža na mnogo višim potencijalima za  $\text{pH} = 6,0 \pm 0,1$  koliko je bilo u rastvoru) lokalnoj alkalinaciji.

Nagli porast anodne struje koji počinje od  $-0,15 \text{ V vs. ZKE}$ , u oblasti do  $+0,05 \text{ V vs. ZKE}$ , pripisan je piting koroziji uz rastvaranje bakra do kompleksnog jona  $\text{CuCl}_2^-$  hemijskom reakcijom (sa Cu) koja dovodi do stvaranja  $\text{CuCl}$  na površini bakra (po reakciji 2.42). Za mesing je nađeno da se ponaša gotovo identično bakru na potencijalima

između  $-1,0$  V i  $+0,2$  V vs. ZKE. Od  $-0,6$  V vs. ZKE počinje aktivno rastvaranje cinka, dok se bakar rastvara na potencijalima višim od  $-0,2$  V vs. ZKE po reakcijama (2.34) i:



Manja količina bakra pri kraćim vremenima ekspozicije istom potencijalu se objašnjavaju time da jedan deo bakra koji se rastvori ne napušta površinu nego se taloži na njoj u vidu elementarnog bakra po reakciji:



Na potencijalu oko  $0,0$  V vs. ZKE dolazi do povećanog rastvaranja oba metala a površina legure se prekriva slojem CuCl kao kod čistog bakra. Na potencijalima između  $+0,2$  i  $+0,4$  V vs. ZKE dolazi do novog rastvaranja cinka što su autori objasnili hemijskom oksidacijom cinka od strane Cu(II) vrsta (oskida i hidroksida) koje nastaju elektrohemijski ispod sloja CuCl pri čemu nastaju rastvorni (kompleksni) joni cinka, osim već pomenutog i  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]\text{Cl}_2^{2-}$ . Na potencijalu od  $+0,6$  V vs. ZKE rastvaranje oba metala je na minimumu zbog stvaranja delimično pasivnog filma, pre svega (po autorima) cink oksida i hidroksida što je uslovljeno i većom pH vrednošću na površini elektrode. Izostanak pikova na voltamogramima je zbog hemijske a ne elektrohemijske oksidacije cinka. Na višim potencijalima (ka  $+1,0$  V) dolazi do ponovnog rastvaranja oba metala zbog prekida površinskog zaštitnog sloja.

Morales (Morales J. i drugi, 1998.) sa saradnicima je ispitivao pasivaciju i lokalizovanu koroziju  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\alpha+\beta$  mesinga u boratnim rastvorima (pH=9) u zavisnosti od različitih parametara (prisustvo hloridnih jona i temperature). Utvrdili su da je za pasivaciju mesinga u puferu (boraks-bornina kiselina) zaslužan EH formiran kompleksni pasivni sloj koji se sastoji od  $\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ukoliko rastvor sadrži i NaCl, proboj pasivnog sloja vodi do piting korozije na potencijalima iznad kritične vrednosti koju su označili sa Eb. Za određeni tip mesinga vrednost Eb se pomera ka negativnijim vrednostima sa porastom koncentracije hloridnih jona. Pri konstantnoj koncentraciji NaCl otpor prema koroziji raste u nizu:  $(\alpha + \beta)$ -mesing  $\cong$   $\beta$ -mesing  $<$   $\alpha$ -mesing. Za sve mesinge je lokalizovani korozioni otpor bio niži od Cu ali značajno veći od Zn. Ispitivanjem uticaja temperature je potvrđeno da vrednost Eb na konstantnoj temperaturi opada sa povećanjem sadržaja cinka u leguri. Kod  $\beta$ -mesinga, vrednost kritičnog potencijala, Eb,

(proboj zaštinog filma) blago opada pri povećanju temperature u opsegu od 5 do 45°C. Kod  $\alpha$ -mesinga vrednost  $E_b$  u intervalu temperature od 5 do 25°C je bliska onima za čist bakar, dok za temperature iznad 25 °C ona dostiže vrednosti izmerene za  $\beta$ -mesing.

Merenje brzine korozije i koeficijenta decinkacije u aerisanim neutralnim i kiselim rastvorima halogenida, sulfata i karbonata, svih vrsta mesinga ( $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ ,  $\beta$ ) veoma raznolikog sastava, Cu od 50 do 87%, zaokružilo je navedena (i druga) teorijska razmatranja ove pojave, kvantifikujući pomenute parametre (Marshakov I. K., 2005.) pri (praktično) potencijalu otvorenog kola (bez polarizacije legure), u trajanju od 30 dana kod neutralnih sredina i 15 dana kod kiselih.

Sam autor napominje da se rezultati moraju tumačiti uzimajući u obzir najnovije (tada ali i sada) koncepte decinkacije i modele korozionog ponašanja mesinga u konkretnim rastvorima koji su najbolje razvijeni za hloridnu sredinu i koji su navedeni gore. Od brojnih rezultata ove opširne studije za proučavanu tematiku su od značaja oni za neutralne rastvore hlorida gde decinkacija nije karakteristična za  $\alpha$ -mesinge u mirnim rastvorima (u manjoj meri kod rastvora u kretanju) a značajna je kod ( $\alpha+\beta$ )- i  $\beta$ -mesinga i praktično se povećava sa povećanjem sadržajem cinka u mesingu (iako ne po uočljivoj pravilnosti). Zanimljivo je da su merenja gubitka mase utvrdila najveću brzinu korozije kod  $\alpha$ -mesinga (prilično neočekivano), koja je praktično identična onoj za čist bakar, ali da je brzina korozije efektivno (ipak) veća kod drugih tipova zbog decinkacije (i veće neravnomernosti korozije kod ovih). Deformacija jako utiče na decinkaciju mesinga (koeficijent decinkacije red veličine veći u istim ostalim uslovima) kao i temperatura (ali u manjoj meri). Kod ( $\alpha+\beta$ )- i  $\beta$ -mesinga decinkacija se odvija i u drugim sredinama, čak i u pijaćoj vodi gde su proizvodi anodne oksidacije slabo rastvorni, dok je kod  $\alpha$ -mesinga primetna (još) samo u sulfatnim rastvorima i to u većoj meri u neutralnim ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) nego u kiselim ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Jedan od zaključaka istraživanja bila je i potvrda da je proces korozije mesinga pre svega kontrolisan katodnom reakcijom (redukcijom kiseonika).

#### ***2.4.1. Inhibicija korozije mesinga i uporedni mehanizam procesa***

Veliki broj studija korozije mesinga se bavio uticajem inhibitora korozije (najviše benzotriazola) uz kontrolni uzorak mesinga i uporednu analizu brzine korozije i njihovih

mehanizama. Ovde će biti navedeni samo rezultati istraživanja koji su se bavili i mehanizmom korozije mesinga i doprineli razjašnjenju pojava prilikom polarizacije.

Jedno od prvih modernih istraživanja u oblasti (Dugdale I. i Cotton J. B., 1963.) u kome je korišćena potenciodinamička metoda je ukazalo da inhibicija benzotirazola (BTA) nije rezultat samo blokiranja površine Cu-BTA kompleksom, što je do tada bilo vodeća teorija, već je sugerisalo da zaštitni sloj ima dve dodatne funkcije: ima ulogu katodnog inhibitora za redukciju kiseonika (ali ne i izdvajanje vodonika) i u kontaktu sa metalnim bakrom film deluje tako da je anodna struja blokirana a katodna nepromenjena. Istraživanje je obuhvatilo čist bakar u 3% rastvoru NaCl a BTA se već koristio u praksi kao uspešan inhibitor korozije bakra i legura bakra u blisko neutralnim sredinama.

Korišćenjem IC spektroskopije (Poling G. W., 1970.) prethodno istraživanje je dopunjeno uz sledeće zaključke: površinski slojevi (filmovi) formirani na bakru u prisustvu BTA se sastoje od skoro stehiometrijskog Cu(I)BTA polimera. Njihova debljina je višestruko veća od monomolekulskog sloja CuBTA monomera, što znači da su trodimenzionalni i BTA dejstvo nije ograničeno na 2D polimerni sloj kako je do tada bilo objavljivano. Debljina sloja u 3% rastvoru NaCl je rasla u prisustvu kiseonika a opadala uz jače mešanje rastvora i bila je (uz dvočasovno izlaganje sredini) reda veličine stotina nm.

Korišćenje rentgenske foto-elektronske spektroskopije (XPS) prošireno i na legure bakra sa Ni i Zn (Chadwick D. i Hashemi T., 1978.), je pokazalo da na čistom bakru i Cu-Ni legurama BTA stvara Cu(I)BTA površinski kompleks a da se na mesingu (70Cu : 30 Zn) stvaraju filmovi koji sadrže oba metala a gde je bakar kao i kod prethodnih u jednovalentnom stanju. Rezultati ovog istraživanja uz prethodne (Poling-ove) ukazuju da je prisustvo Cu<sub>2</sub>O i njegovo razlaganje neophodan uslov za formiranje debljih filmova na površini. U slučajevima da je Cu(I)-oksid stabilan, formira se samo tanak film Cu(I)BTA kompleksa.

Dejstvo BTA je povezano sa formiranjem [Cu<sup>+</sup>BTA<sup>-</sup>]<sub>n</sub> filma na površini (El-Taib. H. F. i Haruyama V., 1980.) u uslovima niske pH vrednosti i pozitivnog elektrodnog potencijala a film je karakterisan kao nerastvoran i polimeran.

Većina radova koja se bavila inhibicijom BTA i drugih triazolnih jedinjenja na mesingu se koncentrisala uglavnom na bakar ili je rađena na čistom bakru, kao prethodno navedena. Ispitivanje 3-amino-5-heptyl-1,2,4-triazola (AHT) i bisaminotriazolu (BAT4)

kao inhibitora korozije cinka (Wippermann K. i drugi, 1991.) ima zato posebno značenje a osim kvantitativnih rezultata dat je i predlog mehanizma inhibicije. Istraživanje je pokazalo da su zaštitni slojevi triazola debljine manje od 3 nm a da su rastvorljivost, hidrofobnost i afinitet adsorpcije molekula triazola najvažniji faktori koji utiču na inhibiciju triazolnih derivata u različitim uslovima. Formiranje i sastav cink triazolnog kompleksa autori objašnjavaju ukupnom reakcijom:  $Zn^{2+} + 2Hinh \rightleftharpoons Zn(Inh)_2 + 2H^+$  što znači da dodavanje (ili povećanje koncentracije) jona cinka u neutralni rastvor inhibitora smanjuje pH vrednost. Zbog ovoga bi trebalo da efikasnost inhibicije triazolnih derivata raste sa pH vrednošću, što i jeste slučaj.

Osim ranije (poglavlje 2.4) potvrde redepozicije bakra prilikom anodne polarizacije mesinga kao zadnjeg stadijuma prilikom decinkacije u hloridnim i sulfatnim rastvorima, Dinapa i Majana (Dinnappa R. K. i Mayanna S. M., 1987.) su u istom radu proučavali efekte površinski aktivnih supstanci (tiorurea, tioglikolna kiselina i druge) na proces decinkacije uz razmatranje i potvrdu modela zasnovanih na sinergijskom uticaju organskih molekula i anjona u rastvoru. Koncept se zasniva na tome da povećanjem koncentracije inhibitora, njegovi molekuli imaju težnju da zamene adsorbovane anjone i pokazuju mogućnost koadsorpcije sa njima (u manjoj koncentraciji) čime postižu delimičnu inhibiciju ali pri većim i potpunu (konc. reda veličine  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>). U vezi sa modelom decinkacije ukazano je da molekuli inhibitora utiču na proces redepozicije bakra i utiču na stepen decinkacije.

Inhibicija korozije mesinga nije mnogo istraživana EIS metodom, a jedan od značajnijih radova ovog tipa (Nagiub A. i drugi, 2001.) za temu je imao uporednu analizu efikasnosti BAT u odnosu na natrijumove soli glukonske i fosforne kiseline u 3% rastvoru NaCl i sintetičkoj morskoj vodi, korišćenjem EIS i ENA (analizom elektrohemijskog šuma). BAT je pokazao odlične rezultate u obe sredine, za razliku od ostala dva inhibitora, čak je pokazano da so glukonske ne dostiže više od 95% inhibicije čak ni pri visokim koncentracijama. Impedansni spektar je kod BAT pokazao ponašanje kao kod sistema velike pasivnosti i uticaj difuzije u odsustvu ovog inhibitora.

Ravičandran sa saradnicima (Ravichandran R. i drugi, 2004.) je ispitivao uticaj BTA i dva njegova derivata: N,N-dibenzotriazol-1-ilmetilamine (DBMA) i 2-hidroksi etil benzotriazol (HEBTA) na koroziju i decinkaciju 65/35 mesinga u 3% rastvoru NaCl.

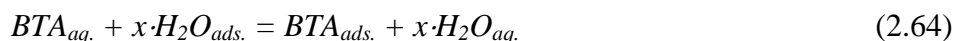
Ovaj tim je našao da je efikasnost ovih inhibitora u sledećem nizu: HEBTA > DBMA > BTA. Autori su prihvatili model koji je ranije postavljen, (El Warraky A.A., 1997.) na šta su ukazala i njihova merenja. Model pretpostavlja nastanak ZnO i Cu<sub>2</sub>O u inicijalnim fazama korozije da bi posle prekrivanja površine ovim oksidima došlo do formiranja CuCl po reakciji:  $\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}$ , da bi reakcijom disproporcionacije nastali Cu (deprecipitacija) i CuCl<sub>2</sub> ili rastvornog kompleksnog jona CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ovo je na prvi pogled alternativni mehanizam ranije pominjanom koji pretpostavlja prvo nastanak CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> i hemijsku reakciju nastanka CuCl, što je termodinamički pogodnije i zahteva niži potencijal (Ferreira J.P. i drugi, 2004.), no nastanak CuCl putem Cu<sup>+</sup> je već predvideo Tromans (Tromans D. i Sun R., 1991.) tako da je najverovatnije da se CuCl stvara (svakako) hemijskim reakcijama ali na dva načina (delimično i paralelno).

Tim gde su vodeći istraživači Kabasakoglu i Mamas, objavljuje rad koji za temu ima uticaj BTA na koroziju mesinga (70/30) u rastvoru hlorida, NaCl, koncentracije 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (Mamaş S. i drugi, 2005.) ponavljajući i potvrđujući zaključke drugih autora da BTA poboljšava stvaranje ZnO i dovodi do formiranja Zn-BTA kompleksa, koji osim Cu-BTA, takođe doprinose pasivnosti mesinga.

Diskusija oko elektrohemijskih reakcija i proizvoda na površini koji se formiraju na potencijalu otvorenog kola kod: bakra, cinka i legura Cu-10Zn i Cu-40Zn, kao i uticaj potencijala, mogu se naći u radu tima predvođenog Kosecom (Kosec T. i drugi, 2007.). Glavni rezultati istraživanja su ukazali da se površinski sloj na legurama u BTA inhibiranim rastvorima sastoje i od oksida i polimernih komponenti, odnosno, konkretno: Cu<sub>2</sub>O i ZnO kao oksidnih a Cu(I)-BTA i Zn(II)-BTA kao polimernih.

Značajan doprinos istraživanju dejstva BTA na koroziju bakra u hloridnim rastvorima dala je i grupa autora sa TF Bor, u istraživanju EH ponašanja bakra u rastvoru tertaborata sa i bez prisustva hloridnih jona (Milić S. i Antonijević M. M., 2009.), gde dolazi do formiranja Cu oksida: Cu<sub>2</sub>O i CuO (i sa i bez Cl<sup>-</sup> jona u rastvoru), koji u datoj sredini (pH ≈ 10 i niske koncentracije hlorida, 0,050 ili 0,100 mol/dm<sup>3</sup>) igraju značajnu ulogu za razliku od prethodnih razmatranja za neutralne hloridne sredine viših koncentracija. Za razliku od direktnog formiranja Cu(I)-oksida u baznoj sredini bez prisustva Cl<sup>-</sup> jona, Cu<sub>2</sub>O u hloridnom rastvoru može nastati hidrolizom rastvornog kompleksnog hloridnog Cu(I) jona, kako navode autori, prema reakciji (2.37.).

U radu je prihvaćen mehanizam inhibicije po reakcijama:



ali i potvrđeni nalazi Tromansa (Tromans D. i Sun R., 1991.) da formiranje  $CuCl_2^-$  jona destabilizuje formiranje bakranih oksida koji su neophodni za nastanak zaštitnog  $[Cu(I)BTA]$  filma, po reakciji:



koja se odigrava paralelno sa (2.72), što dovodi do povećane korozije bakra.

#### *Ekološki prihvatljivi ("Green") inhibitori*

Početak XXI veka posebno polje interesovanja su tzv. "ekološki" inhibitori korozije bakra i njegovih legura. Objavljeno je više stotina radova na ovu temu (SKOPUS) a korišćene su veoma različite vrste (organskih) jedinjenja. Karakteristični primeri su (Antonijević M.M. i Petrović M.B., 2008. i 2015.):

- biljni ekstrakti,
- farmaceutski proizvodi (šira grupa lekova, antibiotici),
- aminokiseline,
- kozmetičke sirovine i proizvodi (Mounir F. i drugi, 2014.).

#### **2.4.2. Uticaj dodatnih legirajućih elemenata na korozione osobine mesinga**

Najviše je ispitivan uticaj arsena kao dodatno legirajućeg elementa koji usporava koroziju mesinga i sprečava decinkaciju.

Njumanov tim je ispitujući decinkaciju u neutralnim hloridnim rastvorima (Newman R.C. i drugi, 1988.) našao da arsen jako inhibiše decinkaciju na pH vrednostima od 2 do 6, pri koncentracijama hlorida od  $10^{-3}$ – $10$  mol/dm<sup>3</sup> i potencijalima od –400 do –50 mV (ZKE). Autori su zaključili da je uloga As verovatno povezana sa obogaćivanjem površinskog sloja elementarnim arsenom tokom početnih faza decinkacije i da inhibirajuće dejstvo zbog dejstva arsenita (Pryor M. J. i Giam K.K., 1982.) nije potvrđeno, ali nisu ni odbacili takvu mogućnost.

Najekonomičniji metod za smanjenje decinkacije je legiranje mesinga malim procentom drugih elemenata, od čega se najviše upotrebljavaju: arsen, antimon, bor, fosfor, kalaj i aluminijum, od kojih je arsen privukao najveći interes jer je veoma efikasan u prevenciji decinkacije  $\alpha$ -mesinga i to uz mali procenat u leguri (Sohn S. i Kang T., 2002.). Nedostaci tretmana arsenom su da je on efektivan samo za  $\alpha$  fazu, ali ne toliko i kod  $\alpha+\beta$  ili  $\beta$ -mesinga, ali i u neprihvatljivosti ovog metala zbog ekoloških razloga. Son i Kang su ispitivali kalaj i nikl kao inhibitore korozije za jeftinije  $\alpha+\beta$ -mesinge. Rezultati su pokazali da je Sn veoma dobar inhibitor korozije i da je bolje rezultate dao sam nego zajedno sa Ni. U mesinzima legiranim kalajem nađeno je da se pasivni film širi iz  $\alpha$  u  $\beta$  fazu i da ovaj film sprečava redepoziciju bakra i/ili selektivno rastvaranje cinka.

Istraživanje uticaja sadržaja cinka u mesingu i olova u mesingu sa 38% cinka na EH osobine ovih legura u rastvoru NaCl koncentracije  $0,6 \text{ mol/dm}^3$  (El-SVERif R. M. i drugi, 2004.) pokazalo je da povećani sadržaj cinka povećava brzinu korozije u hloridnim rastvorima i da povećanje koncentracije hlorida prvo povećava brzinu korozije (od  $0,01$  do  $0,3 \text{ mol/dm}^3$ ) a zatim ona opada zbog hidrolize  $\text{CuCl}_2^-$ . Povećanje sadržaja olova (od  $1$  do  $3,4\%$ , koliko je ispitivano) u legurama tipa Cu–38Zn–Pb snižava brzinu korozije legure.

Maršakov (Marshakov I. K., 2005.) je ispitivao brzine korozije i uticaj arsena u različitim koncentracijama na efekat decinkacije i uporedio iste koncentracije drugih legirajućih elemenata. Istraživanje je pokazalo da As deluje kao inhibitor već od  $0,02\%$  i da su optimalne koncentracije  $0,04$  do  $0,05\%$  zbog pojave trošnih slojeva  $\text{Cu}_3\text{As}$  na granicama zrna pri koncentracijama većim od  $0,10\%$ , ali da As nije delovao zaštitno na  $\alpha+\beta$ -mesinge i  $\beta$ -mesinge što je samo još jedna u nizu potvrda Prior i Giama (Pryor M. J. i Giam K.K., 1982.). Kao rezultat je navedeno i inhibirajuće dejstvo na kroziju  $\alpha$ -mesinga, P, Sb i Bi, ali slabije od As (pri istom sadržaju u leguri), kao i Sn i Al ali koje opada sa povišenjem temperature rastvora.

## 2.5. Elektrohemijske osobine binarnih legura Ag-Zn i Ag-Cu

Elektrohemijske osobine legura Ag-Zn u hloridnim rastvorima nisu ispitivane u posebnim studijama. Korozioni potencijali u zavisnosti od sadržaja Zn mereni su u radu koji se odnosio na ternarni sistem Ag-Cu-Zn (Kawakatsu I., 1973.). Povećanje sadržaja



cinka je pomeralo korozioni potencijal ka negativnijim vrednostima, što je bilo očekivano, i ukazuje na manju korozionu postojanost u hloridnim rastvorima. U 5% rastvoru NaCl vrednosti korozionog potencijala nakon 1 h bile su za legure Ag-30%Zn, Ag-20%Zn i Ag-10%Zn, respektivno (prema ZKE):  $-160$  mV,  $-125$  mV i  $-100$  mV.

Istraživanje izlučivanja (dealloying) zinka iz sistema Ag-Zn u rashlađenoj  $H_2SO_4$  (Z. Li i drugi, 2013.) pokazalo je jak efekat za leguru sastava Ag – 22% (at.) i Zn – 78% (at.). U sulfatnoj kiselini koncentracije  $0,1$  mol/dm<sup>3</sup> dobijena je finija (nano) struktura na  $2$  °C u odnosu na  $25$  °C uz dvostruko nižu korozionu (anodnu) gustinu struje na potencijalima između  $0,2$  i  $0,8$  V ZKE. Objašnjenje ovih rezultata je u tome da snižavanje temperature značajno smanjuje difuzivnost atoma srebra. Najveći deo cinka se rastvori u prvih 30 min. (na potencijalu  $0,4$  V ZKE) pri čemu njegov sadržaj padne sa inicijalnih 78% na samo 5%.

Očigledno je da u nekompleksirajućem medijumu i pri niskoj pH vrednosti nema “zaštintnog” uticaja srebra koji se može očekivati pri većem sadržaju samog srebra i naročito u hloridnim rastvorima gde pri većim potencijalima dolazi do stvaranja nerastvornog AgCl koji može pokriti elektrodnu površinu.

Legure Ag-Zn su jedne od tipičnih koje karakteriše anodno selektivno izlučivanje manje plemenitog metala, pre svega zbog velike razike u standardnim elektrodnim potencijalima. Prelazna tačka između selektivnog rastvaranja i istovremenog rastvaranja Ag i Zn je u sulfatnim (nekompleksirajućim) rastvorima, zavisno od koncentracije sulfata, između 0,50 i 0,70 at. % Ag, odnosno 63 i 80% (mas.) srebra u leguri (Pickering H. W., 1983.).

#### Ag-Cu legure

Elektrohemijsko ponašanje Ag-Cu legura sa i bez prisustva hloridnih jona, u baznim rastvorima karbonata i hidroksida, ispitivano je samo od dve grupe autora.

Zaky A.M. je sam i sa svojim saradnicima ispitivao dve binarne legure (Cu-20% Ag i Cu-80% Ag) u rastvorima NaOH i posebno uticaj hloridnih jona na pasivnost Cu-Ag legura u karbonatnim rastvorima.

Rezultati istraživanja su pokazali da su obe Ag-Cu legure (sa 20% bakra i 20% srebra) otpornije na koroziju od čistih metala (Assaf F.H. i drugi, 2002.) u rastvorima NaOH koncentracije  $0,05$  do  $0,50$  mol/dm<sup>3</sup>. Na anodnim polarizacionim krivama zapažene su dve oblasti, jedan gde se odigrava selektivno rastvaranje bakra i drugi gde se oba metala

istovremeno rastvaraju. Ispod kritičnog anodnog potencijala, primarno se rastvara bakar a voltamogrami pokazuju tri anodna i tri katodna pika koji po autorima odgovaraju formiranju i redukciji  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  i  $\text{CuO}$ . Iznad kritičnog potencijala dolazi do rastvaranja Ag i voltamogrami pokazuju tri nova anodna i katodna pika koji odgovaraju stvaranju i redukciji  $\text{AgO}^-$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  i  $\text{AgO}$ . Po većoj razmeni naelektrisanja vezanoj za katodne pikove bakarnih vrsta autori su zaključili da je moguće da Cu učestvuje pri formiranju Ag oksidnih filmova koji ga hemijski oksidišu do  $\text{CuO}$  po reakcijama:



Koroziono ponašanje pri anodnoj polarizaciji u rastvoru  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (natrijum karbonata) koncentracije  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  pokazuje slično osnovno ponašanje kao i u  $\text{NaOH}$  rastvoru iste koncentracije sa pojavom svih 6 anodnih pikova uz još jedan (sedmi) između  $\text{Ag}_2\text{O}$  i  $\text{AgO}$  koji je pripisan formiranju  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (Zaky A.M., 2006.). Hloridni joni ometaju formiranje oksidnih, hidroksilnih i karbonatnih vrsta Cu i Ag. Pri određenoj kritičnoj koncentraciji (zavisno od sadržaja Cu i Ag)  $\text{Cl}^-$  jona umesto 7 navedenih jedinjenja pri anodnoj polarizaciji dolazi do formiranja:  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 3[\text{Cu}(\text{OH})_2]$  i  $\text{AgCl}$  na površini, po redosledu navođenja pri polarizaciji ka pozitivnijim vrednostima.

Istraživanje elektrohemijuskog ponašanja AgCu legure (50 mas.% Ag + 50 mas.% Cu) u  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  rastvoru  $\text{NaOH}$  bez i uz prisustvo  $\text{Cl}^-$  jona na različitim koncentracijama (Grekulović V. i Rajčić-Vujasinović M., 2012.) je dopunilo rezultate prethodno navedenih. U baznom rastvoru bez prisustva hloridnih jona primećeno je, kao i kod legura različitog sastava, šest anodnih strujnih pikova uz odgovarajućih šest katodnih i jedan dodatni anodni na katodnom delu voltamograma. U prisustvu hloridnih jona u koncentraciji većoj od  $0,001 \text{ mol/dm}^3$ , pojavljuje se novi anodni pik koji autori pripisuju formaciji  $\text{AgCl}$ , dok su strujni talasi za formiranje bakar hlorida veom slični onima za bakarne okside i razlikuju se samo u visini pikova. Nađena je i linerarna zavisnost između vrednosti gustine struje pikova i kvadratog korena primenjene brzine polarizacije pri cikličnoj voltametriji što direktno ukazuje da se procesi odigravaju pod difuzionom kontrolom. Potenciostatskim merenjima na potencijalima pikova zaključeno je da povećanje koncentracije  $\text{Cl}^-$  jona u rastvoru dovodi do pojave tri regiona sa različitim nagibina na krivoj zavisnosti  $\log j = f(\log C_{\text{Cl}^-})$ .

SEM i EDS analize AgCu50 legure posle potenciostatske oksidacije u alkalnim rastvorima u prisustvu i odsustvu hloridnih jona u novom istraživanju (Rajčić-Vujasinović M. i drugi, 2013.) su dale dodatna objašnjenja i uticaj mikrostrukture na reakcije oksidacije. Pomoću SEM i EDS analiza potvrđeno je da se AgCu50 legura sastoji iz primarnih zrna kristala sa visokim sadržajem bakra i eutektičke smeše malih zrna srebra i bakra. Unutar primarnih zrna, pojavljivali su se mikrokristali precipitiranog srebra. U čisto alkalnoj rastvoru oksidacija je bila izraženija u delovima gde je bila prisutna eutektička smeša na površini. Suštinska razlika dobijena je u prisustvu hloridnih jona, kada su se pri oksidaciji pojavljivali voluminozni depoziti koji su prekrivali celo eutektičko područje. Mnogo veće koncentracije kiseonika koje su dobijene pri istim uslovima u eksperimentima bez hlorida, po autorima, vodi do zaključka da hloridi smanjuju zaštitne osobine bakarnih oksida. EDS analiza je potvrdila da se na višim anodnim potencijalima paralelno formiraju i oksidi i hloridi srebra.

## 2.6. Elektrohemijske osobine trojnih legura Ag-Cu-Zn

Elektrohemijske osobine trojnih lemnih legura sistema Ag–Cu–Zn nisu privukle veću pažnju u naučnoj literaturi. Interes je postojao 70-tih i 80-tih godina XX veka ali su istraživanja bila ograničenog karaktera. Glavne teme studija (Kawakatsu I., 1973.) i (Takemoto T. and Okamoto I., 1984.) bile su:

- tip korozije na zalemljenim vezama,
- potencijal otvorenog kola lemnih legura i binarnih srebrnih legura (Ag-Zn) u hloridnim rastvorima,
- elektrohemijsko ponašanje galvaniskih spregova između postojećih faza.

Nedavna studija (Ntasia A. i drugi, 2014.) je dala odličan pregled metalurške karakterizacije i elektrohemijskog ponašanja srebrnih lemnih legura na bazi sistema Ag-Zn-Cu (i šire Ag-Zn-Cu-Sn i Ag-Zn-Cu-Ni) u Ringerovom (Ringer) i 0,9% rastvoru NaCl, ali bez detaljnije diskusije elektrohemijskih procesa.

U studiji korozije Ag zalemljenih spojeva sa nerđajućim čelikom (Kawakatsu I., 1973.) ispitivane su korozione osobine dve vrste austenitnih nerđajućih čelika (AISI tip 304 i 430), zalemljenih srebrnim lemnim legurama. Od lemnih legura su korišćene sledeće legure:

- Ag45-Cu15-Zn16-Cd24 (B<sub>Ag</sub>-1),

- Ag<sub>45</sub>-Cu<sub>15,5</sub>-Zn<sub>15,5</sub>-Cd<sub>16</sub>-Ni<sub>3</sub> (B<sub>Ag</sub>-3),
- Ag<sub>45</sub>-Cu<sub>30</sub>-Zn<sub>25</sub> (B<sub>Ag</sub>-5), koja je bila samo kontrolna (trokomponentna),
- Ag<sub>55</sub>-Cu<sub>22,5</sub>-Zn<sub>17,5</sub>-Sn<sub>5</sub> (B<sub>Ag</sub>-7).

Korišćene su sledeće korozivne sredine (u koncentracijama od 5% mas.): azotna (nitratna) kiselina, hlorovodonična (hloridna) kiselina, sumporna (sulfatna) kiselina, natrijum-hidroksid i natrijum-hlorid.

Praćena je otpornost na smicanje posle izloženosti korozionoj sredini. U mineralnim kiselinama zalemnjeni spoj je popuštao posle 1-2 nedelje izloženosti, u baznoj sredini nije bilo popuštanja ni posle 100 dana izloženosti. Na iznenađenje autora, koroziona postojanost spojeva srebrnihlemlnihlegura sa nerđajućim čelikom bila je neočekivano loša u 5% rastvoru NaCl, gde su spojevi popuštali za oko mesec dana.

Potencijal otvorenog kola legura B<sub>Ag</sub>-1, B<sub>Ag</sub>-3 i B<sub>Ag</sub>-7 bio je (vs. ZKE) respektivno: -260 mV, -220 mV i -217 mV. Ovo je bilo u saglasnosti sa brzinama korozije ovih legura u 5% NaCl dobijenih merenjem gubitka mase kupona.

U radu su ispitivani i elektrodni potencijali srebrnih dvojnih legura Ag-Cu, Ag-Zn, Ag-Cd, Ag-Sn i (trojne) Ag-Cu-Ni u cilju razjašnjenja uticaja metala na sistem Ag-Cu-Zn. Legure Ag-Cu i Ag-Sn su imale tek neznatno negativniji potencijal u odnosu na čisto srebro dok su Cd i Zn imali značajniji uticaj. Dodatak nikla čini Ag-Cu legure otpornijim na koroziju. Konačni zaključak rada bio je da spojevi lemnim legurama na bazi srebra (B<sub>Ag</sub> oznaka iz BS standarda) nerđajućeg čelika nemaju veliku korozionu otpornost u rastvoru NaCl.

U praktičnom smislu nastavak prethodnog istraživanja predstavlja studija uticaja sastava lemnih legura na bazi srebra i sastava austenitnih čelika na koroziju njihovih spojeva, gde je posebno razmatrana i korozija samih lemnih legura (Takemoto T. i Okamoto I., 1984.) u vodenim rastvorima natrijum hlorida.

U radu su ispitivane sledeće lemne legure: Ag<sub>50</sub>-Cu<sub>35</sub>-Zn<sub>15</sub> (B<sub>Ag</sub>-6), Ag<sub>45</sub>-Cu<sub>30</sub>-Zn<sub>15</sub> (B<sub>Ag</sub>-5), Ag<sub>40</sub>-Cu<sub>30</sub>-Zn<sub>30</sub> i Ag<sub>40</sub>-Cu<sub>30</sub>-Zn<sub>28</sub>-Ni<sub>2</sub> (B<sub>Ag</sub>-4).

U vezi korozije spojeva, najvažniji zaključak je da je u NaCl rastvoru feritna faza (austenitnog čelika) osiromašena na nikl kada je spoj bio na bazi lemnih legura koje ne sadrže nikl što je čak i mala koncentracija nikla od 2% u lemnoj leguri sprečila.

Značajan deo studije posvećen je mikrostrukturi lemnih legura i njenom uticaju na korozione osobine. Za leguru BAg-6 je utvrđeno da se sastoji od  $\alpha$ -Cu primarne faze i eutektičke strukture ( $\alpha_1$ -Ag +  $\alpha$ -Cu). Sličnu strukturu su imale i legure BAg-5 i BAg-4. Značajnu razliku je pokazala legura Ag40-Cu30-Zn30 zbog prisustva dodatne  $\beta$ -faze (Cu-Zn). Ta činjenica i sam sastav faza (utvrđen XRD-om i termodinamičkim kalkulacijama) su pokazale direktnu povezanost sa otpornošću na koroziju koja je kod legure Ag40-Cu30-Zn30 bila najmanja. Osim manjeg sadržaja bakra u  $\alpha$ -Cu fazi i pojave  $\beta$ -Cu faze, kod ove legure je i sadržaj srebra u  $\alpha$ -Ag fazi bio najmanji. Sva tri faktora doprinose intenzivnijoj koroziji kod ove legure.

Konačni zaključak u vezi samih lemnih legura bio je da kod ternarnih Ag-Cu-Zn sistema, pri približno jednakom sadržaju bakra u leguri, povećanje sadržaja srebra (tj. povećanje sadržaja cinka) povećava korozionu otpornost ovog tipa legura.

U studiji (Ntasia A. i drugi, 2014.) gde su ispitivane komercijalne lemne legure sastava:

Ag: 59, Zn: 25, Cu: 16 (dva različita proizvođača);

Ag: 55, Zn: 22, Cu: 21, Sn: 2;

Ag: 50, Cu: 20, Zn:28, Ni: 2;

početna (nulta hipoteza) da nema značajnih razlika između testiranih materijala je morala biti odbačena jer su istraživanjem utvrđene značajne razlike u mikrostrukturi, tvrdoći i elektrohemijskim osobinama.

Ag-Zn-Cu legura je dvofazna (po faznom dijagramu i priloženim rezultatima) dok su ostale dve legure trofazne. Četvorofazne legure imaju međusobno potpuno različitu (i u odnosu na trojnu leguru) mikrostruktu zbog uticaja kalaja i nikla u mehanizmu solidifikacije. Kalaj ima ograničenu rastvorljivost u Cu u čvrstoj fazi, dok je Ni potpuno rastvoran u Cu ispod solidusa. Za legure Ag-Zn-Cu-Sn je utvrđena difuzna distribucija Ag i Cu bogatih faza dok je za Ag-Cu-Zn-Ni utvrđena tipična peritektička formacija u lamelarnoj strukturi. Očekivano, legura sa Sn ima manju tvrdoću ali je isto utvrđeno i za leguru koja sadrži Ni.

Korozioni potencijali su za sve legure bili na negativnijim vrednostima u 0,9% NaCl nego u Ringerovom rastvoru što su autori objasnili manjom koncentracijom aktivnih elektrohemijskih vrsta. To ne zvuči ubedljivo jer je sastav, korišćenog, Ringer rastvora:

9 g NaCl; 0,24 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,43 g KCl i 0,2 g  $\text{NaHCO}_3$  u 1000 ml destilovane vode što je tek nekoliko mmol hloridnih jona više u odnosu na 0,9% mas. NaCl rastvor. Verovatnije objašnjenje je da je to zbog različitih pH vrednosti rastvora, veće vrednosti za Ringer rastvor, ali na žalost autori nisu pružili informaciju o tome.

U oba rastvora AgZnCuSn i AgZnCuNi legure su imale sličan korozioni potencijal dok je AgZnCu legura imala negativniji korozioni potencijal za 50 mV u Ringerovom rastvoru i za 90 mV u 0,9% NaCl. Ovo je ukazivalo na nešto veću korozionu postojanost trokomponentne legure. Međutim korozione struje su bile jako slične u oba rastvora za sve legure osim što je legura koja je sadržala Ni imala izrazito nižu korozionu struju, za ceo red veličine. Ta činjenica, zapravo, daje drugačiji rezultat i nedvosmisleno ukazuje na veću postojanost ove legure od ostalih na slobodnom korozionom potencijalu.

Polarizacione krive su bile jako slične i ukazivale su na slično ponašanje pri anodnoj polarizaciji svih legura osim donekle trokomponentne. Iako su razlike pri uobičajenoj logaritamskoj zavisnosti gustine struje od potencijala relativno male, autori su naglasili uočene razlike na krivama pri linearnoj zavisnosti. Za legure AgZnCu se uočavaju na vrednostima potencijala između -100 mV i +400 mV uz pojavu jednog malog pika na oko -50 mV i strujnog talasa sa maksimumom na oko +100 mV nakon čega struja lagano opada i ima manju vrednost na potencijalima preko +500 mV.

Zaključci autora o pasivizaciji legure AgZnCu nisu ubedljivi, jer se radi o vrednostima većim od  $10 \text{ mA/cm}^2$  ali je pojava filma na površini ove legure verovatna uz neminovan zaključak da se radi o filmu sa slabim zaštitnim svojstvima, verovatno jako poroznom.

Značaj rada je, takođe, i u potvrdi zaključka iz prethodnih istraživanja da prisustvo (Cu)FCC faze primarno utiče na korozione osobine ovog tipa legura i da je njihova "najslabija karika" u korozionoj postojanosti u hloridnim rastvorima.

### 3. CILJ RADA

Cilj ove doktorske disertacije bio je elektrohemijska i površinska karakterizacija legura sistema Ag-Cu-Zn koje obuhvataju široku oblast sadržaja srebra (25% do 60%) i bakra (26 do 52,5%). Elektrohemijske osobine legura ispitivane su korišćenjem više metoda u hloridnim rastvorima bliskih po sastavu morskoj vodi. Utvrđen je uticaj primenjenog elektrodnog potencijala i faznog sastava legura na njihove elektrohemijske osobine.

Istraživanja u toku izrade doktorske disertacije dala su potvrdu dosadašnjih modela korozije bakra i njegovih dvokomponentnih legura uz postavljene osnove mehanizma korozionih procesa trokomponentnih legura sistema Ag-Cu-Zn. Objasnjeno je uticaj faznog sastava i sadržaja svakog od pojedinačnih metala legura na njihove elektrohemijske osobine što daje smernice za njihovu upotrebu u sredinama koje sadrže hloride (tipično morska voda ili bačaste vode).

Sa praktičnog aspekta, rad daje relevantne informacije o korozionim i drugim elektrohemijskim osobinama ovih legura koje se koriste za lemljenje bakra, mesinga i drugih bakarnih legura, kao i austenitnih Cr-Ni čelika u pomorskim instalacijama. Poseban značaj ovog istraživanja je u sve većoj potrebi za primenom ekološki prihvatljivih lemnih legura koje ne sadrže kadmijum.

Eksperimentalni deo obuhvatio je:

- Dobijanje legura Ag-Cu-Zn, topljenjem i livenjem metala dobijenih reciklažom,
- Mehanička obrada, homogenizaciono žarenje i priprema elektroda,
- Površinska analiza legura pre elektrohemijskih ispitivanja (SEM/EDS, XRD),
- Termodinamička analiza sistema, kroišćenjem faznih dijagrama i Pandat softvera,
- Elektrohemijska karakterizacija primenom: potenciodinamičke metode, metode linearne polarizacije, ciklične voltometrije i potenciostatskom metodom. Korišćeni su 3,5% rastvor NaCl, sintetička morska voda, filtrirane prirodne morske vode uzete sa različitih geografskih područja i boratni puferski rastvor NaCl (3,5% mas.). U nepuferisanom NaCl rastvoru ispitivanja su rađena i u deaerisanim rastvorima.
- Površinski anodni film ispitivan je korišćenjem: rentgenske difrakcije, SEM/EDS, Ramanovom spektroskopijom i masenom spektrometrijom.

## **4. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE**

### **4.1. Korišćene metode**

U eksperimentalnom delu rada korišćene su sledeće eksperimentalne metode:

#### **4.1.1. Za karakterizacije površine legura**

- 1) SEM i FE SEM sa EDS-om
- 2) XRD, Rentgenska difrakciona analiza
- 3) Optička mikroskopija
- 4) Ramanova spektroskopija
- 5) Masena spektrometrija

#### **4.1.2. Za elektrohemijsku karakterizacije legura**

- 1) Merenje potencijala otvorenog kola (POK)
- 2) Linearna polarizacija
- 3) Potenciodinamička polarizacija
- 4) Ciklična voltometrija
- 5) Tafelova ekstrapolacija za određivanje korozionog potencijala i korozione struje
- 6) Hronoamperometrija

#### **4.1.3. Za fizičko-hemijsku karakterizaciju rastvora i hemijskog sastava legura**

- 1) ICP-AAS, ICP-OAS
- 2) Merenje pH vrednosti



## **4.2. Opis korišćenih metoda i aparata**

### **4.2.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija i skenirajuća elektronska mikroskopija emisionog polja sa energetsko-disperzivnom spektrometrijom (SEM i FE SEM sa EDS-om)**

U radu su korišćeni skenirajući elektronski mikroskop, SEM model: JOEL JSM-6610LV proizvođača JOEL Japan i FEG-SEM MIRA 3 proizvođača TESCAN, Češka.

JOEL skenirajući elektronski mikroskop postiže visoku rezoluciju slike sa uvećanjima do 100.000×, može da radi u uslovima niskog i visokog vakuuma, a kao izvor elektrona (katoda) koristi volframsko vlakno ili kristal LaB<sub>6</sub>. Pored detektora za sekundarne elektrone (SE) i povratno-rasute elektrone (BSE), kojima su opremljeni uglavnom svi elektronski mikroskopi, ovaj mikroskop je opremljen i savremenim energetsko-disperzivnim spektrometrom (EDS), kao i detektorom za katodoluminscenciju (CL).

S obzirom na to da se analiza materijala vrši pod elektronskim snopom, potrebno je da je ispitivani materijal provodan, kako ne bi došlo do nagomilavanja naelektrisanja (charging) i zagrevanja uzoraka. Kako su hloridi, oksidi i oksihloridi koji se očekuju na površini materijali koji slabo provode električnu struju, uzorak je potrebno prethodno naporiti, to jest prekriti tankim slojem (15–25 nm) elektroprovodnog materijala. Prekrivanje uzoraka ugljenikom se uglavnom koristi za polirane površine kada ispitivanje ima za cilj hemijsku analizu. Naparavanje uzoraka ugljenikom u struji argona vrši se u mašini za naparavanje uzoraka LEICA EM SC2005 (proizvođača Leica Microsystems – Nemačka).

SEM metoda je uglavnom nedestruktivna. Do delimične promene na površini uzoraka može doći usled naparavanja uzoraka ugljenikom, s obzirom na to da ovaj elektroprovodan sloj nije moguće u potpunosti ukloniti sa neravnih površina nakon analize.

Kod FE-SEM mikroskopa koristi se katoda sa emisionim poljem (field-emission cathode) koja obezbeđuje užu snop elektrona kako na nižim tako i višim energijama elektrona, što rezultira boljom rezolucijom i minimizacijom naelektrisanja uzorka praćenom i njegovim manjim oštećenjem (manja invazivnost u odnosu na klasični

SEM). Glavna razlika u odnosu na (klasičan) SEM je izvor elektrona iz katode koja ne emituje toplotu. Ovim FESEM postiže značajne prednosti od kojih su najvažnije (<http://www.photometrics.net/fesem.html>):

- FESEM daje jasnije, manje elektrostatički izobličene slike sa prostornom rezolucijom sve do 1,5 nm. To je 3 do 6 puta bolje od konvencionalnog SEM-a.
- Smanjuje penetraciju elektrona niske kinetičke energije kada je sonda bliža neposrednoj površini materijala, što smanjuje uticaj na uzorak.
- Potreba za naparavanjem provodnim slojem na izolacione materijale je praktično eliminisana. Ovo je od velikog značaja za snimanje anodnih, naročito pasivacionih, filmova velike električne otpornosti.

Maksimalno ostvarljive rezolucije SEM rezolucije date su u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1. SEM rezolucije (Postek M. T. i Vladár A. E., 1998.)

Pozicija detektora	Napon ubrzanja	Vrsta ("klasa") instrumenta				
		"In-lens" FE	"Extended" FE	"Post-lens" FE	"Post-lens" LaB <sub>6</sub>	"Post-lens" W
Gornja	30,0 kV	0,6 nm	1,2 nm			
	1,0 kV	3,0 nm	2,5 nm			
Donja	30,0 kV			1,5 nm	2,5 nm	3,5 nm
	1,0 kV			5,0 nm	7,5 nm	10,0 nm

U gornjoj tabeli su maksimalne mogućnosti uređaja po vrsti, međutim, za konkretan uređaj je rezolucija (i uopšte performanse) teško izmeriti i time proveriti specifikacije proizvođača. Pouzdan metod za utvrđivanje rezolucije je korišćenje dvodimenzionalne analize slike Furijeovim (Fourier) transformacijama uz odgovarajući softver (Joy D. C., 2000.).

FEG-SEM je poseban tip FESEM mikroskopa koji ima poseban tip emitera elektrona. Kod MIRA3 FEG-SEM uređaja koristi se Schottky tip emitera.

Tabela 4.2. Osnovne tehničke specifikacije MIRA 3 TESSEN FEG-SEM-a

Rezolucija:	Mod visokog vakuuma (SE)	1,2 nm na 30 kV 2,5 nm na 3 kV
	In-beam SE	1 nm na 30 kV 2 nm na 3 kV
	U modu niskog vakuuma	1,5 nm na 30 kV 3 nm na 3 kV
	BSE:	2 nm na 30 kV
Uvećanje:	Na 30 kV 2x – 1.000.000x	
Maksimalno vidno polje:	20 mm na WD 30 mm	
Napon ubrzanja (elekt.):	200 V do 30 kV / 50 V do 30 kV sa BDT opcijom	
El. stuja sonde:	2 pA do 200 nA	

#### 4.2.2. Rentgenska difrakciona analiza

Metodom rentgenske difrakcije se utvrđuje koja je kristalna faza prisutna u uzorku na osnovu difrakcione slike karakteristične za svaku kristalnu supstancu, poređenjem difraktograma nepoznatog materijala sa difraktogramom poznatih monofaznih uzoraka. Uređaj se sastoji od izvora rentgenskih zraka, detektora difraktovanih zraka i uzorka koji se ispituje. Kao izvor rentgenskog zračenja koristi se Ni-filtrirana Cu katoda  $K\alpha_{1/2}$  zračenja, talasne dužine 0,154 nm (0,1541874 nm). Radni napon rentgenske cevi je 40 kV, a jačina struje 30 mA.

Merenjem položaja difrakcionih maksimuma i analizom raspodele intenziteta duž difraktograma, dobijaju se informacije o strukturnim osobinama uzorka, njegovoj kristalnoj strukturi i mikrostrukturi. Ako se odrede i intenziteti zračenja i fazne razlike u odnosu na upadno zračenje, može se odrediti i prostorna distribucija elektronskih gustina.

Difraktometar koji je korišćen za rad je model: PW-1050, proizvođač: Philips, Holandija. Za Rentgensku strukturnu analizu, korišćen je softver EVA 9.0 Release 2003, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.

#### 4.2.3. Optička mikroskopija

Za metalografsku analizu legura i fotografija korozionih proizvoda na površini elektrode korišćen je optički mikroskop EPY TIP 2, pri različitim uvećanjima (od 80x do 500x).

#### 4.2.4. Ramanova spektroskopija

Velike zasluge u razvoju Raman spektroskopije velikim delom pripadaju češkom fizičaru Georgu Placku (Placzek G., 1934). Otkrićem lasera šezdesetih godina prošlog veka, kao i osetljivih detektora dolazi do nagle ekspanzije primene ove metode već u toj i sledećoj deceniji XX veka. Metoda se koristi za određivanje hemijskog i faznog sastava materijala, analizu strukture, veličine kristalnih zrna i homogenosti uzoraka koji mogu biti: čvrsti, tečni ili gasoviti.

Ramanova spektroskopija je spektroskopska tehnika koja se koristi za izučavanje nisko frekventnih modova sistema kao što su: vibracioni i rotacioni. Metod je dobio ime po C. V. Ramanu (Gardiner D. J., 1980). On je baziran na neelastičnom rasejavanju, ili Ramanovom rasejavanju, monohromatskog svetla, obično laserskog u vidljivom, bliskom infracrvenom, ili bliskom ultraljubičastom opsegu (Smith E. i Dent G., 2005). Uzorak propušta deo svetlosti, deo reflektuje i jedan deo apsorbuje a zatim re-emituje. Ramanovo rasejanje predstavlja pomeranje u levo ili u desno frekvencije dela difuziono rasute (reemitovane) svetlosti koja se poredi sa početnom frekvencijom monohromatske svetlosti. Pomeranje frekvencija daje informacije o vibracionim, rotacionim i drugim prelazima malih energija u molekulima. Ramanski efekat se javlja usled deformacije molekularnog električnog polja koje je određeno molekulskom polarizabilnošću,  $\alpha$ . Interakcijom elektromagnetnog talasa sa molekulom indukuje se električni dipolni moment  $P=\alpha \cdot E$  koji deformiše molekul. Usled periodične deformacije molekula oni počinju da vibriraju karakterističnom frekvencijom,  $\nu_m$ . Jedna od karakteristika Ramanske spektroskopije od važnosti za ovaj rad: manje je osetljiva na male količine sekundarne faze (a) i/ili nečistoća nego XRD metoda.

Ramanovi spektri su snimljeni u "backscattering geometriji", upotrebom  $\mu$ -Raman sistema sa Jobin Yvon T64000 trostrukim monohromatorom, opremljenim sa CCD (charge-coupled-device) detektorom. Kao izvor za pobuđivanje korišćen je Ti-safir ( $Ti:Al_2O_3$ ) laser na talasnoj dužini od 532 nm. Spektralna rezolucija je bila  $1\text{ cm}^{-1}$ . Sva merenja su vršena pri snazi lasera od 80 mW. Raman spektri su snimljeni u intervalu Ramanovog pomeraja  $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.5. Elektrohemijska merenja

Elektrohemijska merenja su izvedena na sistemu koji se sastoji od:

- elektrohemijske ćelije sa tri elektrode (radna, referentna i pomoćna),
- hardvera (PC, AD/DA konvertor PCI-20428 W proizveden od strane Burr-Brown-a i analogni interfejs razvijen na Tehničkom fakultetu u Boru) (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007),
- softvera za merenje i upravljanje (LabVIEW 8.5platforma i specijalno razvijena aplikacija za elektrohemijska merenja).

##### 4.2.5.1. Merenje potencijala otvorenog kola (POK)

Meri se potencijal prema referentnoj elektrodi pri  $j = 0 \text{ A/m}^2$  teorijski, odnosno pri uslovima kada  $j \rightarrow 0$  (vrednosti ispod granice detekcije sistema). Jedini parametar koji se zadaje je trajanje merenja. U toku merenja na cifarskom displeju prikazuje se potencijal,  $E \text{ (V)}$ , a trenutna vrednost napona transformiše se u niz i prikazuje kao grafik  $E = f(t)$ . Obično se meri do stabilizacije POK-a, kada su fluktuacije potencijala manje od  $\pm 1 \text{ mV/min}$ . ili strože gledano u nekoliko (obično 5) minuta. Preciznost koju dopušta aparatura je  $0,1 \text{ mV}$ . Vreme se može zadati u delovima sekunde ali je zbog dužine merenja interval vremena od  $1 \text{ s}$  najpraktičniji. Vremena merenja su od  $1 \text{ min}$ . pa do više desetina minuta ili (čak) sati. Drugi uobičajen način merenja POK-a je uz fiksni (duži) vremenski interval, tipično  $30 \text{ min}$ . ili  $1 \text{ h}$ . Prvi način ima veću zasnovanost iako zahteva i produženje unapred zadatog vremenskog intervala. U hloridnim sistemima je promena POK-a u dužim vremenskim intervalima uobičajena pa je fiksno vreme vrlo loš parametar za određivanje POK-a (Ferreira J. P. i drugi, 2004.).

##### 4.2.5.2. Linearna polarizacija i polarizaciona otpornost

U oblasti sasvim niskih vrednosti natpotencijala (do  $5 \text{ mV}$ ) Butler–Volmerova jednačina može da se linearizuje tako što se njeni ekponencijalni članovi razviju u Tejlorov red (Despić A., 2000.). Poznato je za funkciju  $f(x) = e^x$ , da je  $f^{(n)}(x) = e^x$ , za svako  $n \in \mathbb{N}$ . Zato je za  $n \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ ,  $f^{(n)}(0) = 1$ , pa se dobija da Maklorenov polinom  $n$ -tog stepena funkcije  $f(x) = e^x$  izgleda (Linus B., 2007.) ovako:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots + \frac{x^n}{n} + o(x^n) \quad (4.1.)$$

Primenjeno na eksponencijalne članove Batler–Folmerove jednačene dobija se:

$$\exp[(1-\beta)nF\eta/RT]=1+(1-\beta)nF\eta/RT+(1/2)[(1-\beta)nF\eta/RT]^2+ \dots \quad (4.2.)$$

i

$$\exp(-\beta nF\eta/RT)=1-(\beta nF\eta/RT)+(1/2)(\beta nF\eta/RT)^2+ \dots \quad (4.3.)$$

zamenom ovih izraza prvim članovima Batler-Folmerove jednačine:

$$j = j_a - j_k / = j_0 \{ \exp[(1-\beta)nF\eta/RT] - \exp(-\beta nF\eta/RT) \} \quad (4.4.)$$

dobija se:

$$j = j_0(nF\eta/RT) \quad (4.5.)$$

S obzirom na to da je linearna zavisnost struje od potencijala karakteristika omskog načina provođenja struje, odnosno postojanja omskog otpora, i nagib ovog linearnog dela zavisnosti gustine struje od natpotencijala se može smatrati vrstom aktivacionog omskog otpora za male otklone potencijala od ravnotežne vrednosti.

Batler-Folmerova jednačina primenjena na korozioni sistem i parcijalnu anodnu i katodnu reakciju (uopšteno, reakcije) može se predstaviti u obliku:

$$j = j_a + j_k = j_{kor.} \{ \exp[2,3(\eta/\beta_a)] - \exp[-2,3(\eta/\beta_k)] \} \quad (4.6)$$

gde su  $\beta_a$  i  $\beta_k$  anodni i katodni Tafelov nagib.

Primenom prethodnog postupka (razvijanjem u Tejlorov red) jednačina (4.6) se može uprostiti. Za mala odstupanja od POK-a vrednosti gustine struje mogu se aproksimirati pravom linijom. U tom slučaju nagib linije predstavlja otpornost (jedinica veličine om). Ova otpornost se naziva polarizaciona otpornost i obeležava sa  $R_p$ . Definisana je izrazom (Williams L. F. G., 1979.):

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta j} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (4.7.)$$

Jednačina (4.6) se onda uprošćava u formu Štern-Gerijeve (Stern-Geary) jednačine (Stern M., Geary A. L., 1957.), (Cleveland C. i drugi, 2014.):

$$j_{corr} = - \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a - \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (4.8.)$$

gde su:

$R_p$  – polarizacioni otpor,

$\beta_a$  i  $\beta_c$  - Tafelovi nagibi parcijalnih anodnih i katodnih procesa, repsektivno,

B – konstanta proporcionalnosti, definisana samom jednačinom.

Pri određivanju polarizacionog otpora snimaju se vrednosti struje u odnosu na potencijal koji je veoma blizu potencijalu otvorenog kola (POK-u), uopšteno  $\pm 10$  mV (Kanno K., 1980.). Numeričkim fitovanjem krive dobija se vrednost polarizacionog otpora,  $R_p$ .

Ukoliko su poznati Tafelovi nagibi, iz jednačine (4.8.) može se izračunati koroziona struja. Ukoliko Tafelovi nabigi nisu poznati a polarizacioni otpor je određen nekom drugom metodom (EIS),  $R_p$  se može koristiti kao kvantitativni parametar za upoređenje korozionog otpora metala pod različitim uslovima. Visoka vredost polarizacionog otpora metala implicira veliku korozionu otpornost a male vrednosti  $R_p$  podrazumeva niskukorozionu otpornost određenog metala u konkretnoj sredini.

Detaljnija matematička analiza Štern-Gerijeve teorije pokazuje da njena tačnost zavisi od vrednosti anodnog i katodnog Tafelovog nagiba. Pri velikim razlikama dobija se asimetričnost ( $\Delta E$ ) (razlike od POK) gde se dobija linearna zavisnost. Na tačnost i mogućnost odstupanja od POK utiču i oscilacije sistema koje se moraju uzeti u obzir. Za konkretan sistem se može dobiti i kolika je greška linearne aproksimacije i vrednost granica ( $\Delta E$ ) i u anodnom i katodnom smeru. Svi ovi aspekti su obrađeni u radu Gariela Rohinija (Gabriele Rocchini), (Rocchini G., 1999.), gde je i eksperimentalno za sistem Fe u 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uz KCl na različitim koncentracijama utvrđeno da je interval koji omogućava tačnu aproksimaciju mnogo širi od “tradicionalnog” POK  $\pm 10$  mV.

#### 4.2.5.3. Potenciodinamička metoda (snimanje polarizacionih krivih)

Ova metoda se bazira na promeni potencijala sa vremenom i direktnom snimanju krive i-E. U širem smislu predstavlja presek površine na i-t-E dijagramu koji bi se teorijski dobio (što se retko koristi u praksi) serijom stepenastih potenciostatskih merenja zavisnosti i-t. Pri primeni metode koristi se linerana promena potencijala sa vremenom sa brzinom promene potencijala od reda veličine (delova) mV/s do (desetina i stotina) V/s, pri čemu se zapisuje (meri) struja kao funkcija potencijala, što je približno ekvivalentno merenju struje u zavisnosti od vremena pri konstantnom potencijalu. Približava se seriji

potenciostatskih merenja ukoliko je brzina promene potencijala spora (1 mV/s ili manje). Potencijal se menja linerno po jednačini:

$$E(t) = E_i + v \cdot t \quad (4.9.)$$

gde su:  $v$  – brzina promene potencijala,  $E_i$  – početni potencijal

Voltamogram koji se dobija je praktično „(prva) polovina cikličnog voltamograma“. Koristi se u iste svrhe kao i ciklična voltometrija, posebno za ispitivanje kinetike elektrodnih reakcija. Takođe se može koristiti i u analitičke svrhe, obzirom da je gustina struje pika, u reverzibilnom sistemu, proporcionalana koncentraciji vrste (koja učestvuje u reakciji) u rastvoru. Naročito je korisna metoda za određivanje organskih jedinjenja koja se mogu EH oksidisati; jedana od novije razvijenih primena je i određivanje koncentracije nukleinskih kiselina (DNK i RNK, reda veličine  $\mu\text{g/ml}$ ) (Sun W. i drugi, 2008.).

Osnova za primenu linearne potenciodinamičke metode u analitičke (i druge) svrhe se zasniva na primeni Nernstove jednačine koja se može primeniti na koncentraciju oksidovanih i redukovanih oblika vrsta koje učestvuju u reakciji (reakcija tipa  $O + ne \rightleftharpoons R$ ) ukoliko se pretpostavi da je brzina transfera elektrona na površini elektrode brz proces (u aproksimaciji koncentracije trenutno imaju vrednost predviđenu Nernstovom jednačinom). Međutim, zbog dinamičke promene potencijala, odnos ovih koncentracija ima vremensku zavisnost po jednačini (Bard A. J. i Faulkner L. R., 2005.):

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = f(t) = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i + v \cdot t - E^0)\right] \quad (4.10.)$$

gde su:

$C_O$  – koncentracija vrste višeg oksidacionog stanja u vremenskom trenutku  $t$ ,

$C_R$  – koncentracija vrste nižeg oksidacionog stanja u vremenskom trenutku  $t$ ,

$n$  – broj razmenjenih elektrona prilikom reakcije;  $F$  – Faradejeva konstanta;

$R$  – univerzalna gasna konstanta,  $T$  – temperatura u K

$v$  – brzina promene potencijala;  $E_i$  potencijal u vrenenskom trenutku;  $E^0$  – početni (ravnotežni) potencijal

Vremenska zavisnost je značajna jer se na jednačinu (4.10.) ne može primeniti Laplasova transformacija što za posledicu ima veoma složen matematički postupak za njeno



rešavanje (primenu ove metode) koji se bazira na primeni graničnih uslova u zavisnosti od vrste reakcije (povratne, nepovratne i kvazipovratne) i uticaja raznih parametara. Pri tome se dobijaju jako upotrebljive jednačine koje povezuju gustinu struje pika i sa koeficijentom difuzije, koncentracijom vrste u reakciji (koja se oksidiše) i brojem razmenjenih elektrona, kao i vrednost potencijala pika sa brojem razmenjenih elektrona u reakciji, što se koristi za određivanje kinetike reakcije i kod nepoznatih sistema vrste reakcije koja se odigrava u sistemu.

Polarizacione krive se striktno dobijaju pod ravnotežnim uslovima, pri čemu se meri zavisnost gustine struje (obično kao  $\log j$  vs.  $E$ ).

Odstupanje elektrodnog potencijala od ravnotežnog (koji je referentna tačka sistema) pri proticanju Faradejske struje se naziva polarizacija. Kada se na elektrodi odigrava samo jedna dobro definisana reakcija razlika između ravnotežnog potencijala i potencijala elektrode pri proticanju struje se naziva natpotencijal :

$$\eta = E_{(j \neq 0)} - E_{r(j=0)} \quad (4.11.)$$

Krive struja–potencijal (gustina struje-potencijal), koje se dobijaju pod ravnotežnim uslovima se nazivaju polarizacionim krivama.

U praktičnom smislu se termin polarizaciona kriva koristi za merenja pri kvazi ravnotežnim uslovima primenom potenciodinamičke metode pri malim brzinama promene potencijala (0,1 do 10 mV/s, tipično 1 mV/s), što će biti korišćeno i u ovoj disertaciji.

#### 4.2.5.4. Metoda ciklične voltametrije

Ciklična voltametrija je reverzibilna linearna potenciodinamička metoda koja se zasniva na promeni pravca promene potencijala u određenom (zadatom) vremenu,  $t=x$  (ili na potencijalu promene pravca skeniranja,  $E_x$ ) u odnosu na početni. Potencijal može ići od negativnijih ka pozitivnijim vrednostima pa obratno do istog, ili od pozitivnijih ka negativnijim pa obratno. Oblik zadatog potencijala na  $E-t$  dijagramu ima oblik jednakostraničnog trougla. Potencijal koji se zadaje ima vrednost u svakom trenutku koja je data sledećim jednačinama:

$$(0 < t < x) \quad E = E + v \cdot t \quad (4.12.)$$

$$(t > x) \quad E = E + 2v \cdot x - v \cdot t \quad (4.13.)$$

gde su:

$x$  – vreme (do) promene potencijala,  $E$  – potencijal,  $t$  – vreme,  $v$  – brzina promene potencijala

Moguće je da se koristi drugačija (druga vrednost) brzina („skeniranja“) promene potencijala u povratnom smeru, ovo se retko koristi i uobičajeno za metodu je korišćenje simetričnog trouglog talasa potencijala.

Ova metoda je veoma popularna kao početna metoda za nove EH sisteme a pokazala se veoma korisnom za dobijanje informacija o veoma komplikovanim elektrodnim reakcijama i jedna je od uopšte najkorišćenijih elektrohemijskih metoda (Bard A. J. i Faulkner L. R., 2005.).

Brzina promene potencijala se može menjati u vrlo širokom opsegu i na aparaturi koja će biti korišćena može biti u intervalu  $10^{-3}$  V/s (približno odgovara kvazistacionarnim merenjima) do 10 V/s. Uobičajene vrednosti u praksi su između 0,1 mV/s do 1000 mV/s, a najčešće se koristi red veličine 10 do 100 mV/s.

#### *4.2.5.5. Određivanje korozionog potencijala i struje određivanjem nagiba krive $\log j$ vs. $E$ (logaritma struje u zavisnosti od potencijala) u oblasti Tafelove zavisnosti.*

Metoda određivanja korozionog potencijala i struje (na metalima i legurama) se zasniva na pretpostavci da se pri korozionim procesima uspostavlja korozioni potencijal,  $E_{kor}$ , (naziva se još i „mešoviti potencijal“), na kojem je brzina anodnih procesa jednaka brzini katodnih procesa. Vrednost korozionog potencijala zavisi od prirode metala, stanja njegove površine, sastava i vrste elektrolita, temperature, itd.

Postupak određivanja ovih parametara vrši se tako što se sa polarizacionih krivih, kako u anodnom tako i u katodnom smeru, dobijenih pri jako sporoj promeni potencijala (0,01 do 1 mV/s, tipično 0,1 mV/s) uz odstupanje (zavisno od sistema) u intervalu od  $\pm 100$  do 250 mV od POK-a, aproksimiraju Tafelove zavisnosti (deo krivih sa približno linearnom zavisnošću  $\log j$  od  $E$ ) i u njihovom preseku se dobijaju  $E_{kor}$  i  $j_{kor}$ . pri čemu se zbog nagiba (mV/dek.) kao kinetičkog parametra uobičajeno uzima  $j$  kao apscisa, iako je zapravo (potpuno) obrnuto jer se ona meri u zavisnosti od potencijala (polarizacije).

#### 4.2.5.6. Potenciostatska metoda (*Hronoamperometrija*)

Kod potenciostatske metode pobuda je konstantni natpotencijal, a kao odziv prati se promena struje u vremenu, pa se zato metoda često naziva i hronoamperometrijom.

Između radne (WE) i referentne elektrode (RE) postavlja se zadati natpotencijal (potencijal pobude umanjen za potencijal otvorenog kola). Odzivna struja prati se na miliampermetru i pisaču, ili u novije vreme preko AD konvertora na računaru (Stević Z., 2004.).

Na slici 4.1. prikazan je tipičan dijagram odzivne struje. Pri tome su:

$I_0$  - početna struja punjenja

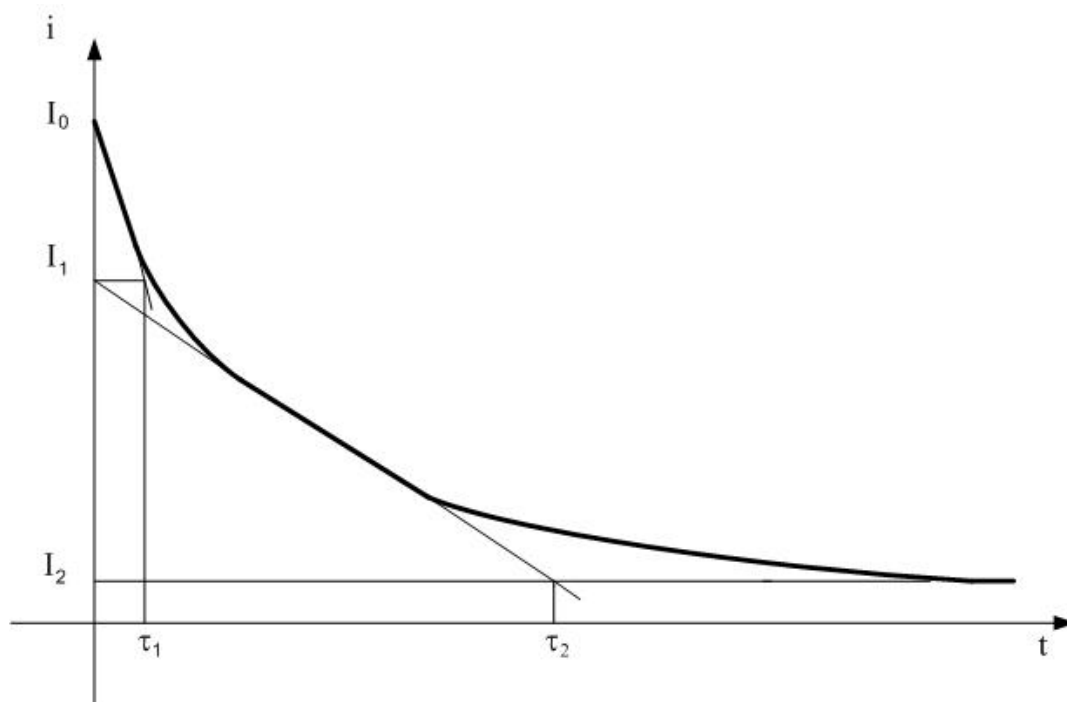
$I_1$  - završna struja prve faze punjenja

$I_2$  - završna struja punjenja

$\tau_1$  - vremenska konstanta prve faze

$\tau_2$  - vremenska konstanta druge faze.

Ova metoda ima dve velike prednosti u odnosu na druge. Struja curenja najpouzdanije se može odrediti iz jasno uočljivog horizontalnog dela krive, a pri tome je eksperiment najkraći (najmanja vremenska konstanta druge faze punjenja).



Slika 4.1. Tipičan dijagram struje pri potenciostatskoj ekscitaciji

#### 4.2.6. MALDI Masena spektrometrija

MALDI je skraćenica u masenoj spektrometriji koja potiče od engleskog naziva tehnike jonizacije koja u originalu glasi Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization. MALDI nema ustanovljen prevod na srpski jezik ali u direktnom prevodu označava lasersku desorpciju i jonizaciju uzorka uz pomoć matrice. Matrice mogu biti organska i neorganska jedinjenja koja omogućavaju jonizaciju molekula bez fragmentacije. MALDI masena metoda je razvijena od strane dve istraživačke grupe. Prvu grupu, iz Japana, predvodio je, Koičija Tanake (Koichi Tanaka), a kao matrice koristili su neorganski praškasti materijal od kobalta. Druga grupa, iz Nemačke, bavila se istim problemom ali kao matrice koristili su organske kiseline koje mogu da apsorbuju talasnu dužinu lasera koji se primenjuje.

Koliko je značajno otkriće MALDI tehnike govori činjenica da je K. Tanake dobio 2002. godine Nobelovu nagradu u oblasti hemije, tačnije on je nagradu podelio sa još dva istraživača: J. Fenn-om, koji je otkrio elektrosprej jonizaciju u oblasti masene spektrometrije (ESI-electrospry ionization) i K. Wüthrich-om u oblasti NMR-a (Henderson W. i McIndoe J., 2005.).

MALDI spada u tzv „soft“ jonizacione tehnike iz razloga što matrice koji se primenju, obično se nalaze u velikom višku u odnosu na uzorak, imaju visoki koeficijent apsorpcije energije lasera i omogućavaju detekciju velikih biomolekula kao što su proteini ili sintetisani polimeri bez fragmentacije. Matrice takođe minimizuju reakcije u gasnoj fazi i reakcije rekombinacije jona u laserom nagrađenoj plazmi (McLuckey S. i Wells J., 2001.). Istraživanja u okviru MALDI tehnike na temu matrica idu različitim pravcima. Jedna grana istraživanja je otkrivanje novih organskih matrica. Sa druge strane postoji čitav niz predloga na temu neorganskih matrica u okviru kojih su razvijene tehnike kao što su SALDI (Surface-Assisted Laser Desorption Ionization), DIOS MS (Desorption/Ionization On Porous Silicon Mass Spectrometry); (Pan C. i drugi, 2007.).

MALDI tehniku karakterišu osetljivost, visoka rezolucija i visok stepen tolerancije prema neorganskim solima, što je od posebne važnosti za uzorke biološkog porekla. Analiza uzoraka je veoma brza, snimanje jednog spektra traje manje od jednog minuta. Zbog navedenih razloga, danas, MALDI je tehnika koja se primenjuje za detekciju i

strukturnu karakterizaciju širokog ranga uzoraka od biomolekula u bioloskim uzorcima bez prethodne pripreme uzorka i sinetetisanih polimera. Posebna oblast primene MALDI tehnike je u oblasti analize neorganskih soli u smeši uzoraka, kao i sintezi heterogenih metalnih klastera i određivanja koncentracije metalnih atoma iz bioloških uzoraka (Dopke N. i drugi, 1998.); (Špalt Z. i drugi, 2005.); (McIndoe J., 2003.). Inicijalno metoda je korišćena za kvalitativnu analizu velikih organskih molekula, međutim sve više ima radova (Duncan M. i drugi, 2008.) na temu kvantitativne MALDI MS analize.

Najčešći tip lasera koji se koristi u MALDI jonizaciji je ultraljubičasti azotni laser koji emituje na 337 nm, međutim mogu i drugi tipovi lasera kao što su Nd:YAG  $\mu$  laser (355 nm, puls 5 ns, energija 3,49eV), CO<sub>2</sub> laser (10,6  $\mu$ m, 100 ns + 1  $\mu$ s „rep”, 0,12eV), (Feldhaus D. i drugi, 2000.).

#### **4.2.7. ICP-AES i ICP-OES metode**

Atomska emisiona spektroskopija (AES) je metod hemijske analize koji koristi intenzitet svetlosti emitovane plamenom, plazmom, električnim lukom ili varnicom na određenoj talasnoj dužini za utvrđivanje količine elementa u uzorku. Talasna dužina atomske spektralne linije daje identitet elementa, dok je intenzitet emitovane svetlosti proporcionalan broju atoma elementa i samim tim koncentraciji. Talasne dužine ekscitovanih elektrona su u oblasti vidljive i ultra violetne svetlosti.

Induktivno spregnuta plazma – atomska emisiona spektroskopija (ICP-AES) koristi induktivno spregnutu plazmu za formiranje pobuđenih atoma i jona koji emituju elektromagnetnu radijaciju na talasnim dužinama koje su karakteristične za pojedine elemente.

Prednosti ICP-AES su odlične granice detekcije i linearni dinamički opseg, mogućnost istovremenog određivanja više elemenata, niska hemijska interferencija, kao i stabilan i ponovljiv signal. Nedostaci su spektralne smetnje (Reynolds R.J. i Thompson K.C., 1978.).

ICP-AES je opšte prihvaćena analitička metoda sa širokom oblasti primene. Koristi se za različite tipove uzoraka kao što su: biološki, ekološki (kontrola zagađenosti), zemljište, prirodne i otpadne vode, rude i slično. Naročito je pogodna metoda za određivanje

toksičnih i nutritivnih (mikro) elemenata u hrani gde su koncentracije reda ppb (Momen A. A. i drugi, 2006.).

Za određivanje hemijskog sastava elektrolita i kontrolu sastava legura u delu reciklaže i dobijanja polaznih materijala koristio se:

ICP-AES, Proizvođač: Spectro, Model: Ciris Visio, Granica detekcije  $< 0,1 \text{ mg/dm}^3$ .

Za određivanje hemijskog sastava elektrolita i kontrolu sastava legura u delu površinske i elektrohemijske karakterizacije korišćen je: Induktivno kuplovan plazma optički emisioni spektrometar (ICP-OES):

SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Model: SPECTROBLUE.

Granice detekcije za određivanje sadržaja srebra, bakra i cinka u elektrolitu:

Ag (328 nm)  $0.93 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ , Cu (324 nm)  $0.41 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  i Zn (213 nm)  $0.05 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ .

ICP-OES i ICP-AES su suštinski isti analitički metod čak se i samo ime ovog metoda menjalo tokom decenija. Veliki detekcioni limiti (mogućnost analize veoma malih koncentracija) su mogući zbog korišćenja ekstremno visokih temperatura u ovim sistemima baziranim na plazimi (i do 10.000 K).

Visoke temperature ICP sistema doprinose odličnoj atomizaciji i ekscitaciji mnogih elemenata uz mogućnost istovremene analize oko 60 elemenata što je najveća prednost (uz veću granicu detekcije) u odnosu na ograničenost na jedan element koji se može analizirati spektrometrijom baziranoj na plamenu kao što je FAAS ili AAS. Linearni dinamički opseg ICP-AES/ICP-OES je šest redova veličine ( $10^6$ ) uz mogućnost detekcije na nivou ppb i čak desetih delova ppb i od analitičkih metoda prevazilazi je jedino ICP-MS metod koji ima detakcioni limit u opsegu ppt (parts pre trillion; po anglosaksonskom obeležavanju, zapravo biliona) uz linearnost do, ( $10^8$ ), osam redova veličine (Raszkievicz E., 2014.).

#### **4.2.8. Merenje pH vrednosti**

Kvantitativno merilo kiselosti u vodenim rastvorima jeste ranotežna koncentracija (aktivnost) vodoničnih jona (uprošćeno  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Negativni dekadni logaritam aktivnosti vodoničnog jona naziva se pH (Sorensen, S. P. L., 1909.) a hidroksilog jona pOH.

Konstanta koja sadrži proizvod aktivnosti jona; naziva se jonski proizvod vode, ima oznaku  $K_w$  i izražava jednačinom:

$$K_W = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-) \quad (4.14.)$$

Vrednost  $K_W$  na temperaturi od 25 °C je dovoljno blizu da se zaokruži na  $1 \cdot 10^{-14}$  pa je posle logaritmovanja jednačine (4.14.):

$$pK_W = 14 = pH + pOH \quad (4.15.)$$

Oznaka pH je zadržana iz istorijskih (tradicionalnih) razloga. U čistoj vodi koja ne sadrži kisele ili bazne supstance ili soli koje hidrolizuju, aktivnosti jona  $H_3O^+$  ( $H^+$ ) i  $OH^-$  su jednake pa iz jednačine (4.15.) sledi da su koncentracije (praktično jednake aktivnosti) vodoničnih i hidroksilnih jonova  $1 \cdot 10^{-7}$  ili da je za hemijski čistu vodu  $pH=7$ .

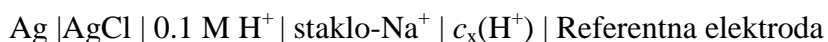
Da bi se odredila koncentracija  $H^+$  jona odnosno pH vrednost rastvora neophodno je koristiti neku indikatorsku elektrodu koja je osetljiva na promenu koncentracija  $H^+$  jona.

Takve indikatorske elektrode su:

- staklena elektroda
- reverzibilna vodonična elektroda
- hinhidronska elektroda

Staklena elektroda pripada grupi membranskih elektroda i jedna je od prvih realizovanih tog tipa. Sastoji se od vrlo tankog staklenog balona od specijalnog stakla ispunjenog koji je uronjena Ag|AgCl referentna elektroda; ranije se najviše koristio rastvor HCl konc. 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, a u novije vreme rastvor KCl konc. 3 mol/dm<sup>3</sup>. Staklo može izmenjivati jone natrijuma sa  $H^+$  jonima iz rastvora, čime se formira se membranskipotencijal koji se može meriti prema nekoj referentnoj elektrodi i koji pokazuje pH zavisnost.

Elektrohemijski sistem se može predstaviti kao (Grgur B., 2008.):



Promena potencijala prati Nernstovu jednačinu ali se ne meri apsolutni potencijal prema referentnoj elektrodi nego razlika u odnosu na potencijal kada je elektroda uronjena u puferski rastvor za kalibraciju. Staklene elektrode nisu pogodne za merenje visokih pH vrednosti ali se to prevazilazi litijumskim staklom (kada mogu da mere pH do 14). Imaju veliki otpor i traže osetljive instrumente (za merenje potencijala).

Za razliku od staklene elektrode hinhidronska elektroda, gde je sistem na osnovi ekvimolarnih količina hinona ( $C_6H_6O_2$ ) i hidrohinona ( $C_6H_6(OH)_2$ ) pa se na inertnoj (spregnutoj) elektrodi uspostavlja potencijal:

$$E = 0.699 V \text{ (vs. SVE)} - (2,3RT/F) \cdot pH \quad (4.16.)$$

pH vrednost i provodljivost elektrolita u radu merene su pH metrom WTW pH3110. Ovim pH metrom mogu se meriti rastvori temperature do 80°C. Spada u standardne laboratorijske pH metre velike preciznosti merenja, sa opsegom merenja pH=-2,000 do +19,999 i rezolucije 0,001. Tačnost merenja iznosi  $\pm 0,005$  kada se meri u opsegu  $\pm 2$  pH u okolini kalibracione tačke. Korišćena je kalibracija u tri tačke (4, 7 i 10) u nedeljnom intervalu merenja i dnevna kalibracija u jednoj tački najbližoj merenim pH vrednostima shodno rastvoru, najčešće (pH 7,00  $\pm$  0,01 (25 °C) korišćenjem N.I.S.T. pufera. Elektroda je staklena, Ag |AgCl | 3M KCl.



## 5. Rezultati i diskusija

### 5.1. Reciklaža bakra, srebra i cinka

Danas poznate rezerve velikog broja metala koje se mogu eksploatirati raspoloživim komercijalnim tehnologijama dovoljne su tek za sledećih nekoliko decenija naročito ako se uzme u obzir povećana potrošnja u tom budućem periodu. Ovo se posebno odnosi na neke od najvažnijih obojenih metala, kao što su bakar, olovo, cink i drugi (Magdalinović N., 1995.).

Recikliranje metala iz otpadnih materijala predstavlja ekonomski opravdanu potrebu, ali i afirmaciju deklarisanog Principa održivog razvoja (Vassart A., 2003.). U reciklaži metala prednjače ekonomski i industrijski najrazvijenije države. U Zapadnoj Evropi se na primer reciklira 55% bakra i 45% aluminijuma, a u SAD čak 90% olova. U Srbiji se sa organizovanim recikliranjem metala počelo u poslednje dve decenije XX veka, sa višedecenijskim zaostatkom, ali se recikliranju pridaje sve veći značaj zbog očiglednih ekonomskih efekata koji se na taj način mogu ostvariti (Nikolić B. i drugi, 2002.).

Sekundarni materijali uglavnom sadrže veliki procenat metala pa se iz tog razloga velika pažnja poklanja razvoju tehnologija za njihovu preradu u cilju dobijanja metala visoke čistoće. Primenom savremenih tehnologija moguće je znatno smanjenje količina otpadnih materijala, smanjenje troškova tretiranja otpadnih voda i gasova kao i smanjenje potrošnje energije (Kellogg H. H., 1976.), što se koristi već više decenija u praksi. Veliki broj istraživanja i tehnologija našao je praktičnu primenu u procesima reciklaže. Prerada sekundarnih sirovina u odnosu na proizvodnju metala iz primarnih sirovina ima niz prednosti:

- Manje investicije u odnosu na preradu primarnih sirovina
- Proizvodnja metala visoke čistoće uz visok stepen iskorišćenja
- Manja potrošnja energije
- Očuvanje prirodnih resursa
- Manji troškovi obrade otpadnih voda i gasova (Kočovski B., 1991.)

Patent (Charles A. R., P No. 418158, 1933.) koji opisuje elektrolitičku rafinaciju mesinga poslužio je kao ideja za istraživanja u ovom delu doktorske disertacije.

### 5.1.1. Primenjeni postupak reciklaže i polazne sirovine

Reciklaža posrebnog mesinga ima izvesnih specifičnosti u odnosu na reciklažu konvencionalnog elektronskog otpada (e-waste; waste electrical and electronic equipment, WEEE). Postupak dobijanja metala iz ove sekundarne sirovine se u osnovi sastoji u separaciji tri glavna metala: bakra, cinka i srebra. Glavni cilj ovog dela doktorske disertacije bio je dobijanje metala visoke čistoće kao polazne sirovine za dobijanje lemnih legura (Dimitrijević S. B. i drugi, 2012.)

Dodatnim postupkom elektrolitičke rafinacije (ER) dobija se standardni kvalitet za elektrolitički bakar, 99,99% sa ne više od 65 ppm ukupnih nečistoća od kojih maksimalno 25 ppm srebra (British Standard, BS EN 1978:1998, 1998.). Rafinacija srebra je uobičajeni proces kojim se lako dobija čistoća metala od 99,99%. Standardnom ER srebra može se dobiti uniformna raspodela veličine čestica ali prosečne veličine od oko 30  $\mu\text{m}$  (Ivanović A. i drugi, 2012.).

Za reciklažu bakra, srebra i cinka iz posrebnih mesinganih kućišta moguće je koristiti samo hidrometalurški postupak, ali je u ovom istraživanju korišćena kombinacija pirometalurških, elektrometalurških i hidrometalurških postupaka. Pirometalurški postupci (topljenje i livenje) korišćeni su za dobijanje anoda kao polaznog oblika za preradu. Elektrolitička rafinacija mesinga, sa ili bez primesa, može se izvesti kao elektrovinjenje (electrowinning) ili kao klasična elektroliza. U ovom istraživanju je korišćena kombinacija oba postupka, zbog nedostatka svežeg elektrolita. S obzirom na to da pri ER mesinga koncentracija bakra opada jer anodno rastvaranje samo delom kompenzuje depoziciju bakra na katodi neophodne su česte korekcije elektrolita. Za istraživanje izabrani su radni parametri sličniji klasičnoj ER uz standardnu koncentraciju bakra, iako su u objavljenim istraživanjima korišćene veće gustine struje i manja koncentracija bakra na startu procesa za slične procese reciklaže (Ehsani A. i drugi, 2012.) što su svakako napredniji i poželjniji radni parametri za proizvodnju u industrijskim uslovima. Nešto veće gustine struje ( $200 \text{ A/m}^2$ ) su korišćene za ponovljenu ER uz nešto veće koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  jona ( $40\text{--}45 \text{ g/dm}^3$ ), kao i sulfatne kiseline i aditiva. Mogućnost korišćenja većih vrednosti gustine struje je naglašena u nekoliko radova (Stelter M. i Bombach H., 2004.); (Moats M. i drugi, 2000.); (Run-lan Y. i drugi, 2008.), ali je u ovom istraživanju takva mogućnost veoma mala zbog

relativno visokog sadržaja srebra u katodnom bakru nakon primarne ER. Rezultati ukazuju na mogućnost dobijanja bakra veće čistoće (99,999%) kroz dve uzastopne ER.

Fin srebrni prah se intenzivno koristi u različitim industrijama. Srebrni prahovi koji se sastoje od neaglomerisanih kristala veličine reda mikrometara ili manjih sa uskom distribucijom veličina čestica su pogodni za provodne paste za elektronsku industriju (Moudirab N. i drugi, 2013.) što je bio cilj dobijanja i u ovom delu eksperimentalnog rada.

Posrebrena mesingana kućišta su prerađena kombinacijom: pirometalurških, elektrometalurških i hidrometalurških procesa na laboratorijskom nivou. Završni proizvodi reciklaže bili su standardni katodni bakar po Cu-CATH-1 (LME Grade A, European Standard EN 1978:1998, 1998.), srebro i cink čistoće 99,99%.

Za elektrolitičku rafinaciju je korišćena laboratorijska elektrolitička ćelija zapremine 2,00 dm<sup>3</sup> od polipropilena (PP). Ćelija je bila otvorena sa paralelnom vezom monopolarnih elektroda. Sistem se sastojao od tri anode i četiri katode.

Kao izvor električne struje, korišćen je potenciostat Bank STP 84, maksimalne izlazne struje 6 A. Za električna merenja je korišćen hp 3466a multimeter, uz 0,025 Ω eksterni šant (shunt) za merenje struja iznad 2 A.

Za merenje reagenasa i masa pojedinačnih anoda i katoda korišćena je analitička vaga (Radwag AS 220/C/2) sa maksimalnim opterećenjem od 220 g i preciznošću (d) od 0,1 mg. Laboratorijska vaga visoke preciznosti (Kern EG 620-3NM) maksimalnog opterećenja od 620 g i preciznosti od 1 mg korišćena je za merenje posrebranih mesinganih kućišta.

Za sva tri anodna ciklusa ER korišćeni su bakarni polazni listovi čistoće 99,99% dimenzija: 80×60×0,5 mm. U elektrolit je na 24 h dodavano po 5 ml HCl-a u cilju taloženja srebra u obliku hlorida.

### 5.1.2. Rezultati istraživanja

#### *Topljenje i livenje*

Hemijski sastav posebnih mesinganih kućišta i anoda nakon topljenja i livenja prikazan je u Tabeli 5.1.1. Anode su dobijene topljenjem i livenjem. Topljenje je izvedeno u indukcionoj lončastoj peći korišćenjem redukcione atmosfere u cilju sprečavanja oksidacije i isparavanja srebra. Livenjem su dobijene anode dimenzija: 60×80×5 mm. Razlike u hemijskom sastavu anoda i polaznog materijala (Tabela 5.1.1) su posledica isparavanja pojedinih komponenata u toku procesa topljenja i livenja.

Tabela 5.1.1 Hemijski sastav posebnih mesinganih kućišta i anoda

Sadržaj, %	Posrebrena mesingana kućišta	Izlivene mesingane anode
Bakar (Cu)	59,41	59,53
Cink (Zn)	34,85	33,77
Olovo (Pb)	2,17	2,02
Kadmijum (Cd)	0,018	0,023
Srebro (Ag)	2,42	2,75
Železo (Fe)	0,64	0,97
Nikal (Ni)	0,38	0,56
Kalaj (Sn)	0,12	0,10
Silicijum (Si)	0,00	0,028

#### *Elektrolitička rafinacija*

Elektrolitička rafinacija predstavlja prvi korak u separaciji i dobijanju metala iz sekundarnih sirovina. Za razliku od klasične elektrolize anodnog bakra, pri elektrolitičkoj rafinaciji mesinga postoji problem povećanja koncentracije cinka u elektrolitu i bržeg opadanja koncentracije bakra, pošto se na anodi paralelno odigravaju reakcije rastvaranja i cinka i bakra dok se na katodi gotovo iskuljučivo odigrava reakcija redukcije bakra. Zbog ovoga, tokom procesa se moraju pratiti

koncentracije Cu i Zn i po potrebi korigovati sastav elektrolita. Na kraju katodnog perioda neophodno je potpuno zameniti elektrolit. Otpadni elektrolit je prečišćen cementacijom cinkom i elektrolitičkim odbakrivanjem u cilju zadovoljenja ekoloških zakonskih regulativa (Trujić V. i drugi, 2012.).

Proces je u suštini elektroliza mesinga budući da oko 93% (mas.) anode čine bakar i cink. Ovaj način rafinacije se bazira na velikoj razlici redoks potencijala između ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) i ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ) (tabele 1.2 i 1.3) koji iznosi 1,100 V. Termodinamički je ova razlika tolika da selektivna depozicija bakra ne bi smela da dođe u pitanje i zavisi od koncentracije rastvornih vrsta u elektrolitu. Međutim primena većih gustina struje uz kinetička ograničenja postavljaju mnogo uže granice koncentracija vrsta za isključivu depoziciju Cu (Dimitrijević S. B. i drugi, 2012.). Pri tome koncentracija cinka u elektrolitu stalno raste jer se on istovremeno rastvara sa bakrom, istom ili većom brzinom. Granice optimalnih koncentracija oba metala su za industrijske postupke važan tehnološki parametar. Odnos se mora održavati tokom tehnološke operacije. Drugi važan parametar je gustina struje i utiče kako na kvalitet katode tako i sastav anodnog mulja.

Elektrolitička rafinacija (ER) je realizovana u tri nezavisna anodna ciklusa (AC). Prvi AC je imao dva katodna ciklusa (KC), drugi AC tri KC i treći AC – dva KC. Ukupan broj KC u ER je sedam. Različiti KC daju različit kvalitet katodnog bakra, koji se kreće od 99,99% do 99,9% pri čemu se težilo da što veći broj ciklusa ima čistoću od minimalno 99,97% i time ispuni komercijalni nivo kvaliteta po standardu Cu-CATH-2 (BS EN 1978:1998) što je stepen niže od “grade A” na LME (Londonskoj berzi metala). Pri ovome, kvalitet bakra 99,99% se može dobiti samo u prvom katodnom ciklusu drugog anodnog. Visoki kvalitet od 99,99% do 99,999% dobijen je rerafinacijom katodnog bakra (dvostrukom elektrolitičkom rafinacijom polaznih anoda).

#### *I anodni ciklus*

Proces je trajao 140 h. Prvi katodni period je trajao 80 h a drugi preostalih 60 h. Različito trajanje katodnih perioda je primenjeno na osnovu iskustva iz elektrolitičke rafinacije bakra u industrijskim uslovima. Elektrolitička ćelija se sastojala od paralelno vezane 4 katode i 3 anode. Rastojanje između elektroda iznosilo je 20 mm. Gustina struje, kao najvažniji tehnološki parametar je održavana između 120 i 125 A/m<sup>2</sup>.

Temperatura elektrolita iznosila je  $55 \pm 2$  °C. Cirkulacija elektrolita iznosila je  $1 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Sastav elektrolita je određivan na svaka 24 h od početka svakog katodnog ciklusa. Elektrolit je kompletno zamenjen na kraju prvog katodnog ciklusa. Koncentracije najvažnijih komponenti sistema na početku i kraju oba ciklusa date su u Tabeli 5.1.2.

Tabela 5.1.2. Hemijski sastav elektrolita za prvi anodni i oba katodna perioda

Koncentracija, $\text{g}/\text{dm}^3$	Prvi katodni ciklus		Drugi katodni ciklus	
	Početak, 0h	Kraj, 80h	Početak, 0h	Kraj, 60h
Cu	37,05	29,11	36,93	31,47
Zn	0	73,57	0	54,43
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180,5	175,9	180,2	172,8
Ag, ppm	0	1,6	0	2,7
Fe	0	1,46	0	1,82

Napon na ćeliji se kretao između 180 i 220 mV. Dobijeni katodni bakar imao je čistoću od 99,63% za prvi katodni ciklus i 99,56% za drugi. Sadržaj srebra iznosio je 0,058% i 0,077% respektivno. Odgovarajuće koncentracije cinka bile su 19 ppm i 24 ppm.

### *II anodni ciklus*

Ovaj anodni je trajao 144 h i sastojao se od tri katodna perioda u trajanju od po 48 h. Raspored elektroda u ćeliji je bio identičan kao u prvom anodnom periodu. Gustina struje je bila nešto veća i održavana je unutar granica od 125 do  $150 \text{ A}/\text{m}^2$ . Temperatura elektrolita iznosila je  $55 \pm 2$  °C. Sastav elektrolita na početku i kraju svakog katodnog ciklusa dat je u Tabeli 5.1.3. Elektrolit je, kao i u prvom anodnom ciklusu kompletno zamenjen na kraju svakog katodnog ciklusa.

Tabela 5.1.3. Hemijski sastav elektrolita za drugi anodni i sva tri katodna perioda

Konc. g/dm <sup>3</sup>	Prvi katodni period			Drugi katodni period			Treći katodni period		
	Start, 0h	24h	48h	Start, 0h	24h	48h	Start, 0h	24h	48h
Cu	37,02	34,04	30,43	37,05	36,32	29,64	36,89	38,80	33,67
Zn	0	22,00	43,68	0	21,75	44,11	0	21,59	42,90
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180,0	181,2	178,6	180,3	182,2	176,5	179,7	176,0	173,4
Ag, ppm	0	0	0,8	0	0	2,3	0	0,6	1,5
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Napon na ćeliji se kretao unutar granica od 175 do 210 mV. Kvalitet katodnog bakra za sva tri katodna ciklusa dat je u Tabeli 5.1.4.

Tabela 5.1.4. Hemijski sastav bakarnih katoda u drugom anodnom periodu

Koncentracija metala, ppm (osim za Cu, %)	Prvi katodni ciklus	Drugi katodni ciklus	Treći katodni ciklus
Bakar	99,95	99,92	99,89
Srebro	166,7	297,4	432,5
Cink	3,0	4,8	10,5
Olovo	86,3	98,1	134,9
Kadmijum	< 1,0	< 1,0	1,1
Kalaj	28,4	27,6	39,8
Nikl	41,6	49,9	58,2
Gvožđe	72,5	121,7	144,3

Očigledno je da korišćenje svežeg elektrolita u svakom katodnom ciklusu direktno utiče na čistoću katodnog bakra.

### *III anodni ciklus*

Treći anodni ciklus je trajao 106 h. Prvi katodni period je trajao 60 h a drugi preostalih 46 h. Elektrode su postavljene isto kao u prethodna dva eksperimenta. Gustina struje je

održavana između 160 i 165 A/m<sup>2</sup>. Temperatura elektrolita bila je ista kao u prethodna dva eksperimenta. Hemijski sastav elektrolita u trećem anodnom ciklusu prikazan je u Tabeli 5.1.5. Elektroit je, kao i u prethodna dva anodna ciklusa menjan na kraju prvog katodnog perioda uz dodavanje 15,0 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O i 15,0 ml koncentrovane (98%) sulfatne kiseline dnevno (za 50% više).

Tabela 5.1.5. Hemijski sastav elektrolita za treći anodni/dva katodna ciklusa

Koncentracija, g/dm <sup>3</sup>	Prvi katodni ciklus		Drugi katodni ciklus	
	Početak, 0h	Kraj, 60h	Početak, 0h	Kraj, 48h
Cu	37,01	33,13	36,95	34,74
Zn	0	74,22	0	57,88
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180,1	170,6	179,6	174,5
Ag, ppm	0	3,3	0	2,8
Fe	0	2,02	0	1,50

Napon na elektrolitičkoj ćeliji se kretao unutar granica od 190 do 235 mV. Dobijene bakarne katode imale su čistoću od 99,37% za prvi katodni ciklus (period) i 99,25% za drugi. Sadržaj srebra bio je 0,094% i 0,135% respektivno. Koncentracija cinka u katodom bakru bila je 33 ppm za prvi katodni ciklus i 41 ppm za drugi. Upoređenjem rezultata sa prvim anodnim periodom uočava se direktan uticaj gustine struje na kvalitet dobijenog katodnog bakra.

### 5.1.3 Druga faza elektrolize

S obziroma na to su za livenje legura sistema Cu-Zn-Ag koje su predmet istraživanja doktorske disertacije potrebni metali čistoće 99,99% a "grade A" čistoća katodnog bakra dobijena samo u prvom katodnom ciklusu drugog anodnog ciklusa, katode koje su dobijene ER-om su podvrgnute ponovnoj elektrolitičkoj rafinaciji u cilju dobijanja bakra čistoće min. 99,99%. Elektrolitička rafinacija je veoma efikasan proces i može da smanji nečistoće za red veličine. Više od toga se često ne može postići posebno kada bakar koji se rafiniše ima visoke koncentracije srebra koje je elektropozitivnije i ukoliko se rastvori, u potpunosti prelazi na katodu.



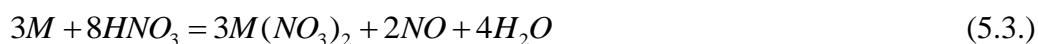
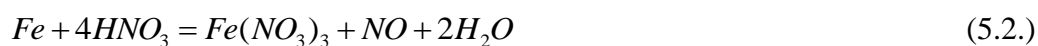
Katodni bakar dobijen (drugi po stepenu čistoće; 99,92%) u drugom katodnom ciklusu drugog anodnog perioda (Tabela 5.1.4.) korišćen je u eksperimentu dvostepene rafinacije. Početni elektrolit je bio sintetisan od p.a. hemikalija tako da su sve nečistoće u sistemu bile iz anoda (katodnog bakra dobijenog u prvom stepenu rafinacije), u ovom slučaju to je bio katodni bakar Cu-CATH-2 kvaliteta.

Kao polazni parametri korišćene su nešto više koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  jona, 40–45 g/dm<sup>3</sup> i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 200–220 g/dm<sup>3</sup> dok su koncentracije aditiva (tiourea, želatin i hloridni jon) nisu bile značajno veće nego za prvu fazu. Gustina struje u eksperimentu bila je 200 A/m<sup>2</sup>. Temperatura je bila nešto veća nego u prethodnim eksperimentima elektrorafinacije i iznosila je  $60 \pm 2$  °C. Rađen je samo jedan katodni ciklus. Dobijena bakarna katoda ima je čistoću od 99,99% i sadržaj srebra od 13ppm.

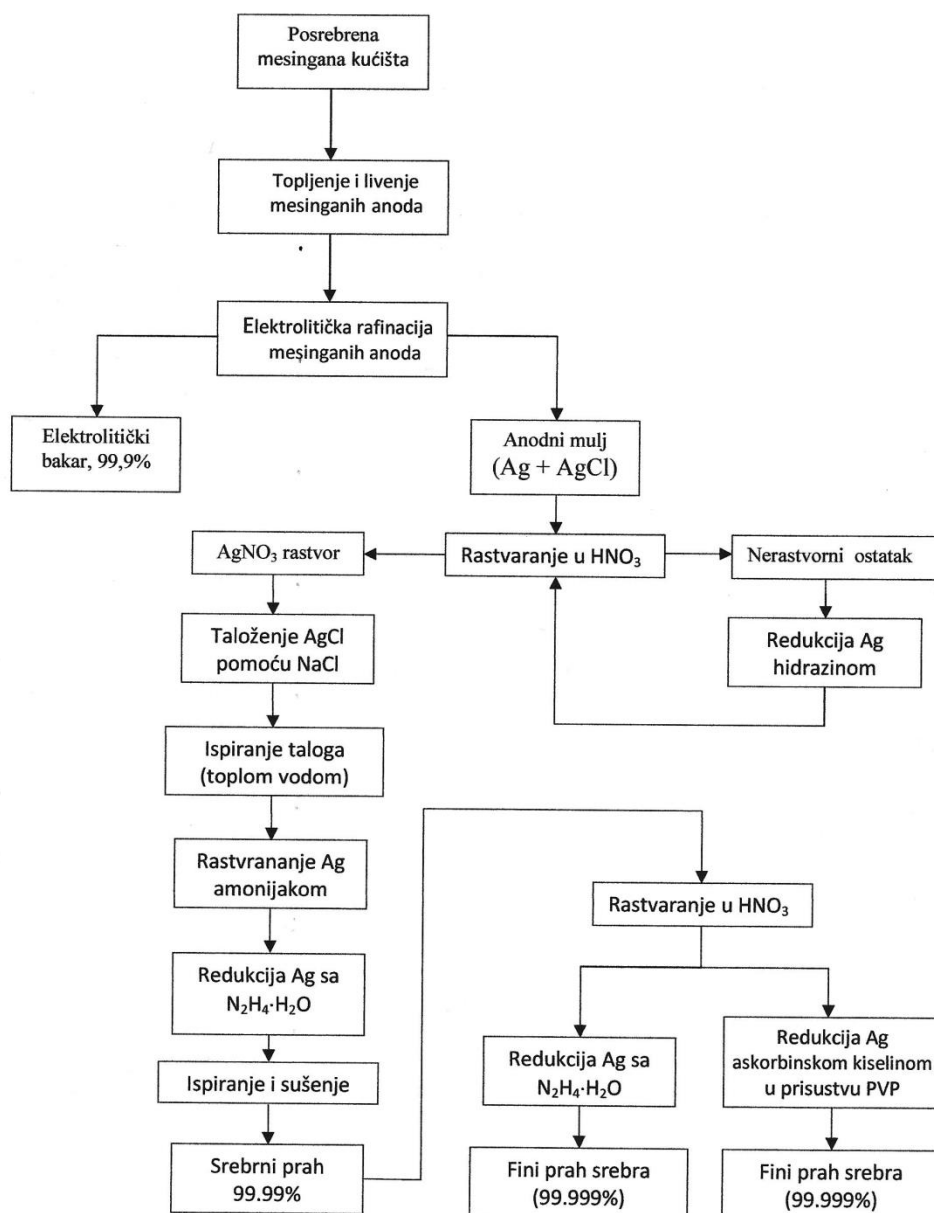
#### 5.1.4 Hidrometalurška rafinacija anodnog mulja

Anodni mulj sa 57,81% srebra je rafinisan tehnološkim postupkom prikazanim na slici 5.1.1. Nečistoće u anodnom mulju bile su: Pb, Fe, Cd i druge. Cilj rafinacije anodnog mulja bio je da se dobije srebro čistoće min. 99,99% u prahu koje se, pored primene za livenje legura Cu-Zn-Ag, može koristiti i u sintermetalurgiji, posebno za električne kontakte (Filipović M. i drugi, 2008.). Za potrebe ove doktorske disertacije zahtevi po pitanju granulometrijskog sastava praha nisu bili od važnosti nego samo čistoća jer je srebro bilo pretopljeno u granule.

Prvi stepen prerade anodnog mulja je njegovo rastvaranje u razblaženoj nitratnoj kiselini (1:1 vol.). Pri rastvaranju anodnog mulja odigravaju se reakcije (5.1) do (5.3):



Gde M predstavlja metale koji grade dvovalentne nitrata: Cu, Pb, Zn i Ni.

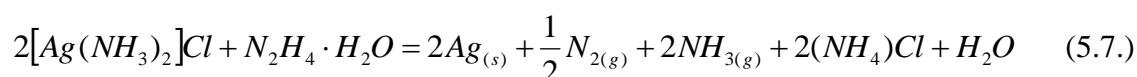
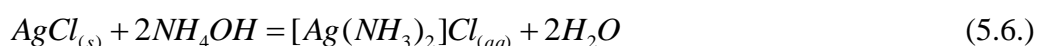


Slika 5.1.1. Tehnološka šema prerade anodnog mulja

Srebro je se odvajati od drugih nečistoća (Cu, Zn i Ni) taloženjem natrijum-hloridom. Hloridnim jonom se taloži i olovo zajedno sa srebrom dok ostale nečistoće ostaju u rastvoru. Taloženje Ag i Pb u obliku hlorida odvija se sledećim reakcijama:



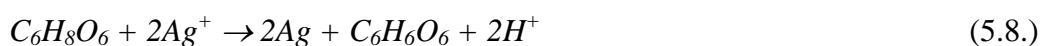
Beli talog nastao paralelnim reakcijama (5.4 i 5.5) predstavlja smešu hlorida srebra i olova. On se ispira vrućom vodom do negativne reakcije na  $Cu^{2+}$  jone (test sa amonijakom) i  $Pb^{2+}$  jone (test sa  $SO_4^{2-}$ ). Nakon toga, prečišćeni talog  $AgCl$  se u amonijačnij sredini (12,5% mas.) redukuje do elementarnog srebra pomoću hidrazin-hidrata, prema sledećim reakcijama:



Dobijeno srebro u prahu se filtrira, ispira destilovanom vodom i apsolutnim etanolom i suši u trajanju od 2 h na 110 °C.

Hemijskom redukcijom mogu se dobiti fini srebrni prahovi veličine čestica ispod 10  $\mu m$ , naročito uz re-precipitaciju i uz podešavanje pH vrednosti. Reducent (hidrazin) treba da se dodaje sporo, kap po kap, uz intenzivno mešanje. Naravno, postoji veliki broj EH metoda za dobijanje nano-čestica (Zhang W. i drugi, 2007.), ali one imaju specifične zahteve i nemaju značaj za masovnu proizvodnju.

Različite metode za dobijanje nanočestica se mogu koristiti i u cilju prečišćavanja srebra. U tom cilju su razvijene brojne metode bazirane na hemijskoj redukciji. One su posebno pogodne ako se želi kontrola veličine i oblika čestica (Bing A. i drugi, 2010.). Razna redukciona sredstva i zaštitna sredstva se koriste zavisno od zahtevane morfologije čestica (Zhang W. i drugi, 2007.). Uz malu modifikaciju ove metode se mogu koristiti za samu rafinaciju ili dobijanje finog praha srebra. Askorbinska kiselina (AK) je često korišćeno redukciono sredstvo (Yang J. i drugi, 2004.); (Elizondo N. i drugi, 2012.) za dobijanje finog praha, mikrokristala i nanočestica srebra. Srebrni joni se redukuju do metalnog srebra AK ( $C_6H_8O_6$ ) u saglasnosti sa sledećom reakcijom (Rao G. G. i Rao T. V. S., 1942.):



Lako kontrolisani proces i visoka čistoća metala su prava alternativa za hidrazin za sve osim jako razblaženih rastvora.

Na morfologiju mikrokristala srebra može se uticati raznim modifikatorima za proces redukcije. Modifikatori su uglavnom površinski aktivne materije ili polimeri koji se koriste za prevenciju agregacije čestica. Polivinilpirolidon (PVP) je najčešće korišćen zaštitni agens i to ne samo za hemijsku redukciju nego i ostale metode dobijanja nano i mikro prahova (W. Zhang i drugi, 2007.). Zbog toga je PVP izabran za ovo istraživanje. Uobičajeno je da se nanočestice dobijaju reakcijom 5.8. iz veoma razblaženih rastvora  $\text{AgNO}_3$  i AK (red veličine  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> ili manje za oba) ali su za dobijanje finih, a ne nanoprahova, korišćene koncentracije od 0,2 mol/dm<sup>3</sup> i za AK i za  $\text{AgNO}_3$  (Tang X. i drugi, 2013.). Za redukciju pomoću formaldehida ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) korišćene su veće koncentracije  $\text{AgNO}_3$  (do 0,865 mol/dm<sup>3</sup>) (A. Bing i drugi, 2010.).

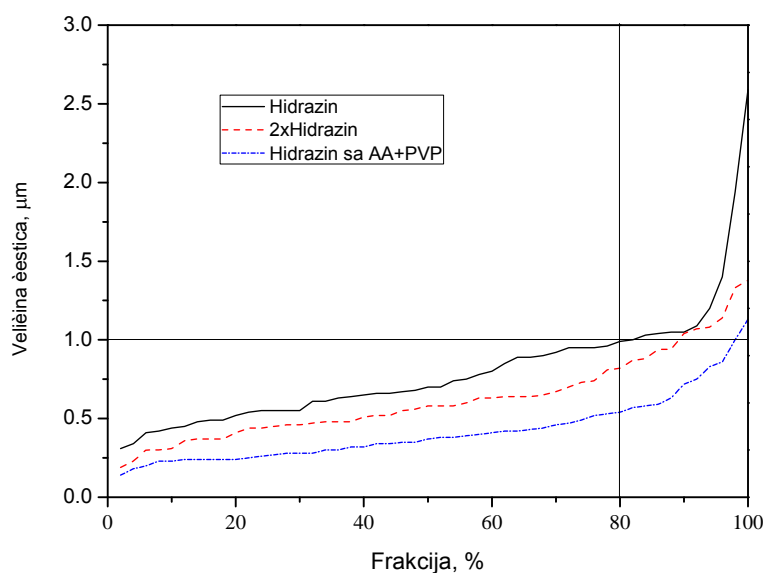
U ovom istraživanju korišćena je koncentracija od 0,1 mol/dm<sup>3</sup> za oba rastvora: srebro nitrata i AK. Koncentracije su postavljene konzervativno, između idealnih za nanočestice i mikrokristalnu strukturu. Detaljno istraživanje parametara nije rađeno jer daleko izlazi iz okvira teme disertacije.

Posle redukcije hidrazin-hidratom (HH) iz nitratinog rastvora dobijen je fin prah srebra čistoće 99,99% u dva od tri ekperimenta, najmanja čistoća Ag iznosila je 99,97%. Za redukciju je korišćen HH u višku. Molarni odnos hidrazina u odnosu na srebro iznosio je 5:1. Za dobijanje srebra veće čistoće, izvršena je rekristalizacija dobijenog praha Ag. U drugom stepenu redukcija korišćeni su: HH i AK kao redukcijona sredstva sa ili bez površinski aktivnih materija (AM). U oba slučaja dobijeno je srebro čistoće 99,999%. Razlika je bila samo u tome što se pri redukciji HH-om bez AM dobija manje uniformna raspodela veličina čestica i prosečno krupnije čestice.

Početni rastvor za ponovnu redukciju (0,1 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{AgNO}_3$ ) bio je termostatiran na  $25,0 \pm 0,5$  °C. Redukcioni rastvor je imao istu zapreminu kao i rastvor  $\text{AgNO}_3$  pri čemu je molarni odnos redukcionog sredstva i srebra iznosio 2:1 za oba eksperimenta (AK i HH).

Softver za granulometrijsku analizu ImageJ<sup>®</sup> nije mogao da se direktno primeni za određivanje granulometrijskog sastva srebrnog praha s obzirom na to da se na SEM slikama (Slike 5.1.3 i 5.1.4) mogu videti slojevi čestica i da se ne može uvrđiti čista granica između njih. Iz tog razloga primenjen je alternativni metod, direktno merenje veličina zrna korišćenjem istog sofvera. Izmereno je 100 čestica za svaki od eksperimenata. Elementarna statistička analiza veličine čestica je data na slici 5.1.2. Sa slike može se videti nesumnjiv uticaj vrste reducenta na veličinu čestica i njenu

distribuciju. Ovaj uticaj je od važnosti samo za upotrebu u elektronici. Na slici 5.1.3. su SEM slike čestica Ag posle prve redukcije sa hidrazin-hidratom (HH), na slici 5.1.4. SEM slike čestica srebra posle dvostruke redukcije HH a na slici 5.1.5. SEM slike čestica srebra dobijenih redukcijom AK u drugoj fazi uz prisustvo PVP-a kao zaštitnog (površinski aktivnog) sredstva.



Slika 5.1.2 Distribucija veličine čestica za različita redukciona sredstva za radukciju Ag Linija obeležena kao "hidrazin" se odnosi na jednostepenu redukciju hidrazinom a ostale dve linije na dve uzastupne redukcije sa dva različita redukciona sredstva.

Osnovni statistički podaci za tri serije podataka datih na slici 5.1.2. dati su u Tabeli 5.1.6.

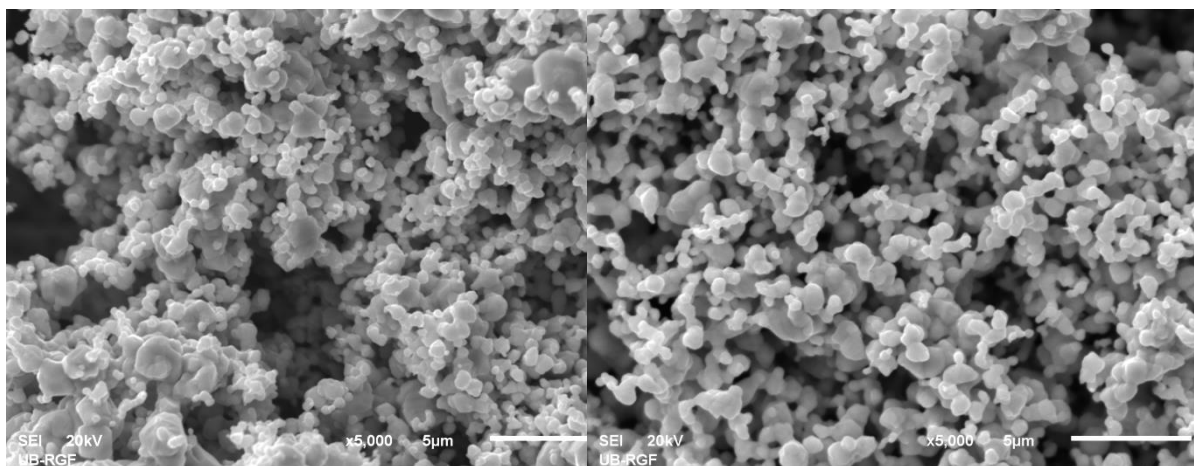
Tabela 5.1.6. Statistička analiza veličine čestica sa slike 5.1.2.

Redukciono sredstvo i vrsta redukcije	Prosečna veličina čestica, $\mu\text{m}$	Korigovana standardna devijacija, $\mu\text{m}$
Hidrazin, jedna redukcija	0,800	0,391
Hidrazin, dve uzastopne redukcije srebra	0,627	0,271
Redukcija hidrazinom uz dodatnu redukciju askorb. kiselinom uz PVP (zašt. sred.)	0,423	0,210

Jasno je da dvostruka redukcija, osim povećane čistoće, utiče i na smanjenje veličine čestica i veću uniformnost ali takođe i da ako se redukcija hidrazinom izvede pažljivo i sporo, može se dobiti prah male i uniformne veličine čestica. Isprekidana linija na slici 5.1.2. naglašava da je 80% čestica srebra manje od  $1,0 \mu\text{m}$  kada je primarna redukcija izvedena hidrazin hidratom. Već posle prve redukcije dobija se srebro čistoće 99,99%.

Pretaložavanjem srebra povećava se njegova čistoća kao i morfologija čestica. Ovim postupkom se postiže značajan uticaj na uniformnost čestica, dok je uticaj na veličinu čestica relativno mali (slika 5.1.2. i Tabela 5.1.6.).

PVP kao aditiv, poboljšava uglačanost i kompaktnost čestica, dok manje utiče na samu veličinu čestica na šta više utiče korišćenje blažih redukcionih sredstava kao što je askorbinska kiselina.



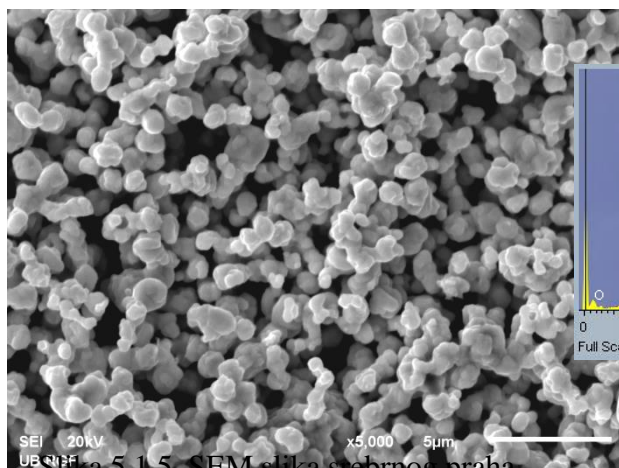
Slika 5.1.3.

SEM slika srebrnog praha dobijenog jednostrukom redukcijom hidrazinom

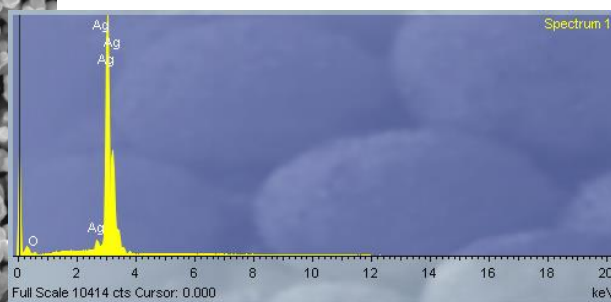
Slika 5.1.4.

SEM slika srebrnog praha dobijenog dvostrukom redukcijom hidrazinom

Jednostruka redukcija hidrazinom proizvodi veoma fin prah (slika 5.1.3.) i može se koristiti za razne namene uključujući i izradu legura za električne kontakte. Još jasnije nego na slici 5.1.2. (80% čestica manje od  $1,0 \mu\text{m}$ ) sa slike 5.1.3. se vidi da su velike čestice zapravo agregati koji formiraju veće sekundarne čestice a sastoje se od čestica manjih od prosečnih sa slike 5.1.4. i imaju veliku uniformnost u veličini. Dvostruka redukcija hidrazinom je značajnija za dobijanje srebra veće čistoće nego u smanjenju veličine čestica praha.



Slika 5.1.5. SEM slika srebrnog praha dobijenog redukcijom HH i naknadnom redukcijom sa AK uz PVP kao zašt. sred.



Slika 5.1.6. EDS spektar za Ag prah dobijen dvostrukom redukcijom HH i AK sa PVP

Redukcija sa AA i PVP unapređuje morfologiju čestica. One su više sferične, manjih dimenzija i bolje uniformnosti ( $0,423 \mu\text{m} \pm 0,210 \mu\text{m}$ ). Dobijeni prah ima većinu čestica veličine ispod jednog mikrometra. EDS analizom utvrđena je čistoća srebra od 100,00% dok je ICP-AES kao preciznija metoda dala rezultat u kategoriji kvaliteta “5 devetki” (99,999%) sa ukupnim sadržajem nečistića manjim od 7,3 ppm. EDS za ostala dva praha daje praktično istu čistoću kao na slici 5.1.5. (100,00% Ag) i ti rezultati nisu dati na posebnim slikama. Čistoća srebra, dobijena ICP-AES metodom, za jednostruku redukciju sa HH iznosi 99,99% a za dvostruku istim redukcionim sredstvom se dobija veća čistoća nego ako je druga faza redukcije izvedena korišćenjem AK. Za dvostruku redukcijom HH, dobija se 4,8 ppm ukupnih nečistoća uz najveću postignutu čistoću srebra (99,9995%).

### 5.1.5. Zaključci (uticaj parametara na proces reciklaže)

Eksperimentalni rezultati predstavljeni u delu reciklaže sekundarnih sirovina pokazuju mogućnost da se od posrebranih mesinganih kućišta dobiju veoma čisti metali, čistoće i do “5N” (“pet devetki”; 99,999%) kao i srebrni prah koji se može koristiti za električne kontakte. Najvažniji tehnološki parametri elektrolitičke rafinacije su: sastav elektrolita i gustina struje. Utvrđeno je da ovi parametri primarno treba da budu stabilni i uz što manje varijacije od utvrđenih optimalnih. Utvrđeni optimalni parametri su:

- Gustina struje od  $120 \text{ A/m}^2$  za primarnu elektrolitičku rafinaciju i  $200\text{--}220 \text{ A/m}^2$  za dodatnu, konsektivnu gde su anode katode iz prve rafinacije.
- Sadržaj  $\text{Cu}^{2+}$  u oblasti  $35\text{--}40 \text{ g/dm}^3$  za primarnu elektrolitičku rafinaciju i  $40\text{--}45 \text{ g/dm}^3$  za dodatnu.

- Sadržaj (“slobodne”)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  od  $180 \pm 10 \text{ g/dm}^3$  za primarnu elektrolitičku rafinaciju i  $200\text{--}220 \text{ g/dm}^3$  za rafinaciju u cilju dobijanja bakra visoke čistoće.

Povećanje katodne gustine struje iznad optimalnih dovodi do lošijeg kvaliteta katodnog bakra za obe faze elektrolitičke rafinacije. U drugoj fazi rafinacije sadržaj aditiva treba povećati ali u manjoj meri, sadržaj hlorida ne sme da pređe 50 ppm.

Procesom rafinacije srebra prikazanom na slici 5.1.1. može se dobiti srebro čistoće 99,99% u obliku finog praha. Neophodna je dodatna redukcija da bi se dobilo srebro čistoće "5 devetki" (99,999%) uz maksimalno dostignutu čistoću od 99,9995%. Redukciona sredstva sa pozitivnijim standardnim redoks potencijalom (“slabija”) kao što je askorbinska kiselina i korišćenje zaštitnog, površinski aktivnog, sredstva kao što je polivinilpirolidon smanjuju veličinu čestica dobijenog praha i poboljšavaju morfologiju, ali ne doprinose povećanoj čistoći dobijenog srebra, nego u maloj meri pogoršavaju ovu osobinu. Utvrđeno je da se fin Ag prah, čestica veličine ispod jednog mikrometra, može dobiti bez specijalnih radnih uslova i da se proces može direktno primeniti i na industrijskom nivou.

Optimalni rezultati dobijeni su za koncentraciju askorbinske kiseline, kao redukcionog sredstva, u koncentraciji od in  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  sa PVP-om kao zaštitnim sredstvom u koncentraciji od 2% masenih. Utvrđene vrednosti parametara mogu se uzeti kao radni u proizvodnji na polu-industrijskim postrojenjima uz korišćenje standardne opreme.

Najveća čistoća, unutar iste kategorije (99,999%) je dobijena za dvostruku redukciju hidrazin hidratom. Ovaj postupak treba koristiti ukoliko se srebro koristi u svrhe van metalurgije praha (sintermetalurgije) i kada je primarni cilj dobiti što čistije srebro, kao što je bilo u ovom istraživanju.

#### **5.1.6. Dobijanje cinka**

Elektrolit se nakon završene elektrolitičke rafinacije dalje tretira u cilju dobijanja cinka. U prvoj fazi prerade se cinkom cementira preostali bakar u elektrolitu. Nakon cementacije bakra elektrolit se podvrgava elektrolitičkoj rafinaciji u cilju dobijanja cinka. S obzirom na to da elektrolit sadrži pored cinka i bakar, nikl, gvožđe, kadmijum, potrebno je rafinaciju cinka izvršiti u dve faze, analogno elektrolitičkoj rafinaciji bakra. Čistoća dobijenog cinka bila je 99,99%.



## 5.2. Topljenje, livenje i termodinamička analiza sistema

### 5.2.1. Korišćeni rastvori i legure u eksperimentalnom radu

#### 5.2.1.1. Sastav legura

Polazni materijali: srebro (99,99%), bakar (99,99%) i cink (99,995%) za pripremu elektroda dobijeni su postupkom reciklaže opisanim u poglavlju 5.1. Postupak priprema elektroda detaljno je opisan u poglavlju 5.2.2. U tom poglavlju je naveden i konačni sastav legura. Po svim standardima za lemne legure (EN 1044, analogni DIN, BS i SPRS) dozvoljeno odstupanje sastava za Ag-Cu-Zn sistem je  $\pm 1\%$  za Ag i Cu i  $\pm 2\%$  za Zn (SRPS EN 1044:2008, 2008.). Cilj je bio dobiti legure sastava uz dozvoljena odstupanja po standardima za sastav legure za tvrdo i meko lemljenje, što je i ostvareno.

Legure su obeležene rimskim brojevima od I do VI. Primarno su ispitivane legure I do III, a kao kontrolne su služile Ag-Cu-Zn legura (V) i dvofazne Ag-Zn (IV) i Cu-Zn (VI). Sastav svih legura dat je u tabeli 5.2.1. Trokomponentne legure su legure za komercijalnu primenu, a dvokomponentne su izabrane da njihov sastav bude sličan očekivanom sastavu faza (5.2.2.), pri čemu je Cu-Zn sastav izabran tako da odgovara standardnoj leguri za komercijalnu primenu.

Tabela 5.2.1. Predviđeni sastav legura koje su predmet istraživanja uz dopuštena odstupanja

Oznaka legure	Sastav legure (predviđeni), mas. %	Dozvoljena odstupanja, mas. %
I	Ag: 60; Cu: 26; Zn: 14	Ag 59–61; Cu 25–27; Zn 12–16
II	Ag: 43; Cu: 37; Zn: 20	Ag 42–44; Cu 36–38; Zn 18–22
III	Ag: 25; Cu: 52,5; Zn: 22,5	Ag 24–26; Cu $\pm 1\%$ ; Zn $\pm 2\%$
IV	Ag: 91, Zn 9	Ag 90–92; Zn 8–10
V	Ag: 40; Cu: 30; Zn: 30	Ag 39–41; Cu 29–31; Zn 28–32
VI	Cu: 72, Zn 28	Cu 71–73; Zn 27–29

#### 5.2.1.2. Radni rastvori

Sve korišćene hemikalije bile su analitičke čistoće (p.a.) proizvođača Merck (Nemačka). Svi rastvori su pripremani korišćenjem ultra čiste vode (GenPure TKA) otpornosti veće

ili jednake  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  i pH vrednosti u granicama  $7,0 \pm 0,3$ . Za merenja su korišćene analitička vaga i vaga visoke preciznosti (navedene u poglavlju 5.1.).

Radni rastvor 3,50 mas. % natrijum hlorida, pripreman je rastvaranjem 35,000 g NaCl u normalnom sudu zapremine 1000 ml, tako što je ukupna masa rastvora bila 1000,00 g. pH vrednost je podešavana na  $\text{pH} = 6,70 \pm 0,15$  dodavanjem kapi rastvora NaOH koncentracije  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  da bi se dobio rastvor bliži neutralnoj vrednosti,  $\text{pH} = 7,00$  (na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , vidi poglavlje 4.2.8.); 3,50 % rastvor NaCl bez ove korekcije je imao prosečnu pH vrednost od 6,45.

Rastvor sintetičke morske vode pripremljen je rastvaranjem hemikalija (23,926 g NaCl, 4,008 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,677 g KCl, 0,196 g  $\text{NaHCO}_3$ , 0,098 g KBr i 0,026 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; volumetrijski su dodati: 53,3 ml rastvora  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  koncentracije  $1,0 \text{ mol/dm}^3$ , 10,3 ml rastvora  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  konc.  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  i 0,9 ml rastvora  $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  konc.  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) u ultračistoj vodi do 1000,000 g (Kester D.R. i drugi, 1967.). pH vrednost je bila podešena na  $\text{pH} = 8,10 \pm 0,05$  sa nekoliko kapi rastvora NaOH konc.  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  kao i kod 3,5% rastvora NaCl (uže granice su zbog puferских osobina koje omogućavaju lakše i preciznije podešavanje pH vrednosti) da bi se dobila ona koja odgovara prirodnoj morskoj vodi ( $\text{pH} = 8,12$ ) i zato što ta pH vrednost približno odgovara prosečnoj za okeansku vodu na planeti: 8,1 (Nemzer B. V. i Dickson A. G., 2005.). Sintetička morska voda (SMR) nije dodatno puferovana. Prosečna vrednost rastvora SMR je bez dodatka NaOH bila 7,86.

Puferovan 3,50 % rastvor NaCl,  $\text{pH} = 8,10 \pm 0,01$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pripremljen je rastvaranjem 35,000 g NaCl u 965,000 g  $0,20 \text{ mol/dm}^3$  boratnom (Palitzsch) puferu (Palitzsch S., 1915.). Boratni pufer bio je mešavina rastvora boraksa ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) konc.  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  i borne kiseline konc.  $0,20 \text{ mol/dm}^3$  u zapreminskom odnosu 315:685 (pre dodatka NaCl, ovaj odnos je po potrebi bio korigovan da bi se dobila tačna pH vrednost). Ovakav pufer ima stalnu molaranost borata od  $0,20 \text{ mol/dm}^3$  bez obzira na odnos dva rastvora. Koristi se u farmaciji (najviše oftalmologiji pri  $\text{pH} = 7,4$ ) i pokriva pH vrednosti od 6,8 do 9,1 u različitim odnosima dva rastvora, kao izotonični reformulisan krajem 60-tih XX veka (Anthony J. i drugi, 1969.).

### 5.2.2. Topljenje, livenje i žarenje elektroda

Visoko čisti metali (Cu, Ag i Zn) dobijeni reciklažom posrebranih mesinganih kućišta korišćeni su za dobijanje legura sistema Cu-Zn-Ag koje su predmet istraživanja ove doktorske disertacije. S obzirom na to da cink i u mnogo manjoj meri srebro i bakar isparavaju u toku procesa, topljenje legura je izvedeno u dve faze. Ovo je naročito izraženo zbog malih šarži mase 40,000 g. Pri proračunu šarže treba uzeti u obzir i odgore metala. Odgor metala, koji pre svega zavisi od oblika metala koji se koristi (prah ili granule) i vrste peći koja se koristi za topljenje, kreće se u granicama 1–1,5% za srebro, 1–1,5% za bakar i 3–6% za cink (Galdin N. M i drugi 1989.). Za prvu fazu topljenja usvojene su sledeće vrednosti odgora: 0% za srebro i bakar i 3% za cink. Topljenje legura je izvedeno u indukcionoj visokofrekventnoj lončastoj peći (OVER - Zagreb). Prva faza je bila praktično priprema predlegura za drugu fazu topljenja i livenja. Hemijski sastav legura nakon prve faze topljenja određen je XRF, SEM-EDS i ICP-AES analizom (za leguru IV samo ICP-AES), a nakon II faze SEM-EDS i ICP-AES analizom. Proračun šarže kao i hemijski sastav legura nakon prve faze je prikazan u tabeli 5.2.2.

Tabela 5.2.2. Hemijski sastav trokomponentne legure Ag-Zn-Cu nakon prvog topljenja i teorijski sastav legura

Maseni %	Ag	Cu	Zn
<b>Legura I(„1“)</b>	<b>60</b>	<b>26</b>	<b>14</b>
Sastav legure	61,21	26,31	12,48
<b>Legura II(„2“)</b>	<b>43</b>	<b>37</b>	<b>20</b>
Sastav legure	44,65	37,89	17,86
<b>Legura III(„3“)</b>	<b>25</b>	<b>52,5</b>	<b>22,5</b>
Sastav legure	25,95	53,68	20,37
<b>Legura V(„5“)</b>	<b>40</b>	<b>30</b>	<b>30</b>
Sastav legure	41,54	31,24	27,22

Sastavi legura nisu bili u standardima dozvoljenim granicama jer je sastav srebra kod legura I i II bio je izvan granice od +1%, kod legure III bakar je bio izvan granice i cink u svim slučajevima. Kod legure V nijedna komponenta nije ispunila dozvoljen sastav po standardu. Odgor cinka bio je veći i kretao se od 12,7 do 16,8% dok je odgor za Cu bio u predviđenim granicama 1 do 1,5% uglavnom na gornjoj granici, ali za Ag (neočekivano)

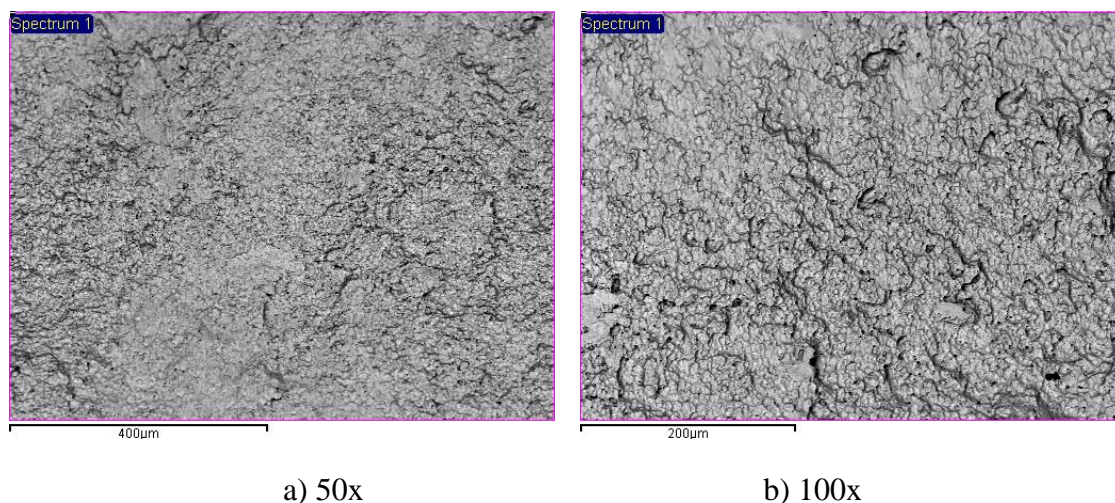
niži od 1%, od 0,2 do 0,6%. Zaključak je da se za male šarže, ispod 50 g (gore navedene su bile 30 ili 40 g), odgovor za cink treba uzeti minimalno 10%, optimalno 12%, da bi sve legure imale ciljani sastav.

Analogno su topljene i livene dvokomponentne legure Ag-Zn i Cu-Zn pri čemu je ciljani sastav bio: Ag 91% i Zn 9% za leguru IV i Cu 72% i Zn 28% za leguru VI.

Dobijeni su sastavi: Ag 92,13%, Zn 7,87% za IV i Cu 73,77% i Zn 26,23% za VI.

SEM slike uz koje su rađene EDS analize posle prve faze topljenja date su kako sledi.

#### Legura Ag60Cu26Zn14



Slika 5.2.1. SEM slike delova površine legure I koji su analizirani pri dva različita uvećanja

Nakon snimanja seta od po 3 analize na svakom od uvećanja (ukupno 6) dobijeni su rezultati (sve vrednosti su u masenim %) prikazani u tabeli.

Tabela 5.2.3. EDS analiza površine ciljane legure Ag60Cu26Zn14

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	25,77	11,33	62,90	100,00
Spektar 2	26,06	11,76	62,18	100,00
Spektar 3	24,81	12,11	63,08	100,00
Sred. Vred.	25,55	11,73	62,72	100,00
Stand. Dev.	0,65	0,39	0,47	
Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	26,40	11,63	61,97	100,00
Spektar 2	26,14	11,37	62,50	100,00
Spektar 3	25,35	11,03	62,61	100,00
Sred. Vred.	25,96	11,68	62,36	100,00
Stand. Dev.	0,54	0,34	0,34	

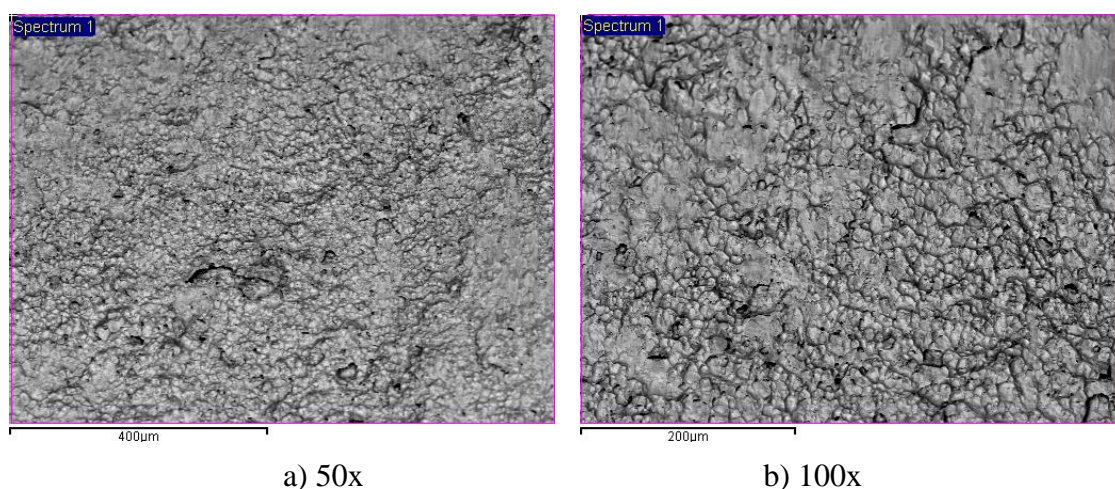
U odnosu na ICP-AES dobijene su nešto veće vrednosti za Ag a manje za Cu i Zn. I po EDS metodi sastav legure se ne uklapa u standardna odstupanja.

XRF analiza rađena je na 5 do 10 mesta na leguri (dve osnove i više po dužini valjka) za svaku od njih. Prosečan sastav dobijen ovom metodom bio je:

Ag: 59,31%    Zn:11,53%    Cu: 28,76%

U odnosu na ICP-AES dobijene su manje vrednosti za Ag i Zn a veće za Cu.

#### Legura Ag43Cu37Zn20



Slika 5.2.2. SEM slike delova površine legure II koji su analizirani pri dva različita uvećanja

Nakon snimanja seta od po 3 analize na svakom od uvećanja (ukupno 6) dobijeni su rezultati (sve vrednosti su u masenim %) prikazani u tabeli.

Tabela 5.2.4. EDS analiza površine ciljane legure Ag43Cu37Zn20

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	36,74	17,70	45,56	100,00
Spektar 2	37,18	17,33	45,49	100,00
Spektar 3	37,54	17,78	44,68	100,00
Sred. Vred.	37,15	17,60	45,25	100,00
Stand. Dev.	0,40	0,24	0,49	
Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	37,35	17,65	45,00	100,00
Spektar 2	37,18	17,52	45,30	100,00
Spektar 3	38,67	17,70	43,63	100,00
Sred. Vred.	37,74	17,62	44,64	100,00
Stand. Dev.	0,82	0,09	0,89	

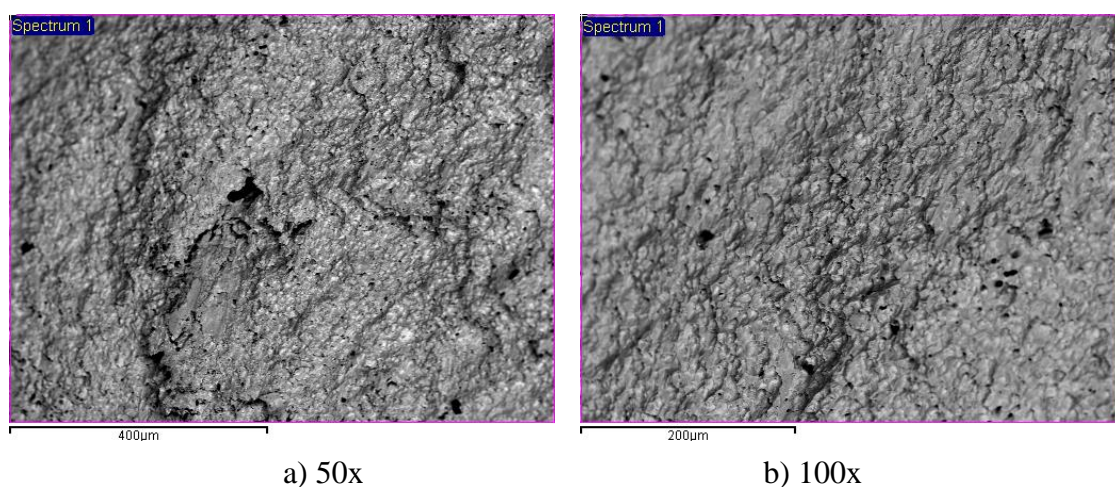
U odnosu na ICP-AES dobijene su veće vrednosti za Ag a nešto manje za Zn. I po EDS metodi sastav legure se ne uklapa u standardna odstupanja.

XRF analiza rađena je na 5 do 10 mesta na leguri (dve osnove i više po dužini valjka) za svaku od njih. Prosečan sastav dobijen ovom metodom bio je:

Ag: 45,44%    Zn:16,44%    Cu: 38,12%

U odnosu na ICP-AES dobijene su manje vrednosti za Zn a veće za Cu i naročito Ag. XRF je pokazao rezultate slične EDS analizi ali uz još veće ekstreme za Ag i Zn.

#### Legura Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub>



Slika 5.2.3. SEM slike delova površine legure III koji su analizirani pri dva različita uvećanja. Nakon snimanja seta od po 3 analize na svakom od uvećanja (ukupno 6) dobijeni su rezultati (sve vrednosti su u masenim %) prikazani u tabeli. Legura je poroznija od legura I i II kao što se zapaža na slici.

Tabela 5.2.5. EDS analiza površine ciljane legure Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub>

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	50,99	19,72	29,29	100,00
Spektar 2	51,02	19,95	29,03	100,00
Spektar 3	52,44	20,17	27,39	100,00
Sred. Vred.	51,48	19,94	28,57	100,00
Stand. Dev.	0,83	0,23	1,03	
Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	51,37	19,56	29,08	100,00
Spektar 2	52,16	20,31	27,53	100,00
Spektar 3	52,67	19,79	27,54	100,00
Sred. Vred.	52,07	19,89	28,05	100,00
Stand. Dev.	0,66	0,39	0,89	

U odnosu na ICP-AES dobijene su veće vrednosti za Ag a nešto manje za Zn što je karakteristično za sve tri legure i očigledan je šablon (sa većom razlikom kod Ag). I po EDS metodi sastav legure se ne uklapa u standardna odstupanja.

XRF analiza rađena je na 5 do 10 mesta na leguri (dve osnove i više po dužini valjka) za svaku od njih. Prosečan sastav dobijen ovom metodom bio je:

Ag: 24,47%    Zn:19,84%    Cu: 55,69%

U odnosu na ICP-AES dobijena je nešto manja vrednost za Zn (slična EDS-u) i za Ag (cca. -1%) a veća za Cu (oko +2%). Tendencija je da XRF pokazuje veće vrednosti za najzastupljeniju komponentu (u sva tri slučaja) i manje za onu sa najmanjim sadržajem mada je sadržaj cinka bio značajno manji samo kod legure II a približno jednak EDS analizi kod I i III. XRD je u dobroj saglasnosti sa EDS-om a obe metode tek delimično sa ICP-AES što je delom i zbog toga što mere sastav na površini.

S obzirom na to da su se hemijski sastavi izlivenih legura nakon prve faze topljenja razlikovali od predviđenih, legure su pretopljene. Hemijski sastav legura nakon druge faze je prikazan u tabeli 5.2.3. Konačan sastav dvokomponentnih legura bio je: Ag 91,20%, 8,80% za IV i Cu 72,81% i 27,19% za VI.

Tabela 5.2.3. Hemijski sastav legure nakon topljenja i žarenja i teorijski sastav legura

%	Ag	Cu	Zn
<b>Legura I</b>	<b>60</b>	<b>26</b>	<b>14</b>
Sastav legure	60,53	25,76	13,71
<b>Legura II</b>	<b>43</b>	<b>37</b>	<b>20</b>
Sastav legure	43,51	37,69	18,80
<b>Legura III</b>	<b>25</b>	<b>52,5</b>	<b>22,5</b>
Sastav legure	25,37	52,40	22,23
<b>Legura IV</b>	<b>40</b>	<b>30</b>	<b>30</b>
Sastav legure	40,90	30,84	28,26

Uzorci su liveni u grafitne kalupe prečnika Ø8,0 mm. Izliveni uzorci su mehanički obrađeni na strugu do prečnika Ø7,14 mm.

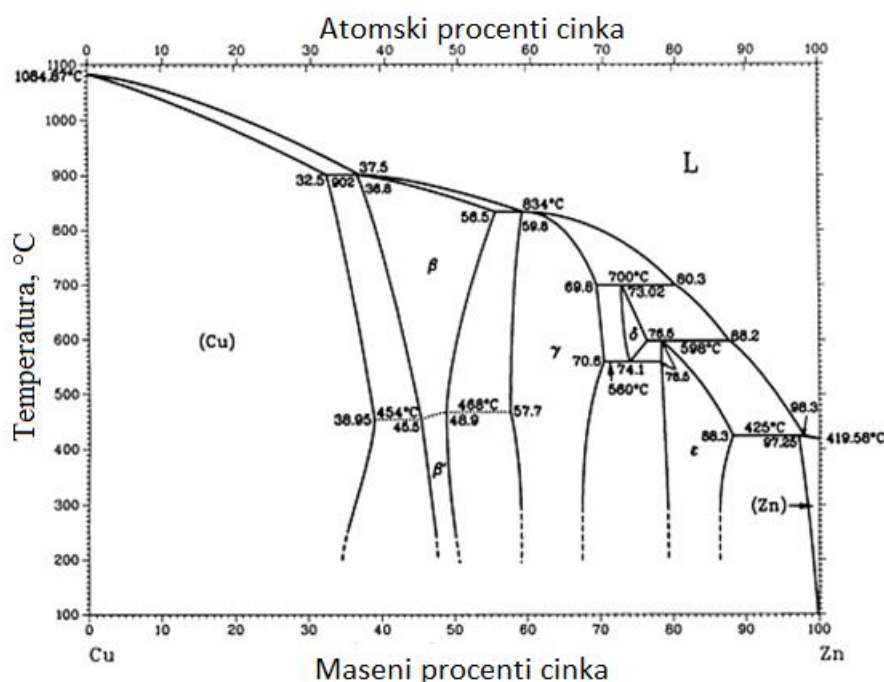
Žarenje legura je izvedeno na temperaturi od 600 °C u trajanju od 24 h u komornoj električnoj peći (Instrumentarija – Zagreb) u struji azota. Uzorci su hlađeni u peći 12 h takođe u struji azota.

Hemijski sastav ovih legura određen je ICP-OES metodom. Usvojen odgor za cink je bio je 10%, za Cu 1,0% i Ag0,5% a pre toga je izvršena korekcija sastava na približno ciljani sastav zbog većeg odstupanja posle prve faze topljenja. Odgori Ag i Cu bili su blizu očekivanih a cinka od 9,3 do 11,9%. Kada se topi predlegura, odgori su manji. Deo cinka je sigurno izgubljen prilikom homogenizacijskog žarenja na 600 °C pa je njegov sadržaj u legurama nešto niži od ciljanog ali u dozvoljenim granicama.

Nakon mehaničke pripreme i žarenja uzorci su zatopljeni u teflon.

### 5.2.3. Trojni sistem Ag-Cu-Zn i njegove faze; binarni sistemi Cu-Zn, Ag-Zn i Ag-Cu

Osnova za termodinamičko razmatranje trojne legure sistema Ag-Cu-Zn i konstrukciju faznih dijagrama su fazni dijagrami binarnih sistema Ag-Zn i Cu-Zn, njihovih faza, eutektičkih ili peritiktičkih tačaka koje se prenose u trokomponentni dijagram. Ovo je posledica velike rastvorljivosti u čvrstom stanju cinka u oba metala dok su međusobna rastvorljivost Ag i Cu ograničena.



Slika 5.2.4. Fazni dijagram sistema Cu-Zn (Miodownik, A. P., 1990.)



Prelazne faze kod sistema Cu-Zn su:

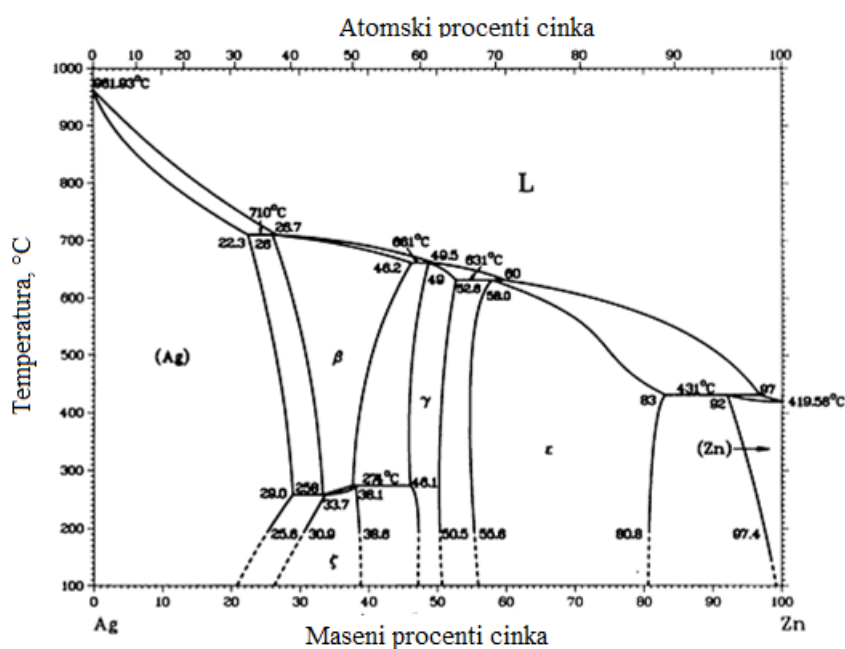
$\beta$  – između koncentracija cinka: 36,8 do 56,5 mas. %

$\beta'$  – između koncentracija cinka: 45,5 do 50,7 mas. % (CuZn)

$\gamma$  – između koncentracija cinka: 57,7 do 70,6 mas. % (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>)

$\delta$  – između koncentracija cinka: 73,02 do 76,5 mas. % (CuZn<sub>3</sub>)

$\varepsilon$  – između koncentracija cinka: 78,5 do 88,3 mas. %



Slika 5.2.5. Fazni dijagram sistema Ag-Zn (Andrews K.W. i drugi, 1941.)

Kod Ag-Zn sistema prelazne faze su:

$\zeta$  – između koncentracija cinka: 26 do 38,8 mas. %

$\beta$  – između koncentracija cinka: 26 do 46,2 mas. %

$\gamma$  – između koncentracija cinka: 46,1 do 52,6 mas. % (Ag<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>)

$\varepsilon$  – između koncentracija cinka: 54,3 do 83 mas. %

Uz prelazne tu su i osnovne faze sa velikim udelom jedne od komponenti:

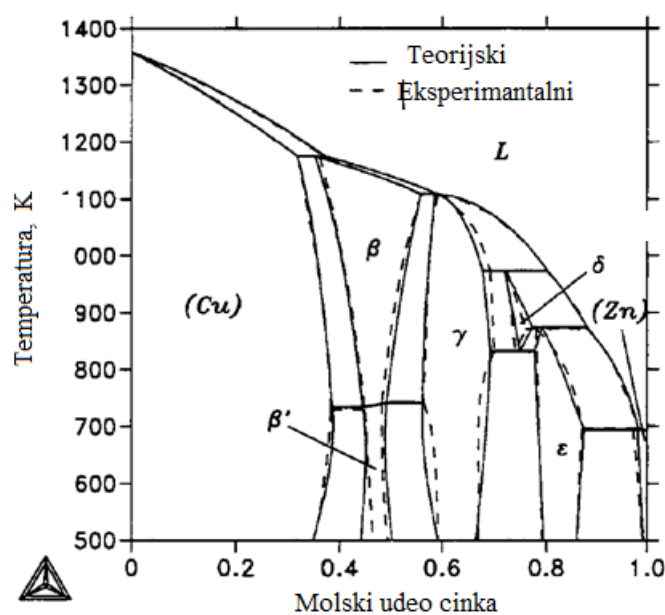
za sistem Cu-Zn to su: „(Cu)“ faza,  $\alpha$ -mesing (u opsegu koncentracija cinka od 0 do 38,95%) i „(Zn)“ (cinkom bogata faza) ili  $\eta$ -faza (u opsegu koncentracija cinka od 97,25 do 100%);

za sistem Ag-Zn to su: „(Ag)“ ili  $\alpha$ -faza (u opsegu koncentracija cinka od 0 do 29,0%) i „(Zn)“ faza (u opsegu koncentracija cinka od 92 do 100%).

Fazni dijagrami Cu-Zn proučavani su eksperimentalno od strane Masalskog (Massalski) i saradnika (Massalski T. B. i drugi, 1986.), a termodinamičke kalkulacije su uradili Spencer i Kovalski (Spencer P. J., 1986.); (Kowalski M. i Spencer P. J., 1993.). Ovako dobijeni dijagrami su slični međusobom i sa prikazanim na slici 5.2.1. prikazani su na slici 5.2.3. Za najvažniju ravnotežu za temu disertacije podaci su navedeni u tabeli 5.2.7.

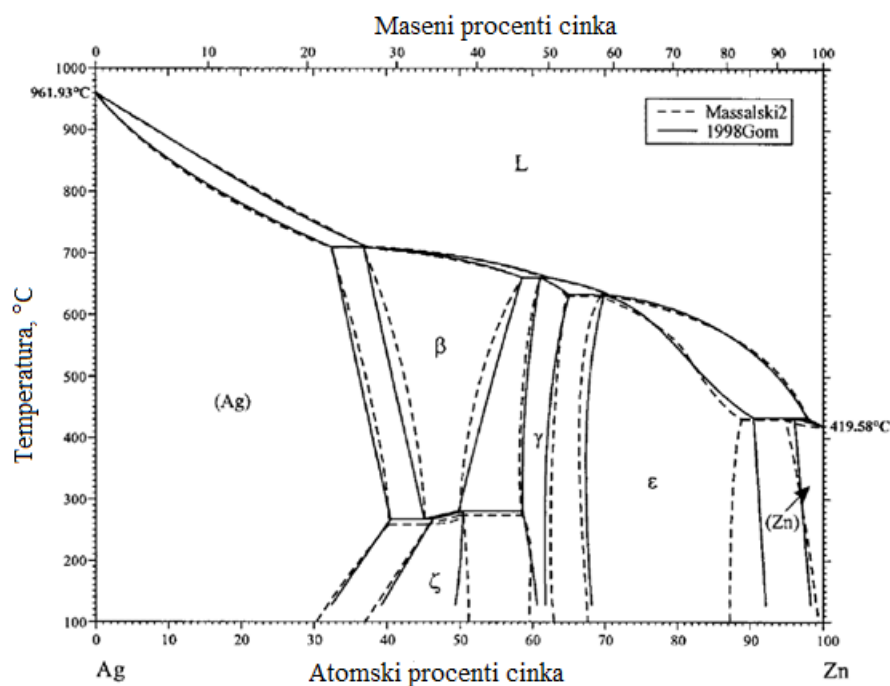
Tablela 5.2.7. Eksperimentalna i izračunata invariantna ravnoteža (Kowalski M. i Spencer P. J., 1993.)

Peritektička ravnoteža	Temperatura, K		Faze	Sadržaj Zn, at. %	
	Eksperiment	Kalkulacija		Eksperiment	Kalkulacija
(Cu) + L $\leftrightarrow$ $\beta$	1176	1176	(Cu)	31,9	31,9
			$\beta$	36,1	35,3
			L	36,8	37,3



Slika 5.2.6. Komparacija eksperimentalnog faznog dijagrama (Massalski T.B. i drugi, 1986.) sa računski dobijenim faznim dijagramom (Kowalski M. i Spencer P. J., 1993.)

Za sistem Ag-Zn je od strane Masalskog i saradnika usvojen dijagram na slici 5.2.2. koji je ostao referentan kao eksperimentalno utvrđen i do današnjih dana. Na slici 5.2.4. je on prikazan isprekidanom linijom a termodinamička procena (kalkulacija) ovog sistema (Gómez-Acebo T., 1998.) je prikazana punom linijom na istom Ag-Zn faznom dijagramu.



Slika 5.2.7. Uporedni fazni dijagram sistema Ag-Zn (H. Okamoto, 2002.)

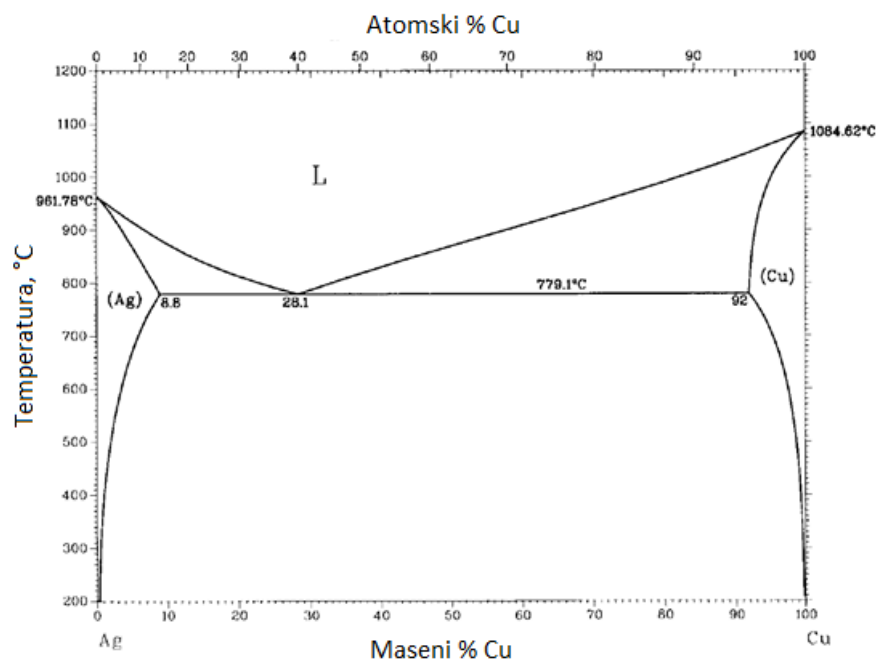
Ravnoteža od važnosti za temu disertacije podaci su navedeni u tabeli 5.2.8., gde su upoređivani eksperimentalni rezultati (T. Massalski, 1990.) sa računskim.

Tabela 5.2.8. Eksperimentalna i izračunata invariantna ravnoteža (Gómez-Acebo T., 1998.)

Peritektička ravnoteža	Temperatura, K		Faze	Sadržaj Zn, at. %	
	Eksperiment	Kalkulacija		Eksperiment	Kalkulacija
$\alpha + L \leftrightarrow \beta$	983	983	$\alpha$	32,1	32,5
			$\beta$	36,7	37,1
			L	37,5	37,4

Rezultati su potvrđeni novijem radu (Živković D. i drugi, 2013.) u kome su dodatno ispitivane i osnovne osobine (tvrdoća i električna provodljivost) u zavisnosti od sastava legure.

Binarni sistem Ag-Cu je mnogo jednostavniji od prethodna dva i predstavlja tipičan eutektički sistem, čiji je fazni dijagram prikazan na slici 5.2.5. Granice likvidus i solidus linija utvrđivane su eksperimentalno u radovima od 1897. do 1970. Eutektička temperatura je od 1897. do 1963. utvrđena u granicama od 777 do 780 °C. U novijoj termalnoj analizi (Moser H. i drugi, 1963.) gde su korišćeni visoko čisti polazni materijali (>99,9% Cu, 99,994% Ag) utvrđena je vrednost od  $779,1 \pm 0,08$  °C i ova vrednost je prihvaćena i u novijoj literaturi. Sastav eutektikuma su utvrđivani u granicama od 39,8 do 41 at.% Cu u radovima od 1907. do 1932. Vrednost od 39.9 at.% Cu ima neizvesnost manju od 0,2 at. % i usvojena je i posle termodinamičkih kalkulacija (Subramanian P. R. i Perepezko J. H., 1993.).



Slika 5.2.8. Fazni dijagram sistema Ag-Cu (Subramanian P. R. i Perepezko J. H., 1993.)

Ceo sistem se sastoji iz tri ravnoteže i može biti pregledno predstavljen, kao što je prikazano u tabeli 5.2.6:

Tablela 5.2.6. Ravnoteže i značajne tačke sistema Ag-Cu

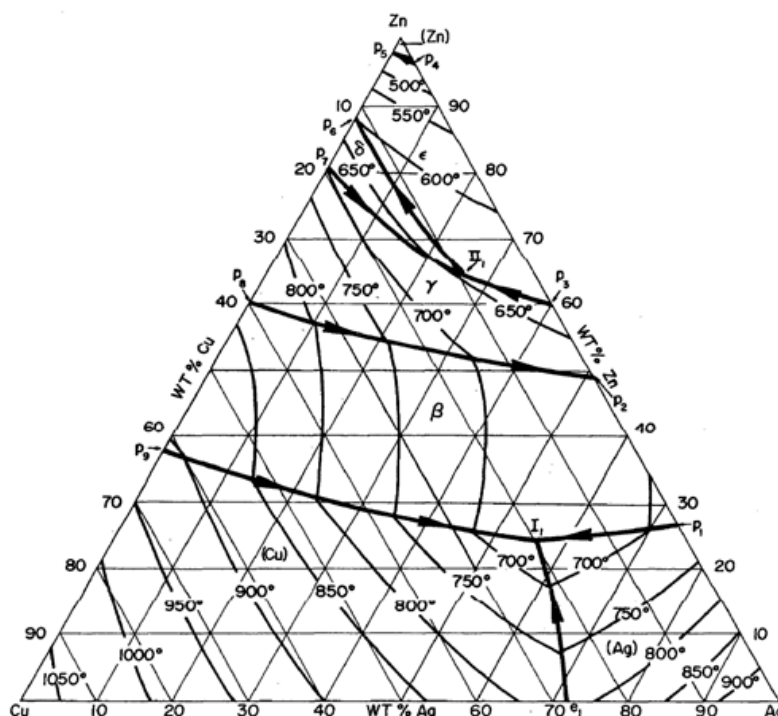
Reakcija	Sastav odgovarajućih faza, at. % Cu			Temperatura, °C	Tip reakcije
Ag ↔ L	0			961,78	Topljenje
L ↔ (Ag) + (Cu)	39,9	14,1	95,1	779,1	Eutektička
Cu ↔ L	100			1084,62	Topljenje

*Trokomponentni sistem Ag-Cu-Zn*

Sve ispitivane legure pripadaju ovom sistemu. Na slici 5.2.6. su prikazane likvidus udoline koje se protežu od binarnih eutektičkih ili peritektičkih tačaka u ternarno polje. Dve kontinualne udoline (od  $p_4$  do  $p_5$  i  $p_8$  do  $p_2$ ) su formirane, a druge se spajaju na zaravni četvorofazne ravnoteže. Postoje dve takve ravnoteže koje uključuju i L (likvidus) fazu, od kojih je samo jedna od značaja za ispitivane legure:

$L = (Cu) + (Ag) + \beta$ , na temperaturi od 665 °C i sastava faza:

Faze	Cu, mas. %	Ag, mas. %	Zn, mas. %	Faze	Cu, mas. %	Ag, mas. %	Zn, mas. %
L	20	56	24	(Cu)	63	9	28
$\beta$	23	50	27	(Ag)	5	75	20



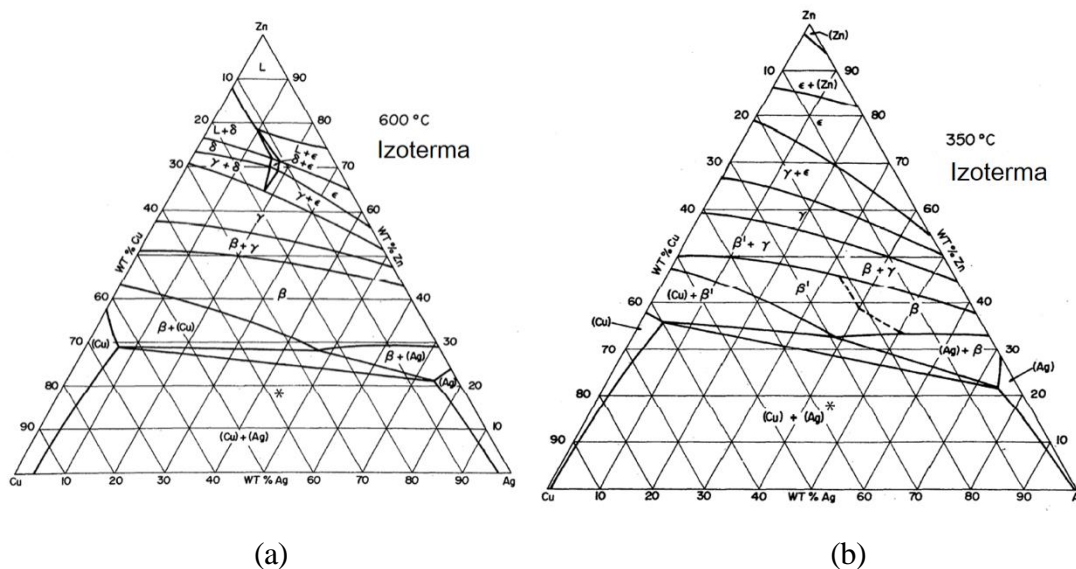
Slika 5.2.9. Likvidus dijagram sistema Ag-Cu-Zn

Kao što je navedeno u prethodnom tekstu, postoji 9 prelaznih faza u binarnim sistemima Cu-Zn i Ag-Zn ali nije nađena ternarna prelazna faza u sistemu. U trojnom sistemu Ag-Cu-Zn ne postoji četvorofazna ravnoteža u čvrstom stanju (Chang Y.A. i drugi, 1977.).

Topljenje je praćeno brzim hlađenjem u grafitnim kokilama. Kasnijim homogenizacionim žarenjem na 600 °C i laganim hlađenjem u peći za žarenje (5.2.2.) dobijen je sastav faza koji odgovara prelazu između temperature žarenja i temperature od 350 °C ispod koje je brzina difuzije u čvrstoj fazi zanemarljivo mala da bi bitnije uticala na fazni sastav.

Na slici 5.2.7. prikazane su izoterme na temperaturama od 600 °C (a) i 350 °C (b).

Sastav legura je obeležen na slikama i lako je uočiti da prilikom hlađenja sa temperature žarenja za legure „1“ do „3“ ne postoji mogućnost faznih transformacija. Sve tri legure se nalaze u dvofaznom području gde su stabilne dve faze, bakrom bogata (Cu) i srebrom bogata (Ag). Legura „4“ je na 600 °C u oblasti dvofaznog područja, (Cu) i  $\beta$  dok je na 350 °C na granici dvofaznog, (Cu) + (Ag), i trofaznog: (Cu) + (Ag) +  $\beta$ .

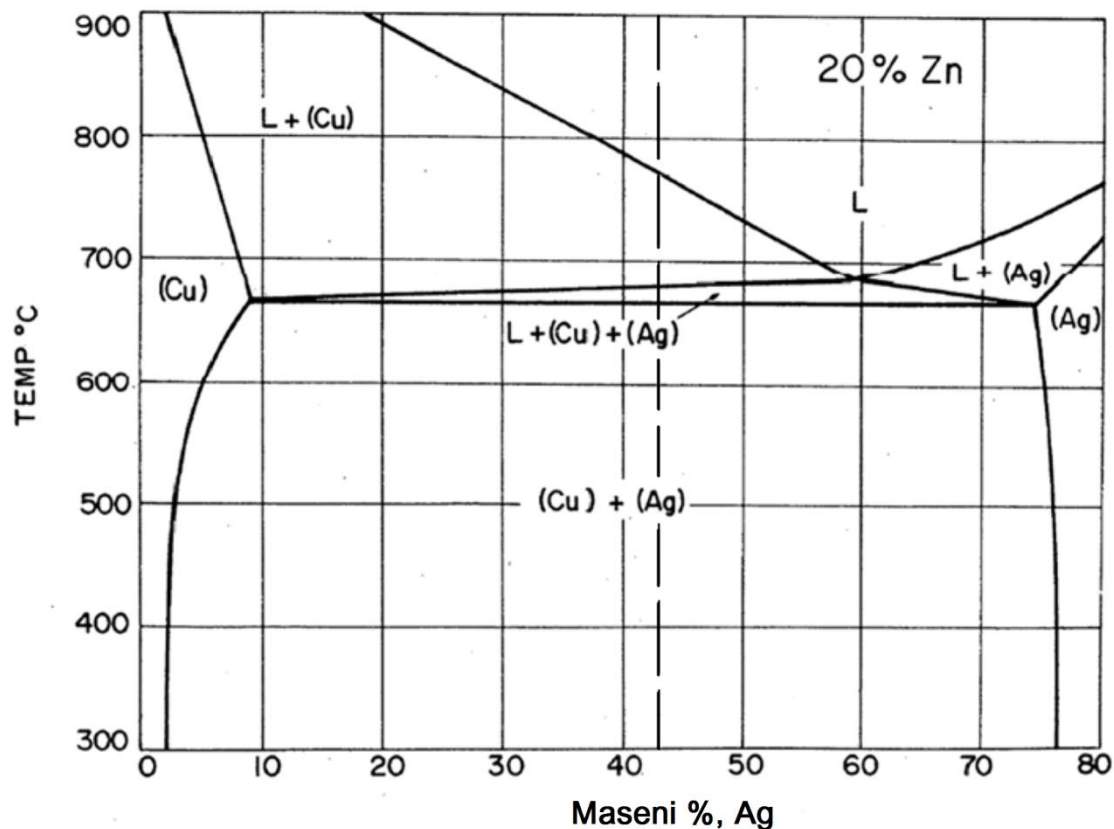


5.2.7. Izotermometarnog Ag-Cu-Zn faznog dijagrama a) na 600 °C i b) na 350 °C (Chang Y.A. i drugi, 1977.).

Za legure „1“ do „3“, dvofazna struktura je potvrđena XRD metodom kao i SEM/EDS-om i metalografijom (optičkom mikroskopijom). Legura „4“ koja je ostala u dozvoljenom sastavu za 40-30-30 komercijalnu leguru ( $\pm 1\%$  za Cu i Ag i  $\pm 2\%$  za Zn) ima dvofaznu strukturu, (Cu) i (Ag) pri čemu je (Cu) na samom prelazu između  $\alpha$  i  $\beta$  faze za dvokomponentni sistem Cu-Zn (Slika 5.2.4.) tj. na samoj solidus liniji  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . XRD je ovu fazu detektovao tako da je indetifikovana kao  $\beta$ -(Cu-Zn) sastava 64% Cu i 36% Zn (Slike 5.2.4. i 5.2.6.).

Nesumnjiva struktura za legure „1“ do „3“ može se još jasnije videti na slici 5.2.8. koja potvrđuje dvofaznu strukturu u čvrstom stanju za leguru „2“ sastava datog u tabeli 5.2.6. (približnog i ciljanog (mas.): 43%Ag, 37%Cu i 20%Zn). Bez obzira na režim solidifikacije i kasnijeg toplotnog tretmana legure uvek su prisutne: srebrom bogata  $\alpha$ -faza (Ag) i bakrom bogata  $\alpha$ -faza (Cu), što je jasno prikazano isprekidanom linijom koja predstavlja sastav legure (43% Ag i 37% Cu). Obe faze imaju površinski centriranu kubnu

strukturu. Sastav faza zavisi od: režimaočvršćavanja i naknadnog toplotnog tretmana. Za pripremljene uzorke legura sastav je procenjen termodinamičkim kalkulacijama i eksperimentalnim metodama.



5.2.8. Izopleta za Ag-Cu-Zn ternarni fazni diagram za 20 mas. % Zn

(Chang Y. A. i drugi, 1977.)

Faze (Cu) i (Ag) su u suštini ternarni sistemi, koji se asimptotski približavaju dvofaznim samo u posebnim slučajevima, sa niskim sadržajem Cu u Ag-bogatoj fazi (pretežno i praktično Ag-Zn) i obratno. Glavna razlika u strukturi pri očvršćavanju i žarenju za svaku leguru „1“, „2“ ili „3“, koje su slične i po tome (vidi tekst koji sledi), su različiti sastavi fazana različitim ravnotežnim temperaturama u čvrstom stanju. Kod svih ovih legura, rastvorljivost u čvrstom stanju bakra u (Ag) fazi i srebra u (Cu) fazi, opada sa temperaturom što kao posledicu ima sve niži sadržaj Ag u Cu bogatoj fazi i Cu u Ag bogatoj fazi, kako je prikazano u tabeli 5.2.7 za leguru „2“ i datim ravnotežnim sastavima faza na temperaturama 25 °C i 350 °C za legure „1“, „3“ i „5“ u daljem tekstu.

Svi termodinamički proračuni rađeni su u PANDAT softveru (Cao W. i drugi, 2009.) što je posebno naglašeno kod tabele 5.2.10.

### 5.2.4. Termodinamička analiza i procena faznog sastava legura sistema Ag-Cu-Zn

Termodinamička procena faznog sastava legure („1“):

1) Tačka kalkulacije: temperatura = 298,15 K (25 °C), pritisak =  $10^5$  Pa

Sastav sistema Ag-Cu-Zn:

Ag : stehiometrijski,  $x = 0,4716$ ; maseno,  $w = 0,600$

Cu : stehiometrijski,  $x = 0,3469$ ; maseno,  $w = 0,260$

Zn : stehiometrijski,  $x = 0,1815$ ; maseno,  $w = 0,140$

Izračunate su dve stabilne faze:

Faza FCC\_A1, (Cu): udeo = 0,4768

$x[\text{Ag}] = 1,699 \cdot 10^{-5}$  (wt[Ag] = 28,63 ppm)

$x[\text{Cu}] = 0,7275$  (wt[Cu] = 72,18 %)

$x[\text{Zn}] = 0,2725$  (wt[Zn] = 27,82 %)

Faza FCC\_A1, (Ag): udeo = 0,5232

$x[\text{Ag}] = 0,9014$  (wt[Ag] = 93,78 %)

$x[\text{Cu}] = 1,620 \cdot 10^{-5}$  (wt[Cu] = 9,93 ppm)

$x[\text{Zn}] = 0,09860$  (wt[Zn] = 6,22 %)

2) Tačka kalkulacije: temperatura = 623,15 K (350 °C), pritisak =  $10^5$  Pa

Sastav sistema Ag-Cu-Zn (identičan kao kod prethodne tačke za istu leguru)

Izračunate su dve stabilne faze:

Faza FCC\_A1, (Cu): udeo = 0,4544

$x[\text{Ag}] = 7,04 \cdot 10^{-3}$  (wt[Ag] = 1,181 %)

$x[\text{Cu}] = 0,7496$  (wt[Cu] = 74,08 %)

$x[\text{Zn}] = 0,2433$  (wt[Zn] = 24,74 %)

Phase FCC\_A1, (Ag): udeo = 0,5456

$x[\text{Ag}] = 0,8585$  (wt[Ag] = 90,93 %)

$x[\text{Cu}] = 0,01151$  (wt[Cu] = 0,718 %)

$x[\text{Zn}] = 0,1300$  (wt[Zn] = 8,350 %)

U praktičnom smislu se ravnotežni sastavi faza na 350 °C za leguru „1“ mogu aproksimirati dvofaznim sistemima: Ag91-Zn9 i Cu75-Zn25.



Termodinamička procena faznog sastava legure („2“):

Tabela 5.2.10. Ravnotežni sastavi faza, izračunati korišćenjem PANDAT softvera (Cao W. i drugi, 2009.) i udeo faza u ukupnom sastavu legure za Ag<sub>43,5</sub>Cu<sub>37,7</sub>Zn<sub>18,8</sub> leguru na različitim temperaturama, u oblasti od 623,15K do 873,15K pri na atmosferskom pritisku ( $p = 10^5$  Pa).

Temperatura	(Faze)		(Ag)			(Cu)		
623,15K	Udeo faze u sast. leg. %		36,92			63,08		
	Koncentracija elemenata		Ag	Cu	Zn	Ag	Cu	Zn
		Atomski %	83,70	1,23	15,07	0,81	72,52	26,67
		Maseni %	89,46	0,77	9,77	1,35	71,57	27,08
673,15K	Udeo faze u sast. leg. %		37,16			62,84		
		Atomski %	82,41	1,95	15,64	1,25	72,37	26,38
		Maseni %	88,58	1,23	10,19	2,08	71,21	26,71
723,15K	Udeo faze u sast. leg. %		37,41			62,59		
		Atomski %	80,86	2,92	16,22	1,84	72,08	26,08
		Maseni %	87,50	1,86	10,64	3,07	70,63	26,30
773,15K	Udeo faze u sast. leg. %		37,69			62,31		
		Atomski %	78,99	4,21	16,80	2,63	71,60	25,77
		Maseni %	86,19	2,70	11,11	4,35	69,80	25,85
873,15K	Udeo faze u sast. leg. %		38,29			61,71		
		Atomski %	74,11	7,92	17,97	4,91	69,96	25,13
		Maseni %	82,65	5,20	12,15	8,01	67,16	24,83

Izračunati ravnotežni sastavi faza za leguru „2“ sastava dobijenog nakon dvofaznog topljenja i livenja (Tabela 5.2.6.) za sistem na 623,15 K (350 °C) i temperaturi žarenja 873,15 K (600 °C) su prikazani u Tabeli Tabela 5.2.10. i neznatno se razlikuju u odnosu na (generičku) leguru Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub>. Na obe temperature, stabilne su dve faze i obe imaju FCC\_A1 strukturu ( $\alpha$ -faze) i predstavljaju (Ag) i (Cu) faze u kojima su Zn i Cu

rastvoreni u prvoj i Zn i Ag u drugoj, respektivno. Iz tabele je evidentno da udeo (Cu) faze progresivnoopada sa temperaturom očvršćavanja. Sadržaj (u at. %) srebra u (Cu) fazi je upetostručen na 873,15K u odnosu na 623,15 K a bakra u (Ag) fazi više nego šestostruko veći. Ova promena sastava može biti veoma važna za elektrohemijsko ponašanje. Sporije (ravnotežno) hlađenje daje jednostavniji sistem u EH smislu. Kaljenje nakon žarenja na višim temperaturama može da uzorkuje nešto otporniju (Cu) fazu zbog značajnog sadržaja srebra ali manje otpornu (Ag) fazu zbog manjeg sadržaja Ag i većeg sadržaja Zn u njoj.

Kod legure sastava Ag43-Cu37-Zn20, PANDAT na 25 °C predviđa stabilnu  $\beta'$  Cu-Zn fazu:

Tačka kalkulacije: temperatura = 298,15 K (25 °C), pritisak =  $10^5$  kPa

Sastav sistema Ag-Cu-Zn:

Ag : stehiometrijski,  $x = 0,3098$ ; maseno,  $w = 0,430$

Cu : stehiometrijski,  $x = 0,4525$ ; maseno,  $w = 0,370$

Zn : stehiometrijski,  $x = 0,2377$ ; maseno,  $w = 0,200$

Izračunate su tri stabilne faze:

Faza FCC\_A1, (Ag): udeo = 0,3494

$x[\text{Ag}] = 0,8866$  (wt[Ag] = 92,80 %)

$x[\text{Cu}] = 1,83 \cdot 10^{-5}$  (wt[Cu] = 11,27ppm)

$x[\text{Zn}] = 0,1134$  (wt[Zn] = 7,20 %)

Faza FCC\_A1, (Cu): udeo = 0,5817

$x[\text{Ag}] = 2,111 \cdot 10^{-5}$  (wt[Ag] = 35,53ppm)

$x[\text{Cu}] = 0,7111$  (wt[Cu] = 70,52 %)

$x[\text{Zn}] = 0,2889$  (wt[Zn] = 29,48 %)

Faza B2\_BCC, ( $\beta'$ ): udeo = 0,0689

$x[\text{Cu}] = 0,5643$  (wt[Cu] = 55,72 %)

$x[\text{Zn}] = 0,4357$  (wt[Zn] = 44,28 %)

$y[\text{Cu}] = 0,129677$

$$y[\text{Zn}] = 0,870323$$

$$y[\text{Cu}] = 0,99883$$

$$y[\text{Zn}] = 0,0011704$$

Kako takva mogućnost nije ostavljena na faznim dijagramima (eksperimentalnim ili izračunatim) na temperaturama višim od 300 °C, ovo je verovatno pogrešna kalkulacija bazirana na osnovu termodinamičkih veličina binarnih sistema (oblast  $\beta'$  na niskim temperaturama ispod 100 °C, nepovezana sa drugim oblastima stabilnosti ove faze).

Termodinamička procena faznog sastava legure („3“):

1) Tačka kalkulacije: temperatura = 298,15 K (25 °C), pritisak =  $10^5$  Pa

Sastav sistema Ag-Cu-Zn:

Ag : stehiometrijski,  $x = 0,1653$ ; maseno,  $w = 0,250$

Cu : stehiometrijski,  $x = 0,5893$ , maseno,  $w = 0,525$

Zn : stehiometrijski,  $x = 0,2454$ , maseno,  $w = 0,225$

Izračunate su dve stabilne faze:

Faza FCC\_A1, (Ag): udeo = 0,1843

$$x[\text{Ag}] = 0.8969 \quad (\text{wt}[\text{Ag}] = 93,49\%)$$

$$x[\text{Cu}] = 1,6799 \cdot 10^{-5} \quad (\text{wt}[\text{Cu}] = 10,32 \text{ ppm})$$

$$x[\text{Zn}] = 0.1031 \quad (\text{wt}[\text{Zn}] = 6,51\%)$$

Faza FCC\_A1, (Cu): udeo = 0,8157

$$x[\text{Ag}] = 1.8175 \cdot 10^{-5} \quad (\text{wt}[\text{Ag}] = 30,60 \text{ ppm})$$

$$x[\text{Cu}] = 0.7224 \quad (\text{wt}[\text{Cu}] = 71,66 \%)$$

$$x[\text{Zn}] = 0.2776 \quad (\text{wt}[\text{Zn}] = 28,34 \%)$$

2) Tačka kalkulacije: temperatura = 623,15 K (350 °C), pritisak =  $10^5$  Pa

Sastav sistema Ag-Cu-Zn (identičan kao kod prethodne tačke za istu leguru)

Izračunate su dve stabilne faze:

Faza FCC\_A1, (Ag): udeo = 0.1898

$$x[\text{Ag}] = 0.8363 \quad (\text{wt}[\text{Ag}] = 89,41 \%)$$

$$x[\text{Cu}] = 0.01229 \quad (\text{wt}[\text{Cu}] = 0,7740 \%)$$

$$x[\text{Zn}] = 0.1514 \quad (\text{wt}[\text{Zn}] = 9,812 \%)$$

Fazy FCC\_A1, (Cu): udeo = 0.8102

$$x[\text{Ag}] = 8,082 \cdot 10^{-3} \quad (\text{wt}[\text{Ag}] = 1,354 \%)$$

$$x[\text{Cu}] = 0.7245 \quad (\text{wt}[\text{Cu}] = 71,49 \%)$$

$$x[\text{Zn}] = 0.2675 \quad (\text{wt}[\text{Zn}] = 27,16 \%)$$

U praktičnom smislu se ravnotežni sastavi faza na 350 °C za leguru „3“ mogu aproksimirati dvofaznim sistemima: Ag90-Zn10 i Cu72-Zn28.

Za leguru sastava Ag25Cu52,5Zn22,5 („3“) je karakteristično da na temperaturi 25 °C faze (Cu) i (Zn) predstavljaju praktično idealne dvofazne sisteme (legure), Cu-Zn ( $\alpha$ -mesing) i Ag-Zn, zbog izuzetno malog sadržaja trećeg metala, reda veličine desetina ppm.

#### Termodinamička procena faznog sastava legure („5“):

1) Tačka kalkulacije: temperatura = 298,15 K (25 °C), pritisak =  $10^5$  Pa

Sastav sistema Ag-Cu-Zn:

Ag : stehiometrijski,  $x = 0,2849$ ; maseno,  $w = 0,40$

Cu : stehiometrijski,  $x = 0,3627$ ; maseno,  $w = 0,30$

Zn : stehiometrijski,  $x = 0,3524$ , maseno,  $w = 0,30$

Izračunate su dve stabilne faze:

Faza FCC\_A1, (Ag): udeo = 0,3325

$$x[\text{Ag}] = 0,8567 \quad (\text{wt}[\text{Ag}] = 90,80 \%)$$

$$x[\text{Cu}] = 1,775 \cdot 10^{-5} \quad (\text{wt}[\text{Cu}] = 11,08 \text{ ppm})$$

$$x[\text{Zn}] = 0,1433 \quad (\text{wt}[\text{Zn}] = 9,204 \%)$$

Faza B2\_BCC, ( $\beta'$ ): udeo = 0,6675

$$x[\text{Cu}] = 0,5433 \quad (\text{wt}[\text{Cu}] = 53,62 \%)$$

$$x[\text{Zn}] = 0,4567 \quad (\text{wt}[\text{Zn}] = 46,38 \%)$$

$$(\text{wt}[\text{Ag}] = 46,38 \%)$$

2) Tačka kalkulacije: temperatura = 623,15 K (350 °C), pritisak = 10<sup>5</sup> Pa

Sastav sistema Ag-Cu-Zn: (identičan kao kod prethodne tačke za istu leguru)

Izračunate su 3 stabilne faze:

Faza B2\_BCC: udeo = 0.04347

$$x[\text{Cu}] = 0,5425 \quad (\text{wt}[\text{Cu}] = 53,53 \%)$$

$$x[\text{Zn}] = 0,4575 \quad (\text{wt}[\text{Zn}] = 46,47 \%)$$

$$y[\text{Cu}] = 0,853638$$

$$y[\text{Zn}] = 0,146362$$

$$y[\text{Cu}] = 0,231267$$

$$y[\text{Zn}] = 0,768733$$

Faza FCC\_A1, (Ag): udeo = 0,3957

$$x[\text{Ag}] = 0,6969 \quad (\text{wt}[\text{Ag}] = 79,18 \%)$$

$$x[\text{Cu}] = 0,01876 \quad (\text{wt}[\text{Cu}] = 1,255 \%)$$

$$x[\text{Zn}] = 0,2842 \quad (\text{wt}[\text{Zn}] = 19,57 \%)$$

Faza FCC\_A1, (Cu): udeo = 0,5608

$$x[\text{Ag}] = 0,01616 \quad (\text{wt}[\text{Ag}] = 2,68 \%)$$

$$x[\text{Cu}] = 0,5914 \quad (\text{wt}[\text{Cu}] = 57,83 \%)$$

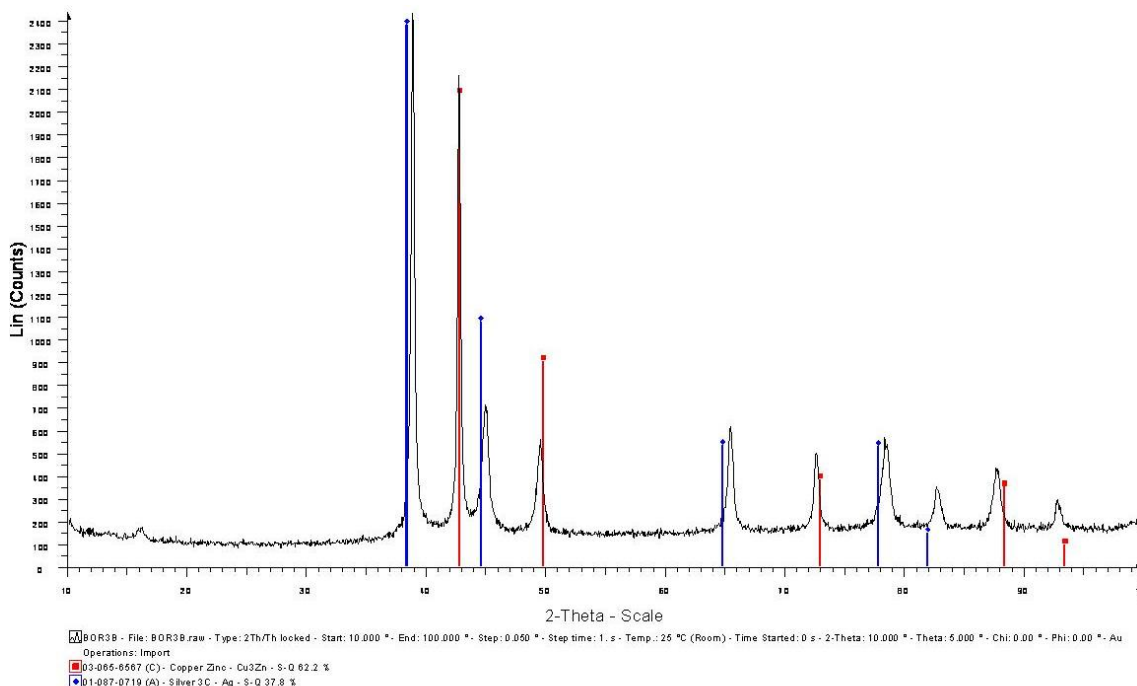
$$x[\text{Zn}] = 0,3924 \quad (\text{wt}[\text{Zn}] = 39,49 \%)$$

Za obe temperature je karakteristična pojava  $\beta'$  faze (intermetalnog jedinjenja). Ovo je predviđeno i izotermom trokomponentnog faznog dijagrama (slika 5.2.10. b), na 350 °C. Osim na 25 °C, što nije od značaja u praksi, očigledno je da (Ag) faza ima mnogo niži sadržaj srebra (cca. 80% nasuprot cca. 90%) od ostalih legura kao i veći sadržaj cinka (20-tak % umesto 10-tak %). Na SEM slikama se  $\beta'$  ne vidi kao posebna faza nego se uz (Ag) fazu pojavljuje (Cu) faza u obliku  $\alpha$ - $\beta$  mesinga ( $\alpha$  Cu-Zn +  $\beta'$  Cu-Zn).

### 5.3. Površinska karakterizacija ispitivanih legura sistema Ag-Cu-Zn

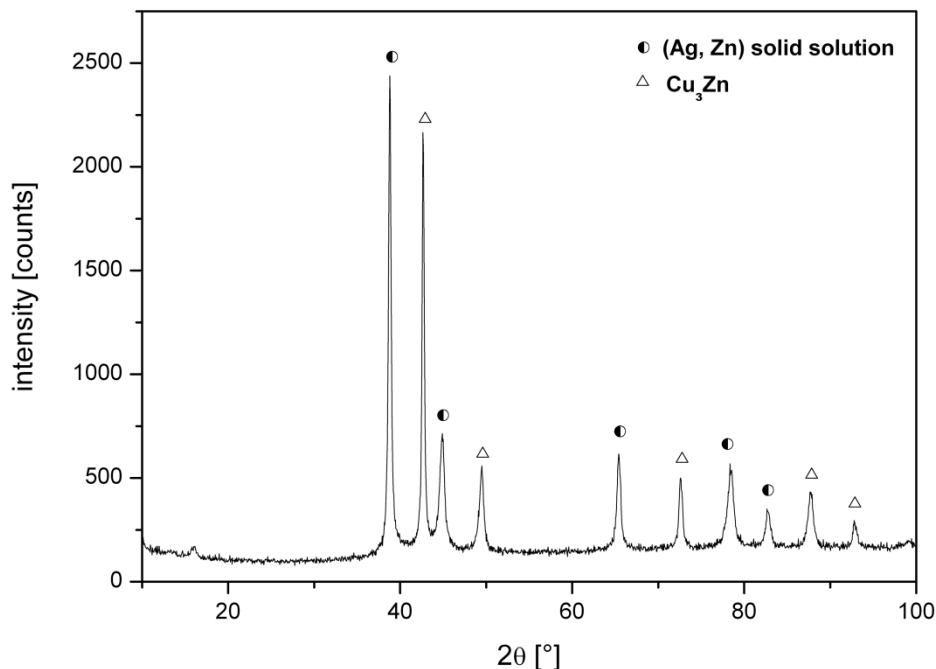
#### 5.3.1. XRD površine uzoraka nakon homogenizacionog žarenja

##### 1) Legura „1“ (Ag60Cu26Zn14)

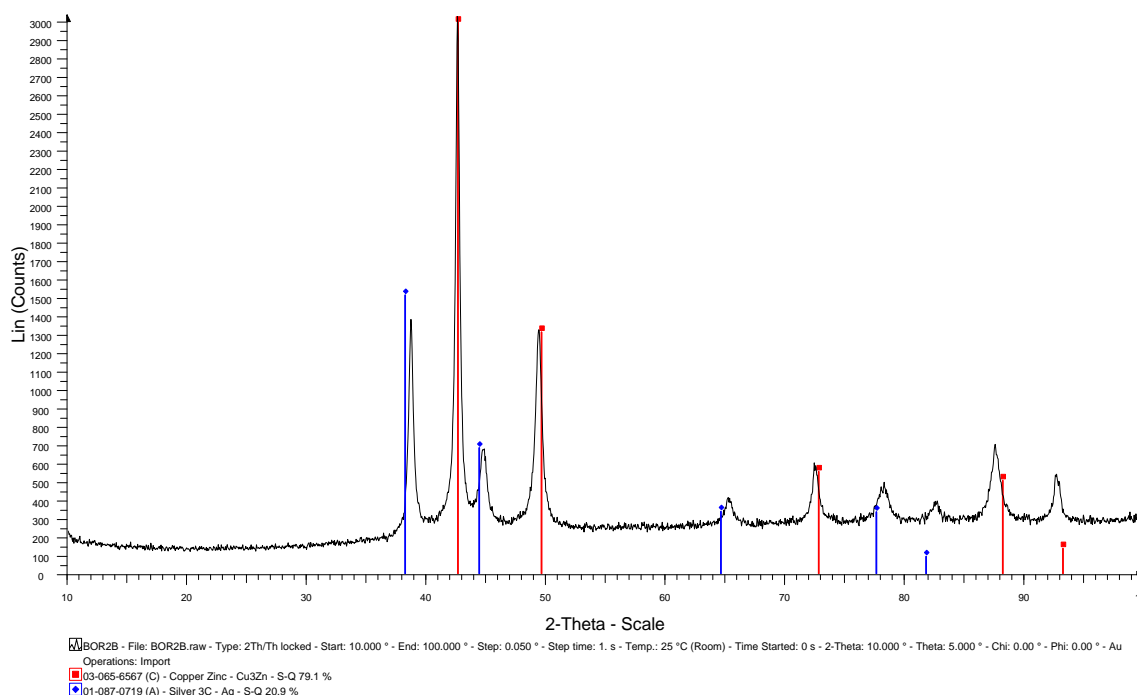


Slika 5.3.1. XRD žarene legure Ag60Cu26Zn14 pre elektrohemijskih ispitivanja

Na slici 5.3.1. prikazan je difraktogram legure „1“ koji je karakterističan za sve trokomponentne ispitivane legure sistema Ag-Cu-Zn osim legure „5“ sastava Ag40-Cu30-Zn30, koja izabrana tako da se razlikuje od ostalih kao kontrolna. Na difraktogramu se uočava dvofazna struktura: Ag čvrsti rastvor srebra i Cu<sub>3</sub>Zn ( $\alpha$ -mesing). Visoka koncentracija srebra u ovom čvrstom rastvoru se jasno vidi iz položaja pikova i relativnih intenziteta pikova za fazu. Druga, (Cu) faza je uređenija struktura, praktično Cu<sub>3</sub>Zn, iako razlike u poziciji i intenzitetu pikova ukazuje na  $\alpha$ -mesing sa približnim atomskom odnosom od 3:1 između Cu i Zn, što je u saglasnosti sa TD kalkulacijama datim u Tabeli 5.2.10.

2) Legura „2“ (Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub>)Slika 5.3.2. XRD žarene legure Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> pre elektrohemijskih ispitivanja

Difraktogram (Slika 5.3.2.) legure „2“ pokazuje dvofaznu strukturu: Ag bogatu i Cu<sub>3</sub>Zn ( $\alpha$ -mesing). Prva je čvrsti rastvor srebra. Najveća koncentracija srebra u ovom čvrstom rastvoru se jasno vidi iz položaja pikova i relativnih intenziteta pikova za fazu. Male razlike u odnosu na idealne pikove za srebro su zbog sadržaja cinka i malog sadržaja bakra u ovom čvrstom rastvoru koji predstavlja (Ag) fazu. Druga, (Cu) faza, je uredenija struktura, gotovo čist Cu<sub>3</sub>Zn, iako razlike u poziciji i intenzitetu pikova ukazuju na  $\alpha$ -mesing sa približnim atomskim odnosom od 3:1 između Cu i Zn. Dobijeni rezultati su u potpunosti saglasni sa TD kalkulacijama datim u Tabeli 5.2.10.

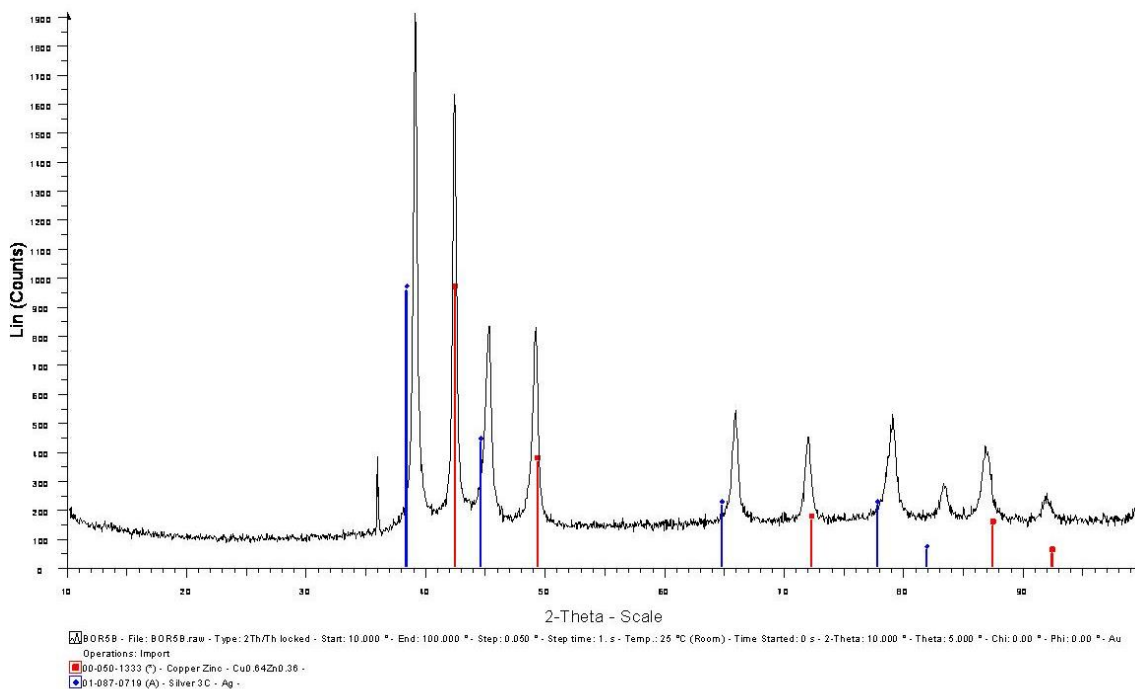
3) Legura „3“ (Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub>)Slika 5.3.3. XRD žarene legure Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub> pre elektrohemijskih ispitivanja

Potpuno isti fazni sastav je dobijen i za leguru „3“. Jasno izražena dvofazna struktura sa Ag čvrstim rastvorom i Cu<sub>3</sub>Zn kristalografskom strukturom ( $\alpha$ -mesingom približnog sastava).

XRD nije analitička metoda i sastavi se mogu uzeti samo okvirno (orijentaciono). Na osnovu položaja pikova i njihovih intenziteta može se uočiti veći sadržaj (Cu) faze (Cu<sub>3</sub>Zn) i manji udeo čvrstog rastvora srebra u leguri u odnosu na prethodne dve legure. Za razliku od prethodna dva difraktograma ovde je XRD dao sličan rezultat TD kalkulaciji (udeo (Ag) faze od 20,9% u odnosu na 19,0% što je ravnotežni sastav na 350 °C).

Izuzetna sličnost u sastavu faza legura 1 do 3 je očigledna. Razlika je samo u odnosu istih faza prisutnih u sve tri legure.



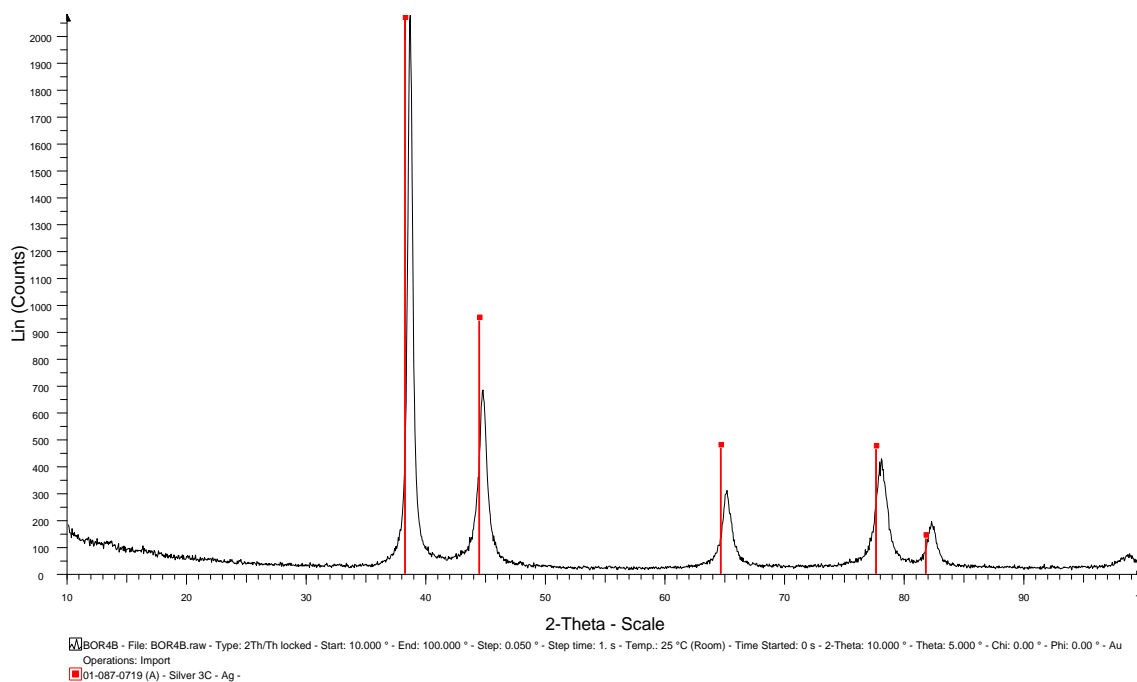
4) Legura „5“ (Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub>)Slika 5.3.4. XRD žarene legure Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub> pre elektrohemijskih ispitivanja

Difraktogram (Slika 5.3.4.) legure „5“ ukazuje na dve kristalografske komponente: Ag čvrsti rastvor i Cu-Zn ( $\alpha, \beta$ -mesing). Sam difraktogram ukazuje na dvofaznu strukturu: čvrste  $\alpha$ -rastvora (međusobno potpuno rastvorljivih metala) srebra i bakra (obe sa cinkom).

Čvrsti rastvor Cu<sub>64</sub>Zn<sub>36</sub> je na samoj granici  $\alpha$ -mesinga i  $\alpha, \beta$ -mesinga što ukazuje na mogućnost i trofazne strukture koja osim (Ag) i (Cu) faza sadrži i  $\beta'$  Cu-Zn fazu. Eventualno prisustvo  $\beta'$  je izuzetno malo i teško dokazivo kao što se i vidi sa difraktograma (nema posebnih pikova za  $\beta'$ ). Dobijeni rezultati nisu u potpunosti saglasni sa TD kalkulacijama za leguru Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub> što se može objasniti odstupanjem sastava; jer je sastav cinka ispod 28% (slika 5.3.2. pod 4) i temperaturom solidusa koja se razlikuje od 350 °C. Na slici 5.2.7. b) se vidi da je ova legura na samoj granici dvofazne strukture, (Ag) + (Cu), i trofazne: (Ag) + (Cu) +  $\beta'$ .

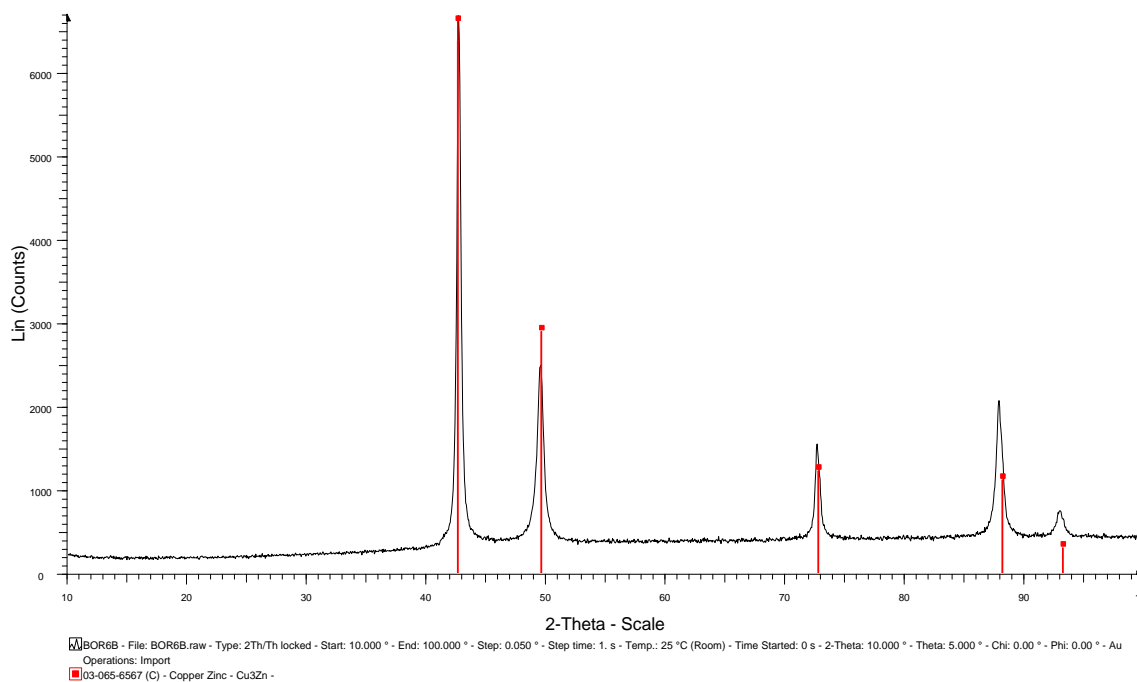
5) Dvokomponentne legure „4“ (Ag<sub>91</sub>Zn<sub>9</sub>) i „6“ (Cu<sub>72</sub>Zn<sub>28</sub>)

Rentgenska difraktografija ovih legura je očekivana. To su jednofazni dvokomponentni sistemi kao što se iz njihovih sastava vidi sa faznih dijagrama sistema, Cu-Zn (Slika 5.2.1.) i Ag-Zn (Slika 5.2.2). Za obe legure, faze su  $\alpha$ -rastvori.



Slika 5.3.5. XRD žarene legure Ag<sub>91</sub>Zn<sub>9</sub> pre elektrohemijskih ispitivanja

Očigledno je da legura (IV), 91% Ag i 9% Zn (mas.) predstavlja čvrsti rastvor srebra i cinka.

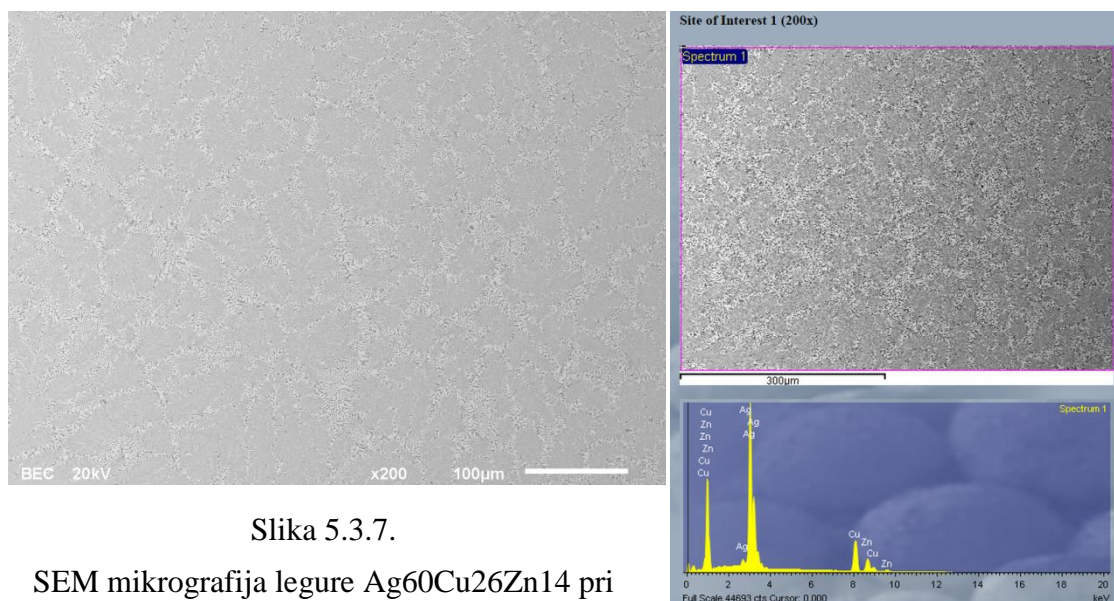


Slika 5.3.6. XRD žarene legure Cu<sub>72</sub>Zn<sub>28</sub> pre elektrohemijskih ispitivanja

Na difraktogramu se uočava uređena struktura Cu<sub>3</sub>Zn kao i kod legura 1 do 3 Ag-Cu-Zn sistema. Sastav 72% mas. Cu i 28% mas. Zn je veoma blizu atomskom odnosu 3:1.

### 5.3.2. SEM/EDS analiza žarenih legura

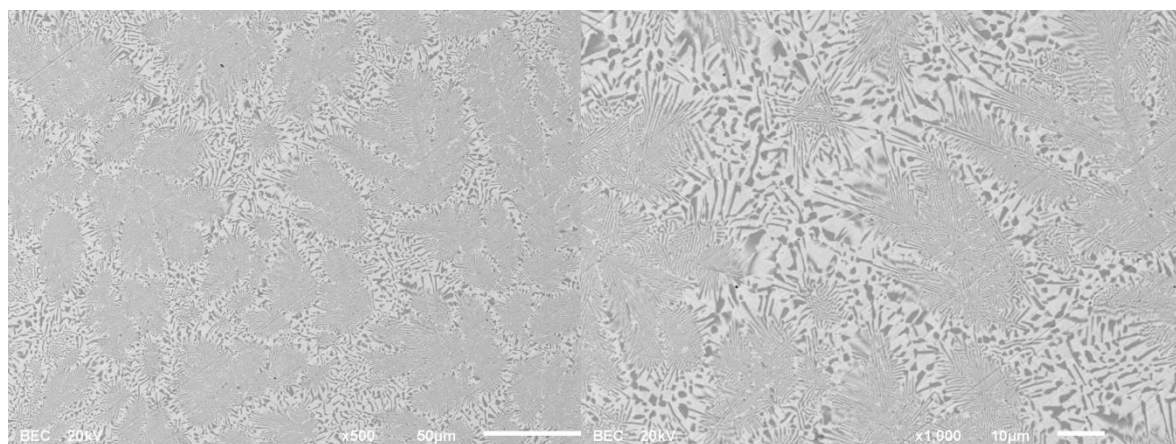
#### 1) Legura I (Ag60Cu26Zn14)



Slika 5.3.7.

SEM mikrografija legure Ag60Cu26Zn14 pri uvećanju 200x

5.3.8. EDS površine sa slike 5.3.7.



Slika 5.3.9. SEM mikrografija legure Ag60Cu26Zn14 pri uvećanju: a) 500x levo, b) 1000x, desno

Na slici 5.3.7. uočljiva je homogena laminarna mikrostruktura legure. Primećuju se dve oblasti laminarne strukture, sitnijih lamela (što se uočava na većim povećanjima) i krupnijih što se vidi i sa same slike 5.3.7. Oblast krupnijih lamela okružuje oblast gde su lamele (Cu) faze manjih dimenzija. Na slici 5.3.8. prikazan je uzorak („site of interest“ 1) za EDS analizu površine legure (praktično površina sa slike 5.3.7.) dimenzija: 645 μm x 485 μm, površine 0,313 mm<sup>2</sup>.

Za EDS analizu uzete su 4 takve površine i naknadno još 3 na većem povećanju (od 1000x) što je dato u nastavku teksta. Analogno je urađeno i za ostale legure, na površinama sličnih dimenzija, što u tekstu nije posebno prikazano.

EDS analiza legure I („1“):

Svi rezultati su dati u masenim % (za sve tabele EDS analiza)

***Tabela 5.3.1. EDS Analiza sastava površine legure I***

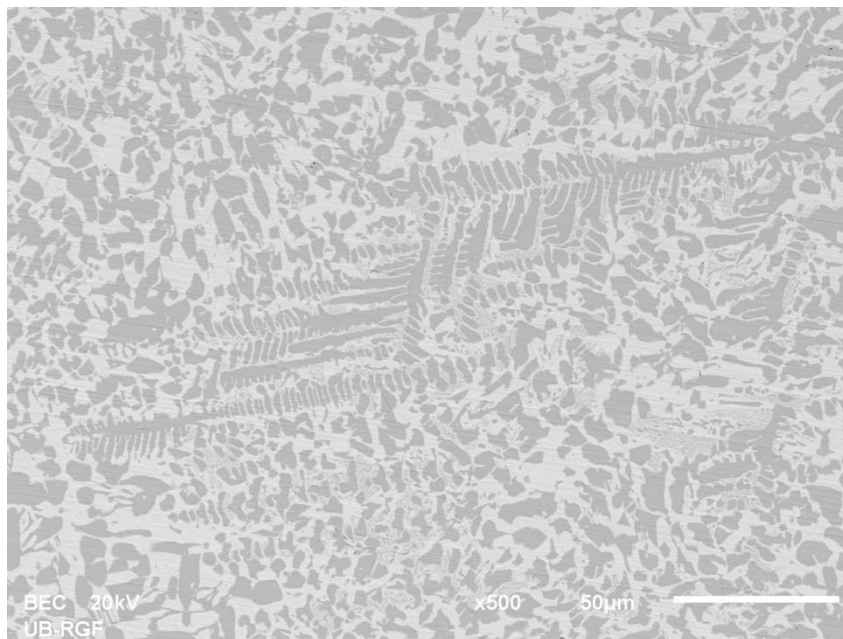
Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	25,66	13,48	60,86	100,00
Spektar 2	25,62	13,65	60,73	100,00
Spektar 3	25,58	13,85	60,56	100,00
Spektar 4	25,91	13,76	60,33	100,00
<b>Sred. Vred.</b>	<b>25,69</b>	<b>13,69</b>	<b>60,62</b>	<b>100,00</b>
Stand. Dev. ( $\delta_{n-1}$ )	0,15	0,16	0,23	
Maks.	25,91	13,85	60,86	
Min.	25,58	13,48	60,33	

***Tabela 5.3.2. EDS Analiza sastava površine legure I na drugim mestima (nastavak)***

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	26,79	13,72	59,49	100,00
Spektar 2	26,84	13,60	59,56	100,00
Spektar 3	23,50	14,16	62,35	100,00
<b>Sred. Vred.</b>	<b>25,71</b>	<b>13,83</b>	<b>60,46</b>	<b>100,00</b>
Stand. Dev. ( $\delta_{n-1}$ )	1,91	0,29	1,63	
Maks.	26,84	14,16	62,35	
Min.	23,50	13,60	59,49	

Iz tabela 5.3.1. i 5.3.2. uočava se velika homogenost legure. Prosečan sastav je gotovo identičan za površine koje se razlikuju za red veličine). Očekivano, standardno odstupanje je manje za veće površine, dobijena odstupanja u tabeli 5.3.1. ukazuju na veliku površinsku homogenost. Nešto veća standardna odstupanja za Cu i Ag su primećena za veće uveličanje. Uzete su (namerno) površine sa graničnim sadržajem metala. Dobijene vrednosti su veoma slične onima koje su utvrđene korišćenjem ICP/OES (tabela 5.2.3.).

## 2) Legura II (Ag43Cu37Zn20)



Slika 5.3.10. SEM mikrografija homogenizaciono žarene legure Ag43Cu37Zn20

Homogeno dispergovana (Cu) faza (tamna) u (Ag) fazi (svetla površina) i delimično razvijena dvofazna laminarna struktura unutar zaostalih dendrita uočava se na slici 5.3.10. Relativno brzo hlađenje liva u grafitnim lončićima promovira (podstiče) dendritnu kristalizaciju. Degradacija dendritne strukture nakon homogenizacionog (u trajanju od 24 h) žarenja na 873 K je očigledna ali i dendritna struktura u nekim delovima uzorka kao što se vidi na slici 5.3.10.

Hemijski sastav (mas.%) korišćene legure dat je u Tabeli 5.2.3. uz metale u tragovima (manje od ukupno 20 ppm) kao što su: Pb, Sn, Fe, Ni, kako je pokazano analizom ICP optičkom emisionom spektroskopijom. Dobijen hemijski sastav je u skladu sa BS1845:1984 Ag5 standardom.

EDS analiza površine dala je sledeće rezultate:

Site: Site of Interest 1 (200x)

Sample: 2-Ag43Cu37Zn20

Type: Default

Svi rezultati u masenim %

**Tabela 5.3.3.EDS Analiza sastava površine legure II na uvećanju 200x**

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	36,71	19,76	43,53	100,00
Spektar 2	36,64	19,61	43,75	100,00
Spektar 3	37,04	19,92	43,04	100,00
<b>Sred. Vred.</b>	<b>36,80</b>	<b>19,76</b>	<b>43,44</b>	<b>100,00</b>
Stand. Dev. ( $\delta_{n-1}$ )	0,21	0,16	0,36	
Maks.	37,04	19,92	43,75	
Min.	36,64	19,61	43,04	

Site: Site of Interest 4 (1000x)

Sample: 2-Ag43Cu37Zn20

Type: Default

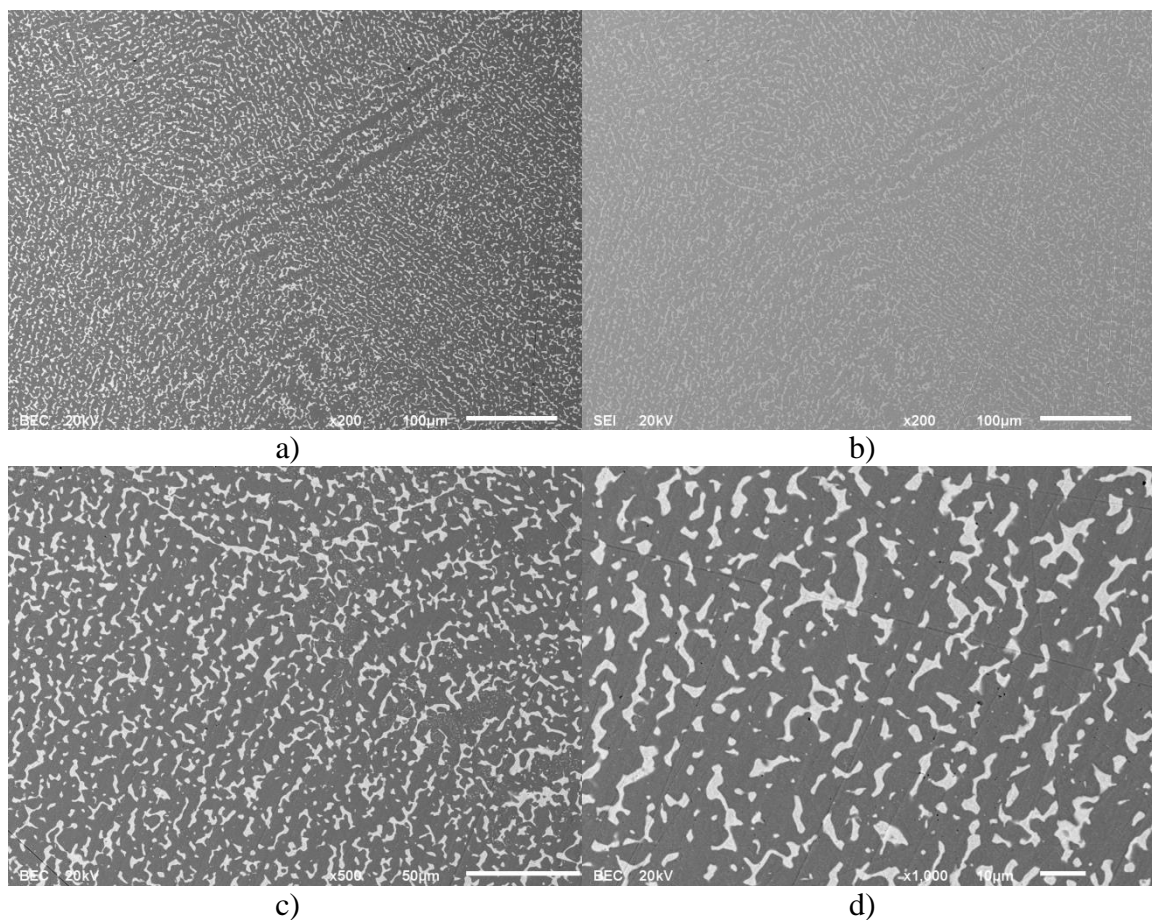
Svi rezultati u masenim %

**Tabela 5.3.4.EDS Analiza sastava površine legure II na uvećanju 1000x**

Spektar	Cu	Zn	Ag	Total
Spektar 1	39,75	21,14	39,11	100,00
Spektar 2	33,42	18,08	48,50	100,00
Spektar 3	39,72	21,51	38,77	100,00
Spektar4	34,57	18,65	46,78	100,00
<b>Sred. Vred.</b>	<b>36,87</b>	<b>19,84</b>	<b>43,29</b>	<b>100,00</b>
Stand. Dev. ( $\delta_{n-1}$ )	2,90	1,50	4,39	
Max.	39,75	21,51	48,50	
Min.	33,42	18,08	38,77	

Iz tabela 5.3.3. i 5.3.4. uočava se izuzetna sličnost rezultata i pored reda veličine (tačno 25x) manje analizirane površine u drugom slučaju (Tabela 5.3.4.). Naravno, očekivano su odstupanja na analizi manje površine (što se vidi i sa slike 5.3.10.) veća i da su statistički gledano, rezultati su manje pouzdani. Rezultati su u skladu sa dobijenim iz analize špona ICP/OES metodom, razlike su veoma male, EDS pokazuje približno 1% više Zn i 1% manje Cu, dok je razlika kod srebra tek 0,22%.

## 3) Legura III (Ag25Cu52,5Zn22,5)



Slika 5.3.11. SEM mikrografija homogenizaciono žarene legure Ag25Cu52,5Zn22,5 pri povećanju i uslovima snimanja: a) 200x BEC b) 200x SEI c) 500x BEC d) 1000x BEC

Uočljiva je veoma homogena dvofazna struktura, svetlija faza (Ag čvrsti rastvor) je dispergovan u osnovu čvrstog rastvora Cu-Zn-Ag približno  $\alpha$ -mesinga ( $\text{Cu}_3\text{Zn}$ ). Hemijski sastav (mas.%) površine legure III utvrđen EDS analizom (pri 200x povećanju) dat je u Tabeli 5.3.5.

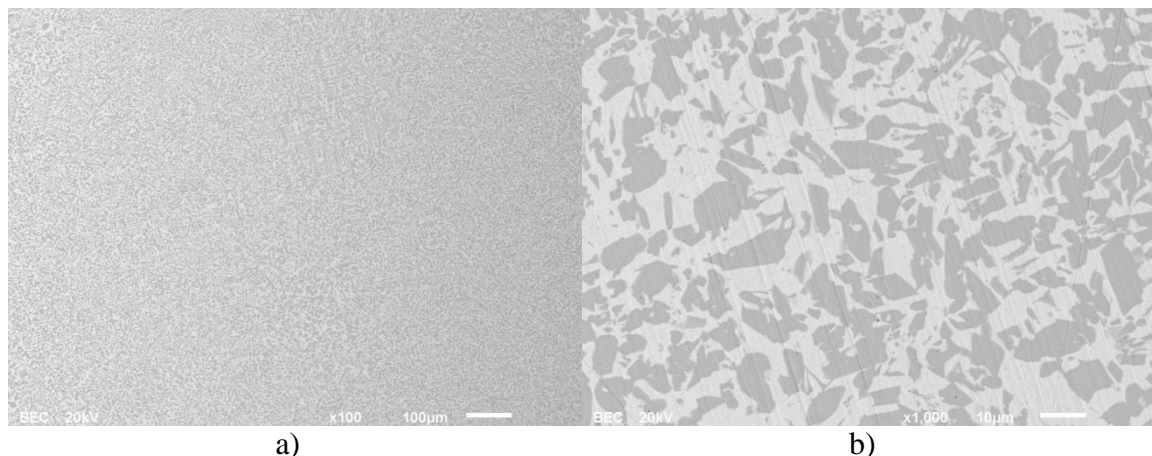
Site: Site of Interest 3 (200x) Sample: 3-Ag25Cu52,5Zn22,5 (svi rezultati u masenim %)

**Tabela 5.3.5. EDS Analiza sastava površine legure III na uvećanju 200x**

Spectrum	Cu	Zn	Ag	Total
Spectrum 1	52,06	22,72	25,23	100,00
Spectrum 2	52,21	22,67	25,12	100,00
Spectrum 3	52,61	22,58	24,81	100,00
<b>Mean</b>	<b>52,29</b>	<b>22,66</b>	<b>25,05</b>	<b>100,00</b>
Stand. Dev. ( $\delta_{n-1}$ )	0,28	0,07	0,22	

Dobijeni rezultati su ne samo veoma bliski onim dobijenim ICP/OES metodom, nego su i veoma blizu željenom sastavu (tačnoj vrednosti za Ag25Cu52,5Zn22,5); razlika za Ag je tek +0,20%, za Zn +0,70% i za Cu -0,40%. Naročito se zapažaju male vrednosti standardne devijacije za različita mesta na elektrodi. Ovakvi rezultati su verovatno posledica velike homogenosti legure kao što se vidi na slici 5.3.11.

#### 4) Legura V (Ag40Cu30Zn30)



Slika 5.3.12. SEM mikrografija homogenizaciono žarene legure Ag40Cu30Zn30 pri povećanju: a) 100x b) 1000x

Kod legure Ag40Cu30Zn30 je očigledna veoma homogena struktura, slično leguri Ag25Cu52,5Zn22,5; uz to da je više prisutna svetlija faza (Ag čvrsti rastvor) u kome je homogeno disperovana tamnija faza (Cu čvrsti rastvor). Odnos površina je približno jednak ali se mogu naći površine gde preovladava jedna od faza, Slika 5.3.12. b).

Svi rezultati u tabelama 5.3.6 i 5.3.7. dati su u masenim %.

**Tabela 5.3.6.EDS Analiza sastava površine legure V na uvećanju 200x**

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	30,87	27,65	41,48	100,00
Spektar 2	31,19	27,46	41,35	100,00
Spektar 3	31,19	27,78	41,03	100,00
<b>Sred. Vred.</b>	<b>31,08</b>	<b>27,63</b>	<b>41,29</b>	<b>100,00</b>
Stand. Dev. ( $\delta_{n-1}$ )	0,19	0,16	0,23	
Maks.	31,19	27,78	41,48	
Min.	30,87	27,46	41,23	

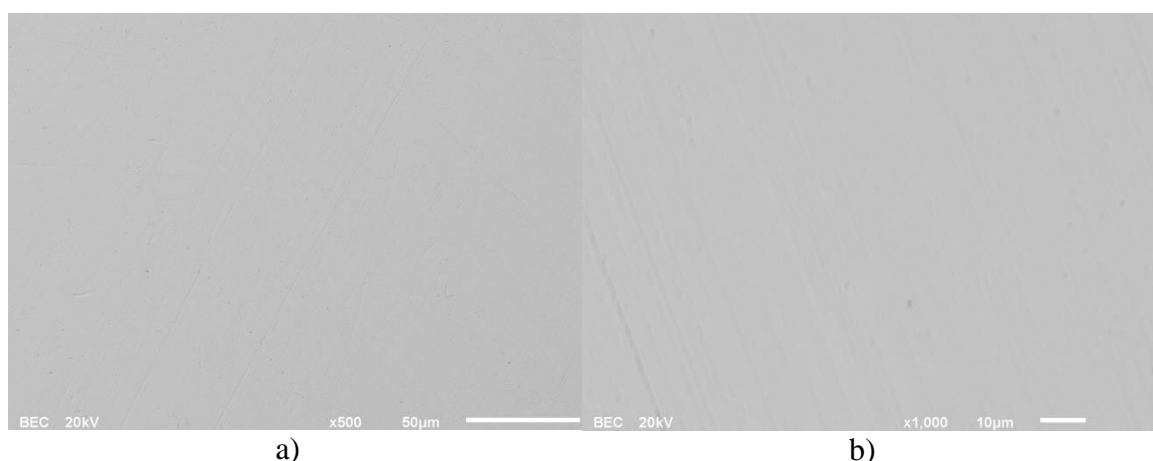


Iz tabele 5.3.6. jasno se vidi velika ujednačenost sastava na različitim mestima na leguri. Veoma su male razlike između maksimalnih i minimalnih vrednosti za sva tri elementa (najmanji od svih legura sistema Ag-Cu-Zn) a niske su i vrednosti standardne devijacije rezultata. Rezultati se nešto više razlikuju od dobijenih ICP-OES analizom jer EDS pokazuje veći sadržaj Cu i Ag a nešto niži Zn. Iako su razlike relativno male, ipak ukazuju da je površinski sastav (praktično identičan sniman XRD metodom) takav da može da pređe u dvofazni deo (Ag) + (Cu) na trofaznom dijagramu 5.2.7. b).

Po SEM i EDS analizama  $\beta'$  faza nije izvesna u ovoj leguri a da bi se izvesno dobila, potreban je nešto veći sadržaj cinka u leguri, koji bi se mogao dobiti ciljnim sadržajem Ag: 39%, Cu: 29% i Zn: 32%, odnosno graničnim za ovu komercijalnu leguru. Kako je cilj rada da se ispituju komercijalne legure, to nije bio primarni cilj ali je od značaja za buduća istraživanja, naročito za uporednu analizu dvofaznih: (Ag) + (Cu) i trofaznih: (Ag) + (Cu) +  $\beta'$ . Kao dobri kandidati mogu poslužiti legure Ag<sub>35</sub>Cu<sub>32</sub>Zn<sub>33</sub> (BAg-35) ili Ag<sub>30</sub>Cu<sub>38</sub>Zn<sub>32</sub> (BAg-20), naročito ova druga koja bi morala u celom opsegu dozvoljenog sastava da ima stabilne tri faze.

#### 5) Dvokomponentne legure IV (Ag<sub>91</sub>Zn<sub>9</sub>) i VI (Cu<sub>72</sub>Zn<sub>28</sub>)

Dvokomponentne legure koje su zamišljene kao aproksimacija faza trokomponentnih legura Ag-Cu-Zn sistema su jednofazni sistemi,  $\alpha$ -AgZn i  $\alpha$ -CuZn čvrsti rastvori sa potpunim rastvaranjem cinka u srebru i bakru, respektivno.



Slika 5.3.13. SEM mikrografije homogenizaciono žarenih legura:

a) Ag<sub>91</sub>-Zn<sub>9</sub> uvećanje 500x; b) Cu<sub>72</sub>-Zn<sub>28</sub> uvećanje 1000x

Na slikama obe legure uočljiva je jednofazna struktura. Sastavi legura dati su u Tabeli 5.3.7. za Ag-Zn i Tabeli 5.3.8. za Cu-Zn. Svi rezultati dati su u masenim procentima.

**Tabela 5.3.7.EDS Analiza sastava površine legure IV (Ag91-Zn9) na uvećanju 200x**

Spektar	Ag	Zn	Ukupno
Spektar 1	91,54	8,46	100,00
Spektar 2	91,49	8,51	100,00
Spektar 3	91,35	8,65	100,00
<b>Sred. Vred.</b>	<b>91,46</b>	<b>8,54</b>	<b>100,00</b>
Stand. Dev. ( $\delta_{n-1}$ )	0,10	0,10	
Maks.	91,55	8,65	
Min.	91,35	8,46	

**Tabela 5.3.8.EDS Analiza sastava površine legure VI (Cu72-Zn28) na uvećanju 200x**

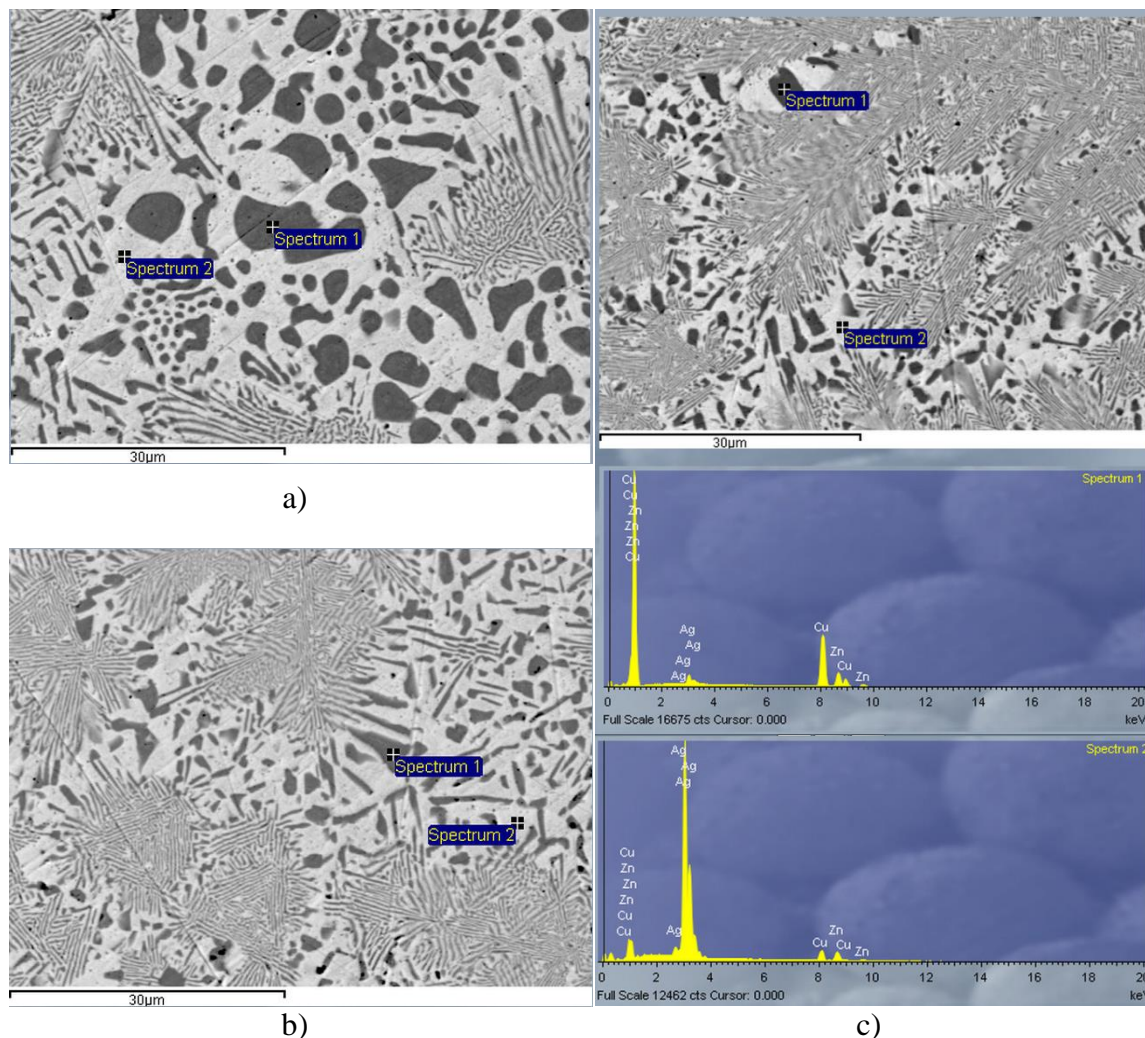
Spektar	Cu	Zn	Ukupno
Spektar 1	71,53	28,47	100,00
Spektar 2	71,64	28,36	100,00
Spektar 3	71,61	28,39	100,00
<b>Sred. Vred.</b>	<b>71,59</b>	<b>28,41</b>	<b>100,00</b>
Stand. Dev. ( $\delta_{n-1}$ )	0,06	0,06	
Maks.	71,64	28,47	
Min.	71,53	28,36	

Iz obe tabele se uočava velika homogenost površinskog sastava legure. Male standardne devijacije i razlika min. i maks. vrednosti su tipične za obe legure, a naročito Cu-Zn. Može se približno uzeti da je sastav Ag-Zn: 91,5% srebra i 8,5% cinka a Cu-Zn: 71,6% bakra i 28,4% cinka. Za Ag-Zn je slaganje sa ICP-OES izuzetno dobro, a kod Cu-Zn legure dobro pri čemu je EDS pokazao veći sadržaj cinka, slično kao i kod legure II (Ag43-Cu37-Zn20).

### 5.3.3. SEM-EDS analiza faznog sastava

Ravnotežni fazni sastav je izračunat za različite temperature (izoterme) za sve ispitivane legure (5.2.4.) a XRD metoda je ukazala da su dobijeni sistemi sa sastavom faza koji je sličan termodinamički procenjenim. EDS je analitički tačnija metoda od XRD ali u ovom slučaju zbog difrakcije snopa X zrakanisu dobijeni rezultati veće tačnosti. Ipak, EDS je

takođe dao indicije da su faze Ag-Cu-Zn legura trokomponentne ali sa niskim sadržajem bakra u (Ag) fazi i srebra u (Cu) fazi. Time je i hipoteza da se obe (Ag bogata i Cu bogata) faze mogu aproksimirati dvokomponentnim sistemima (legurama) Ag-Zn i Cu-Zn.



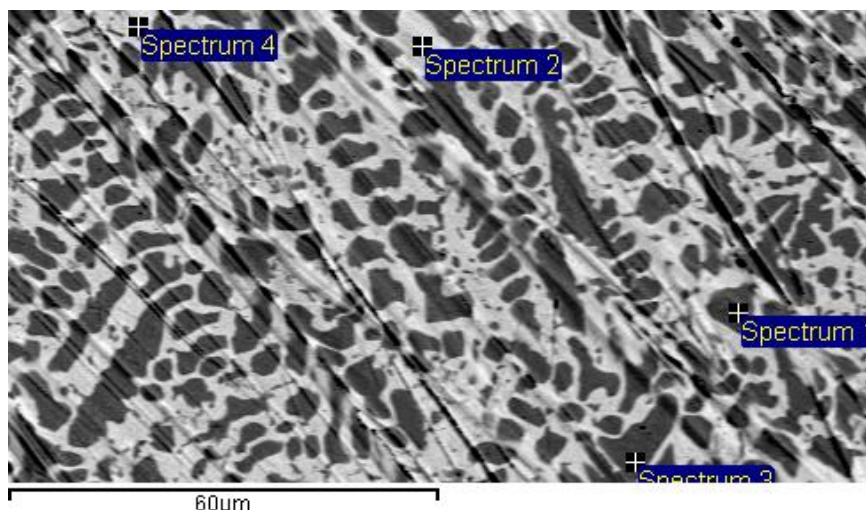
Slika 5.3.14. SEM slike sa označenim mestima EDS analize za svaku fazu posebno legura I (Ag60Cu26Zn14), za a), b) i c) uvećanje 2000x, različita mesta na površini legure

Analize izvršene na obeleženim tačkama na Slici 5.3.14. prikazane su u tabeli 5.3.9.

Tabela 5.3.9. EDS analiza faza sa slike 5.3.14. (svi rezultati su u mas. %)

Spektar	slika 5.3.14.	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	a)	71,82	23,77	4,41	100,00
Spektar 2	a)	3,27	9,34	87,39	100,00
Spektar 1	b)	71,56	23,27	5,17	100,00
Spektar 2	b)	2,54	8,16	89,30	100,00
Spektar 1	c)	72,12	24,08	3,80	100,00
Spektar 2	c)	3,93	10,01	86,06	100,00

I pored difrakcije, dobijene su vrednosti koje su u skladu sa TD procenama (kalkulacijama). Spektar 2 slike 5.3.14. b) je najbliži kalkulacijama za čvrst rastovor srebra, (Ag) fazu. Praktično se sa malom greškom može usvojiti da (Ag) odgovara leguri Ag90-Zn8-Cu2. Tamna mesta na slikama, (Cu) faza, su ujednačenog sastava i približno odgovaraju leguri Cu72-Zn24-Ag4.



Slika 5.3.15. SEM slika sa označenim mestima EDS analize za svaku fazu posebno legura II (Ag43Cu37Zn20) uvećanje 1000x

Slika 5.3.15. je napravljena uz ivicu elektrode gde je zbog konstrukcije otežano poliranje pa su uočljivi grubi risevi #1200 SiC papira za poliranje.

Tabela 5.3.10. EDS analiza faza sa slike 5.3.15. (svi rezultati su u mas. %)

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	67,75	26,14	6,11	100,00
Spektar 2	5,42	10,08	84,50	100,00
Spektar 3	67,72	26,51	5,77	100,00
Spektar 4	6,57	10,55	82,88	100,00

Sastav faza je sličan kao i kod legure Ag60Cu26Zn14, uz nešto veći sadržaj Cu u (Ag) fazi i Ag u (Cu) fazi. Takođe se uočava nešto niži sadržaj srebra u (Ag) fazi i bakra u (Cu) fazi kao i očekivan i veći sadržaj cinka u (Cu) fazi.

Sastav faza legure III (Ag25Cu52,5Zn22,5) je sličan kao kod legura: I (Ag60Cu26Zn14) i II (Ag25Cu52,5Zn22,5).

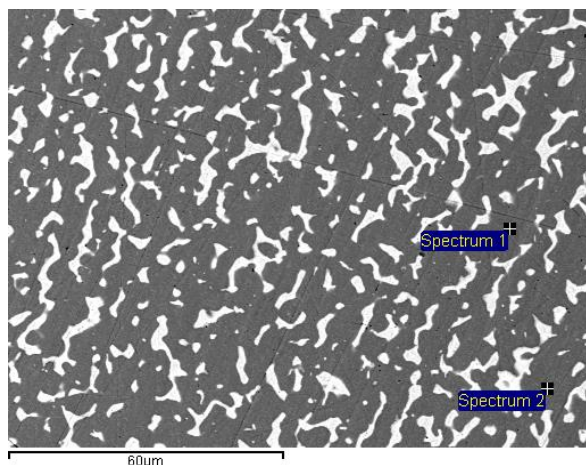


Tabela 5.3.11. a) EDS analiza faza sa slike 5.3.16. a) (svi rezultati su u mas. %)

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	70,39	25,67	3,94	100,00
Spektar 2	70,80	25,55	3,65	100,00

Levo:

Slika 5.3.16 a) SEM slika sa označenim mestima EDS analize za (Cu) fazu legura III (Ag25Cu52,5Zn22,5) uvećanje 1000x

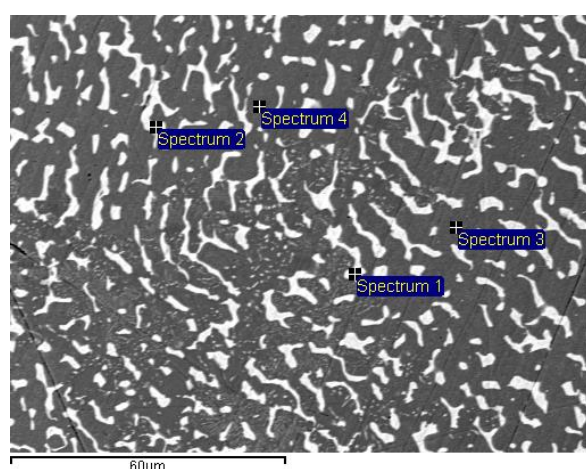


Tabela 5.3.11. b) EDS analiza faza sa slike 5.3.16. b) (svi rezultati su u mas. %)

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	5,21	10,51	84,28	100,00
Spektar 2	7,54	11,36	81,10	100,00
Spektar 3	70,07	25,59	4,34	100,00
Spektar 4	68,59	25,57	5,84	100,00

Slika 5.3.16 b) SEM slika sa označenim mestima EDS analize za posebne faze legura III (Ag25Cu52,5Zn22,5) uvećanje 1000x

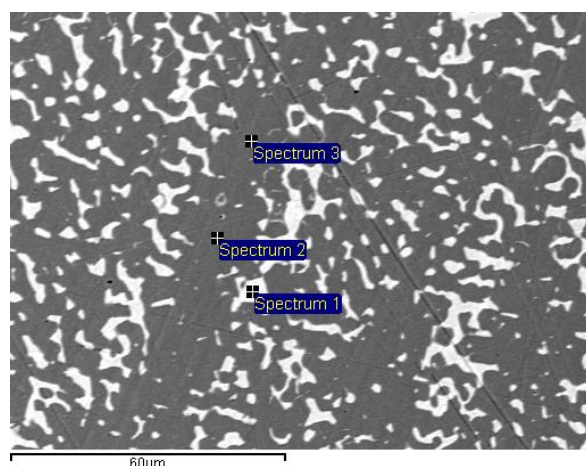


Tabela 5.3.11. c) EDS analiza faza sa slike 5.3.16. c) (svi rezultati su u mas. %)

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	5,03	10,20	84,77	100,00
Spektar 2	70,33	25,42	4,25	100,00
Spektar 3	70,31	25,87	3,81	100,00

Slika 5.3.16 c) SEM slika sa označenim mestima EDS analize za posebne faze legura III (Ag25Cu52,5Zn22,5) uvećanje 1000x

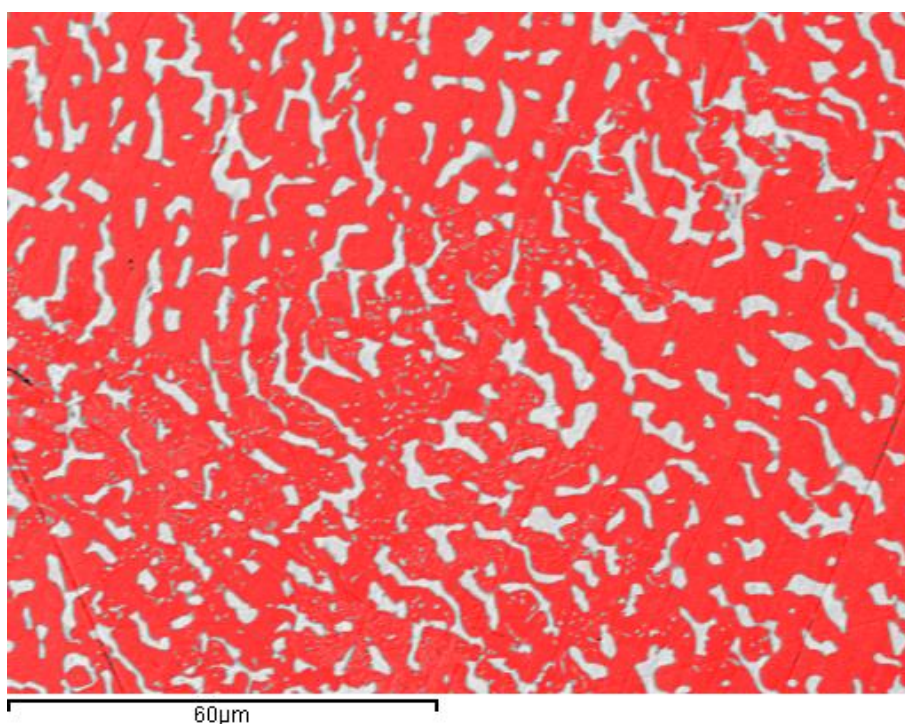
Nešto su manje konzistentni rezultati za (Ag) fazu, jer su slobodne površine mnogo manje. Kod (Cu) faze dobijaju se sastavi koji vrlo malo odstupaju, naročito kada je u

pitanju cink. Dostupne površine (Cu) za analizu su veće od  $10 \text{ pm}^2$  za razliku od (Ag) gde su skoro dva reda veličine manje, što sigurno doprinosi većoj reproduktivnosti i konzistentnosti rezultata. Zato ne treba uzimati sastav (Ag) faze kao bitno drugačiji od prethodne dve legure nego sastav od oko 85% srebra uzeti kao posledicu uslova merenja.

Ovo je u skladu sa TD procenama i rezultatima dobijenim XRD analizom. Faze su:

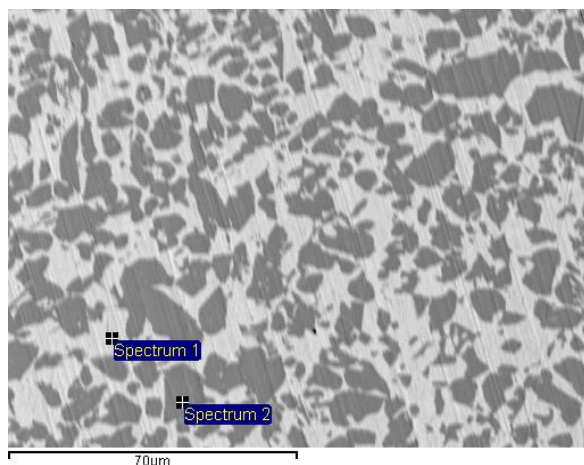
- 1) Faza bogata na srebru, (Ag); XRD analizom: čvrsti rastvor srebra. Ova faza sadrži do 5% bakra (at. 8%) a ostatak čine srebro i cink, sa najvećim sadržajem srebra, oko 80% at.
- 2) Faza bogata na bakru, (Cu); na XRD se indentifikuje kao  $\text{Cu}_3\text{Zn}$ . Ova faza sadrži oko 70% mas. Cu, 25% Zn i 5% Ag. Verovatno je sadržaj srebra i nešto niži (kao i bakra u (Ag) fazi) ali je tačnije utvrđivanje nemoguće zbog ograničenja EDS-a kao analitičke metode za ovakve sisteme. Jednostavno, homogenost legure i raspored faza na mikro nivou onemogućavaju tačnije merenje.

Ono što je glavna razlika legura I do III je odnos faza sličnog sastava. Udeo svake od faze je procenjen TD kalkulacijama (5.2.4.) a eksperimentalno je približno određen XRD-om ali se to treba uzeti više kao procena. Korišćenjem ImageJ<sup>®</sup> softvera izvršen je pokušaj određivanja dela površine koju zauzima svaka od faza. Najbolji rezultat (u skladu sa TD procenama, mada se u njima odnosi na atomski udeo) dobijen je sa slike 5.3.16. b), što je predstavljeno na slici 5.3.17.



Slika 5.3.17. SEM slika 5.3.16 b), obrađena programom ImageJ<sup>®</sup>

Dobijen je sledeći odnos površina: „tamna“, (Cu) faza: 79,1% i „svetla“ (Ag) faza: 20,9%

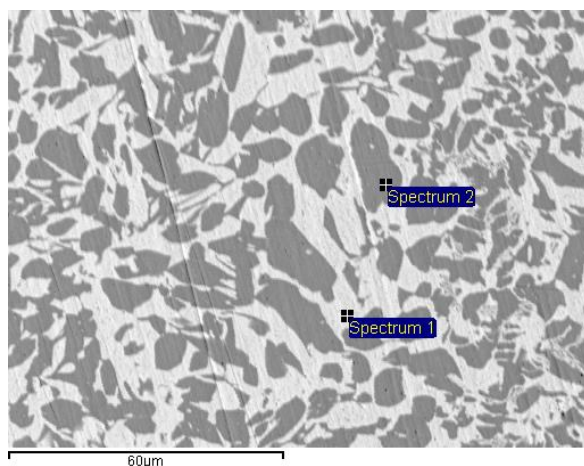


Levo:

Slika 5.3.18 a) SEM slika sa označenim mestima EDS analize faza leguru V (Ag40Cu30Zn30) uvećanje 900x

Tabela 5.3.12. a) EDS analiza faza sa slike 5.3.18. a) (svi rezultati su u mas. %)

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	5,64	22,02	72,34	100,00
Spektar 2	60,34	34,50	5,16	100,00

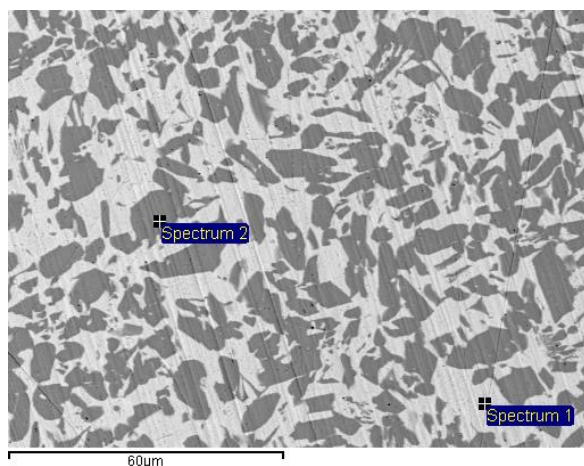


Levo:

Slika 5.3.18b) SEM slika sa označenim mestima EDS analize faza legure V (Ag40Cu30Zn30) uvećanje 1000x

Tabela 5.3.12. b) EDS analiza faza sa slike 5.3.18. b) (svi rezultati su u mas. %)

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	7,94	21,93	70,13	100,00
Spektar 2	60,08	34,11	5,81	100,00



Levo:

Slika 5.3.18c) SEM slika sa označenim mestima EDS analize faza legure V (Ag40Cu30Zn30) uvećanje 1000x

Tabela 5.3.12. c) EDS analiza faza sa slike 5.3.18. c) (svi rezultati su u mas. %)

Spektar	Cu	Zn	Ag	Ukupno
Spektar 1	4,32	20,50	74,18	100,00
Spektar 2	58,97	34,07	6,96	100,00

Rezultati sa tri različita mesta su ujednačeni i sa malim razlikama u sastavu obe faze. Prosečne vrednosti pokazuju da se faza (Ag) može smatrati legurom Ag72Zn22Cu6 dok se (Cu) faza može smatrati legurom Cu60Zn34Ag6, pri čemu je zbog ograničenosti metode (kako je već napomenuto) verovatnije da je sadržaj Cu u (Ag) i Ag u (Cu) nešto

niži, a koncentracija najzastupljenijih metala za toliko viša, na šta ukazuju najmanja odstupanja kod analize za cink u obe faze. Ovo je i glavna razlika legure Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub> u odnosu na prethodne tri, kod kojih faza (Ag) ima više srebra a (Cu) više bakra uz manje cinka u oba slučaja.

Ove razlike su od važnosti iz dva osnovna razloga:

- 1) Sastav legure Cu<sub>64</sub>Zn<sub>36</sub> na koju ukazuje XRD ili Cu (59-63) Zn (34-36) Ag (3-7) na koju ukazuje EDS analiza se bitno razlikuje od ostale tri legure gde je  $\alpha$ -CuZn faza izvesna, a sadržaj bakra je oko 70 do 74 mas. %. Sasvim je sigurno da za niži sadržaj bakra decinkacija može biti jače izražena i faza (Cu) bi mogla da bude osteljivija na koroziju i anodnu polarizaciju u hloridnim rastvorima nego u ostale tri (primarne legure).
- 2) Sadržaj srebra u (Ag) fazi je kod legura I, II i III sigurno u oblasti koja se po Pikeringovoj teoriji drugačije ponaša pri anodnoj polarizaciji. Sadržaj srebra u fazi (Ag) kod legure V (Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub>) je u opsegu prelaza iz legura koje se rastvaraju po „tipu I“ (karakteristično selektivno rastvaranje manje plemenite komponente) u legure koje se rastvaraju po „tipu II“ (karakteristično rastvaranje obe komponente pri potencijalima iznad kritičnog  $E_c$  potencijala) gde izvesno spadaju legure I, II i III (kao i dvofazna IV). U radu Pikeringa (Pickering H. W., 1983.) je faza prelaza iz „tipa I“ u „tip II“ navedena kada je učešće srebra između 50 i 70 at. (molskih) %, što je približno 62% i 80% masenih respektivno. Iznad i ispod granica je izvesno ponašanje po navedenim tipovima a u prelaznoj zoni je sasvim neizvesno, naročito uzevši u obzir i (makar mali) udeo treće komponente u ovom slučaju bakra.



#### 5.4. Termodinamička analiza sistema Ag-Cu-Zn u 3,5% rastvoru NaCl

Ravnoteže u ratvoru i potencijali za elektroktohemijske reakcije su utvrđene uzimanjem svih termodinamički mogućih (stabilnih) vrsta, ako nije drugačije naglašeno, kao i njihovih standardnih slobodnih energija ( $G^\circ$ ) navedenih u Tabeli 5.4.1. Vrednosti u tabeli su dobijene (preuzete) iz baze podataka softverskog paketa HSC Chemistry 6.1 (HSC Chemistry 6.1 software, developed by Outotec (Finland) Oy., 2007).

Korišćene su uobičajene (konvencionalne) procedure za izračunavanje reverzibilnih elektrodnih potencijala ( $E$ ) i hemijskih ravnoteža bez promena oksidacionog stanja (Tromans D. i Sun R., 1991.).

Tabela 5.4.1. Gibsove energije ( $G^\circ$ ) na 25 °C (HSC baza verzija 6.1, 2007.)

Hem. vrste	Stanje	$G^\circ$ , kJ·mol <sup>-1</sup>	Hem. vrste	Stanje	$G^\circ$ , kJ·mol <sup>-1</sup>
H <sup>+</sup>	vodena	0,000	Cl <sup>-</sup>	vodena	-131,260
H <sub>2</sub>	gasna	0,000	CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	vodena	-242,781
O <sub>2</sub>	gasna	0,000	CuCl	čvrsta	-120,022
Cu	čvrsta	0,000	CuCl <sub>2</sub>	čvrsta	-173,728
Ag	čvrsta	0,000	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	čvrsta	-655,306
Zn	čvrsta	0,000	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	čvrsta	-669,616
OH <sup>-</sup>	vodena	-157,285	AgCl	čvrsta	-109,780
H <sub>2</sub> O	liquid	-237,141	Ag <sup>+</sup>	vodena	77,115
Cu <sup>+</sup>	vodena	49,982	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	vodena	-215,681
Cu <sup>2+</sup>	vodena	65,040	AgCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	vodena	-508,611
Cu <sub>2</sub> O	čvrsta	-147,842	ZnO	čvrsta	-320,373
CuO	čvrsta	-128,076	Zn <sup>2+</sup>	vodena	-147,252
Cu(OH) <sub>2</sub>	čvrsta	-372,707			

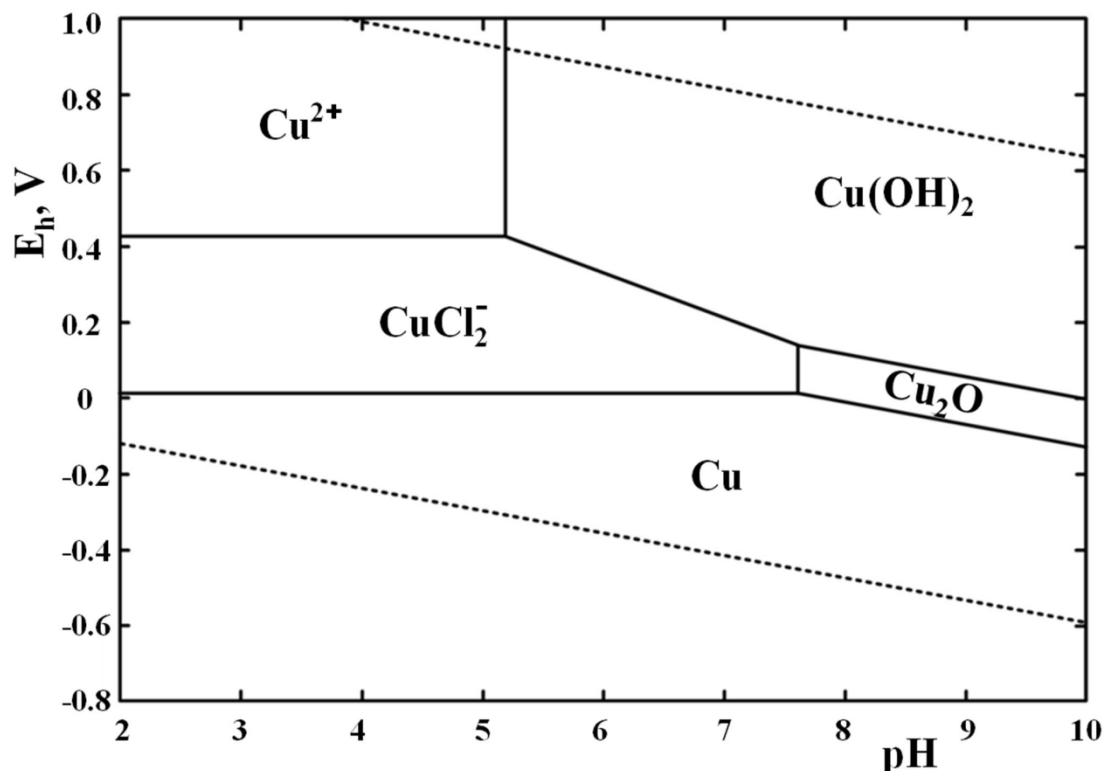
Sve kalkulacije su izvršene na osnovu sledećih vrednosti:

$$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}; F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}; T = 298,15 \text{ K},$$

za univerzalnu gasnu konstantu, Faradajevu konstantu i temperaturu od 25 °C, tim redom.

### 5.4.1. Cu-Cl-H<sub>2</sub>O

Najvažnija komponenta u sistemu u smislu elektrohemijskog ponašanja (poglavlje 5.5.) sistema u (neutralnim) hloridnim rastvorima je bakar koji svojim rastvaranjem ima najveći uticaj na odziv (gustinu struje) pri dinamičkoj promeni potencijala. Bakar ima najsloženiji E-pH dijagram u hloridnim rastvorima od svih komponenti legure. Uprošćeni E-pH dijagram za sistem Cu-Cl-H<sub>2</sub>O dat je na slici 5.4.1.

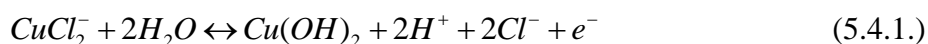


Slika 5.4.1. E-pH dijagram za čist bakar u hloridnom rastvoru aktivnosti  $\text{Cl}^-$  jona 0,41 i rastvornih Cu vrsta koncentracije  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>

Za konstrukciju dijagrama na slici 5.4.1. izvršene su dve modifikacije E-pH dijagrama u cilju uprošćenja i jasnije (slike). Termodinamički  $\text{CuCl}^+$  i  $\text{CuCl}_3^{2-}$  su stabilnije vrste i kao takve treba da se nađu na dijagramu. Prvopomenuta vrsta između  $\text{CuCl}_2^-$  i  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{CuCl}_3^{2-}$  između  $\text{CuCl}_2^-$  i  $\text{Cu}$  na diagramu, povećavajući potencijal stabilnosti oba: kupri jona i  $\text{CuCl}_2^-$ .

Na slici 5.4.1. prisutni su regioni stabilnosti pet vrsta u oblasti ograničenoj između pH vrednosti od 2 do 10 i potencijalima od -0,8 V do +1,0 V vs. SVE. U sistemu postoji sedam ravnoteža kao što je prikazano na slici 5.4.1. Dve od njih su hemijske i nisu zavisne

od potencijala, dve su elektrohemijske ali nezavisne od pH vrednosti a ostale tri EH reakcije su zavisne i od potencijala i pH vrednost sa pojavom nagiba na E-pH diagramu. Sve ravnotežne reakcije i njihove jednačine biće date u poglavlju 5.5 osim za  $\text{CuCl}_2^-$  oksidaciju do  $\text{Cu(OH)}_2$ . Bez obzira na reakcioni mehanizam, ona se može formalno predstaviti kao reakcija 5.4.1. sa odgovarajućom Nernstovom jednačinom (5.4.1. b).



$$E(\text{Cu(OH)}_2 / \text{CuCl}_2^-) = +0,848 - 0,118\text{pH} + 0,118\log[\text{Cl}^-] - 0,0592\log[\text{CuCl}_2^-],$$

$$\text{V vs. SVE} \quad (5.4.1.b)$$

Mora se naglasiti da je ravnoteža za  $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu(OH)}_2$  na slici 5.4.1. predstavljena kao vertikalna linija koja polazi iz presečne tačke linija za reakcije (5.5.20b) i (5.4.1.b). Ova vertikala ima poziciju na  $\text{pH} = 5,20$  i idealno se uklapa na grafiku, ali nije u saglasnosti sa, u literaturi objavljenim, vrednostima  $K_{\text{SP}}$  za ovu ravnotežu. U realnosti ova ravnoteža se nalazi na višim pH vrednostima na grafiku, najmanje kao što je prikazano na slici 5.4.2. u saglasnosti sa (5.4.2b) ili na još višim, na oko  $\text{pH} = 7$  koliko se dobija iz manjih literaturnih vrednosti konstante ( $K_{\text{SP}}$ ) (Apak R. i drugi, 1999.).

Termodinamički je ravnoteža između  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cu(OH)}_2$  definisana jednačinom (5.4.2b) (Hidmi L. i Edwards M., 1999.) i elektrohemijkim ravnotežama  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}^{2+}$  i eventualno  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  (iz precipitiranog Cu) koje su date jednačinama (5.5.16b), (5.5.20b) i (5.4.3b).

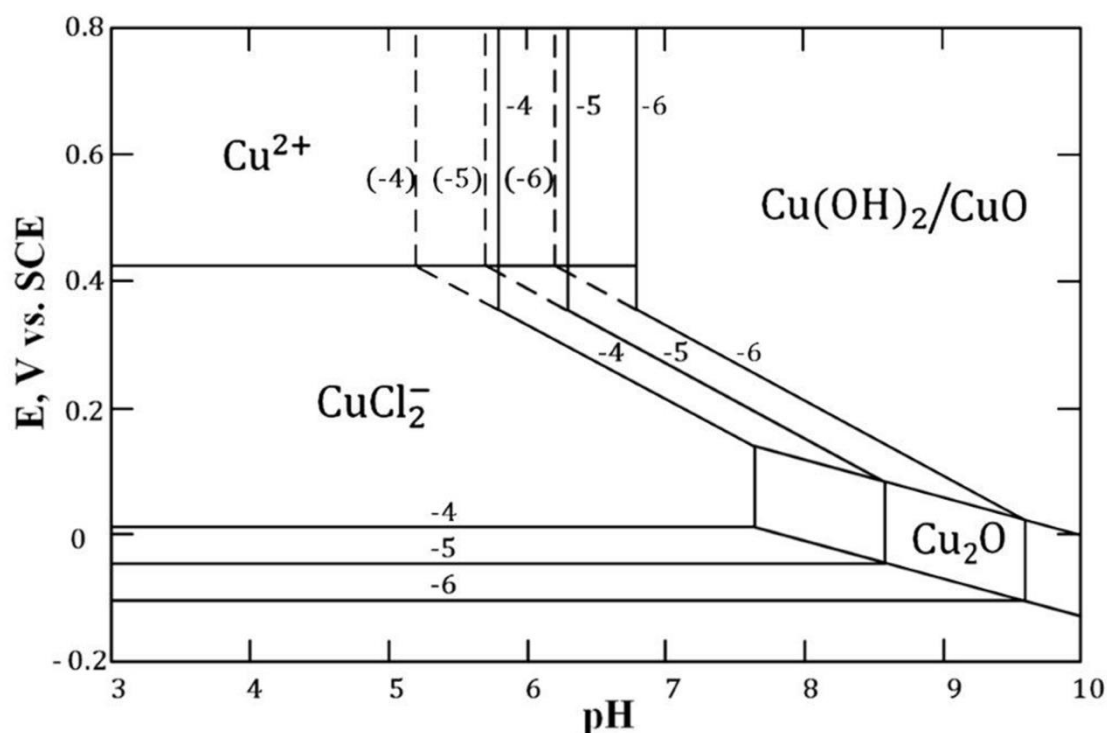


$$K_{\text{SP}} \leq 3,98 \cdot 10^{-21} \text{ ili } [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^{-2} \leq 10^{-20,4} \quad (5.4.2b)$$



$$E(\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}) = +0,337 - 0,0296 \cdot \log[\text{Cu}^{2+}], \text{ V vs. SHE} \quad (5.4.3b)$$

Taloženje i rastvaranje bakar(II)-hidroksida iz ili do  $\text{Cu}^{2+}$  je kompleksan proces na koji utiču drugi joni u rastvoru kao i drugi uslovi u sistemu kao što je njegova pH vrednost, tako da sama ravnoteža nije u potpunosti definisana jednačinom (5.4.2b). U literaturi objavljene vrednosti za proizvod rastvorljivosti ( $\log K$ ) dat kao  $K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$  ( $\log K = \log K_{\text{SP}} + 28$ ) čak u dobro definisanim uslovima, za sveže istaložen  $\text{Cu(OH)}_2$  variraju više od dva reda veličine (Apak R. i drugi, 1999.).



Slika 5.4.2. Region ravnoteže  $\text{CuCl}_2^-$  sa  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cu(OH)}_2$  na E-pH dijagramu za  $K_{SP} = 3,98 \cdot 10^{-21}$  za reakciju (ravnotežu)  $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu(OH)}_2$

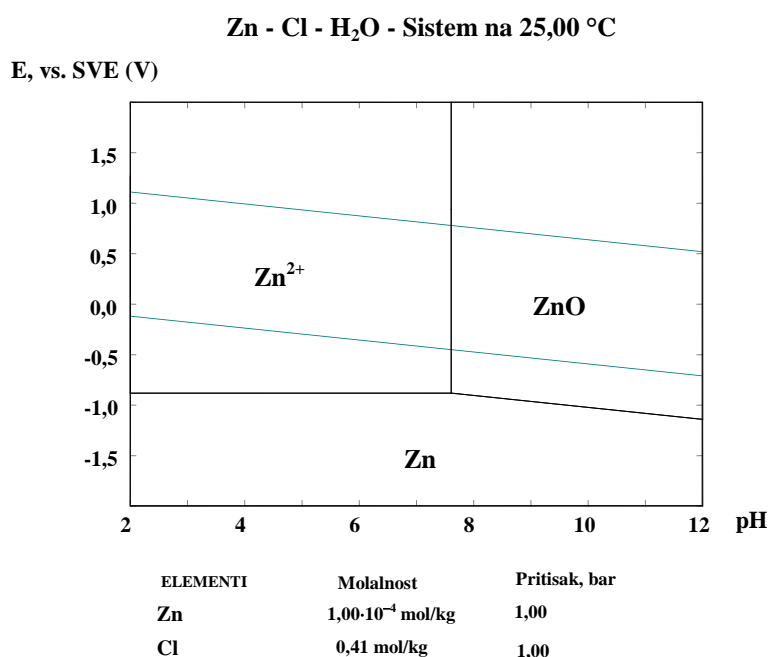
Isprekidane linije na slici 5.4.2. prikazuju ravnotežu između  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cu(OH)}_2$  definisanom elektrohemijjskim ravnotežnim reakcijama,  $\text{CuCl}_2^- \setminus \text{Cu}^{2+}$  i  $\text{CuCl}_2^- \setminus \text{Cu(OH)}_2$ . Pune linije daju realističnije oblasti ravnoteže i ograničavaju oblast za  $\text{Cu(OH)}_2$  stabilnost.

E-pH dijagrami za cink i srebro u rastvoru gde je  $a(\text{Cl}^-) = 0,41$  su mnogo jednostavniji. Cink je najstabilniji u rastvoru kao  $\text{Zn}^{2+}$  na nižim pH vrednostima i u ravnoteži sa  $\text{ZnO}/\text{Zn(OH)}_2$  na višim (slika 5.4.3.). Prema (5.4.4.) i (5.4.4.b) (Zhang B. i drugi, 2009.), ravnoteža između rastvornog i istaloženog cinka je na  $\text{pH} = 7$  za koncentraciju rastvornog jona cinka,  $C(\text{Zn}^{2+}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i na  $\text{pH} = 8,5$  za koncentraciju od  $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .



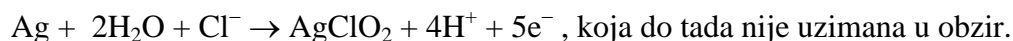
$$K_{SP} = 3 \cdot 10^{-17} \quad (5.4.4.b)$$

Postoji mogućnost formiranja oksihlorida cinka preko reakcija kao što je (5.5.17) i takođe preko  $\text{ZnO}$ , jednačina (5.5.18). Međutim, ove reakcije su čisto hemijske i samo  $\text{ZnO}$  može značajno (ali indirektno) uticati na gustinu struje na polarizacionim krivama, tako što smanjuje aktivnu površinu. Obe reakcije zahtevaju  $\text{Cu(II)}$  vrste kao oksidanse u kontaktu sa  $\text{Zn}$  atomima u leguri.



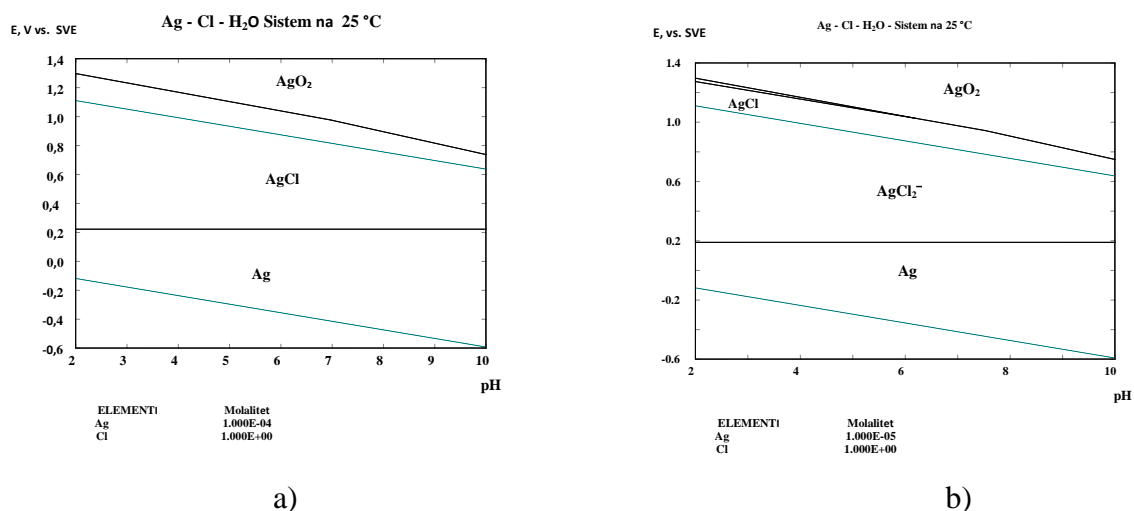
Slika 5.4.3. E-pH dijagram za cink u 3,5% NaCl rastvoru, za pH između 2 i 12

E-pH dijagrami srebra u hloridnim rastvorima nisu šire literaturno proučavani. Mogu se naći u poglavlju o Pourbeovim dijagramima za multikomponentne sisteme (7. Pourbaix Diagrams for Multielement Systems; autori poglavlja Thompson W. T., Kaye M. H., Bale C. W. i Pelton A. D. u knjizi: Winston R. R., 2000.). Tu je dat dijagram za koncentraciju  $\text{Cl}^-$  jona od  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  i koncentraciju rastvornih vrsta  $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$ , i  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Autori su uzeli u obzir samo  $\text{AgCl}$  i  $\text{AgCl}_2^-$  (kao najvažnije vrste u sistemu u oblasti termodinamičke stabilnosti vode) i pre svega upoređivali razlike sa  $\text{Ag-H}_2\text{O}$  sistemom uz zaključak da “ $\text{AgCl}$  kompletno zaklanja  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Ag}_2\text{O}$  polja” na njemu za koncentraciju  $\text{Cl}^-$  jona koja je korišćena za kalkulaciju ravnoteža u sistemu. Pri ovome, autori nisu uzeli u obzir  $\text{AgCl}_4^-$  kao ni  $\text{AgClO}_3$  i  $\text{AgClO}_4$  pri konstrukciji E-pH dijagrama. Sa druge strane prvi put su u kalkulaciju su uključili reakciju:



Neznatno se drugačiji dijagrami dobijaju novijim TD podacima (E-pH dijagrami su posebno zanimljivi u ekstremnim oblastima, pH manje od nule i preko 14 ali to nije od značaja za oblast ove disertacije) ali ukoliko se izostavi  $\text{AgCl}_4^-$  srebro-hloridni kompleks zaključak u oblastima bliskim neutralnim su identični, dajući isključivo  $\text{AgCl}$

ili  $\text{AgCl}_2^-$  (uz  $\text{Ag}$ ) u oblasti TD stabilnosti vode. U oblastima od interesa za korozione procese i anodno rastvaranje srebra (niske koncentracije rastvornih vrsta) u rastvoru je stabilan  $\text{AgCl}_2^-$  jon a pri nižim koncentracijama  $\text{AgCl}$  (koje se formira na površini elektrode, kao nerastvorna vrsta). Pri dodatku  $\text{Ag}^+$  jona ( $\text{AgNO}_3$ ) jasno je da najstabilnija vrsta postaje  $\text{AgCl}$  (slika 5.4.4.).



Slika 5.4.4. E-pH dijagram za sistem Ag-Cl-H<sub>2</sub>O bez uzimanja u obzir  $\text{AgCl}_4^-$  jona za  $[\text{Cl}^-]=1,0 \text{ mol/dm}^3$ ; a) za  $[\text{Ag}^+]=10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , b) za  $[\text{Ag}^+]=10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

Za visoke koncentracije  $\text{Ag}^+$  jona stabilnija vrsta je nerastvorni  $\text{AgCl}$ , koji nastaje oksidacijom srebra po reakciji:



$$E(\text{AgCl} / \text{Ag}) = +0,223 - 0,0592 \log[\text{Cl}^-], \text{ V vs. SVE} \quad (5.4.5.b)$$

Za niže koncentracije  $\text{Ag}^+$  (i niske koncentracije samog kompleksa) stabilniji je rastvorni kompleks  $\text{AgCl}_2^-$  pri čemu za  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$   $\text{AgCl}_2^-$  stabilnija vrsta može biti i  $\text{AgCl}$  ako je niža koncentracija hloridnih jona, npr.  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a ako je ona veća, npr.  $2 \text{ mol/dm}^3$  stabilniji je jon  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ; (uz  $E = 0,1465 \text{ V vs. SVE}$  za tu koncentraciju hloridnih jona, dok je za  $1 \text{ mol/dm}^3$   $E = 0,1896 \text{ V vs. SVE}$  za  $\text{AgCl}_2^-$  uz ostale uslove navedene na slici 5.4.4.)

Mogućnost formiranja  $\text{AgCl}_4^-$  kao najstabilnije vrste u odnosu na sve ostale srebro-hloridne, što sugerišu podaci HSC baze podataka (Tabela 5.4.1.), može da bitno utiče na ponašanje bakra kod legura sistema Ag-Cu-Zn.

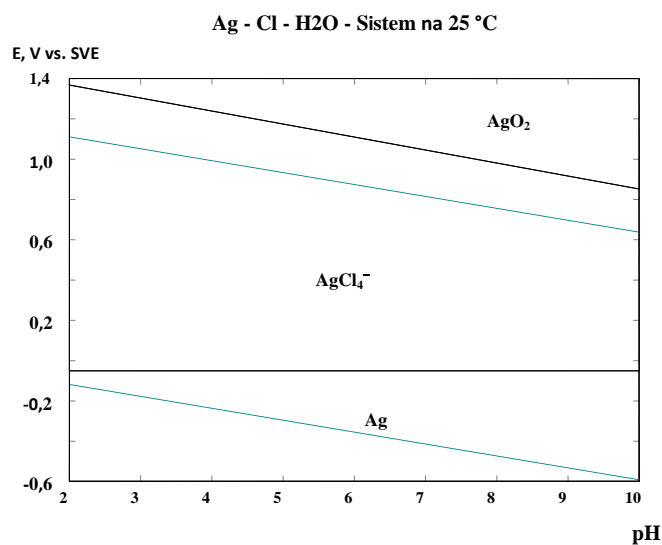
Posledice formiranja  $\text{AgCl}_4^-$  vrste mogu biti: redepozicija bakra i proširen region stabilnosti  $\text{Cu}_2\text{O}$ , kao što je prikazano na slici 5.4.6.

Reakcija nastanka  $\text{AgCl}_4^-$ , oksidacijom srebra u hloridnom rastvoru, može se predstaviti jednačinom uz odgovarajuću Tafelova zavisnost:

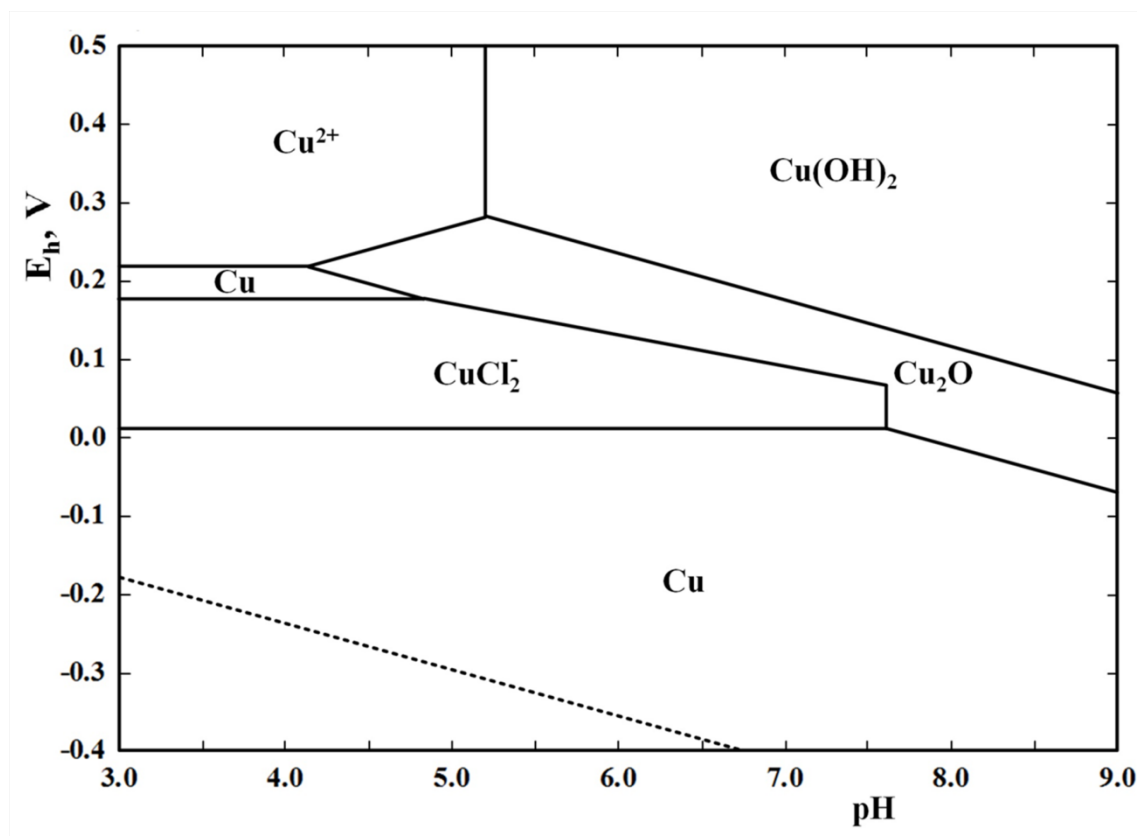


$$E(\text{AgCl}_4^- / \text{Ag}) = 0,0568 + 0,0197 \log[\text{AgCl}_4^-] - 0,0789 \log[\text{Cl}^-], \text{ V vs. SVE} \quad (5.4.6.b)$$

Shodno reakciji 5.4.6. i jednačini 5.4.6.b uzevši u obzir i ovu rastvornu vrstu, ona postaje dominantna i u niskim i visokim koncentracijama rastvornih Ag vrsta kao i hloridnog jona. Za koncentraciju  $\text{AgCl}_4^-$  od  $10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  i aktivnost hloridnih jona od  $0,41 \text{ mol/dm}^3$  koja odgovara koncentraciji 3,5% NaCl ravnotežni potencijal je  $-0,031 \text{ V}$  vs. SVE što je prikazano na slici 5.4.5.



Slika 5.4.5. E-pH dijagram za sistem Ag-Cl-H<sub>2</sub>O sa  $\text{AgCl}_4^-$  jonom za  $a(\text{Cl}^-) = 0,41 \text{ mol/dm}^3$  i koncentraciju (aktivnost)  $\text{AgCl}_4^-$  od  $10^{-6} \text{ mol/dm}^3$



Slika 5.4.6. E-pH dijagram za Cu-Ag-Zn hloridni sistem pod uticajem  $Ag/AgCl_4^-$ ; koncentracije Cu i Zn rastvornih vrsta su  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> a aktivnost  $Cl^-$  jona 0,41 (u kalkulaciji nije uzet u obzir jon  $CuCl_3^{2-}$  koji je u dinamičkoj ravnoteži sa  $CuCl_2^-$ )

Linija između oblasti stabilnosti  $CuCl_2^-$  i Cu(I)-oksida na E-pH dijagramu ima nagib iako su obe Cu vrste u istom oksidacionom stanju. Ovo je zbog gore navedenog uticaja Ag(III) hloridnog kompleksa. Uticaj pH vrednosti na ravnotežni reakcioni potencijal je dat u jednačini:

$$E = +0,367 - 0,0395 \cdot pH, \text{ V vs. SHE} \quad (5.4.7.)$$

Takođe treba da se naglasi da je ravnoteža između  $Cu_2O$  i  $Cu^{2+}$  data po reakciji:



$$E(Cu_2O/Cu^{2+}) = +0,211 + 0,0592 \cdot pH + 0,0592 \cdot \log[Cu^{2+}], \text{ V vs. SHE} \quad (5.4.8.b)$$

Iz (5.4.8.b) je jasno da ravnotežni potencijal reakcije (5.4.8.) raste sa pH vrednošću.

Bez obzira na to da li je TD analiza direktno povezana sa realnim (elektrodnim) procesima, rezultat je značajan u smislu mogućih ravnoteža i njima odgovarajućih reakcija, kao što je prikazano na slici 5.4.6.



## 5.5. Polarizacione krive i linearna polarizacija

Kao polazna legura za objašnjenje ponašanja pri potenciodinamičkim uslovima (brzina promene 1 mV/s) izabrana je legura II koja ima sličan fazni sastav kao I i III (Ag čvrsti rastvor i Cu<sub>3</sub>Zn) uz srednji sadržaj svih metala (srebra, bakra i cinka). Upoređenjem sa ovom legurom mogu se dati zaključci za ovu seriju legura sa sadržajem Ag od 25% do 60%, a legura V će biti data nasuprot njima pri čemu će biti naglašene sličnosti i razlike.

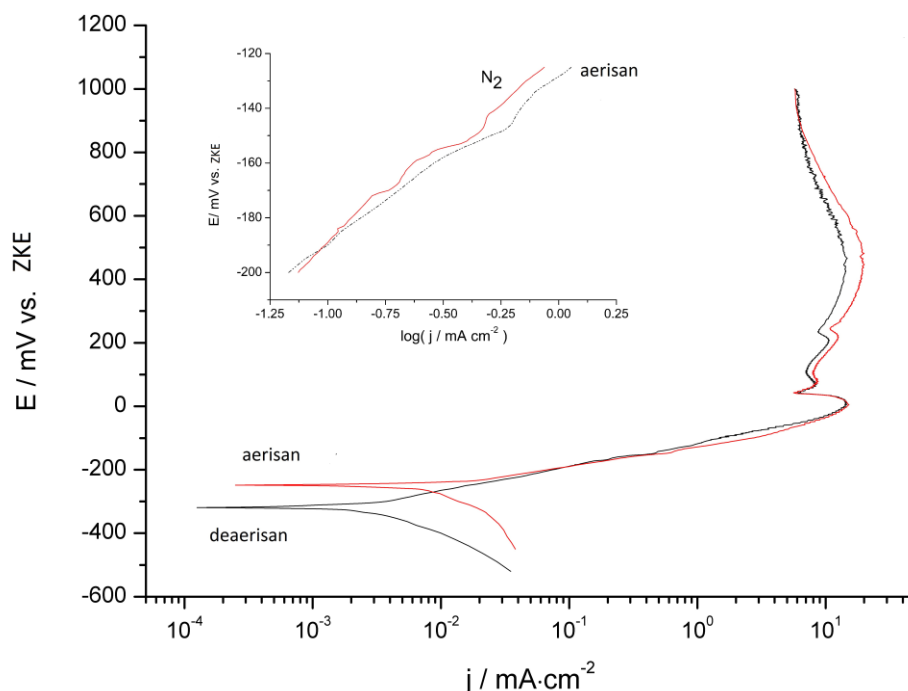
### 5.5.1. Polarizacione krive za leguru II (Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub>)

Polarizacione krive za leguru II su prikazane na slici 5.5.1. Ova legura pokazuje ponašanje pri anodnoj polaziraciji slično onome koje je karakteristično za čist bakar i  $\alpha$ -mesing (Flatt R.K. i Brook P.A., 1971.), (Kabasakaloğlu M. i drugi, 2002.) i (Kosec T. i drugi, 2007.). Polarizaciona kriva ukazuje na preovladavajući uticaj (Cu) faze (bakrom bogate faze) na korozijsko ponašanje pod uslovima anodne polarizacije legure. Vrednosti povezanih elektrohemijskih parametara kao što su potencijal otvorenog kola (POK), korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ), korozijska gustina struje ( $j_{kor}$ ), anodni Tafelov nagib ( $\beta_a$ ) i katodni Tafelov nagib ( $\beta_c$ ), za deaerisani i prirodno aerisani 3,5% rastvor NaCl, su date u tabeli 5.5.1.

Uobičajeno je da polarizaciona kriva za bakar u hloridnim rastvorima, u zavisnosti od primenjenog natpotencijala, može da se podeli u tri oblasti (Crundwell F.K., 1992.) i (Kear G. i drugi, 2004.):

- (1) oblast Tafelove zavisnosti,
- (2) oblast granične (gustine) struje,
- (3) oblast na potencijalima iznad platoa granične struje.

Deo polarizacione krive gde se pojavljuju strujni pik i minimum, između Tafelove i oblasti platoa granične struje, se ponekad uzima kao posebna oblast na polarizacionoj krivoj za čist bakar (Crundwell F.K., 1992.). Za rastvore u stanju mirovanja, oblast granične struje nije tako dobro razvijena (Tromans D. i Sun R., 1991.) ili traje kratko, kako za bakar tako i za Cu-Zn legure (Kosec T. i drugi, 2007.). Za ovakve uslove u ovoj oblasti se obično pojavljuje mali strujni pik.



Slika 5.5.1. Potenciodinamičke polarizacione krive za leguru Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> u prirodno aerisanom i deaerisanom 3,5% NaCl rastvoru, pri brzini promene potencijala 1 mV/s. Umetnuti deo u gornjem levom uglu pokazuje oblast potencijala između –200 i –120 mV na polarizacionim krivama.

Oblast većih potencijala od onih u oblasti granične struje na slici 5.5.1. pokazuje veće razlike u odnosu na deo na polarizacionoj krivoj za čist bakar, budući da se ne pojavljuje oštar porast gustine struje na ovim (visokim) potencijalima. Sveukupno, oblik (polarizacione) krive na slici 5.5.1. je tipičan za Cu i Cu-Zn legure u blisko neutralnim hloridnim rastvorima u počenim delovima, uključujući izražen prvi pik i minimum nakon njega. Deo koji sledi na krivoj, između 50 mV i 250 mV je takođe uobičajen za rastvore bez mešanja ali uz pojavu dva mala pika i širokog netipičnog strujnog minimuma između ova dva maksimuma. Veće razlike u odnosu na polarizacione krive za Cu i Cu-Zn su na potencijalima iznad +250 mV gde gustina struje dostiže maksimum na oko +0,5 V (veoma širok strujni talas (“pik”) na krivoj) nakon koga sledi pad  $j$  sve do potencijala od +1,0 V. Oscilacije gustine struje su karakteristične za oba rastvora i pojavljuju se naročito posle početka formiranja CuCl filma. Ove oscilacije se formiraju ranije i uopšte su više izražene u deaerisanom rastvoru, naročito na potencijalima iznad

+600 mV. One se mogu povezati sa procesima rastvaranje-taloženje. Više gustine struje u aerisanom rastvoru u istoj oblasti ukazuje na manje kompaktan film na površini u odnosu na deaerisani rastvor.

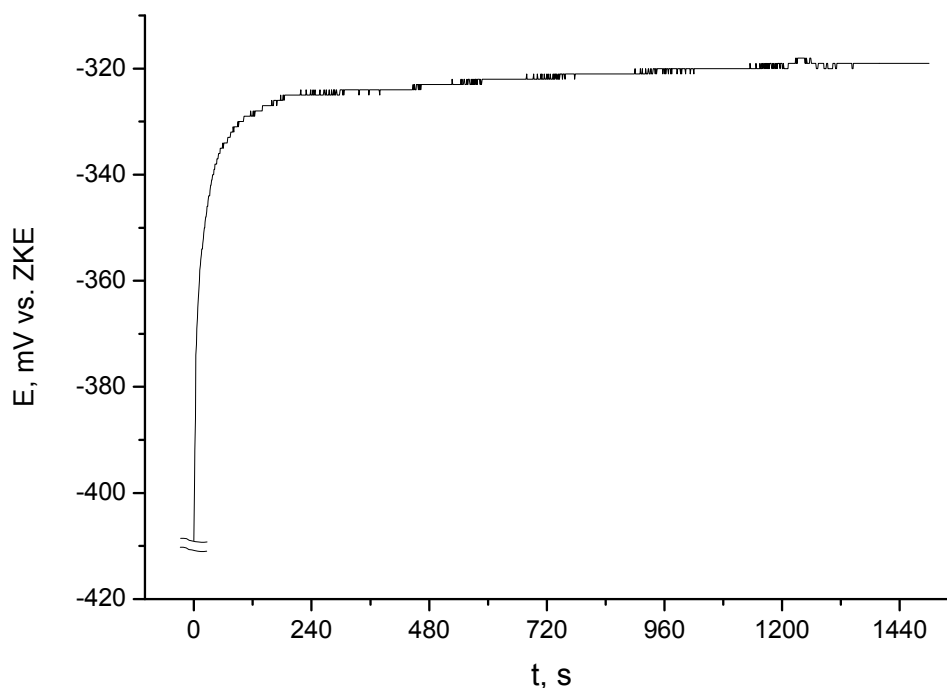
Tabela 5.5.1. Elektrohemijski parametri iz polarizacionih merenja na Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> leguri (II) utvrđeni Tafelovom ekstrapolacijom

Parametar	POK (mV/ZKE)	E <sub>kor.</sub> (mV/ZKE)	j <sub>kor.</sub> ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dek.)	$\beta_k$ (mV/dek.)
Deaerisani 3,5% NaCl rastvor	-319	-316	2,45	77	-134
Aerisani 3,5% NaCl rastvor	-248	-253	6,46	67	-160

Potencijal otvorenog kola (POK) bio je -319,0 mV za deaerisani rastvor i -247,7 mV za prirodno aerisani rastvor. Ovo je očekivano ponašanje s obzirom na to da rastvoreni kiseonik pospešuje katodnu reakciju svojom redukcijom i pomera POK u pravcu pozitivnijih vrednosti. Ova vrednost (u aerisanom rastvoru) je slična objavljenim rezultatima za čist bakar i mesing u aerisanim 3% NaCl rastvorima (KosecT. i drugi, 2007.) i (Bastos M.C. i drugi, 2008.) i mesingu u aerisanom 3,5% NaCl rastvoru (El-Sherif R.M. i drugi, 2004.). Ovo snažno ukazuje da faza bogata bakrom, (Cu) faza, legure ima pretežni uticaj na POK sa jako malim uticajem faze bogate na srebru.

POK na neredukovanoj površini elektrode (legure) pozitivniji nego na redukovanim, što ukazuje na površinske oksidne filmove. POK na sveže poliranim površinama za leguru II iznosi -202,3 mV (prosek 7 merenja uz odstupanja  $\pm 6$  mV). Pažljivim rukovanjem (skraćivanjem kontakta sa vazduhom) bez redukcije postiže se POK od -222,6 mV (proslek 5 merenja). Stabilna vrednost POK-a se brže dobija bez prethodne (EH) redukcije, u najvećem broju slučajeva u manje od 5 min. ili u intervalu 5 do 10 min. Tipična zavisnost POK od vremena za leguru II (u oba slučaja) data je na slici 5.5.2.

Na slici 5.5.2. prikazana je zavisnost POK-a od vremena. Početna tačka ( $t = 0$  s) vremenskog intervala je 30 do 60 s nakon redukcije površine (dato iz praktičnih razloga kada se potencijal približio POK-u, po ranijim merenjima na manje od 100 mV).



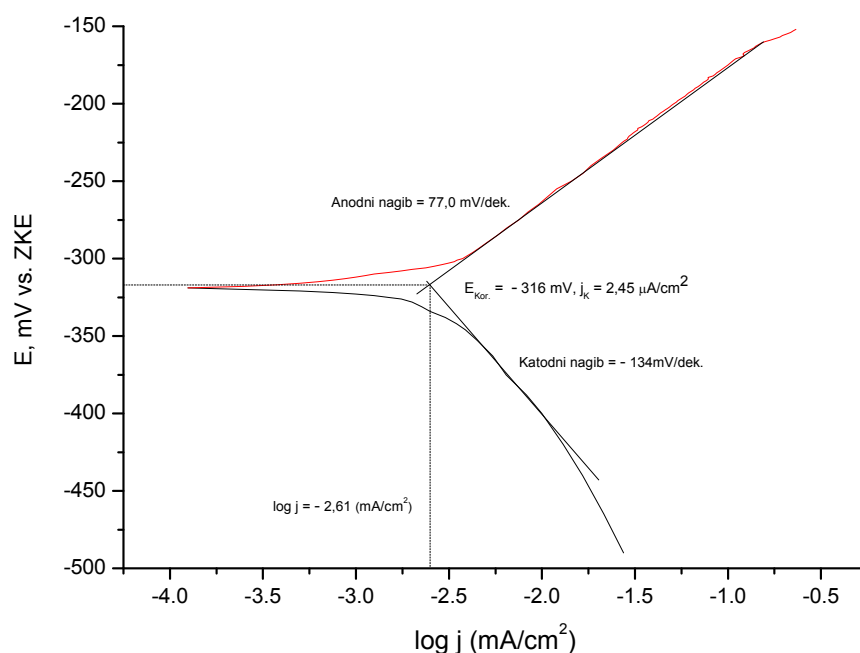
Slika 5.5.2. Merenje potencijala otvorenog kola (POK) za leguru II u deaerisanom 3,5% NaCl rastvoru, nakon (katodne) redukcije na  $-1,5$  V vs. ZKE u trajanju od 25 min.

Nakon što POK dostigne  $-400$  mV (razliku od cca. 90 mV od POK), stabilizacija sledi relativno brzo. Nakon 5 min. se već postiže vrednost koja ne odstupa mnogo od konačne ( $-324$  mV; razlika od samo 5 mV). Ta vrednost ne odstupa više od  $\pm 1$  mV u više od 2 min. (146 s) što je prvi manje strog kriterijum za POK, strože se uzima 5 min. pri čemu je to u hloridnim rastvorima za mnoge legure i metale jako teško izvodljivo. Takođe se lako uviđa da su vrednosti  $-321$  mV i  $-320$  mV takođe stabilne vrednosti koje se (sa još manjom greškom) mogu uzeti kao POK (prva uz odstupanje  $\pm 1$  mV od 12 do 15 min. a druga 16 do 20 min.). Kako su i druge zavisnosti slične, zaključak je da je 20 minuta dovoljan period za dostizanje POK-a, iako je određivanje korozionog potencijala pokazalo da POK-u treba da još neko vreme raste vrednost ali je sa dijagrama (i iz razlike) očigledno da je vrednost posle 25 min. više nego odgovarajuća. Problem sa hloridnim rastvorima je da pri dugoj ekspoziciji ovoj korozionoj sredini POK počinje značajnije da se menja, kako je to prikazano u studijama gde je on meren u dugim vremenskim intervalima.

Vrednosti katodnih Tafelovih nagiba odgovaraju oblasti potencijala od  $-130$  do  $-170$  mV/dek. za čist bakar u aerisanim hloridnim sredinama posebno za sveže polirane i predredukovane površine (Kear G. i drugi, 2004.) što je je bio tretman i u ovom istraživanju. Katodni Tafelovinagibi su uporedivi sa onima koji su dobijeni za redukciju kiseonika na bakru i mesingu (Balakrishnan K. i Venkatesan V. K., 1979.).

Nešto veće vrednosti mogu se pripisati sporijoj redukciji na delimično oksidima pokrivenoj površini obzirom da je uzorak bio potopljen u rastvoru na POK-u pre snimanja potenciodinamičkih krivih. Anodni Tafelovi nagibi za leguru II su veći nego uobičajeni za čist bakar (60 mV/dek.) uz očigledan uticaj rastvaranja cinka u Tafelovoj oblasti. Anodni i katodni Tafelovi nagibi za čist cink u  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaCl rastvoru na pH od 5,3 bili su 60 i 120 mV/dek., respektivno (Williams L. F. G., 1979.). Ovakave vrednosti su u saglasnosti sa čisto aktivacionom kontrolom. Međutim, vrednosti od 75 mV i 150 mV/dek. zabeležene su pri produženim vremenima izloženosti (elektroda od) cinka u rastvoru. Ove vrednosti se mogu očekivati čak i pri kraćim vremenima slobodne korozije na višim pH vrednostima (od ispitivanjih u pomenutom radu) i višim koncentracijama NaCl u rastvoru što ukazuje na jak uticaj rastvaranja Zn na anodni Tafelov nagib.

Tafelov nagib nije određivan softverski već klasično (manuelno) uz procenu linearnosti sa grafika i crtanjem pravih koje dobro fituju Tafelove zavisnosti. U preseku pravih koje predstavljaju Tafelove zavisnosti za anodnu i katodnu polarizacionu krivu, nalazi se tačka iz koje se očitavaju vrednosti korozionog potencijala ( $E_{kor.}$ ) i gustine korozione struje ( $j_{kor.}$ ) kao što je dato na slici 5.5.3. Očigledno je da zavisnost  $\log j$  od  $E$  počinje značajno da odstupa od linearnosti od oko  $-165$  mV (očigledno od  $-0,16$  V), iako je Tafelova zavisnost jako izražena tek do oko  $-225$  mV, što je oko 95 mV od POK-a. Analogno su ove vrednosti (grafički) određene i za ostale legure a rezultati su dati u daljem tekstu ovog poglavlja.



Slika 5.5.3. Određivanje Tafelovih nagiba i ( $E_{kor.}$ ) i ( $j_k.$ ) za leguru II (Ag43Cu37Zn20) u deaerisanom 3,5% rastvoru NaCl

Vrednosti polarizacione otpornosti,  $R_p$ , dobijeni metodom linearne polarizacije (LPR) su korišćene za konverziju polarizacionih podataka (iz Tabele 5.5.1.) u brzinu korozije izražene korozionom gustinom struje ( $j_{kor.}$ ) korišćenjem dobro poznate Štern–Gerijeve (Stern–Geary) jednačine, (Williams L.F.G., 1979.), (Stern M. i Geary A.L., 1957.), (Walter G.W., 1975.), (Kanno K. i drugi, 1980.) i (Cleveland C. i drugi, 2014.), saglasno izrazu datom jednačini (5.5.1.), i dati su u Tabli 5.5.2.

$$j_{kor.} = -\frac{\beta_a \cdot \beta_k}{2.303(\beta_a - \beta_k)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (5.5.1.)$$

Gde su:

$R_p$  – polarizaciona otpornost,

$\beta_a$  i  $\beta_c$  – Tafelovinagibi za parcijalne anodei katodne procese, tim redom,

$B$  – konstanta proporcionalnosti, definisana samom jednačinom.

$R_p$  je definisana jednačinom (5.5.2.)

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta j} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (5.5.2.)$$

Tabla 5.5.2. Korozioni parametri određeni metodom linearnog polarizacionog otpora

Parametar	$R_p$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	B (mV)	$j_{kor.}$ ( $\mu A/cm^2$ )
Deaerisani 3,5% NaCl rastvor	7,58	21,2	2,80
Aerisani 3,5% NaCl rastvor	3,72	20,5	5,51

Vrednosti  $j_{kor.}$  su slične onima dobijenim Tafelovom ekstrapolacijom; razlika je u tome da LRP (linearna polarizacija) daje nešto veću vrednosti za deaerisani rastvor i manju za aerisani. Konstanta proporcionalnosti, B, iz Štern-Gerijeve jednačine je u oblasti vrednosti za koroziju bakra u 3–3,5% NaCl rastvorima: od 19 do 31 mV (Kear G. i drugi, 2004.). One su takođe slične vrednostima od 19 mV i 21 mV za čist cink u 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaCl aerisanom rastvoru nakon jednog sata od uranjanja pri slobodnoj (prirodnoj) koroziji (Williams L. F. G., 1979.).

Vrednosti za gustinu korozione struje daju nešto veću ali sličnu korozionu otpornost legure II u odnosu na čist bakar i mesing u i neutralnim hloridnim rastvorima (Ravichandran R. i Nanjundan S., 2004.), (Otmačić H. i Stupnišek-Lisac E., 2003.) i (Curković H. O. i drugi, 2010.). To može biti zbog inertnije faze koja je u sastavu legure, ali ostaje pitanje da li je ovakav rezultat prosto zbog odnosa površine aktivnije (Cu) faze prema ukupnoj površini uzorka (elektrode, uzorka).

## 5.5.2. Ostale legure sistema Ag–Cu–Zn, Ag–Zn i Cu–Zn

### 5.5.2.1. Legure sličnog sastava faza (I i III)

Dvokomponentne legure nisu ispitivane detaljno kao trokomponentne, na primer korozioni potencijal i koroziona struja nisu određivani za Ag–Zn ali je legura Cu–Zn zbog sličnosti i uticaja na koroziono i anodno ponašanje trokomponentnih legura ispitivana po svim parametrima. Ipak, zbog obimnosti istraživanja, neće biti predstavljeni svi detalji (nego će se skukcesivno objavljivati u literaturi ukoliko budu od značaja za buduća istraživanja).

Potencijal otvorenog kola je utvrđivan za sve legure, kako u aerisanom tako i deaerisanom rastvoru. Rezultati za deaerisan 3,5% rastvor NaCl, pH  $\approx$  6,75 dati su u tabeli 5.5.3.

Tabela 5.5.3. Potencijal otvorenog kola (POK) u 3,5% rastvoru NaCl za različite legure i različitim uslovima, navedenim u tabeli (potencijali su dati u mV vs. ZKE)

3,5% NaCl rastvor		Deaerisan	Aerisan	
Elektroda	Sastav legure	Način pripreme površine legure		
		Poliranje uz naknadnu EH redukciju	Sveže polirana površina (bez red.)	
I	Ag60Cu26Zn14	–212	–154	–126
II	Ag43Cu37Zn20	–319	–248	–202
III	Ag25Cu52,5Zn22,5	–308	–251	–215
IV	Ag91Zn9	–152	–43	–19
V	Ag40Cu30Zn30	–324	–257	–213
VI	Cu72Zn28	–329	–265	–226

U odsustvu kiseonika, vrednost POK-a se uspostavlja sporije i uz veće varijacije u toku merenja, ali su rezultati ponovljivijer razlika u koncentraciji kiseonika manja jer se radi o tragovima zaostalog kiseonika u odnosu na prirodno aerisan rastvor gde su odstupanja veća, često i 10 mV od prosečne vrednosti. Kod deaerisanog rastvora ovakve razlike ukazuju na nedovoljno uklanjanje kiseonika iz rastvora.

Uočljiva je mala razlika u POK-a za sve legure osim I i IV (sa najviše srebra). Za deaerisane rastvore je to posebno izraženo kod II, V i VI (unutar 10 mV) i gde,



iznenađujuće, legura III ima pozitivniji POK od II i V. Najveća razlika POK-a za bilo koje uslove kod ovih legura (osim Ag60Cu26Zn14 i Ag91Zn9) ne prelazi 24 mV što ukazuje na veoma slično koroziono ponašanje pri slobodnoj koroziji i osnovne parametre korozije u okolini POK-a. Naravno, POK bi morao da se meri na mnogo dužim intervalima (min. 168 h) da bi se samo na osnovu njega dao neki precizniji zaključak, naročito kod ovako bliskih vrednosti.

Legura I ima oko 100 mV pozitivniji POK u odnosu na ostale legure sa manjim sadržajem srebra i pored gotovo identičnog faznog sastava i drugih sličnosti sa legurama II i III. Po ovom parametru ova legura je bliža binarnoj Ag–Zn koja sadrži značajno više srebra. Naravno, 60 mV razlike u deaerisanom rastvoru (i više za aerisane) jasno pokazuje da među njima postoji značajna razlika. Zbog ovoga se može očekivati značajno bolja koroziona postojanost legure I u 3,5% NaCl od svih ostalih trojnih legura. Ovo ukazuje da iznad neke koncentracije (veće od 43 mas. % a manje od 60 mas. % ili steh. (at. %), 30 i 47 respektivno) srebra u ispitivanom trojnom sistemu, koroziona otpornost naglo raste.

Tabela 5.5.4. Elektrohemijski parametri iz polarizacionih merenja na različitim legurama utvrđeni Tafelovom ekstrapolacijom

Parametar\legura	Legura I	Legura II*	Legura III	Legura V	Legura VI
$\beta_a$ , mV/dek. (Aer.)	63,3	67	70	71	80
$\beta_a$ , mV/dek. (Deaer.)	58,2	77	72	66,4	83
$\beta_k$ , mV/dek. (Aer.)	-161,4	-160	-163	-163	-170
$\beta_k$ , mV/dek. (Deaer.)	-131,5	-134	-138,6	-139,7	-143
Koef. prop. B, mV (Aeris.)	19,74	20,5	21,3	21,5	23,6
Koef. prop. B, mV (Deaer.)	17,52	21,2	20,6	19,54	22,8
$E_k$ , mV vs. ZKE (Aeris.)	-157	-253	-256	-255	-268
$E_k$ , mV vs. ZKE (Deaer.)	-213	-316	-311	-318	-333
$j_{kor.}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Aeris. rast.)	3,39	6,46	10,23	9,12	12,02
$j_{kor.}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Dear. rast.)	1,48	2,45	3,89	4,17	5,50

\* rezultati iz tabela 5.5.1. i 5.5.2. prikazani zbog lakšeg poređenja svih ispitivanih legura

U tabeli 5.5.4. dati su parametri utvrđeni Tafelovom ekstrapolacijom za sve legure osim za leguru IV (Ag–Zn). Preciznije se mogu odrediti parametri u deaerisanom rastvoru pa su za neke od legura dati sa više značajnih cifara. Ovo je naročito izraženo kod katodnih Tafelovih nagiba ali i kod anodnog za leguru V (slika 5.5.4.) u deaerisanom rastvoru.

Razlike u Tafelovim nagibima su male i za legure III i VI (kao i kod II) su anodni veći u deaerisanim rastvorima (najveća razlika kod legure II) a kod legura I i V su veći anodni Tafelovi nagibi u aerisanim rastvorima za gotovo identičnih 5 mV/dek. Kod legure I su karakteristični nagibi bliski 60 mV/dek. pri čemu je onaj za deaerisani rastvor bliži vrednosti 59,2 mV/dek. što je karakteristično za čist bakar (Kear G. i drugi, 2004.) ali i cink (Williams L.F.G., 1979.), pri čemu je utvrđeno da je kontrola mešovita i aktivaciona, po redosledu navođenja.

Katodni Tafelovi nagibi rastu sa opadanjem korozione otpornosti legure (porastom  $j_{kor.}$ ) i to u deaerisanim rastvorima za sve slučajeve a kod aerisanih uz izuzetak da je ovaj nagib neznatno manji kod legure II nego kod legure I, ali uz činjenicu da je za sve legure sistema Ag–Cu–Zn u aerisanim rastvorima razlika izuzetno mala (3 mV između minimalne i maksimalne vrednosti).

Koeficijent proporcionalnosti iz Geri-Šternove jednačine, B, je izrazito najmanji kod legure I a najveći kod legure VI ( $\alpha$ -mesing) što ukazuje da on, slično katodnim (i donekle anodnim) Tafelovim nagibima, raste sa opadanjem korozione otpornosti legure (indirektno isa sadržajem srebra, makar za dve navedene legure) iako ta pravilnost nije u potpunosti jasna kod legura II, III i V, naročito kod deaerisanih rastvora. Karakterističana je mala vrednost B kod legure V zbog čega je polarizaciona kriva u deaerisanom rastvoru i data posebno na slici 5.5.5. Ipak, vrednosti POK, korozionog potencijala i donekle korozione struje ne potvrđuju da je u deaerisanom rastvoru ova legura najpostojanija posle legure I, već da je tek neznatno otpornija od legure III koja ima značajno niži sadržaj srebra, što ukazuje na to da je fazni sastav značajan u sličnoj meri kao i sam procenat srebra u leguri.

Vrednost korozionih potencijala ne odstupa mnogo od vrednosti za POK, naročito za deaerisane rastvore i češće je pozitivnija. Najveća razlika je kod legure V (u pozitivnom smeru). Kod aerisanih rastvora je razlika ova dva potencijala nešto veća ali i dalje ispod 10 mV za sve ispitivane legure.

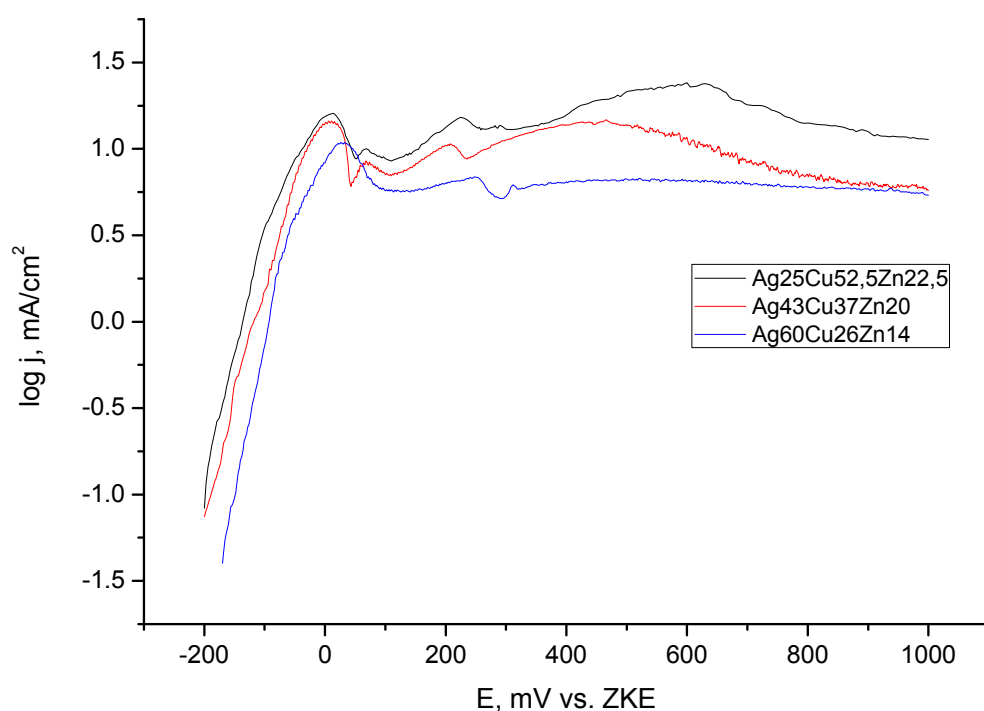
Najznačajniji parametar dobijen Tafelovom ekstrapolacijom je, svakako, koroziona struja koja direktno pokazuje brzinu oksidacije metala (legure) na korozionom potencijalu. Naravno, ova vrednost se često i značajno razlikuje od brzine korozije dobijene merenjem gubitka mase (često i do reda veličine) ali je dobar pokazatelj korozione otpornosti legure (metala) u određenoj korozionoj sredini pri kontrolisanim uslovima. U mnogim rastvorima, a naročito hloridnim, dolazi do značajnog odstupanja u vrednosti POK tokom dužeg vremenskog intervala, konkretno za bakar u sintetičkoj morskoj vodi (aerisan rastvor), se kreće u rasponu od oko  $-0,4$  V i  $-0,05$  V vs. ZKE (Ferreira J.P. i drugi, 2004.) za vremenski interval od 3 meseca pri čemu za puferovanu morsku vodu oscilacije počinju tek nakon 40 dana i nešto su manje amplitude dok kod nepuferisanog rastvora one počinju znatno ranije, već posle nekoliko časova.

Očekivano, legura I ima najmanje vrednosti korozione struje i ova vrednost raste sa smanjenjem sadržaja srebra, odnosno (Ag) faze, u leguri. Pravilnost je potpuna pri čemu je veća razlika između legura II i III nego I i II u deaerisanom rastvoru, dok je približno ista ili manja u aerisanom. Razlike su relativno male i istog reda veličine što se moglo očekivati. Razlika u korozionom potencijalu je, naravno, mnogo veća između I i II tako da je rezultat u deaerisanom rastvoru u saglasnosti sa ovim ali ne i u aerisanom. Fazni sastav svakako ima veliki uticaj jer se iz tabele 5.5.4. može videti da su vrednosti između legura III i V slične, što se samo na osnovu koncentracije srebra ne bi očekivalo (25% u odnosu na 40%). Zanimljiv detalj iz tabele 5.5.4. je to da je vrednost  $j_{kor.}$  niža za leguru III nego V (doduše nešto manja razlika, nego što je viša u aerisanom) što je bilo neočekivano ali je u skladu sa osetno nižim potencijalom otvorenog kola, i nešto manjom razlikom (ali u korist legure III) u korozionom potencijalu (koji je niži od POK kod legure III a viši od POK kod legure V).

Vrednosti  $j_{kor.}$  za legure III i V su relativno bliske onima dobijenim za leguru VI ( $\alpha$ -mesing), naročito u aerisanom rastvoru a nešto su veće (relativne) razlike u deaerisanom rastvoru. Vrednosti su manje za 15 i 25% (legura III u odnosu na VI i legura V u odnosu na VI) u aerisanom i oko 30 i 25% deaerisanom rastvoru (istim redosledom) što u velikoj meri koincidira sa sadržajem (Cu) faze u leguri, slično već rečenom kod legure II. Iako ovo zvuči logično (nešto je manja razlika u korozionoj otpornosti što ukazuje na mali negativni uticaj (Ag) faze na korozionu otpornost (Cu) faze). Ipak, da bi ovakav zaključak bio zasnovan, potrebna su druga, dodatna,

istraživanja a u sprovedenom je utvrđeno da je rastvaranje pri anodnoj polarizaciji primarno iz (Cu) faze, naročito do potencijala koji odgovaraju prvom piku na PK, ali se isti zaključak i pored navedenih indicija ne može automatski pripisati i za potencijale blizu korozionog.

Kako legure I, II i III imaju slučaj fazni sastav od značaja je izvršiti detaljnije poređenje ponašanja pri anodnoj polarizaciji (a ne samo u okolini korozionog potencijala), što se može videti na slici 5.5.4. na kojoj su uporedo date polarizacione krive za ove legure.



Slika 5.5.4. Uporedne anodne potenciodinamičke polarizaciona krive za legure I, II i III pri brzini promene potencijala od 1 mV/s u deaerisanom 3,5% NaCl rastvoru

Sa slike 5.5.4. se uočava velika sličnost osobina ove tri legure, pri čemu je ona naročito izražena kod legura II i III. Vrednosti  $j$  su slične i manje različite kad se porede ove dve legure nego što je slučaj ako se legura II poredi sa legurom I. Bitnija razlika nastaje na potencijalu od oko  $-120$  mV i kasnije se ogleda u tome da kod legure III odstupanje od linearnosti (uslovno “produžene” Tafelove zavisnosti) nastaje na oko  $-100$  mV dok se ona kod legure II uočava tek na oko  $-40$  mV. Upravo u oblasti od  $-40$  mV do 0 mV su vrednosti  $j$  najbliže i gotovo se poklapaju, uz pojavu prvog pika na približno istom

potencijalu (10 mV kod leg. II i 13 mV kod III). Osim položaja pika, oni su slični i po obliku (malo oštrije kod legure II) i što je još važnije i po vrednosti gustine struje na pikovima (njihovim intenzitetima) koji iznose: 14,7 mA/cm<sup>2</sup> kod legure II i 15,9 mA/cm<sup>2</sup> kod legure III. Ove vrednosti se razlikuju za manje od 10% što je uzevši vrednosti korozionih struja i uzevši da je odnos srebra kod III i II približno 7/12, kao i mnogo veće površine (Cu) faze kod legure III, pomalo neočekivano. Ovo se ponavlja i kod aerisanih rastvora (15,1 (II) i 16,7 mA/cm<sup>2</sup> (III)) gde je razlika neznatno veća ali je i dalje uočljiva velika sličnost.

Opadajući deo pika je strm (gotovo identično) kod obe legure a kod legure III se postiže na nešto višem potencijalu (50 mV) što je razlika od tek 4 mV u odnosu na potencijal pikova. Gustina struje je značajno veća kod legure III i iznosi 8,8 mA/cm<sup>2</sup> u odnosu na 6,1 mA/cm<sup>2</sup> što je već gotovo 50% više i ukazuje na veću poroznost i/ili slabiju adheziju površinskog sloja.

Sličnost se nastavlja i pojavom drugog, iako slabo izraženog, pika na obe polarizacione krive, na potencijalu od oko 70 mV. Vrednosti se i dalje razlikuju veoma malo (9,95 mA/cm<sup>2</sup>(III) i 8,47 mA/cm<sup>2</sup> kod legure II). Sličnost polarizacionih krivih se tu ne završava jer je i pojava (nekarakterističnog) minimuma između pikova II i III na približno istim potencijalima, i nastavlja se sve do pojave trećeg pika, koji se kod legure III pojavljuje na nešto pozitivnijem potencijalu (225 mV nasuprot 210 mV), za razliku od legure II gde je j znatno niža za taj pik nego pik (I), tek 10,7 mA/cm<sup>2</sup>, kod nje je vrednost j tek neznatno manja nego kod pika (I) i iznosi 15,2 mA/cm<sup>2</sup>, što dalje koincidira sa vrednošću pika (I) kod legure II. Oblik opadajućeg dela ovog pika je sličan kod obe legure ali je jasnije definisan kod legure II i završava se na oko 30 mV nižem potencijalu (235 mV u odnosu na 265 mV).

Značajnija razlika (uz zadržavanje sličnosti) se pojavljuje na višim potencijalima od završetka trećeg pika (minimuma nakon njega) gde se kod legure II pojavljuje pravilan strujni talas koji je kod legure III malo izduženiji (uz tačku infleksije na oko 425 mV). Vrednost maksimuma se kod legure III pojavljuje za oko 120 mV pozitivnije i uz znatno višu gustinu struje (23,7 prema 14,4 mA/cm<sup>2</sup>).

Manja pravilnost talasa se ogleda i u opadajućem delu talasa gde se on na nekoliko mesta (kao i u rastućem ali na više njih) on “lomi” uz jedan mali (kraći) strujni plato

između 700 i 725 mV. I pored toga, sličnost između legure III i II pri anodnoj polarizaciji je izuzetna u celom opsegu potencijala. Značajno je napomenuti da je gustina struje na celom dijagramu (od -200 mV do 1000 mV) kod legure II manja nego kod legure III, što nije slučaj ako se porede I i II (i kasnije II i V, videti sliku 5.5.5.).

Kad se uporede legure II i I, može se uočiti značajna razlika posle pojave prvog pika. Vrednosti gustine struje su manje kod legure I na svim potencijalima, osim u intervalu od +35 mV do +65 mV, što je uzrokovano činjenicom da polarizaciona kriva za leguru I nema karakterističan minimum kao legure I i III (i V kako će kasnije biti pokazano). Sve do prvog pika postoji sličnost u obliku polarizacionih krivih osim što kod legure I je karakteristično da nakon -70 mV i naročito -50 mV gustina struje sporije raste što čini prvi pik raširenijim nego što je to slučaj kod legure II. Oblik prvog pika je više simetričan kod legure I nego II i sa mnogo manje strmim opadajućim delom.

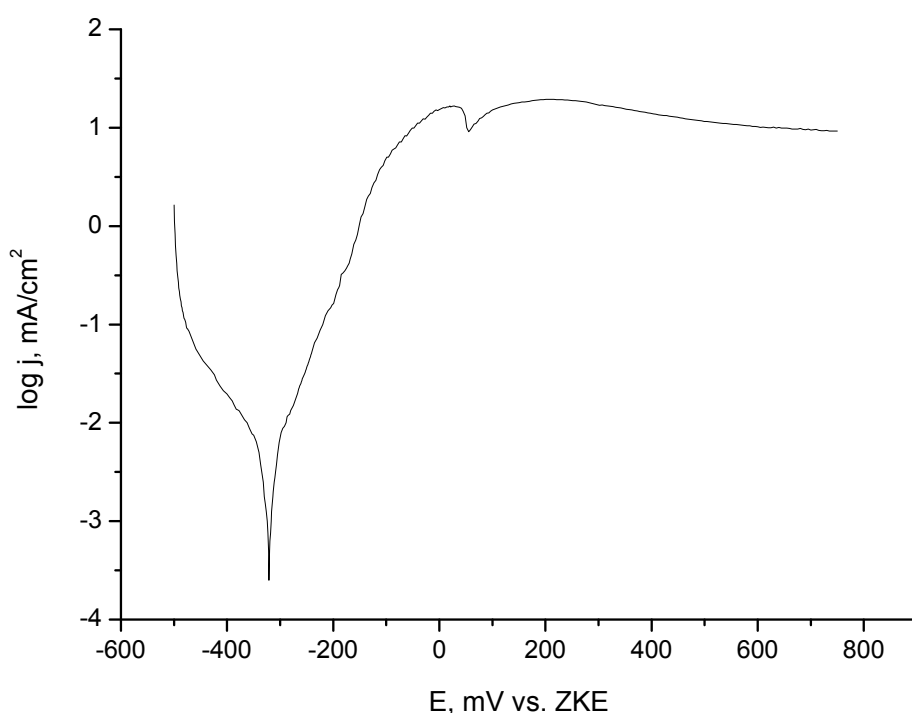
Na polarizacionoj krivoj legure I se ne uočava pik II kao kod legura II i III, a veoma slabo izražen minimum (završetak pika (I)) se pojavljuje na približno istom potencijalu (110 mV) kao kod legure II posle (malog) pika (II). Drugi pik (koji odgovara piku (III)) kod legura II i III se pojavljuje na višem potencijalu u odnosu na ostale dve legure (+250 mV) i ima najmanje strm ulazni deo (skoro linearan). Ipak, silazni deo je veoma sličan (upravo sličniji nego što je ako se porede II i III) i završava se minimumom na +290 mV (+235 mV kod leg. II).

Nakon ovog minimuma počinje i glavna razlika kod polarizacione krive za leguru I u odnosu na II (i III) jer praktično nema strujnog talasa iznad 300 mV već praktično strujnog platoa, pre koga sledi jako mali pik na 310 mV ( $j = 6,3 \text{ mA/cm}^2$ ). Nakon blagog rasta do 425 mV (uz  $j$  približno  $6,5 \text{ mA/cm}^2$ ) sledi praktično plato uz mala odstupanja u intervalu  $j$  od 6,0 do  $6,8 \text{ mA/cm}^2$  sve do oko 850 mV, nakon čega je malo izraženiji pad do 1000 mV gde je  $j \approx 5,5 \text{ mA/cm}^2$ . Praktično je ovo jedan jako raširen talas gde postoji pravilnost u tom smislu ali je veoma raširen i više liči na plato. Vrednosti gustine struje na polarizacionoj krivoj II se približavaju onima kod legure I na potencijalima iznad 900 mV ali i dalje ostaju veće do kraja dijagrama (1000 mV).

Velika sličnost polarizacionih krivih ukazuje na slične reakcije (i mehanizme) koje se odigravaju kod svih legura sličnih faza (I, II i III) što će biti objašnjeno u posebnom poglavlju (vidi 5.5.2. u nastavku).

### 5.5.2.2. Legura različitog sastava faza (Ag40Cu30Zn30) u odnosu na druge ispitivane legure sistema Ag-Cu-Zn

Posebno je korisno uporediti legure I do III, naročito II sa legurom V, da bi se uvideo uticaj faznog sastava i mikrostrukture legure na ponašanje pri anodnoj polarizaciji. Kod legura II i V je sadržaj srebra sličan (43 prema 40, ili tačnije 43,5 prema 41) tako da je uticaj sadržaja srebra ovim eliminisan. Naravno, ostaje veći sadržaj cinka i manji odnos Cu:Zn kod legure V ali je on direktno povezan sa faznim sastavom, pri (približno) istom sadržaju srebra u leguri.



Slika 5.5.5. Potenciodinamička polarizaciona kriva za leguru Ag40Cu30Zn30 pri brzini promene potencijala od 1 mV/s u deaerisanom 3,5% NaCl rastvoru

Na slici 5.5.5. može se uočiti značajna razlika u odnosu na polarizacione krive na slici 5.5.1. za leguru II. Uz brži nagli porast katodne struje, bitno je zapaziti da u anodnom području postoji sličnost na nižim potencijalima, naročito što postoji karakterističan pik koga prati pojava minimuma na krivoj. Kod legure V (Ag40Cu30Zn30) se ovaj pik pojavljuje na nešto pozitivnijem potencijalima (oko +30 mV nasuprot +10 mV za deaerisan rastvor kod legure II), isto važi i za minimum pri čemu je razlika između potencijala nešto manja (+53 mV u odnosu na +43 mV), i u oba slučaja je dovoljno

blizu potencijalima kod ostalih legura sistema Ag-Cu-Zn (slika 5.5.4.) da se može uzeti da je ponašanje do pojave minimuma veoma slično kod svih ispitivanih legura. Ovo ukazuje na više puta pretpostavljenu i kasnije (poglavlje 5.8.) potvrđenu pretpostavku da u oblasti od korozionog potencijala do pojave minimuma kod legura koje se pretežno sastoje iz fcc faza (Ag) i (Cu) primarni uticaj pri anodnoj polarizaciji ima Cu bogata faza jer je slično ponašanje mnogo puta objavljivano za čist bakar i Cu-Zn legure (mesinge).

Razlika postoji čak i u ovoj oblasti i ona se ogleda pre svega u drugačijem obliku pika, koji je kod legure V manje izražen, gotovo zaravnjen, ali je pad gustine struje do minimuma malo oštrije uz slično izraženu karakteristiku min. na polarizacionoj krivoj. Na slici 5.5.5. uočava se tačka infleksije slično kao i za leguru II ali je ona slabije izražena i na nižem potencijalu ( $-0,18$  V), odakle počinje odstupanje od Tafelove zavisnosti a potpuno je na potencijalu od oko  $-108$  mV.

Veća razlika se uočava na potencijalima iznad pojave minimuma na polarizacionoj krivoj, gde kod legure V nema karakterističnih (makar slabije izraženih) pikova već se pojavljuje strujni talas koji podseća na onaj koji se pojavljuje kod legure II ali u ovom slučaju na nižim potencijalu. Maksimalna vrednost se dobija na oko  $220$  mV što odgovara drugom piku na polarizacionoj krivoj legure II uz lagani pad koji sledi posle toga, počevši od nižeg potencijala ali mnogo umerenije što se uočava kao gotovo ravni deo krive počevši od potencijala  $+100$  mV, odnosno uz karakteristično (sporo) opadanje j na potencijalima iznad  $+250$  mV. Praktično se može reći da kriva za leguru V ima samo jedan pik i to onaj na približno  $+28$  mV. Uz to je on netipičan (kao pik) tako da je jedina značajna karakteristika polarizacione krive za leguru V zapravo pojava minimuma na oko  $50$  mV.

Vrednost gustine struje su nešto veće u odnosu na leguru II i za karakteristične (značajne) iznose, uz upoređenje sa legurom II (vrednosti u zagradama):

- Prvi pik na dijagramu:  $16,8$  ( $14,7$ ) mA/cm<sup>2</sup>
- Minimum nakon prvog pika:  $9,1$  ( $6,1$ ) mA/cm<sup>2</sup>
- Maksimalna vrednost nakon pik(ov)a:  $19,3$  ( $14,4$ ) mA/cm<sup>2</sup>

Kod poslednje navedenih vrednosti treba naglasiti da je vrednost (praktično strujnog talasa) kod legure V na potencijalu od oko  $220$  mV a kod legure II na oko  $470$  mV.



Vrednosti gustine struje ( $j$ ) u celoj oblasti potencijala su manje kod legure II, osim u intervalu od 410 do 640 mV što je posledica vrha strujnog talasa na nižim potencijalima kod legure V kako je prethodno navedeno. Vrednosti  $j$  se najmanje razlikuju u oblasti maksimalnih vrednosti u okolini prvog pika na polarizacionoj krivoj kod obe legure. Ovo je karakteristično za sve trojne legure sistema, čak i u aerisanim rastvorima. Značajno je veća vrednost minimuma kod legure V što ukazuje na lošiju adheziju i porozniji površinski sloj koji pri dostizanja minimuma pokriva celu površinu (ili njen veći deo). Kod legure V nedostaju pikovi II i III karakteristični za leguru II (kao i I i III), koji imaju vrednosti 8,4 i 10,3 mA/cm<sup>2</sup> kod legure II. Može se zapaziti da su te vrednosti bliske vrednosti minimuma kod legure V. Maksimalna vrednost  $j$  nakon prvog pika kod legure II ne prelazi onu za prvi pik dok kod legure V je ona veća u deaerisanom rastvoru.

Oscilacije gustine struje se pojavljuju i kod legure V ali se drugačije ispoljavaju nego kod legure II. Ovde su naročito izražene pre pojave maksimuma u oblasti od -0,15 V do 0,0 V (odnosno maksimalne vrednosti pre minimuma) a manje posle pojave minimuma na dijagramu. Kod legure one su II naročito posle početka formiranja CuCl filma i višim potencijalima (odmah posle maksimalne vrednosti strujnog talasa) dok se u ovom slučaju one smanjuju sa povećanjem potencijala. Pretpostavljeni mehanizam precipitacija-rastvaranje se verovatno odvija i kod legure V ali mnogo manjim intenzitetom i mnogo bliže ravnoteži.

U odnosu na leguru III koja ima slične vrednosti korozionih struja legura V ima slične ali neznatno veće vrednosti gustine struje na potencijalima koji su za približno 100 mV pozitivniji od korozionih (koji su slični), konkretno kod deaerisanog rastvora od oko -200 mV pa dalje u anodnom pravcu, da bi se u okolini pika za leguru III (oblast potencijala od -15 do +15 mV) vrednosti gustine anodne struje gotovo poklopile. Ponovno preklapanje je u oblasti minimuma koji sledi prvi pik (potencijal između 50 i 60 mV) da bi ponovo bile niže sve do 375 mV odakle su vrednosti za leguru III više (značajnije) sve do visokih vrednosti potencijala (granica merenja). Legura III sa značajno manje srebra ovim pokazuje jako slične osobine kao legura V sa značano više. Vrednost prvog pika je 15,9 u odnosu na 16,8 mA/cm<sup>2</sup> što nije značano manje, jer je samo 5% niža vrednost i kako je već gore konstatovano, praktično je identična kao za leguru II. Minimumi nakon prvog pika su gotovo identični: 8,8 i 9,1 mA/cm<sup>2</sup> (legura III i V kako je navedeno) i uz razliku od 10 mV kao i u slučaju odnosa legure II i V.

Maksimalne vrednosti  $j$  strujnog talasa su  $19,3 \text{ mA/cm}^2$  za leguru V i  $23,7 \text{ mA/cm}^2$  za leguru III. Položaj maksimuma strunog pika legure V odgovara položaju trećeg pika za leguru III (gotovo su na identičnim potencijalima, približno  $+220 \text{ mV}$ ) uz (gore navedenu) osobinu pika (III) da je ( $j$ ) približno kao i kod prvog pika, kod legure III.

Ukupno ponašanje legure V pri anodnoj polarizaciji je nešto drugačije u odnosu na legure I, II i III, uz pojavu samo jednog (jasnog) pika i minimuma koji sledi uz jedan strujni talas. Sve do prvog pika i minimuma, sve legure se ponašaju slično, iako je kod legure V karakterističan drugačiji oblik (izduženiji) prvog pika, ali uz praktično identičan nagli pad nakon njega, najverovatnije uslovljen stvaranjem površinskog sloja produkata. Drugačija morfologija površinskog sloja utiče na dalje reakcije i izgled polarizacionih krivih. Očigledan je uticaj faznog sastava legure na izgled i karakteristike polarizacione krive za svaku od legura. Očigledna je razlika (identifikovane)  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  faze kod legura I, II i III u odnosu na Cu-Zn sa nižim sastavom bakra i malim udelom  $\beta'$  faze (praktično  $\beta$ -mesing, identifikovan kao Cu<sub>64</sub>-Zn<sub>36</sub> pomoću XRD metode, verovatno i nešto nižeg sadržaja Cu analogno dobijenim EDS rezultatima (60%) i saglasno sa istim zaključkom za (Cu) fazu kod ostalih legura Ag-Cu-Zn). Međutim, na višim potencijalima (čak i nižim od prvog pika ali u njegovoj blizini a naročito nakon minimuma posle njega) se mora uzeti u obzir i uticaj Ag čvrstog rastvora koji kod legure V ima značajno manji procenat srebra a veći cinka (poglavlje 5.3.) i gde se može očekivati značajnije rastvaranje ne samo cinka iz ove faze već i bakra (koga ima blizu 10%) što je verovatniji uzrok različitih osobina ove legure u odnosu na ostale tri koje su međusobno mnogo sličnijih sastava faza (u drugim odnosima saglasno sastavu svake od njih, što je razlog za razlike koje su pomenute ranije).

### **5.5.2.3. Polarizaciona otpornost određena LPR (LPO) metodom kod legura I, III i V**

Određivanje polarizacione otpornosti je najprezicnije moglo da se izvrši kod legure I. Samo kod legura I i II je ovako određena koroziona struja bila blizu one određene Tafelovom ekstrapolacijom u oba rastvora, dok je kod legura III i V mogla da bude određena samo u deaerisanom rastvoru dok je u aerisanom linearnost bila ograničena uz velika odstupanja od Tafelove metode i uz nedovoljnu ponovljivost eksperimenata. Zbog toga ove vrednosti nisu date, već samo za deaerisane rastvore. Treba naglasiti da su i ove vrednosti kao i one za aerisane rastvore kod legura I i II samo uslovne zbog fluktuacija u POK-u većih od desetog dela mV čak i po postizanju relativno stabilne vrednosti zbog čega je krucijalno da se "uhvati" period stabilnog POK-a u dugom vremenskom intervalu, minimalno 5 a optimalno 10 minuta. Zbog toga su  $R_p$

vrednosti za sve sva merenja osim kod legura I i II u deaerisanom rastvoru, određivane pri promeni brzine potencijala od 0,1 mV/s što smanjuje tačnost metode ali skraćuje ukupno vreme merenja na po 200s (POK $\pm$ 20 mV) u jednom pravcu ili 100 s za  $\pm$ 10 mV (primenjeno za legure III i V), dok je u dva naglašena slučaja brzina promene potencijala bila 0,05 mV/s i mereni su širi intervali od POK-a (25, 30 i 35 mV u oba smerakod legure I u deaersanim rastvorima uz 0,1 mV/s).

Nešto preciznije vrednosti se dobijaju galvanostatskom metodom (galvanostatskih tranzijenata) pri koracima od 0,1  $\mu$ A ali je linearnost bila mnogo lošija (više tačaka van pravolinijske vrednosti) već na malim odstupanjima od nekoliko koraka (već kod odstupanja od oko 5 mV od POK-a). U tabeli 5.5.5. su prikazane vrednosti  $R_p$  i  $j_{kor.}$  za legure sistema Ag-Cu-Zn osim legure II (tabela 5.5.1.) uz sve gore navedene napomene.

Tabela 5.5.5. Gustina korozionih struja ( $j_{kor.}$ ) određenih LPR metodom za legure I, III i V

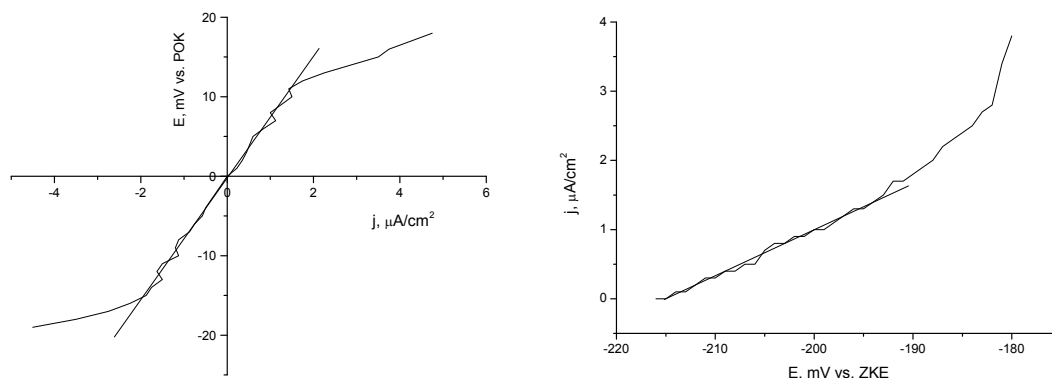
Legura i uslovi \ Parametar		$R_p$ ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	$j_{kor.}$ ( $\mu A/cm^2$ )
Legura I Ag60Cu26Zn14	Deaerisani 3,5% NaCl rastvor	15,18	1,15
	Aerisani 3,5% NaCl rastvor	7,14	2,77
Legura III Ag25Cu52,5Zn22,5	Deaerisani 3,5% NaCl rastvor	5,6	3,7
	Aerisani 3,5% NaCl rastvor	–	–
Legura V Ag40Cu30Zn30	Deaerisani 3,5% NaCl rastvor	5,4	3,6
	Aerisani 3,5% NaCl rastvor	–	–

Vrednosti  $R_p$  za legure III i V date su sa manje značajnih cifara zbog teškoća prilikom određivanja. I pored nešto više vrednosti za polarizacionu otpornost, zbog koeficijenta B, koroziona struja je nešto veća nego kod legure V. Ipak, razlika je mala i kao i kod Tafelove ekstrapolacije može se reći da u deaerisanom rastvoru ove legure imaju praktično identičnu korozionu gustinu struje. Vrednosti su nešto niže od onih dobijenih Tafelovom ekstrapolacijom što je uobičajeno (Kosec T. i drugi, 2007.) i izmereno je u svim slučajevima osim kod legure II u deaerisanom rastvoru. Kao i kod legure II razlike su veoma male i može se napomenuti da postoji dobro slaganje ovih metoda.

Kod legure I su obe vrednosti dobijene metodom LPO značajno niže od onih u tabeli 5.5.4. (Tafel. ekstrap.) u odnosu na druge legure, ali je i dalje očuvano dobro slaganje ovih metoda. LPO (LPR) metoda ukazuje da legura I ima više nego dvostuko manju

korozionu struju od legure II i time (već) značajno veću korozionu otpornost u odnosu na nju i naročito druge ispitavane legure (gotovo četverostruko manju) sistema Ag-Cu-Zn.

Određivanje polarizacionog otpora u prirodno aerisanom rastvoru za leguru I prikazano je na slici 5.5.6 a). Linearnost je duža u katodnom smeru što je očekivano. Ukupan opseg linearnosti je približno 25 mV od čega 14–16 mV u katodnom i 10–12 mV u anodnom smeru. Vrednost nagiba prave je direktno  $R_p$  (po jednačini 5.5.2.).



a) Aerisani 3,5% rastvor NaCl; 0,1 mV/s

b) Daerisani 3,5% rastvor NaCl; 0,1 mV/s

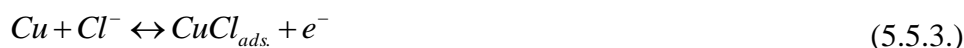
Slika 5.5.6. Linearizacija zavisnosti E-log(j) za leguru I, a) prilikom određivanja  $R_p$ ; b) anodna polarizacija u okolini POK; u oba slučaja pri navedenim uslovima i rastvorima

Na slici 5.5.6 b) prikazana je anodna polarizacija u deaerisanom rastvoru. Ovo je posebno izvršeno merenje uz odstupanje od korozionog potencijala za 35 mV u anodnom pravcu, koje pokazuje da je linearnost kod legure I u deaerisanom rastvoru najduža i najpravilnija; samo u anodnom smeru 22 mV što je ubedljivo najviše od svih legura. Iako je uobičajeno da linearna zavisnost ne prelazi opseg  $\pm 10$  mV od korozionog potencijala, ovo nije toliko neuobičajeno ponašanje, tako da se razvijanjem u Tejlorov red mogu koristiti razne polinomne zavisnosti višeg reda sve do 50 mV razlike od POK (Rocchini G., 1996.).

### 5.5.3. (Mogući) Mehanizam rastvaranja legura Ag-Cu-Zn pri anodnoj polarizaciji u hloridnim rastvorima

Pri postavci mehanizma rastvaranja legura mora se uvek početi sa mehanizmima rastvaranja, i uopšte ponašanja, pojedinih komponenti koje čine leguru. Jako je mnogo proučavan i u literaturi predlagan mehanizam za bakar sa kojim je najčešće povezivan mehanizam rastvaranja (ponašanja) mesinga, naročito  $\alpha$ -mesinga, pri anodnoj polarizaciji u hloridnim rastvorima. Pri ovome postoji saglasnost za područja do pojave prvog pika i

minimuma na polarizacionoj krivoj ali na višim potencijalima nema takve saglasnosti i uopšte je pitanje mehanizama dato u malom broju radova (uglavnom bazirano na radovima Nobe K., Braun M. i Lee H.P. krajem sedamdesetih i sredinom osamdesetih godina XX veka). Mehanizam anodnog rastvaranja bakra u očiglednoj Tafelovoj oblasti može se izraziti kao (Moreau A., 1981.), (Lee H. P. i Nobe K., 1986.) i (Crundwell F. K., 1992.):



Ukupna reakcijaza anodno rastvaranje bakra uz kompleksiranje hloridnim jonima i ravnoteži potencijal za reakciju dati su u (5.5.5a) i jednačini (5.5.5b).



$$E(\text{CuCl}_2^- / \text{Cu}) = +0.205 + 0.0592 \log \frac{a(\text{CuCl}_2^-)}{a(\text{Cl}^-)^2}, \text{ V vs. SVE} \quad (5.5.5b)$$

Rastvaranje cinka je paralelna reakcija sa rastvaranjem bakra. U neutralnim hloridnim rastvorim u uslovima anodne polarizacije cink prelazi u kompleks sa hloridnim jonima saglsno EH jednačini (El-Sherif R. M. i drugi, 2004.):



Odstupanja od jasne Tafele zavisnosti su vidljiva (Slika 5.5.1.) na  $-0.17 \text{ V}$  i  $-0.16 \text{ V}$  za deaerisan i aerisan rastvor, tim redosledom. Objavljeno je da deo neredukovanih oksida na površini može izazvati ovakav efekat na sličnim potencijalima, približno  $-0,160 \text{ V}$  na čistom bakru i Cu-Zn legurama (Kosec T. i drugi, 2007.). Odstupanje je izraženije na polarizacionoj krivoj u aerisanim rastvoru i u saglasnosti je sa pretnodnim. Kao što je prikazano na umetnutoj slici (ugao gore levo) na slici 5.5.1. porast u nagibu gustine struje je evidentan za obe krive na gore navedenim potencijalima nakon čega sledi jasna, iako mala infleksija na krivoj za deaerisani rastvor ali ne i za aerisan na potencijalima negativnijim od  $-0,16 \text{ V}$ . Tačke infleksije na višim potencijalima (približno  $-145 \text{ mV}$ ) su evidentne na obe krive. Ova pojava se iskazuje pojavom stepenika na polarizacionoj krivoj ona je veća za aerisani rastvor što uzrokuje manje vrednosti  $j$  na istim potencijalima iznad stepenice za deaerisani rastvor sve do dostizanja maksimuma (pika) gustine struje na grafiku. To je takođe potencijal nakon koga se primećuju fluktuacije na

na obe krive ali su jače izražene za deaerisan rastvor nego za aerisan. Pojava tačke infleksije ukazuje na neku vrstu kinetičke barijere. To može biti depozicija korozionih proizvoda na površini (formiranje filma), ali kao što je gore naglašeno na pomenutim potencijalima ova pojava je verovatnije redepozicija bakra zbog hemijskih reakcija (El-Sherif R. M. i drugi, 2004.) i (Bastos M. C. i drugi, 2008.):



ili:



s obzirom na to da je formiranje CuCl filma tipično za više potencijale a elektrohemijsko formiranje Cu<sub>2</sub>O u oblasti niskih potencijala jemalo verovatno. Sredina bez prisustva kiseonikaje povoljnija za redepoziciju bakra, verovatno zato što u aerisanoj sredini rastvoreni kiseonik ometa proces po reakciji (5.5.7.) održavajući Cu u oksidacionom stanju +1.

Potencijal prve tačke infleksije se takođe podudara sa ravnotežnim potencijalom formiranja Cu<sub>2</sub>O saglasno reakciji (5.5.8a) i odgovarajućoj Nernstovojjednačini (5.5.8b):



$$E(\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}) = +0.463 - 0.0592\text{pH} \text{ , V vs. SVE} \quad (5.5.8b)$$

budući da izračunati potencijal za reakciju na pH= 6,7 iznosi -0,175 V vs. ZKE.

Međutim, za 0,60 mol/kg rastvor NaCl sa aktivnošću Cl<sup>-</sup> jona od 0,41 (X. Ji i drugi, 2001.), ravnotežna aktivnost CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> za isti potencijal (-0,175 V vs. ZKE) iz jednačine (5b) je 8,1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Ovo je visoka koncentracija kupri kompleksa ne dostiže se u tom momentu polarizacije. Koncentracija Cu rastvora bila je ≤0,010 mg/dm<sup>3</sup>, dobijeno AAS metodom, za potencijal od -150 mV posle polarizacije pri 1 mV/s od polazeći od korozionog potencijala. Ova kratka termodinamička analiza ukazuje da je formiranje CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> kompleksa u prednosti nad formiranjem bakar(I)-oksida u jasnoj Tafelovoj oblasti.

Značajno smanjenje porasti anodne struje se primećuje na potencijalima od oko -40 mV za deaerisani i -100 mV za aerisanirastvor. Ovo je zbog početka formiranja CuCl filma na površini elektrode nakon čega sledi strujni pik. To se obično objašnjava sledećom reakcijom (Bacarella L. i GriessJ. C., 1973.):



kada aktivnost  $\text{CuCl}_2^-$  u spoljnom Helmholtcovom (Helmholtz) sloju prevaziđe ravnotežnu rastvorljivost.

Predložena je još jedna reakcija formiranja  $\text{CuCl}_{(\text{film})}$ , kojoj prethodi reakcija (5.5.3.) (Lee H. P. i Nobe K., 1986.):



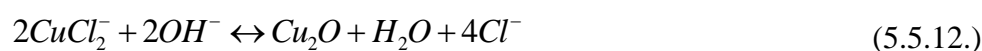
Postoje indicije da adsorbovane vrste  $\text{CuCl}_{\text{ads}}$  ne moraju biti direktan prekursor taloženju kristalnog  $\text{CuCl}$  na elektrodi, nego je verovatnije da se on formira prema reakciji (Kear G. i drugi, 2004.):



Vrednosti za gustinu struje pika bile su: 14,7 mA/cm<sup>2</sup> i 15,2 mA/cm<sup>2</sup>, na potencijalima od +10 mV i +5 mV za deaerisani i aerisanirastvor, tim redom. Jasno je vidljivo da se dva pika gotovo preklapaju. Iako su više vrednosti za (j) zabeležene pre prvog i jedinog izrazitog pika na polarizacionim krivama za aerisan rastvor, treba naglasiti da polarizaciona kriva za deaerisani rastvor počinje sa nižeg potencijala i da rast (gustine) struje duže traje. Obe činjenice ukazuju da je ukupno razmenjeno naelektrisanje do strujnog pika za oba rastvora slično. Ovo dalje podržava hemijski mehanizam  $\text{CuCl}$  depozicije.

Jasno je da je smanjenje u gustini struje posle pika na polarizacionoj krivoj odziv na formiranje  $\text{CuCl}$  na površini kako ono postaje brže od  $\text{Cu}$  rastvaranja pod mešovitom kontrolom. Na minimumu gustine struje, pokrivanje površine  $\text{CuCl}$ -om dostiže svoj maksimum. Ovi minimumi za oba rastvora su na potencijalu od +43 mV i imaju vrednosti od 6,06 mA/cm<sup>2</sup> za deaerisani i 5,62 mA/cm<sup>2</sup> za aerisani rastvor.

Formiranje (nastanak)  $\text{Cu}_2\text{O}$  je moguće putem hidrolize prema reakciji (5.5.12.) unutar pora  $\text{CuCl}$  sloja (Joseph X. R. i Rajendran N., 2011.) ili kao film napovršini bakra formiran ispod  $\text{CuCl}$  sloja (Curkovic H. O. i drugi, 2010.). U oba slučaja  $\text{Cu(I)}$ -oksid ne ispoljava značajne zaštitne osobine.



Slično,  $\text{Cu}_2\text{O}$  se može formirati iz  $\text{CuCl}$  (Liu H. i drugi, 2013. i Sherif E.-S. M., 2012.):



Ravnoteža reakcije (5.5.12.) se pomera u desno na višim pH vrednostima i koncentracijama kupro hlorida kao i nižim koncentracijama hloridnog jona prema ravnotežnoj konstanti datoj u jednačini (5.5.12b) (Liu H. i drugi, 2013.) ili istoj jednačini u logaritamskoj formi, prema (5.5.12c).

$$K = [\text{CuCl}_2^-]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^{-4} = 3,98 \cdot 10^{-18} \quad (5.5.12b)$$

$$5,30 = p[\text{CuCl}_2^-] + pH - 2p[\text{Cl}^-] \quad (5.5.12c)$$

Za početne uslove eksperimenta ravnotežna koncentracija (aktivnost)  $\text{CuCl}_2^-$  jona je  $7,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . To je skoro identično kao  $6,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  za reakciju (5.5.9.) sa odgovarajućom ravnotežom datom jednačinom (5.5.9b) (Tromans D. i Sun R., 1991.):

$$\log[\text{CuCl}_2^-] = \log[\text{Cl}^-] - 1.815 \quad (5.5.9b)$$

Formiranje  $\text{CuCl}$  sloja je onda povoljnije, pre svega kinetički, u poređenju sa nastankom kupro oksida jer nije termodinamički superiorno za koncentracije hloridnog kompleksa reda veličine  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , prema gore navedenom.

Mehanizam rastvaranje-precipitacija za obe reakcije, (5.5.9.) i (5.5.12.), je u saglasnosti sa izgledom polarizacione krive, posebno za deaerisani rastvor.

Oblast gde se formira pik je i oblast ravnotežnog potencijala za  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$  reakciju u hloridnim rastvorima (5.4.5.) čija je ravnoteža u elektrohemijском sistemu data jednačinom (5.4.5.b). Za 3,5%  $\text{NaCl}$  rastvor sa aktivnošću ( $\text{Cl}^-$ ) od 0,41 ravnotežni potencijal je +245 mV vs. SVE ili +4 mV vs. ZKE. To je gotovo identično sa potencijalom pika ali izvesno se prethodno navedena reakcija ne odigrava na tom potencijalu u ovom sistemu budući da je cela (Ag) faza katodno zaštićena aktivnijom (Cu) fazom i da sadrži cink u svom sastavu. Reakcija (5.4.5.) (kompleksiranje) hloridnim jonima do  $\text{AgCl}_2^-$  ili  $\text{AgCl}_4^-$  je moguće na pozitivnijim potencijalima.

Regioni iznad (u smislu potencijala) prvog (i jedinog izraženog) strujnog pika i pojave minimuma su mnogo kompleksniji sa odigravanjem višestrukih paralelnih i uzastopnih elektrohemijских i hemijskih reakcija.



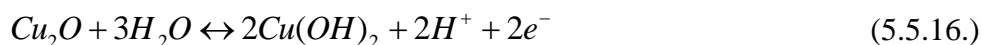
Formiranje  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  je više karakteristično za spore korozivne procese (Bianchi G. i Longhi P., 1973.) i (Ma A. L. i drugi, 2015.), nego za anodnu polarizaciju (Crousier J. i drugi, 1988.). U čisto termodinamičkom smislu nastajanje bakar(II)-oksidihlorida je povoljnije pri visokim koncentracijama hloridnih jona (aktivnosti veće od  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ ) i rastvornih vrsta bakra (više od  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ). Konkretno, u posmatranom sistemu (3,5% NaCl; aktivnost  $\text{Cl}^-$  oko 0,40) pri niskim koncentracijama  $\text{CuCl}_2^-$  (reda veličine  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ) moguća je sledeća reakcija (koja je ovde data kao ukupna u TD smislu, inače se reakcija, izvesno, odvija u više stupnjeva):



$$E(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} / \text{CuCl}_2^-) = +0,692\text{V} - 0,0887\text{pH} - 0,0887\log[\text{Cl}^-], \text{ V vs. SHE} \quad (5.5.14b)$$

Međutim, minimalna koncentracija (aktivnost)  $\text{CuCl}_2^-$  za mogućnost odigravanja ove reakcije je  $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Pri ovome je oblast stabilnosti u veoma uskoj oblasti pH vrednosti, na primer za  $[\text{Cl}^-]$  (strože gledano  $\{\text{Cl}^-\}$ ) od  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  to je samo u intervalu od 4,82 do 4,94 a za  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  samo za pH vrednosti od 4,62 do 4,94. Iz ovih razloga nastanak bakar(II)-oksidihlorida nije izvestan pri samoj anodnoj polarizaciji ali je moguć (iz CuCl, Crousier J. i drugi, 1988.) naknadnom atmosferskom oksidacijom, na šta treba obratiti pažnju prilikom analiza (XRD, EDS ili Raman) površinskog sloja na elektrodi.

Na potencijalima formiranja Cu(II) vrsta, one se verovatno formiraju unutar CuCl sloja u njegovim porama iz  $\text{Cu}_2\text{O}$ . U uslovima anodne polarizacije  $\text{Cu}_2\text{O}$  je nestabilan, sa tendencijom da se oksidiše u kupri vrste (Ma A.L. i drugi, 2015.). One mogu nastati iz  $\text{Cu}_2\text{O}$  sledećim reakcijama:

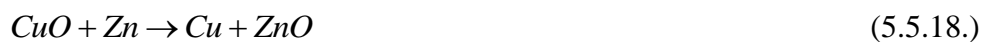
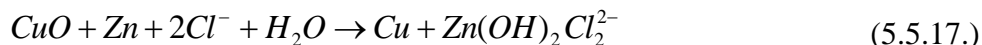


$$E(\text{CuO} / \text{Cu}_2\text{O}) = +0,668\text{V} - 0,0592\text{pH}, \text{ V vs. SVE} \quad (5.5.15b)$$

$$E(\text{CuO} / \text{Cu}(\text{OH})_2) = +0,590\text{V} - 0,0592\text{pH}, \text{ V vs. SVE} \quad (5.5.16b)$$

Ravnotežni potencijal reakcije (5.5.15.) na  $\text{pH} = 6,7$  je +30 mV vs. ZKE a može biti i još viši zbog lokalne acidifikacije na površini elektrode. Reakcija sama po sebi (kao takva) smanjuje (lokalnu) pH vrednost. Obe Cu(II) vrste (oksid i hidroksid) mogu

reagovati sa cinkom u leguri i oksidisati ga uz nastanak cink-oksida ili oksihlorida (Mamaš S. i drugi, 2005.). Reakcije su analogne za sve tri bakarne vrste (uključujući i  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) i date su (samo) za  $\text{CuO}$  kao tipičan primer:



Reakcije su hemijske, ali utiču na anodnu gustinu struje i mogu biti uzrok za treći pik i minimum, oba netipična (veoma široka). Male oscilacije u zabeleženoj struji u toj oblasti ukazuju na procese tipa rastvaranje-precipitacija i nisu nedosledni sa prethodno rečenim.

Potencijali pozitivniji od trećeg pika na polarizacionoj krivoj odgovaraju oblasti nakon granične struje za čist bakar gde se dešava nagli skok gustine struje. Može se predložiti mehanizam (koji je verovatno) sličan onome za čist bakar što uključuje površinsko formiranje  $\text{Cu(I)}$  hloridnih kompleksa od (iz)  $\text{CuCl}$  preko reakcije (5.5.3.) i rezultira pojavom  $\text{CuCl}_2^-$  na  $\text{CuCl}$  površini i uzastopne paralelne reakcije (5.5.19.) i (5.5.20.) (Lee H. P. i Nobe K., 1986.):



$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{CuCl}_2^-) = +0,470 + 0,0592 \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{CuCl}_2^-]} + 0,118 \log [\text{Cl}^-], \text{ V vs. SVE} \quad (5.5.20b)$$

ili za aktivnost  $\text{Cl}^-$  jona od 0,41 i u odnosu na ZKE referentnu elektrodu:

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{CuCl}_2^-) = +0,185\text{V} + 0,0592 \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{CuCl}_2^-]}, \text{ V vs. ZKE} \quad (5.5.20c)$$

Sa većim koncentracijama  $\text{Cu}^{2+}$  na površini zbog  $\text{CuCl}$  sloja (nižih koncentracija  $\text{CuCl}_2^-$ ), može se očekivati odvijanje reakcije (5.5.20.) na višim potencijalima i u oblasti nakon drugog i trećeg pika. Porast struje je, međutim, spor sa dostizanjem maksimuma na oko +500 mV nakon čega sledi spor pad sve do +1,0 V. U celoj toj oblasti su primećene jake oscilacije u zabeleženoj gustini struje. To ukazuje na dalji razvoj procesa tipa rastvaranje-precipitacija i odlika je oba rastvora. U aerisanom rastvoru, je to uočljivije u prvom delu oblasti, dok se ne dostigne maksimum na krivoj (oko +0,5 V) i manje je izraženo u delu gde struja opada, ali je kod deaerisanog rastvora potpuno suprotno. Ova pojava takođe pokazuje da  $\text{CuCl}$  ne prekriva površinu čvrsto (nije kompaktan sloj).

Deo rastvornih  $\text{Cu}^{2+}$  jona verovatno formira  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  koji je veoma slabo (labavo) vezan za površinski sloj i delom se taloži na dnu elektrohemijske ćelije. Verovatno se slično događa i sa rastvornim  $\text{Zn}^{2+}$  jonom i cink oksihloridima koji na višim pH vrednostima mogu formirati  $\text{ZnO}$  i  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  kao porozni sloj na površini i jednim delom na dnu ćelije taloženjem iz rastvora ili odvajenjem sa površine (površinskog sloja). Ove mogućnosti mogu biti potvrđene pH vrednostima na kraju polarizacije, i date su u Tabeli 5.5.6. Rezultati u tabeli 5.5.6. su iz svežeg elektrolita gde su one više nego nakon nekoliko dana. Posle tog perioda one su bile: 9,016 za deaerisani i 9,197 za aerisani rastvor, što ukazuje na spor proces taloženja hidroksida.

Tabela 5.5.6. Koncentracije Cu, Zn i Ag rastvornih jona i pH vrednost rastvora nakon polarizacionih merenja sa brzinom promene potencijala od 1 mV/s i u oblasti potencijala od POK-a do +1,0 V

Rastvor	pH vrednost rastvora		Ukupna koncentracija metala, ppm		
	Početak	Kraj	Cu	Zn	Ag
Deaerisani 3,5% NaCl	6,75	9,65	3,79	2,78	0,007
Aerisani 3,5% NaCl	6,75	9,97	3,89	2,63	0,008

Slične koncentracije u oba rastvora ukazuju na nešto deblji sloj kod aerisanog rastvora s obzirom na gustine struje na slici 5.5.1. Sličnost ovih koncentracija može biti, makar jednim delom, zbog nešto veće pH vrednosti za aerisani rastvor. U oba slučaja, evidentno je da u nepuferisanim rastvorima pH može značajno da varira i da su ravnoteže za ceo proces polarizacije usmerene u pravcu potrošnje  $\text{H}^+$  jona ili formiranja  $\text{OH}^-$ .

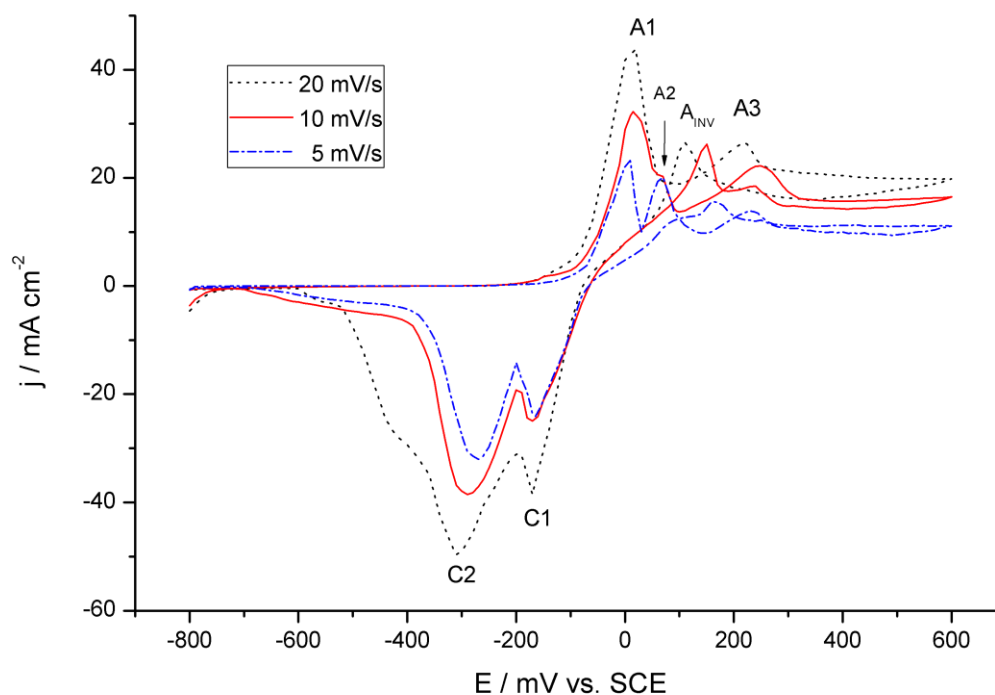
## 5.6. Analiza sistema Ag-Cu-Zn u 3,5% rastvoru NaCl metodom ciklične voltametrije

Kao i kod polarizacionih merenja i ciklična voltametrija je analizirana prvo na leguri II kao leguri koja bi mogla i trebalo da ima najviše zajedničkih osobina između legura I, II i III koje imaju sličan fazni sastav, različitih udela faza i odlikuju se  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  (bakrom bogatom fcc fazom) i (Ag) fazom, čvrstim rastvorom srebra sa cinkom i bakrom, kako je pokazano u prethodnim poglavljima.

### Legura II, deaerisan rastvor

Krive gustina struje–potencijal dobijene metodom ciklične voltametrije, ciklični voltamogrami (CV), na različitim brzinama skeniranja ( $v$ ) za  $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$  leguru u deaerisanom neutralnom NaCl rastvoru, prikazani su na slici 5.6.1. Svi voltamogrami su izvođeni u anodnom smeru u istom intervalu potencijala od  $-800$  mV do  $+600$  mV. Ciklični voltamogrami u anodnom smeru pri svim brzinama imaju karakterističan oštri anodni pik (A1) na približno istom potencijalu, koji varira samo između  $+10$  do  $+20$  mV od najmanje brzine promene potencijala do najveće. CV u anodnom smeru za promenu brzine potencijala od  $5$  mV/s nakon tog prvog pika ima i još dva pika na potencijalima od:  $+70$  mV (A2) i  $+230$  mV (A3), nakon čega sledi plato gustine struje od  $+280$  mV do početka reverznog dela na  $+600$  mV. Veće brzine promene potencijala (BS, brzina skeniranja) pokazuju slične odlike uz par, ali značajnijih razlika. Najuočljivije za BS veću od  $5$  mV/s je odsustvo drugog pika na obe krive što, doduše, može biti i zbog preklapanja između pikova na njima tako da se on (drugi pik) ne može jasno razaznati (istaknuti između A1 i A3). Na CV-u za  $v = 10$  mV/s može se primetiti rame na opadajućem delu prvog pika (A1). Ono je na skoro istom anodnom potencijalu ( $+70$  mV) kao drugi (A2) pik na CV za  $v = 5$  mV/s.

Slična odlika se ne primećuje na većoj BS ( $20$  mV/s). Anodni pik označen kao A3 pojavljuje se na potencijalima od  $+250$  mV i  $+220$  mV za BS od  $10$  mV/s i  $20$  mV/s respektivno. Ovaj anodni pik sledi plato gustine struje (za BS od  $10$  mV/s), počevši od  $+320$  mV. Strujni plato pri  $v$  od  $20$  mV/s počinje na višem potencijalu (oko  $+440$  mV) iako se može uzeti da počinje još od  $+260$  mV odakle se na CV zapaža veoma spor pad gustine struje.



Slika 5.6.1. CV-i za leguru Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> u deaerisanom 3,5% NaCl rastvoru i brzine skeniranja od 5, 10 i 20 mV/s

Struje postaju anodne (pozitivne) na različitim potencijalima koji su direktno zavisni od brzine njegove promene. Ova vrednost je približno  $-300$  mV za najmanju brzinu promene potencijala na slici 5.6.1. i  $-280$  mV za najveću. Te vrednosti su neposredno iznad korozionih potencijala, kao što se može očekivati. Vrednosti su manje od  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  sve do oko  $-250$  mV, odakle se zapaža progresivan rast gustine struje. Oštar rast struje se opaža od  $-180$  mV za 10 i 20 mV/s što je praćeno pojavom stepenika na CV u oblasti od  $-160$  mV do  $-150$  mV za obe brzine promene potencijala. Ovo je manje izraženo kod BS od 5 mV/s. Ovo svojstvo je primećeno i na polarizacionoj krivoj i objašnjeno je ranije (poglavlje 5.5.). Ove stepenike na CV-ima neposredno sledi plato, odnosno manje strm nagib, anodne gustine struje za 5 i 10 mV/s u sledećih nekoliko desetina mV.

Nezavisno od primenjene brzine promene potencijala, pik (A1) je dobro definisan. On se može tumačiti na isti način kao i prvi pik na anodnoj polarizacionoj krivoj. Intenzitet pika (A1) se uklapa u linearnu zavisnost sa kvadratnim korenom brzine skeniranja ( $v$ ) za vrednosti od 2 mV/s do 25 mV/s a na slici 5.6.1. su zbog preglednosti prikazani CV-i samo za 5 do 20 mV/s. Ovakvo ponašanje ukazuje na difuziono kontrolisan proces.

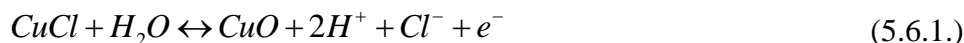
Nagib uzlaznog dela ovog pika je gotovo identičan za  $v = 10$  mV/s i 20 mV/s što takođe sugeriše da se radi o difuziono kontrolisanom procesu. Međutim, manji nagib za 5 mV/s ukazuje (i) na mešovitu kontrolu. Oblik pika (A1) sa njegovim strmim silaznim delom je tipičan za proces formiranja filma koji je kontrolisan omskim otporom (Crousier J. i drugi, 1988.). Ponašanje vezano za pik (A1) može se pripisati sličnim procesima koji su objašnjeni za (prvi) polarizacioni pik i reakcije koje su date jednačinama (5.5.5.), (5.5.9.) i (5.5.12.) i saglasno njihovim ravnotežnim relacijama datim u (5.5.5a), (5.5.9a) i (5.5.12a).

Pik (A2) se pojavljuje na istom potencijalu kao drugi pik na polarizacionoj krivoj, iako njegov oblik ukazuje na njegovo drugačije poreklo. Za razliku od nešto zaobljenijeg i širokog polarizacionog pika, CV pik (A2) je oštar i sličan pik (A1). Gotovo identičan uzlazni nagib za (A1) i (A2) ukazuju na isti proces ali na manjoj površini za (A2) i a manji silazni nagib za (A2) sugeriše formiranje više poroznog sloja sa manjim omskim otporom. Međutim, malo rame na CV za 10 mV/s i na potencijalu od +70 mV može sugerisati (početak) elektrohemijskog formiranja bakarnih oksida, bilo  $\text{Cu}_2\text{O}$  formiranje ispod površinskog sloja CuCl ili njegovu oksidaciju do kupri vrsta zbog (i saglasno) reakcijama (5.5.15.) i (5.5.16.).

Pik (A3) je stabilna karakteristika ali on nije potpuno razrešen budući da oba, potencijal pika i njegov intenzitet (gustina struje) nisu zavisni od brzine skeniranja makar u smislu da se može validnim relacijama analitički povezati. Potencijal na kome se nalazi ovaj pik je sličan za  $v = 5$  mV/s i 20 mV/s ali je veći za BS od 10 mV/s. Očigledno, ovaj pik zavisi od formiranog površinskog sloja i njegove poroznosti. Vrednost intenziteta pika se povećava sa brzinom skeniranja. Manje strm uzlazni deo pika (A3) u odnosu na (A1) je konzistentan sa većim startnim omskim otporima zbog formiranog CuCl filma (Calandra A.J. i drugi, 1974.). Pik (A3) je umereno strm i širok a sledi ga strujni plato za sve krive (CV-e) na slici 5.6.1. nezavisno od brzine promene potencijala.

Rezultati (iako donekle nekonzistentni) pokazuju sličnost sa teorijskim voltamogramima za rast filma, uzevši u obzir uticaj rasta otpora elektrolita (u porama) sa debljinom površinskog sloja (Crousier J. i drugi, 1988.). Ova sličnost ukazuje na manje porozan sloj na manjim brzinama promene potencijala. Pik (A3) se može povezati sa reakcijama oksidacije Cu(I) do Cu(II) vrsta kao što su (5.5.15.), (5.5.16.) i (5.5.20.).

U ovoj oblasti potencijala postoji još nekoliko mogućih reakcija kao što su:



$$E(\text{CuCl}/\text{CuO}) = +1.014 - 0.118 \cdot \text{pH} + 0.0592 \log[\text{Cl}^-], \text{ V vs. SVE} \quad (5.6.1b)$$

ili oksidacija  $\text{Cu}_2\text{O}$  do  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  i/ili nastajanje  $\text{CuCl}_2$ . Međutim, ovo su reakcije koje se odigravaju u više koraka gde proizvodi ne mogu da se formiraju direktno iz reaktanata koji su već deo gore pomenutih reakcija.

Termodinamički sistem Cu vrsta je definisan hemijskim ravnotežama između  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  datim u (5.4.2b) (Hidmi L. i Edwards M., 1999.) i elektrohemijskim ravnotežama  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}^{2+}$  i eventualno  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  (iz precipitiranog Cu) i date su jednačinama (5.5.16b), (5.5.20b) i (5.4.3b).

U polarizacionim uslovima, TD ravnoteže (poglavlje 5.4.) treba razmatrati dinamično, u smislu da se menjaju i potencijal i koncentracija svih stabilnih vrsta i pH vrednost sa trajanjem eksperimenta. Počevši od slika 5.4.1. i 5.4.2. i potencijala iznad prvog pika (za leguru II) može se zaključiti da je reakcija:  $\text{CuCl}_2^-(\text{surface}) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + e^-$  (5.5.20.), dominantna na niskim (nižim) pH vrednostima i koncentracijama  $\text{Cu}^{2+}$ , ali će reakcija  $\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$  (5.5.16.) prevladati ako je lokalna pH vrednost ili koncentracija kupri jona veća, saglasno termodinamičkim uslovima. Obe reakcije se eventualno odigravaju u porama površinskog (pretežno CuCl, za legure I i II) sloja. U svakom slučaju, formiranje  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (i/ili CuO) se može očekivati na potencijalu pika (A3) ili na višim. Oksidacija Cu(I) jona do kupri jona može biti praćena nastajanjem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  putem hemijskog taloženja što je u saglasnosti sa sporim opadanjem (gustine) struje pre formiranje strujnog platoa.

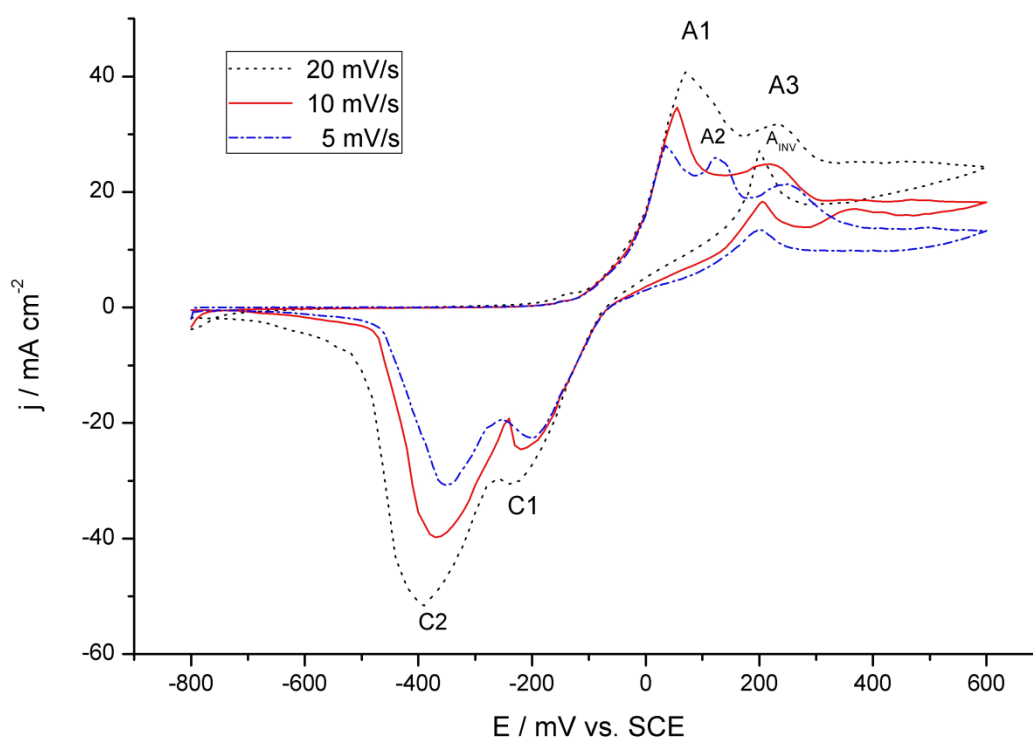
Oblik pika ukazuje na sličnost sa pikom koji odgovara formiranju filma pod omskim otporom i kontrolisanim otporom elektrolita unutar pora filma (Crousier J. i drugi, 1988. i Calandra A. J. i drugi, 1974.). CV i TD analize su stoga kompatibilne i sugerišu formiranje  $\text{Cu}^{2+}$  ili  $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$  uz prethodno formiranje filma  $\text{Cu}_2\text{O}$  u porama CuCl filma.

Na kraju polarizacije u anodnom smeru, primećuje se obalast strujnog platoa na svim CV-ima. Ovaj plato gustine struje je zavisao od BS u smislu da su vrednosti j direktno proporcionalne brzini promene potencijala pri CV. Ovo ukazuje na manje homogenu površinu filma za veće brzine skeniranja. Intenziteti graničnih (gustina) struja su visoke, reda veličine desetina  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , što sugeriše da je površinski film porozan i sa ograničenim zaštitnim osobinama. Ovo je indikacija da se u ovoj oblasti potencijala verovatno uspostavlja ravnoteža između brzina rastvaranja i formiranja površinskog sloja.

Legura II, aerisani rastvor

Ciklični voltagrami (CV) na različitim brzinama promene potencijala ( $v$ ), u rasponu od 5 mV/s do 20 mV/s, za leguru II je u aerisanom neutralnom 3,5% NaCl rastvoru prikazani su na slici 5.6.2. Svi CV su snimani u anodnom smeru u rasponu potencijala od  $-800$  mV do  $+600$  mV, identično kao i kod deaerisanog rastvora. Uopšteno, ovi CV-i pokazuju veoma slične karakteristike sa cikličnim voltamogramima u deaerisanim uslovima tako da će biti naglašene samo razlike.

Snimak u anodnom smeru prikazuje oštar anodni pik na  $+35$  do  $70$  mV (A1) za sve brzine promene potencijala, koje sledi pik na oko  $+220$  i  $+230$  mV (A3) za dve veće BS, pri čemu su navedeni potencijali dati respektivno ka većoj brzini. U slučaju najsporije  $v$  (5 mV/s), CV pokazuje tri zasebna pika, posle prvog (A1) na  $+35$  mV, drugi se pojavljuje na  $+125$  mV a treći (A3) na  $+250$  mV. Za sve brzine, sken u pozitivnom smeru se završava strujnim platoom, koji počinje od  $+400$  mV,  $+310$  mV i  $+340$  mV, respektivno, od najsporije do najbrže promene potencijala.



Slika 5.6.2. CV-i za aerisani 3,5% NaCl rastvor i brzine skeniranja od 5, 10 i 20 mV/s

Pozitivne vrednosti (gustine) struje počinju na sličnim vrednostima potencijala kao za deaerisani rastvor ali se pojavljuje donekle neočekivano ponašanje u smislu da se prelaz



dogada na nešto negativnijim vrednostima od korozionog potencijala. Doduše, te vrednosti su do oko  $-250$  mV (što je bio POK u aerisanom rastvoru) bile izuzetno male, oko  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , osim za  $20$  mV/s gde su više vrednosti primećena čak i na potencijalima višim od oko  $-300$  mV. CV-i za dve manje brzine pokazuju malu ali izraženu odliku u formi stepenika od  $-160$  mV do  $-150$  mV praćenog kratkim platoom do vrednosti potencijala od  $-140$  mV. Ova karakteristika je veoma slična onoj komentarisanoj za deaerisani rastvor.

Rezultat za pik (A1) je konzistentan sa pretpostavkom formiranja CuCl filma (Miah M. R. i Ohsaka T., 2007.). Oblik je čak više tipičan i takođe pomera pik u pozitivnije vrednosti potencijala sa povećanjem brzine skeniranja. Ovo pomeranje je porporcionalno  $\log(v)$  i jednako je  $58$  mV/dek. ukazujući na ireverzibilan sistem (sistem ireverzibilnih reakcija). Osim toga, vrednosti gustine struje pika ne slede linearnu zavisnost od kvadratnog korena brzine promene protencijala. Zavisnost  $j$  vs.  $v$  je umesto toga logaritamska i uklapa se u vrednosti u formi jednačine:  $i = a \cdot \ln(v) + b$ . Koeficijent  $b$  se skoro savršeno poklapa sa vrednošću za spore polarizacione uslove ( $1$  mV/s), gde je  $b \approx 14,5$  mA/cm<sup>2</sup> umesto vrednosti za polarizacioni pik (A1) od  $15,2$  mA/cm<sup>2</sup>. Intenziteti pikova su slični sa onim za deaerisan rastvor i približno su identični za  $10$  mV/s. Glavna razlika je mnogo strmiji uzlazni deo pika (A1) za deaerisani nego za aerisani rastvor ukazujući na kompaktniji sloj u prvom slučaju.

Pik (A3) je na veoma sličnom potencijalu kao isti pik u deaerisanom rastvoru o kome je diskutovano u prethodnom tekstu. Vrednosti su praktično iste  $+220$  i  $+250$  mV uz istu nepravilnost između brzine skeniranja i potencijala pika. Distinkcija je u tome da je najpozitivnija pozicija pika za  $5$  mV/s a ne za  $10$  mV/s kao u deaerisanom rastvoru. Nakon njega takođe sledi strujni plato sa istom pravilnošću da gustine struje rastu sa brzinom promene potencijala. Početak platoa se razlikuje u ova dva rastvora zato što je on na najpozitivnijem potencijalu za najsporije skeniranje (u aerisanom) a ne za najbrže kao što je u daerisanom. Većina vrednosti za početak platoa su u sličnom opsegu potencijala, od  $310$  do  $340$  mV.

Primetno je da su vrednosti struje veće za aerisani rastvor što jako sugerise da se stvara manje kompaktan i manje stabilan film nego u daerisanom rastvoru. Ovaj zaključak je u potpunoj saglasnosti sa rezultatima dobijenim CV analizom sintetičke morske vode pH

vrednosti od 7 (Ferreira J. P. i drugi, 2004.) puferisane i nepuferisane. Najuočljivija razlika između pozitivnih skenova, osim prethodno navedenog, su veće vrednosti  $j$  za pik (A3) za sve brzine skeniranja u aerisanom rastvoru i položaj pika (A2) koji je za aerisan rastvor na +125 mV. To je oko 50 mV pozitivnije nego za 5 mV/s sken za daerisan rastvor što je verovatno izazvano malim ramenom na +70 mV. Ovo malo rame (na 5 mV/s CV-u) je slično onom na CV-u za 10 mV/s za deaerisani rastvor. Osim položaja pika, on ima potpuno različit oblik i stoga različito poreklo. U tom pogledu, on je mnogo sličniji pik (A3) i povezanim reakcijama nego što bi pik (A1) bio pik (A2) i odgovarajućim reakcijama i procesima. Veoma je teško da se precizira da li su ovo dve različite reakcije, npr.  $\text{Cu}_2\text{O}$  oksidacija do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  i onda do  $\text{CuO}$  ili obrnuto ili je to ista reakcija koja se odigrava na različitim potencijalima zbog razlika u sistemu. Treba takođe uzeti u razmatranje da se na jednom od ovih pikova ili oba (A2), istovremeno odigravaju različite reakcije.

CV u reverznom smeru nema histerezis što bi se moglo očekivati posle procesa formiranja filma. Ovo nagoveštava da ne samo da se za skeniranje u anodnom smeru film treba uzeti kao porozan, nego takođe i da je nešto slobodne površine ostalo na elektrodi. Visoke vrednosti strujnih platoa dakle mogu biti i granične struje za reakcije na površini, verovatno (5.5.5a) i nakon nje (5.5.20.) na površini, ali takođe i u porama ili na vrhu  $\text{CuCl}$  sloja.

Reversni sken otkriva jedan invertni anodni pik ( $A_{\text{INV}}$ ) koji se pojavljuje u oba rastvora i na svim brzinama promene potencijala. On je konzistentan u smislu potencijala na kojem se pojavljuje u aerisanom rastvoru i uvek je blizu +200 mV sa malim odstupanjima. On je sve oštiji sa povećanjem brzine skeniranja i za 20 mV/s ima tzv. "V-oblik" ("V-shape") ali je već za 10 mV/s manje izražen u tom pogledu. Ovaj pik je mnogo manje oštar za  $v = 5$  mV/s i podseća na obrnuti (kao u ogledalu) pik (A3).

Odnos između  $j(A_{\text{INV}})/j(\text{SP})$ , gde SP označava strujni plato, može se izraziti kao što sledi:

$$j(A_{\text{INV}})/j(\text{SP}) < 1 \text{ za } v = 5 \text{ mV/s}$$

$$j(A_{\text{INV}})/j(\text{SP}) \approx 1 \text{ za } v = 10 \text{ mV/s}$$

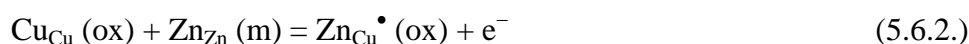
$$j(A_{\text{INV}})/j(\text{SP}) > 1 \text{ za } v = 20 \text{ mV/s}$$

Treba naglasiti da su razlike male. Stoga se može razmotriti da je ovaj odnos približan jedinici za aerisan rastvor posebno kada se upoređuje sa deaerisanim.

U deaerisanom rastvoru pik ( $A_{INV.}$ ) je izraženiji i uvek ima veći intenzitet ( $j$ ) nego strujni plato. On je takođe oštiji i na višim brzinama promene potencijala “V-oblika“ za obe veće brzine skeniranja. U ovom smislu, CV ima sličnost sa aerisanim na 5 mV/s gde je ovaj pik malo zaravnjeniji i takođe podseća na invertovan (A3) pik. Intenzitet ( $A_{INV.}$ ) je sličan za 10 mV/s i 20 mV/s i dalje sa ( $A_{INV.}$ ) u aerisanom rastvoru na 20 mV/s ukazujući na moguću ograničenost njegove vrednosti.

Pojava inverznih anodnih pikova ukazuje na preovlađujuće rastvaranje legure kroz pore površinskog sloja. Iako je ova pojava uočena za razne elektrohemijske procese, to nije uobičajeno svojstvo. U istraživanjima se zapaža uglavnom na Hg elektrodama i elektrohemijskoj redukciji raznih organskih jedinjenja kao i na Pt ili Au elektrodama za vreme oksidacije metanola, glukoze ili nekih drugih malih organskih molekula (Miah M. R. i Ohsaka T., 2007.). U sličnom EH sistemu, objavljeno je za CV-me legura bakar-nikal u blisko neutralnim hloridnim rastvorima gde je viši sadržaj nikla u leguri potisnuo pojavu inverznog anodnog pika (Mathiyarasu J. i drugi, 1999.). Odsustvo potpuno razvijenog oksidnog filma moglo je biti uzrok (ovom) inverznom anodnom piku.

Po terminologiji Solute Vacancy Interaction Model-a (SVIM), uključivanje cinka može da destabilizuje površinski sloj promovisanjem formiranja dodatnih vakancija ili umesto uključivanja u katjonske vakancije, mogu prosto supstituisati  $Cu^+$  jone u  $Cu_2O$  rešetki. U tom slučaju, može se odigrati sledeća reakcija (Kosec T. i Milošev I., 2007.):



što vodi ka formiranju pozitivno naelektrisanih uključenih cinkovih jona.

U slučaju Cu-Zn legura i zbog toga (posledično) Ag-Cu-Zn, kupro (ili kupri) oksidni film može biti ne samo inhibiran, nego (takođe) i oštećen putem reakcija (5.5.17.), (5.5.18.) i sličnim, uz formiranje oksihlorida. Štetan uticaj cinka u ovom slučaju može čak i da ostavi čistu (metalnu) površinu na elektrodi. Rastvaranje bakra sa metalne površine putem reakcije (5.5.5a) može biti objašnjenje za “V-oblik” inverznih anodnih pikova i njihovu sličnost sa pikom (A1) na većim brzinama promene potencijala.

Na povratnom delu voltamograma ( $A_{INV.}$ ), katodna struja (anodna dok ne padne na nulu, odnosno poraste do nje) prvo postepeno raste a zatim naglo, što je primećeno kao tačka infleksije na svakom CV-u.

Dva karakteristična pika su zapažena u katodnoj oblasti struja za oba rastvora. Potencijali katodnih pikova (C1) i (C2) su prikazani u Tabeli 5.6.1. Pik (C1) se može pripisati redukciji Cu(II) vrsta, oksidi/hidroksidi, i/ili hloridnim kompleksima a pik (C2) je povezan sa redukcijom is Cu(I) vrsta. U smislu intenziteta i oblika, pikovi (C1) i (C2) su slični u oba rastvora. Pik (C1) je oštiji i bolje definisan u deaerisanom rastvoru i ima značajno veći intenzitet za  $v = 20$  mV/s, ali je skoro identičan za ostale vrednosti brzine skeniranja. Intenzitet pika (C2) je uvek veći nego za pik (A1) i ovo je očekivana odlika. Pik (C1) je uslovno sličan po intenzitetu sa (A3) za sve  $v$  u aerisanom rastvoru ali ova pravilnost nije primećena za deaerisani rastvor.

Tabela 5.6.1. Potencijali katodnih pikova iz ciklične voltametrije za leguru II

3,5% NaCl rastvor	Brzina promene potencijala, mV/s	Katodni pik (C1), mV	Katodni pik (C2), mV
Deaerisani	5	-165	-270
	10	-170	-290
	20	-170	-310
Aerisani	5	-200	-350
	10	-220	-370
	20	-240	-390

Potencijal katodnog pika (C1) je skoro identičan u deaerisanom rastvoru za sve brzine promene potencijala. U svim ostalim slučajevima, pikovi (C1) i (C2) su pomereni za 20 mV u smeru nižih potencijala sa povećanjem brzine promene potencijala. Ovo sugeriše ireverzibilnost procesa u sistemu i očekivano je s obzirom da se npr. reakcija (5.5.20.) na višim anodnim potencijalima uzima kao nepovratna (Lee H.P. i Nobe K., 1986.).

Minimum između pikova (C1) i (C2) je niži i bolje definisan u deaerisanom sistemu što ukazuje na potpuniju redukciju dvovalentnih vrsta bakra. To eventualno može biti zbog bolje prijanjajućeg površinskog sloja u deaerisanom sistemu. On bi trebalo da bude i manje porozan što se ne može da se pripiše uz ovakvo zapažanje. Verovatno je da je sloj više oštećen reakcijom (procesom) uz pojavu ( $A_{INV}$ ) uzimajući u obzir veći intenzitet ovog pika u deaerisanom rastvoru.

U odsustvu kiseonika, katodni pik (C2) se pojavljuje na pozitivnijim potencijalima. Razlika je za 80 mV za sve brzine skeniranja. Ova karakteristika uopšteno znači da se u anodnom smeru formiraju druge vrste sa pozitivnijim redukcionim (redoks) potencijalom u deaerisanom rastvoru. Međutim, ovaj pik se može uglavnom pripisati redukciji CuCl do Cu i verovatnije je da je to zbog boljeg prijanjanja površinskog sloja u deaerisanom rastvoru. Sloj koji bolje prijanja je više sklon redukciji na površini elektrode. Osim toga, sloj koji je više oštećen doprinosi ovome na sličan način kao za pik (C1). Osim rastvornih kupro hlorida sa relativno niskim koncentracijama u rastvoru daleko od elektrodne površine (Tabela 5.6.2.), jedino moguće Cu(I) jedinjenje u sistemu osim CuCl je Cu<sub>2</sub>O.

Na brzini promene potencijala od 20 mV/s rame na -520 mV za oba rastvora može se pripisati (povezati sa) redukcijom Cu<sub>2</sub>O. Nije potpuno jasno zašto ova karakteristika nije vidljiva na drugim brzinama skeniranja ali bi to moglo biti zbog istovremene redukcije Cu(I) vrsta, na nižim potencijalima, posebno u oblasti pika (C2), s obzirom na uticaj aktivnosti rastvornih jona i pH vrednosti na ravnotežni potencijal redukcionih reakcija. Generalno, iz cikličnih voltamograma se može zaključiti da je kupro oksid prisutan na (u) površinskom sloju samo u tragovima nakon pika (C2).

Proširenje opsega potencijala do +800 mV nije promenilo odlike bilo kog od prikazanih cikličnih voltamograma. Plato gustine struje se produžava do +800 mV uz približno isti intenzitet. Šablon (šema) pojava pikova je ista kao i za opseg od -800 do +600 mV. Pik (A1) je u potpunosti reproduktibilan za oba, potencijal na kome se pojavljuje kao i intenzitet. Svi ostali imaju male varijacije u oba parametra što ukazuje na proces formiranja filma i na odigravanje više reakcija istovremeno, a ne da su pikovi posledica samo po jedne reakcije. Ciklični voltamogrami u opsegu potencijala od -1500 do +800 mV pokazuju mali katodni pik (C3) na potencijalu -1,11 V što je povezano sa redukcijom ZnO ali bez odgovarajućeg anodnog pika. Ovo ukazuje na to da se ZnO formira u kasnijim fazama polarizacije (na višim potencijalima od -1 V). Stepnik gustine struje na slikama 5.6.1. i 5.6.2. može biti od decinkacije ali i eventualno zbog formiranja ZnO u vezi sa mogućom lokalnom anodnom alkalizacijom (Vasiljević N. i drugi, 2007.). U odnosu na brzu promenu potencijala kod ciklične voltametrije, hemijske reakcije (5.5.7.) i (5.5.18.) su manje verovatne.

Hemijske analize rastvora posle jednog ciklusa CV prikazane su u Tabli 5.6.2. Rastvori su uvek (u svim slučajevima) bili bistri, bezbojni i bez vidljivog taloga.

Tabela 5.6.2. Koncentracije Cu, Zn i Ag rastvornih jona i pH vrednost rastvora nakon CV merenja na 20 mV/s u opsegu potencijala od –800 do +600 mV

Rastvor	pH vrednost rastvora		Ukupna koncentracija metala, ppm		
	Početak	Kraj	Cu	Zn	Ag
Deaerisani	6,75	7,14	< 0,010	0,076	< 0,005
Aerisani	6,75	7,33	< 0,010	0,096	< 0,005

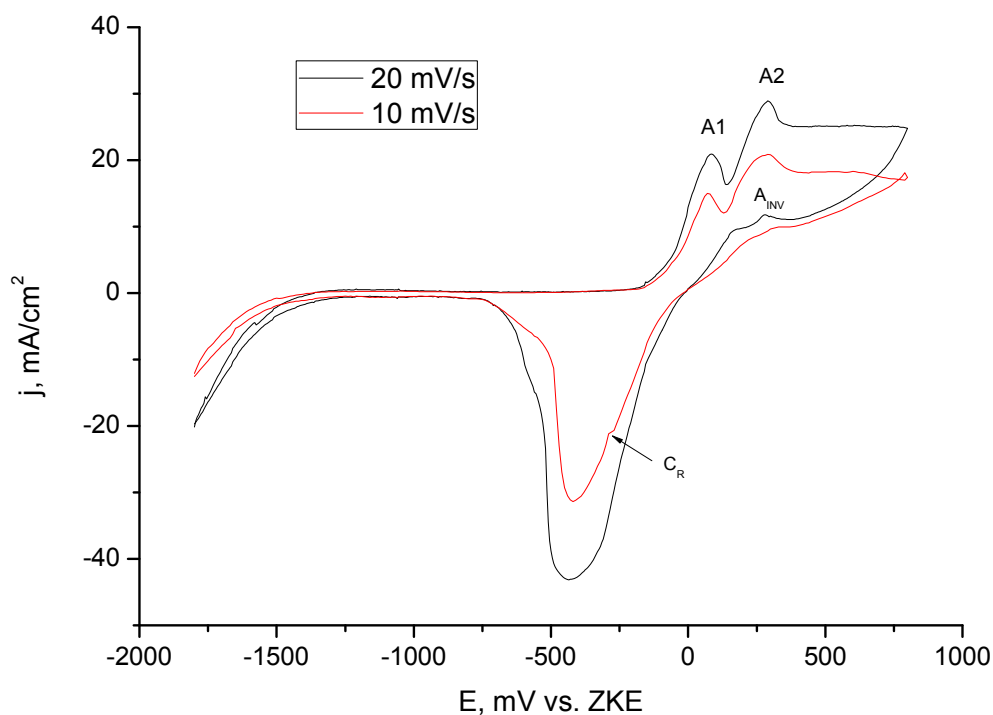
Bakar i srebro su bili detektovani samo u tragovima u rastvorima nakon merenja kao što je prikazano u Tabeli 5.6.2. Katodna polarizacija sve do –800 mV nije uklonila sav cink iz rastvora a najviše koncentracije su uočene za najveću brzinu promene potencijala pri merenju CV od 20 mV/s. Ipak, pri tome su koncentracije bile veoma niske, u oblasti (reda veličine) nanomola po litru. Vrednost pH na kraju punog ciklusa je pomerena u alkalnom smeru. Ovo ukazuje na malu prevagu reakcija koje troše jone vodonika pri odigravanju ili blago pomeranje ravnoteže koje vodi ka nastanku OH<sup>-</sup> jona iz H<sub>2</sub>O ili vode iz H<sup>+</sup> jona, npr. kod reakcija (5.5.5a), (5.5.8a), (5.5.15.), (5.5.16.) i drugih.

Opšti zaključci se mogu primeniti i na legure I i III, čiji će CV biti dati samo u aerisanim rastvorima i upoređeni sa voltamogramima dobijenim za leguru II.

#### Legura I, aerisan rastvor

Ciklični voltamogrami na dve karakteristične brzine skeniranja ( $v = 10$  i  $20$  mV/s) za Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub> leguru u aerisanom neutralnom nepuferisanom 3,5% NaCl rastvoru, prikazani su na slici 5.6.3. Svi voltamogrami su izvođeni u anodnom smeru u istom intervalu potencijala od –1800 mV do +800 mV.

Oba voltograma u anodnom smeru imaju karakterističan oštri anodni pik (A1) na približno istom potencijalu. Nakon ovog pika pojavljuje se pik na oko +0,29 V (A2). Za obe brzine, sken u pozitivnom smeru se završava strujnim platoom, koji počinje od oko +0,40 V.



### 5.6.3. Legura I, CV za aerisani 3,5% NaCl rastvor i brzine skeniranja od 10 i 20 mV/s

U katodnom smeru, a na samom početku, je zanimljiv detalj pojava malog histerezisa za brzinu od 10 mV/s. U katodnom smeru se zapaža pojava invertnog anodnog pika ( $A_{INV}$ ) na potencijalu od oko +0,275 V koji je karakterističan samo za veću brzinu promene potencijala (20 mV/s). Na manjoj ( $v$ ) (10 mV/s) na nešto pozitivnijem potencijalu pojavljuje se strujni plato, koji odgovara ( $A_{INV}$ ).

Prelaz struje u katodnu se dešava približno u tački gde se dva CV seku na potencijalu od +5 mV što je i prevojna tačka za oba voltamograma i nakon koje se pri promeni potencijala ka negativnijim potencijalima na njima uočava brz porast (katodne) gustine struje. U delu katodne struje se na potencijalu od oko -0,27 V zapaža kratko rame na CV za 10 mV/s, na slici 5.6.3. obeleženo kao  $C_R$  i koje prethodi jedinom velikom pikom u katodnoj oblasti koji se za obe krive nalazi između -0,40 i -0,45 V.

Najveća razlika u odnosu na leguru II je to što je prvi anodni pik ( $A1$ ) manjeg intenziteta od drugog ( $A2$ ). Drugo je pravilnost da za sve pikove (uključujući i katodni) važi da je vrednost ( $j$ ) proporcionalna ( $v$ )<sup>1/2</sup> što ukazuje na difuziono kontrolisane procese koji su u vezi sa njima. Najbolje poklapanje je za prvi anodni pik što je

identično leguri II u deaerisanom rastvoru. Kod svih ostalih pikova odnos je nešto niži nego kvadratni koren odnosa dve brzine i iznosi oko 1,37.

Potencijal na kome se pojavljuje (A1) je nešto pozitivniji nego kod legure II u istom rastvoru, što je očekivano, obzirom na veću korozionu otpornost legure I i povezanosti ovog pika sa rastvaranjem bakra i cinka koji prelaze u rastvor u obliku hloridnih kompleksa, jednačine (5.5.5a) i (5.5.6.) i nastanka površinskog filma. Potencijali ovog pika su: 68 mV za  $v = 10$  mV/s i 85 mV za 20 mV/s. To je identično pomeranju E pika ka pozitivnijim vrednostima kod legure II i u oba slučaja se zapaža logaritamska zavisnost od ( $v$ ) koja je  $\approx 60$  mV/dek. Pik je za manju brzinu  $v$  mnogo oštiji nego za veću, ali je za pik koji sledi upravo obrnuto.

Intenzitet drugog pika nije potpuno reproduktabilan ali je uvek veći od prvog i na slici je data tipična vrednost. Ovde treba pomenuti da je vrednost ( $j$ ) za (A2) za brzinu 10 mV/s veoma slična intenzitetu (A1) za veću brzinu skeniranja. Potencijal na kome se pik pojavljuje je gotovo identičan za oba voltamograma i iznosi +285 do 290 mV što je nešto pozitivnije nego za pik (A3) za leguru II, što je adekvatno ponašanju prvog anodnog pika kada se ove legure porede. Oblik pika (A2) je oštiji za veću brzinu skeniranja što je suprotno od prvog anodnog pika. Naročito je to izraženo u silaznom delu pika. Ovo utiče na to da strujni plato počinje praktično od istog potencijala ( $\approx 0,40$  V). Vrednosti gustine struje su približno jednake platou na CV legure II u istom rastvoru i pri istim brzinama promene potencijala. Za veću brzinu je plato neprekidan sve do kraja promene potencijala u anodnom smeru (+0,800 V). Kod manje  $v$  (10 mV/s) se zapaža blagi pad ( $j$ ) počevši od  $E = 600$  mV.

Na samom prelazu iz anodnog smera u katodni zapaža se pojava malog histerezisa koja nije reproduktabilna u potpunosti. Za razliku od velikih histereznih struja (većih u katodnom smeru u anodnoj oblasti) na CV, karakterističnih kod sistema sa površinskim filmovima koji potpuno pokrivaju površinu, ovaj nije tipičan i objašnjiv slično njima. Ova pojava ukazuje da bi pri padu ( $j$ ) pri kraju anodnog smera moglo doći do značajnijeg zatvaranja pora filma po celoj površini, ali kako je efekat mali, nije od većeg značaja za objašnjenje voltamograma i ponašanja legure pri anodnoj polarizaciji i brzim promenama potencijala.



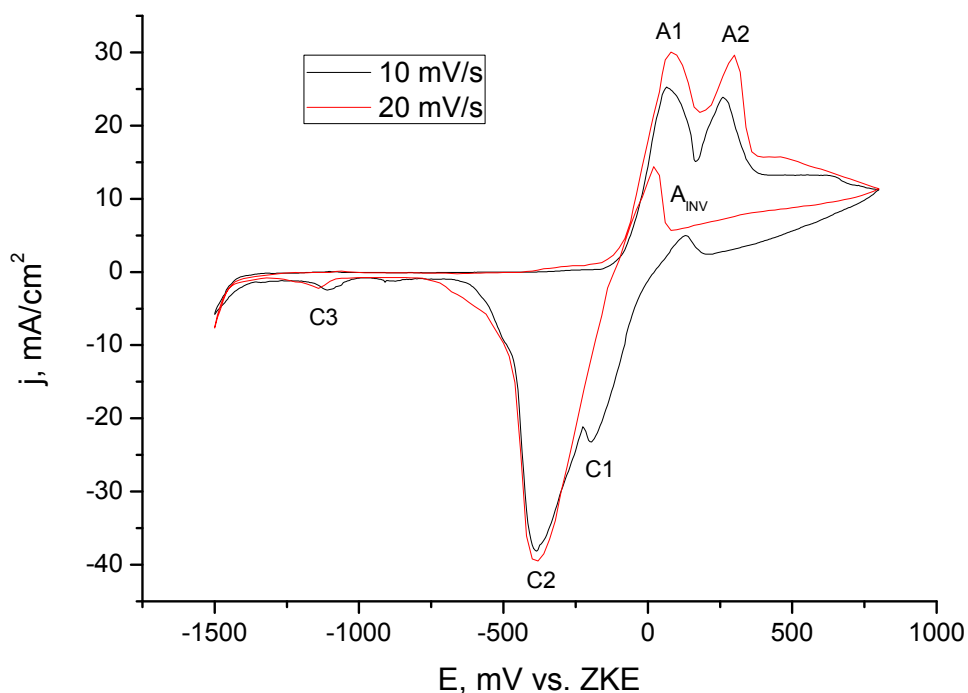
Na CV za 10 mV/s se u katodnom smeru skeniranja pojavljuje plato gustine struje na oko  $+350 \pm 25$  mV kome odgovara invertni anodni pik ( $A_{INV}$ ) pri brzini promene potencijala od 20 mV/s koji je pomeren ka negativnijim potencijalima i pojavljuje se na oko +275 mV. Ovo je takođe više (pozitivnije) nego što je tipično za ovaj pik kod legure II gde je to oko +200 mV. Njegov intenzitet je značajno manji nego kod legure II za bilo koju brzinu skeniranja i približno je dvostruko manji od (j) strujnog platoa. Slično leguri II izrazitiji je na većim  $v$  u ovom slučaju se čak i potpuno gubi već na 10 mV/s.

Na oba CV se pojavljuje jedan izražen katodni pik koji je većeg intenziteta i širi za veću brzinu skeniranja. Potencijal ovog pika iznosi:  $-0,41$  V za  $v = 10$  mV/s i  $-0,43$  V za  $v = 20$  mV/s i nešto je negativniji nego kod legure II ali dovoljno blizu vrednosti od  $-0,4$  V i svakako se odnose na iste procese (reakcije). Kao i kod legure II i ovaj pik ima veću gustinu struje od svih anodnih pikova. Gustina struje ovog pika je kod  $v = 20$  mV/s približno 0,85 od zabeležene kod legure II ali ova manja razlika od očekivane se lako može objasniti izostankom pika (C1) na ovom voltamogramu (još šira oblast zajednička za dva katodna pika kod legure II).

Za manju brzinu promene potencijala (10 mV/s) zapaža se rame u katodnoj oblasti ( $C_R$ ) na potencijalu od oko  $-0,27$  V. Ono ukazuje na redukciju Cu(II) vrsta koje nastaju u porama površinskog filma. Očigledno je da film čine pretežno jednovalentne, Cu(I) vrste i da se redukcija Cu(II) vrsta u filmu odigrava paralelno sa njima. Jedan katodni pik ukazuje na to da drugi anodni pik (A2) na CV legure I nije povezan isključivo sa nastankom Cu(II) vrsta (rastvornih i nerastvornih) nego delimično i sa nastavkom procesa pri kojima nastaju Cu(I) vrste koje čine anodni film, odnosno da pik (A2) verovatno prati proces na kome se odvija više reakcija, naročito na manjim brzinama skeniranja.

### Legura III, aerisan rastvor

Krive gustina struje – potencijal dobijene metodom ciklične voltametrije na dve brzine skeniranja ( $v$ ) za Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub> leguru u aerisanom neutralnom, nepuferisanom 3,5% NaCl rastvoru, prikazani su na slici 5.6.4. Svi voltamogrami su snimani u anodnom smeru u istom intervalu potencijala od  $-1500$  mV do  $+800$  mV.



Slika 5.6.4. CV legure Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub> za aerisani 3,5% NaCl rastvor i brzine skeniranja 10 i 20 mV/s

Voltamogrami za leguru III u nepuferisanom aerisanom rastvoru NaCl su slični legurama I i II uz odlike obe legure, što se samo po sastavu više moglo očekivati za leguru II. Oba voltamograma u anodnom smeru imaju dva jasno izražena anodna pika (A1) i (A2) na približno istom potencijalu. Drugi anodni pik (A2) je sličnog intenziteta kao prvi (A1) i nešto je izraženiji (oštriji) naročito pri većoj brzini skeniranja.

Kao i u svim slučajevima do sad, poslednji anodni pik (pri anodnom smeru skeniranja) sledi oblast strujnog platoa. Kod legure III on je značajno kraći za  $v = 20$  mV/s a za obe brzine se zapaža ponašanje slično kao kod legure I u vidu pada ( $j$ ) pre kraja anodnog dela CV. Zanimljiva je koincidencija da se oba voltamograma završavaju pri gotovo identičnoj gustini struje što nije očekivano i nije zabeleženo kod ostalih legura pri ovim brzinama promene potencijala.

U katodnom smeru se zapaža pojava invertnog anodnog pika ( $A_{INV}$ ) za obe brzine promene potencijala. Na manjoj ( $v$ ) (10 mV/s) se pojavljuje na pozitivnijem potencijalu što je slično kao kod legure I, a kod legure II nije primećena bitna razlika. Ovo utiče i na to da se prelaz struje u katodnu dešava na bitno različitim potencijalima, što nije karakteristika

nijedne prethodne legure. U delu katodne struje se zapažaju tri katodna pika za brzine promene potencijala od 10 mV/s, dok se kod  $v = 20$  mV/s pojavljuju samo dva pika.

Prvi anodni pik (A1) je približno istog intenziteta kao drugi (A2) za obe brzine skeniranja. Ovo se razlikuje i od legure II gde je pik I većeg intenziteta i legure I gde je obratno. Zavisnost intenziteta pika od brzine skeniranja je logaritamska i po tome je ovo ponašanje veoma slično kao kod legure II gde se zapaža isto. Potencijal na kome se pojavljuje (A1) je nešto negativniji (manji) nego kod legure II u istom rastvoru, što je očekivano i objašnjeno za suprotno ponašanje kod legure I. Potencijal pika raste sa brzinom promene potencijala ali je razlika manja (25 mV i 32 mV) nego što je kod legura I i II i ne prati logaritamsku zavisnost koja je kod njih utvrđena.

Potencijal na kome se pojavljuje drugi anodni pik se nalazi između vrednosti za ostale dve legure pri čemu je na nižoj brzini skeniranja bliži (A3) legure II (+265 mV) a na većoj brzini gotovo identičan potencijalu (A2) voltamograma legure III, približno +300 mV. Nakon drugog pika sledi strujni plato koji počinje približno na oko +0,4 V što je kao kod legure I i na nešto pozitivnijim potencijalima nego kod legure II. Vrednosti gustine struje na platoima pri obe brzine su značajno manje nego kod ostale dve legure (gde su praktično identične) u istom rastvoru. Za veću brzinu je plato znatno kraći i traje samo do oko +0,48 V dok je pri brzini od 10 mV/s on neprekidan sve do oko +0,65 V. U oba slučaja sledi pad gustine struje koji je ravnomeran i približno linearan do kraja promene potencijala u anodnom smeru (+0,800 V) za  $v = 20$  mV/s dok je za  $v = 10$  mV/s on u obliku parabole. U oba slučaja anodni sken se završava pri vrednosti gustine struje od oko 11,5 mA/cm<sup>2</sup>.

U katodnom smeru skeniranja pojavljuje se invertni anodni pik ( $A_{INV}$ ) pri obe brzine promene potencijala. Za  $v$  od 10 mV/s ovaj pik se pojavljuje na oko +0,14 V što je znatno negativnije od druge dve legure ali je pravo iznenađenje da se on ( $A_{INV}$ ) za  $v = 20$  mV/s nalazi na potencijalu od oko +20 mV što odgovara potencijalu na kome se pojavljuje prvi anodni pik (A1) za ovu leguru (Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub>). Intenzitet pri manjoj brzini je 5 mA/cm<sup>2</sup> dok je pri većoj 14,3 mA/cm<sup>2</sup> što je tek neznatno manje od vrednosti gustine struje platoa pri istoj brzini. Kod legure III ovaj invertni pik se potpuno gubi na manjim brzinama skeniranja (na 5 mV/s) ali postoji pri 10 mV/s. Nakon ( $A_{INV}$ ) voltamogram skoro dodiruje uzlazni deo krive pred prvi anodni pik. Ovo je jedinstveno ponašanje za sve tri legure pri svim brzinama skeniranja i direktno je u

vezi sa negativnijim potencijalom na kome se pojavljuje invertni pik. Obe (pojave) su verovatno u vezi sa većom zatvorenošću pora površinskog filma na šta ukazuje i prekid strujnog platoa koji prati pad gustine struje na voltamogramu.

U katodnom smeru se na manjoj brzini pojavljuje pik (C1) koji odgovara prvom pikom kod legure II. Potencijali na kojima se pojavljuju kod obe legure su izuzetno slični (oko +0,20 V) i očigledno da je on u vezi sa istim procesima (reakcijama), pre svega redukcijom Cu(II) vrsta. Ovaj pik izostaje pri većoj brzini promene potencijala kao i kod legure I.

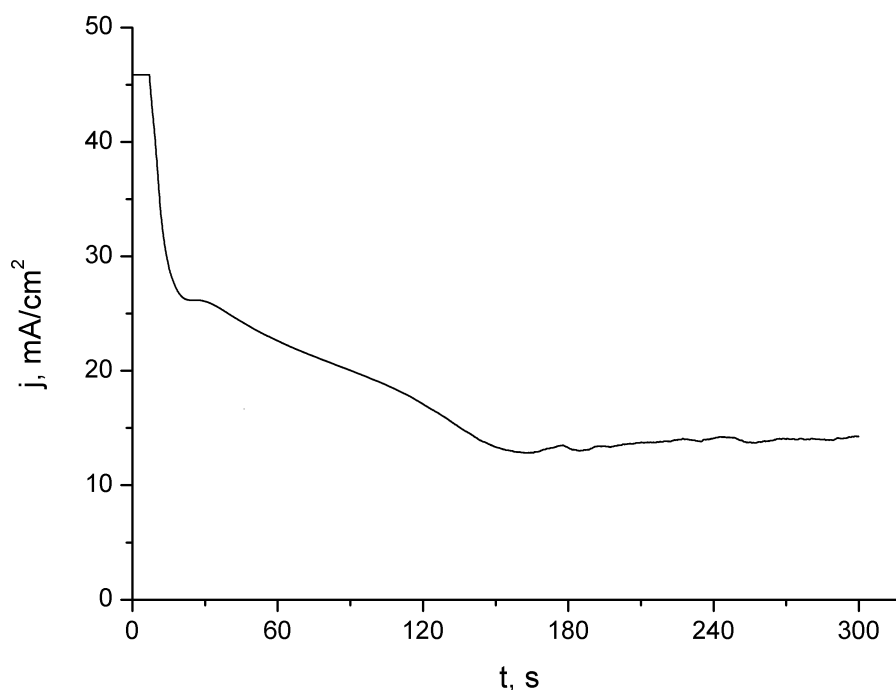
Drugi katodni pik (C2) je većeg intenziteta i nadovezuje se na prethodni za manju  $v$  uz izraziti i dobro definisan minimum po čemu je najbliži minimumu između ova dva pika kod legure II pri istoj brzini skeniranja (10 mV/s). Pojavljuje se na približno istom potencijalu za obe brzine promene potencijala. Ovaj potencijal iznosi oko -0,38 V što je tačno između vrednosti ovog pika kod legure II za 10 mV/s (-0,37 V) i 20 mV/s (-0,39 V). Ovo direktno ukazuje da se radi o istim procesima, najverovatnije redukciji Cu(I) vrsta iz anodnog filma. Zanimljiv detalj je skoro identični intenzitet ovog pika pri različitim brzinama skeniranja. Ovo je verovatno uslovljeno invertnim pikom koji se pojavljuje na mnogo negativnijem potencijalu i koji je verovatno u vezi sa probojem površinskog filma.

Treći katodni pik (C3) se pojavljuje na potencijalu od -1,11 V za  $v = 10$  mV/s i -1,14 V za  $v = 20$  mV/s. On se pojavljuje i kod legure II (Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub>) pri istim brzinama i na praktično identičnom potencijalu što se može povezati sa redukcijom ZnO kod obe legure. Ni ovde nema anodnog pika (uz neznatnu pojavu pozitivne anodne struje na oko -1,06 V za razliku od legure II) koji odgovara ovom pikom što, kao i kod legure II, ukazuje da (bar deo) ZnO nastaje na višim anodnim potencijalima u odnosu na taj pik (strujni platoi pre uzlaznog dela pika (A1) u oba slučaja).

## 5.7. Hronoamperometrijska analiza

### 5.7.1. Anodni Film na +250 mV

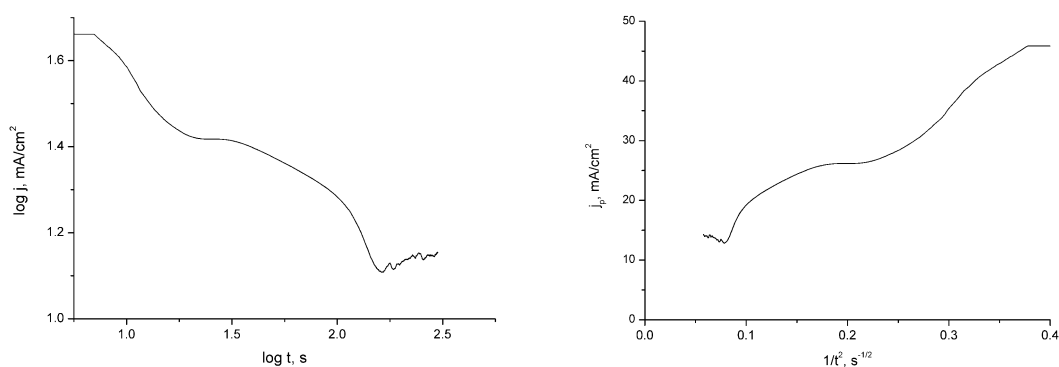
Hronoamperometrijska analiza na +250 mV izvršena je na legurama I (Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub>) i II (Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub>). Potencijal od +250 mV (vs. ZKE) je izabran kao približan za treći pik na CV krivama (i široki pik III na potenciostatskim kod legure II). Potenciostatska merenja su izvršena u 3,5% rastvoru NaCl koji je imao početnu pH vrednost od 6,8). Na slici 5.7.1. prikazana je zavisnost  $j$  od  $t$  pri potenciostatskim uslovima za leguru II.



Slika 5.7.1. Strujni tranzijenti za Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> leguru u 3,5% rastvoru NaCl i pH=6,8 na potencijalu od +250 mV

Trenutni prelaz (tranzijent) gustine struje naglo opada sa vremenom do  $t \approx 21$  s, gde je izmerena konstantna vrednost za sledećih 8 s. Prvi region na krivoj do kratkog ravnog dela je verovatno povezan sa istovremenim rastvaranjem cinka i bakra i početkom formiranja CuCl sloja. Moguće je da je dominantan proces širenje tankog (monosloj) CuCl sloja preko (cele) površine elektrode. Pojava kratkog perioda stabilne vrednosti gustine struje mogao bi biti zbog izluženja (dealloying) Zn i Cu iz (Ag) faze, što je uglavnom decinkacija, kroz tanak CuCl film ili još verovatnije sa površine te faze.

Od oko 30 s do  $\approx 160$  s monotono opadanje ( $j$ ) je vidljivo na grafiku. Ovaj region krive ima tri linearna dela gde prvi i poslednji delovi imaju približno isti nagib što ukazuje na mogućnost da se radi o istom procesu. Od približno 145 s poslednji linearni deo krive dok ne dostigne minimum približno se pokorava Kotrelovoj (Cottrell) jednačini. Mali pik na 177 s sledi minimum koji ukazuje na novu reakciju, verovatno formiranje oksida u porama CuCl filma što verovatno uključuje mehanizam nukleacije i rasta ili je posledica nehomogenosti po dubini uzorka. Poslednji region na krivoj, kada struja neznatno (ali konstantno) raste, može se povezati sa smanjenjem debljine sloja ili povećanjem njegove poroznosti preko mehanizama rastvaranje-precipitacija i/ili pit nukleacije.



Slika 5.7.2. Zavisnost  $\log(j)$  vs.  $\log(t)$  (a) i zavisnost gustine struje od  $t^{-1/2}$  (b) strujnih tranzijenata za Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> leguru u 3,5% NaCl (pH=6,8) na potencijalu od +250 mV

Potenciostatski strujni tranzijenti u logaritamskoj skali na slici 5.7.2. a) i u odnosu na zavisnost od  $t^{-1/2}$  (slika 5.7.2. b)) pokazuju linearnu zavisnost samo na startu, do  $t \cong 9$  s, sa praktičnim odsustvom od bilo kakve linearnosti na bilo kom drugom delu krivih osim jako krakatih delova. Obe krive pokazuju dva kompleksna procesa posle inicijalnog linearnog dela sve do minimuma na krivama. Ta dva procesa (na obe krive) su razdvojena kratkim ravnim delom. Taj kratki ravni deo na krivama ukazuje na ne-stacionarnu migraciju unutar filma sa konstantnom debljinom i opadajućom poroznošću ili migraciju u rastućem filmu pri konstantnoj poroznosti ali može predstavljati i graničnu difuzionu struju za reakciju na ogoljenoj površini elektrode, verovatno za selektivno rastvaranje cinka iz (Ag) faze.

Delovi krivih pre i posle ravnog dela imaju kvadratnu ili kubnu zavisnost, sa visokim koeficijentima determinacije ( $R^2 > 0,99$ ), u obe vrste zavisnosti  $j$  na Slici 5.7.2., što ukazuje na više od jedne reakcije u formiranju površinskog filma. Moguće je da je to zbog

istovremenog odigravanja reakcija koje doprinose formiranju filma od nerastvornih komponenti. Ukupna anodna struja može se izraziti kao:

$$j_A = \sum j_{Ner.} + \sum j_{Rast.} \quad (5.7.1.)$$

Gde su:

(Ner.) predstavlja struju za nastajanje nerastvornih vrsta (procesi rasta sloja)

(Rast.) predstavlja struju za nastajanje rastvornih vrsta (procesi rastvaranja)

Iz elektrohemijske (potenciometrijska merenja) analize (u poglavlju 5.5.) je jasno da je ukupna anodna struja uglavnom suma procesa rastvaranja. Glavne reakcije vode do formiranja  $\text{CuCl}_2^-$  i  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ) preko reakcija (5.5.5a) and (5.5.6.). Oba hloridna kompleksa doprinose formiranju filma ali hemijski, reakcijama (5.5.7.), (5.5.11.) i (5.5.18.). Reakcije koje doprinose rastu površinskog sloja EH mehanizmom su (5.5.8a), (5.5.15.) i (5.5.16.).

Nastajanje  $\text{Cu}_2\text{O}$  (reprecipitacijom), relativno spor proces (Ma A.L. i drugi, 2015.) koji dovodi do dalje EH oksidacije do  $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ , nije verovatno na početnim fazama anodnih potenciostatskih uslova. Ove reakcije su verovatnije u kasnijim fazama nakon minimuma na krivama strujnih prelaza. Rastvaranje  $\text{CuCl}$  sloja je moguće EH reakcijom (5.5.20.) ali je ona blizu ravnoteže sa  $\text{CuCl}$  precipitacijom zbog produženog odvijanja reakcije (5.5.5.) na površini elektrode koja ostaje u kontaktu sa elektrolitom kroz pore slabo zaštitnog filma. To uzrokuje novo taloženje  $\text{CuCl}$  na vrhu (gornjim slojevima) filma (kao što se vidi na SEM slikama, poglavlje 5.9.).

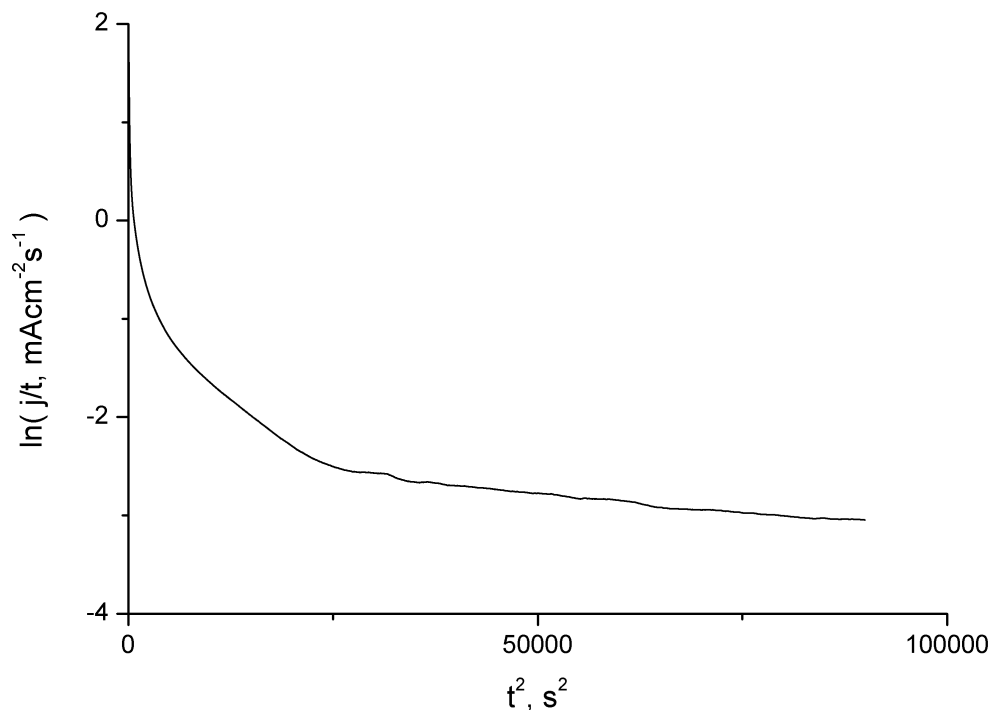
Region za vremena od 180 s do 300 s je u skladu sa XRD difraktogramima površine i SEM/EDS analizama. Oblik krive otkriva mogućnost višestrukih istovremenih EH i hemijskih reakcija i tipičan je za obe vrste mehanizama: rastvaranje/precipitacija i nukleacija/rast.

Cele potenciostatske krive nisu mogle biti linearizovane nijednim od brojnih modela za heterogenu nukleaciju monosloja ili multisloja. Iznenadjuće, deo od 180 s do 300 s ima linearnu zavisnost:

$$\ln[i(t)/t^{m+1}] \sim t^{m+2} \quad (5.7.2.)$$

gde je:

m parametar koji determiniše aktivacioni mehanizam koji odgovara nestacionarnoj 2D-nukleaciji u kinetičkom režimu (Vvedenskii A.V. i Grushevskaya S.N., 2003.)



Slika 5.7.3.

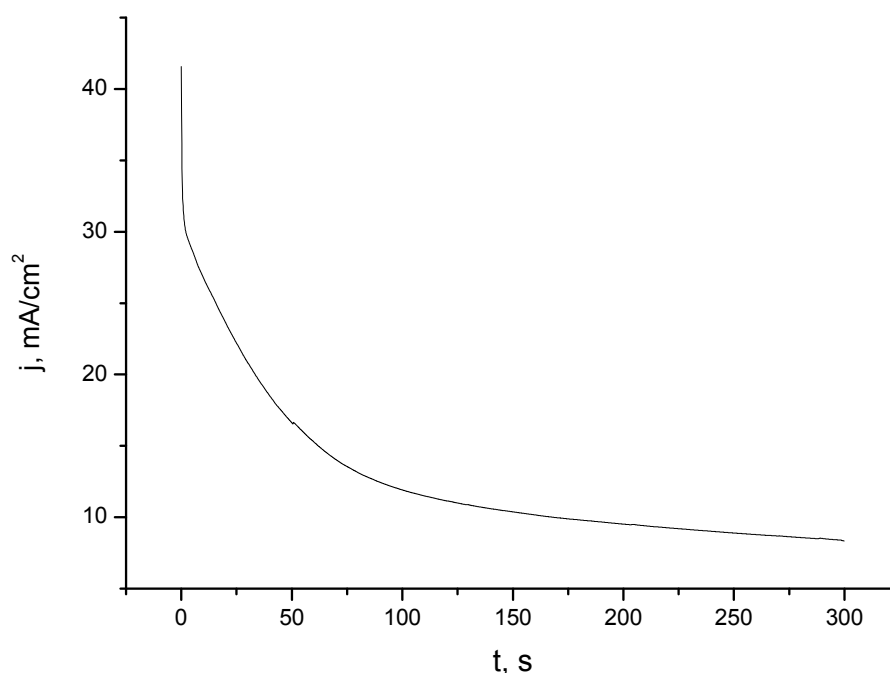
Anodni hronoamperogram legure Ag43-Cu37-Zn20 u 3,5% NaCl na potencijalu od +0,25 V u trajanju od 300 s u koordinatama koje odgovaraju jednačini (5.7.2.)

Linearnost (od  $t \geq 180$  s,  $t^2 \geq 36000$  s<sup>2</sup>) na slici 5.7.3. je dobijena za  $m = 0$ . Ova vrednost parametra  $m$  odgovara trenutnoj aktivaciji 2D-nukleacionih potencijalnih centara na površini. Ovo je potvrđeno SEM/EDS analizom (slika 5.9.1. i tabela 5.9.1.).

Legura I ima drugačiji odziv prilikom potenciostatskih uslova, iako je krajnji rezultat što se tiče korozionih proizvoda na površini elektrode identičan (poglavlje 5.8.). Kod nje se prilikom anodne polarizacije na +250 mV zapaža monotoni pad gustine struje tokom celog vremenskog intervala, od početka do kraja (Slika 5.7.4.).

Zbog dimenzija elektrode i mogućnosti korišćene opreme kod legure II nije bilo potpuno jasno da li postoji prvo mali rast (pik) struje pre početka naglog opadanja (slika 5.7.1.) ali je početni (trenutni) prelaz (tranzijent) gustine struje na slici 5.7.4. u oblasti mogućnosti merenja i iznosi 41,5 mA/cm<sup>2</sup> ( $i = 16,6$  mA).



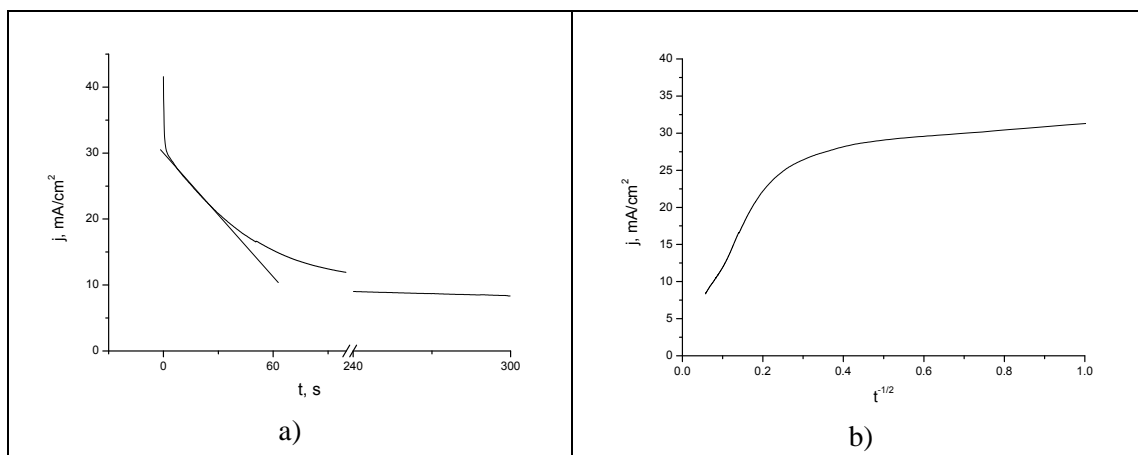


Slika 5.7.4. Strujni tranzijenti za Ag60Cu26Zn14leguru (I) u 3,5% rastvoru NaCl i pH=6,8 na potencijalu od +250 mV

Ovo je očekivano jer se vreme formiranja ovog pika (inicijalno) smanjuje sa povećanjem anodnog potencijala (Figueroa M.G. i drugi, 1987.) a primenjeni potencijal za sistem je relativno visoke vrednosti, 0,20 do 0,25 V viši od prvog anodog pika na CV i polarizacionoj krivoj. Ovakvo ponašanje je karakteristično za čist bakar u različitim sredinama (naročito hloridnoj) ili legure bakra, posebno sa plemenitijim metalima (Au i Ag), koje imaju tip I rastvaranja po Pikeringu; (Hazzazi O.A. i drugi, 2008.), (Vvedenskii A.V. i Grushevskaya S.N., 2003.), (Figueroa M.G. i drugi, 1987.) i (Arjmand F. i Adriaens A., 2012.).

Gustina struje naglo opada sa vremenom u prve dve sekunde kada je izmerena vrednost  $j \approx 30 \text{ mA}/\text{cm}^2$  zatim je pad gustine struje sporiji i ima linearnu zavisnost, slika 5.7.5. a), nakon čega opada približno po paraboli do kraja eksperimenta uz veoma mali pik na  $t = 50,8 \text{ s}$  ( $j \approx 16,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) i vrlo mala odstupanja oko polovine mernog intervala ( $t \approx 130 \text{ s}$ ) i pri samom kraju ali su sva ta odstupanja bez većeg značaja (intenzitet je pre u nivou smetnji, nego da bi se tražio njihov uzrok u samom EH sistemu). Monotono opadanje gustine struje se završava sa završetkom merenja pri čemu se postiže  $j = 8,35 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Karakteristično je da se u intervalu od 300s ne dostiže nivo pasivne struje, kao

ni strujni plato, što ukazuje da površinski sloj (film) nema veliki zaštitni karakter. Poroznost površinskog filma je karakteristična za primenjeni potencijal za legure I i II i jasno je dokazana SEM analizom (poglavlje 5.9.).



Slika 5.7.5. Tranzijenti struje za leguru I u 3,5% NaCl rastvoru na potencijalu +250 mV

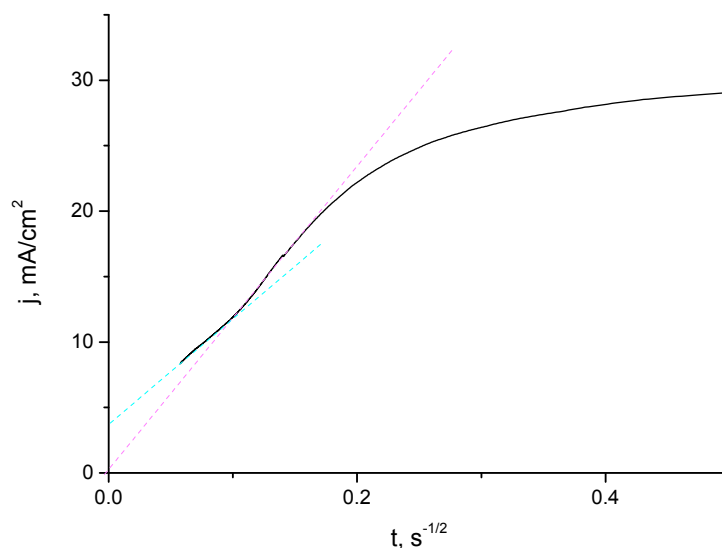
a) U prvih 90s i poslednjih 60s uz naglašeno područje linearne zavisnosti

b) Zavisnost  $j - t^{-0,5}$  od vremena 1s do kraja vremenskog intervala od 300s

Tranzijent gustine struje na slici 5.7.5. a) pokazuje linearni deo u vremenskom intervalu od 6 do 28 s. Ovakvo ponašanje nije karakteristično za depoziciju na površini elektrode i verovatno pokazuje rastvaranje cinka i bakra iz (Cu) faze pri progresivnom smanjenju raspoložive aktivne površine. Taj deo krive je na slici 5.7.5. b) između 0,2 i 0,4 s<sup>-0,5</sup> na  $1/\sqrt{t}$  apscisi. To je ujedno i jedini deo zavisnosti  $j - t^{-0,5}$  koji nije linearan.

Na slici 5.7.5. b) je prikazana zavisnost  $j$  od  $1/\sqrt{t}$  koja ukazuje na formiranje površinskog filma (po mehanizmu nukleacije i rasta). Uža oblast ( $1/\sqrt{t}$ ) uz definisane linearne zavisnosti prikazana je na slici 5.7.6.

Kao što je prikazano na slici postoje dve oblasti linearne zavisnosti  $j-1/\sqrt{t}$ , prva u vremenskom intervalu od 35 do 100 s a druga od 100 do 300 s što označava (konzistentno je sa) dva različita (nezavisna) procesa formiranja filma na površini elektrode (Hazzazi O.A. i drugi, 2008.). Odmah posle rastvaranja (kako je kasnije dokazano preferencijalnog (Cu) faze) sledi oblast linerane zavisnosti  $j$  od  $1/t^{1/2}$  što je tipično za mehanizam nukleacije i rasta depozita (formiranje filma) na površini elektrode. Drugi (drugačiji) površinski sloj se formira u vremenskom intervalu od 100 do 300 s od početka potenciostatske polarizacije.

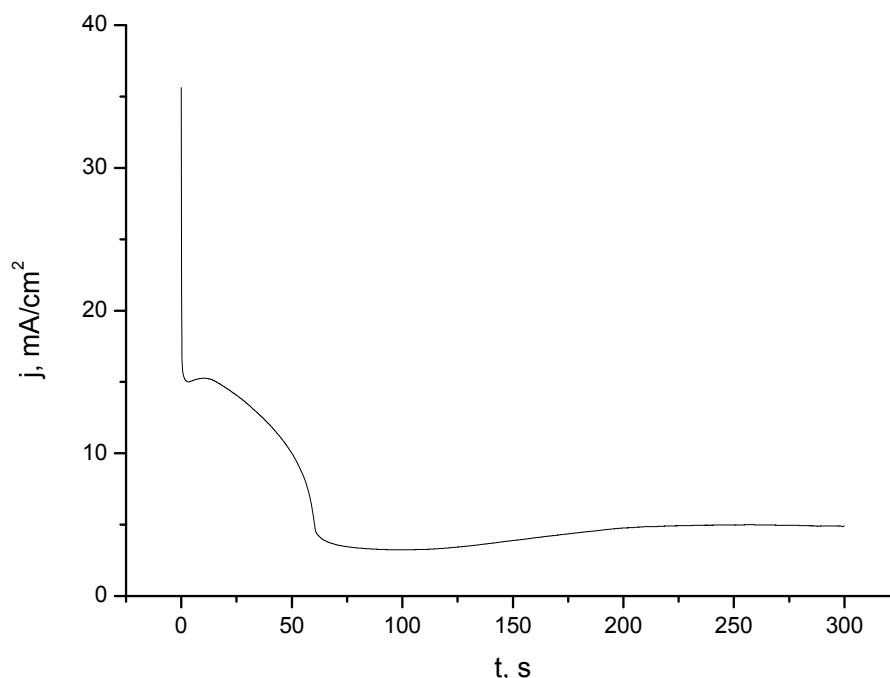


Slika 5.7.6. Zavisnost  $j-t^{-0,5}$  od vremena 1,4 s do kraja vremenskog intervala od 300s (leg. I)

Prvi proces je najverovatnije (po literaturnim navodima, poglavlje 5.5) formiranje sloja CuCl koje se odigrava nakon prvog anodnog pika na polarizacionoj krivoj (nižem potencijalu). Linearni deo krive nema odsečak na ordinati (prolazi kroz osnovu koordinatnog sistema,  $j-t^{-1/2}$ ) što je karakteristično za difuziono kontrolisane procese. Druga linearna zavisnost je manjeg nagiba i ne prolazi kroz koordinatni početak već ima odsečak na y-osi ( $j$ ) što ukazuje pojavu mešovito kontrolisanog procesa. Ovaj linearni deo krive je u saglasnosti sa stvaranjem cink hidroksihlorida: Zn(OH)Cl i simonkolajta  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  (moguće da se radi o formiranju ZnO i/ili Zn(OH)<sub>2</sub> tokom same polarizacije, što je TD moguće uzevši u obzir krajnju pH vrednost rastvora od približno 8 (poglavlje 5.7.4.) koja u prielektrodnom sloju može biti i viša, i naknadnog hemijskog mehanizma formiranja simonkolajta).

### 5.7.2. Potenciostatska anodna polarizacija legura Ag-Cu-Zn sistema na 0 mV

Hronoamperometrijska analiza na 0 mV izvršena je na legurama III (Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub>) i V (Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub>). Potencijal od 0 mV (vs. ZKE) je izabran kao približan za prvi pik na CV i polarizacionim krivama ovih (i ostalih Ag-Cu-Zn legura i Cu-Zn legure). Potenciostatska merenja su izvršena u 3,5% rastvoru NaCl koji je imao početnu pH vrednost od 6,8 u trajanju od 5 min. za leguru III i 10 min za leguru V. Na slici 5.7.7. prikazana je zavisnost  $j$  od  $t$  pri potenciostatskim uslovima za leguru III.



Slika 5.7.7. Strujni tranzijenti za leguru III (Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub>) u 3,5% rastvoru NaCl i pH=6,8 na potencijalu od 0 mV

Početna vrednost gustine struje je u mernom opsegu opreme i niža je od one za leguru I sa 60% srebra (oko 35 mA/cm<sup>2</sup>) što je posledica nižeg potencijala pri hronoamperometrijskom merenju. Ova vrednost naglo opada i u prvoj sekundi (0,8 s) dostiže 15,5 mA/cm<sup>2</sup> nakon čega sledi slabo izraženi minimum (posle 3,3 s) i maksimum (10 s). Oba su slabo izražena i razlika u  $j$  između njih je manja od 1 mA/cm<sup>2</sup>. Ovo nije klasični tranzijentni pik mada se može uzeti u razmatranje kao takav. Objašnjenje je dato kod legure VI gde je on jasnije izražen.

Posle pika slede dva linearna dela, različitog nagiba, sve do približno 40 s, verovatno ukazujući na dva različita tipa rastvaranja legure. Verovatno se u oba slučaja radi (već) o simultanom rastvaranju Cu i Zn iz legure i to (kako pokazuje SEM analiza, poglavlje 5.9.) gotovo isključivo iz (Cu) faze,  $\text{Cu}_3\text{Zn}$ , pri čemu je u početku, verovatno, donekle izražen efekat decinkacije.

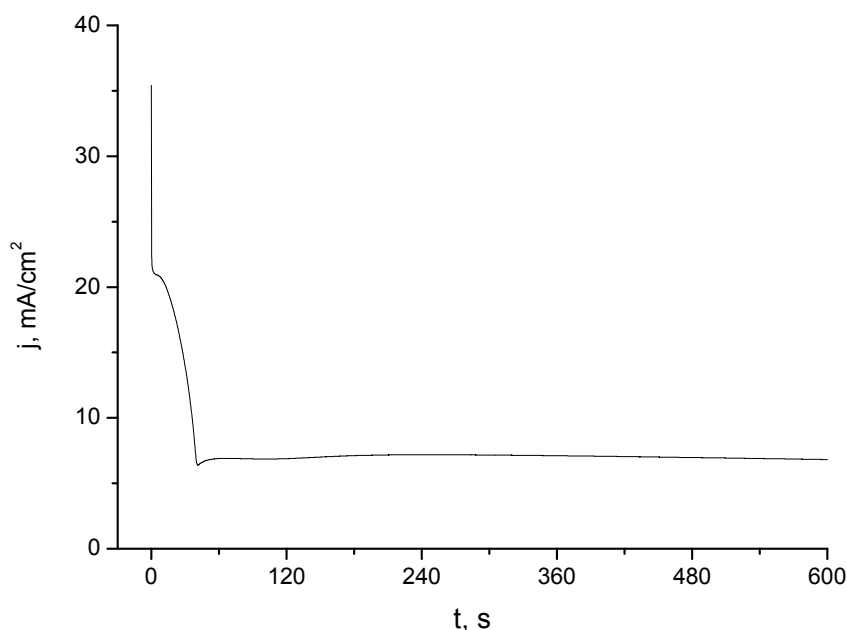
Nakon toga sledi nagli pad na krivoj što je u skladu sa daljim simultanim rastvaranjem faze bogate na bakru pri progresivnom smanjenju aktivne površine. Minimum gustine struje na hronoamperogramu ( $3,2 \text{ mA/cm}^2$ ) se postiže posle 90 s od starta i sledi strujni plato u trajanju od oko 15 s gde se  $i$  (i time  $j$ ) ne menja značajno (stoti delovi mA). Ovo se može objasniti situacijom da je u ovom vremenskom intervalu uspostavljena dinamička ravnoteža u smislu da je površina elektrode “ogoljena” po (Cu) fazi i da se nastavlja njeno rastvaranje po mikroprofilu (površina ove faze je niža u odnosu na (Ag) fazu) bez nastajanja površinskog filma.

Sledi blagi rast gustine sve do 250 s što je verovatno uslovljeno početkom rastvaranja cinka pa zatim i bakra iz (Ag) faze (čvrstog rastvora). Poslednjih 50 s karakteriše novi strujni plato ( $j = 5,0 \text{ mA/cm}^2$ ) kada se oba procesa rastvaranja odigravaju istovremeno i neprogresivno (konstantnom brzinom).

Na izostanak površinskog filma ukazuje i nemogućnost da se potenciostatska kriva linearizuje po bilo kom uobičajenom modelu nukleacije (Vvedenskii A.V. i Grushevskaya S.N., 2003.) sve do približno 225 s kada do kraja intervala postoji izrazito dobro slaganje u koordinatnom sistemu  $\ln(j/t^2)-t^3$  što je karakteristično za 2D nukleaciju u kinetičkom režimu (Scharifker B. and Hills G., 1983. i Hills G. i drugi, 1983.).

Ovakav zaključak nije posebno jasan (sam po sebi) ali ga razjašnjava u potpunosti SEM analiza (slika 5.9.6.) gde se jasno vidi početak nastajanja površinskog filma i čak mikrokristali fcc strukture, vrlo verovatno  $\text{CuCl}$  (po analogiji sa legurom I i II, jer se sastav ni okvirno nije mogao utvrditi korišćenjem EDS metode).

Na slici 5.7.8. prikazana je zavisnost  $j$  od  $t$  pri potenciostatskim uslovima za leguru V koja sadrži više srebra ali i više cinka a manje bakra od legure III i uopšte se bitno razlikuje od prethodne tri legure po sastavu faza (poglavlje 5.3.). Primenjen je isti potencijal kao kod legure III ali je vreme produženo na 600 s (dvostruko duži period).



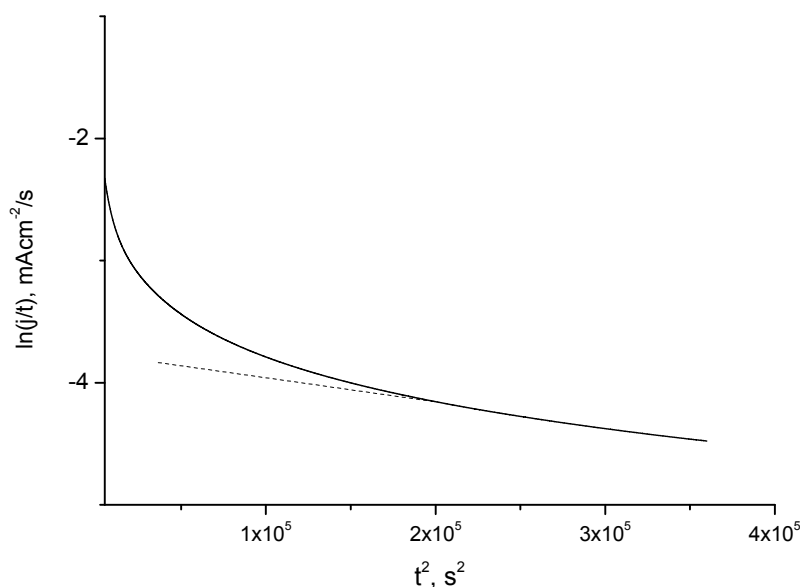
Slika 5.7.8. Strujni tranzijenti za leguru V (Ag40Cu30Zn30) u 3,5% rastvoru NaCl i pH=6,8 na potencijalu od 0 mV u vremenskom intervalu od 600 s

Početna vrednost gustine struje je u mernom opsegu opreme i gotovo je identična kao i za leguru III, oko  $35 \text{ mA/cm}^2$  uz isti primenjeni potencijal (0,0 V) pri hronoampermetrijskom merenju. Uočljiva je sličnost sa legurom III i u osnovnom obliku krive. Međutim, ovde se ne uočava čak ni slabo izraženi pik, već samo kratak zastoje u padu jačine (i gustine) struje u vremenskom intervalu između 3 i 6 s (približno strujni plato iako struja i dalje opada mada usporenom brzinom, manjim nagibom na grafiku). Nakon ovog zastoja struja opet naglo pada sve dok ne dostigne minimum, koji nije jasno izražen, posle  $\approx 41$  s gde je  $j = 6,37 \text{ mA/cm}^2$ .

Nakon ovoga sledi plato gustine struje počevši (praktično) od 77 s sve do kraja, uz male fluktuacije oko vrednosti od  $7 \text{ mA/cm}^2$ . Ovakvo ponašanje (osim pojave minimuma) je karakteristično ne za pojavu pasivnosti (između ostalog je i vrednost jedan do dva reda veličine veća) već (zapravo) za oblast (potencijala) aktivnog rastvaranja i posebno za oblast gde se na polarizacionoj krivoj pojavljuje maksimum (Vu T.N. i drugi, 2012.) što je i ovde slučaj. Stacionarni deo krive predstavlja oblast u kojoj je brzina rastvaranja manje plemenite komponente (ovde cink) pala na nivo konstantne brzine a plemenitija komponenta (ovde bakar, uzevši da se srebro

praktično ne rastvara budući da ga u rastvoru ima jako malo, koncentracija je dva reda veličine manja od Cu i Zn) porasla na nivo konstantne brzine (u oba slučaja difuziono kontrolisani procesi rastvaranja ali ne i nukleacije). Konstantne brzine rastvaranja odgovaraju odnosu metala u leguri što je u skladu sa dobijenim faktorom decinkacije jako blizu jedinici što je dokazano analizom rastvora (poglavlje 5.7.4.), odnosno neznatno manje od 1 za šta je objašnjenje dobijeni nerastvorni proizvod korozije na površini elektrode (simonkolajt) dokazan XRD analizom.

Pojava simonkolajta ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) nije direktno vidljiva sa slike 5.7.8. Indicije za njegov (ili njegovih prekursora, ZnO i/ili Zn(OH)Cl) nastanak može biti linearizacija strujnog tranzijenta u intervalu 450 do 600 s u koordinatama  $\ln(j/t)-t^2$  kako je prikazano na slici 5.7.9.

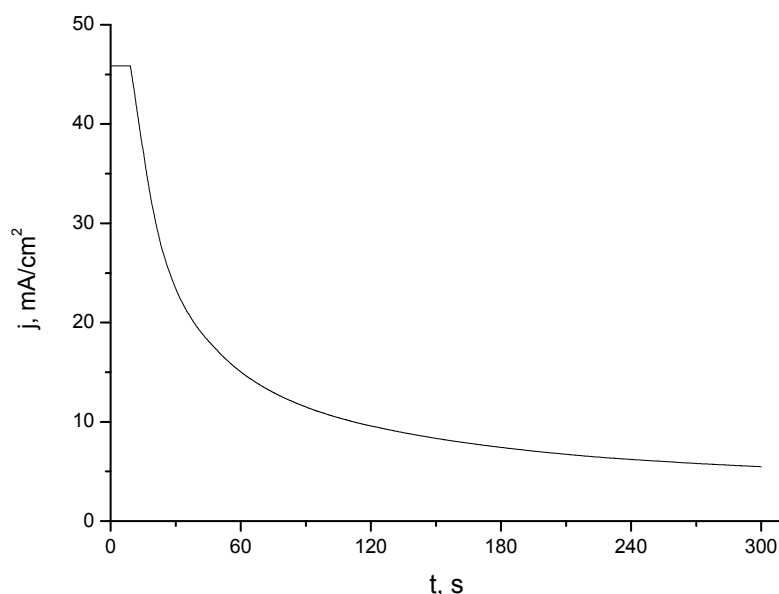


Slika 5.7.9. Linearni deo krive zavisnosti  $\ln(j/t)-t^2$  za potenciostatske uslove u trajanju od 600 s legure IV (Ag40Cu30Zn30) u 3,5% NaCl pri početnom pH = 6,8

Zavisnost na slici 5.7.9. je specijalan slučaj zavisnosti  $\ln[j(t)/t^m] \sim t^{m+1}$  gde je  $m = 1$ . Sama opšta zavisnost karakteriše početak difuzionog režima 2D nukleacije pri čemu parametar  $m$  determiniše aktivacioni mehanizam potencijalnih centara nukleacije (jednačina 5.7.2.). Za  $m > 0$  (u konkretnom slučaju  $m = 1$ ) je karakteristična konačna (terminalna) brzina aktivacije centara nukleacije uobičajena za (sporo) formiranje filma, najčešće oksida ili mešovitih oksida.

### 5.7.3. Potenciostatska anodna polarizacija legura Ag-Zn i Cu-Zn sistema

Kao kontrolne korišćene su binarne legure koje su približno sastava faza legura I, II i III (naročito I). Primenjeni potencijali bili su: +460 mV za Ag-Zn i 0,0 V za Cu-Zn. Kod Cu-Zn je jasno da bi primenjen potencijal morao da bude značajan za (Cu) i izabran je potencijal od 0,0 V za  $\alpha$ -mesing kako bi se rezultati uporedili sa legurama III i V. Osim toga, to je za ovu Cu-Zn leguru približan potencijal prvog pika na CV i naročito jedinog jasnog pika na polarizacionoj krivoj za 3,5% rastvor NaCl. Kod Ag-Zn legure izabran je jedini izražen pik na CV na brzinama od 10 do 50 mV/s, koji odgovara i širokom talasu potencijala za legure I, II i III na polarizacionim krivama a u oblasti je strujnog platoa koji na većim brzinama skeniranja počinje maksimalno na toj vrednosti. Kod legura I do III nema pikova na ovom potencijalu.

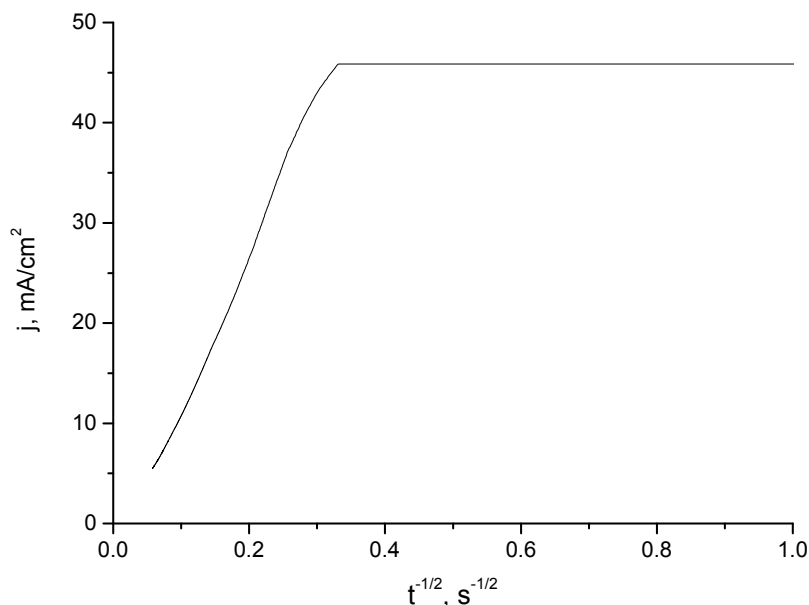


Slika 5.7.10. Strujni tranzijent za leguru IV ( $\text{Ag}_{91}\text{Zn}_9$ ) u 3,5% rastvoru NaCl i  $\text{pH}=6,8$  na potencijalu od +460 mV

Hronoamperometrijskom metodom snimljena kriva za leguru Ag-Zn najviše podseća na potenciostatsku krivu za leguru I. Prvih 9 s gustina struje je premašila granice mogućnosti opreme za snimanje. Početna gustina struje je očigledno veća nego kod legure I koja ima manje srebra u sebi (60%) a vreme do pada ispod  $46 \text{ mA/cm}^2$  je duže nego kod legure II gde je ono oko 6 s a ova legura ima samo 43% srebra u sebi. Ovakav odziv je posledica višeg primenjenog potencijala, odnosno cca. 0,2 V veći potencijal daje veći početni odziv



(struju, na istoj površini) bez obzira na dvostruko veći sadržaj srebra. Do 24 s se uočava linearna zavisnost  $j-t$  što je analogno ponašanju legure I. Može se pretpostaviti da se u tom periodu dešava (izrazita) decinkacija legure, koja je dokazana analizom rastvora i XRD metodom.



Slika 5.7.11. Zavisnost  $j-t^{-0,5}$  za vremenski interval od 1 s do 300s (leg. IV)

Na slici 5.7.11. je data zavisnost  $j-1/\sqrt{t}$  gde se uočava približno linearna zavisnost počevši od približno  $0,2 \text{ s}^{-1/2}$ , odnosno cca. 25s što odgovara završetku linearnog dela u koordinatnom sistemu  $j-t$ . Od perioda 25-30 s do kraja merenja (300 s) postoji deo koji se približno može linearizovati. Ovo odgovara nastajanju površinskog filma, prema XRD analizi AgCl. Mala odstupanja od idealne zavisnosti su verovatno zbog daljeg rastvaranja cinka i nastajanja ZnO i Ag<sub>2</sub>O u veoma maloj meri. Oba oksida verovatno imaju nešto drugačiju kinetiku, (stupanj koji možda kontroliše brzinu reakcije), od AgCl što utiče na blaga odstupanja od idealnog. Produžetak linearizovanog deo krive nema odsečak na ordinati (približno prolazi kroz osnovu koordinatnog sistema,  $j-t^{-1/2}$ ) što je karakteristično za difuziono kontrolisane procese.

Na kraju, mora se naglasiti da linearnost u koordinatnom sistemu  $j(t) \sim t^{-1/2}$  ukazuje na migraciju u (progresivno) rastućem filmu ( $h \neq \text{const.}$ ) pri konstantnoj poroznosti filma (Vvedenskii A.V. i Grushevskaya S.N., 2003.) što važi za legure I i IV pri navedenim uslovima. Ovo nije nimalo čudno jer su ove legure sa najvećim sadržajem

srebra a kod legure IV se radi i o filmu srebro-halogenida; slično ponašanje primećeno je kod istraživanja anodnog formiranja AgBr filma na srebru. Kako je transfer elektrona (5.7.3) u suštini brz proces:



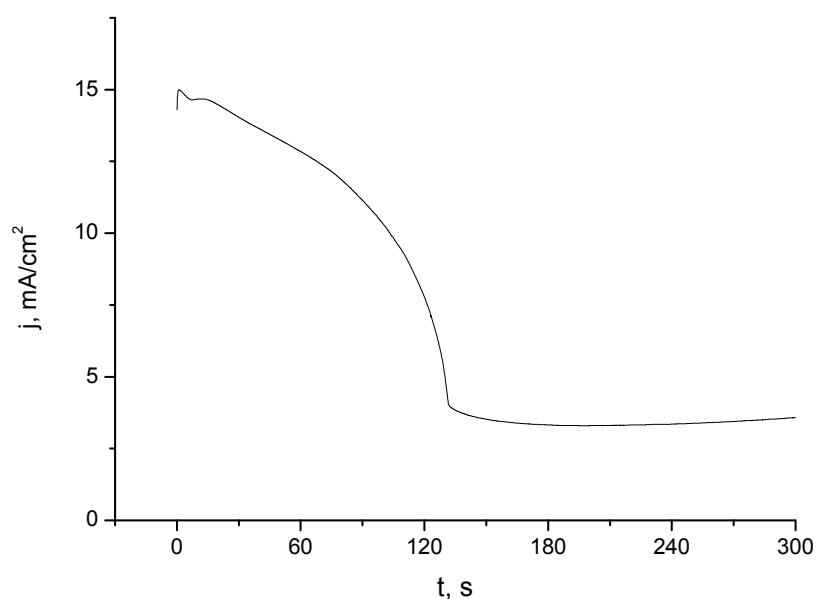
a film ostaje porozan za vreme njegovog rasta, brzina rasta filma je ograničena fizičko-hemijskim parametrima kao što su jonska difuzija i migracija u rastvoru (Birss V.I. i Wright G.A., 1982.); slično se može očekivati i za sistem Ag<sub>91</sub>-Zn<sub>9</sub> i hloridne jone.

Navedena zavisnost indirektno ukazuje na migracioni mehanizam za navedeni periodna hronoamperogramu. Prema:

$$j(t) = \left( \frac{zF\sigma\rho\mu}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot t^{-\frac{1}{2}} \quad (5.7.4.)$$

gde je  $\rho$  gustina,  $\sigma$  specifična provodljivost,  $M$  molarna masa hlorida,  $z = 1$ , i  $\eta = E - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$  je natpotencijal (Birss V.I. i Wright G.A., 1982.) i (Vvedenskii A.V. i Grushevskaya S.N., 2003.), u ovom slučaju 455 mV (po jednačini 5.4.5.).

Kod legure VI ( $\alpha$ -mesing) hronoamperometrijom na potencijalu od 0,0 V dobija se zavisnost  $j$ - $t$  prikazana na slici 5.7.12.



Slika 5.7.12. Zavisnost  $j$ - $t$  pri potenciostatskim uslovima za leguru VI (Cu<sub>72</sub>Zn<sub>28</sub>) u 3,5% rastvoru NaCl i pH=6,8 na potencijalu od 0,0 V

Iznenadujuće, strujni tranzijent za Cu-Zn leguru ima početnu vrednost struje značajno manju od legura III i V koje sadrže i srebro. Odmah sledi pojava malog pika na vremenu od jedne sekunde od izlaganja potencijalu što nije primećeno ni kod jedne od legura. Jedini pik je zapažen kod legure I ali on sledi nakon velikog pada u prvih 0,8 s kada se dostiže vrednost  $j$  slična kao kod Cu-Zn sistema (cca.  $15 \text{ mA/cm}^2$ ). Pojava pika kod legure III je posle dužeg izlaganja potencijalu i manje je izražen (oštar) pik, iako je moguće da iza pojave oba stoji isti mehanizam.

Posle 6 s dolazi do pojave strujnog platoa (neznatnog rasta  $j$ ) do 12 s. Sledi linearni deo krive u intervalu od 15 do 75 s, sličan kao kod legura III i V ali mnogo dužeg (približno dvostukog) trajanja. Ovaj deo krive je (očigledno i kako je već objašnjeno) karakterističan za simultano rastvaranje cinka i bakra uz smanjenje aktivne površine. Dužina trajanja ukazuje na veću raspoloživu površinu (cela elektroda u odnosu na fazu kod legura sistema Ag-Cu-Zn na istom primenjenom potencijalu).

Nakon toga sledi pad do  $t \approx 130 \text{ s}$  uslovljen stvaranjem CuCl filma na površini elektrode. Oblik hronoamperometrijske krive od početka naglog pada (75 s) do kraja eksperimenta (300 s) odgovara stvaranju površinskog sloja po mehanizmu rastvaranje-taloženje (VuT.N. i drugi, 2012.). Vrednost  $j$  ( $3 \div 4 \text{ mA/cm}^2$ ) je velika da bi se oblast u drugoj polovini eksperimenta nazvala pasivacionom. Struja u ovoj oblasti potiče od difuziono kontrolisanog rastvaranja metala kroz porozni (CuCl) film.

Lagani rast od minimalne vrednosti ( $3,3 \text{ mA/cm}^2$ ) u vremenskom intervalu 180 do 210 s, do  $3,6 \text{ mA/cm}^2$  posle vremena od 300 s uslovljen je malim ali progresivnim povećanjem poroznosti filma i/ili rastvaranjem filma sa pojedinih površina u skladu sa reakcijom (5.5.4. uz 5.5.19. i 5.5.20.) koja je TD moguća na primenjenom potencijalu (a u zavisnosti od koncentracije rastvornih vrsta koje učestvuju u reakciji).

Pojava pika na tranzijentima hronoamperograma za legure VI i III može se objasniti modelom 3D nukleacije u koji se odlično uklapa. Proces elektrohemijskog rastvaranja (u potenciostatskim uslovima) može se predstaviti progresivnom nukleacijom i 3-D rastom šupljina pod difuzionom kontrolom. Pri ovome se "rast" šupljina (nastalih rastvaranjem) uzima da se odnosi na površinski film na elektrodi, nastao korozionim procesom ili depozicijom na površinu elektrode. U tom slučaju, odgovarajuća jednačina za gustinu struje je (Figueroa M.G. i drugi, 1987.):

$$j(t) = \frac{p_1}{\sqrt{t}} [1,0 - \exp(-p_2 \cdot t)] \quad (5.7.5.)$$

$$p_1 = zF(D)^{1/2} \Delta c / \pi^{1/2} \quad (5.7.6.)$$

$$p_2 = \pi K D N_0 \quad (5.7.7.)$$

gde su:

$\Delta c$  i  $D$  gradijent koncentracije u površinskom filmu normalno na elektrodnu površinu i difuzioni koeficijent jona metalnih, respektivno;

$N_0$  broj nukleacionih centara;  $K$  je konstanta proporcionalnosti

Površinski film bi u ovom slučaju predstavljao sloj oksida, pre svega ZnO, na površini elektrode koji nije potpuno uklonjen predtretmanom (identičnim za sve elektrode) u vidu EH redukcije u trajanju 1 min na potencijalu od  $-1,5$  V (Starosvetsky D. i drugi, 2006.). Po intenzitetu i trajanju pika radi se o sloju debljine reda veličine nanometara. Na ovo posebno ukazuje vrednost  $j$  na početku potenciostatkog eksperimenta koja je manja za Cu-Zn leguru, što nije očekivano, a sa druge strane je očekivano da je zaostali (nano) sloj na površini manje izražen (tanji, u manje slojeva) kod legure koja u sebi ima i srebro i koroziono je postojanija (viši POK i manja koroziona struja). Izostanak pojave pika sa kratkim inicijalnim vremenom kod ostalih legura sa više srebra dodatno ukazuje da primenjeni matematički model ima zasnovanost. Da predtretman (redukcija) kod koroziono stabilnijih legura može biti kraći je logičan zaključak. Da se radi o ZnO pre nego oksidu bakra ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ukazuje i to da Starosvetski sa saradnicima nije imao problem sa čistim bakrom pri primeni istog predtretmana i da su slične pikove dobijali na prepasiviranim površinama (Starosvetsky D. i drugi, 2006.).

Takođe se pojava pika može povezati i sa piting procesom koji je više karakterističan za legure sa manje srebra, naročito čist bakar i mesing. Postoji mogućnost i da je tranzijent kao rezultanta dva (rastvaranje cinka i bakra) ili više procesa gde jedan od njih ima rast do maksimuma (cink) a drugi ima progresivno opadanje. Na ovo upućuje i ravan deo na potenciostatskoj krivoj. Kod ovako složenih sistema verovatno se radi o kombinaciji navedenih procesa.

#### 5.7.4. Analize rastvora nakon anodnog potenciostatskog tretmana

Koncentracije rastvornih vrsta bakra i cinka nakon potenciostatske metode za legure I i II date su u Tabeli 5.9.1. Manje promene u pH vrednosti nego kod snimanja polarizacionih krivih ukazuju na dominantno odigravanje reakcija koje smanjuju koncentraciju  $H^+$  u odnosu na one koji smanjuju koncentraciju  $OH^-$  jona u oblasti potencijala viših od +250mV. Decinkacioni faktor može se izraziti kao:

$$Z = \frac{c(Zn_{Rast.}) / c(Cu_{Rast.})}{X(Zn_{Leg.}) / X(Cu_{Leg.})} \quad (5.7.8.)$$

gde su:

$c(Zn_{Rast.})$  i  $c(Cu_{Rast.})$  molarne koncentracije Zn i Cu vrsta u rastvoru

$X(Zn_{Leg.})$  i  $X(Cu_{Leg.})$  molarni udeli Zn i Cu u leguri

Tabla 5.7.1. Koncentracije Cu, Zn i Ag rastvornih jona i pH vrednost rastvora posle potenciostatskih merenja na +250 mV u trajanju od 300s za legure I i II

Rastvor, aerisani 3,5% NaCl	pH vrednost rastvora		Ukupna konc. metala, ppm		
	Start	Kraj	Cu	Zn	Ag
Elektroda I (Ag60Cu26Zn14)	6,793	7,985	1,471	1,132	≤ 0,005
Elektroda II (Ag43Cu37Zn20)	6,793	7,815	2,171	1,631	0,006

Za potenciostatske uslove u trajanju od 300s na potencijalu od +250 mV za leguru II decinkacioni faktor je 1,51. Ova vrednost pokazuje slabo izražen efekat decinkacije na potencijalu merenja. Takva vrednost takođe ukazuje na selektivno rastvaranje cinka iz legure, ali XRD difraktogram (Slika 5.8.1.) sugeriše da Z može biti blizu 1 za čistu (Cu) fazu, ako se uzme u obzir jak efekat izluženja (dealloying) iz (Ag) faze i sastav te faze same po sebi. Vrednost Z je slična i posle polarizacionih merenja (5.5.) gde je  $Z = 1,47$  i  $Z = 1,36$  za deaerisani i prirodno aerisani 3,5% rastvor NaCl, respektivo. Na dobijanje nižih vrednosti utiče manja vrednost  $K_{SP}$  za  $Cu(OH)_2$  nego za  $Zn(OH)_2$  kao što je navedeno u poglavlju 5.5. I kod polarizacionih merenja iste su indikacije da je decinkacija uglavnom uzrokovana preferencijalnim rastvaranjem Zn iz (Ag) faze a da je  $Z \approx 1$  za (Cu) fazu.

Kod legure I decinkacioni faktor je 1,45 za potenciostatske uslove u trajanju od 300s na potencijalu od +250 mV. Ova vrednost je slična kao kod legure II i ukazuje na selektivno rastvaranje cinka iz legure ali i na slabo izražen efekat decinkacije na potencijalu merenja. Iz XRD difraktograma (Slika 5.8.2.) se vidi preferencijalno rastvaranje (još izraženije ili preciznije još očiglednije nego kod legure II) faze bogate na bakru, (Cu) ili  $\text{Cu}_3\text{Zn}$ , što ukazuje da u ovom slučaju Z može biti blizu 1 za čistu (Cu) fazu, ako se uzme u obzir jak efekat izluženja (dealloying) iz (Ag) faze slično kao i kod legure II. Vrednost Z je sa druge strane nešto drugačija posle polarizacionih merenja (5.5.) gde je  $Z = 1,47$  za prirodno aerisani 3,5% rastvor NaCl.

Tabla 5.7.2. Koncentracije Cu, Zn i Ag rastvornih jona i pH vrednost rastvora posle potenciostatskih merenja u vremenskom intervalu od 300s i: potencijalu 0,0 mV za legure III i VI, potencijalu +0,45 V za leguru IV i potencijalu 0,0V za leguru V

Analiza rastvora	Legura (Eld.) <sup>3</sup> (Ag <sub>25</sub> Cu <sub>52,5</sub> Zn <sub>22,5</sub> )	Legura (Eld.) <sup>4</sup> (Ag <sub>91</sub> Zn <sub>9</sub> )	Legura (Eld.) <sup>5</sup> (Ag <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Zn <sub>30</sub> )	Legura(Eld.) <sup>6</sup> (Cu <sub>72</sub> Zn <sub>28</sub> )
pH (Start)	6,793	6,817	6,817	6,817
pH (kraj)	7,362	8,085	7,574	7,418
Cu, ppm	1,368	–	2,311	1,692
Zn, ppm	0,703	0,882	1,991	0,840
Ag, ppm	0,008	0,023	0,012	–

Decinkacioni faktor kod legure IV, ovde (naravno) uzet kao odnos Zn i Ag, pri višem anodnom potencijalu (+450 mV), je očekivano visok (verovatno opada pri povećanju potencijala),  $Z = 398$ , i potpuno u skladu sa sastavom legure po opštoj teoriji anodnog rastvaranja dvojnih legura Pickeringa i XRD analizom koja pokazuje nerastvorena jedinjenja na površini elektrode za oba metala. Verovatno kao posledica visokog potencijala pH vrednost je najviša od svih potenciostatskih merenja baš kod koroziono najotpornije legure (Ag<sub>91</sub>Zn<sub>9</sub>).

Na nižim potencijalima za legure III, V i VI decinkacioni faktori su niži nego kod koroziono otpornijih legura I i II na višim potencijalima (0 mV vs. +250 mV). Legura VI ( $\alpha$ -mesing) ima neznatno veću koncentraciju Cu u rastvoru od legure I ali i nešto

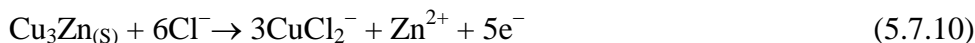
nižu koncentraciju Zn. Vrednost za  $Z$  iznosi 1,33 i nešto je manja nego kod legura I i II na višem potencijalu.

Za leguru III pod istim uslovima kao i za leguru VI dobijena je još manja vrednost faktora decinkacije,  $Z = 1,21$ . Ova vrednost ukazuje na simultano rastvaranje cinka i bakra na potencijalu merenja. Ovo je i najniža vrednost ne računajući leguru V kod koje je dobijen specifičan rezultat koji je delom uzrokovan i produženim trajanjem potencijostatskih uslova. Iz Tabele 5.9.2. se može uočiti da su pH vrednosti za leguru III i VI najniže (praktično identična razlika u odnosu na početnu) što ukazuje da se pH vrednost rastvora značajnije menja pri višim anodnim potencijalima.

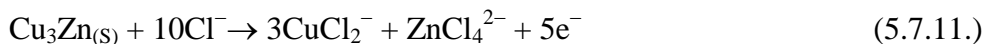
Objavljeno je da  $Z$  asimptotski opada ka vrednosti od 1 kada se povećava potencijal potencijostatskog merenja za alfa mesing ( $\text{Cu}_3\text{Zn}$ ) u kiseloj nekompleksirajućoj sredini (Awadh S.M. i drugi, 2009.) sa predloženom reakcijom za istovremeno rastvaranje Cu i Zn iz mesinga:



Slično se može pretpostaviti za kompleksirajuću (hloridnu) sredinu:



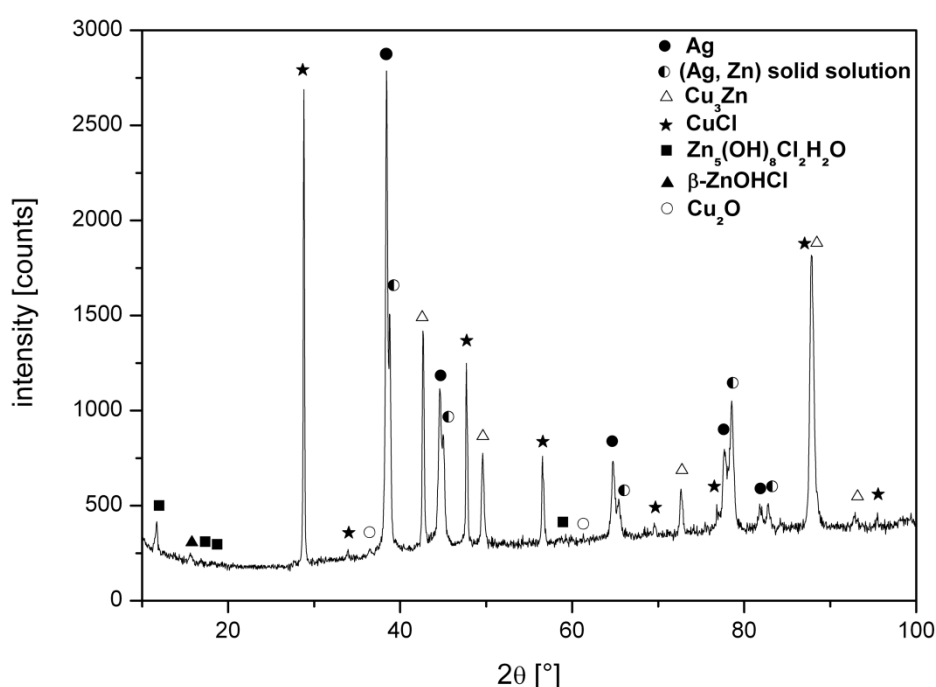
ili



Kod legure V je polarizaciono merenje produženo na 600s pri čemu je dobijeno  $Z = 0,940$  što je manje od jednakog rastvaranja cinka i bakra kakav je odnos u samoj leguri. U ovom slučaju se praktično ne odigrava decinkacija nego debakarizacija, mada je vrednost dovoljno bliska jedinici da bi se moglo reći da je  $Z \approx 1$ . Nešto manja vrednost je na prvi pogled paradoksalna ali je XRD analiza u potpunosti objašnjava. Praktično se sastav (Cu) faze ne menja (poglavlje 5.8.) ili tek neznatno menja ( $Z \cong 1$ ) dok je pojava simonkolajta na površini elektrode odgovor zašto je moguća vrednost manja od jedinice (relativno manje rastvorenog cinka u odnosu na bakar), jer nerastvorna jedinjenja bakra ( $\text{CuCl}$ ) na površini nisu detektovana.

## 5.8. XRD analiza

Na slici 5.8.1. prikazani su rezultati Rentgenske difrakcione analize (XRD) uzorka legure II (Ag43-Cu37-Zn20) nakon potenciostatskog merenja. Pikovi obe faze, ( $\text{Ag}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Cu}_y$ ) čvrstog rastvora i  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  ( $\alpha$ -mesing) su prisutni, kao i pre potenciostatskog testa (eksperimenta). Rentgenska strukturna fazna analiza koja je primenjena za identifikaciju novih faza formiranih nakon potenciostatskog testa izvršena je korišćenjem EVA 9.0 softvera.



Slika 5.8.1. Rentgenski difraktogram Ag43Cu37Zn20 elektrode nakon anodne potenciostatske polarizacije na +0,25 V u trajanju od 5 min u 3,5% rastvoru NaCl na 25 °C

Sa difraktograma se može primetiti da se osim pikova koji pripadaju ( $\text{Ag}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Cu}_y$ ) čvrstom rastvoru, (Ag) fazi, pojavljuju pikovi koji odgovaraju čistom srebru. Pikovi čvrstog rastvora srebra ukazuju na smanjenje sadržaja Zn i Cu u njemu tokom potenciostatske polarizacije na +250 mV. Pikovi ( $\text{Ag}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Cu}_y$ ) čvrstog rastvora su pozicionirani na nešto većim  $2\theta$  vrednostima nego pikovi čiste Ag faze (čisto srebro). Ova razlika se povećava sa uvećanjem  $2\theta$  uglova, što znači da je parametar rešetke Ag-bogate faze manji nego parametar rešetke čistog srebra (čiste Ag faze), što

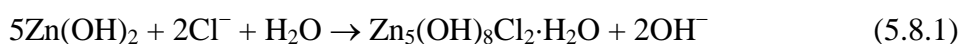


se može objasniti većim jonskim radijusom srebra od jonskih radijusa za cink i bakar. Primetno povećanje relativnog odnosa ( $\text{Ag}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Cu}_y$ ) čvrstog rastvora i faze čistog Ag sa povećanjem  $2\theta$  ugla nagoveštava da je elektrodna površina prekrivena čistim srebrom u tankom sloju ispod koga je faza ( $\text{Ag}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Cu}_y$ ) čvrstog rastvora.

Osim toga, nakon potenciostatske polarizacije na +250 mV pikovi  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  ( $\alpha$ -mesing) faze se smanjuju. Ovo sugerije da se odigrava preferencijalno rastvaranje ove faze na primenjenom potencijalu. U saglasnosti sa tim je i pojava novih faza koje su formirane (Slika 5.8.1.) na rentgenskom difraktogramu.

Glavni korozioni proizvod na potenciostatskim uslovima (5.7.) faze bogate na bakru i glavni sastojak filma na površini elektrode bio je  $\text{CuCl}$  (nantokit). Prisustvo  $\text{CuCl}$  je bilo očekivano i može se objasniti reakcijama (5.5.3.) i (5.5.9.–5.5.11.).

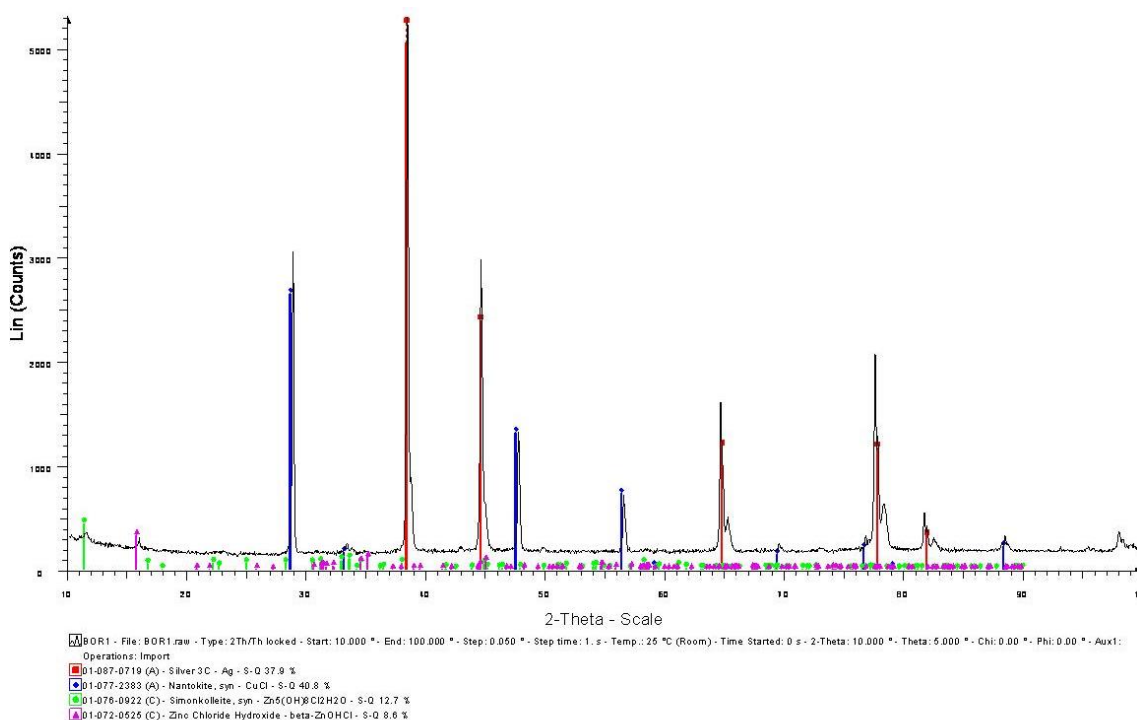
Osim nantokita kao sastojci (gradivni elementi) filma bili su prisutni i cink-hidroksihloridi. Cink hidroksid hlorid (CHH),  $\beta\text{-Zn(OH)Cl}$ , mogao se formirati mehanizmom objašnjenim reakcijom (5.5.17.) ili direktno iz:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  i  $\text{Cl}^-$  što može voditi nestehiometrijskim odnosima hidroksidnih i hloridnihjona u CHH (Boshkov N. i drugi, 2002.). Prisustvo simonkolajta,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , kao korozionog proizvoda cinka u aerisanim  $\text{NaCl}$  rastvorima u uslovima potencijala otvorenog kola kao i anodne polarizacije je objavljeno u radovima (Boshkov N., 2003.) i (Mouanga M. i drugi, 2010.). Simonkojalt se stvara po sledećem mehanizmu (Mouanga M. i drugi, 2010.) i (Qu Q. i drugi, 2005.) reakcijama:



Pri svemu ovome treba uzeti u obzir i učešće atmosferskih korozionih procesa u toku manipulacije uzorkom (uzorcima), jer je formiranje simonkolajta karakteristično za njih (Qu Q. i drugi, 2005.) i (Natesan M. i drugi, 2006.).

Mali pikovi koji potiču od  $\text{Cu}_2\text{O}$  mogu se primetiti na Slici 5.8.1. Oni pokazuju mali (niski) sadržaj kupro oksida u površinskom sloju što je usaglasnosti sa EH analizom datom u poglavljima (5.5. i 5.6.) da je formiranje  $\text{Cu}_2\text{O}$  moguće ali nije favorizovano. Nisu primećeni pikovi koji bi poticali od kupri,  $\text{Cu(II)}$ , vrsta. Ovo ukazuje na to da je pik na polarizacionim krivama i cikličnim voltamogramima na potencijalu od približno +250 mV verovatno posledica reakcija (5.5.19.) i (5.5.20.).

Veoma slično se dešava i na površini elektrode legure I pri istim potenciostatskim uslovima. Iako se strujni tranzijenti u izvesnoj meri razlikuju (poglavlje 5.7.) difraktogrami ukazuju na veliku sličnost. Na slici 5.8.2. prikazani su rezultati rentgenske difrakcione analize (XRD) uzorka legure I (Ag60-Cu26-Zn14) nakon potenciostatskog merenja.



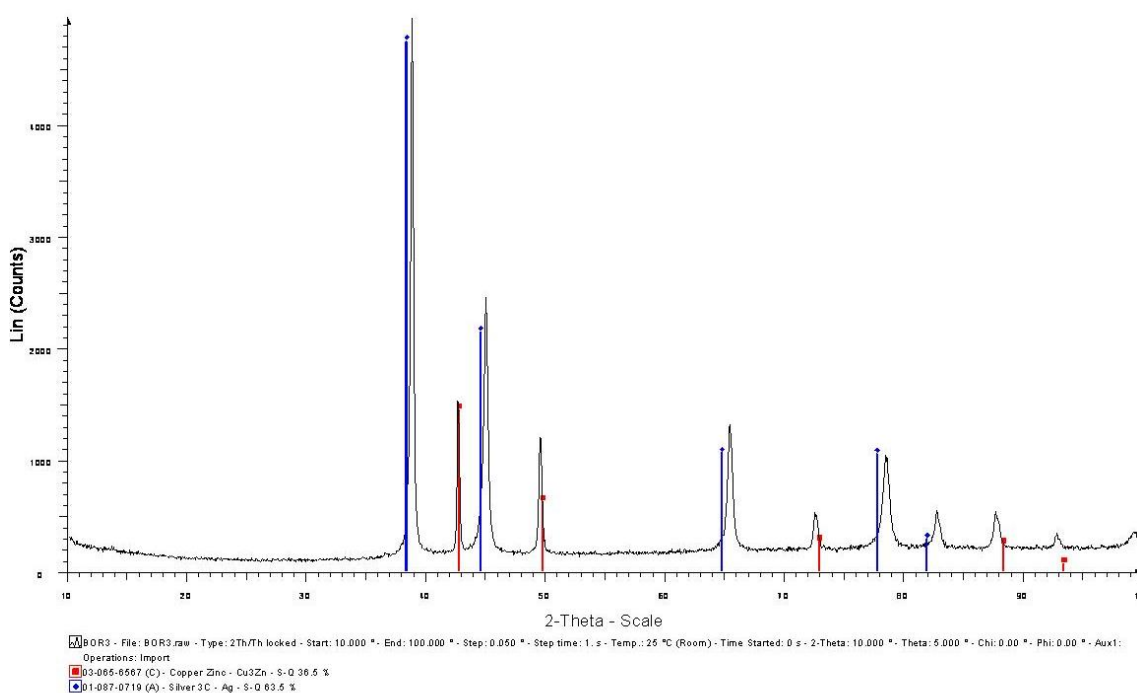
Slika 5.8.2. Rentgenski difraktogram Ag60Cu26Zn14 elektrode nakon anodne potenciostatske polarizacije na +0,25 V u trajanju od 5 min u 3,5% rastvoru NaCl na 25 °C

Sa difraktograma se može primetiti da su pikovi koji pripadaju ( $Ag_{1-x-y}Zn_xCu_y$ ) čvrstom rastvoru i dalje prisutni i da pomeranje položaja i intenziteta kao i kod legure II ukazuje na promenu sastava koja se može tumačiti “obogaćivanjem” na srebru (veći sadržaj srebra u odnosu na leguru pre tretmana), odnosno dealloying-om (“osiromašenjem”, izluživanjem) na manje plemenitim komponentama: cinku i bakru. Na difraktogramu nema pikova koji odgovaraju čistom srebru, kao kod legure II. Sloj čistog srebra ostaje karakteristika ponašanja legure II i sastava (Ag) faze. Kako je pokazano u poglavlju 5.3.3., čvrst rastvor srebra je približnog sastava Ag90-Zn8-Cu2 kod legure I a Ag84-Zn10-Cu6 kod legure II.

Pikovi  $Cu_3Zn$  ( $\alpha$ -mesinga) nisu više prisutni na difraktogramu, kao pre potenciostatskog merenja, što direktno pokazuje preferencijalno rastvaranje ove faze iz legure prilikom

anodne oksidacije pri datim uslovima. Za razliku od legure II, ova faza je manje prisutna u leguri, tako da je efekat pomeranja pozicije pikova i njihovih intenziteta, ovde samo direktniji i ogleda se u potpunom izostajanju pikova za ovu fazu. To takođe može ukazati i na veću debljinu filma CuCl ili mešovitu rezultantu oba efekta.

U saglasnosti sa prethodnim je pojava novih faza koje su se pojavile (Slika 5.8.2.) na rentgenskom difraktogramu. Glavni korozioni proizvod na potenciostatskim uslovima (5.7.) faze bogate na bakru i glavni sastojak filma na površini elektrode bio je CuCl (nantokit). Prisustvo CuCl je bilo očekivano i može se objasniti kao i kod legure II. Učešće (kvantitativno dato (40,8%) na rentgenskom difraktogramu) treba uzeti kao okvirno. Osim nantokita u površinskom filmusu prisutni i zinc hidroksihloridi. Prisustvo CHH,  $\beta$ -Zn(OH)Cl, i simonkolajta,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , kao korozionih proizvoda cinka, je analogno kao kod legure II i može se objasniti istim mehanizmom. Okvirna kvantifikacija (8,6% i 12,7% respektivno) ukazuje da su oba jedinjenja cinka prisutna u značajnoj meri. Takav rezultat pokazuje da bi EH (uz dalje hemijske) reakcije u kojima učestvuje cink mogle da imaju veći udeo nego što se može pretpostaviti sa polarizacionih krivih i analogijom sa čistim bakrom i mesingom.

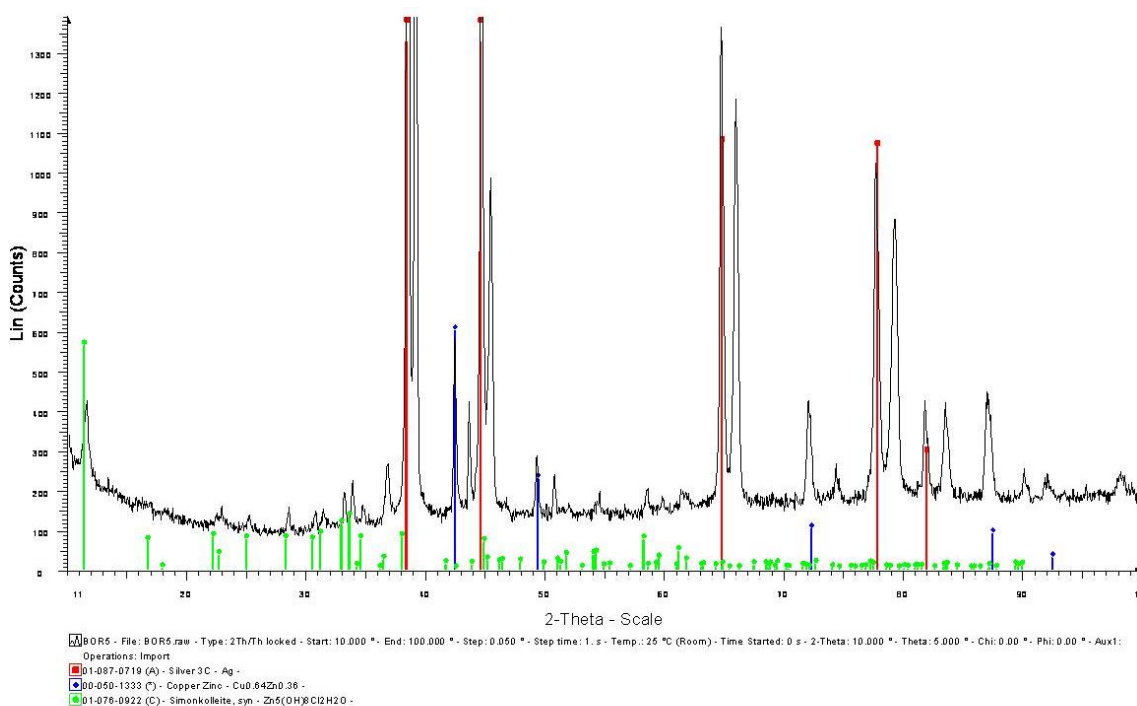


Slika 5.8.3. Rentgenski difraktogram Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub> elektrode nakon anodne potenciostatske polarizacije na +0,25 V u trajanju od 5 min. u 3,5% rastvoru NaCl na 25 °C

Difraktogram legure III posle potenciostatskih uslova se značajno razlikuje od prethodna dva. Razlika u primenjenom potencijalu dovodi do potpuno drugačijeg izgleda (sastava) površine legure. Može se primetiti da se pikova koji pripadaju čvrstom rastvoru srebra ( $\text{Ag}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Cu}_y$ ) ne razlikuju mnogo od onih na leguri pre EH tretmana (slika 5.3.3.) što direktno pokazuje da nema dealloying efekta (ili da je on veoma mali) za razliku od anodne polarizacije iste dužine trajanja na višim potencijalima.

Pikovi  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  ( $\alpha$ -mesinga) su prisutni na difraktogramu, kao pre potenciostatskog merenja, ali je opao “udeo” ove faze (grubo rečeno, jer XRD nije kvantitativna analitička metoda) što direktno pokazuje preferencijalno rastvaranje ove faze iz legure prilikom anodne oksidacije pri datim uslovima, slično legurama I i II.

Nema  $\text{CuCl}$  površinskog filma na površini (ili je on tek na nivou monosloja ili nekoliko atomskih slojeva). Objašnjenje za obe pojave (smanjenje učešća  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  faze na difraktogramu i izostanak  $\text{CuCl}$  filma) daje SEM analiza (poglavlje 5.9.) gde se jasno vidi dealloying efekat kod ove legure, koji bi se mogao nazvati “dephasing” zbog “hiruški preciznog” rastvaranja legure po manje plemenitoj fazi.

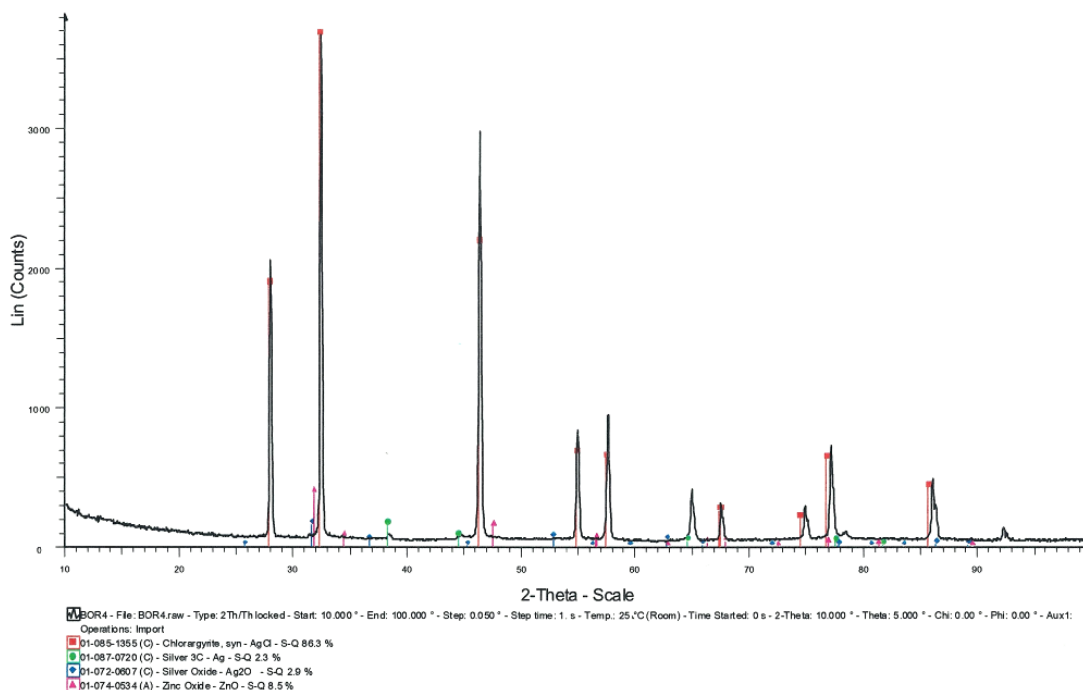


Slika 5.8.4. Rentgenski difraktogram  $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{30}$  elektrode nakon anodne potenciostatske polarizacije na +0,25 V u trajanju od 10 min u 3,5% rastvoru NaCl na 25 °C

Na slici 5.8.4 prikazan je difraktogram nakon potenciostatske polarizacije legure V u duplo dužem trajanju nego kod ostalih legura. Najveća razlika u odnosu na neoksidisanu površinu iste legure (slika 5.3.4.) je pojava novog jedinjenja na površini legure. Kod legure V se pojavljuje proizvod korozije cinka, simonkolajt ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) kao i kod legura I i II. Zanimljivo da se kod legure III on ne pojavljuje iako su potenciostatski uslovi bili bliži (isti potencijal).

Kod obe faze (Ag čvrsti rastvor i CuZn) dolazi do manje promene sastava (pomeranje položaja i promena intenziteta pikova). Softver CuZn fazu prepoznaje kao Cu64-Zn36 kao i pre polarizacije ali to samo ukazuje na mesing (ili Cu-Zn sa malo srebra, kao što i jeste pravo stanje stvari, po TD analizi min. 3%, verovatno i više) sličnog sastava (po TD analizi Cu58-Zn39 uz preostalo Ag).

Upravo  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  daje dobro objašnjenje zapaženog pri analizi rastvora da je  $Z < 1$  što označava više (relativno, u odnosu na sastav u leguri) rastvorenog bakra od cinka, što je krajnje neuobičajeno kod (bilo kog) mesinga, a sama vrednost blizu jedinice je više karakteristika  $\alpha$ -mesinga sa većim sadržajem Cu (više od 70%) kao što je  $Cu_3Zn$ .



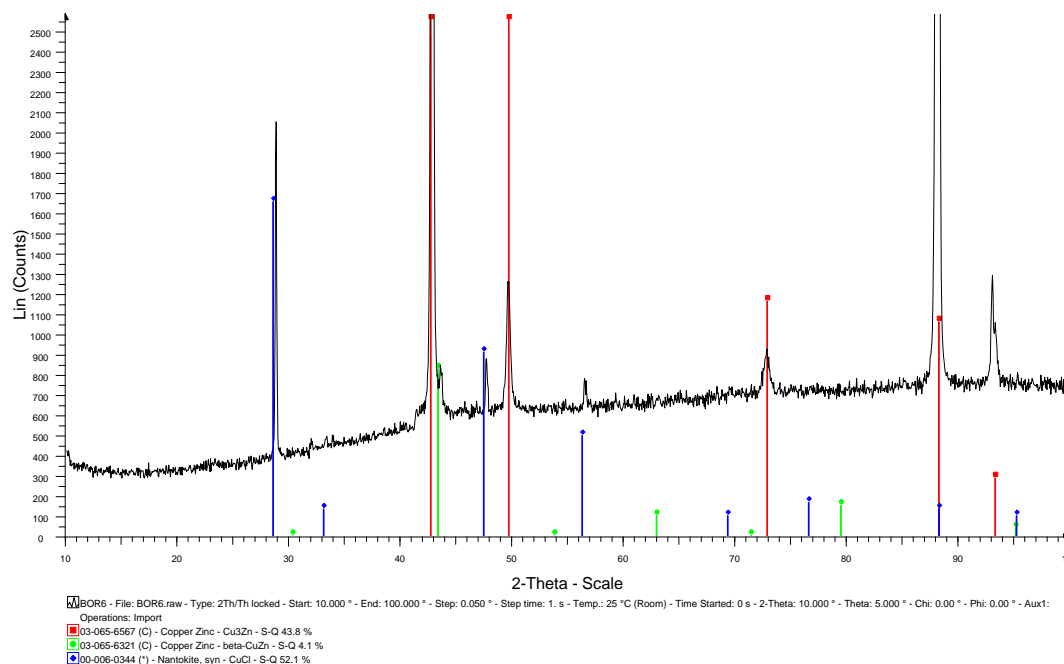
Slika 5.8.5. Rentgenski difraktogram Ag91Zn9 elektrode nakon anodne potenciostatske polarizacije na +0,45 V u trajanju od 5 min. u 3,5% rastvoru NaCl na 25 °C

Rezultati na difraktogramu za leguru Ag91Zn9 su posebno zanimljivi ali zahtevaju i ozbiljnu TD analizu. Veći deo površine pokriva AgCl kao površinski sloj. Manji deo

površine daje pikove čvrstog rastvora a uočava se i jak efekat decinkacije. Neočekivana je pojava ZnO koja zahteva nešto veću koncentraciju rastvornog cinka ( $\text{Zn}^{2+}$  i/ili kompleksa  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ) od one u rastvoru, što se i može očekivati u prielektrodnom (difuzionom) sloju. Pri koncentraciji od  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> cink rastvornih vrsta, ZnO je stabilna faza za pH vrednost preko 7,6 koliko je na kraju potenciostatskog eksperimenta i ostvareno (tabela 5.9.2.) i što ukazuje na to da je formiranje cink-oksida TD moguće.

Srebro-hlorid, je ako se izuzmu  $\text{AgCl}_4^{n-}$  kompleksi, TD najstabilnije jedinjenje srebra u rastvoru gde hloridni joni imaju aktivnost od 0,4. Praktično je za manje koncentracije rastvornih vrsta stabilniji kompleks  $\text{AgCl}_2^-$  ali je pri (npr.) koncentraciji od  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> u celoj oblasti TD stabilnosti vode i za  $0 < \text{pH} < 14$  ovo slabo rastvorno jedinjenje najstabilnije u sistemu na potencijalima višim od +4 mV vs ZKE (+245 mV vs. SVE).

Pojava srebro(I)-oksida ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) zahteva posebne uslove za sistem, pre svega nisku koncentraciju hloridnih jona, kada se sa E-pH dijagrama (slika 2.1.) mogu uočiti TD uslovi za stabilnost ovog oksida, npr. za primenjen potencijal ( $E \approx +0,7\text{mV}$  vs. SVE) ravnotežna koncentracija (aktivnost)  $\text{Ag}^+$  jona je približno  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> (tačno: 0,015 mol/dm<sup>3</sup>) za koju je granica stabilnosti  $\text{pH} = 7,97$  (Tabela 2.1. reakcija 1). Vrednost pH je za na primer aktivnost  $\text{Ag}^+$  od 0,05 mol/dm<sup>3</sup> (jednačine 2.1. i 1 iz tabele 2.1.) ravnotežna pH vrednost 7,58, što ukazuje da je nastajanje  $\text{Ag}_2\text{O}$  na potencijalu potenciostatskog merenja TD moguće.



Slika 5.8.6. XRD shema Cu72Zn28 elektrode nakon anodne potenciostatske polarizacije na +0,0 V u trajanju od 5 min u 3,5% rastvoru NaCl na 25 °C

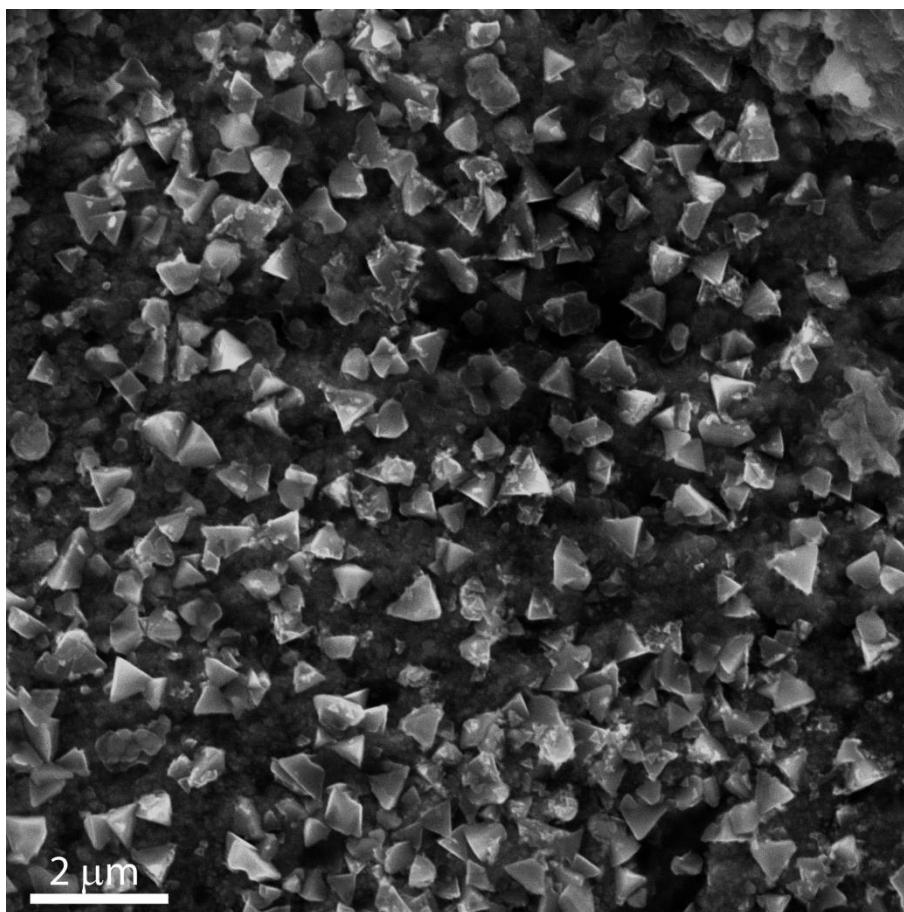
Rezultati na difraktogramu za leguru Cu<sub>72</sub>Zn<sub>28</sub> (slika 5.8.6.) pokazuju ponašanje čistog  $\alpha$ -mesinga (približno Cu<sub>3</sub>Zn). Na Cu-Zn leguri su rezultati jasni i očekivani. Veliki deo površine (praktično cela) pokriven je (površinskim) slojem CuCl (nantokita). Na rentgenskom difraktogramu su i dalje pikovi za Cu<sub>3</sub>Zn koji se mogu uočiti i ispod tankog (nanometarskog) sloja CuCl.

Uočava se i manji udeo  $\beta$ -CuZn (beta mesinga) što direktno pokazuje da je došlo do značajne decinkacije. Ovo je najuočljivije u odnosu na sve (Cu) faze, kod legura I, II i III iste kao i u slučaju VI, Cu<sub>3</sub>Zn. Zanimljivi su rezultati analize rastvora (poglavlje 5.7.4. tabela 5.7.2.) koji ukazuju na malu decinkaciju (ali po pojavi beta CuZn bi se očekivao veći faktor Z u odnosu na legure I i II). Međutim na samoj slici 5.8.6. je jasno objašnjenje: zbog formiranja CuCl smanjuje se koncentracija rastvornog Cu(I) što direktno smanjuje vrednost za Z.

## 5.9. SEM/EDS analiza

### Legura II (Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub>)

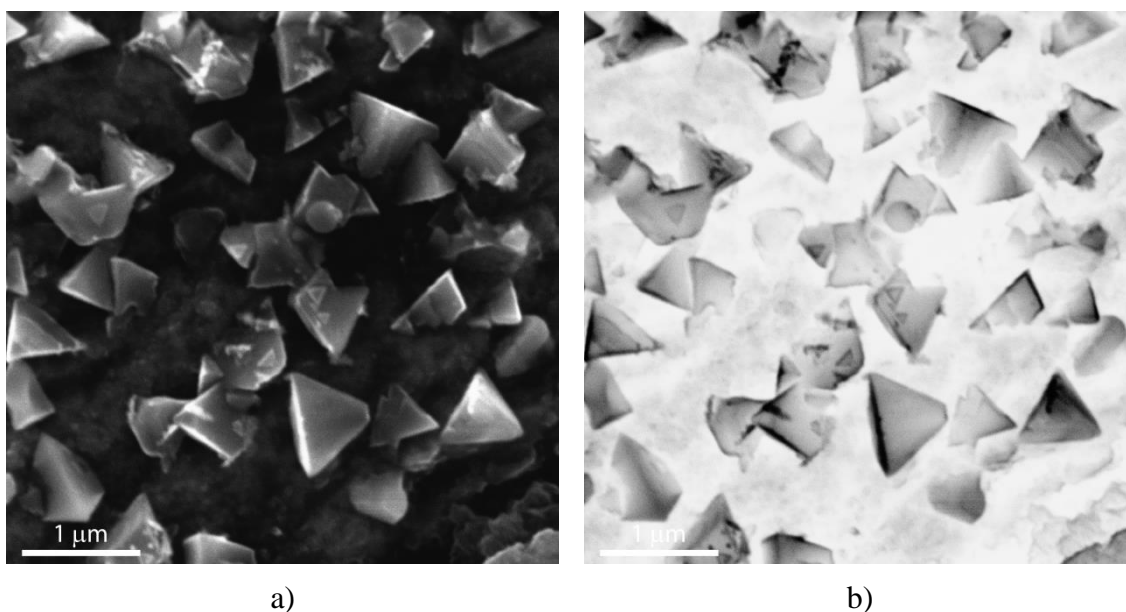
Posle potenciostatske polarizacije na 250mV u toku 300s površina elektrode je prekrivena veoma heterogenim slojem. Primećene su dve karakteristične formacije, tamne i svetle površine. Tipična SEM slika tamnije površine filma formiranog pod potenciostatskimuslovima prikazana je na slici 5.9.1. Na nivou površine od 100–200 pm<sup>2</sup> evidentni su homogeno raspoređeni kristalina površini filma. Između brojnih kristala nepravilnog oblika, posebno se ističu oni sa tetraedarskom strukturom. Ovakvu strukturu ima CuCl iako oktaedarski Cu<sub>2</sub>O i heksagonalni ZnO mogu imati sličnu pojavu (i oblik). XRD i EDS analize (5.8.1.i Tabela 5.9.1.) otkrivaju najverovatnije preovladavajuće prisustvo CuCl.



Slika 5.9.1. FE SEM mikrografija uzorka Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> legure posle potenciostatske polarizacije +250 mV u trajanju od 300 s, tamniji delovi površinskog filma



Tamni delovi slike su mikropore u strukturi filma. Ove pukotine su duboke i mogu dovesti do direktnog kontakta elektrodne površinei elektrolita.



Slika 5.9.2. Detalji FE SEM mikrografije na slici 5.9.1. dato kao:

a) normalna slika      b) negativ slike

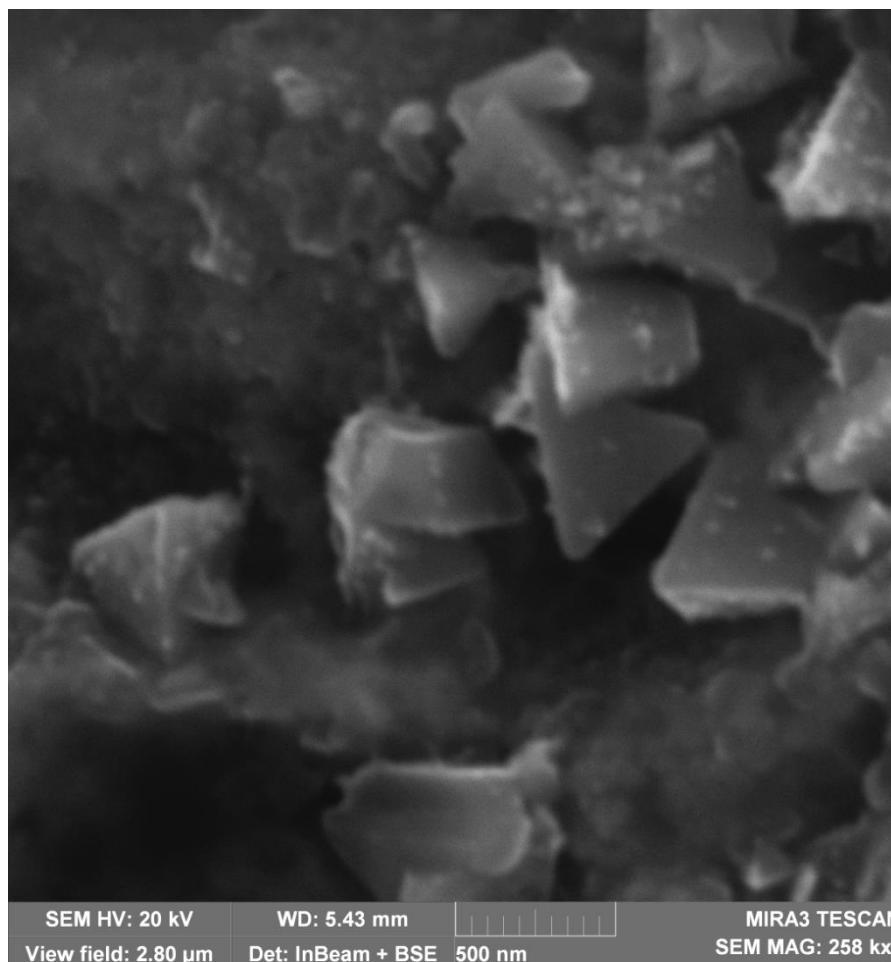
Kristali CuCl su manji od 1 µm u različitim fazama formiranjai veličinama koje se razlikuju za red veličine, od nekoliko desetina do par stotina nm, prikazani su na Slici 5.9.2. Negativ slike je većeg kontrastai na njemu je lakše uočiti kristalnu strukturu. Okrugla zrna su verovatno Cu formirana procesom redepozicije. Srednje vrednosti nekoliko merenja EDS-om različitih delova slike date su u Tabli 5.9.1.

Tabla 5.9.1 EDS analiza pozicija na slici 5.9.1

Element	O		Cl		Cu		Zn		Ag	
Mesto analize	At. %	Mas. %	At. %	Mas. %	At. %	Mas. %	At. %	Mas. %	At. %	Mas. %
Tetraedri	11,38	3,82	37,94	28,26	45,18	60,32	5,45	7,49	0,05	0,11
Tamni matriks	18,85	5,87	12,58	8,67	49,66	61,39	18,88	24,01	0,03	0,06
Cela površina	16,86	5,55	25,45	18,57	47,27	61,82	10,38	13,97	0,04	0,09

Matriks crne boje se sastoji iz nekoliko komponenti. Zn(OH)Cl i simonkolajt ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) su identifikovani na slici 5.8.1. (XRD) što objašnjava visok sadržaj

kiseonika. Visok sadržaj bakra u matriksu je neočekivan, i ukazuje na eventualno prisustvo Cu u amorfnom obliku kao  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ /ili nano i mikro čestica bakra, u oba slučaja bez pojavljivanja u XRD dijagramu. Razne hidratizane formetakođe mogu biti prisutne u matriksu. Veoma nizak sadržaj srebra, praktino nula, na površini filma je dobijen EDS analizom slike 5.9.1.što ukazuje na to da formiranje filma u ovakvim i sličnim područjima potiče od (Cu) faze.

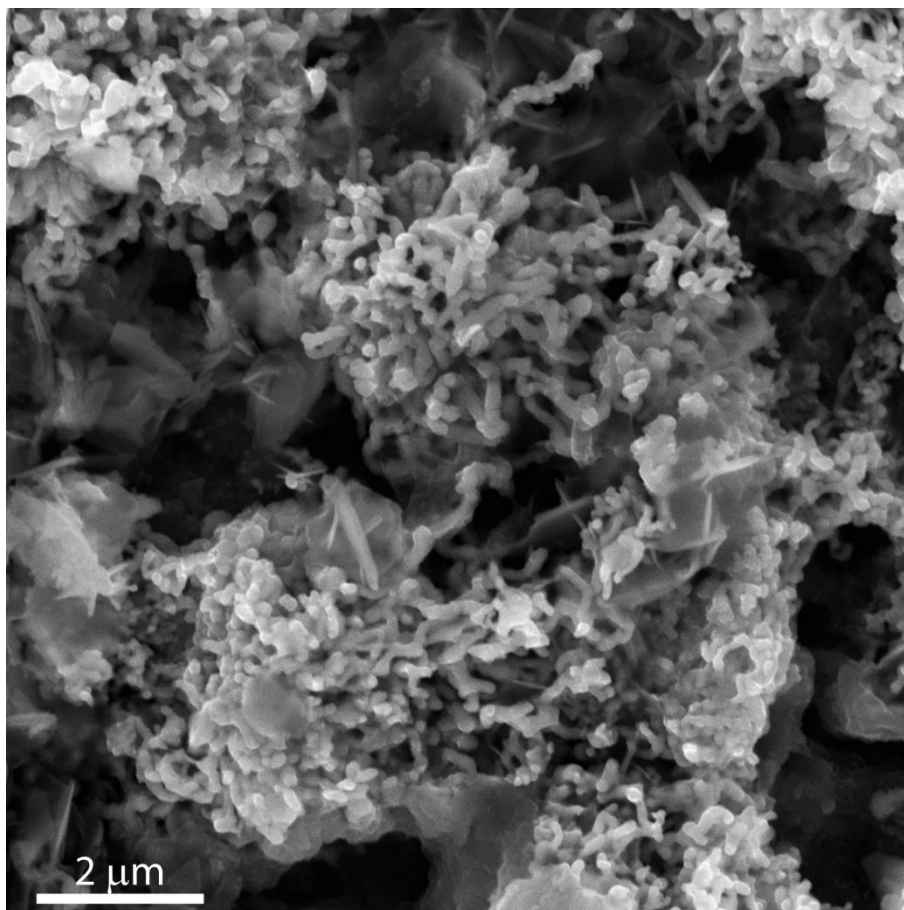


Slika 5.9.3. Fini detalji filma u području kristala fcc strukture pri uvećanju 258.000 x

Na slici 5.9.3. prikazani su dodatno uvećani detalji u odnosu na sliku 5.9.2. Uočljive su pukotine od nekoliko desetina do nekoliko stotina nm širine. Pojedinačni kristali su veličine oko 500 nm (razmernika na slici). Vidljive su pojedinačne čestice (koje čine

film) veličine par desetina nm. One se jasno uočavaju na ravnima tetraedara koji su bili objekat snimanja.

Svetliji delovi površinskog sloja imaju drugačiju strukturu i sastav. Tipična SEM slika koja reprezentuje ovakve delove je data na slici 5.9.4.



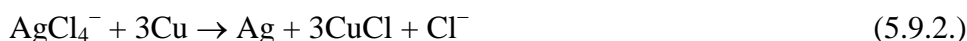
Slika 5.9.4. FE SEM mikrografija uzorka Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> legure posle potencio-statske polarizacije na +250 mV u trajanju od 300 s, svetliji delovi površinskog filma

Primećuje se veoma različita struktura u oblastima svetlijih delova površinskog filma. Aglomerisana bela zrna nanoveličine čine glavnu strukturu, sa nešto čestica nepravilnog oblika mikroveličine. Pojedinačna zrna se primećuju na površini samog filma. Ovaj tip strukture je porozniji od prethodnog kao što je jasno vidljivo na Slici 5.9.4. Na slici, tipičan klaster je malo levo i ispod centra slike.

Tabela 5.9.2. EDS analiza područja na slici 5.9.4.

Element	O		Cl		Cu		Zn		Ag	
	At. %	Mas. %	At. %	Mas. %	At. %	Mas. %	At. %	Mas. %	At. %	Mas. %
Klasteri zrna	21,28	5,18	17,45	9,41	17,43	16,85	5,20	5,17	38,63	63,39
Bela zrna	21,51	4,70	9,11	4,41	15,98	13,87	2,82	2,52	50,57	74,50

Visoki udeo srebra, posebno kada se analiziraju manji delovi klastera (pojedinačna bela zrna), ukazuje da su zrna precipitiranenanočestice srebra od sfernog do nepravilnog oblika zavisno od veličine. Kiseonik je u velikom procentu u analizama ali se to ne treba povezivati sa  $\text{Ag}_2\text{O}$  uzimajući u obzir da je primenjeni potencijal nedovoljan za reakciju formiranja, pH vrednost rastvora, koncentraciju hloridaisadržaj cinka u (Ag) fazi i opšte u leguri. Veličina pojedinačnih zrna je reda veličine desetina nm. Pretpostavljeno je da se oni formiraju hemijskim reakcijama:



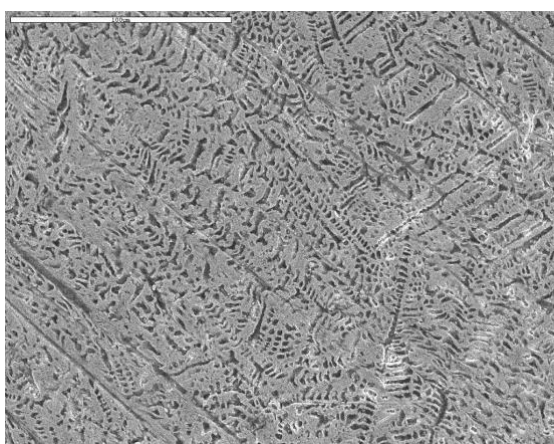
Početne i glavne reakcije na površini (Ag) faze su rastvaranje cinka i na višim potencijalima bakra, a selektivno rastvaranje iz faze (dealloying (Ag) faze) što je potvrđeno XRD analizom (Slika 5.8.1.). Morfologija sloja iznad (Ag) faze (prikazana na slici 5.9.4.) je slična morfologiji nanoporoznog srebradobijenog postupkom EH dealloying-a (izlučivanja cinka)  $\text{Ag}_{22}\text{Zn}_{78}$  legure u rastvoru  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentracije  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (Li Z. i drugi, 2013.) i veoma je slična nanoporoznom Cu filmu dobijenom procesom hemijskog dealloying-a iz elektrohemijski deponovanog filma Cu–Zn legure (Tuan N.T. i drugi, 2014.). Navedene sličnosti i XRD analiza potvrđuju da su nanoporozne i mikroporozne strukture površinskog sloja posledica dealloying-a i formiranja Ag-obogaćene legure na površini.

Legura III (Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub>)

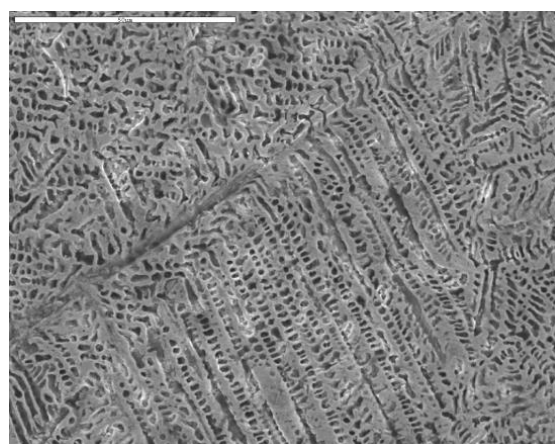
Specifičnost površine legure III posle potenciostatske polarizacije na 0,0 V u toku 300 sje da ona jedina nije prekrivena površinskim slojem (filmom). Nešto niži potencijal od maksimuma na polarizacionoj krivoj (i još više od prvog maksimuma na CV) je taman dovoljan za rastvaranje legure. Kako je pokazano hemijskom analizom u tabeli 5.7.2., radi se o selektivnom rastvaranju cinka i bakra.

XRD metoda (poglavlje 5.8.) nedvosmisleno dokazuje da nakon potenciostatske anodne polarizacije nema površinskog filma (nema nerastvornih jedinjenja ni pojava novih faza) ali nema neposrednog uvida u to šta se tačno dešava na površini. Rezultati XRD analize ukazuju na selektivno rastvaranje Zn i Cu, ne direktno kao hemijska analiza, ali dopunjujući je u smislu da zbog nedostatka nerastvornih jedinjenja na površini elektrode takav zaključak može da se izvuče kombinacijom ovih dveju metoda. Međutim, ni njihova kombinacija ne daje uvid koliko se Zn i Cu rastvorilo iz koje faze i koliko su zasnovani raniji literaturni zaključci, (Takemoto T. i Okamoto I., 1984.) i (Ntasia A. i drugi, 2014.), o preferencijalnom rastvaranju iz (Cu) faze, što sugerišu i rezultati potenciodinamičke metode merenja. Analiza rastvora ne negira ovu mogućnost, ali sa druge sugeríše da osim preferencijalnog rastvaranja (Cu) faze postoji i dodatna decinkacija iz (Ag) faze.

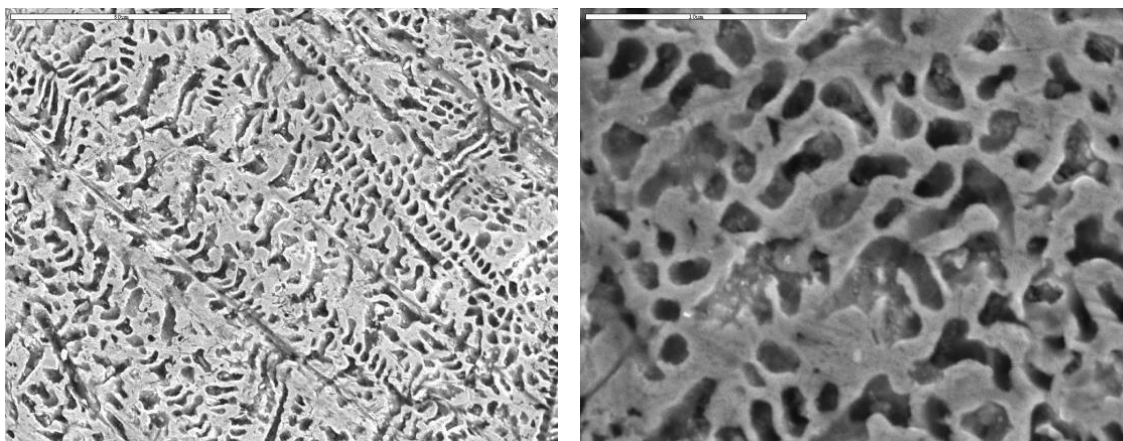
Površina legure nakon anodne potenciostatske polarizacije snimljena SEM uređajem prilazana je na slici 5.9.5.



a) uvećanje 500 x, razmernik 100 μm



b) uvećanje 1000 x, razmernik 50 μm

c) uvećanje 1000 x, razmernik 50  $\mu\text{m}$ d) uvećanje 5000 x, razmernik 10  $\mu\text{m}$ 

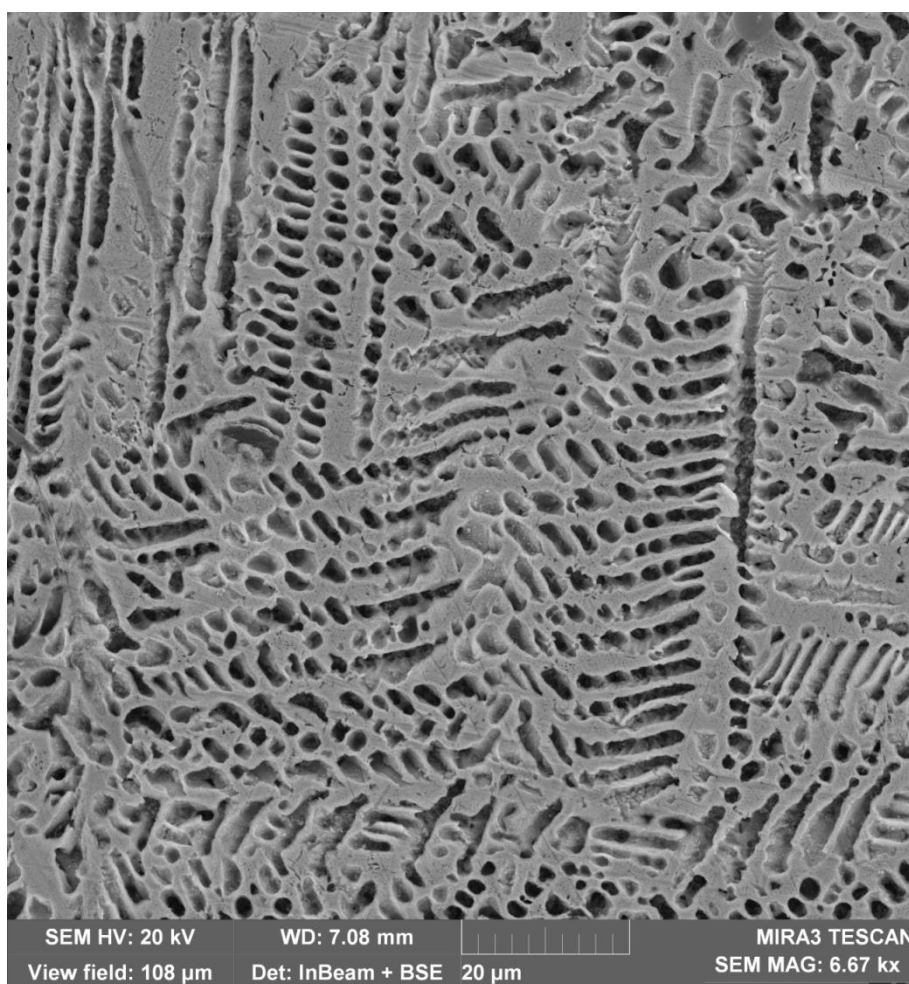
Slika 5.9.5. SEM mikrofotografije površine legure III (Ag25Cu52,5Zn22,5) na različitim povećanjima (od 500 x do 5000 x)

Na slikama 5.9.5. a) do d) se jasno otkriva stanje površine. Rastvaranje cinka i bakra se očigledno odigrava po fazi (u ovom slučaju (Cu) bogata faza legure sistema Ag-Cu-Zn). Na slikama se zapažaju tragovi poliranja, širi i dublji (veći) risevi su ostaci poliranja brusnog papira (#2000) a manji (uži i plići) tragovi poliranja glinicom. Ipak, to ne smeta analizi, nego čak doprinosi proceni dubine rastvorene faze (cele ili većeg dela); očigledno je veća dubina od veličine čestica glinice (0,3  $\mu\text{m}$ ).

Na umerenim povećanjima (čak i na 5000 x) „plemenitija“ (otpornija na koroziju u korišćenoj sredini) faza deluje netaknuto. Na slikama 5.9.5. c) i d) se naziru sitne beličaste kuglice ali bez mogućnosti procene njihove geneze i sastava. Po elektrohemijskim metodama to bi mogao biti početak taloženja CuCl sloja ili eventualno ostaci srebra iz (Cu) faze legure. Iz XRD analize se ne može više zaključiti jer nema pojave novih faza (CuCl ili Ag).

Relativno velika oštrina SEM mikrofotografija bez primene neparavanja (grafitom) ukazuje na čisto metalnu (provodnu) površinu. I pored toga, veća oštrina dobija se korišćenjem FE-SEM uređaja što je veoma uočljivo baš kod ove legure (III) jer se ne radi o fundamentalnoj prednosti Field Emission tipa SEM uređaja (mogućnost snimanja neprovodnih filmova, kao što su anodni ili korozioni, na legurama).

Sve karakteristike na slici 5.9.5. se još jasnije uočavaju na FE-SEM mikrofotografiji 5.9.6. Dodatno se uočava nezavršen proces rastvaranja faze legure ( $\text{Cu}_3\text{Zn}$ ), odnosno proces u različitim fazama. Ovo je specifični tip dealloying efekta legure, gde se dealloying odnosi na dva metala i to iz iste metalurške faze što bi se moglo nazvati „dephasing“ efekat. Na oštrijoj slici nazire se (čak i pri umerenom povećanju od 6670 x) da „plemenitija“ faza legure nije netaknuta i da dolazi do početka njenog rastvaranja, najverovatnije decinkacije iz (Ag) faze. Kod ovakvog zaključka (bar sa slike 5.9.6.) treba biti oprezan jer se može raditi i o malim delovima (Cu) faze; ipak uzimanjem u obzir strukture legure III (slika 5.3.11.) gde su pojedinačne faze povezane (bez „ostrvca“ kojih ima i kod legure II a naročito legure V) najverovatnije se radi baš o početku rastvaranja čvrstog rastvora srebra.



Slika 5.9.6. FE-SEM mikrofotografija površine legure III posle anodnog potenciostatskog tretmana na potencijalu 0,0 V u trajanju od 300 s

Kao i kod SEM mikrofotografija, samo znatno jasnije, uočavaju se sitne bele kuglice („gromuljice“) koje nisu zabeležene na rentgenskom difraktogramu a mogu biti pojava nove faze i/ili zaostanak srebra iz faze (Cu).

#### Legura VI (Cu72Zn28)

Posle potenciostatske polarizacije na 0,0 V u toku 300 s površina elektrode prekrivena je površinskim slojem nehomogene morfologije ali homogenog hemijskog sastava. Po XRD analizi (slika 5.8.6.) površinski sloj se sastoji (isključivo) od CuCl. Postoji mogućnost da je deo filma amorfne strukture i da mali procenat (par %) nije CuCl. Ovakav rezultat je bio očekivan na osnovu mnogobrojnih istraživanja na čistom bakru (Kear G. i drugi, 2004.) i mesingu (Saber T.M.H. i El Warraky A.A., 1993.; Morales J. i drugi, 1996. i Kabasakaloğlu M. i drugi, 2002.).



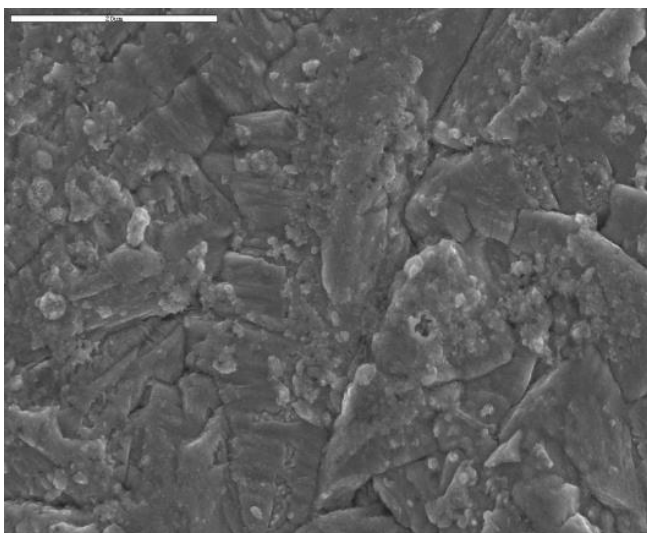
Slika 5.9.7. Površinski sloj na leguri VI (Cu72Zn28) pri povećanju 6670x



Na slici 5.9.7. se zapaža kako je površina elektrode blokirana površinskim slojem i da čak pri umerenom povećanju od  $6,7 \cdot 10^3$  lako može da se vidi da je sloj porozan (na slici karakteristične brojne pukotine debljine oko  $1 \mu\text{m}$  i otvori od submikrometarskih do onih veličine nekoliko mikrometara).

Takođe se zapažaju aglomerati u raznim stadijumima nastajanja. Osnovni sloj je relativno kompaktan a deo čestica na površini nije čvrsto spojen nego se drži labavim vezama. Verovatno je jedan deo čestica odvojen prilikom manipulacije uzorkom.

Sam sastav je dobijen EDS analizom sa izabrane površine minimalne poroznosti (relativno u odnosu na druge na istoj elektrodi) i prikazan je u tabeli 5.9.3.



Slika 5.9.8. Površina legure nakon potencioastatke anodne oksidacije legure  $\text{Cu}_{72}\text{Zn}_{28}$ , uvećanje 2000x, lenjir (razmernik) u gornjem levom uglu  $20 \mu\text{m}$

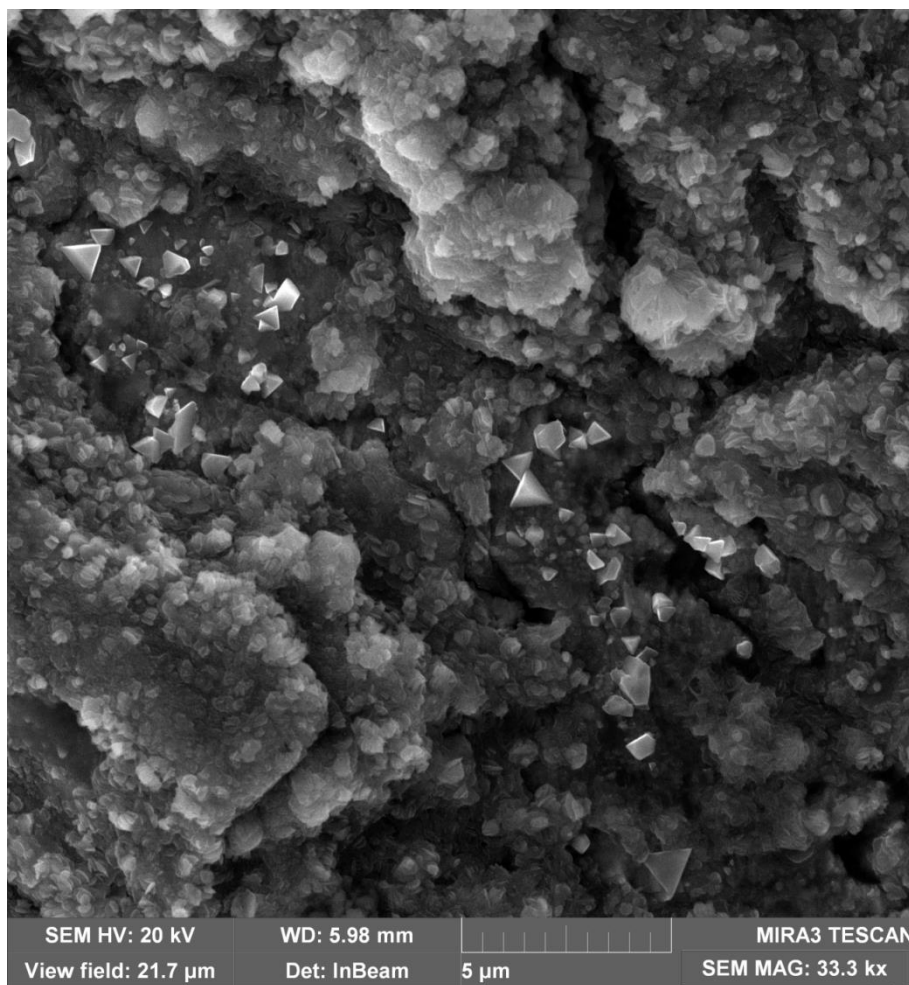
Tabela 5.9.3. EDS analiza površine sa slike 5.9.8.

Element	maseni %	atomski %
O	5.58	16.20
Cl	25.81	33.81
Cu	61.68	45.07
Zn	6.93	4.92
Ukupno	100.00	100.00

Na slici 5.9.8. data je površina približnih dimenzija  $60 \times 60 \mu\text{m}$ . Analiza EDS metodom je na područja prikazanog na levoj strani slike u tabeli 5.9.3. I pored visokog sadržaja kiseonika analiza ukazuje na  $\text{CuCl}$ . Postoji sličnost sastava sa dobijanim za tamnije delove površinskog filma nastalih od (Cu) faze kod legure 2 (tabela 5.9.1.) iako se u slučaju legure 2 zapaža značajno veći udeo cinka što je i XRD analizom objašnjeno (cink hidroksihloridi). Kod legure dva je sastav složeniji pa je pretežno učešće  $\text{CuCl}$  na analiziranom delu zaključeno indirektno. Kod Cu-Zn legure je mnogo jasnije da je sastav filma praktično u potpunosti  $\text{CuCl}$  ("normalizacija" bez kiseonika, ili uzevši u

obzir neznatan sadržaj  $\text{Cu}_2\text{O}$  koji nije identifikovan XRD analizom i da je cink verovatno iz same legure (smanjujući udeo bakra). Na rentgenskom difraktogramu se film jasno indentifikuje kao  $\text{CuCl}$  što EDS analiza (samo) indirektno potvrđuje.

Bolji uvid u mikrostrukturu sloja dobija se pri većem povećanju od onog sa slike 5.9.7. tako da se na petostrukom povećanju u odnosu na tu mikrofotografiju otkrivaju novi detalji strukture, slika 5.9.9.



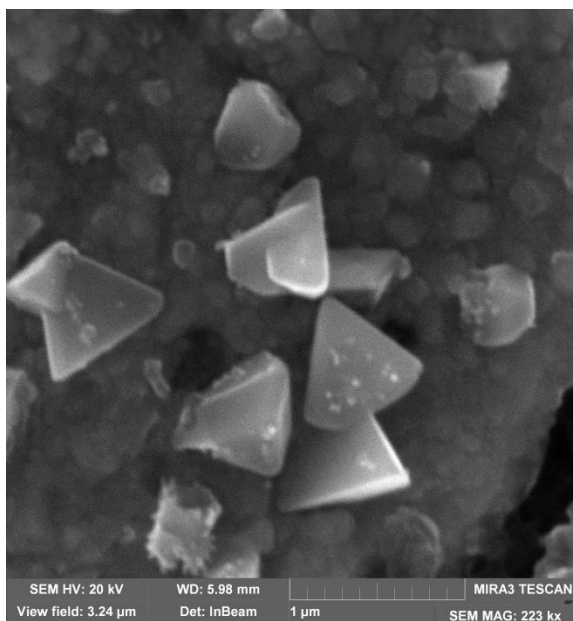
Slika 5.9.9. Površinski sloj na leguri VI ( $\text{Cu}_{72}\text{Zn}_{28}$ ) pri povećanju  $3,33 \cdot 10^4 \times$

Pri 60% uvećanja u odnosu na sliku 5.9.1. (legura II) primećuje se sličnost sa “tamnijim” delovima površine filma kod  $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$  legure, tipični za film nastao rastvaranjem (Cu) faze (isto  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  kao i ovde kod  $\text{Cu}_{72}\text{Zn}_{28}$ ).

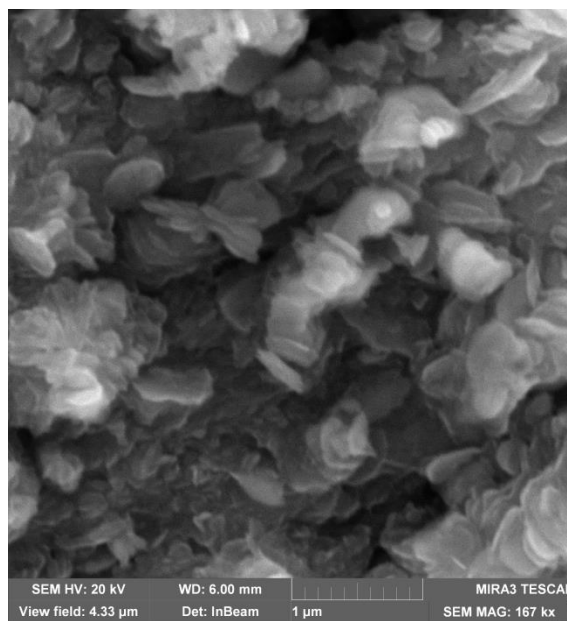
Na slici 5.9.9. se bolje uviđa porozna struktura. Duboki useci (pukotine) se protežu (verovatno) i do površine elektrode i daju objašnjenje za gustine struje reda veličine mA/cm<sup>2</sup> pri hronoampermetrijskom eksperimentu. Vidljivi su i pojedini kristali fcc kristalne strukture (verovatno CuCl što se ne može nedvosmisleno tvrditi) dimenzija do jednog mikrometra (uglavnom manji). Detalji ovih tetraedarskih kristala dati su na slici 5.9.10.

Na slici se uočavaju i osnovni elementi aglomerata nano veličine (nekoliko desetina nm).

Na slici 5.9.9. se uočava višeslojna struktura površinskog sloja (donji levi deo slike) kao i da su osnova filma aglomerisane čestice. Ono što je posebnost filma nastalog u potenciostatskim uslovima kod legure Ag<sub>72</sub>Zn<sub>28</sub> su delovi strukture u obliku latica, na celoj slici, naročito se uočava na gornjem centralnom i desnom delu slike. Uvećani detalji dati su na slici 5.9.11.



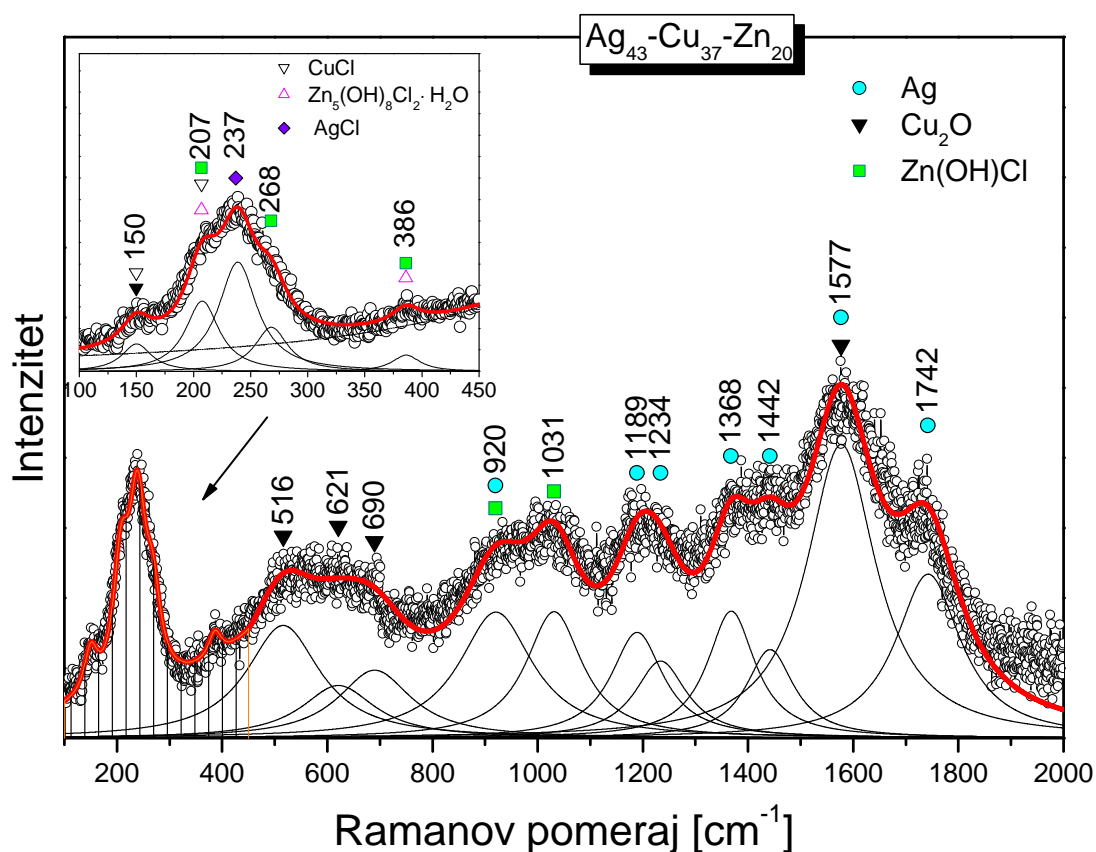
Slika 5.9.10. Detalji sa kristalima fcc strukture priuvećanju od 223.000 x



Slika 5.9.11. Detalji sa slike 5.9.9.: „rascvetana“ struktura pri uvećanju od 167.000 x

## 5.10. Rezultati Raman spektroskopije anodnog filma legura sistema Ag-Cu-Zn, dobijenog pri potenciostatskim uslovima

Uzorci ispitivanih legura (I -  $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ , II -  $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ , III -  $\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{52.5}\text{Zn}_{22.5}$ , IV-  $\text{Ag}_{91}\text{Zn}_9$  i VI-  $\text{Cu}_{72}\text{-Zn}_{28}$ ) tretirani su elektrohemijski pod polarizacionim uslovima navedenim u poglavlju 5.8. za svaku navedenu leguru. Korozioni sloj je analiziran Raman spektroskopijom, pored standardne XRD analize. Raman merenja su izvršena pod uslovima navedenim u poglavlju 4.2.4. Poznato je da Raman spektri pružaju dragocen uvid u strukturu proizvoda korozije na površini uzoraka. Raman modovi, jedinjenja nastalih na površini često su mnogo izraženiji nego što bi se očekivalo na osnovu analize XRD spektra. To je razumljivo obzirom da XRD analiza daje informacije o čitavom uzorku, a ne samo njegovoj površini.



Slika 5.10.1. Raman spektar  $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$  legure na sobnoj temperaturi

Na slici 5.10.1. je prikazan Raman spektar snimljen na  $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$  leguri. Glavni Raman modovi su označeni u dobijenom spektru. Prisustvo faze srebra (Ag), bakar-hlorida ili nantokajta (CuCl), cink hidroklorida ( $\beta\text{-Zn(OH)Cl}$ ), bakar-oksida ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) i simonkolajta ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Cl})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) je registrovano u Raman spektru, što je u saglasnosti sa rezultatima XRD analize.

Veoma jake modovi karakteristični za Ag fazu ukazuju na formiranje Ag oblasti, odvojene od Cu-Zn legure. Primećeni modovi Ag na 920, 1189, 1234, 1368, 1442, 1577 i  $1742\text{ cm}^{-1}$  su u opštoj saglasnosti sa prethodno objavljenim rezultatima (Liang H. i drugi, 2009. i Nuntawong N. i drugi, 2010.).

Bakar hlorid, CuCl (nantokajt) ima kubnu cink-blend strukturu sa dva atoma u primitivnoj ćeliji. Optički fononi u centru Brillouinove zone pripadaju sledećoj ireducibilnoj reprezentaciji dobijenoj faktor grup analizom:  $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ . Modovi simetrije  $A_1$ ,  $E_1$  i  $E_2$  su Raman aktivni, ali su  $A_1$  i  $E_1$  aktivni i u infracrvenom spektru.  $B_1$  je neaktivan (tihi) mod. U Raman spektru na slici 5.10.1 vidljivi su fononi prvog reda CuCl (beli trouglići), *TO*-fonon na  $150\text{ cm}^{-1}$  i *LO*-fonon na  $207\text{ cm}^{-1}$  (Fukushi K. i drugi, 1978. i Iwasa S. i Burstein E., 1965.). U spektru CuCl može biti veliki broj modova drugog reda (Frost R., 2003.).

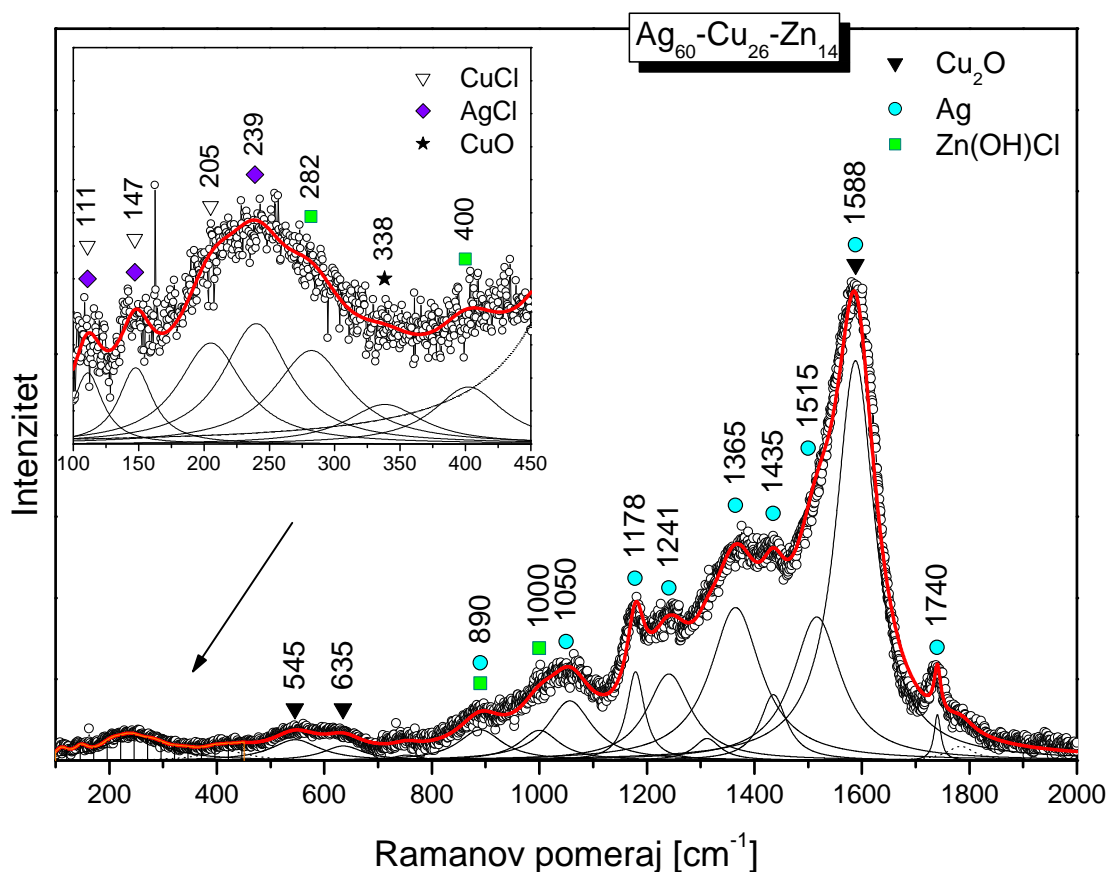
Modovi  $\beta\text{-Zn(OH)Cl}$  su označeni na slici 5.10.1. zelenim kvadratićima. Uočeni su modovi na  $207$  i  $268\text{ cm}^{-1}$ , karakteristični Zn-Cl vezu, i mod na  $386\text{ cm}^{-1}$ , koji se može pripisati Zn-O vibraciji. U Raman spektru cink-hidroksi-hlorida javljaju se i modovi karakteristični za OH-vezu – koji se u spektru  $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$  legure (slika 5.10.1.) nalaze na  $920$  i  $1031\text{ cm}^{-1}$  (Bernard M. C. i drugi, 1993. i Lutz H. D. i drugi 1993.).

Bakar(I)-oksid,  $\text{Cu}_2\text{O}$  ima kubnu rešetku sa dva molekula po jediničnoj ćeliji i prostornu grupu  $\text{Pn}3\text{m}$ . Budući da pokazuje inverznu simetriju, nema aktivnih modova prvog reda. U prikazanom Raman spektru tretirane  $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$  legure može se uočiti nekoliko  $\text{Cu}_2\text{O}$  modova drugog reda (crni trouglići). Mod na oko  $150\text{ cm}^{-1}$  može biti kombinacija *TO*-moda CuCl i moda  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Na  $515$ ,  $621$ ,  $690$  i  $1577\text{ cm}^{-1}$  su modovi  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Ma A. L. i drugi, 2015.), (Compaan A. i Cummins H.Z., 1973.) i (Elliot R. J., 1961.).

Raman modovi na  $207$  i  $386\text{ cm}^{-1}$  su u saglasnosti sa karakterističnim modovima simonkolajta ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Cl})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) pronađenim u literaturi (Bernard M. C. i drugi, 1993.). Mod na  $207\text{ cm}^{-1}$  je pripisan Zn-Cl vezi dok je mod na  $386\text{ cm}^{-1}$  svojstven Zn-O

vezi i odgovara vibraciji u simonkolajnt strukturi. Prisustvo Ag, CuCl,  $\beta$ -Zn(OH)Cl, Cu<sub>2</sub>O i Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(Cl)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O u saglasnosti sa rezultatima XRD analize.

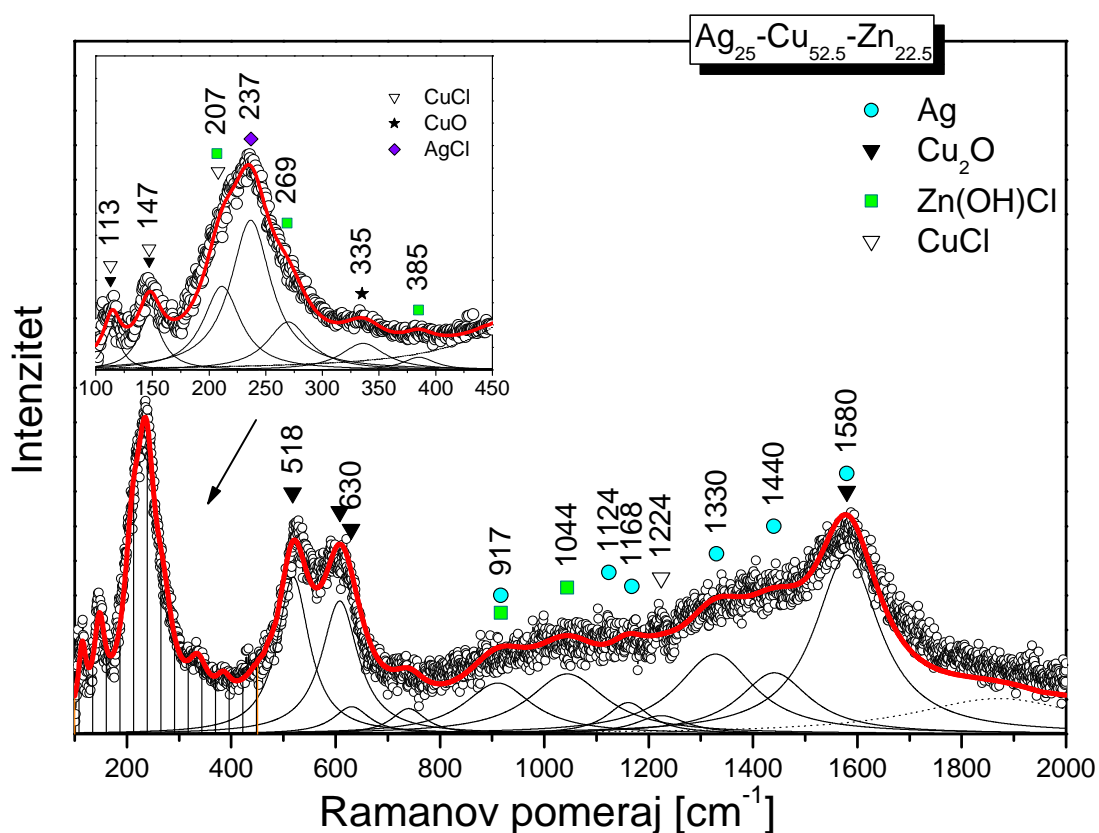
Na slici 5.10.2. prikazan je Raman spektar snimljen na Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub> leguri. Prisustvo faze srebra (Ag) (modovi na 890, 1050, 1178, 1241, 1365, 1435, 1515, 1588 i 1740 cm<sup>-1</sup>), srebro-hlorida (AgCl) (modovi na 111, 147 i 239 cm<sup>-1</sup>), bakar-hlorida, ili nantokajta (CuCl) (modovi na 111, 147 i 205 cm<sup>-1</sup>), cink-hidroksi-hlorida ( $\beta$ -Zn(OH)Cl) (modovi na 282, 890 i 1000 cm<sup>-1</sup>), bakar(I)-oksida ili kupro-oksida (Cu<sub>2</sub>O) (modovi na 545, 635 i 1588 cm<sup>-1</sup>), i bakar(II)-oksida ili kupri-oksida (CuO) (mod na 338 cm<sup>-1</sup>) je registrovano u Raman spektru.



Slika 5.10.2. Raman spektar Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub> legure na sobnoj temperaturi

Na slici 5.10.3. prikazan je Raman spektar snimljen na Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52.5</sub>Zn<sub>22.5</sub> leguri. Prisustvo faze srebra (Ag) (modovi na 917, 1124, 1168, 1330 i 1580 cm<sup>-1</sup>), srebro-hlorida (AgCl) (mod na 237 cm<sup>-1</sup>), bakar-hlorida ili nantokajta (CuCl) (modovi na 113, 147, 207 i 1224 cm<sup>-1</sup>), cink-hidroksi-hlorida ( $\beta$ -Zn(OH)Cl) (modovi na 269, 385, 917 i

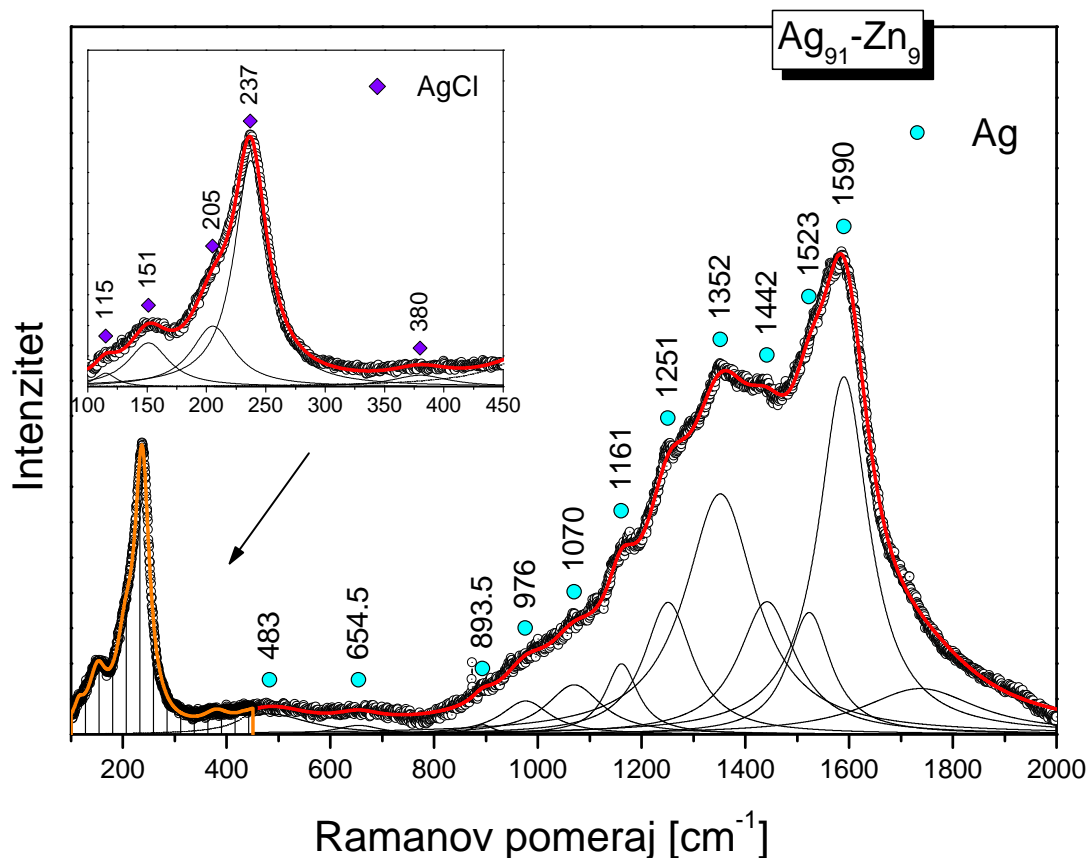
1044  $\text{cm}^{-1}$ ), bakar(I)-oksida ili kupro-oksida ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (modovi na 113, 147, 518, 630 i 1580  $\text{cm}^{-1}$ ), i bakar(II)-oksida ili kupri-oksida ( $\text{CuO}$ ) (mod na 335  $\text{cm}^{-1}$ ) je registrovano u Raman spektru. Primećuje se razlika u vrednosti intenziteta nekih modova u odnosu na prethodno prikazane spektre. Modovi  $\text{Cu}_2\text{O}$  znatno su izraženiji od modova srebra. Zaključuje se da je došlo do rastvaranja cinka i bakra po fazi i da je bakrom bogatija faza sistema Ag-Cu-Zn. Takođe dolazi do taloženja  $\text{CuCl}$  ili eventualno Ag iz bakarne faze same legure. To je najverovatnije zbog početka rastvaranja čvrstog rastvora Ag. To potvrđuje i SEM analiza.



Slika 5.10.3. Raman spektar  $\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{52.5}\text{Zn}_{22.5}$  legure na sobnoj temperaturi

Na slici 5.10.4. prikazan je Raman spektar snimljen na leguri  $\text{Ag}_{91}\text{Zn}_9$ . Prema ovom istraživanju, u Raman spektru svih uzoraka koji sadrži srebro, a to su legure  $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$  i  $\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{52.5}\text{Zn}_{22.5}$  (i svakako legura  $\text{Ag}_{91}\text{Zn}_9$ ), na 237  $\text{cm}^{-1}$  je jasno vidljiv *LO*-mod  $\text{AgCl}$  (Osten W., 1974.). *TO*-modovi  $\text{AgCl}$  su na sličnim frekvencijama kao i *TO*-modovi  $\text{CuCl}$  i ne mogu se izdvojiti. Srebro hlorid nije registrovan u XRD spektru uzoraka koji predstavlja legure  $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$  i  $\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{52.5}\text{Zn}_{22.5}$  (sve Bragg-ove

refleksije AgCl i CuCl su prilično blizu). Dominantno prisustvo faze srebra potvrđuju jako izraženi modovi Ag na 483, 654.5, 893.5, 976, 1070, 1161, 1251, 1352, 1442, 1523 i 1590  $\text{cm}^{-1}$ , kao i modovi srebro-hlorida (AgCl) na 115, 151, 205, 237 i 380  $\text{cm}^{-1}$ . Veći deo površine pokriva AgCl kao površinski sloj, dok ostatak površine daje pikove čvrstog rastvora, što je usaglasnosti sa XRD i SEM analizom.

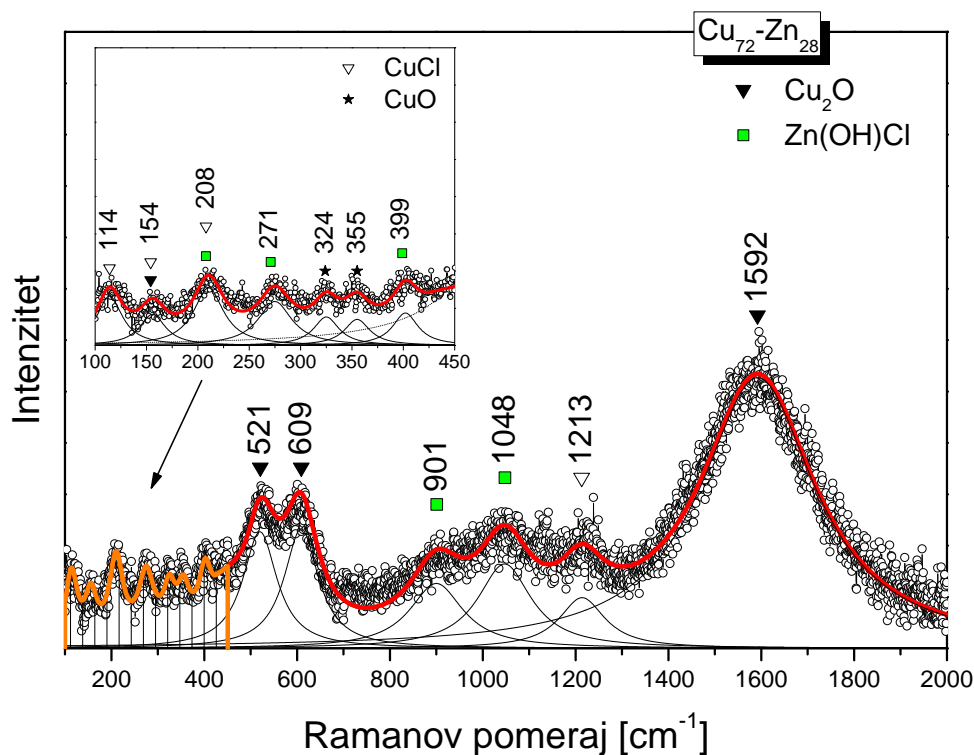


Slika 5.10.4. Raman spektar  $\text{Ag}_{91}\text{Zn}_9$  legure na sobnoj temperaturi

Slika 5.10.5. prikazuje Raman spektar snimljen na leguri  $\text{Cu}_{72}\text{Zn}_{28}$ . XRD analiza pokazuje ponašanje čistog  $\alpha$ -mesinga ( $\sim \text{Cu}_3\text{Zn}$ ). Po XRD analizi površinski sloj se sastoji isključivo od CuCl, mada Raman registruje pored CuCl (modovi na 114, 154, 208 i 1213  $\text{cm}^{-1}$ ), CuO (modovi na 324 i 355  $\text{cm}^{-1}$ ) i  $\text{Cu}_2\text{O}$  (modovi na 154, 521 i 609  $\text{cm}^{-1}$ ). Jasno su izraženi i Raman modovi cink-hidroksi-hlorida ( $\beta\text{-Zn(OH)Cl}$ ) na 208, 399, 901 i 1048  $\text{cm}^{-1}$  (koji XRD takođe ne registruje). Na prvi pogled, iz oblika spektra, uočava se izostanak jakih modova vezanih sa srebrom i srebro hloridom. A izraženiji modovi  $\text{Cu}_2\text{O}$  i CuO u odnosu na  $\text{Zn(OH)Cl}$  nagoveštavaju da je legura bogatija



bakrom. Na osnovu Raman spektroskopije kod legure  $\text{Cu}_{72}\text{-Zn}_{28}$ , ne postoji dominacija nanokajta  $\text{CuCl}$  u odnosu na  $\text{Cu}_2\text{O}$ , na osnovu broja registrovanih modova, ali postoji blaga dominacija i jednog i drugog u odnosu na  $\text{CuO}$ .



Slika 5.10.5. Raman spektar  $\text{Cu}_{72}\text{Zn}_{28}$  legure na sobnoj temperaturi

U Raman spektru koje su bogate Cu, (legure  $\text{Cu}_{72}\text{-Zn}_{28}$  i  $\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{52.5}\text{Zn}_{22.5}$ ), su vidljivi modovi  $\text{CuO}$  (Fuentes S., 2010.). Na uzorku kojipredstavlja leguru  $\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{52.5}\text{Zn}_{22.5}$  modovi na 324 i 355  $\text{cm}^{-1}$  nisu dobro razdvojeni i fitovani su kao jedan široki pik. Mala količina  $\text{CuO}$  nije registrovana u XRD analizi.

### **5.11. Rezultati analize masenom spektrometrijom anodnog filma legura sistema Ag-Cu-Zn, dobijenog pri potenciostatskim uslovima**

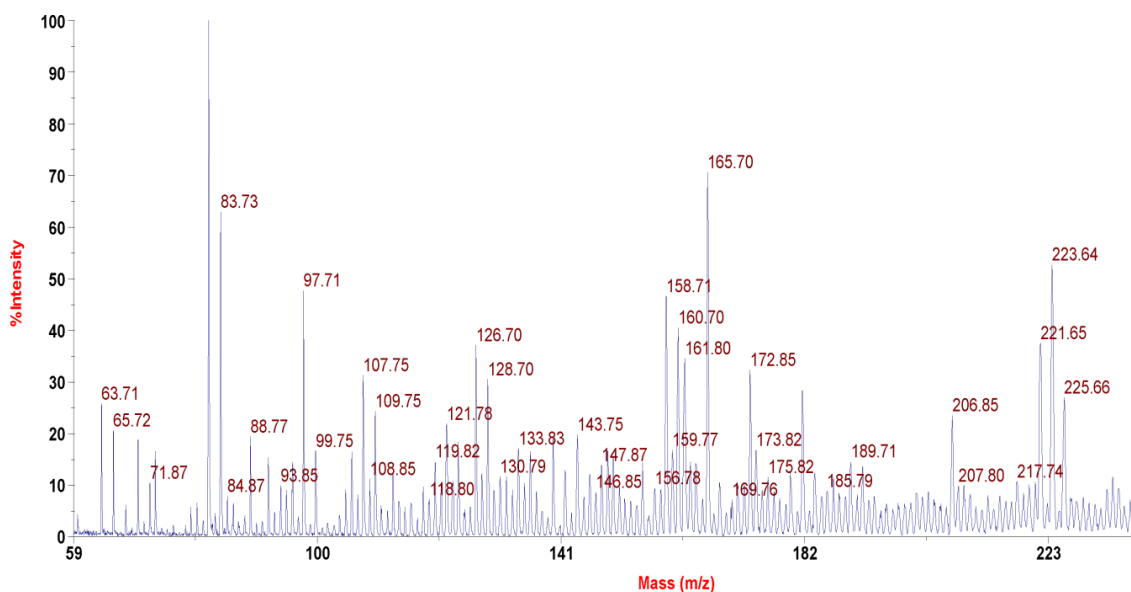
U prethodnim poglavljima za karakterizaciju anodnog filma na Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> leguri nakon potenciostatske polarizacije korišćene su Raman spektroskopija i rentgenska difrakcija. One se uz klasičnu hemijsku analizu i mikroskopiju atomskih sila koriste rutinski za ovakve namene.

MALDI-TOF MS je najnovija metoda laserske jonizacije koja se koristi u masenoj spektrometriji. Do danas, MALDI je uspešno korišćen za istraživanja bioloških makromolekula i u manjoj meri u oblasti hemije polimera a rutinski za karakterizaciju polarnih organskih molekula. Iako postoje radovi gde se ova metoda koristila za analizu neorganskih molekula, MALDI tek treba da postane uticajan metod u hemiji kompleksa (koordinacionoj hemiji), hemiji organometalnih jedinjenja, i neorganskoj hemiji. Slabost ove metode je da je spektar često veoma osetljiv na izbor matriksa. Granica detekcije u praksi je ograničena kada pikovi osnove (matriksa) skrivaju signale jona u oblasti koja se ispituje (Henderson W. i McIndoe J., 2005.).

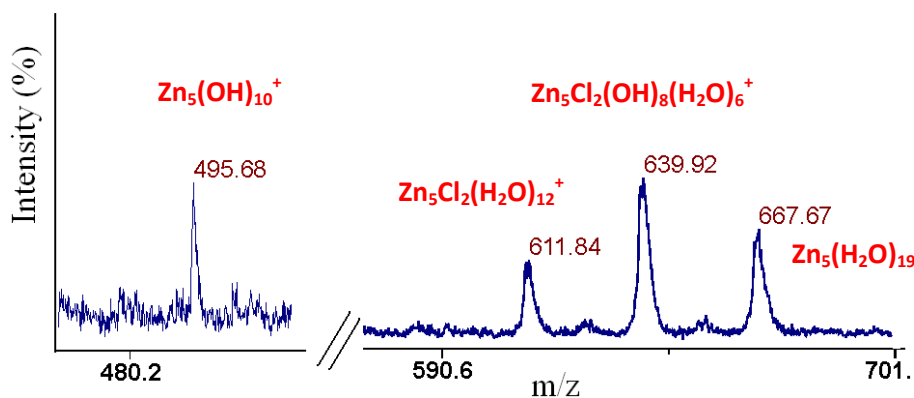
Laserska desorpciona jonizacija bez matriksa LDI-MS se široko primenjuje u poslednjih 15 godina za analizu neorganskih materijala kao što su halkogenidna stakla i nano slojevi i za karakterizaciju proizvoda hidrolize nekih kompleksa u vodenim rastvorima (Peterson D., 2007. i Pena-Mendez E. M. i drugi, 2009.).

LDI koristi brzo zagrevanje uzorka ili substrata uz njihovo brzo isparavanje koje ne dopušta dovoljno vremena za raspad molekula. Zbog toga je ovaj metod dobar za jedinjenja niske i srednje molekulske mase i analizu površina.

Svrha primene LDI metode u ovoj disertaciji bila je da objasni hemijsku strukturu anodnog filma na Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> leguri nakon potenciostatske polarizacije i da proceni mogućnosti i ograničenja LDI metode za ovu namenu. Vrste koje se pominju i objašnjavaju u tekstu su desorbovane bez matriksa. Pozitivan mod LDI masenog spektra pruža vredne informacije. Zbog ovog razloga slike 5.11.1 i 5.11.2. prikazuju LDI maseni spektar snimljen u pozitivnom jonskom modu uzorka rastvorenog u dejonizovanoj i uzorka rastvorenog u propanolu, tim redom.

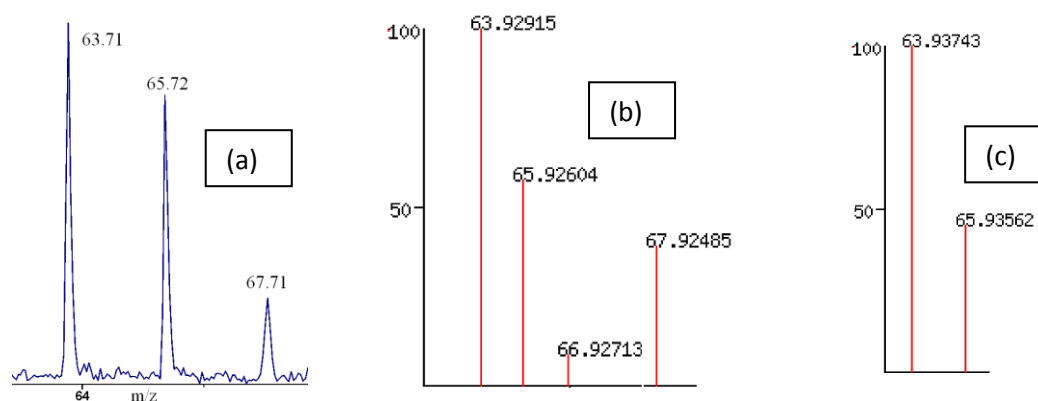


Slika 5.11.1. LDI maseni spektar uzorka rastvorenog u dejonizovanoj vodi (bez matriksa) snimljen u pozitivnom jonskom modu



Slika 5.11.2. LDI maseni spektar uzorka rastvorenog u propanolu (bez matriksa) snimljen u pozitivnom jonskom modu

Jonski signali svake vrste daju karakterističan omotač pikova zbog brojnih izotopa cinka, bakra, srebra i hlora. Na primer, obrazac na približno  $m/z = 63$  može se objasniti preklapanjem izotopske sheme za  $Zn^+$  i  $CuH^+$ . Zbog ovoga na slici 5.11.3. je prikazan maseni spektar na oko  $m/z = 63$  i teorijska distribucija pikova izotopa bakra i cinka.



Slika 5.11.3. LDI maseni spektar uzorka rastvorenog u dejonizovanoj vodi (bez ikakvog matriksa) snimljen u pozitivnom modu na približno  $m/z = 63$  (a) i teorijska raspodela izotopskih pikova cinka (b) i bakra (c)

Svi signali u pozitivnom jonskom modu masenog spektra sa svih prikazanih slika su dati u tabeli 5.11.1. Korišćenje propanola kao rastvarača za ovakve uzorke poboljšava detekciju jona na  $m/z$  preko 400 Da. Ovi rezultati odgovaraju podacima dobijenim korišćenjem XRD analize i Raman spektroskopije. Rentgenski difraktogram (slika 5.8.1.) istog materijala pokazuje prisustvo nantokita ( $\text{CuCl}$ ), cink hidroksi hlorida ( $\beta\text{-Zn(OH)Cl}$ ), simonkolajta ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) i kupri oksida ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Sva jedinjenja na sa difraktograma mogu se identifikovati na LDI-TOF masenom spektru koji takođe ukazuje da su  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgCl}$  hidrati ili hloridni kompleksi srebra takođe deo površinskog filma Ag-Cu-Zn legure.

LDI-TOF MS je jednostavna i brza tehnika koja zahteva veoma malu količinu uzorka i što je veoma korisno za analizu anodnih (površinskih filmova) kao što se pokazalo i u ovom istraživanju (više uzoraka u količini reda veličine mg). Spektar snimljen sa uzorkom rastvorenim u propanolu u ovom istraživanju je pokazao manju fragmentaciju nego uzorak rastvoren u dejonizovanoj vodi. Prednost masene spetrometrije kao što je LDI TOF MS je izuzetno visoka rezolucija, koja omogućava detekciju sheme pikova. Kako je prikazano, ona može da bude moćna metoda za identifikaciju kompleksnih struktura kao što su anodni filmovi ternarnih legura koji su dobijeni potenciostatskom polarizacijom u hloridnom rastvoru.

Metoda nije intenzivno korišćena u ove svrhe ali pokazuje da, slično Raman spektroskopiji, ima prednost u odnosu na rentgensku difrakciju u smislu da analizira anodni film po celoj dubini, a ne samo na površini što je ukazalo da i jedinjenja srebra

(AgCl) ulaze u njegov sastav. Osim toga, veće je osetljivosti od Ramanove spektroskopije. Na taj način ove metode mogu da dopunjuju mogućnosti standardnih metoda analize površinskih filmova.

Tabela 5.11.1. Signali detektovani na LDI-TOF masenom spektru anodnog filma na Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> leguri nakon potenciostatske polarizacije sa svih prethodno navedenih masenih spektara

Eksperiment pozicija pika m/z	Identitet pika	Izračunato m/z	Eksperiment pozicija pika m/z	Identitet pika	Izračunato m/z
63.71	Zn and CuH <sup>+</sup>	63.9/63.93	158.71	Cu <sub>2</sub> O(OH)	158.85
65.72		65.92/65.90	160.70		160.86
67.71		67.92	162.77		162.85
81.73	Zn(H <sub>2</sub> O)	81.93	159.77	AgCl(H <sub>2</sub> O)	159.88
83.73		83.93	161.80		161.88
85.93		85.93	163.73		163.88
97.71	CuCl	97.89	170.75	Cu(HCl) <sub>3</sub>	170.85
99.75		99.89	172.85		172.85
101.79		101.89	174.83		174.85
107.75	AgH	107.91	176.84	Ag(HCl) <sub>2</sub> H	176.85
109.75		109.91	179.68		179.86
126.70	Cu <sub>2</sub> H	126.86	181.67	Ag(HCl) <sub>2</sub> H	181.86
128.70		128.86	183.70		183.86
130.79		130.86	185.79		185.86
133.83	ZnCl(OH)(H <sub>2</sub> O)/	133.91/133.91	221.65	Cu <sub>3</sub> O(OH)	221.79
135.83	CuCl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	135.90/135.91	223.64		223.78
137.83		137.90/137.91	225.66		225.78
141.72	AgCl	141.87	639.92	Zn <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	639,66
143.75		143.87	611.84	Zn <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub>	611,70
145.84		145.87	667.67	Zn <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>19</sub>	667.83

## 5.12. Ponašanje legure Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> pri anodnoj polarizaciji u različitim morskim vodama

### 5.12.1. Sastavi morskih voda

U radu su korišćene morske vode iz četiri mora (navedeno i u poglavlju 5.2.):

- Jadransko, oblast u okolini Opatije, Hrvatska
- Egejsko, oblast u okolini mesta Posidi (poluostrvo Kasandra), Grčka
- Jonsko, oblast u okolini Sivote, Grčka
- Crno, oblast u okolini Sozopola, Bugarska

Uzorci morskih voda uzeti su iz priobalnih područja (koja se koriste u turističke svrhe) u periodu koji je obuhvatao jul 2014. Lokacije sa kojih su uzete morske vode date u tabeli 5.12.1. su približne a koordinate su utvrđene javno dostupnim Google maps servisom.

Tabela 5.12.1. Geografski položaj mesta sa kojih su uzeti uzorci morskih voda

Lokacija	Geografska širina	Geografska dužina
Jadransko more, Opatija	Sever, 45° 19' 56"	Istok, 14° 18' 14"
Egejsko more, Posidi	Sever, 39° 24' 25"	Istok, 20° 14' 20"
Jonsko more, Sivota	Sever, 39° 57' 47"	Istok, 23° 22' 52"
Crno more, Sozopol	Sever, 42° 24' 47"	Istok, 27° 42' 07"

Salinitet (meren kao ukupno rastvorne soli, URS) uzoraka dat je u tabeli 5.12.2. Meren je uparavanjem do suve supstance (bez vidljivih tragova vode) na peščanom kupatilu i dodatnim sušenjem od 2 h u laboratorijskoj sušnici. Uzorci su mereni preciznom vagom (poglavlje 5.2.) pri čemu je ispunjen uslov da se dobije pet značajnih cifara od kojih se navode samo četiri. Rezultati su dati u g/kg, odnosno u masenim promilima. U tabeli su date i pH vrednosti uzoraka.

Tabela 5.12.2. Salinitet i pH vrednosti uzoraka morskih voda

Lokacija	Jadransko more	Egejsko more	Jonsko more	Crno more
Salinitet (URS), ‰	38,69	38,17	37,63	18,63
pH vrednost	8,120	8,135	8,010	8,276

Saliniteti Jadranskog, Egejskog i Jonskog mora su veći od prosečne morske vode, koja se standardizovano uzima da je saliniteta 35‰. Činjenica da su uzorci uzimani iz priobalja dodatno utiče na povećane vrednosti saliniteta, koje su i pored toga u okvirima prosečnih vrednosti za Istočni Mediteran (Bashitialshaaer R. A. I. i drugi, 2009.).

Sastav morskih voda koje su korišćene kao radni rastvori dat je u tabeli 5.12.3. U njoj su oni upoređeni sa standardnom morskom vodom, šarža (batch) no. 64, (Culkin F. i Smed J., 1979.; Poisson A. i drugi, 1978.) gde je sadržaj katjona preračunat prema standardnim prosečnim odnosima prema hloru (Culkin F. i Cox R. A., 1966.; Riley J.P. i Tongudai M., 1967.).

Tabela 5.12.3. Sastav najvažnijih elemenata morskih voda korišćenih za ispitivanje EH ponašanja legura sistema Ag-Cu-Zn; rezultati su dati u u mg/l osim za Cl i Na gde su dati u g/dm<sup>3</sup>

Element	Cl	Na	K	Ca	Mg	S	Sr
Jadransko more	21,33	11,86	441,68	446,68	1369,27	957,15	6,75
Egejsko more	20,87	11,62	424,84	431,98	1380,53	964,18	6,57
Jonsko more	20,55	11,45	416,71	430,38	1353,40	955,13	6,36
Crno more	10,14	5,63	195,03	211,55	640	454,85	3,35
Tipična morska voda <sup>1</sup>	18,98	10,556	380	400	1.262	2.649*	13
Morska voda Istočnog Mediterana <sup>1</sup>	21,20	11,80	463	423	1.403	2.950*	–
Stand. morska voda <sup>2-5</sup>	19,378	10,76	399	412	1.296	905	8

\* rezultat dat za sulfatni jon; uzimajući da je ukupan sumpor u obliku sulfata vrednosti su: 884,1 i 984,6 za “tipičnu” morsku vodu i morsku vodu Istočnog Mediterana

Ukupno rastvorene soli za uporedno date vrednosti u g/ dm<sup>3</sup> su:

- Tipična morska voda: 34,483
- Morska voda Istočnog Mediterana: 38,600
- Standardna morska voda: 35,000 ± 10\*\*

\*\* za “šarže” P37 do P71, datumi pripreme 16.12.1962. do 11.10.1975. (Poisson A. i drugi, 1978.)

### 5.12.2. Polarizacione krive za leguru II (Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub>) u različitim morskim vodama

Polarizacione krive dobijene potenciodinamičkom metodom su u osnovi slične onim dobijenim za 3,5% NaCl rastvor, što ukazuje da mehanizam nije bitno promenjen. Brzina promene potencijala pri svim polarizacionim merenjima u rastvorima prirodnih morskih voda bila je 1 mV/s i svi rastvori su bili prirodno aerisani.

Kao i u ostalim rastvorima, za polaznu leguru za ispitivanje ponašanja pri potenciodinamičkim uslovima uzeta je legura II (Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub>). Polarizaciona merenja i parametri, utvrđeni Tafelovom ekstrapolacijom, urađeni su za elektrodu II u sva četiri rastvora morskih voda.

Tabela 5.12.4 Elektrohemijski parametri utvrđeni iz polarizacionih merenja za leguru II u različitim prirodnim morskim vodama

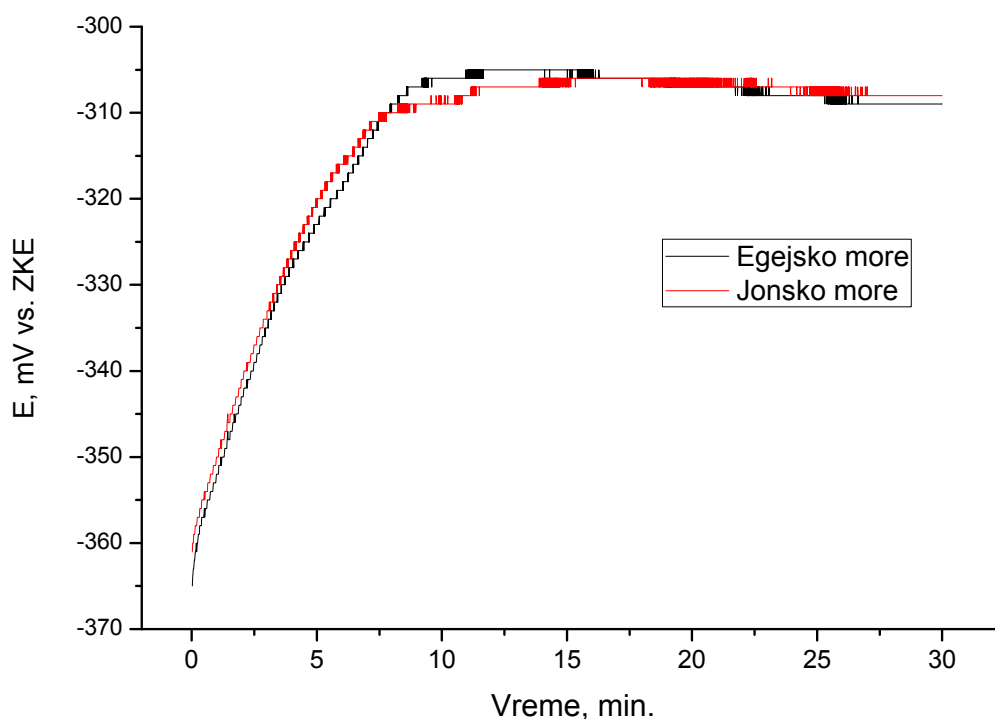
Parametar\rastvor	Morska voda (geografsko poreklo, more)			
	Jadransko	Egejsko	Jonsko	Crno
POK, mV vs. ZKE (potenc. otv. kola)	-313	-309	-307	-297
Anodni Tafelov nagib, mV/dek.	66	68	71	75
Katodni Tafelov nagib, mV/dek.	-151	-155	-158	-167
E <sub>k</sub> , mV vs. ZKE (koroz. potenc.)	-307	-304	-303	-294
j <sub>kor.</sub> , μA/cm <sup>2</sup> (koroziona struja)	8,13	7,41	7,24	4,57

Kako se iz tabele 5.12.4. može videti, postoji pravilnost u vrednosti parametara u zavisnosti od saliniteta morske vode, dok je uticaj pH vrednosti i ukupnog mineralološkog sastava u vezi sa pravilnošću od sekundarnog značaja, iako taj uticaj postoji; isto važi i za pH vrednost morskih voda.

POK je pozitivniji kako opada salinitet morske vode pri čemu na vrednost dodatno utiče i pH vrednost morske vode (tabela 5.12.2.), što je uočljivo pre svega u slučaju vode Jonskog mora. U ovom smislu je naročito uočljiva velika sličnost morskih voda



Egejskog i Jonskog mora, koje imaju gotovo identičan salinitet uz razliku u pH vrednosti i odnosu minerala, ali je i tu sličnost veća u odnosu na sve druge moguće kombinacije ove četiri morske vode kada se uzajamno porede. Zbog toga ne čudi ni veoma sličan oblik zavisnosti POK-a dat na slici 5.12.1. kao ni činjenica da su neke od vrednosti prilikom merenja bile identične ili je kod Jonskog mora bio negativniji POK (u tabeli je prosek pet merenja).

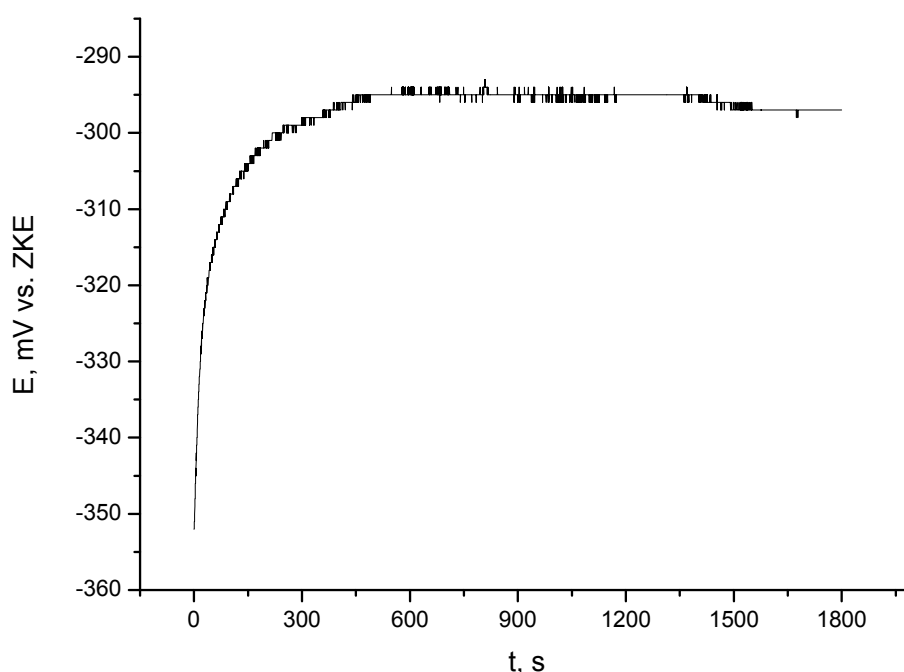


Slika 5.12.1. Zavisnost POK elektrode II od vremena u prirodnim morskim voda iz Egejskog i Jonskog mora na temperaturi od  $25 \pm 0,5$  °C

Na slici je uočljivo da je POK pozitivniji u prvih 5 minuta u uzorku vode iz Jonskog mora ali uz sličan porast potencijala (nakon redukcije), da bi bio negativniji u vremenskom intervalu od 8 do 12 minuta, pa zatim identičan u intervalu 14 do 22 min ( $-305$  mV), da bi posle lagano opadao kod obe ali nešto više u rastvoru Egejskog mora.

Ovo naglašava važnost izbora vremenskog intervala ali još više i postavljenih kriterijuma za POK. Uobičajene kraće vrednosti (10, 15 ili 20 min) koje su korišćene u 3,5% rastvoru NaCl dale bi nešto drugačije rezultate, iako su razlike zapravo male pa

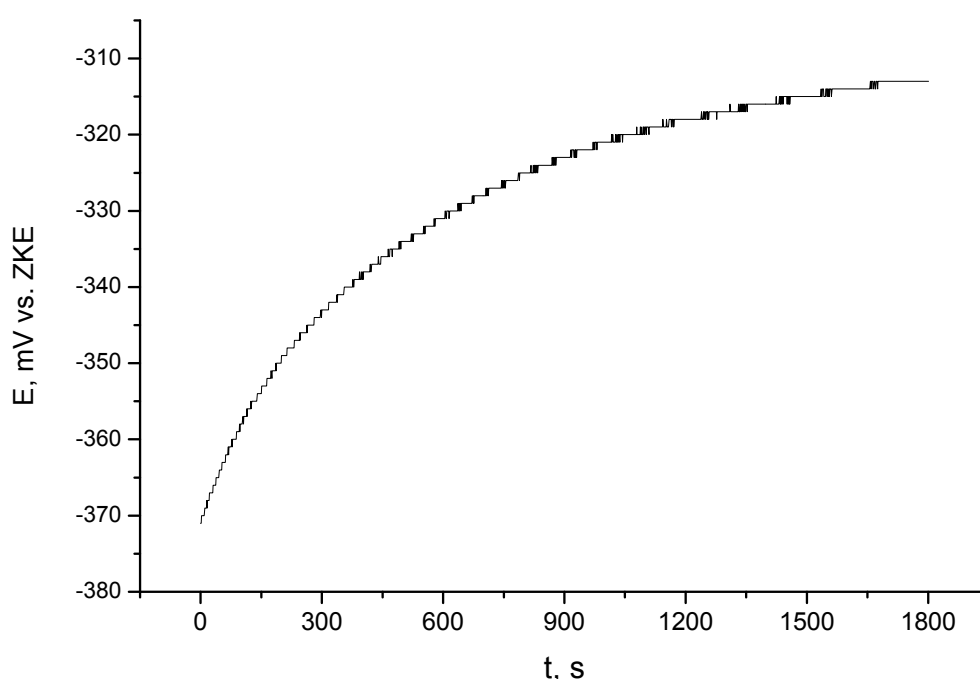
time ne bi bila učinjena veća greška. Uslov da potencijal bude stabilan (odstupanja manja od  $\pm 0,49$  mV) duže od određenog vremenskog perioda je mnogo bolji kriterijum od fiksnog i unapred zadatog vremenskog intervala. Na primer, uslov da to bude duže od 2 min je bio ispunjen već nakon 13,5 min i 13 min i 45 s za vode Egejskog i Jonskog mora po redosledu navođenja, kada su odgovarajuće vrednosti bile  $-305$  mV za rastvor Egejskog mora i  $-307$  mV za rastvor Jonskog mora. Rigorozan uslov da nema odstupanja (oscilacija) u periodu dužem od 5 min nije ispunjen u prvih sat vremena zbog naknadnih (manjih) oscilacija vrednosti POK. Vremenski period od 30 min se idealno uklopio u uslov da u toku 3 min vrednost bude stabilna. Naravno, uslov odstupanja se obično zadaje sa  $\pm 1$  mV što je ispunjeno već nakon približno 11 min kod oba rastvora, pri čemu je odstupanje od vrednosti u tabeli relativno malo ali se ne uklapa u gore pomenutu pravilnost, koja doduše jeste uslovna zbog malih razlika koje kako je pomenuto kod POK i činjenice da je između merenja za oba rastvora bilo odstupanja od  $+1$  mV do  $-3$  mV pri istim eksperimentalnim uslovima. Sveukupno, morske vode Egejskog i Jonskog mora daju praktično identičanu zavisnost POK-a.



Slika 5.12.2. Zavisnost POK od vremena za leguru II u morskoj vodi Crnog mora

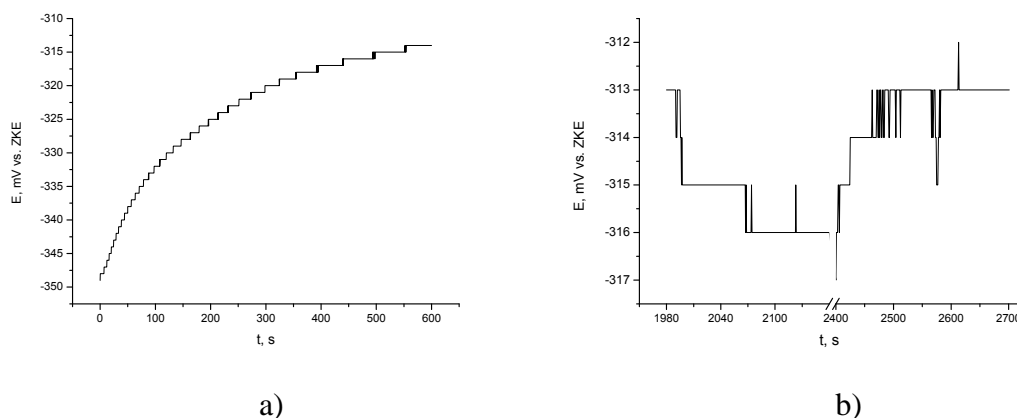
Za razliku od Egejskog i Jonskog mora, Crno more pokazuje nešto drugačiju zavisnost ali uz sličnu karakteristiku da se prvo POK stabilizuje na nekoj vrednosti bliskoj konačnoj da bi nakon nekog vremena vrednost pala za nekoliko mV. Samo uspostavljanje korozionog potencijala (prva stabilna vrednost) je nešto brže jer se  $-295$  mV na slici 5.12.2. postiže za oko 8 minuta.

Najkarakterističniju zavisnost POK-a legura II ima u rastvoru vode Jadranskog mora, kako je prikazano na slici 5.12.3.



Slika 5.12.3. Zavisnost POK-a od vremena izloženosti elektrode od legure II ( $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ ) u vodi Jadranskog mora

Prvi utisak je da je zadato vreme nedovoljno i da uspostavljanje POK-a nije završeno. Međutim, produženje vremena dovodi od kratkih i malih oscilacija ( $\pm 2$  do  $\pm 3$  mV sa vremenima stabilizacije POK kraćim od jednog minuta). Na slici je prikazana zavisnost koja više od ostalih naglašava specifičnost zavisnosti. Na kraju intervala dobijena vrednost bila u okviru  $\pm 0,4$  mV u trajanju od (više od) dva minuta. Praktično stabilizacija traje (zapravo) minimalno 25 do 30 minuta što je uočljivo kako sa slike 5.12.3. tako i sa 5.12.4. a) gde je zadato vreme bilo 10 minuta.



Slika 5.12.4 Zavisnost POK-a u vodi Jadranskog mora (legura II) pri različitim vremenima izloženosti korozionoj sredini:

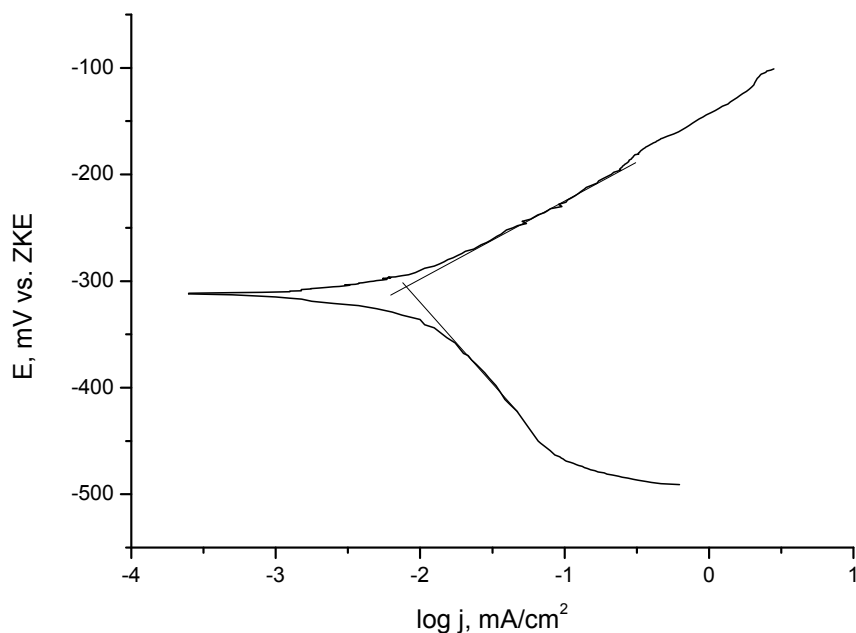
a) 10 min b) u periodima između 33 i 36 min i između 40 i 45 min

Na slici 5.12.4 b) prikazane su gore opisane varijacije POK-a nakon duže izloženosti legure II vodi Jadranskog mora, na temperaturi  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  i pri prirodnoj aeraciji.

Očigledno je drugačije ponašanje legure na POK u rastvorima prirodnih morskih voda u odnosu na 3,5% rastvor NaCl. Na ovo utiče viša pH vrednost rastvora, što pomera ravnotežne potencijale i dovodi do većeg učešća  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ADS}}$  nego u rastvoru niže pH vrednosti. Osim toga, veliki broj različitih katjona, od kojih su najzastupljeniji i najvažniji navedeni u tabeli 5.12.3., sigurno daje doprinos pomenutim karakteristikama zavisnosti POK od vremena, što se može objasniti kompeticijom različitih adsorbovanih vrsta pri čemu dolazi do ometanja stabilne ravnoteže.

Podaci za parametre dobijene Tafelovom ekstrapolacijom dobijeni su merenjem polarizacionih krivih pri promeni brzine potencijala od 0,2 mV/s i opsegu potencijala  $\pm 200$  mV od POK. Na slici 5.12.5 prikazani su rezultati merenja elektrode II u vodi Jadranskog mora. Analogno je urađeno i za ostale morske vode.

Rezultati merenja dobijeni kao na slici 5.12.5. i prikazani u tabeli 5.12.1 ukazuju na pravilnost da manji salinitet morske vode povećava Tafelove nagibe (i anodni i katodni). Takođe je uočljivo da smanjenje saliniteta samanjuje korozionu struju što je očekivan rezultat.



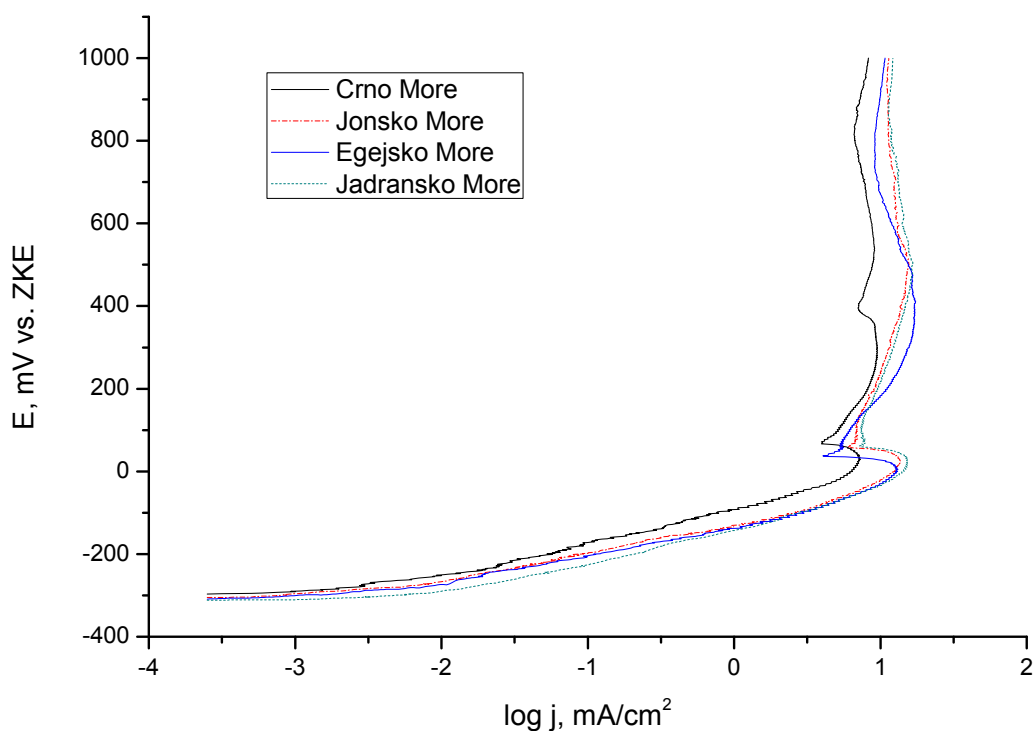
Slika 5.12.5. Anodna i katodna polarizaciona kriva u oblasti Tafelove zavisnosti za leguru Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> u prirodnoj filtriranoj morskoj vodi iz Jadranskog mora, pri brzini promene potencijala 0,2 mV/s

Koroziona struja je kod svih morskih voda, osim vode iz Crnog mora, veća nego u 3,5% NaCl, ali su razlike jako male i uz moguća odstupanja Tafelovih nagiba ( $\pm 3$  mV/dek.) za vode Egejskog i Jonskog mora mogu se smatrati praktično identičnim, dok je očigledno da je koroziona struja manja u vodi Crnog mora i neznatno veća u vodi Jadranskog mora.

Ovi rezultati ne znače da bi gubitak mase pri dugim vremenskim ekspozicijama bio veći u prirodnim morskim vodama, zbog njihovog puferskog kapaciteta. Kako je već navedeno (Ferreira J.P. i drugi, 2004.) može se, zbog toga, očekivati suprotno.

Karakterističan je rezultat da su korozioni potencijali kod svih morskih voda pozitivniji u odnosu na 3,5% rastvoru NaCl. Ovo ukazuje na to da vreme od 30 minuta možda i nije optimalno i da su vrednosti POK dobijene pri prvoj stabilizaciji potencijala bliže korozionom potencijalu određenom Tafelovom ekstrapolacijom, za sve osim vode Jadranskog mora (gde nema pada POK od nekoliko mV nakon dužeg izlaganja korozionoj sredini).

Polarizacione anodne krive za leguru II u svim ispitivanim morskim vodama, pri promeni brzine potencijala od 1 mV/s, u široj oblasti potencijala (od POK do +1,0 V vs. ZKE) prikazane su na slici 5.12.6.



Slika 5.12.6. Anodne polarizacione krive za leguru  $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$  u prirodnim filtriranim morskim vodama, pri brzini promene potencijala 1 mV/s.

Na slici je uočljiv jedan izražen pik koga sledi odgovarajući minimum. Karakteristična je i kratka oblast granične gustine struje nakon koje sledi široki strujni talas. Ovo važi za sve morske vode uz to da je pik najmanje oštar kod morske vode najmanjeg saliniteta (Crno more) gde praktično i nema oblasti granične gustine struje nakon pika (dobro definisanog kao i kod ostalih morskih voda) i gde se uslovno pojavljuju dva strujna talasa između kojih je izražen drugi minimum na polarizacionoj krivoj. Kod svih rastvora se primećuje blagi rast gustine struje na visokim potencijalima koji počinje na oko 750 mV za Egejsko, 800 mV za Crno i 850 mV za Jadransko more, dok je kod Jonskog on slabo izražen (počinje na preko 900 mV). Sveukupno, ovakvo ponašanje je veoma slično ponašanju čistog bakra pri anodnoj polarizaciji u blisko neutralnim rastvorima NaCl.

Cink je pri manjim koncentracijama (detaljno diskutovano u 5.5.14.) i pri pH vrednosti prirodnih morskih voda stabilan u obliku  $Zn(OH)^+$  a pri većim je stabilan u obliku ZnO, shodno TD razmatranjima u poglavlju 5.5.4. Kako je pokazano na kraju poglavlja, pH vrednost morskih voda pri anodnoj polarizaciji se ne menja značajno što doprinosi široj oblasti stabilnosti rastvornog cinka. Verovatno da zbog ovoga cink ne utiče bitnije na izgled polarizacionih krivih već samo na intenzitet gustine anodne struje pri polarizaciji. Kao kod anodne polarizacije čistog bakra u hloridnim rastvorima polarizacione krive prirodnih voda imaju nekoliko karakterističnih oblasti:

- (1) oblast Tafelove zavisnosti, praćena pikom i minimumom;
- (2) oblast granične (gustine) struje, jako kratka oblast (mali raspon potencijala);
- (3) oblast na na potencijalima iznad platoa granične struje.

Sve do minimuma (gore navedena oblast (1)) posle jedinog izraženog pika na dijagramima oblik krive je praktično identičan kao i kod nepuferisanog 3,5% rastvora NaCl. Očigledan je identičan mehanizam (za pojavu pika i minimuma na polarizacionoj krivoj) kao i za 3,5% rastvor NaCl, koji se odvija preko (konsekutivnih) reakcija (5.5.3.), (5.5.4.) i (5.5.9.) kojim nastaje površinski film CuCl, uz paralelno odvijanje “defazing” procesa (dealloying dve komponente iz jedne faze, u ovom slučaju (Cu) faze).

Tabela 5.12.5. Vrednosti gustine struje ( $j$ ) prvih pikova, minimumu koji ga prati i maksimalnih vrednosti u opsegu vrednosti za leguru II u rastvorima prirodnih filtriranih morskih voda

Parametar	Jadransko more	Egejsko more	Jonsko more	Crno more
$j$ , mA/cm <sup>2</sup> prvi pik	15,0	12,9	13,6	7,2
E, mV vs. ZKE (prvi pik)	28	8	27	36
$j$ , mA/cm <sup>2</sup> minimuma	7,3	4,1	6,1	4,0
E, mV vs. ZKE (min.)	61	38	62	69
Maks. $j$ na krivoj, mA/cm <sup>2</sup>	16,7	17,1	15,6	9,4

Vrednost  $j$  na prvom (jedinom izraženom) piku na polarizacionim krivama je veća sa povećanjem saliniteta i kod voda Egejskog i Jonskog mora je približno isto. Voda iz

Crnog mora daje nešto pozitivniju vrednost potencijala na kome je zabeležen pik dok kod Egejskog ima znatno nižu vrednost koja je za 20 mV niža od Jadranskog i Jonskog. Vrednosti j su niže od POK-a do +1,0 V u odnosu na Jadransko i Jonsko more. Ranija pojava pika kod Egejskog mora uzrokuje da se je gustina struje na polarizacionoj krivoj ove morske vode niža u oblasti potencijala od 30 mV do 60 mV. Pravilnost u ponašanju u zavisnosti u od saliniteta se uočava za sve morske vode osim kod Egejskog mora.

Na slici 5.12.6. može zapaziti da je (j) veće nego kod vode Jadranskog mora za potencijale od oko 160 mV do 470 mV a od Jonskog od 135 mV do oko 500 mV. Vrednosti gustine struje kod vode ovog mora su kasnije niže, značajnije u oblasti od 585 do 925 mV i završna vrednost (na +1,00 V) je niža od svih osim vode Crnog mora, koje je značajno nižeg saliniteta. Odstupanje od ponašanja pri anodnoj polarizaciji u odnosu na dve morske vode sličnog saliniteta se ogleda i u činjenici da je vrednost minimuma praktično identična onoj kod Crnog mora ali i da je maksimalna vrednost na dijagramu najveća upravo kod ove morske vode, što se može objasniti samo sveukupnim mineraloškim sastavom, jer je i pH vrednost bliža Jadranskom moru nego Crnom ili Jonskom.

Vode Jadranskog i Jonskog mora imaju veoma slične polarizacione krive, u punom opsegu potencijala od POK-a do +1,0 V. Do potencijala koji odgovaraju piku na krivama na istim anodnim potencijalima (j) je veće kod Jadranskog mora da bi se, kako se približava piku (oko 30 mV) ta razlika smanjivala i nakon njega (i minimuma, zapravo) bila veoma mala uz identičan oblik krive. Vrednosti (j) se za ove dve morske vode praktično poklapaju u oblasti potencijala od 840 do 900 mV. Na završnom potencijalu merenja (+1,0 V) je gustina struje za Jadransko more nešto veća.

Oblast granične struje je nešto izraženija u rastvorima morske vode, nego u slučaju jedva primetne u rastvorima NaCl (za leguru II neznatna u aerisanim, a uopšte se ne pojavljuje u deaerisanim rastvorima). Ova oblast je znatno manje izražena nego pri korišćenju rotacione elektrode u hidrodinamičkim uslovima anodne polarizacije (Lee H.P. i Nobe K., 1986.). Na dijagramu se ne zapažaju (makar razvučeni i slabo izraženi) pikovi II i III kao na polarizacionoj krivoj u nepuferisanom 3,5% rastvoru NaCl, što ukazuje na različito ponašanje pri višim anodnim potencijalima. Ipak, sveukupno, polarizacione krive ukazuju na slične mehanizme rastvaranja metala iz legure pri



anodnoj polarizaciji u filtriranim morskim vodama i 3,5% NaCl. Objašnjenje razlike na potencijalima u oblasti pikova II i III (od 50 do 250 mV) traže posebna i obimna istraživanja, a složenost samih merenja i tumačenja je uslovnjena nastankom površinskog filma složenog sastava (poglavlja 5.7., 5.8. i 5.9.). Posebno bi trebalo uraditi merenja u istim rastvorima u hidrodinamičkim uslovima koji otežavaju stvaranje kompleksnog filma i gde bi se mogla očekivati veća sličnost između ovih rastvora.

Vrednost pH morskih voda prilikom anodne polarizacije je jako stabilna i tek neznatno odstupa od početnih vrednosti kako je dato u tabeli 5.12.6.

Tabela 5.12.6. Promena pH vrednosti pri anodnoj polarizaciji do potencijala od +1,0 V pri brzini promene potencijala od 1 mV/s

Korišćen rastvor	Početak	Kraj	Razlika
Voda Jadranskog mora	8,120	8,099	-0,021
Voda Egejskog mora	8,135	8,102	-0,033
Voda Jonskog mora	8,010	7,963	-0,047
Voda Crnog mora	8,276	8,308	+0,032

Kako se vidi iz tabele, puferske osobine morske vode su dovoljne da na kraju polarizacionih merenja pH vrednost ostane praktično nepromenjena. Ovo ne isključuje manje varijacije na elektrodoj površini, ali su one svakako ograničene. Osim kod morske vode iz Crnog mora kod svih ostalih se zapaža zanimljiv detalj: pH vrednost na kraju merenja je niža nego na početku. Ovo nije zapaženo ni kod jednog drugog rastvora što ukazuje da kompleksan sastav deluje i na više procesa koji se mogu odvijati što dovodi i do ovakvog rezultata. Iako se ne može tvrditi da preovlađuju reakcije koje troše hidroksilni jon zbog puferskih osobina prirodnih morskih voda, očigledno da je ravnoteža reakcija koje povećavaju pH vrednost i onih koji je smanjuju mnogo složenija nego kod ostalih rastvora. Ukupan efekat je mali i traži dodatna istraživanja.

Osim pH vrednosti urađena je i analiza rastvora Jadranske morske vode i vode Jonskog mora posle snimanja polarizacionih krivih za leguru II. Obe su date u poglavlju 5.13. gde se upoređuju prirodne morske vode i rastvor sintetičke morske vode.

### 5.13. Polarizacione krive u rastvoru sintetičke morske vode

Sastav rastvora sintetičke morske vode je definisan u poglavlju 5.2. Sam rastvor je posle pripreme imao pH vrednost od 7,86 da bi ona bila podešena na  $8,10 \pm 0,05$  rastvorom NaOH. Sintetička morska voda korišćena za polarizaciona merenja koja su data u tekstu imala je  $\text{pH} = 8,08$ .

Polarizacione krive dobijene potenciodinamičkom metodom su u osnovi slične onim dobijenim za rastvore prirodne morske vode i 3,5% NaCl rastvor, što ukazuje da mehanizam nije bitno promenjen. Brzina promene potencijala pri svim polarizacionim merenjima u rastvoru sintetičke morske vode bila je 1 mV/s za sve legure. U disertaciji će biti prikazani samo rezultati u aerisanim rastvorima.

Ispitivano je ponašanje legura I, II i III uz paremetre određene Tafelovom ekstrapolacijom. Na kraju poglavlja su prikazani uporedni rezultati u različitim aerisanim rastvorima za leguru II (najdetaljnije ispitivana legura, i u ostalim rastvorima uzeta kao polazna legura za ispitivanje ponašanja pri potenciodinamičkim uslovima).

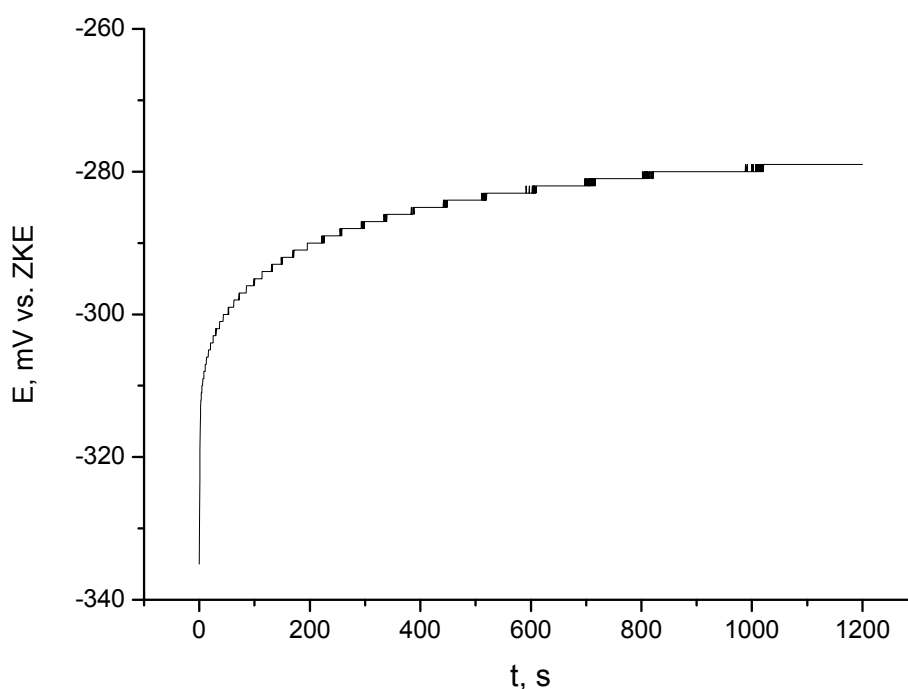
Tabela 5.13.1. Elektrohemijski parametri utvrđeni iz polarizacionih merenja Tafelovom ekstrapolacijom za legure I, II i III u aerisanom rastvoru sintetičke morske vode (SMV)

Parametar	Legura (elektroda)		
	I Ag60Cu26Zn14	II Ag43Cu37Zn20	III Ag25Cu52,5Zn22,5
POK, mV/ZKE (pot. otv. kola)	-218	-280	-300
Anodni Tafelov nagib, mV/dek.	62	62	62
Katodni Tafelov nagib, mV/dek.	-165	-171	-177
$E_k$ , mV vs. ZKE (kor. potenc.)	-220	-283	-304
$j_{kor.}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (korozijska struja)	3,63	6,76	11,2

Kako se iz tabele 5.13.1 može videti, postoji pravilnost u vrednosti parametara u zavisnosti od vrste legure i sadržaja srebra u svakoj od njih. Kako se radi o identičnom

rastvoru jasno je da povećani sadržaj srebra (faze bogate srebrom) direktno utiče na POK a naročito na korozionu struju. Vrednosti su jako slične onima za 3,5% rastvor NaCl ( $\text{pH} \approx 6,7$ ) a ako se uporede sa rastvorima prirodnih morskih voda, obe vrednosti su između rastvora natrijum hlorida i (svih) morskih voda. To je i očekivano ponašanje. Ostaje nejasno zašto je POK za morsku vodu iz Crnog mora negativniji od SMV (jedim delom utiče i pH vrednost koja je viša kod ove morske vode), ali je vrednost korozione struje svakako značajno niža zbog nižeg saliniteta. Ovo nedvosmileno potvrđuje uticaj koncentracije hloridnih jona na vrednost korozione struje kod svih ispitivanih legura (sistema Ag-Cu-Zn).

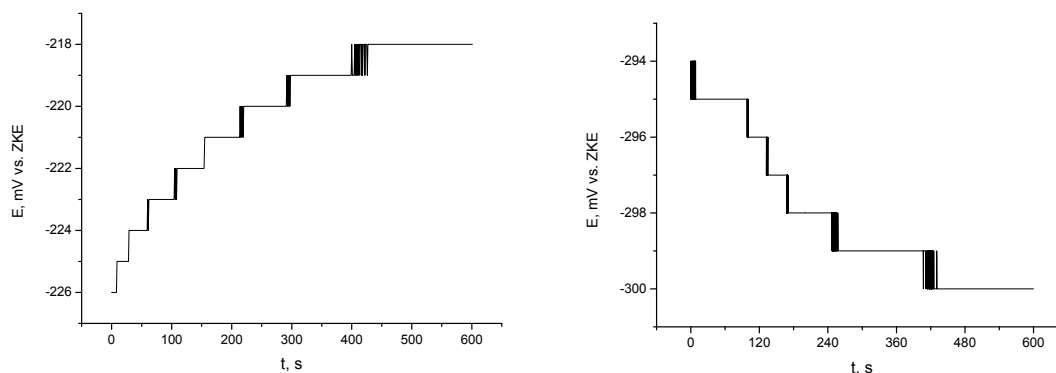
POK je negativniji nego kod rastvora NaCl. Kod legure I je blizak vrednosti koja je izmerena za istu leguru u deaerisanom rastvoru NaCl. Kod legura II i III vrednosti su tačno između onih za aerisan rastvor NaCl i morske vode. Kod legure II je približno aritmetičkoj sredini (uzevši proseku tri morske vode bez Crnog mora) dok je kod legure III vrednost bliža onima za prirodne morske vode.



Slika 5.13.1. Zavisnost POK elektrode II ( $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ ) od vremena u aerisanom rastvoru sintetičke morske vode na temperaturi od  $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Na slici je uočljivo da se vrednost POK stabilizuje nakon prvih 5 minuta, da bi se u većoj meri stabilizovala posle 10 min izloženosti rastvoru SMV. Vrednost se brže stabilizuje nego kod prirodnih morskih voda ali značajno sporije nego u slučaju rastvora NaCl. Po izgledu podseća na zavisnost kod morskih voda većeg saliniteta, naročito za slučaj Jadranskog mora, gde se takođe pojavljuju “stepenice” koje su sve dužih vremenskih intervala. Kao i u morskim vodama duža izloženost vodi ka pojavi oscilacija (unutar  $\pm$  nekoliko (2–3) mV), pri čemu je teže naći duži interval stabilnosti unutar 1 mV ( $\pm 0,4$  mV). Zato je izabran interval od 20 min kao idealan za relativno stabilnu vrednost POK-a kod legure II što je potvrđeno i Tafelovom ekstrapolacijom gde je dobijena dovoljno bliska vrednost korozionog potencijala.

Vrednost POK se kod legure I uspostavlja brže a kod legure III sporije. Kao idealna vremena su zato uzete vrednosti od 15 min i 25 min redosledom navođenja. Kao karakteristične, date su zavisnosti poslednjih 10 min za obe legure.



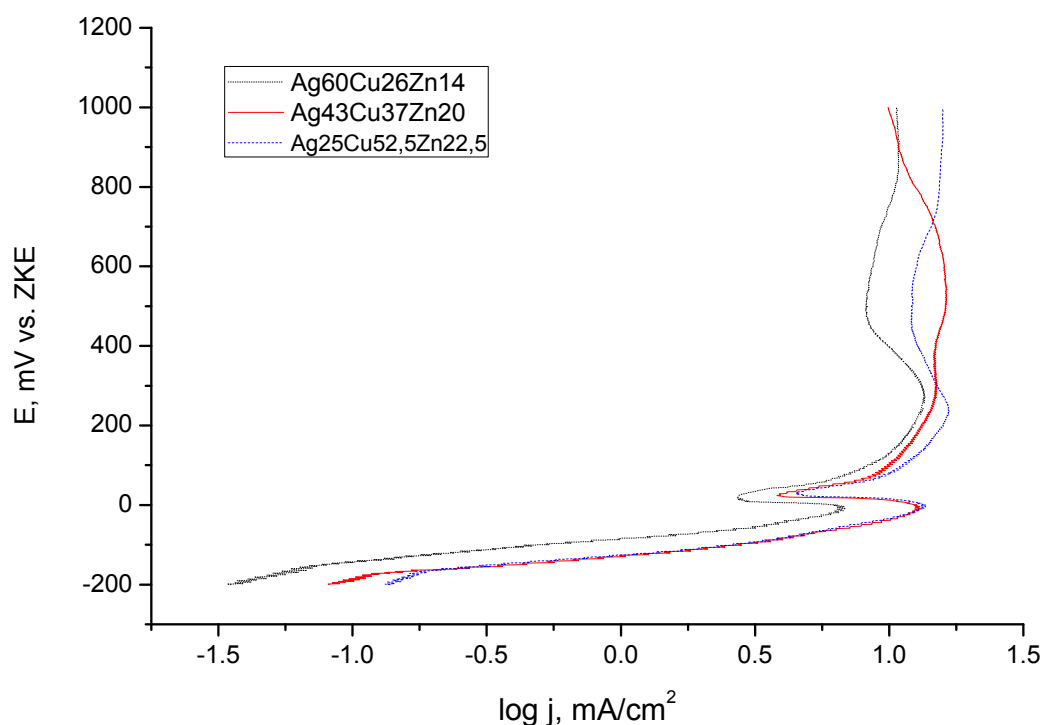
Slika 5.13.2. Zavisnost POK u rastvoru SMV a) legura I, posle 5 min od početka merenja b) legura III posle 15 min od početka merenja

Obe zavisnosti imaju svoje posebnosti. Kod legure I je karakteristično da već nakon 5 min počinje stabilizacija POK i da su vremena pri svakoj novoj vrednosti eksponencijalno sve duža tako da je već nakon 15 min od početka merenja ispunjeno da se POK unutar  $\pm 0,4$  mV ne menja u trajanju od 3 min. Sam izgled (zavisnost) je jako slična sa legurom II ali uz bržu stabilizaciju i pozitivnije vrednosti. Treba naglasiti da su periodi stabilnosti prilikom prelaska na pozitivniju vrednost POK (počinju 60 s od početnog vremena na slici 5.13.2. a), odnosno 6 min nakon početka merenja) sa

vremenom. One traju od nekoliko sekundi (posle 60 i oko 100 s) do skoro 30 s pri prelasku na zadnju vrednost koja je usvojena za POK.

Legura III ima posebnu karakteristiku, da POK lagano opada posle vremena od 15 min (12 do 18 min šire gledano). Konkretno, za sliku 5.13.2. b) (kao tipičan primer) je pri dostizanju stabilne vrednosti POK u trajanju od oko 2,5 min počelo opadanje, pri čemu je prva "stepenica" potencijala približno iste dužine, da bi sledeće dve bile jako kratke uz produžene intervale od potencijala od  $-298$  mV sve do kraja intervala u kome je POK meren. Približno trajanje stabilnog potencijala je oko 3 min (isti nije ponovljen u prvom satu merenja, jedan eksperiment).

Podaci za parametre dobijene Tafelovom ekstrapolacijom dobijeni su merenjem polarizacionih krivih pri promeni brzine potencijala od  $1$  mV/s. Anodne polarizacione krive su prikazane na slici 5.13.3. Na slici se jasno uočava veoma stabilana i duga oblast Tafelove zavisnosti za sve tri legure (elektrode). Nagibi su praktično identični i iznose  $62$  mV/dek. i najpravilniji su od svih ispitivanih rastvora. Praktično nije bilo potrebe za merenjem pri manjim brzinama promene potencijala.



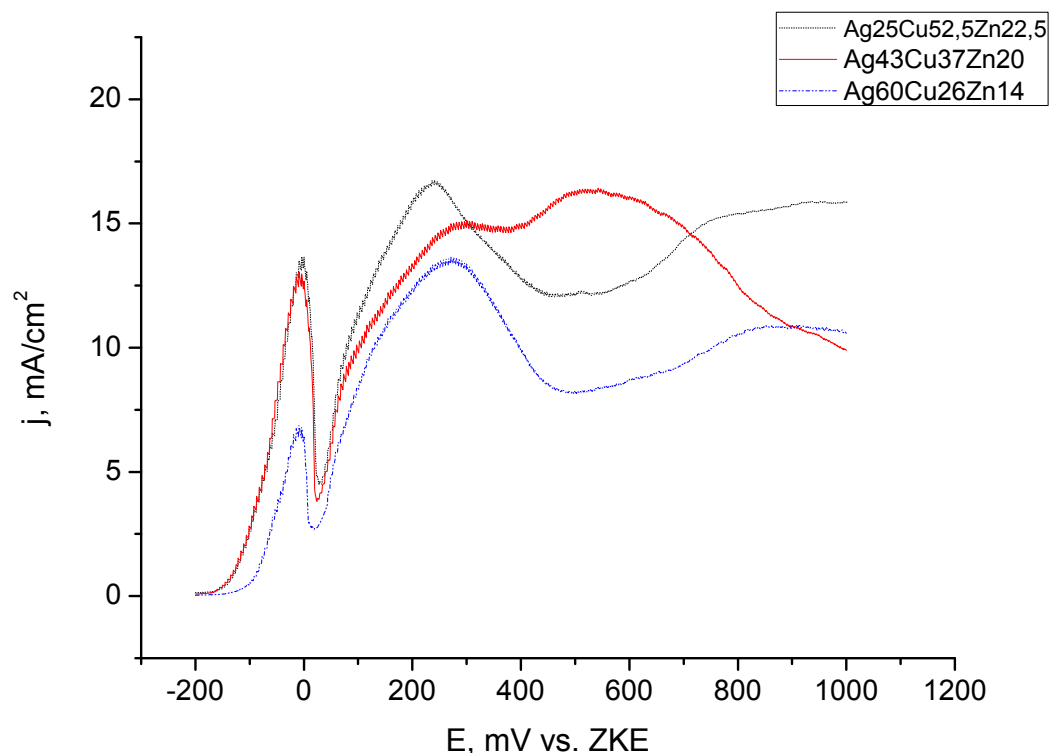
Slika 5.13.3. Anodne polarizacione krive u oblasti potencijala od  $-0,200$  V do  $+1,00$  V za legure I, II i III u rastvoru SMV pri brzini promene potencijala od  $1$  mV/s

Na slici su uočljiva dva pika na polarizacionim krivama pri čemu je jedan oštar pik a drugi je širok (razvučen) i manje izražen. Isto važi i za minimume koji ih slede. Pri ovome je polarizaciona kriva za leguru II nešto drugačija, jer je drugi pik još razvučeniji i predstavlja polarizacioni talas sa dva blaga pika između kojih je jedva izražen minimum. Razlika u odnosu na druge dve legure je i to da se kod ove legure zapaža pad ( $j$ ) na potencijalima većim od  $+0,7$  V dok je kod ostalih legura to oblast gde se gustina anodne struje stabilizuje.

Prvi deo polarizacione krive, oblast Tafelove zavisnosti i pojava prvog oštrog pika praćenim izraženim minimumom je praktično identičan za sve tri legure, pri čemu su gustine struje na istim potencijalima za legure II i III veoma slične dok su za leguru I manje. Kao što je napomenuto, Tafelovi nagibi su praktično identični za sve tri legure a Tafelova zavisnost kod legura II i III počinje oko  $-0,16$  V a kod legure I od potencijala  $-0,15$  V, u prvom slučaju traje do oko  $-90$  mV a kod legure I do oko  $-60$  mV.

Legure I i III imaju isti oblik polarizacione krive u celoj oblasti anodnog potencijala ( $-0,2$  V do  $+1,0$ V) sa približno istim karakterističnim potencijalima (pikovi i minimumi). Oblikom je polarizaciona kriva za leguru II slična sve do potencijala od oko  $+0,3$  V. Gustina anodne struje je kod legure I niža u celoj ispitivanoj oblasti potencijala. Poredeći legure II i III vidi se da je ( $j$ ) niža kod legure II za celu oblast osim dela krive između potencijala  $+0,3$  i  $+0,7$  V; ona je niža u odnosu na leguru I od početka merenja sve do potencijala od oko  $+0,9$  V odakle je niža (lagano opada).

Karakteristike polarizacionih krivih se lakše uočavaju na linearno predstavljenim osama, pri čemu se po apscisi postavlja potencijal. To je praktično LSV (Linear Sweep Voltammetry) dijagram i prikazan je na slici 5.13.4.



Slika 5.13.4. Anodne polarizacione krive u oblasti potencijala od  $-0,200$  V do  $+1,00$  V za legure I, II i III u rastvoru SMV pri brzini promene potencijala od  $1$  mV/s (j) je dato linearno i kao ordinata na dijagramu (uobičajen prikaz LSV)

Ovako prikazane polarizacione krive imaju jasnije izražene karakteristike. Legure I i III veoma podsećaju na ciklične voltamograme u NaCl rastvoru uz preklopljeni II i III pik na voltamogramu. Čak se kod legure III uočava kraća oblast strujnog platoa (od  $0,45$  V do  $0,54$  V uz mali pik na oko  $0,51$  V). Naročito je izražen karakterističan oblik za leguru II gde se ne zapaža drugi pik već strujni plato (uz blagi pad j) za potencijale između  $285$  i  $385$  mV (upravo maksimalna vrednost j u ovoj oblasti je uzeta, uslovno, kao vrednost drugog pika u tabeli 5.13.2.) nakon koga sledi široki pik na višim potencijalima (u odnosu na drugi pik legura I i III). Ovaj pik kod legure II je skoro ravan i nalazi se između sledećih potencijala:  $520$  i  $540$  mV, uz  $j = 16,4$  mA/cm<sup>2</sup>. Ovo je ujedno i maksimalna vrednost gustine struje na polarizacionoj krivoj legure II. Karakteristične vrednosti parametara sa polarizacionih krivih date su u tabeli 5.13.2.

Tabela 5.13.2. Vrednosti gustine struje ( $j$ ) prvog i drugog pika i minimumu između ova dva pika za leguru II u rastvoru sintetičke morske vode

Parametar	Legura (elektroda)		
	Ag60Cu26Zn14	Ag43Cu37Zn20	Ag25Cu52,5Zn22,5
$j$ , mA/cm <sup>2</sup> prvi pik	6,9	13,0	13,7
E, mV vs. ZKE (prvi pik)	-9	-7	-5
$j$ , mA/cm <sup>2</sup> minimuma	2,7	3,85	4,5
E, mV vs. ZKE (min.)	20	24	28
$j$ , mA/cm <sup>2</sup> drugi pik	13,6	15,1	16,7
E, mV vs. ZKE (drugi pik)	271	300	241

Za leguru I vrednost ( $j$ ) prvog pika je značajno niža nego u rastvoru NaCl (čak i deaerisanom) a njegov položaj je negativniji za c.c.a. 35 mV; vrednost ( $j$ ) prvog pika u SMV se poklapa sa onom za drugi pik na polarizacionoj krivoj u NaCl rastvoru (slika 5.5.4.). Potencijal drugog pika u SMV se ne razlikuje mnogo u potencijalu (+20 mV) ali je gotovo dvostruko veći intenzitet ( $j$ ) nego u 3,5% NaCl.

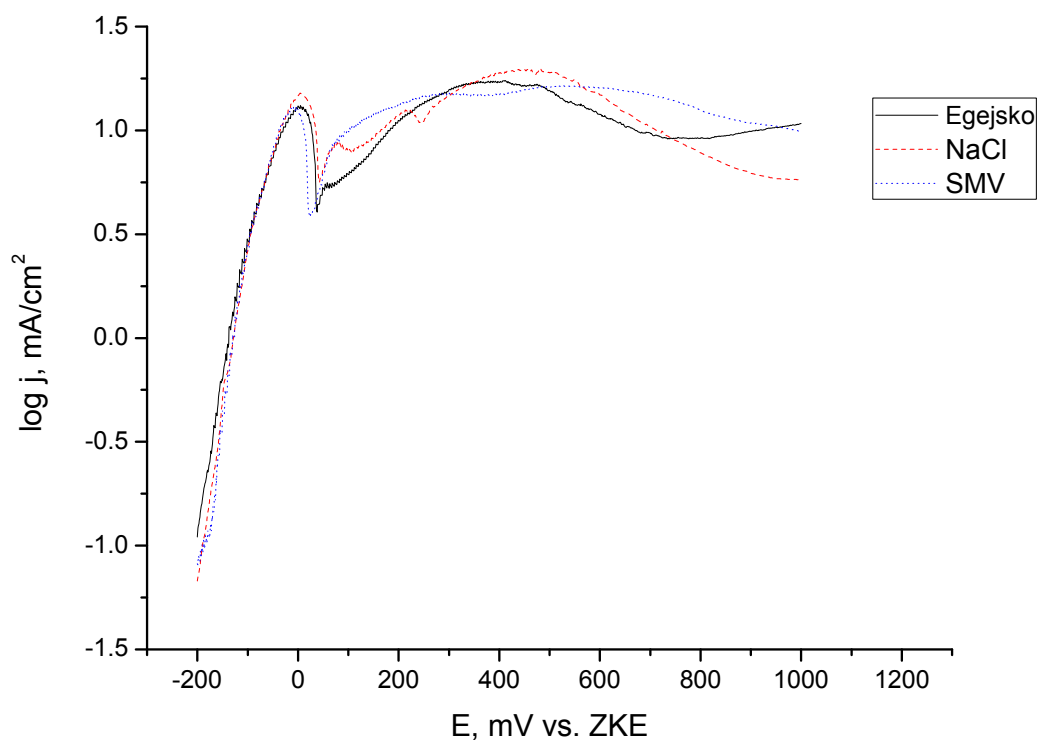
Vrednost prvog pika za leguru III u SMV je niža nego u deaerisanom rastvoru NaCl i približno odgovara vrednosti prvog pika legure II u vodi Jonskog mora. Minimum ( $j$ ) nakon prvog pika je približno dvostruko manji u SMV u odnosu na rastvor NaCl. Drugi pik je na nešto pozitivnijem potencijalu u odnosu na isti rastvor ali je vrednost ( $j$ ) ovog pika veća nego prvog, što je različito ponašanje nego u rastvoru natrijum hlorida, i (koincidentno) iznosu tačno koliko i prvi pik u aerisanom 3,5% rastvoru NaCl.

Legura II ima najzanimljivije rezultate. Vrednost prvog pika ( $j$ ) i minimuma koji ga prati je gotovo identična (neznatno su manje obe vrednosti) kao u rastvoru vode Egejskog mora, a kako je i  $j_{kor}$  relativno slično, moglo bi se zaključiti da sintetička morska voda relativno dobro simulira vodu Egejskog mora, makar u ovoj oblasti na polarizacionoj krivoj ( $i$ ) za leguru II. Treba naglasiti, da je vrednost korozijske struje jednako bliska ako se upoređuju SMV i aerisani 3,5% rastvor NaCl ali da su obe vrednosti (za pik i minimum)  $j$  značajno niže kod SMV. Prirodne morske vode (poglavlje 5.12.) nemaju izražen drugi pik pa je na potencijalima iznad 0,3 V teško



porediti ali je ona u SMV niža nego maksimalna vrednost ( $j$ ) u vodi Egejskog mora, i intenzitetom je približna onoj za vodu Jonskog mora (tabela 5.13.3.). Zanimljiv detalj je da vrednost drugog pika (ovde veća nego u rastvoru NaCl) gotovo identična vrednosti gustine struje prvog pika u aerisanom rastvoru natrijum hlorida (slika 5.5.1.), koja je maksimalna u oblasti do +1,0 V za polarizacionu krivu u tom rastvoru.

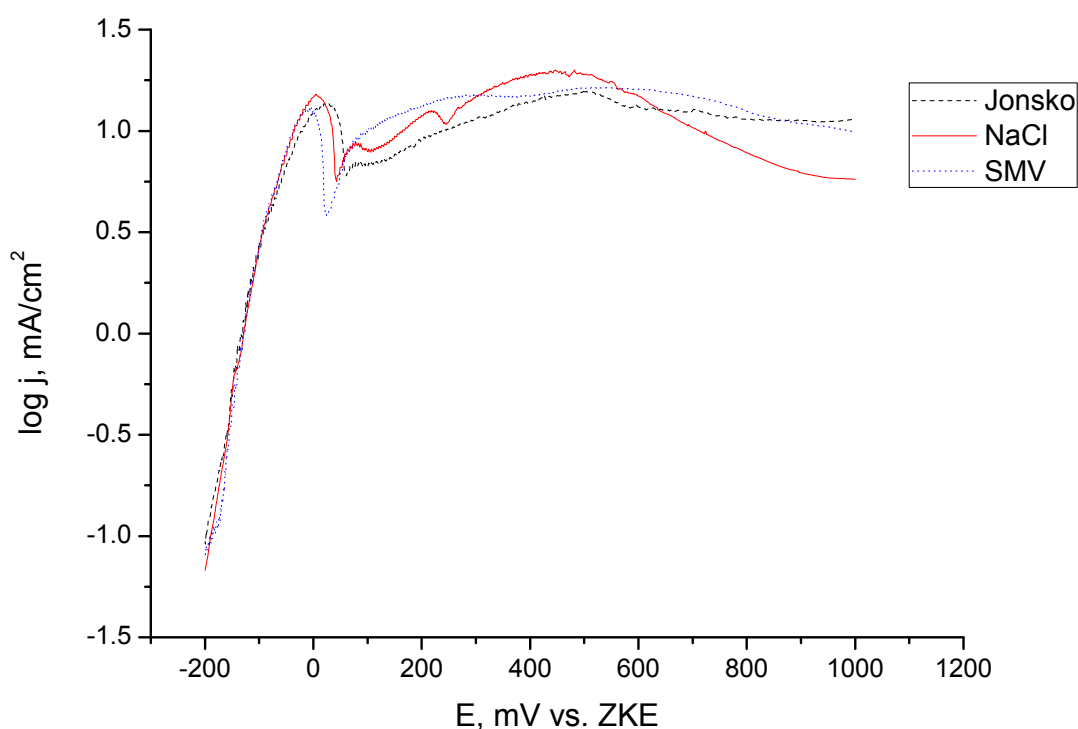
Ako se u obzir uzmu polarizacione krive u rastvorima: 3,5% NaCl, SMV i prirodne morske vode, njihov izgled je veoma sličan (slike 5.13.5 i 5.13.6) što ukazuje na slične mehanizme rastvaranja metala iz legure i formiranja površinskog filma (samo delimično zaštitnog) pri anodnoj polarizaciji legura sistema Ag-Cu-Zn.



Slika 5.13.5. Anodne polarizacione krive za leguru II u rastvorima: vode Egejskog mora ("Egejsko"), aerisanom 3,5% NaCl (NaCl) i sintetičke morske vode (SMV); brzina promene potencijala 1 mV/s

Na slici se uočava velika sličnost ponašanja legure II pri anodnoj polarizaciji u sva tri rastvora. Krive se praktično preklapaju u oblasti od -100 mV do -40 mV a uopšte su slične u prvom regionu koji se završava minimumom posle izraženog maksimuma na potencijalu od oko 0 V.

Polarizacione krive (PK) se za SMV i NaCl (ponovo) preklapaju u oblasti potencijala od +50 do +75 mV da bi od (približno) drugog pika na PK za 3,5% NaCl, gustina struje bila najveća kod sintetičke morske vode, sve do oko 285 mV. Ovde je zanimljiva koincidencija da kriva za vodu Egejskog mora prolazi kroz treći pik PK za NaCl aerisani rastvor. Još jedna zanimljivost je da se krive za SMV i Egejsko more seku (jednake su j) na potencijalu od oko 485 mV, što odgovara četvrtom piku PK za NaCl. Gustine struje za SMV i Egejsko more su približno jednake na kraju merenog intervala (jednake na oko +0,95 V) pri čemu je za SMV nešto manja gustina struje, a obe su značajno veće nego za rastvor NaCl kod koga se zapaža monotoni pad u intervalu od 0,48 do 1,0 V (detalji su dati u poglavlju 5.5.).



Slika 5.13.6. Anodne polarizacione krive za leguru II u rastvorima: vode Jonskog mora ("Jonsko"), aerisanom 3,5% NaCl (NaCl) i sintetičke morske vode (SMV); brzina promene potencijala 1 mV/s

Kada se poredi voda Jonskog mora umesto Egejskog, sličnosi su još veće. Velika sličnost za sva tri rastvora je praktično sve do potencijala od oko 0,6 V a ako se porede samo SMV i voda Jonskog mora, onda u punom opsegu potencijala. Već je naglašeno da SMV i prirodna morska voda iz Jonskog mora imaju i veoma slične korozijske struje.

Postoji manja razlika između ova tri rastvora nego u prethodnom slučaju (i još manja ako bi se poredile morske vode većeg i manjeg saliniteta, Jadranskog i Crnog mora po redosledu navođenja). Naročito je to izraženo u oblasti nižih anodnih potencijala (šire Tafelove zavisnosti j od potencijala). Polarizacione krive se gotovo poklapaju u oblasti potencijala od  $-0,16$  V do  $-80$  mV.

Položaj prvog pika je nešto drugačiji za morsku vodu iz Jonskog mora, ali su intenziteti j veoma slični za sva tri rastvora, naročito ako se ista poredi sa SMV. Posle prvog minimuma koji je praktično istog intenziteta za rastvor NaCl i vodu Jonskog mora uz kasnije veoma slično ponašanje ova dva rastvora sve do oko  $+0,58$  V (detalji u prethodnom poglavlju).

Ovde je, međutim, potrebno napomenuti da je sličnost vode Jonskog mora i SMV veoma izražena, naročito na potencijalima većim od  $+0,42$  V. Gustine anodne struje se ne razlikuju značajno od te tačke sve do  $+1,0$  V. Na najvišem merenom potencijalu, (j) je veće za morsku vodu ali je razlika i dalje mala i slična kao i u slučaju vode Egejskog mora. Ovde se (j) poklapa na nešto nižem potencijalu ( $+0,87$  V) ali su PK manje divergentne nego u prethodnom slučaju.

Sintetička morska voda ima izvesne puferske osobine ali su one manje izražene nego kod prirodne morske vode. U tabeli 5.13.3. date su početne i krajnje pH vrednosti za legure I, II, III i V nakon anodne polarizacije.

Tabela 5.13.3. Promena pH vrednosti pri anodnoj polarizaciji do potencijala od  $+1,0$  V pri brzini promene potencijala od  $1$  mV/s u sintetičkoj morskoj vodi za različite legure

Legura	Početak	Kraj	Razlika
Ag60Cu26Zn14 (I)	8,080	8,176	+0,096
Ag43Cu37Zn20 (II)	8,080	8,202	+0,122
Ag25Cu52,5Zn22,5 (III)	8,080	8,257	+0.177

Razlika je relativno mala, naročito ako se uporedi sa nepuferisanim hloridnim rastvorom. Ipak, zanačajno je veća nego u filtriranim prirodnim morskim vodama što nedvosmisleno ukazuje na manji puferski kapacitet sintetičke morske vode. U svim slučajevima pH raste što je kod morskih voda zabeleženo samo u slučaju Crnog mora.

Analiza rastvora nakon anodne polarizacije rađena je samo za leguru II i data je zajedno sa analizama rastvora nakon anodne polarizacije iste legure u vodi Jonskog mora i

jadranskoj morskoj vodi u tabeli 5.13.4. Zbog preglednosti date su i vrednosti za 3,5% rastvor NaCl iz tabele 5.5.6.

Tabela 5.13.4. Analiza rastvora nakon anodne polarizacije za leguru II u različitim rastvorima

Rastvor	Cu, ppm	Zn, ppm	Ag, ppm
Aerisani 3,5% NaCl	3,89	2,63	0,008
Morska voda iz Jadranskog mora	2,44	2,28	0,007
Morska voda iz Jonskog mora	1,88	1,79	0,006
Sintetička morska voda	2,52	3,06	0,012

Vrednosti su očekivane i u skladu sa polarizacionim krivama. Kod prirodnih morskih voda i SMV je prirodna (slobodna) korozija na POK nešto veća u odnosu na nepuferisan NaCl rastvor slične aktivnosti hloridnih jona, ali zato su gustine struje prilikom anodne polarizacije manje. Naravno, potreban je veći broj analiza da bi se izvukli validni zaključci, pogotovu jer stvaranje površinskog filma dodatno komplikuje situaciju.

U osnovi, pri anodnoj polarizaciji legure II čak i u morskoj vodi Jadrana, koncentracija rastvornih jona bakra i cinka je niža nego za 3,5% rastvor natrijum hlorida. Još su manje koncentracije u vodi Jonskog mora što je takođe očekivano. Pri ovome se primećuje da su za obe prirodne morske vode koncentracija bakra i cinka slične. To znači da je decinkacioni faktor veći (jednačina 5.7.8.) koji za ova dva rastvora iznosi: 2,08 za Jadransku morsku vodu i 2,12 za Jonsku, što je nešto veće od ovog faktora za NaCl rastvor (1,51).

Pri polarizaciji u SMV rastvara se manje bakra nego u rastvoru NaCl ali nešto više cinka. Ukupno je rastvoreno nešto manje metala. Bakra je u rastvoru približno kao u prirodnoj morskoj vodi Jadranskog mora (nešto većeg saliniteta). Može se zapaziti nešto više rastvorenog srebra u SMV dok je kod ostalih rastvora približno ista koncentracija a najmanja za slučaj Jonskog mora gde je dvostruko niža od SMV ali je to od manjeg značaja. Najviše rastvorenog cinka utiče na faktor decinkacije koji je najveći od svih rastvora ali je njegova vrednost i dalje relativno mala,  $Z = 2,70$ .

Analize rastvora potvrđuju zaključke analize polarizacionih krivih da je koroziona otpornost pri anodnoj polarizaciji za: prirodne morske vode > SMV > 3,5% NaCl.

Ovo je upravo suprotno od vrednosti korozionih struja u istim rastvorima određenih Tafelovom ekstrapolacijom i time otpornosti legure II u uslovima prirodne korozije.

### 5.14. Polarizacije krive u puferisanom 3,5% rastvoru NaCl, pH=8,1

Sastav korišćenog pufer (boratnog) dat je u poglavlju 5.2. Mora se naglasiti da nije jednostavno dobiti pufer tačne (predviđene) pH vrednosti i koncentracije natrijum hlorida u isto vreme (molarnosti, molalnost je neuporedivo lakše postići). Ovo je naročito teško ako se prave puferi manjeg kapaciteta (koncentracije puferskih komponenti). Uz opštu jednačinu za izračunavanje pH vrednosti pufera, koja se za konjugovani par baza-kiselina uključen u ravnotežu datom reakcijama:



gde je  $H^{(+)}$  – vodonik (hidroksilni jon), B – ostatak baze, A – ostatak kiseline

može izračunati (opisati) jednačinama:

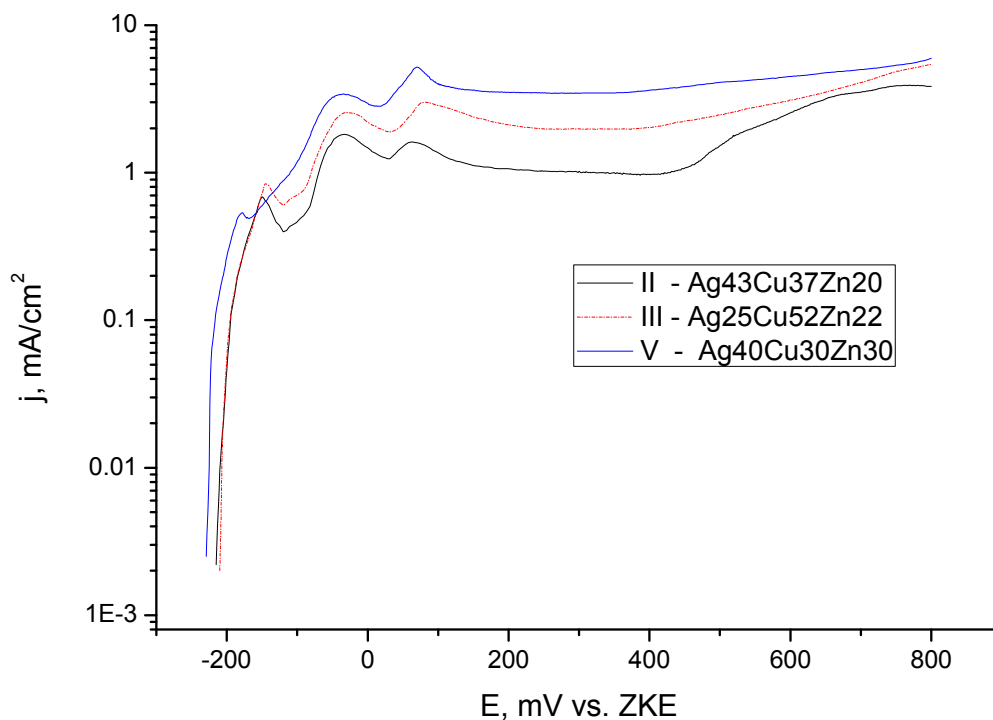
$$pH = pK_a + \log(H_nB^{x+} \cdot (H_{n+1}B^{(x+1)+})^{-1}) \quad (5.14.1b)$$

$$pH = pK_a + \log(H_{n-1}A^{(x+1)-} \cdot (H_nA^{x-})^{-1}) \quad (5.14.2b)$$

gde je pKa termodinamička konstanta disocijacije

Međutim u realnom sistemu se mora uzeti efekat aktivnosti jona (korišćenjem Debaj-Hikelove, Debye-Hückel, jednačine) ali i efekat dodate (u pufer) soli, u ovom slučaju NaCl. Kao primer uticaja veće koncentracije soli (na manju pufera) se može navesti razlika pH tris (2-amino-2-hidroksimetil-propan-1,3-diol) pufera koncentracije 0,01 mol/dm<sup>3</sup> (0,005 mol/dm<sup>3</sup> tris CNH<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> i 0,005 mol/dm<sup>3</sup> Tris-HCl) od 0,08 pri dodavanju NaCl do aktivnosti jona od 0,10 mol/dm<sup>3</sup> (Perrin, D. D. i Dempsey B., 1974.); početna pH vrednost je 8,09 (slična korišćenom boratnom puferu) a posle dodavanja NaCl iznosi: 8,17. Zbog toga je izabran pufer stalnog molariteta (0,20 mol/dm<sup>3</sup>) koji se ne menja dodavanjem bilo koje od komponenti (boratne kiseline ili Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O). Nakon dodavanja NaCl u manju količinu pufera ona je doterivana do pH = 8,10 ± 0,01 jednom od komponenti i do željene količine se dodavao gotov pufer (već proverene vrednosti, odstupanja od tabličnih su bila i do +0,03 i -0,05). Molaritet je proveravan merenjem zapreminske mase završnog rastvora (molalitet je doterivan na tačnu vrednost malom količinom NaCl na kraju pripreme).

Polarizacione krive dobijene potenciodinamičkom metodom su u ovakvom puferu bitno različite od dobijenih za sve ostale rastvore: nepuferisani 3,5% NaCl rastvor, sintetičku i prirodne morske vode. Promena u mehanizmu korozije pri anodnoj polarizaciji je više nego očigledna za legure II, III i V što je prikazano na slici 5.14.1.



Slika 5.14.1. Anodne polarizacione krive za legure II, III i V u puferisanom rastvoru NaCl, pH=8,10 konc. 3,5% (mas.); brzina promene potencijala: 1 mV/s

Na slici su jasno uočljiva tri pika za sve tri legure. Prvi pik je kog legure V (sa najviše cinka ali i visokim učešćem srebra od 40%) slabije izražen i na nešto nižem potencijalu nego za legure II i III. On se nalazi na oko  $-0,18$  V dok je kod legure III i II na  $-0,15$  V i  $-0,145$  V, redosledom navođenja. Ovaj pik za legure III i II ima potpuno identičan oblik uz razliku u ( $j$ ). Analogija važi ne samo za uzlazni nego i (kompleksniji) silazni deo što jasno ukazuje da se radi o istom procesu (reakciji/reakcijama).

Pik II ima praktično identičan potencijal za sve tri legure,  $-30$  do  $-35$  mV. Takođe ima isti oblik, najbližnji među legurama od sve tri i razlikuje se samo po vrednosti ( $j$ ), što je detaljnije navedeno uz sliku 5.14.2. Oblik je veoma sličan za sve tri legure i samo se neznatno zaobljeniji kod PK za leguru III u odnosu na II i V u odnosu na druge dve.

Pik III je na najvišem potencijalu, +70 mV (legura V), +80 mV (legura III) i oko +65 mV (legura II). Najizraženiji je za leguru V (Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub>), ne samo intenzitetom nego i svojim (oštrim) oblikom sa izrazito kraćim silaznim delom.

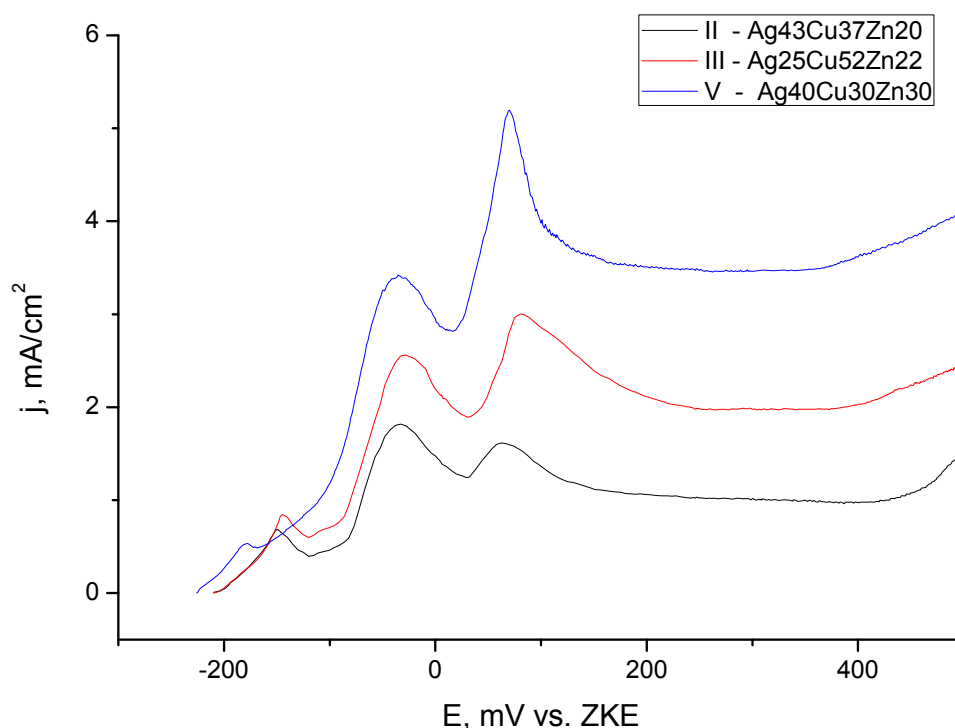
Za PK svih legura, nakon trećeg pika se zapaža kvazi pasivaciona oblast. Očigledno je da je gustina struje u ovoj oblasti (prilično) konstantna ali su vrednosti ( $j$ ) visoke za pasivacionu oblast i kreću se (približno):

- za leguru II: 1 mA/cm<sup>2</sup>;
- za leguru III: 2 mA/cm<sup>2</sup>;
- za leguru V: 3,5 mA/cm<sup>2</sup>.

Ovakve vrednosti ukazuju da postoji površinski film (oksida i/ili hlorida) ali da on nema veliku zaštitnu funkciju. Obično je to zbog njegove poroznosti ili ako ne prekriva celu površinu ili je ne pokriva ravnomerno. Ipak, očigledno je veće zaštitno dejstvo ovih površinskih filmova u odnosu na one u ostalim hloridnim rastvorima.

Na višim potencijalima dolazi do proboja filma na površini (analizirano uz sliku 5.14.2) a od potencijala od oko +0,9 V i naglog porasta ( $j$ ) koji je uslovljen kako daljim razaranjem površinskog filma tako i početkom izdvajanja kiseonika na elektrodi. Verovatno je da se ova dva procesa odigravaju istovremeno, uz veliko učešće izdvajanja kiseonika (nije dato na slici 5.14.1. vrednosti  $j$  prelaze 20 mA/cm<sup>2</sup>). Izdvajanje kiseonika na (počevši od) potencijalu od 0,8 V vs. ZKE već je zapaženo za čist bakar u nešto alkalnijim rastvorima (Tromans D. i Sun R., 1992.), pH  $\approx$  10, što je u skladu sa zavisnošću reakcije izdvajanja kiseonika od pH (59,2 mV/jedinici pH).

Za zavisnost log  $j$  od  $E$  lako se uočavaju delovi linearnih karakteristika. Očigledna je Tafelova zavisnost pre prvog pika (za kasnije pikove postoji kraća linearna zavisnost ali za zaključke treba izvršiti detaljnija ispitivanja) kod svih legura. Ipak, za leguru V je Tafelova zavisnost veoma kratka (oko 15 mV ili za brzinu promene potencijala toliko sekundi) i veoma je teško nedosmisleno utvrditi vrednost nagiba (nije ni potpuno reproduktibilna) iako se detaljnom analizom može tvrditi da se ne razlikuje bitnije od drugih legura. Kod legura II i III dobija se jasna Tafelova oblast (praktično prikazana na slici 5.14.1 iako je počinje i nešto ranije). Tafelovi nagibi za PK legura II i III su identični i iznose: 64 mV/dek. Sve navedene odlike PK mogu se lakše pratiti na nelogaritmovanoj osi za gustinu struje, slika 5.14.2.



Slika 5.14.2. Anodne polarizacione krive (LSV) u oblasti potencijala od  $-0,20$  do  $+0,50$  V za legure II, III i V u pufersanom rastvoru NaCl, pH=8,10 konc. 3,5% (mas.); brzina promene potencijala: 1 mV/s

Na slici 5.14.2. mogu se lakše i preciznije očitati karakteristične vrednosti potencijala i naročito gustine struje (za sve pikove) koje već nisu navedene u ranijem tekstu.

Vrednosti ( $j$ ) prvog pika su:

Legura V:  $0,84 \text{ mA/cm}^2$ , legura III:  $0,68 \text{ mA/cm}^2$ , legura II:  $0,53 \text{ mA/cm}^2$ .

Vrednosti ( $j$ ) drugog pika i potencijal na kojem se pojavljuje:

- Legura V:  $3,42 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-34 \text{ mV}$ ;
- Legura III:  $2,55 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-30 \text{ mV}$ ;
- Legura II:  $1,82 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-32 \text{ mV}$ .

Vrednosti ( $j$ ) trećeg pika su:

Legura V:  $5,18 \text{ mA/cm}^2$ , legura III:  $2,99 \text{ mA/cm}^2$ , legura II:  $1,61 \text{ mA/cm}^2$ .



Može se uočiti da je kod legure II drugi pik većeg intenziteta od trećeg, a kod ostalih je obrnuto, kod legure V je velika razlika. Vrednost pseudo-pasivne gustine struje je kod legure II niža od bilo koje vrensosti nakon drugog pika, kod legure III je približno jednaka minimumu između pikova 2 i 3, dok je kod legure V ona približna vrednosti (j) drugog pika.

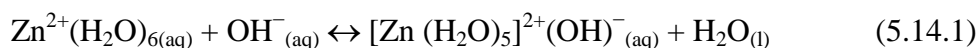
Vrednost stacionarne struje (pseudo-pasivne) pripadaju oblasti gde su u ravnoteži reakcije rastvaranja i taloženja (mehanizam “rastvaranje-precipitacija”), na šta ukazuju vrednosti (j) ali i oscilacije na PK kod svih legura; one počinju u opadajućem delu trećeg pika za leguru V, od početka oblasti ravnotežne gustine struje za leguru III i u na potencijalu od skoro 100 mV pozitivnijem od početka ove oblasti za leguru II. Očigledno da ovakvo ponašanje i same navedene vrednosti (j) u karakterističnim tačkama ukazuju na kompaktniji film na leguri II od ostale dve i na leguri III u odnosu na V.

Proboj poroznog površinskog filma se događa na sledećim potencijalima:

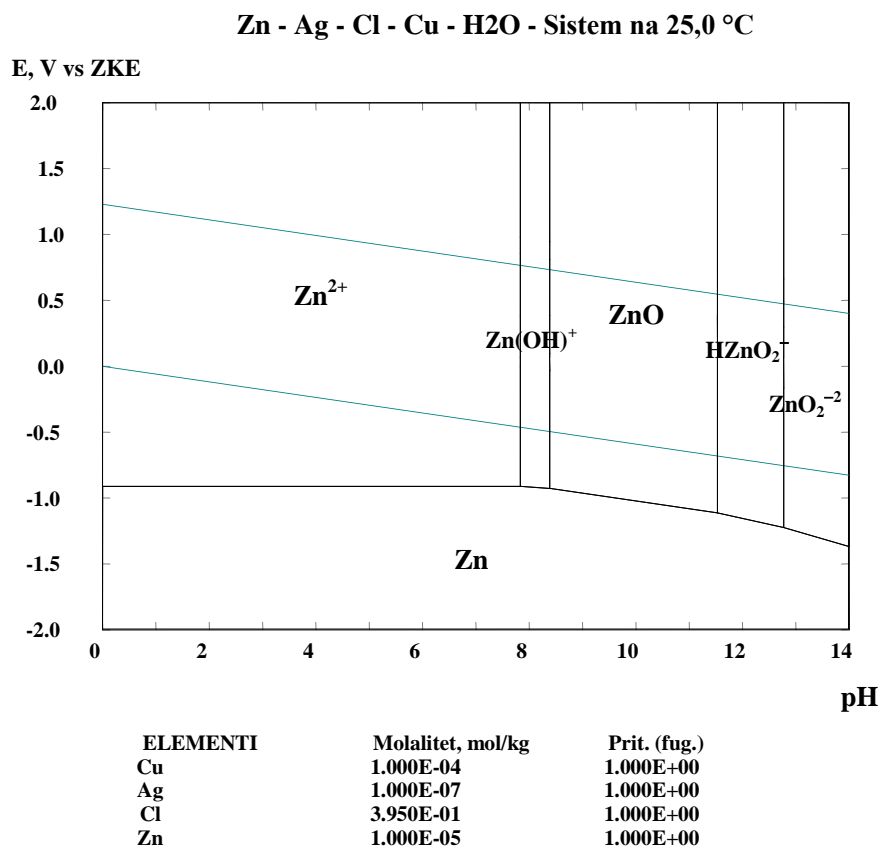
$$+0,36 \text{ V (legura V); } +0,38 \text{ V (legura III) i } +0,43 \text{ V (legura II).}$$

Očigledno je da kompaktniji film održava ravnotežu duže od manje kompaktnog. Oblast počinje najkasnije kod legure III a najranije kod legure II.

Pojavu tri pika nije lako objasniti ali je njihovo postojanje verovatno vezano za reakcije oksidacije bakra do Cu(I) vrsta i dalje od Cu(I) do Cu(II). Cink ne bi trebao bitno da utiče na izgled polarizacione krive. Ovo se jasno vidi iz E-pH dijagrama sistema Ag-Cu-Zn datom na slici 5.14.3. Na pH = 8,1 što je obezbeđeno i pri reakcijama, EH ili hemijskim, zbog velike koncentracije puferskih komponenti (kapaciteta), cink se nezavisno od potencijala nalazi kao rastvoran jon,  $\text{Zn(OH)}^+$ , odnosno kompleksni katjon koji nastaje reakcijom (pri malim koncentracijama  $\text{Zn}^{2+}$ ):

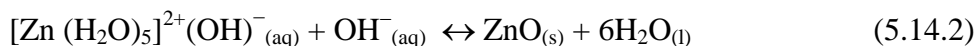


Ravnoteža pri koncentraciji rastvornih vrsta cinka od  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  je na  $\text{pH} \approx 7,8$  a rastvorni kompleks cinka je stabilan za:  $7,8 < \text{pH} < 8,4$ . Opseg stabilnosti ovog kompleksa se proširuje ka većim pH vrednostima.

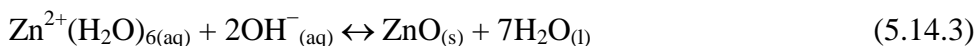


Slika 5.14.3 E-pH dijagram za cink u sistemu Ag-Cu-Zn u hloridnom rastvoru pri molalitetima rastvornih jona datim na slici

Tako je za koncentraciju cink rastvornih vrsta od  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> (tipičnu za korozione procese koji kratko traju ili se odigravaju u velikoj količini rastvora, kao i za kraće anodne polarizacije i/ili iste u oblasti malih potencijala) rastvorni kompleks cinka stabilan sve do približno pH = 10, pri čemu se donja granica ne menja, po ravnoteži:



Veće koncentracije rastvorenog cinka, od npr.  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> na pH vrednosti pufera imaju kao najstabilniju vrstu ZnO, koja nastaje po ravnotežnoj reakciji:



Za konkretnu koncentraciju ( $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) ravnoteža (vidi poglavlje 5.4. slika 5.4.3.) ravnoteža je na pH = 7,61. Sve navodi na zaključak da se uzrok pojave pikova nalazi u reakcijama u kojima učestvuje bakar. Za bakar u istim uslovima (datim na slici 5.14.3), E-pH dijagram je dat na slici 5.4.1.

Kao što se sa nje može videti pri koncentraciji  $\text{CuCl}_2^-$  kompleksa od  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> na pH = 8,1 zavisno od potencijala, stabilne vrste su (samo)  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dok je  $\text{CuCl}_2^-$  kompleks najstabilniji do pH = 7,6 na nižim potencijalima a na višim (ispod pH vrednosti od 7,6 sve do 5,8)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (kao što je prikazano na slici 5.4.2.).

Treba naglasiti da se za čist bakar u hloridnim rastvorima oblast bliska pH = 8 izbegava za fundamentalna istraživanja (i pored značajne činjenice da je to pH vrednost okeanske vode) baš zbog velikih problema vezanih za reproduktabilnost eksperimenata.

Tako je na primer potencijal proboja pasivnog sloja (pitting potencijala) za čist bakar (u odsustvu karbonatnog jona), dobro definisan za pH ~ 7 i za pH od 9, 10 i 11 (uopšte dobro ispitane oblasti i za druge parametre) i ponovo za pH = 13 u širem opsegu koncentracija hloridnih jona na čemu je radio veći broj timova istraživača (Figueroa M.G. i drugi (1986); Gad Allah A.G. i drugi (1991); Gennero de Chialvo M.R. i drugi (1985); Nishikata A. i drugi, (1990) i Qafsaoui W. i drugi (1993)) ali ne i za pH ≈ 8. Obimno istraživanje u ovoj oblasti je urađeno od strane jednog istraživačkog tima (Drogowska i drugi, 1992.) obuhvatilo je pre svega uslove gde je pH = 8 ali je celo istraživanje bilo u oblasti niskih koncentracija hloridnih jona (od 0,001 do 0,1 mol/dm<sup>3</sup>). Ovo je karakteristično i za sve postavljene mehanizme i ispitivanja oksidno/hloridnih filomova na površini metala koji su najmanje zastupljeni i potpuno nerazjašnjeni za ovu oblast pH (King, 2002.).

Prva pretpostavka za pojavu tri pika na polarizacionim krivama (slika 5.14.1) je da su oni vezani za reakcije (date prema ravnotežnom potencijalu od najmanjeg do najvećeg): (5.5.8.), (5.5.16.) i (5.5.15.)

Ravnotežni potencijali ovih reakcija dati su Nernstovim jednačinama (5.5.8a), (5.5.16b) i (5.5.15b) i iznose, redosledom navođenja:

$$463 \text{ mV} - P; 590 \text{ mV} - P \text{ i } 668 \text{ mV} - P \text{ gde je } P = 59,17 \cdot \text{pH} \text{ (mV)}$$

Ovde se treba podsetiti da su ranije TD vrednosti bile nešto drugačije i da su za gore navedene reakcije ravnotežni potencijali bili (Tromans D. i Sun R., 1992.):

$$461 \text{ mV} - P; 730 \text{ mV} - P \text{ i } 607 \text{ mV} - P \text{ gde je } P = 59,17 \cdot \text{pH} \text{ (mV)}$$

gde je reakcija (5.5.16.) imala veći standardni potencijal od (5.5.15) kako je i TD HSC bazi verzija 5.0 (nešto drugačije vrednosti) iz 2006. (HSC Chemistry 6.1, 2007.).

Potencijali pikova očigledno ne odgovaraju ravnotežnim po navedenim jednačinama, bez obzira na TD podatke koji se koriste. Upravo se može primetiti pomeranje potencijala ka pozitivnijim (nevezano za tumačenja svakog od njih, kako je navedeno u nastavku). Ovakvo ponašanje za pikove tumačene nastankom  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuO/Cu(OH)}_2$  nije neuobičajeno i potvrđeno je u više radova (Strehblow H.H. i Titze B., 1980.; Gennero de Chialvo M.R. i drugi, 1984.; Tromans D. and Sun R., 1992.).

Opšte je prihvaćeno da je ovo pomeranje ka pozitivnijim potencijalima vezano za kinetiku formiranja filma što kod oksida uključuje nukleaciju i rast. Nukleacija se kod oksidnih filmova dešava tek kada elektrodni potencijal dostigne vrednost raznotežnog za reakciju nastanka oksida pri definisanim uslovima. Kao što su Tronmas i Sun naveli u svom radu (pri čemu je dobijeno dobro ekperimentalno slaganje sa teorijom), početak pika pasivacije je u korelaciji sa reverzibilnim potencijalom reakcije nastanka oksida a ne sama vrednost pika.

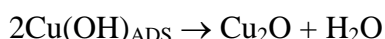
Za reakciju dobijanja (formiranja filma od)  $\text{Cu}_2\text{O}$  reverzibilni potencijal je  $-257$  mV u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (potencijal na svim eksperimentalnim dijagramima, samo je na TD dijagramima u odnosu na vodoničnu). Ova vrednost je nešto negativnija od POK za sve tri elektrode što ne daje mogućnost potvrde teorije. Bliskost POK-a sa ovim potencijalom ukazuje na mogućnost da je i početak nukleacije filma u vezi sa uspostavljanjem POK naročito kod legure V gde je on najnegativniji ( $-244$  mV) i najbliži ravnotežnom potencijalu reakcije. Donekle je manje izraženo kod legura II i III koje imaju gotovo identičan POK ( $-229$  i  $-231$  mV). Ipak, kako je kinetika stvaranja  $\text{Cu}_2\text{O}$  spora za vreme od 30 min. uspostavljanja POK (u puferskom rastvoru se stabilizuje i brže od svih drugih rastvora u kome je ponašanje pri anodnoj polarizaciji istraživano) više se može očekivati da na vrednost POK utiču reakcije adsorpcije jona, pre svega hidroksilnog ali i boratnih jona iz pufera (Gad Allah G.A. i drugi, 1991) i hloridnog jona. Glavne reakcije adsorpcije hidroksilnog i hloridnog jona mogu se prikazati (King F., 2002.) kao:



Pri ovome se treba uzeti u obzir da iako je koncentracija hloridnih jona veća nego hidroksilnih, elektro-adsorpcija prvih je sporija nego drugih. Uopšteno, postoji kompeticija ovih jona za mesta adsorpcije (reakcija 5.14.7.) pri čemu preovlađuje  $\text{CuCl}_{\text{ADS}}$  vrsta u kiselim i neutralnim rastvorima dok  $\text{CuOH}_{\text{ADS}}$  biva preovlađujuća vrsta u alkalnim rastvorima. Očigledno da u blago alkalnim rastvorima obe vrste postoje istovremeno i da upravo ova činjenica utiče na kompleksnost ponašanja.

Formiranje  $\text{Cu}_2\text{O}$  je moguće preko dva mehanizma (King F, 2002.):

- 1) čvrstog stanja (solid-state) gde  $\text{Cu}_2\text{O}$  nastaje dehidracijom reakcijom:



uz paralelno rastvaranje bakra (u kompleks  $\text{CuCl}_2^-$ ).

- 2) proces rastvaranje-taloženje (dissolution-precipitation) koji je mnogo kompleksiji, u kome se  $\text{Cu}_2\text{O}$  formira taloženjem iz rastvorenog jona  $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ , ili hidrolizom  $\text{CuCl}_2^-$ .

Utvrđeno je da mehanizam 2) preovlađuje na  $\text{pH} \geq 9,2$ ; odnosno da je kritična vrednost  $\text{pH}$  za prelaz iz jednog u drugi mehanizam:  $9,2 \pm 0,1$ .

Nastanak  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ADS}}$  u vremenu do postizanja POK kao prekursora formiranja  $\text{Cu}_2\text{O}$  na višem anodnom potencijalu se uklapa u pojavu prvog pika na oko  $-0,15$  V. Sam pik nije jako izražen što je očekivano zbog spore kinetika nastajanja  $\text{Cu}_2\text{O}$  filma (verovatno nepotpuno po površini pri ovoj brzini promene potencijala). Manje izražen pik na leguri V je verovatno uslovljen postojanjem treće faze ( $\beta'$ -mesing).

Formalno se pikovi II i III savršeno uklapaju u TD shemu „po Tromansu“ za formiranje  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  jer je početak rasta pika II za legure II i III na  $-119$  mV vs. ZKE što je ekvivalentno relaciji:

$$601 \text{ mV} - 59,17 \cdot \text{pH} \text{ (vs SVE)}, \text{ a za leguru V } (-112 \text{ mV}): 608 \text{ mV} - 59,17 \cdot \text{pH} \text{ vs SVE}$$

što gotovo savršeno prati relaciju (5.5.15b) za reakciju (5.5.15.). Slično je i u slučaju pika III gde za leguru V početak rasta ovog pika (minimum između pikova II i III) na oko  $+17$  mV vs. ZKE što je ekvivalentno relaciji:

$$737 \text{ mV} - 59,17 \cdot \text{pH}, \text{ dok je za legure II i III min. između pikova na oko } +30 \text{ mV} \text{ što daje relaciju } 750 \text{ mV} - 59,17 \cdot \text{pH}.$$

Ovo se skoro savršeno slaže sa TD relacijom:  $730 \text{ mV} - 59,17 \cdot \text{pH}$  (vs SVE).

Međutim, ovakav zaključak (da su pikovi prosto vezani za reakcije po TD redosledu odigravanja) je isuviše uprošćeno objašnjenje. Ne samo da novi TD podaci ukazuju da se pre CuO dešava formiranje Cu(OH)<sub>2</sub> (što se takođe odlično uklapa u prethodno navedene potencije, prema (5.5.16b)) nego su i brojna ranija istraživanja to pokazala, kako navodi i Tromans, uzimajući kinetiku nastajanja kao dominantan faktor nad termodinamičkim (što kao što se vidi može biti i obostrano).

Lični autorov stav je nešto drugačiji i uslovnjen je činjenicom da je polarizacija, čak i pri brzini promene potencijala od 1 mV/s isuviše brz proces da bi podaci sa PK bili gotovo identični sa TD reverzibilnim potencijalima.

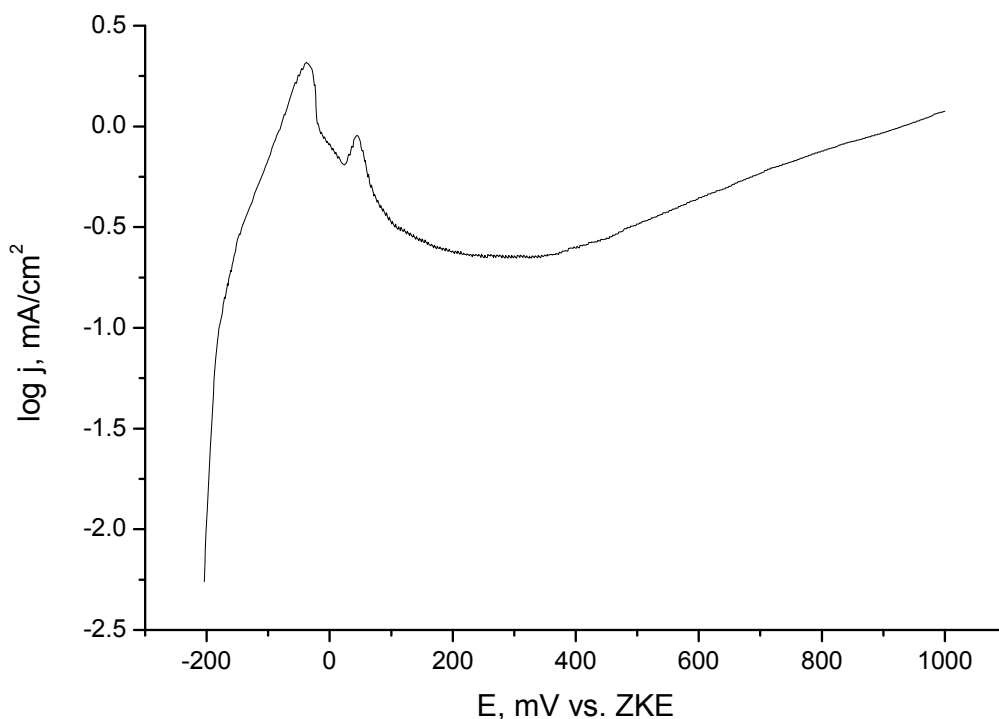
Najverovatnije je da se oba pika (II i III) mogu pripisati reakciji nastajanja Cu(OH)<sub>2</sub> i da nijedan od njih nije u direktnoj vezi sa nastankom CuO (iako je moguće da se i formiranje ovog oksida dešava kao sporedna reakcija, naročito pri nastanku pika III).

Ovo je u skladu da brojnim istraživanjima (navedenim u King F., 2002.) gde je utvrđeno da film Cu(OH)<sub>2</sub> može biti dvoslojan a svakako je nakon nastanka Cu(II) filma film na površini dvoslojan jer se Cu(II) delom formira preko Cu(I). Pri tome unutrašnji sloj Cu(OH)<sub>2</sub>, bar delom, nastaje oksidacijom postojećeg Cu<sub>2</sub>O po reakciji (5.5.16.) a delom direktnom oksidacijom sa Cu površine. Spoljni Cu(OH)<sub>2</sub> film se formira mehanizmom rastvaranje-taloženje (dissolution-precipitation) i ostavlja porozni delimično rastvoreni Cu<sub>2</sub>O sloj u direktnom kontaktu sa površinom bakra.

Ovo je potupuno u skladu sa izgledom PK na slici 5.14.2 gde se zapažaju oscilacije potencijala već u silaznom delu trećeg pika (ima ih već od pojave pika II ali se to može uočiti samo pri velikom povećanju slike) što je naročito izraženo kod legure V. Osim toga to se pojavljuje kod svih legura pri pseudo-pasivnoj gustini struje (oblast ravnoteže rastvaranja i taloženje). Uz to, i same vrednosti (j) u oblasti njene stabilnosti na dijagramu 5.14.2. koje su reda veličine mA/cm<sup>2</sup> potvrđuju postojanje veoma poroznog filma, što je po navedenim teorijama pre svega delimično rastvoren, porozan i veoma tanak film Cu<sub>2</sub>O u direktnom kontaktu sa bakrom.

Razlika u anodnom potencijalu koji je od 10 do 20 mV pozitivniji od TD za početak rasta drugog pika i 70 do 80 mV za treći pik su posledica kinetike nukleacije i rasta kao i preklapanja pikova (reakcija, tj. reakcionih mehanizama) što je naročito izraženo kod trećeg pika (između pikova dva i tri).

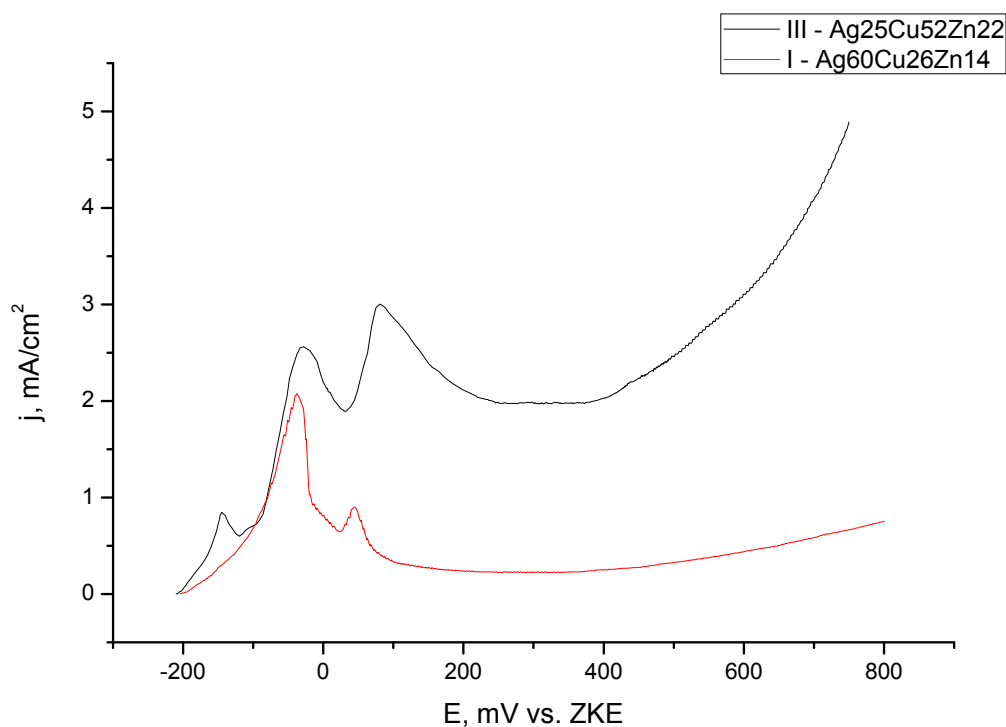
Polarizaciona kriva za leguru I se značajno razlikuje od prethodne tri ali samo na potencijalima bliskom POK. Zavisnost ( $j$ ) od potencijala pri brzini promene od 1 mV/s prikazana je na slici 5.14.4.



Slika 5.14.4. Anodna polarizaciona kriva za leguru (I) u puferisanom rastvoru NaCl, konc. 3,5% (mas.), pH=8,1; brzina promene potencijala: 1 mV/s

Najznačajnija promena u odnosu na ostale tri legure sistema Ag-Cu-Zn je to da se ne pojavljuje prvi pik na dijagramu. Izostanak prvog pika je uslovljen činjenicom da je POK za leguru I (Ag60Cu26Zn14) u 3,5% NaCl boratnom puferском rastvoru (pH=8,1) jako blizu oblasti potencijala pika i iznosi  $-210$  mV. Tafelova zavisnost je u jako kratkoj oblasti potencijala (pre početka rasta prvog pika na dijagramu koji odgovara pikovima II ostalih legura) tako da je Tafelov nagib moguće odrediti samo uz veliku grešku. U ovom istraživanju je utvrđeno da je  $\beta_a = 66 \pm 3$  mV/dek. pri čemu su pet merenja značajno odstupala, u opsegu od 63 do 68,5 mV/dek. uz  $\sigma_{n-1} = 2,81$  mV/dek.

Mogu se primetiti oscilacije u ( $j$ ) u oblasti potencijala prvog pika ostalih legura a kasnije u širokom opsegu potencijala od promene silaznog dela prvog pika (za leguru I) sve do potencijala posle proboja površinskog filma sve do približno 0,6 V što se mnogo bolje zapaža na dijagramu gde je ( $j$ ) dato linearno, slika 5.14.5.



Slika 5.14.5. Anodna polarizaciona kriva za legure I i III u pufersanom rastvoru NaCl, konc. 3,5% (mas.), pH=8,1; brzina promene potencijala: 1 mV/s

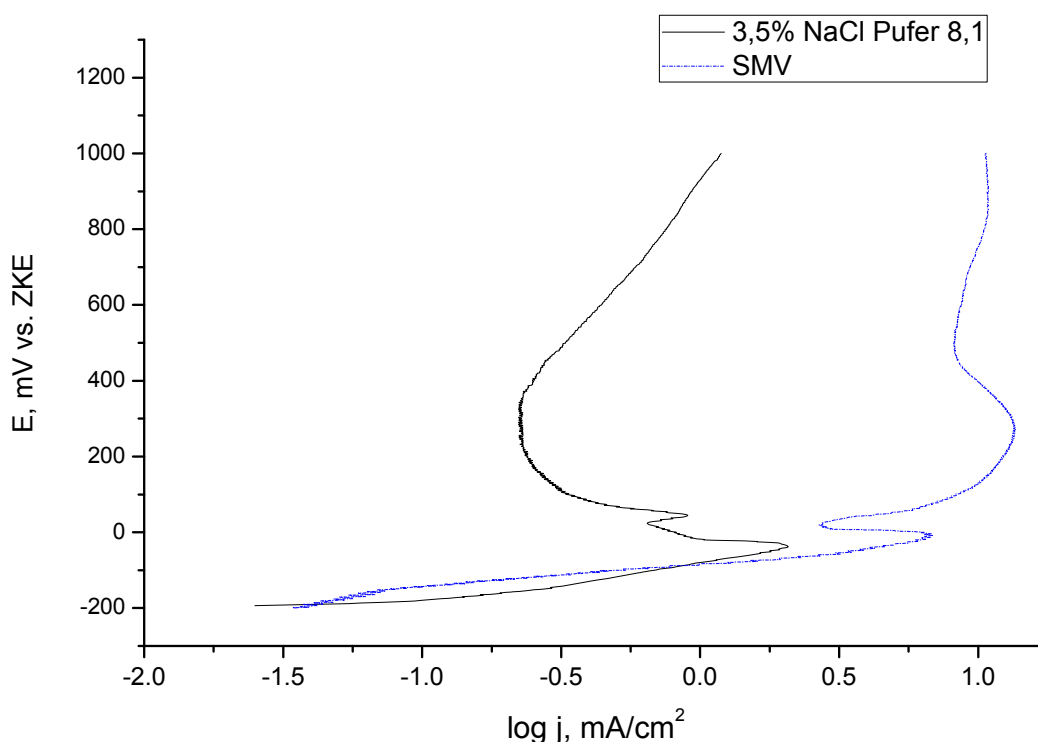
Na slici su date uporedo polarizacione krive za leguru I i III gde se jasno uočavaju pomenute razlike ali još više njihova velika sličnost. Prvi pik za leguru III kod legure I izostaje ali je prvi pik za PK legure I na izuzetno sličnom potencijalu ( $-38$  mV u odnosu na  $-30$  mV kod legure III, ali je kod legure V on tačno između na  $-34$  mV). Detaljnijim pregledom slike 5.14.5. uočava se nagli porast (nenaglašena tačka infleksije) gustine struje na oko  $-125$  mV, što se može uzeti kao početak nukleacije za formiranje površinskog filma  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  što odgovara relaciji  $595 \text{ mV} - 59,17 \cdot \text{pH}$  (vs SVE) što je još bliže TD (reverzibilnom) potencijalu. Verovatno je da se većim delom nego kod ostalih legura  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  stvara direkto sa površine, ali da ne treba isključiti reakciju (5.5.16.) ne samo zbog dobrog slaganja sa TD potencijalom nego zato što se i pored izostanka pika  $\text{Cu}_2\text{O}$  verovatno stvara u oblasti između  $-175$  mV i  $-148$  mV što se uočava i povećanjem brzine porasta gustine struje sa kratkim ramenom (nekoliko mV) na kraju ove oblasti.

Vrednost ( $j$ ) prvog pika (koji odgovara drugom kod ostalih legura) je  $2,08 \text{ mA/cm}^2$  što je više nego kod legure II i vrlo blisko onom kod legure III. Ovo je u skladu sa PK i lako se može povezati sa odsustvom prvog pika. Minimum između dva pika je kod legure I na potencijalu od  $+23$  mV što nešto niže ali veoma blisko ostalim legurama sistema.



Drugi pik kod legure I je znatno manjeg intenziteta nego kod svih ostalih i manji je (približno dvostruko) od prvog pika, što je značajno drugačije nego kod legura III i V a ponovljeno je samo kod legure II. Takođe je i potencijal na kome se pojavljuje nešto negativniji od drugih legura ( $\approx 45$  mV).

Oblast stabilne struje je na sličnim vrednostima potencijala (od +0,2 do +0,4 V) kao kod legure II uz značajno manju vrednost ( $j$ ) koja je skoro red veličine manja od one kod legure III, kako je prikazano na slici 5.14.5. Ova oblast je najbliža, od svih legura, pravoj pasivacionoj gustini struje ( $j \approx 0,23$  mA/cm<sup>2</sup>). Porast gustine struje je najmanje strm i na potencijalu od +0,8 V je ona tek trostruka u odnosu na kvazi-pasivacionu. Ovakvo ponašanje ukazuje na proboj filma na više pojedinačnih mesta male površine. Kod ostalih legura osim piting korozije, mnogo strmiji porast gustine struje ukazuje i na rastvaranje površinskog filma i/ili odvajanje većih delova njegove površine.



Slika 5.14.6. Anodne polarizacione krive za leguru I u puferisanom rastvoru NaCl, konc. 3,5% (mas.), pH=8,1 i sintetičkoj morskoj vodi iste pH vrednosti; brzina promene potencijala: 1 mV/s

Na slici 5.14.6. su uporedno prikazane polarizacione krive za leguru I u dva različita rastvora, SMV i boratnom puferu. Oba rastvora su imala pH = 8,1. Boratni pufer je sadržao 3,5% mas. a sastav sintetičke morske vode je dat u poglavlju 5.2.

Jasno se uočava potpuno različit mehanizam nastanka površinskog sloja. Kod SMV je on sastavljen pretežno od CuCl i velike je poroznosti. U puferskom rastvoru je površinski film pretežno oksidni sa većom zaštitom površine. Prvi pik je relativno sličnog izgleda ali je kod puferskog rastvora na oko 30 mV negativnijem potencijalu uz nešto više od 3 puta manji intenzitet.

Na potencijalu od oko +0,27 V je najveća razlika u (j) na ove dve PK, gde se nalazi pasivaciona oblast u puferskom rastvoru a vrh strujnog talasa u SMV. Ovde se gustine stuje razlikuju gotovo dva reda veličine, nakon čega se ova razlika smanjuje progresivno sa povećanjem potencijala ali ostaje red veličine manja kod puferskog rastvora.

Ovo nesumnjivo ukazuje na različitu strukturu i sastav površinskog filma na istoj leguri, gde je u SMV pretežno CuCl koji se na višim potencijalima delimično rastvara a delimično prelazi u okside ali bez bitno pojačanog zaštitnog efekta do kraja intervala na dijagramu. U puferskom rastvoru se može pretpostaviti da površinski film uglavnom čine oksidi. Nakon oblasti stabilne struje površinski film gubi svoja zaštitna svojstva, povećanjem svoje poroznosti ili manjim oštećenjima nastalim piting korozijom ili rastvaranjem površinskog filma u rastvorne vrste.

Više detalja moraju pružiti dalja istraživanja uz korišćenje drugih metoda, koje se najčešće koriste za karakterizaciju površinskih filmova, kao što su XRD (X-ray Diffraction), Raman spektroskopija, AFM (Atomic Force Microscopy) i XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Na koroziorno ponašanje pri anodnoj polarizaciji ukazuju i rezultati analize rastvora, tabele 5.14.1 i 5.14.2.

Tabela 5.14.1. Promena pH vrednosti pri anodnoj polarizaciji pri brzini promene potencijala od 1 mV/s u pufersanom NaCl rastvoru za različite legure

Legura	Početak	Kraj	Razlika
Ag60Cu26Zn14 (I)	8,105	8,123	+0,018
Ag43Cu37Zn20 (II)	8,105	8,128	+0,023
Ag25Cu52,5Zn22,5 (III)	8,105	8,132	+0,027
Ag40Cu30Zn30 (V)	8,105	8,154	+0,049

Sama pH vrednost je očekivano skoro nepromenjena i u okviru je statističke greške ali se ipak može izvući pravilnost da uvek teži većim vrednostima (zbog utroška hidroksilnog jona pri formiranju oksida bakra ali i rastvornog kompleksa cinka). Ipak, veliki puferski kapacitet dovodi do toga da je jedino značajnije odstupanje zabeleženo kod legure V (Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub>). Ostale razlike su slične ili manje nego kod prirodnih morskih voda i značajno manje nego kod SMV.

Tabela 5.14.2. Analiza rastvora nakon anodne polarizacije za leguru II u 3,5% NaCl pufersanom rastvoru (boratni pufer konc. 0,20 mol/dm<sup>3</sup>)

Koncentracija metala u rastvoru	Cu, ppm	Zn, ppm	Ag, ppm
3,5% rastvor NaCl, Boratni pufer pH = 8,1 legura II (Ag <sub>43</sub> Cu <sub>37</sub> Zn <sub>20</sub> )	0,35	4,11	0,005

Kao što je dato u tabeli 5.14.2. pri snimanju polarizacione krive u boratnom puferu (3,5% NaCl) dolazi do značajnijeg rastvaranja cinka pri čemu je koncentracija dovoljno niska da se zadrži stabilnost rastvorog hidratisanog kompleksa (jednačina 5.14.2.). Ovakav rezultat ukazuje da je na samoj elektrodi održana konstantna pH vrednost i da ona ne varira više od par desetih delova pH vrednosti (manje od reda veličine hidroksilnih jonova). Za polarizaciju u pufersanom rastvoru NaCl dobija se faktor decinkacije:  $Z = 26,2$ . Ovo je značajno više od svih ostalih rastvora i red veličine više od SMV gde je za leguru II faktor decinkacije imao najveću vrednost (2,70).

Mala koncentracija bakra ukazuje i potvrđuje da pri anodnoj polarizaciji dolazi do stvaranja oksida/hidroksida bakra, Cu<sub>2</sub>O i najverovatnije samo Cu(OH)<sub>2</sub>. Malo rastvorenog bakra je verovatno u obliku hloridnog kompleksa i iz CuCl<sub>ADS</sub> vrste kao prekursora, pri čemu se verovatno deo Cu<sub>2</sub>O formira hidrolizom CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> kompleksa. Vrednost koncentracije bakra iz tabele 5.14.2. je za red veličine manja nego u ostalim rastvorima i istim uslovima polarizacije.

## 6. ZAKLJUČAK

Kombinacijom piro, hidro i elektrometalurških postupaka dobijeni su bakar, srebro i cink visoke čistoće, koji su korišćeni za sintezu dvo i trokomponentnih legura iz sistema Ag-Cu-Zn. Nakon topljenja, livenja i homogenizacionog žarenja dobijene su trokomponentne legure sastava: Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub>, Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub>, Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub> i Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub> kao i dvokomponentne legure sastava Cu<sub>72</sub>Zn<sub>28</sub> i Ag<sub>91</sub>Zn<sub>9</sub>, koje su korišćene u daljim eksperimentima. Sve dobijene legure su dvofazne i sastoje se iz faze bogate na srebru (Ag) i bogate na bakru (Cu).

Na osnovu termodinamičke analize, elektrohemijskih merenja (merenje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička metoda, linearna polarizacija, ciklična voltometrija, hronoamperometrija) i površinske karakterizacije (SEM/EDS analizom, rentgenskom difrakcionom metodom, Raman spektroskopija i MALDI masena spektrometrija) mogu se izvesti sledeći zaključci:

- (1) Smanjenje koncentracije rastvorenog kiseonika deaeracijom rastvora smanjuje korozione struje i pomera korozioni potencijal u negativnom smeru kod svih ispitivanih legura. Katodni Tafelov nagib ima veću vrednost (manju apsolutnu) u deaerisanim rastvorima. Anodni Tafelov nagib je u aerisanim rastvorima manji osim kod legura Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub> i Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub>.
- (2) Polarizacione krive za svaku od legura u deaerisanim i aerisanim nepuferisanim 3,5% rastvorima NaCl imaju sličan izgled i osobine. Polarizacione krive legura Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> i Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub> pokazuju identične karakteristike. Legura Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub> nema oba manje izražena pika već samo jedan, a Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub> legura ima samo karakterističan prvi pik i minimum koji sledi uz široki strujni talas koji obuhvata i oblast manje izraženih pikova. Gustine struja prvog pika povezanog sa nastankom CuCl filma su slične za sve četiri legure a na potencijalima pozitivnijim od minimuma nakon ovog pika samo gustine struje su značajno manje samo kod legure Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub>. Sve ovo ukazuje na isti mehanizam korozije prilikom anodne polarizacije koji se različito ispoljava zbog različitih odnosa (Ag) i (Cu) faze u legurama i drugačijeg sastava obe faze kod

legure Ag<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Zn<sub>30</sub> kao i prisustva treće faze ( $\beta'$ -CuZn) koja dodatno utiče na razlike prilikom polarizacije ove legure od ostalih tri.

- (3) U 3,5% NaCl rastvoru na cikličnim voltamogramima kod legure Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> pojavljuju se tri anodna pika na nižim brzinama promene potencijala a dva pika na visokim brzinama skeniranja. Kod legura Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub> i Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub> se uvek pojavljuju samo dva anodna pika pri skeniranju u anodnom smeru. Nakon pojave pikova a na potencijalu od približno +0,4 V na svim brzinama i kod svih legura pojavljuje se strujni plato pri CV merenjima. Pri skeniranju u katodnom smeru pojavljuje se invertni anodni pik, kod legura Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> i Ag<sub>25</sub>Cu<sub>52,5</sub>Zn<sub>22,5</sub> pri svim ispitivanim brzinama a kod legure Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub> samo pri manjim brzinama.
- (4) Na manje porozan površinski film u deaerisanim rastvorima ukazuju niže gustine struje na polarizacionim krivama i anodnim delovima cikličnih voltamograma.
- (5) Faze legura pokazuju različito ponašanje pri anodnoj polarizaciji. Iz bakrom bogate (Cu) faze Cu i Zn se istovremeno rastvaraju na potencijalima pozitivnijim od -0,15 V. Na potencijalu od približno 0 V dolazi do formiranja CuCl filma u svim ispitivanim rastvorima, osim boratnog pufera sa 3,5% NaCl. Na višim potencijalima od prvog pika na polarizacionim krivama i CV dolazi do formiranja kompleksog višeslojnog filma. XRD pokazuje da se on sastoji od CuCl i zink hidrokshlorida i male količine Cu<sub>2</sub>O, koji se verovatno stvara u porama filma hidrolizom hloridnih kompleksa bakra i jednim delom oksidacijom sa površine koja nije homogeno pokrivena CuCl filmom koji se stvara i na višim potencijalima, na šta ukazuju rezultati SEM/EDS analize.
- (6) Faza bogata srebrom (Ag) u trojnim legurama sistema Ag-Cu-Zn se ponaša slično binarnoj leguri Ag-Zn i podložna je procesu izluženja manje plemenite komponente (dealloying) što nedvosmisleno potvrđuje XRD analiza a na šta ukazuju i SEM snimci. XRD i SEM/EDS analize ukazuju na postojenje sloja čistog srebra preko (Ag) faze, koji može da nastane redepozicijom srebra ili (verovatnije) potpunim selektivnim rastvaranjem cinka i bakra iz ove faze.

- 
- (7) Primarno rastvranje faze bogate bakrom (Cu i Zn) na potencijalima do prvog anodnog pika je dokazano SEM snimcima. Na ovakvo ponašanje ukazuje i oblik polarizacionih krivih i XRD analiza nakon potenciostatskih merenja. Mali faktor decinkacije dobijen pri polarizacionim i potenciostatskim merenjima uz dokazanu (na Ag-Zn leguri) decinkaciju (Ag) faze, dodatno podržava ovakav zaključak.
- (8) Poroznost površinskog filma na koju ukazuju polarizacione i CV krive je potvrđena SEM slikama. Ona je uzrokovana dealloying-om kod (Ag) faze i formiranjem CuCl taloženjem iz rastvora. Na poroznost dodatno utiče i hemijski mehanizam formiranja nerastvornih cink hidrosihlorida. Nastali površinski filmovi imaju slabo zaštitno dejstvo.
- (9) Raman spektroskopija, kao i MALDI spektrometrija anodnog filma potvrđuju rezultate XRD analize. Ove metode dodatno ukazuju na postojanje AgCl u anodnom filmu kod legura Ag-Cu-Zn sistema, kao i CuO/Cu(OH)<sub>2</sub>.
- (10) Mehanizam korozije pri anodnoj polarizaciji legura sistema Ag-Cu-Zn u morskoj vodi je sličan mehanizmu u 3,5% NaCl rastvoru.
- (11) Nepuferisani rastvor NaCl (3,5%, što bliži salinitetu morske vode) može dobro da simulira rastvore prirodnih morskih voda, naročito za određivanje osnovnih korozionih parametara kod legura sistema Ag-Cu-Zn, u okolini potencijala otvorenog kola i pri malim odstupanjima od njega. Morske vode većeg saliniteta od prosečnih 35‰ se u ove svrhe, verovatno, bolje mogu simulirati 4% rastvorom NaCl. U anodnom smeru se dobri rezultati sa rastvorom veće koncentracije NaCl mogu dobiti sve do kraja oblasti ograničene minimumom nakon pojave prvog pika polarizacione krive, što je oblast prirodnih korozionih procesa.
- (12) Sintetička morska voda bolje simulira prirodne morske vode, naročito pri anodnoj polarizaciji. Razlika pri nižim anodnim potencijalima nije velika (u odnosu na 3,5% rastvor natrijum hlorida) ali je sličnost značajnija na visokim anodnim potencijalima gde je ponašanje bliže prirodnim morskim vodama sličnog saliniteta.

- (13) Koroziona struja određenja Tafelovom ekstrapolacijom raste u nizu: 3,5% rastvor NaCl, SMV i prirodna morska voda; potencijal otvorenog kola opada u istom nizu. Ovo ukazuje da su SMV i prirodne morske vode malo korozivniji medijumi od slanog rastvora. Ipak, ovo važi samo za kratke ekspozicije ovim rastvorima. Zbog veće otpornosti pri anodnoj polarizaciji, može se očekivati manja korozija u morskim vodama pri dužem izlaganju. Ovim su potvrđeni literaturni navodi rezultata istraživanja korozije u morskoj vodi u dugim vremenskim intervalima.
- (14) Polarizaciona merenja u boratnom puferu pH vrednosti 8,1 koji sadrži 3,5% (mas.) NaCl pokazuju potpuno drugačije ponašanje trojnih legura Ag-Cu-Zn od svih ostalih rastvora. Na polarizacionoj krivoj pri brzini promene potencijala od 1 mV/s dobijaju se tri pika kod svih legura osim Ag<sub>60</sub>Cu<sub>26</sub>Zn<sub>14</sub>. Ovo je uslovljeno malom razlikom između potencijala otvorenog kola ove legure i prvog pika koji odgovara nastanku Cu<sub>2</sub>O. Druga dva pika mogu se povezati sa nastankom Cu(OH)<sub>2</sub> i CuO. Oksidni filmovi su verovatno manje porozni i više štite površinu legura tako da su gustine struje značajno (red veličine) niže u odnosu na druge rastvore, na potencijalima pozitivnijim od minimuma nakon prvog anodnog pika. Intenziteti pikova u puferisanom NaCl rastvoru su nekoliko puta niži nego u ostalim rastvorima što ukazuje na njihovu drugačiju prirodu nego kod svih ostalih hloridnih rastvora. Veliki faktor decinkacije izračunat na osnovu rezultata hemijske analize rastvora, koji je za red veličine veći nego u ostalim rastvorima, potvrđuje da se cink rastvara do dvovalentnog oblika a da je površinski film sastavljen uglavnom od nerastvornih jedinjenja bakra, verovatno oksida i hidratiranih oksida (hidroksida).

## 7. LITERATURA

- 1) Abd El Aal E. E., On the pitting corrosion currents of zinc by chloride anions, *Corrosion Science* 46 (2004) 37–49
- 2) Abdul Azim A. A., Shalaby L. A., Abbas H., Mechanism of the Corrosion Inhibition of Zn Anode in NaOH by Gelatine and some Inorganic Anions, *Corros. Sci.* 14 (1974) 21–24
- 3) Alonso C., Salvarezza R.C., Vara J. M., Arvia A. J., The Mechanism of Silver(I) Oxide Formation on Polycrystalline Silver in Alkaline Solution. Determination of Nucleation and Growth Rates, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 489–496
- 4) Ambrow J. and Barralias R. G., The Electrochemical Formation of Ag<sub>2</sub>O in KOH Electrolyte, *Electrochimica Acta* 19 (1974) 781–786
- 5) Andrews K. W., Davies H. E., Hume-Rothery W., Oswin C.R., The equilibrium diagram of the system silver-zinc, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 177 (1941) 149–167
- 6) Anthony J., Cutie and Bartley J. Sciarrone, Re-evaluation of pH and tonicity of pharmaceutical buffers at 37°, *Journal of Pharmaceutical Sciences* Volume 58 (1969) 990–993
- 7) Antonijević M., Alagić S., Petrović M., Radovanović M., Stamenković A., The Influence of pH on Electrochemical Behavior of Copper in Presence of Chloride Ions, *International Journal of Electrochemical Science* 4 (2009) 516–524
- 8) Antonijević M. M. i Petrović M. B., Copper Corrosion Inhibitors. A review, *International Journal of Electrochemical Science* 3 (2008) 1–28
- 9) Apak R., Hizal J., Ustaer C., Correlation between the Limiting pH of Metal Ion Solubility and Total Metal Concentration, *Journal of Colloid and Interface Science* 211 (1999) 185–192
- 10) Appelt K., Malanowski L., A Cylindrical R-20 Size Zinc-Air Primary Cell, *Journal of Power Sources* 4 (1979) 91–95
- 11) Arjmand F. and Adriaens A., Influence of pH and Chloride Concentration on the Corrosion Behavior of Unalloyed Copper in NaCl Solution: A Comparative Study Between the Micro and Macro Scales, *Materials* 5 (2012) 2439–2464



- 12) Assaf F.H., Zaky A.M., Abd El-Rehim S.S., Cyclic voltammetric studies of the electrochemical behaviour of copper-silver alloys in NaOH solution, *Applied Surface Science*, 187, (2002), 18–27
- 13) Autengruber R., Luckeneder G., Hassel A. W., Corrosion of press-hardened galvanized steel, *Corrosion Science* 63 (2012) 12–19
- 14) Awadh S. M., Al Kharafi F. M., Ateya B. G., Selective dissolution of Alpha Brass in Acid Noncomplexing Media, *J. Electrochem. Soc.* 56 (2009) C114–C121
- 15) Bacarella L. and Griess J. C., The Anodic Dissolution of Copper in Flowing Sodium Chloride Solutions Between 25° and 175°C, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 459–465
- 16) Balakrishnan K. and Venkatesan V. K., Cathodic reduction of oxygen on copper and brass, *Electrochimica Acta* 24 (1979) 131–138
- 17) Bao X., Muhler M., Schedel-Niedrig, Schlögl R., Interaction of oxygen with silver at high temperature and atmospheric pressure: A spectroscopic and structural analysis of a strongly bound surface species, *Physical Review B* 54 (1996) 2249–2262
- 18) Bard A.J. and Faulkner L.R., „Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications“, New York, Wiley, 2000
- 19) Barranco V., Feliu Jr. S., Feliu S., EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings, *Corrosion Science* 46 (2004) 2203–2220
- 20) Bashitialshaaer R.A.I., Persson K.M., Larson M., Estimated Future Production of Desalinated Seawater in the MENA Countries and Consequences for the Recipients, IDA World Congress – Atlantis, The Palm – Dubai, UAE November 7–12, 2009.
- 21) Bastos M.C., Proença L.F.A., Neto M.M.M., Fonseca I.T.E., Electrochemical studies on the corrosion of brass in seawater under anaerobic conditions, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 121–131
- 22) Baugh L. M. i Lee J. A., Differential Capacitance of Polycrystalline Zinc Part I. Effect of pH and Ammonium Ions, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 48 (1973) 55–61
- 23) Baugh L. M., Corrosion and Polarization Characteristics of Zinc in Neutral-Acid Media – I. Pure Zinc in Solutions of Various Sodium Salts, *Electrochimica Acta* 24 (1979) 657–667

- 
- 24) Bernard M. C., Hugot-Le Goff A., Massinon D., Phillips N., Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ raman spectroscopy, *Corros. Sci.*, 35 (1993) 1339–1349.
  - 25) Bessone J. B., Suarez R. A. B., de Micheli S. M., Sea Water Testing of Al-Zn, Al-Zn-Sn, and Al-Zn-In Sacrificial Anodes, *Corrosion* 37 (1981) 533–540
  - 26) Bianchi G. and Longhi P., Copper in Sea-Water, Potential-pH diagrams, *Corrosion Science* 13 (1973) 853–864
  - 27) Bianchi G., Fiori G., Longhi P., Mazza F., Horse Shoe Corrosion of Copper Alloys in Flowing Sea Water: Mechanism and Possibility for Cathodic Protection Condenser Tubes in Power Stations, *Corrosion-NACE* 34 (1978) 396–406
  - 28) Bing A., Xiong-hui C., Feng-shun W., Yi-ping W., Preparation of micro-sized and uniform spherical Ag powders by novel wet-chemical method, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) 1550–1554
  - 29) Birss V. I. and Smith C. K., The Anodic Behavior of Silver in Chloride Solutions–I. The Formation and Reduction of Thin Silver Chloride Films, *Electrochimica Acta* 32 (1987) 259–268
  - 30) Birss V. I. and Wright G. A., The kinetics of silver bromide film formation on the silver anode, *Electrochimica Acta* 27 (1982) 1429–1437
  - 31) Blanco M. I., The economics of wind energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 1372–1382
  - 32) Blurton K.F. and Sammells A.F., Metal/Air Batteries: Their Status And Potential – A Review, *Journal of Power Sources* 4 (1979) 263–279
  - 33) Bockris J. O'M., Conway B. E., Yeager E., White R. E., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 4: Electrochemical Materials Science, Plenum Press, New York and London, 1981.
  - 34) Boden P. J., Corrosion of Cu and Cu-Base Alloys Under Conditions of Boiling Heat Transfer – II. Corrosion Of Cu-Base Alloys, *Corrosion Science* 11 (1971) 363–370
  - 35) Bolton E. A., The Removal of Red Stains from Brass, *The Journal of the Institute of Metals*, Volume XXXIII, no. 1, 143–157, 1925.

- 
- 36) Bondybey V. E. i English J. H., Structure of CuO, and Its Photochemistry in Rare Gas Matrices, *Journal of Physical Chemistry* 88 (1984) 2247–2250
  - 37) Boshkov N., Galvanic Zn–Mn alloys electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability, *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003) 217–226
  - 38) Boshkov N., Petrov K., Vitkova S., Nemska S., Raichevsky G., Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn–Co and their influence on the protective ability, *Surface Coating Technology* 157 (2002) 171–178
  - 39) Boto K. G. i Williams L. F.G., Rotating Disc Electrode Studies of Zinc Corrosion, *Journal of Electroanaly Chemistry* 77 (1977) 1–20
  - 40) Bozzini B., Giovannelli G., Mele C., Electrochemical dynamics and structure of the Ag/AgCl interface in chloride-containing aqueous solutions, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4619–4627
  - 41) Bozzini B., Giovannelli G., Mele C., Brunella F., Goidanich S., Pedferri P., An investigation into the corrosion of Ag coins from the Greek colonies of Southern Italy. Part I: An in situ FT-IR and ERS investigation of the behaviour of Ag in contact with aqueous solutions containing 4-cyanopyridine, *Corrosion Science* 48 (2006) 193–208
  - 42) Braun M. and K. Nobe, Electrodeposition kinetics of copper in acidic chloride solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 126 (1979) 1666–1671
  - 43) British Standard, BS EN 1978:1998, Copper and copper alloys – Copper cathodes, BSI publication, 1998
  - 44) Bro P. and Marincic N., The high rate oxidation of silver electrodes in chloride solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 116 (1969) 1338–1341
  - 45) Brolo A.G. and Sharma S.D., Using probe beam deflection (PBD) to investigate the electrochemical oxidation of silver in perchlorate media in the presence and absence of chloride ions, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1375–1384
  - 46) Brown S.G.R. and Barnard N.C., 3D computer simulation of the influence of microstructure on the cut edge corrosion behaviour of a zinc aluminium alloy galvanized steel, *Corrosion Science* 48 (2006) 2291–2303

- 
- 47) Bugarinović S., Grekulović V., Rajčić-Vujasinović M., Stević Z., Stanković Z., Elektrohemijsko dobijanje i karakterizacija bakar(I) oksida, *Hemijska industrija* 63 (2009) 201–207
- 48) Burgess C. F., A Practical Utilization of the Passive State of Metals, *Transaction of the American Electrochemical Society* 4 (1903) 31–36
- 49) Burstein G.T. and Misra R. D. K., Electrochemistry of Scratched Silver Electrodes in Chloride Solutions, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 363–369
- 50) Cachet C., Epelboin I., Keddam M. and Wiart R., The Ag/Ag<sup>+</sup> System: An Impedance Model For Nucleation And Growth, *J. Electroanal. Chem.* 100 (1979) 745–757
- 51) Cachet C., Froment M., Wiart R., Application De La Microscopie Electronique, Des Mesures D'impedance Et Des Radiotraceurs A L'etude Du Comportement De L'interface Ag<sup>+</sup>/Ag Monocristallin, *Electrochimica Acta* 21 (1976) 879–888
- 52) Cachet C., Froment M., Wiart R., Electrocrystallisation Et Dissolution Anodique D'un Monocristal D'argent En Milieu Nitrate D'argent Acidifie: Aspects Cinetiques Et Morphologiques, *Electrochimica Acta* 24 (1979) 713–722
- 53) Calandra A.J., de Tacconi N.R., Pereiro R., Arvia A.J., Potentiodynamic current/potential relations for film formation under ohmic resistance control, *Electrochimica Acta* 19 (1974) 901–905
- 54) Cao W., Chen S.-L., Zhang F., Wu K., Yang Y., Chang Y.A., Schmid-Fetzer R., Oates W.A., PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation, *Calphad* 33 (2009) 328–342
- 55) Carragher U., An Electrochemical Investigation into the Corrosion Protection Properties of Coatings for the Active Metal Copper, Doctoral Thesis, National University of Ireland, Maynooth, Ireland, 2013.
- 56) Chadwick D., Hashemi ., Adsorbed Inhibitors Studied by Electron Spectroscopy: Benzotriazole on Copper and Copper Alloys, *Corros. Sci.* 18 (1978) 39–51
- 57) Chang Y. A., Golberg D., Neumann J. P., Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Ternary Copper-Silver Systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6 (1977) 621–673

- 
- 58) Charles A. Rose, Electrolytic refining of brass, No. 418158, 1933.
- 59) Chen S., Wu B., Cha C., The time-resolved EQCM and study of the kinetics of silver(I) oxide formation on a polycrystalline silver electrode in alkaline solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 420 (1997) 111–118
- 60) Chernov B. B., Kuzovleva K. T., Ovsyannikova A.A., Corrosion Behavior of Copper in 3% Sodium Chloride Solution and Seawater, *Protection of Metals (English translation of Zashchita Metallov)* 21 (1985) 42–46
- 61) Chicoa B., Fuente D., Almeida E., Morcillo M., González J. A., Otero E., Lap-joint corrosion of precoated materials for building applications, *Surface & Coatings Technology* 190 (2005) 65–74
- 62) Cleveland C., Moghaddam S., Orazema M. E., Nanometer-Scale Corrosion of Copper in De-Aerated Deionized Water, *Journal of Electrochemical Society* 161 (2014) C107–C114
- 63) Compaan A., Cummins H. Z., Resonant quadrupole-dipole Raman scattering at the 1S yellow exciton in Cu<sub>2</sub>O, *Phys. Rev. Lett.*, 31 (1973) 41–44
- 64) Crose S. M., Patent Pub. No. US6841012 B2, Jan 11, 2005
- 65) Crousier J., Pardessus L., Crousier J. P., Voltammety study of copper in chloride solution, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 1039–1042
- 66) Crundwell F. K., The anodic dissolution of copper in hydrochloric acid solutions, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 2707–2714
- 67) Culkin F. and Cox R. A., Sodium, potassium, magnesium, calcium and strontium in sea water, *Deep-Sea Research*, 13 (1966) 789–804
- 68) Culkin F., Smed J., The history of standard seawater, *Oceanol. Acta*, 2 (1979) 355–364
- 69) Curkovic H. O., Lisac E. S., Takenouti H., The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corros. Sci.* 52 (2010) 398–405
- 70) Dafydd H., Worsley D.A., McMurray H.N., The kinetics and mechanism of cathodic oxygen reduction on zinc and zinc–aluminium alloy galvanized coatings, *Corrosion Science* 47 (2005) 3006–3018
- 71) de Rooij A., The Oxidation of Silver by Atomic Oxygen, *ESA Journal* 13 (1989) 363–382

- 
- 72) Despić A. R. i Bockris J. O'M., Kinetics of the Deposition and Dissolution of Silver, *Chemical Physics - CHEM PHYS* 32 (1960) 389–402
- 73) Despić A., “Osnove elektrohemijske”, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2000.
- 74) Development of an Improved Cyanide-free Silver Electrolyte, 20 June 2012 BY Margit Clauss, Adolphe Foyet and Wan Zhang, Interconnection Technologies, Dow Electronic Materials, The Dow Chemical Company Grossmatte 4, CH-6014 Lucerne, Switzerland
- 75) Diler E., Lescop B., Rioual S., Nguyen Vien G., Thierry D., Rouvellou B., Initial formation of corrosion products on pure zinc and MgZn<sub>2</sub> examined by XPS, *Corrosion Science* 79 (2014) 83–88
- 76) Dimitrijević S. B., Dragulović S., Ljubomirović Z., Trujić V., Stanojević-Simšić Z., Marković R., Trumić B., Recycling of silver and copper from housing plated with silver, 2nd International Symposium on Environmental and Material Flow Management “EMFM 2012“ Zenica, B&H, , Proceedings, 07–09 (2012) 59–65
- 77) Dimitrov A. T., Jordanov S. H., Popov K. I., Pavlovic M. G., Radmilovic V., Electrodeposition of Ag from nitrate solutions: Part I. Effect of phosphate ions on morphology, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 791–796
- 78) Dinnappa R. K. and Mayanna S. M., The Dezincification of Brass and its Inhibition in Acidic Chloride and Sulphate Solutions, *Corrosion Science* 27 (1987) 349–361
- 79) Dirkse T. P. i De Vries D. B., The Effect of Continuously Changing Potential on The Silver Electrode in Alkaline Solutions, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 107–110
- 80) Dopke N., Treichel P., Vestling M., Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS) of rhenium(III) halides: A characterization tool for metal atom clusters, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 1272–1277
- 81) Drogowska M., Brossard L., Ménard H., Copper dissolution in NaHCO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub> + NaCl aqueous solutions at pH 8, *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) 39–47
- 82) Droog J. M. M. and Huisman F., *J. Electroanal. Chem.* 115 (1980) 211–224
- 83) Droog J. M. M., Alderliesten P. T., Bootsma G. A., Initial Stages of Anodic Oxidation of Silver in Sodium Hydroxide Solution Studied by Potential Sweep Voltammetry and Ellipsometry, *J. Electroanal. Chem.* 99 (1979) 173–186

- 
- 84) Droog J.M.M., *J. Electroanal. Chem.* 115 (1980) 225–233
- 85) Druskivich D. M., Ritchie I. M., Singh P., Hong-Guang Z., The Electrochemical Oxidation of Silver in Chromate Solutions, *Electrochimica Acta* 34 (1989) 409–414
- 86) Duffó G.S. and J.R. Galvele, The surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag–15Pd alloy in Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and NaOH solutions, *Corrosion Science* 34 (1993) 79–92
- 87) Dugdale I. and Cotton J. B., An Electrochemical Investigation on the Prevention of Staining of Copper by Benzotriazole, *Corrosion Science* 3 (1963) 69–74
- 88) Duncan M., Roder H., Hunsucker S., Briefings in Functional Genomic and proteomics, 7 (2008) 355–370
- 89) Dutra C. A. M., Codaro E. N., Nakazato R. Z., Electrochemical Behavior and Corrosion Study of Electrodeposits of Zn and Zn-Fe-Co on Steel, *Materials Sciences and Applications* 3 (2012) 348–354
- 90) Ehsani A., Yazıcı E., Deveci H., The Influence of Impurity Ions on The Electrowinning of Copper from Waste PCBs Leaching Solutions, XIII International Mineral Processing Symposium-IMPS 2012, , Proceedings, pp. 443–449
- 91) Eiselsteijn L.E., Syrett B.C., Wing S.S., Caligiuri R.D., The Accelerated Corrosion of Cu-Ni Alloys in Sulphide-Polluted Seawater: Mechanism No. 2, *Corrosion Science* 23 (1983) 223–239
- 92) El Warraky A.A., Early stages of dezincification of  $\alpha$  brass immersed in 4%NaCl solution, *British Corrosion Journal* 32 (1997) 57–62
- 93) Elizondo N., Segovia P., Coello V., Arriaga J., Belmares S., Alcorta A., Hernández F., Obregón R., Torres E., Paraguay F., Green Chemistry – Environmentally Benign Approaches, Chapter 8 Green Synthesis and Characterizations of Silver and Gold Nanoparticles, Intech, (2012) 139–157
- 94) Elliot R. J., Phenomenological discussion of magnetic ordering in the heavy rare-earth metals, *Phys. Rev.*, 124 (1961) 340–345
- 95) El-Sherif R. M., Ismail K. M., Badawy W. A., Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 5139–5150

- 
- 96) El-Taib. H. F. and Haruyama V., Impedance Studies of the Inhibitive Effect of Benzotriazole on the Corrosion of Copper In Sodium Chloride Medium, *Corrosion Science* 20 (1980) 887–898
  - 97) Elvins J., Spittle J. A., Worsley D. A., Microstructural changes in zinc aluminium alloy galvanising as a function of processing parameters and their influence on corrosion, *Corrosion Science* 47 (2005) 2740–2759
  - 98) Ericsson R. and Sydberger T., “Corrosion Products Formed on Copper Exposed to Humid SO<sub>2</sub>-Containing Atmospheres,” *Materials and Corrosion*, 28 (1977) 755–757
  - 99) Evans U. R., Surface Abrasion as a Potential Cause of Localized Corrosion, *The Journal of the Institute of Metals*, Volume XXXIII, no. 1, 27–49, 1925.
  - 100) Faita G., Fiori G., Salvatore D., Copper Behaviour in Acid And Alkaline Brines-I Kinetics of Anodic Dissolution in 0.5M NaCl and Free-Corrosion Rates in the Presence of Oxygen, *Corrosion Science* 15 (1975) 383–392
  - 101) Feldhaus D., Menzel C., Berkenkamp S., Hillenkamp F., Dreisewerd K., Influence of the laser fluence in infrared matrix-assisted laser desorption/ionization with a 2.94  $\mu\text{m}$  Er : YAG laser and a flat-top beam profile, *Journal of Mass Spectrometry* 35 (2000) 1320–1328
  - 102) Felix-Navarro R. M., Lin S. W., Zizumbo-López A., Pérez-Sicairos S., Reynoso-Soto E. A., Espinoza-Gómez J. H., 1,4-Dioxane Degradation Using Persulfate Ion and Ag(I) Ion, *Journal of Mexican Chemical Society* 57 (2013) 127–132
  - 103) Ferreira J. P., Rodrigues J. A., Elias da Fonseca I. T., Copper corrosion in buffered and non-buffered synthetic seawater: comparative study, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8, (2004), 260–271
  - 104) Figueroa M G, Salvarezza R C, Arvia A J, The influence of temperature on the pitting corrosion of copper, *Electrochimica Acta* 31 (1986) 665–669
  - 105) Figueroa M. G., de Mele M. F. L., Salvarezza R. C., Arvia A. J., Electrochemical behaviour of copper in potassium thiocyanate solution – II. Analysis of potentiostatic current transients, *Electrochimica Acta* 32 (1987) 231–238
  - 106) Filipović I., Lipanović S., *Opća i Anorganska Kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995.*



- 
- 107) Filipović M., Kamberović Ž., Romhanji E., Struktura i kinetika interne oksidacije Ag-Sn legura, *MJoM Metalurgija – Journal of Metallurgy*, 14 (2008) 169–178
  - 108) Flatt R. K. and Brook P. A., The Effects of Anion Concentration on Anodic Polarization of Copper, Zinc and Brass, *Corrosion Science* 11 (1971) 185–196
  - 109) Fleischmann M. and Thirsk H. R., The Potentiostatic Study of the Growth of Deposits on Electrodes, *Electrochimica Acta* 1 (1959) 146–160
  - 110) Fleischmann M., Lax D. J., Thirsk H. R., Kinetic studies of electrochemical formation of argentous oxide, *Transactions of the Faraday Society* 64 (1968) 3128–3136
  - 111) Fleischmann M., Lax D. J., Thirsk H. R., Electrochemical studies of the  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$  phase change in alkaline solutions, *Transactions of the Faraday Society* 64 (1968) 3137–3146
  - 112) Francis R., The Effects of Chlorine on the Properties of Films on Copper Alloys in Sea-Water, *Corrosion Science Vol. 26* (1986) 205–212
  - 113) Friend N. J. and Tidmus J. S., The Influence of Emulsoids Upon the Rate Of Dissolution of Zinc in Solutions of Lead, Nickel, and Copper Salts, *The Journal of the Institute of Metals*, Volume XXXIII, no. 1, 1925
  - 114) Fröhner K. R., Behaviour of some Desalination Plant Materials under severe Conditions: Copper Alloys, Stainless Steels, Titanium, and Plastics, *Desalination* 21 (1977) 147–164
  - 115) Frost R., *Spectrochimica acta. Part A : molecular and biomolecular spectroscopy* 59(6) (2003), 1195–1204
  - 116) Fuentes S., Zárate R.A., Muñoz P. and Díaz-Droguett D. E., Formation of hierarchical CuO nanowires on a copper surface via a room temperature solution immersion process, *J. Chil. Chem. Soc.*, 55(1) (2010) 147–149
  - 117) Fukushi K., M. Nippus, R. Claus, The origin of the anomalous TO-doublet in cubic CuCl studied by light scattering, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 86 (1978) 257–262
  - 118) Gad Allah A. G, Abou-Romia M. M., Badawy W. A., Rehan H. H., Effect of halide ions on passivation and pitting corrosion of copper in alkaline solutions, *Werkstoffe und Korrosion* 42 (1991) 584–591

- 
- 119) Галдин Н.М., Черногеа Д.Ф., Иванчук Д.Ф., Моисеев J.В., Чистаков В.В., Цветное литбе, „Машиностроение“, Москва, 1989.
- 120) Gardiner D. J., Raman spectrometry, *Analytical Chemistry*, 52 (1980) 96R-99R
- 121) Genesca J. and Juarez J., Development and testing of galvanic anodes for cathodic protection, *Contributions to Science* 1 (2000) 331–343
- 122) Gennero de Chialvo M. R., Salvarezza R. C., Vasquez M. D., Arvia A. J., Kinetics of passivation and pitting corrosion of polycrystalline copper in borate buffer solutions containing sodium chloride. *Electrochimica Acta* 30 (1985) 1501–1511
- 123) Gennero de Chialvo M.R., Marchiano S. L., Arvia A. J., The mechanism of oxidation of copper in alkaline solutions, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 165–175
- 124) Gennero de Chialvo M. R. G and Arvia A. J., The electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions containing sodium sulphide. *Journal of Applied Electrochemistry* 15 (1985) 685–696
- 125) Gómez-Acebo T., Thermodynamic assessment of the Ag-Zn system, *Calphad* 22 (1998) 203–220
- 126) Gouda V. K., Khedr M. G. A., Shams El Din A. M., Role of Anions in the Corrosion and Corrosion-Inhibition of Zinc in Aqueous Solutions, *Corrosion Science* 7 (1967) 221–230
- 127) Grekulović V., Rajčić-Vujasinović M., Electrochemical behaviour of AgCu alloy in alkaline medium in presence of chloride ions, *Corrosion* 68 (2012) 025003-1-025003-8
- 128) Grgur B., *Elektrohemija*, TMF, Beograd, 2008.
- 129) Grochala W. and Hoffmann R., Real and Hypothetical Intermediate-Valence AgII/AgIII and AgII/AgI Fluoride Systems as Potential Superconductors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2742–2781
- 130) H. Okamoto, Ag-Zn (Silver-Zinc), Section III: Supplemental Literature Review, *Journal of Phase Equilibria* 23 (2002) 454
- 131) Ha H. and Payer J., The effect of silver chloride formation on the kinetics of silver dissolution in chloride solution, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2781–2791

- 
- 132) Hamelin A., Vitanov T., Sevastyanov E., Popov A., The Electrochemical Double Layer on sp Metal Single Crystals, The Current Status of Data, Journal of Electroanalytical Chemistry 145 (1983) 225–264
- 133) Hampson N. A., Lee J. B., Morley J. R., The Electrochemistry of Oxides of Silver- A Short Review, Electrochimca Acta 16 (1971) 637–642
- 134) Hazzazi O. A., Zaky A. M., Amin M. A, Abd El Rehim S.S., Passivation and Cl<sup>-</sup> Induced Depassivation of Cu-Ag Alloys in Borate Buffer Solutions, Int. J. Electrochem. Sci., 3 (2008) 489–508
- 135) Hecht D. and Strehblow H.-H., A surface analytical investigation of the electrochemical double layer on silver electrodes in chloride solutions, Journal of Electroanalytical Chemistry 436 (1997) 109–118
- 136) Hecht D., Borthen P., Strehblow H.-H., An X-ray absorption fine structure study of the initial stages of the anodic oxidation of silver, Surface Science 36 (1996) 263–277
- 137) Henderson W. and McIndoe J., Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds, 2005 John Wiley & Sons, Ltd. ISBNs: 0-470-85015-9 (HB); 0-470-85016-7 (PB)
- 138) Henderson W., McIndoe J., Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2005, 72–73
- 139) Hendriks J., Van Der Putten A., Visscher W., Barendrecht E., The Electrodeposition and Dissolution of Zinc and Amalgamated Zinc in Alkaline Solutions, Electrochimica Acta 29 (1984) 81–89
- 140) Hidmi L., Edwards M., Role of Temperature and pH in Cu(OH)<sub>2</sub> Solubility, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 2607–2610
- 141) Hills G., Pour A.K., Scharifker B., The formation and properties of single nuclei, Electrochimica Acta 28 (1983) 891–898
- 142) Horvick E. W. and Lindsay J. H., A look back in plating & surface finishing: Zinc in the world of electroplating, Plating and Surface Finishing 93 (2006) 42–48
- 143) Hradil E. at al., US Patent 4,126,524; 1978.
- 144) Hradil E. at al., US Patent 4,246,077; 1981.

- 
- 145) HSC Chemistry 6.1 software, developed by Outotec (Finland) Oy., 2007
- 146) <http://www.photometrics.net/fesem.html> (mart, 2015.)
- 147) <http://www.tescan.com/en/products/mira-feg-sem/mira3-lm> (mart, 2015.)
- 148) Huang Y. B., Song G. W., Ding H. D., Shao X. H., Study on Performance of Al-Zn-In-Mg-Ti Sacrificial Anode, *Adv. Mater. Res.* 306–307 (1996) 1619–1622
- 149) Hulla R. O. and Wernlundb C. J., Cyanide Zinc Plating Baths, *Journal of Electrochemical Society* 80 (1941) 407–428
- 150) Hunt L. B., The early history of gold plating, *Gold Bulletin* 6 (1973) 16–27
- 151) Ivanović A., Dimitrijević S. B., Dimitrijević S. P., Trumić B., Marjanović V., Petrović J., Vuković N., Electrodeposition of silver powder from nitrate electrolyte for usage in electronic Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications 6 (2012) 465–473
- 152) A. Ivanovic, S. Dimitrijevic, S. Dimitrijevic, B. Trumic, V. Marjanovic, J. Petrovic, N. Vukovic, Electrodeposition of silver powder from nitrate electrolite, XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, 2012., Ohrid, EL-18
- 153) Iwasa S., Burstein E., Note on the first order Raman spectrum of CuCl, *J. Physique*, 26 (1965) 614–614.
- 154) Iwasaki N., Sasaki Y., Nishina Y., Ag electrode reaction in NaOH solution studied by in-situ Raman spectroscopy, *Surface Science* 198 (1988) 524–540
- 155) Jayakrishnan S., Natarajan S. R., Vasu K. I., Alkaline noncyanide bath for electrodeposition of silver, *Metal Finishing*, 94 (1996) 12–15
- 156) Jin X., Lu J., Lui P., Tong H., The electrochemical formation and reduction of a thick AgCl deposition layer on a silver substrate, *J. Electroanal. Chem.* 542 (2003) 85–96
- 157) Joseph X. R. and Rajendran N., Corrosion Inhibition Effect of Substituted Thiadiazoles on Brass, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 348–366
- 158) Jović B. M. and Jović V. D., Electrochemical formation and characterization of Ag<sub>2</sub>O, *Journal of the Serbian Chemical Society* 69(2), 153–166 (2004)
- 159) Jović B. M., Jović V. D., Stafford G. R., Cyclic voltammetry on Ag(111) and Ag(100) faces in sodium hydroxide solutions, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 247–251
- 160) Jović V. D., Parsons R., Jović B. M., Anion absorption on the (111) face of silver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 339 (1992) 327–337

- 
- 161) Joy D. C., SMART-routines to measure SEM resolution and performance, *Scanning* 22 (2000) 110–111
- 162) Juan H., Cyanide replacement in zinc plating: A case history, *Proceedings of the AESF Annual Technical Conference 1999*, Pages 519–523, *Proceedings of the AESF SUR/FIN '99 Annual International Technical Conference*; Cincinnati, OH, USA; 21 June 1999 through 24 June 1999; Code 55410
- 163) Kabasakaloğlu M., Kıyak T., Şendil O., Asan A., Electrochemical behavior of brass in 0.1 M NaCl, *Applied Surface Science* 193 (2002) 167–174
- 164) Kanno K., Suzuki M., Sato Y., Tafel slope determination of corrosion reaction by the coulostatic method, *Corrosion Science* 20 (1980) 1059–1066
- 165) Kawakatsu I., Corrosion of BA<sub>g</sub> Brazed Joints in Stainless Steel, *Welding Journal* 52 (1973) 233–239
- 166) Kear G., Barker B. D., Walsh F. C., Electrochemical corrosion of unalloyed copper, *Corrosion Science* 46 (2004) 109–135
- 167) Kear G., Walsh F. C., Barker D. B., Stokes K. S., Electrochemical corrosion characteristics of copper in filtered and artificial seawater as a function of mass transfer conditions, *EuroCorr 2000*, Institute of Corrosion, Leighton Buzzard, UK, 2000
- 168) Kellogg H. H., The role of recycling in conservation of metals and energy, *J. Metals*, 28 (1976) 29–32
- 169) Kester D. R., Duedall I. W., Connors D. N., Pytkowicz R. M., Preparation of artificial seawater, *Limnology and Oceanography (Limnol Oceanogr)*, 12 (1967) 176–179
- 170) King F., Corrosion of copper in alkaline chloride environments, *Integrity Corrosion Consulting Ltd.*, Technical Report TR-02-25 for Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, August 2002.
- 171) King F., Quinn M.J., Litke C.D., Oxygen reduction on copper in neutral NaCl solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 385 (1995) 45–55
- 172) Kitson M. and Lambert R. M., Basic Studies of the Oxygen Chemistry of Silver: Oxygen, Dioxygen and Superoxide On Potassium-Dosed Ag(100), *Surface Science*, 109 (1981) 60–74
- 173) Kočovski B., Bakar i bakarne legure, Bakar, Bor, 1991.

- 
- 174) Kočovski B., Metalurgija legura obojenih metala II, TF u Boru, Bor, 1999.
- 175) Kosec T., Milošev I., Comparison of a ternary Cu–18Ni–20Zn alloy and binary Cu-based alloys in alkaline solutions, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 44–49
- 176) Kosec T., Milošev I., Pihlar B., Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8863–8873
- 177) Kötzt R. and Yeager E., Raman studies of the silver/silver oxide electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 111 (1980) 105–110
- 178) Kudryavtsev V. N., History of electroplating and electroforming in Russia, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 72 (1994) 11–14
- 179) Kurzydłowski D., Mazej Z., Jagličić Z., Filinchuk Y., Grochala W., Structural Transition and Unusually Strong Antiferromagnetic Superexchange Coupling in Perovskite  $\text{KAgF}_3$ , *Electronic Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications*, The Royal Society of Chemistry, (2013) 1–9
- 180) La Mantia F., Pasta M., Deshazer H. D., Logan B. E., Cui Yi, Batteries for Efficient Energy Extraction from a Water Salinity Difference, *Nano Letters* 11 (2011) 1810–1813
- 181) Lal H. and Thrisk H.R., The anodic behaviour of copper in neutral and alkaline chloride solutions, *Journal of Chemical Society*, (1953) 2638–2644
- 182) Lavrenko V. A., Malyshevskaya A. I., Kuznetsova L. I., Litvinenko V. F., Pavlikov V. N., Features of High-Temperature Oxidation in Air of Silver and Alloy Ag – Cu, and Adsorption of Oxygen on Silver, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 45 (2006) 476–480
- 183) Lee H. P. i Nobe K., Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodissolution in Chloride Media, *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986) 2035–2043
- 184) Li D., Conway P. P., Liu C., Corrosion characterization of tin–lead and lead free solders, in 3.5 wt.% NaCl solution, *Corrosion Science* 50 (2008) 995–1004
- 185) Li Y., Corrosion behaviour of hot dip zinc and zinc–aluminium coatings on steel in seawater, *Bulletin of Materials Science* 24 (2001) 355–360

- 
- 186) Li Z., Lu X., Qin Z., Formation of Nanoporous Silver by Dealloying Ag<sub>22</sub>Zn<sub>78</sub> Alloy at Low Temperature in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 3564–3571
- 187) Liang H., Li Z., Wang W., Wu Y., Xu H., Highly surface-roughened “flower-like” silver nanoparticles for extremely sensitive substrates of surface-enhanced Raman scattering, *Adv. Mater.*, 21 (2009) 4614–4618
- 188) Lincoln A. T., Klein D. and Howe P. E., The Electrolytic Corrosion Of Brasses, *Journal of Physical Chemistry* 11 (1907) 501–536
- 189) Linus B., Tejlorova formula i primene, Maturski rad iz matematike, Matematička gimnazija, Beograd, 2007.
- 190) Liu F., Zhang J., Sun C., Yu Z., Hou B., The corrosion of two aluminium sacrificial anode alloys in SRB-containing sea mud, *Corrosion Science* 83 (2014) 375–381
- 191) Liu H., Zhou Y., Sergei A. K., J.-J. Li, L.-L. Han, S.-Z. Qiaoac, X.-W. Du, Scalable synthesis of hollow Cu<sub>2</sub>O nanocubes with unique optical properties via a simple hydrolysis-based approach, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 302–307
- 192) Liu Y., Li H., Li Z., EIS Investigation and Structural Characterization of Different Hot-Dipped Zinc-Based Coatings in 3.5% NaCl Solution, *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013) 7753–7767
- 193) Lush P. A. and Carr M. J., Copper dissolution in sea water under mixed activation and diffusion control, *Corrosion Science* 19 (1979) 1079–1088
- 194) Lutz H. D., Schmidt M., Weckler B., Infrared and Raman studies on calcium, zinc and cadmium hydroxide halides Ca{O(H,D)}Cl, Cd{O(H,D)}Cl, Zn{O(H,D)}F and β-Zn{O(H,D)}Cl, *J. Raman Spectrosc.*, 24 (1993) 797–804
- 195) M. Kowalski and P.J. Spencer, Thermodynamic Reevaluation of the Cu-Zn System, *Journal of Phase Equilibria* 14 (1993) 432–438
- 196) Ma A. L., Jiang S. L., Zheng Y. G., Ke W., Corrosion product film formed on the 90/10 copper–nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism, *Corros. Sci.* 91 (2015) 245–261
- 197) Maaß P. i Peißker P., *Handbook of Hot-Dip Galvanization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2011
- 198) Magdalinović N., *Recikliranje otpadnog materijala i sekundarnih sirovina u funkciji zaštite životne sredine*, Beograd, (1995) 77–90

- 
- 199) Mamaş S., Kıyak T., Kabasakaloğlu M., Koç A., The effect of benzotriazole on brass corrosion, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 41–47
- 200) Mantel C. L., *Elektrohemijsko inženjerstvo*, Tehnička knjiga Zagreb, 1960.
- 201) Marshakov I. K., Corrosion Resistance and Dezincing of Brasses, *Protection of Metals* 41 (2005) 205–210
- 202) Martín H., Carro P., Hernández A. C., Morales J., Fernández G., Esparza P., González S., Salvarezza R. C., Arvia A. J., Interplay of Surface Diffusion and Surface Tension in the Evolution of Solid/Liquid Interfaces. Dealloying of  $\beta$ -Brass in Aqueous Sodium Chloride, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 8229–8237
- 203) Masaki S., Inoue H., Honma H., Dissolution Behavior of Silver Anode in Succinimide-Silver Complex Bath, *Metal Finishing*, 96 (1998) 52–54
- 204) Masaki S., Inoue H., Honma H., Mirror-Bright Silver Plating from a Cyanide-Free Bath, *Metal Finishing*, 96 (1998) 16–20
- 205) Massalski T. B., Murray J. L., Bennett L. H., Baker H., *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH (1986)
- 206) Mathiyarasu J., Palaniswamy N., Muralidharan V. S., Effect of nickel content on the electrochemical behaviour of cupronickel alloy in neutral chloride solutions, *Portugal. Electrochim. Acta* 17 (1999) 45–56
- 207) Mattsson E., Stress Corrosion in Brass Considered Against the Background of Potential/pH Diagrams, *Electrochimica Acta* 3 (1961) 279–291
- 208) Mayer S. T. and Muller R. H. , Nucleation of Silver (I) Oxide Investigated by Spectroscopic Ellipsometry, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2133–2142
- 209) McGrath R., *International Journal of Powder Metallurgy – Focus Issue: Precious Metals*, *Platinum Metals Rev*, 54 (2010) 122–124
- 210) McIndoe J. S., Laser synthesis of transition metal clusters, *Transition Metal Chemistry* 28 (2003) 122–131
- 211) McLuckey S. and Wells J., Mass Analysis at the Advent of the 21st Century *Chem. Rev.* 101 (2001) 571–606



- 
- 212) McMurray H. N., Parry G., Jeffs B. D., Corrosion resistance of Zn-Al alloy coated steels investigated using electrochemical impedance spectroscopy, *Ironmaking and Steelmaking* 25 (1998) 210–215
- 213) Metz R. B., Optical spectroscopy and photodissociation dynamics of multiply charged ions, *International Journal of Mass Spectrometry*, 235 (2004) 131–143
- 214) Miah M. R., Ohsaka T., Observation of ‘inverted peak’ during molecular oxygen reduction at Au electrode in alkaline media, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6378–6385
- 215) Miles R.W., Hynes K.M., Forbes I., Photovoltaic solar cells: An Overview of State-of-the-Art Cell Development and Environmental Issues, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 51 (2005) 1–42
- 216) Milić S. and Antonijević M. M., Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science* 51 (2009) 28–34
- 217) Miodownik, A. P., Cu–Zn (copper–zinc). In: Massalky, T. B. (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams* (2), second ed. ASM, Materials Park, (1990) 1508–1510
- 218) Moats M., Hiskey J., Collins D., The effect of copper, acid, and temperature on the diffusion coefficient of cupric ions in simulated electrorefining electrolytes, *Hydrometallurgy*, 56 (2000) 255–268
- 219) Mokhtari Sh., Mohammadi F., Nekoomanesh M., Mediated Electrochemical Degradation of Polystyrene by Silver (II): Optimization and Kinetic Studies, *International Journal of ChemTech Research* 5 (2013) 2656–2671
- 220) Momen A. A., Zachariadis G. A., Anthemidis A. N., Stratis J. A., Investigation of four digestion procedures for multi-element determination of toxic and nutrient elements in legumes by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 565 (2006) 81–88
- 221) Moore W. J., *Physical Chemistry*, Longman, New York, New Jersey, USA, 1985.
- 222) Moosbrugger, C., *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2000.
- 223) Morales J., Esparza P., Gonzalez S., Vazquez L., Salvarezza R. C., Arvia A. J., Kinetics and Mechanism of  $\beta$ -Brass Dealloying in Aqueous 0.5 M Sodium Chloride Solution Derived from Combined Scanning Tunneling Microscopy and Electrochemical Data, *Langmuir* 12 (1996) 500–507

- 224) Morales J., Fernandez G. T., Gonzalez S., Esparza P., Salvarezzab R. C., Arvia A. J., A Comparative Study of the Passivation and Localized Corrosion of  $\alpha$ -Brass and  $\beta$ -Brass in Borate Buffer Solutions Containing Sodium Chloride: III. The Effect of Temperature, *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 2/3, 177–190, 1998
- 225) Moreau A., Etude du mecanisme d'oxydo-reduction du cuivre dans les solutions chlorurees acides–II. systemes Cu–CuCl–CuCl<sub>2</sub>– et Cu–Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl–CuCl+Cu<sup>2+</sup>, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1609–1616
- 226) Moser H., Otto J., Thomas W., "Gasthermometrische Messungen bei Hohen Temperaturen. III," *Z. Phys.* 175 (1963) 327–336
- 227) Mouanga M., Berçot P., Rauch J. Y., Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3984–3992
- 228) Mouanga M., Berçot P., Rauch J. Y., Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part II: Electrochemical analyses, *Corrosion Science* 52 (2010) 3993–4000
- 229) Moudirab N., Boukennousb Y., Moulai-Mostefaac N., Bozetineb I., Maoudjib M., Kameld N., Kameld Z., Moudird D., Preparation of silver powder used for solar cell paste by reduction process, *TerraGreen 13th International Conference 2013 – Advancements in Renewable Energy and Clean Environment, Energy Procedia* 36 (2013) 1184–1191
- 230) Mounir F., El Issami S., Bazzi L., Chihab E., Jbara O., Hilali, M., Salghi, R., Bazzi L., Application of cosmetic argan oil as green corrosion inhibitor for copper in phosphoric acid medium, *Journal of Materials and Environmental Science* 5 (2014) 2478–2483
- 231) Nagiub A., Mansfeld F., Evaluation of Corrosion Inhibition of Brass in Chloride Media Using EIS and ENA, *Corrosion Science* 43 (2001) 2147–2171
- 232) Natesan M., Venkatachari G., Palaniswamy N., Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminium at 10 exposure stations in India, *Corrosion Science* 48 (2006) 3584–3608
- 233) Nemzer B. V. and Dickson A. G., The stability and reproducibility of Tris buffers in synthetic seawater, *Marine Chemistry* 96 (2005) 237–242

- 
- 234) Newman R. C., Shahrabi T., Sieradzki K., Direct Electrochemical Measurement of Dezincification Including the Effect of Alloyed Arsenic, *Corrosion Science*, 28 (1988) 873–886
- 235) Nikolić B., Vučurović D., Ostojić S., Obojena metalurgija Jugoslavije na kraju 20. veka, monografija, B. Nikolić, D. Stanojević, Poglavlje o cinku, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, (2002) 43–59
- 236) Nikolić G., Cakić M., Mitić Ž., Nikolić R., Ilić Lj., Korelacija UV-Vis spektra i strukture Cu(II)-kompleksa u alkalnim rastvorima hidrogenovanog dekstrana, *Hemijska industrija* 59 (2005) 9–14
- 237) Nishikata A., Itagaki M., Tsuru T., Haruyama S., Passivation and its stability on copper in alkaline solutions containing carbonate and chloride ions, *Corrosion Science* 31 (1990) 287–292
- 238) Ntasia A., Al Jabbarib Y., Muellerc W.D., Eliadesd G., Zinelise S., Metallurgical and electrochemical characterization of contemporary silver-based soldering alloys, *Angle Orthod.* 84 (2014) 508–515
- 239) Núñez L., Reguera E., Corvo F., González E., C. Vazquez, Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island, *Corrosion Science* 47 (2005) 461–484
- 240) Nuntawong N., Horprathum M., Eiamchai P., Wong-ek K., Patthanasettakul V., Chindaudom P., Surface-enhanced Raman scattering substrate of silver nanoparticles depositing on AAO template fabricated by magnetron sputtering, *Vacuum* 84 (2010) 1415–1418
- 241) Odnevall I. and Leygraf C., 1993., Formation of  $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in a Marine Atmosphere, *Corrosion Science* 34 (1993) 1213–1229
- 242) O'Keefe M. i Bovin J. O., The crystal structure of paramelaconite,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , *American Mineralogist* 63, 1978, 180–185
- 243) Olson E. J. and Chen C.-T. A., Interference in the determination of calcium in seawater, *Limnol. Oceanogr.*, 27 (1982) 375–380
- 244) Osten W., Polarized Raman spectra of silver halide crystal, *Phys. Rev. B* 9 (15) (1974) 789–793
- 245) Otmačić H. and Stupnišek-Lisac E., Copper corrosion inhibitors in near neutral media, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 985–991

- 
- 246) Palitzsch S., Use of borax and boric acid solutions in the colorimetric measurement of the hydrogen ion concentration of sea water, *Biochem. Zeitschrift*. 70 (1915) 333–337
- 247) Pan C., Xu S., Zhou H., Fu Y., Ye M., Zou H., Recent developments in methods and technology for analysis of biological samples by MALDI-TOF-MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387 (2007) 193–204
- 248) Parker M. i Peattie E. G., *Pipeline Corrosion and Cathodic Protection*, Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, USA, 1988.
- 249) Pchel'nikov A. P., Sitnikov A. D., Marshakov I. K., Losev V. V., A Study of the Kinetics and Mechanism of Brass Dezincification by Radiotracer and Electrochemical Methods, *Electrochimica Acta* 26 (1981) 279–291
- 250) Pech-Canul M. A., Ramanauskas R., Maldonado L., An electrochemical investigation of passive layers formed on electrodeposited Zn and Zn alloy coatings in alkaline solutions, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 255–260
- 251) Pena-Mendez E. M., Gonzalez B., Lorenzo P., Romerosa A., Havel J., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23 (2009) 3831–3836.
- 252) Perkins J. and Bornholdt R. A., The Corrosion Product Morphology Found on Sacrificial Zinc Anodes, *Corrosion Science* 17 (1977) 377–384
- 253) Perrin, D. D. i Dempsey B., *Buffers for pH and metal ion control*, Wiley: New York, USA, 1974. (ISBN: 0470680679)
- 254) Peterson D., *Mass Spectrom. Rev.* 26 (2007) 19–34
- 255) Petrović Mihajlović M. B., Antonijević, M. M., Copper corrosion inhibitors. Period 2008–2014. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 1027–1053
- 256) Pickering H. W., Characteristic Features of Alloy Polarization Curves, *Corrosion Science* 23 1983 1107–1120
- 257) Poisson A., Dauphinee T., Ross C. K., Culkin F., The reliability of standard seawater as an electrical conductivity standard, *Oceanol. Acta*, 1 (1978) 425–433
- 258) Poling G. W., Reflection Infra-Red Studies of Films Formed by Benzotriazole on Cu, *Corrosion Science* 10 (1970) 359–370
- 259) Popov K., Grgur B., *Osnovi elektrometalurgije*, TMF, Beograd, 2002.

- 
- 260) Postek M. T. and Vladár A. E., Image Sharpness Measurement in Scanning Electron Microscopy—Part I, *Scanning* 20 (1998) 1–9
- 261) Pourbaix M., Applications of Electrochemistry in Corrosion Science and in Practice, *Corrosion Science* 14 (1974) 25–82
- 262) Pourbaix M., Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C, Gauthier-Villars, 1963
- 263) Pourbaix M., Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, Arnold, London, 1949
- 264) Prasad M. A., Sangaranarayanan M. V., Formulation of a simple analytical expression for irreversible electron transfer processes in linear sweep voltammetry and its experimental verification, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2569–2579
- 265) Prosek T., Thierry D., Taxe'n C., Maixner J., Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions, *Corrosion Science* 49 (2007) 2676–2693
- 266) Pryor M. J. i Giam K. K., The Effect of Arsenic on the Dealloying of  $\alpha$ -Brass, *Journal of Electrochemical Society* 129 (1982) 2157–2163
- 267) Qafsaoui W, Mankowski G, Dabosi F, The pitting corrosion of pure and low alloyed copper in chloride-containing borate buffered solutions, *Corrosion Science* 34 (1993) 17–25
- 268) Qu Q., Li L., Bai W., Yan C., Cao C., Effects of NaCl and NH<sub>4</sub>Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2832–2840
- 269) Raab A. E., Berger E., Freudenthaler J., Leomann F., Walch C., AIP Conference Proceeding, Vol. 1353, 1794–1799 (2011); 27–29 April 2011, Belfast, UK
- 270) Rajčić-Vujasinović M., Grekulović V., Stević Z., Nestorović S., Marković I., Simov S., Comparasion of the electrochemical behavior of cast and sintered CuAg 4 at. % alloy during thermomechanical treatment, *Journal of the Serbian Cemical Society* 78 (2013) 1583–1594
- 271) Rajčić-Vujasinović M., Grekulović V., Stević Z., Vuković N., Potentiostatic oxidation of AgCu50 alloy in alkaline solution in the presence of chlorides, *Corrosion Science* 70 (2013) 221–228

- 
- 272) Rao G. G., Rao T.V.S., Induced reactions with ascorbic acid as inductor, *Indian Scientific Journal*, 8(1), (1942) 137–146
- 273) Rao K. V., Performance Evaluation of Mg-AgCl Batteries for Underwater Propulsion, *Defence Science Journal* 51 (2001) 161–170
- 274) Raszkiewicz E., Lab Technology Face Off: ICP-AES vs. ICP-OES vs. ICP-MS, Featured Article, July 17, 2014, <http://www.labcompare.com/10-Featured-Articles/165450-Lab-Tech-Face-Off-ICP-AES-vs-ICP-OES-vs-ICP-MS>
- 275) Ravichandran R. and Rajendran N., Electrochemical behaviour of brass in artificial seawater: effect of organic inhibitors, *Applied Surface Science* 241 (2005) 449–458
- 276) Ravichandran R. and Rajendran N., Influence of benzotriazole derivatives on the dezincification of 65–35 brass in sodium chloride, *Applied Surface Science* 239 (2005a) 182–192
- 277) Ravichandran R., Nanjundan S., Rajendran N., Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion and dezincification of brass in neutral chloride solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 1171–1176
- 278) Ren F.-Z., Yin L., Wang S., Volinsky A. A., Tian B., Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 3822–3828
- 279) Reynolds R. J.; Thompson K. C., Atomic absorption, fluorescence, and flame emission spectroscopy: a practical approach, New York: Wiley, 1978
- 280) Riley J. P. and Tongudai M., The major cation/chlorinity ratios in sea water, *Chemical Geology* 2 (1967) 263–269
- 281) Rocchini G., Some considerations on the polarization resistance method, *Corrosion Science* 41 (1999) 2353–2367
- 282) Rocchini G., Computation of the polarization resistance by a series expansion, *Corrosion Science*, 38 (1996) 823–834
- 283) Run-lan Y., Qing-ming L., Guan-zhou Q., Zheng F., Jian-xi V, Peng Y., Inhibition behavior of some new mixed additives upon copper electrowinning, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18 (2008) 1280–1284

- 
- 284) S. M. Milić, M. M. Antonijević, Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science* 51 (2009) 28–34
- 285) Saber T. M. H. and El Warraky A. A., Electrochemical and spectroscopic studies on dezincification of  $\alpha$ -brass Part II. Effect of polarization on the dezincification process, *Desalination* 93 (1993) 473–486
- 286) Sakae F., Hiroshi K., Chiaki K., Assessment and Application Technologies for Automotive Materials (Perforation) – Techniques for corrosion resistance and perforation feedback for automotive steel materials, *JFE Technical Report*, 4 (2004) 9–16
- 287) Sato N., Shimizu Y., Anodic Oxide on Silver in Alkaline Solution, *Electrochimica Acta* 18 (1973) 567–570
- 288) Savinova E. R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K., In situ Raman spectroscopy studies of the interface between silver(111) electrodes and alkaline NaF electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 430 (1997) 47–56
- 289) Scharifker B. and Hills G., Theoretical and experimental studies of Multiple nucleation, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 879–889
- 290) Sergi G., Ten-year results of galvanic sacrificial anodes in steel reinforced concrete, *Materials and Corrosion* 2 (2011) 62
- 291) Sitnikov A. D., Pchel'nikov A. P., Losev V. V., Marshakov I. K., Electrochemical Studies of the Kinetics and Mechanism of Brass Dezincification, *Electrochimica Acta* 27 (1982) 467–475
- 292) Slack G. A., Gaseous oxygen at high pressure and its interaction with cupric oxide, *Physical Review B* 47 (1993) 12018–12029
- 293) Smith E., Dent G., *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, Wiley, Chichester, United Kingdom, 2005
- 294) Sohn S. and Kang T., The effects of tin and nickel on the corrosion behavior of 60Cu–40Zn alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 335 (2002) 281–289
- 295) Sorensen S. P. L., "Enzymstudien. II: Mitteilung. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen". *Biochemische Zeitschrift*, 21 (1909) 131–304
- 296) Špalt Z., Alberti M., Pena-Mendez E., Havel J., Laser ablation generation of arsenic and arsenic sulfide clusters, *Polihedron*, 24 (2005) 1417–1424

- 
- 297) Spencer P. J., Thermodynamic Evaluation of the Cu-Zn System, *Calphad* 10 (1986) 175–185
- 298) Srikumar A., Stanford T. G., Weidner J. W., Linear sweep voltammetry in flooded porous electrodes at low sweep rates, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 458 (1998) 161–173
- 299) SRPS EN 1044:2008 (identičan sa EN 1044:1999), jezik: Engleski, Br. strana: 24, Datum: 19.06.2008., Služ. glas.: 68/08, Službeni glasnik, Beograd, 2008.
- 300) Standke B. i Jansen M., Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{Ag}_3\text{O}_4$ , *Journal of Solid State Chemistry* 67 (1987) 278–284
- 301) Starosvetsky D., Khaselev O., Auinat M., Ein-Eli Y., Initiation of copper dissolution in sodium chloride electrolytes, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5660–5668
- 302) Stelter M., Bombach H., Process optimization in Copper Electrorefining, *Advanced Engineering Materials*, Wiley, 6 (2004) 558–562
- 303) Stern M., Geary A.L., Electrochemical Polarization, I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.* volume 104 (1957) 56–63
- 304) Stević Z., Kondenzatori vrlo velike kapacitivnosti na bazi sulfida bakra, Doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet u Beogradu, 2004.
- 305) Stojaković Đ., Neorganska hemija, TMF Beograd, 1986.
- 306) Stonehart P. and Portante F. P., Potentiodynamic Examination of Surface Processes and Kinetics for the  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}/\text{OH}^-$  System, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 1805–1814
- 307) Stonehart P., Potentiodynamic Determination of Electrode Kinetics for Chemisorbed Reactants: The  $\text{Ag}/\text{AgOH}/\text{OH}^-$  System, *Electrochimica Acta* 13 (1968) 1789–1803
- 308) Subramanian P. R., Perepezko J. H., The Ag-Cu (silver-copper) system, *Journal of Phase Equilibria* 14 (1993) 62–75
- 309) Sudlow A. L., The Synthesis of Precursors for the Deposition of Photovoltaic Thin Films, A thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of Bath, 2012
- 310) Šuman H. (prevod), Metalografija, TMF, Beograd, 1989.
- 311) Sun H., Liu L., Li Y., Mab L., Yan Y., The performance of Al-Zn-In-Mg-Ti sacrificial anode in simulated deep water environment, *Corros. Sci.* 77 (2013) 77–87



- 
- 312) Sun W., You J., Zhao N., Jiao K., Application of linear-sweep voltammetry to the determination of nucleic acids using crystal violet as an electrochemical probe, *Journal of Analytical Chemistry* 63 (2008) 265–270
- 313) Sun W., You J., Zhao N., Jiao K., Application of linear-sweep voltammetry to the determination of nucleic acids using crystal violet as an electrochemical probe, *Journal of Analytical Chemistry*, 63 (2008) 265–270
- 314) Syed S., Studies of galvanised steel atmospheric corrosion in Saudi Arabia, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 46 (2011) 302–307
- 315) T. Massalski, *Binary Alloys Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio (1990) 117–118
- 316) Takashi S., Shuji K., Sadao H., Akio S., Takao O., Kuniaki O., *Materials and Technologies for Automotive Use*, JFE Technical Report 2 (2004) 1–18
- 317) Takemoto T. and Okamoto I., Effect of Composition on the Corrosion Behavior of Stainless Steels Brazed with Silver-Base Filler Metals, *Welding Journal* 63 (1984) 300–307
- 318) Tang X., Wu Y., Yao Y., Zhang Z., Influence Factors on the Size of Spherical Silver Powder Used for Solar Cell Top Electrode Paste, *Materials Science Forum* 743–744 (2013) 903–909
- 319) Teijelo M. L., Zerbino J.O., Vilche J.R., Arvia A.J., Ellipsometry of silver electrodes in base solutions under different potential controlled perturbation conditions, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 939–946
- 320) Tiekink E., *Adventures in Crystal Engineering*, *Acta Chim. Slovenica* 50 (2003) 343–358
- 321) Tilak B. V., Perkins R. S., Kozłowska H. A., Conway B. E., Impedance and Formation Characteristics of Electrolytically Generated Silver Oxides-I Formation and Reduction of Surface Oxides and the Role of Dissolution Processes, *Electrochimica Acta* 17 (1972) 1447–1469
- 322) Tromans D. and Sun R., Anodic Behavior of Copper in Weakly Alkaline Solutions, *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) 1945–1951
- 323) Tromans D., Sun R., Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions, *Journal of Electrochemical Society* 138 (1991) 3235–3244

- 
- 324) Tsai T.-M., Protection of Steel Using Aluminium Sacrificial Anodes in Artificial Sea Water, *Journal of Marine Science and Technology* 4 (1996) 17–21
- 325) Tuan N.T., Park J., Lee J., Gwak J., Lee D., Synthesis of nanoporous Cu films by dealloying of electrochemically deposited Cu–Zn alloy films, *Corros. Sci.* 80 (2014) 7–11
- 326) Tudela D., *Journal of Chemical Education* 85 (2008) 863–865
- 327) Uchida Y., Zinc coating developments in Japan, *Materials & Design* 12 (1991), 331–337
- 328) Uk Hur T., Chung S. W., Mechanism of Silver(I) Oxide Formation on Polycrystalline Silver Electrodes in 8 M KOH Solution, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), A179–A185
- 329) Umoru L.E. and Ige O.O., Effects of Tin on Aluminum – Zinc – Magnesium Alloy as Sacrificial Anode in Seawater, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 7 (2007) 105–113
- 330) Vaseljivić N., Viyannalage L.T., Dimitrov N., Missert N.A., Copeland R.G., Oxidation of the Cu (100) surface induced by local alkalization, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) C202–C208
- 331) Vassart A., Putting the batteries back, *Waste Management World XI-XII*, 2003
- 332) Vestal, M. L. Modern MALDI Time of Flight Mass Spectrometry” *Journal of Mass Spectrometry* 44 (2009) 303–317
- 333) Vu T. N., Mokaddem M., Volovitch P., Ogle K., The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. II. Al and Zn partial dissolution from 5% Al–Zn coatings, *Electrochimica Acta* 74 (2012) 130–138
- 334) Vvedenskii A. V. and Grushevskaya S. N., Kinetic peculiarities of anodic dissolution of copper and its gold alloys accompanied by the formation of insoluble Cu(I) products, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2391–2413
- 335) W. Cao, S.-L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y.A. Chang, R. Schmid-Fetzer, W.A. Oates, PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation, *Calphad* 33 (2009) 328–342
- 336) Walter G. W., Critical analysis of some electrochemical Techniques including polarization resistance, For the study of zinc coating performance in Near neutral chloride solutions, *Corrosion Science* 15 (1975) 47–56

- 
- 337) Weidner S. and Falkenhagen J., Imaging mass spectrometry for examining localization of polymeric composition in matrix-assisted laser desorption/ionization samples, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23 (2009) 653–660
- 338) Whangbo M. H. and Koo H. J., Spin Dimer Analysis of the Spin Exchange Interactions in Paramelaconite  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  and Its Analogue  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  and the Spin Ordering of the  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  Spin Lattice Leading to Their Magnetic Phase Transitions, *Inorganic Chemistry* 41 (2002) 3570–3577
- 339) White G. R., The Electrolytic Corrosion of Some Metals, *Journal of Physical Chemistry* 15 (1911) 723–792
- 340) Williams L. F. G., Automated corrosion rate monitoring of zinc in a near-neutral solution using a microcomputer, *Corros. Sci.* 19 (1979) 767–775
- 341) Winston R. R., Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie. ISBN: 0-471-15777-5 © 2000 John Wiley & Sons, Inc.
- 342) Wippermann K., Schultze J. W., Kessel R., Penninger J., The inhibition of zinc corrosion by bisaminotriazole and other triazole derivatives, *Corrosion Science* 32 (1991) 205–230
- 343) X. Ji, X. Lu, S. Li, L. Yhang, Y. Wang, J. Shi, Determination of the Activity Coefficients of NaCl in the System  $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ , *Journal of Solution Chemistry* 30 (2001) 463–473
- 344) Y.A. Chang, D. Golberg, J.P. Neumann, Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of ternary copper-silver systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6 (1977) 621–673
- 345) Yang J., Qi L., Zhang D., Ma J., Cheng H., Dextran-Controlled Crystallization of Silver Microcrystals with Novel Morphologies, *Crystal Growth & Design*, 4 (2004) 1371–1375
- 346) Yoichi T. i Kazuhiro A., Hot-Dip Galvanized Steel Sheet with Excellent Surface Quality for Automotive Outer Panels, *JFE Technical Report*, 4 (2004) 55–60
- 347) Yost D. M., The Catalytic Effect of Silver Ammonia Ion in the Oxidation of Ammonia by Peroxysulfates, *Journal of American Chemical Society* 48 (1926) 374–383

- 
- 348) Yvon K., Bezinge A., Tissot P., Fischer P., Structure and Magnetic Properties of Tetragonal Silver(I,III) Oxide, AgO, *Journal Of Solid State Chemistry* 65 (1986) 225–230
- 349) Zaky A. M., Role of Cl<sup>-</sup> in breakdown of Cu–Ag alloys passivity in aqueous carbonate solutions, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2057–2062
- 350) Zamora-Garcia I.R., Alatorre-Ordaz A., Ibanezb J.G., Garcia-Jimenez M.G., Nosakac Y., Kobayashic T., Sugita S., Thermodynamic and electrochemical study on the mechanism of formation of Ag(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> in alkaline media, *Electrochimica Acta* 111 (2013) 268–274
- 351) Zhang B., Zhou H.-B., Han E.-H., Ke W., Effects of a small addition of Mn on the corrosion behaviour of Zn in a mixed solution, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6598–6608
- 352) Zhang W., Qiao X., Chen J., Synthesis of silver nanoparticles–Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion, *Materials Science and Engineering B* 142 (2007) 1–15
- 353) Zheludkevich M. L., Gusakov A. G., Voropaev A. G., Vecher A. A., Kozyrski E. N., Raspopov S. A., Oxidation of Silver by Atomic Oxygen, *Oxidation of Metals* 61 (2004) 39–48
- 354) Živković D. T., Kostov A. I., Janković I. P., Stojanović M. Lj., Application of High Temperature Lead-Free Solder Materials in Medicine, *MjoM* 14 (2008) 271–277
- 355) Živković D., Manasijević D., Minić D., Balanović Lj., Premović M., Kostov A., Mitovski A., Thermodynamic calculations and experimental investigation of the Ag–Zn system, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48 (2013) 413–418
- 356) Zou J.-Y., Wang D.-H., Qiu W.-C., Solid-state diffusion during the selective dissolution of brass: chronoamperometry and positron annihilation study, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1733–1737

**Biografija**

Ime i prezime: Stevan P. Dimitrijević

Adresa: ulica Međeda Useinovića 38, 19210 Bor

Telefon: 030 441 871; 0607606575

e-mail: stevad@gmail.com

Stevan Dimitrijević rođen je u Boru, 01.06.1968. godine, gde je završio osnovnu i srednju školu. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu, odsek neogranska hemijska tehnologija upisao je 1989. godine, a diplomirao 1995. godine, sa prosečnom ocenom 8,59. Diplomski rad odbrano je 15.09.1995. godine sa ocenom 10.

U Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor (Institut za bakar Bor) radio je od 01.12.1995. do 31.05.2004. na poslovima:

- Studije i projekti iz oblasti rafinacije plemenitih metala i oblasti ekologije
- Vođenje procesa reciklaže plemenitih metala iz sekundarnih sirovina
- Poslovi projektovanja – studije, glavni projekti i projekti izvedenog stanja za RTB Bor, TIR Bor.
- Dobijanje soli platinskih metala.
- Uvođenja QMS-a
- Učesnik međunarodnog projekta u Ndoli Zambija, za poboljšanje iskorišćenja plemenitih metala.
- Razvoj aplikativnog softvera, rad na nekoliko softverskih projekata u zavodu za Informatiku.

U firmi „Stančić“ d.o.o. Bor od 01.06.2004. do 01.12.2010. radio je na poslovima:

- Rukovodilac proizvodnje, tehnički direktor i direktor sektora kozmetike.

U JKP „Vodovod“ Bor od 01.12.2011. radio je na poslovima:

- Zamenik direktora i inženjer za investicije i razvoj

Trenutno je zaposlen na Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu.

Do sada je angažovan na sledećim projektima Ministarstva nauke, prosvete i tehnološkog razvoja:

- 2004.-2007. godine: „Razvoj tehnologija i procesnih rešenja prerade nestandardnih materijala i polimetalčnih sirovina obojenih metala“

- od 2013. godine na 34033 - „Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji“.

Posедуje aktivno znanje engleskog jezika i osnovno znanje nemačkog.

Oženjen je i ima dvoje dece.

Objavio je 6 radova u časopisima sa SCI liste, 5 radova u domaćim časopisima van SCI liste, 10 saopštenja na međunarodnim i 4 saopštenja na konferencijama nacionalnog značaja, autor je i koautor 10 studija i projekata.

Oblast interesovanja: elektrohemija, ekologija, prečišćavanje otpadnih voda i rećklaža.

#### **Radovi iz doktorske disertacije:**

##### **M22 - rad u istaknutom međunarodnom časopisu**

1. **Stevan P. Dimitrijević**, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Željko Kamberović, Silvana B. Dimitrijević, Vesna Grekulović, Biserka Trumić, Aleksandra Ivanović, Corrosion Behavior of the Ag43Cu37Zn20 Alloy in the Natural Seawaters, Materials Transactions, [ISSN: 1345-9678, IF=0,879], accepted

##### **M23 - rad u međunarodnom časopisu**

1. **S. P. Dimitrijević**, Z. Anđić, Ž. Kamberović, S. B. Dimitrijević, N. Vuković, Recycling of silver-plated brass for production of high purity copper and ultrafine silver powder for electric contacts, Bulgarian Chemical Communications, Volume 46, Number 4, 2014, IF=0,349; ISSN:0324-1130;pp. 814–824;

##### **M24 - rad u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom**

1. **S. P. Dimitrijević**, Ž. J. Kamberović, M. S. Korać, Z. M. Anđić, S. B. Dimitrijević, N. S. Vuković, Influence of reducing agents and surfactants on size and shape of silver fine powder particles, Metallurgical and Materials Engineering, ISSN: 2217-8961, Vol. 20 (2), 2014, pp.73–87;

**M33 – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini**

1. M. Rajčić-Vujasinović, S.P. Dimitrijević, V. Grekulović, Z. Stević, S.B. Dimitrijević, B.M. Jokić, Behavior of the Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> alloy in aerated sodium chloride solution, XXIII Ecological truth, EcoIst'15, 17.-20. June 2015., Kopaonik, Serbia, ISBN: 978-86-6305-032-7, 2015, pp. 334-342
2. S. Dimitrijević, Z. Ž. Lazarević, S. P. Dimitrijević, M. Petrović, M. Gilić, Spectroscopy investigation of electrochemically prepared of Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> alloy, 47<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Serbia, 04.07.-06.10.2015. pp.155-158
3. S. Dimitrijević, S.Veličković, S. P. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, |Ž. Kamberović, M. Korać, B Trumić, Laser desorption ionisation time-of-flight mass spectrometry of anodic film on Ag<sub>43</sub>Cu<sub>37</sub>Zn<sub>20</sub> alloy, 47<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Serbia, 04.07.-06.10.2015. pp.383-386

**M64 - Saopštenje sa skupu nacionalnog značaja štampano u izvodu**

1. S. P. Dimitrijević, D. Manasijević, M. Rajčić-Vujasinović, S. B. Dimitrijević, R. Todorović Experimental investigation and thermodynamic calculation of ternary Ag–Cu–Zn brazing alloys, 7<sup>th</sup> Symposium on Thermodynamics and Phase Diagrams, Technical faculty Bor, 08. 2015., 28

**Projekti*****MNTR – M 87***

1. Projekat TR 34033: "Inovativna sinergijanus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji", 2011.-2015.

Doktorska disertacija predstavlja rezultat istraživanja u okviru tekućeg projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja: "Inovativna sinergijanus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji" (broj projekta TR 34033, realizator: Tehnološko metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, rukovodilac: Prof. dr Željko Kamberović).

**Прилог 1.****Изјава о ауторству**Потписани-а Стеван П. Димитријевићброј уписа 2/12**Изјављујем**

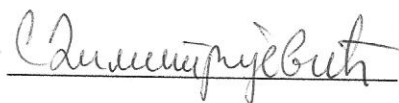
да је докторска дисертација под насловом

**Електрохемијска и површинска карактеризација трокомпонентних легура система Ag-Cu-Zn у блиско неутралним хлоридним растворима**

- 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 докторанда**

У Бору, 29.06.2015





**Прилог 2.**

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Стеван П. Димитријевић

Број

уписа

2/12

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада: Електрохемијска и површинска карактеризација трокомпонентних легура система Ag-Cu-Znу блиско неутралним хлоридним растворима

Ментор проф. др Мирјана Рајчић – Вујасиновић

Потписани: Стеван П. Димитријевић.

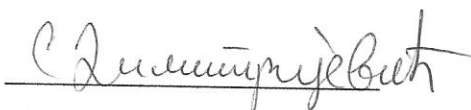
изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Бору, 29.06.2015.



**Прилог 3.****Изјава о коришћењу**

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

**Електрохемијска и површинска карактеризација трокомпонентних легура система Ag-Cu-Zn у блиско неутралним хлоридним растворима**

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 (Цреативе Цоммонс) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство – некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

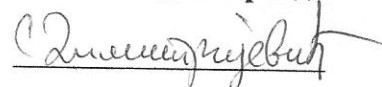
5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

У Бору, 29.06.2015.

Потпис докторанда



1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.