

Korozija cinka u blisko neutralnim rastvorima EDTA

Ispitivana je kinetika katodne (reakcija izdvajanja vodonika - *riv*) i anodne (reakcija rastvaranja cinka - *rrc*) polureakcije korozije cinka u blisko neutralnim rastvorima etilendiamintetrasirćetne kiseline (EDTA - H_4Y) uz sistematsko variranje sastava: (i) pri različitim *pH* vrednostima ($pH=3-10$) i konstantnoj ukupnoj molarnoj koncentraciji EDTA ($c_M(H_4Y) = \text{const}$) i (ii) pri različitim vrednostima $c_M(H_4Y)$ ($0,05-0,20 \text{ mol dm}^{-3}$) i $pH = \text{constant}$.

Katodne i anodne polarizacione krive polureakcija korozije cinka određene su koristeći galvanostat- sku stacionarnu voltametriju. Potencijali i gustine struje korozije određeni su grafički iz katodnih i anodnih polarizacionih krivih u oblasti nižih gustina struje (približno $10^{-5}-5 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$), a potencijali korozije dodatno i direktnim merenjima.

Dobijeni parametri potencijala i gustine struje korozije u funkciji od *pH* i $c_M(H_4Y)$ razlikuju se u zavisnosti od oblast *pH* rastvora, a promena se javlja pri $pH \cong 8$. Na osnovu eksperimentalnih podataka polarizacionih krivih polureakcija korozije i određenih parametara korozije diskutovan je mehanizam procesa korozije cinka u blisko neutralnim rastvorima EDTA.

Cljučne reči: cink, EDTA, kinetika korozije, mehanizam korozije

UVOD

Kinetika korozije neplemenitih metala u blisko neutralnim rastvorima nedovoljno je proučena, prvenstveno zbog formiranja površinskog sloja oksida (hidroksida) metala na ispitivanoj elektrodi, što otežava pouzdano određivanje parametara kinetike, tj. potencijala i gustine struje korozije. Prisustvo EDTA u ovim rastvorima ima povoljne efekte u vezi sa pomenutim problemom. U nekoliko radova na neplemenitim metalima [1-5] pokazano je da EDTA: (i) suzbija formiranje filma oksida (hidroksida) na površini metala ili odstranjuje već formiran film, tako što ga peptizira i prevodi u rastvor u obliku koloidnih čestica i (ii) učestvuje u *riv* na taj način što protonizovane vrste EDTA (pro-tonizovani anjoni i sama kiselina) direktno deluju kao reaktanti. Ovi stavovi su potvrđeni u proučavanjima anodnog ponašanja cinka [6] i kinetike *riv* na srebru [7] i cinku [8].

U ovom radu proučavani su kinetika katodne i anodne polureakcije korozije i određeni parametri korozije cinka u blisko neutralnim rastvorima u ko-

jima su sistematski varirani *pH* ($pH = 3-10$) i ukupna molarna koncentracija EDTA ($c_M(H_4Y) = 0,05 - 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$). Kao što je poznato, EDTA kao četvorobazna polikarbonska kiselina egzistira u više oblika, koji se generalno mogu prikazati formulom $H_nY^{(4-n)-}$ (Y^- - neprotonizovani ostatak kiseline), pri čemu aktuelne molarne koncentracije protonizovanih vrsti ($n = 1-4$) i neprotonizovanog anjona Y^{4-} ($n = 0$) zavise od *pH* i $c_M(H_4Y)$ [9,10]. U prisustvu relevantnih vrsta EDTA u pomenutim rastvorima može se očekivati [1-8] da će se cink ponašati kao koroziono aktivna elektroda pogodna za pouzdano određivanje kinetike korozije, što je i predmet ovoga rada.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Elektrohemijaska ćelija

Korišćena je konvencionalna trodelna staklena ćelija. Radna elektroda (RE) odvojena je diskovima od staklene frite od ostalih delova ćelije. Kroz ispitivane rastvore u delu sa RE provodena je struja prečišćenog vodonika ili azota neposredno pre svakog merenja.

2.2. Hemikalije i rastvori

Prilikom pripreme rastvora korišćene su p.a. hemikalije i dejonizovana voda. Pravljenе su četiri

Adresa autora: ¹Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karnegijeva 4

serije rastvora različitih ukupnih molarnih koncentracija EDTA (0,05, 0,10, 0,15 i 0,20 mol dm⁻³) u kojima su sistematski varirane pH vrednosti u oblasti pH = 3-10. U svim slučajevima osnovni elektrolit bio je 0,25 mol dm⁻³ Na₂SO₄.

2.3. Elektrode

Žica od polikristalnog cinka (diam. 1mm, čistoće 99,999%), izložene površine 1 cm², korišćena je kao RE. Kontra elektroda bio je platinski lim površine 2 cm². Referentna elektroda bila je zasićena kalomelska elektroda (ZKE) koja je kao i RE održavana na 25 ± 2 °C. Svi mereni potencijali RE preračunati su na skalu standardne vodonične elektrode i ovi podaci korišćeni su dalje u ovom radu.

Pre merenja RE je polirana glicinom, odmašćena u heksanu i isprana dejonizovanom vodom i ispitivanim rastvorom. Posle uronjavanja u rastvor WE je održavana 15 min na potencijalu otvorenog kola, meren korozioni potencijal i posle toga, bez daljeg elektrohemijskog predtretmana, snimane su katodne ili anodne polarizacione krive.

2.4. Merenje

Katodne i anodne Tafelove linije snimane galvanostatskom stacionarnom voltametrijom, tačku po tačku sa 60 s intervalima u oblasti gustine struje 10⁻⁶ – 10⁻² Acm⁻² (od potencijala otvorenog kola do približno -1,60 V u slučaju katodnih i do oko -0,60 V u slučaju anodnih polarizacionih krivih). Sva sni- manja polarizacionih krivih vršena su od potencijala otvorenog kola do ograničenog katodnog ili anodnog potencijala. Posle merenja vršeno je ponovno čišćenje RE na ranije opisani način, a posle serije merenja RE je zamenjena novom. Pod ovim eksperimentalnim uslovima površina RE ostaje u toku merenja svetla, bez vidljive pojave filma oksida (hidroksida).

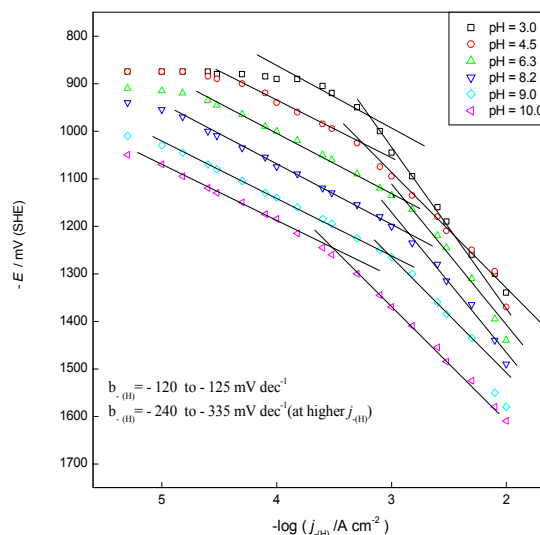
REZULTATI

3.1. Kinetika katodne polureakcije

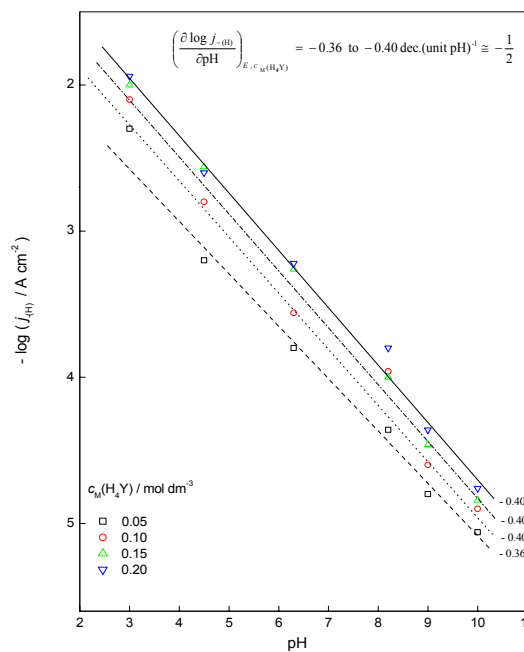
Stacionarne katodne polarizacione krive na Zn (*riv*), određene su za sve četiri serije rastvora ranije pomenutih sastava i pokazuju isti tip polarizacionog ponašanja elektrode. Kao primer dat je set katodnih polarizacionih krivih za jednu seriju rastvora (0,20 mol dm⁻³ H₄Y + 0,25 mol dm⁻³ Na₂SO₄, pH = 3-10).

Iz slike 1 vidi se da postoje dve različite oblasti polarizacionih krivih. Pri manjim gustinama struje (približno 10⁻⁵ do 5 · 10⁻⁴ Acm⁻²) pravolinijski deo polarizacionih krivih ima nagib -120 do -145 mVdek⁻¹. Kod rastvora sa nižim pH vrednostima (pH ≤ 4,5) pravolinijski deo je slabije izražen i ima veći nagib (-140 do -145 mVdek⁻¹), dok je kod

rastvora sa višim pH vrednostima pravolinijski deo je dobro izražen i nagib odgovara nominalnom Tafelovom nagibu od -120 mVdek⁻¹. U oblasti većih gustina struje (približno 5 · 10⁻⁴ - 10⁻² Acm⁻²) polarizacione krive imaju neuobičajeno visoke nagibe (-190 do -370 mVdek⁻¹). Ova oblast polarizacionih krivih nebitna je za proučavanje kinetike korozije, a razmatranje neobičnog polarizacionog ponašanja elektrode u oblasti viših gustina struje dato je u radovima [6,7].



Slika 1 - Katodne polarizacione krive *riv* u sistemu Zn/0,20 mol dm⁻³ H₄Y + 0,25 mol dm⁻³ Na₂SO₄



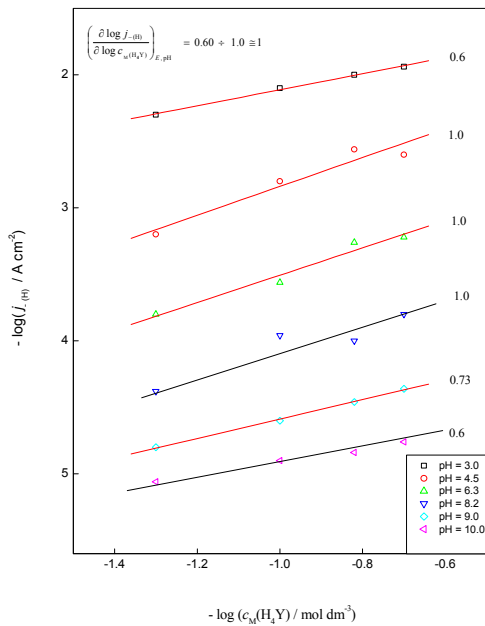
Slika 2 - Zavisnost log $j_{(H)}$ - pH iz manjeg Tafelovog nagiba polarizacionih krivih *riv* pri $E = -1100$ mV

Iz nagiba datih zavisnosti, koji odgovaraju reakcionim redovima *riv*, dobija se $z_-(H^+) = 0,38 - 0,40 \cong \frac{1}{2}$ i $z_-(H_4Y) = 0,7 - 0,1 \cong 1$ iz čega sledi izraz za brzinu katodne polureakcije korozije (za

$$b_- = -120 \text{ mVdek}^{-1} \cong -2,303 \cdot 2RT/F):$$

$$j_- = 2Fk_- \cdot a^{-1/2}(H^+) \cdot c_M(H_4Y) \exp[-FE/2RT] \quad (1)$$

gde su: k_-/cms^{-1} – konstanta brzine i $c_M(H_4Y)/\text{mol dm}^{-3}$ ukupna molarna koncentracija EDTA.



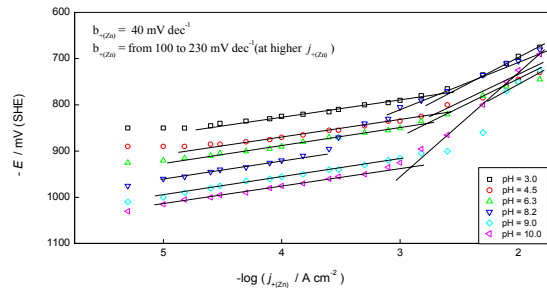
Slika 3 - Zavisnost $\log j_{-(H)} - \log c_M(H_4Y)$ iz manjeg Tafelovog nagiba polarizacionih krivih *riv* pri $E = -1100 \text{ mV}$

3.2. Kinetika anodne polarizacije

Stacionarne polarizacione krive *rrc* određene za sve ispitivane rastvore, pokazuju slično ponašanje polarizacije elektrode, a kao primer dat je set anodnih polarizacionih krivih za jednu seriju rastvora $0,20 \text{ mol dm}^{-3} H_4Y + 0,25 \text{ mol dm}^{-3} Na_2SO_4$, $pH = 3-10$, slika 4.

Iz slike 4 se vidi da se oblik anodnih polarizacionih krivih menja u zavisnosti od vrednosti gustina struje. Pri nižim vrednostima gustina struje (približno $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$) pravolinijski delovi polarizacionih krivih imaju nagibe koji odgovaraju vrednosti nominalnog Tafelovog nagiba 40 mVdek^{-1} . U ovoj oblasti gustina struje pravolinijski delovi su većinom dobro izraženi, ali se uočava da su kod prelaza u alkalnu oblast rastvora ($pH \cong 8$) sistematski kraći, tj. slabije izraženi. U

oblasti viših gustina struje (približno $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2} \text{ Acm}^{-2}$) pravolinijski delovi anodnih polarizacionih krivih su većinom slabo izraženi i u izvesnim slučajevima im predhodi granična struja, a Tafelovi nagibi su viši, 60 do 120 mVdek^{-1} .



Slika 4 – Anodne polarizacione krive *rrc* u sistemu $Zn / 0,20 \text{ mol dm}^{-3} H_4Y + 0,25 \text{ mol dm}^{-3} Na_2SO_4$

Ova poslednja oblast polarizacionog ponašanja elektrode nije bitna za proučavanje kinetike korozije, a može se objasniti povećanjem pokrivenosti elektrode adsorbovanim hidrokso-vrstama kao intermedijarima *rrc* (na primer $ZnOH_{ads}$) pri višim anodnim potencijalima. U tom slučaju može se očekivati zbog promene uslova adsorpcije povećanje Tafelovog nagiba anodnih polarizacionih krivih.

Pravolinijski delovi anodnih polarizacionih krivih pri nižim gustinama struje i konstantnom potencijalu ($E = -900 \text{ mV}$) upoređeni su za sve ispitivane rastvore i određene zavisnosti $\log j_+ - pH$ ($c_M(H_4Y) = \text{const}$) i $\log j_+ - \log c_M(H_4Y)$ (pri $pH = \text{const}$.) prikazane na slici 5 i 6, respektivno.

Iz nagiba zavisnosti sa slici 5 i 6 dobijaju se respektivni reakcioni redovi *rrc*: $z_+(H^+) = -0,38 \div -0,44 \cong \frac{1}{2}$ pri $pH < 8$, ali $z_+(H^+) = -0,94 \div -1,0 \cong -1$

pri $pH > 8$, i $z_+(H_4Y) = 0,7 - 1,3 \cong 1$ pri $pH = 3-10$.

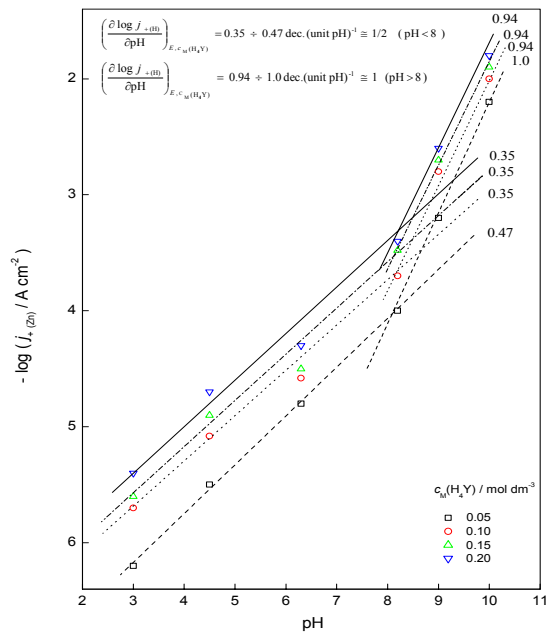
Iz ovih podataka slede izrazi za brzinu anodne polureakcije korozije (za $b_+ = 40 \text{ mVdek}^{-1} \cong 2,303 \cdot 2RT/3F$):

$$j_+ = 2Fk_+ \cdot a^{-1/2}(H^+) \cdot c_M(H_4Y) \exp[3FE/2RT] \quad (pH < 8) \quad (2)$$

i

$$j_+ = 2Fk_+ \cdot a^{-1}(H^+) \cdot c_M(H_4Y) \exp[3FE/2RT] \quad (pH > 8) \quad (3)$$

gde su k_+ , k_+/cms^{-1} konstante brzine.



Slika 5 – Zavisnost $\log j_+$ - pH iz manjeg Tafelovog nagiba polarizacionih krivih rrc pri konstantnom potencijalu ($E = -900mV$) i ukupne molarne koncentracije EDTA

3.3. Parametri korozije

Vrednosti potencijala korozije određeni su (i) iz preseka pravolinijskih delova anodnih i katodnih Tafelovih linija pri niskim gustinama struje ($E_{corr}^{(1)}$) i (ii) direktnim merenjem ($E_{corr}^{(2)}$), za sve rastvore ranije pomenutih sastava.

Na slici 7 date su kao primer zavisnosti $E_{corr} - pH$ za jednu seriju ispitivanih rastvora ($0,15 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_4\text{Y} + 0,25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $pH = 3-10$) a na slika 8 zavisnosti $E_{corr} - \log c_M(\text{H}_4\text{Y})$.

Vidi se da se nagib zavisnosti $E_{corr} - pH$ ima prelom na $pH \cong 8$, vrednosti su $(\partial \langle E_{corr} \rangle / \partial pH)_{c_M} = -24 \div -30 \text{ mV (jed pH)}^{-1}$ za $pH < 8$ i $(\partial \langle E_{corr} \rangle / \partial pH)_{c_M} = -40 \div -46 \text{ mV (jed.pH)}^{-1}$ za $pH > 8$. Sa druge strane, $(\partial \langle E_{corr} \rangle / \partial \log c_M(\text{H}_4\text{Y}))_{pH} \cong 0$ za $pH=3.0 - 10$. Iz ovih podataka sledi:

$$\langle E_{corr} \rangle \cong E_{corr,1}^0 - 0.030 \text{ pH} \quad (pH < 8) \quad (4)$$

$$\langle E_{corr} \rangle \cong E_{corr,2}^0 - 0.044 \text{ pH} \quad (pH > 8) \quad (5)$$

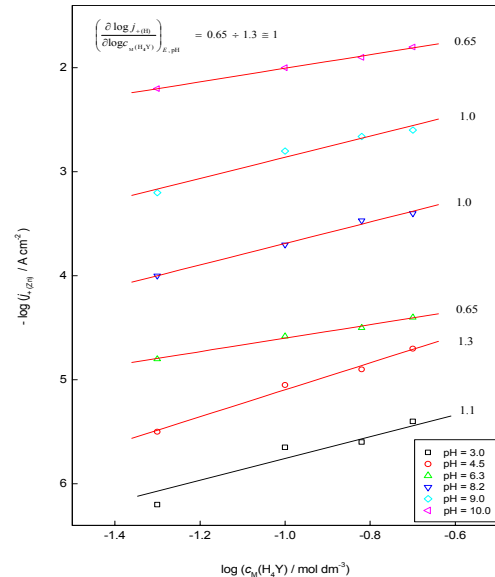
gde su $E_{corr,1}^0$ and $E_{corr,2}^0$ konstante potencijala korozije.

Lako je pokazati da se za $j_- = j_+$ pri $E = E_{corr}$ iz jed. (1) i (2), a na isti način iz jed. (1) i (3) dobijaju izrazi:

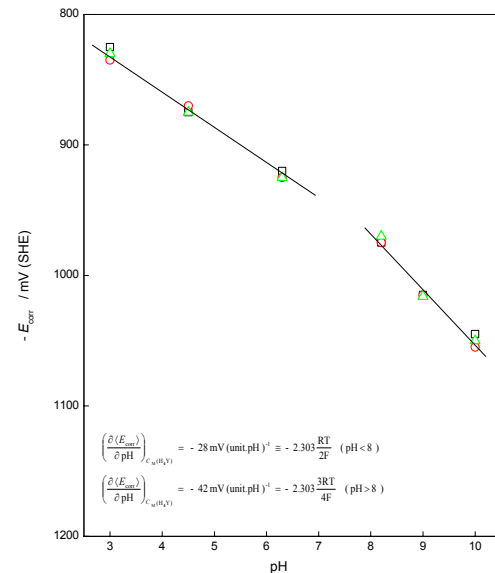
$$E_{corr} = RT/2F \ln k/k_+ + RT/2F \ln a(\text{H}^+) = E_{corr,1}^0 - (2.303 RT/2F)pH \quad (pH < 8) \quad (6)$$

$$E_{corr} = RT/2F \ln k/k_+ + 3RT/4F \ln a(\text{H}^+) = E_{corr,2}^0 - (2.303 3RT/4F)pH \quad (pH > 8) \quad (7)$$

Prema tome postoji dobra međusobna saglasnost merenih vrednosti korozionog potencijala i eksperimentalnih katodnih i anodnih polarizacionih krivih.

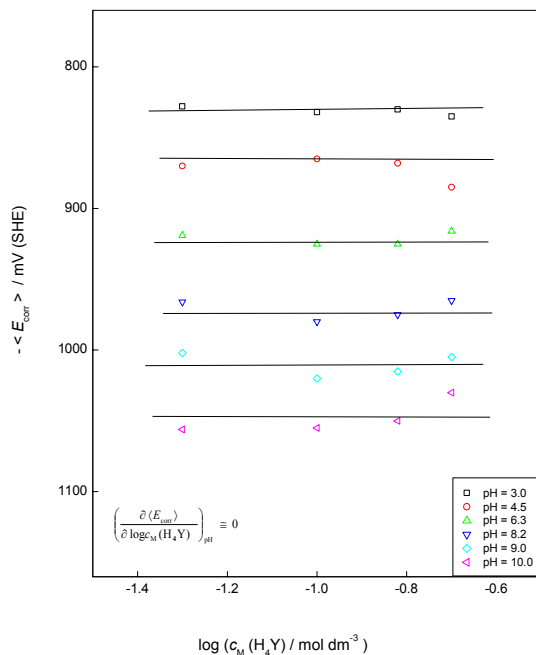


Slika 6 - Zavisnost $\log j_+$ - $\log c_M(\text{H}_4\text{Y})$ iz manjeg Tafelovog nagiba polarizacionih krivih rrc pri konstantnom potencijalu ($E = -900 \text{ mV}$) i pH



Slika 7 – Zavisnost $E_{corr} - pH$ u sistemu $\text{Zn} / 0,15 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_4\text{Y} + 0,25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$: o - iz preseka anodnih i katodnih Tafelovih linija, □ - iz direktnih merenja, Δ - srednje vrednosti E_{corr}

Gustine struje korozije određene su iz: (i) preseka pravolinijskih delova anodnih i katodnih Tafelovih linija ($j_{corr}^{(1)}$), (ii) iz preseka pravolinijskih delova Tafelovih linija i merenih vrednosti E_{corr} ($j_{corr}^{(2)}$) i (iii) iz preseka pravolinijskih delova katodnih Tafelovih linija i merenih vrednosti E_{corr} ($j_{corr}^{(3)}$).



Slika 8 - Zavisnost $E_{corr} - \log c_M(H_4Y)$ u sistemu $Zn / 0,15 \text{ mol dm}^{-3} H_4Y + 0,25 \text{ mol dm}^{-3} Na_2SO_4$ za $pH = 3-10$

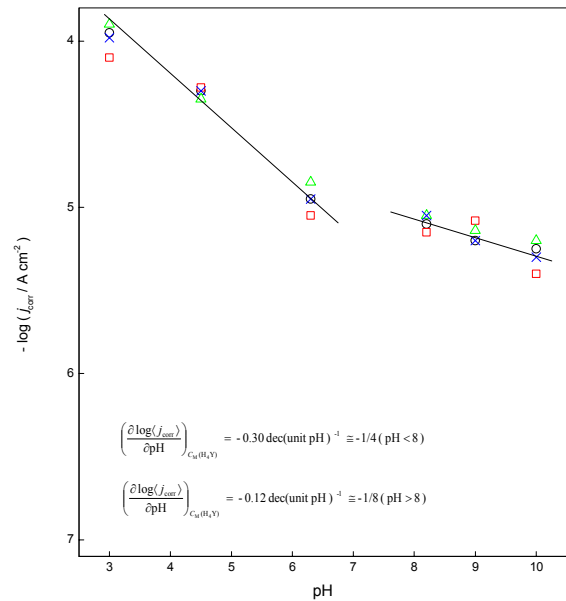
Na slici 9 data je zavisnost $\log j_{corr} - pH$ kao primer za jednu seriju ispitivanih rastvora (kao i kod zavisnosti $E_{corr} - pH$), a na slici 10 zavisnost $\log j_{corr} - \log c_M(H_4Y)$.

Vidi se da se nagib zavisnosti $\log j_{corr} - pH$ menja na $pH \cong 8$, a vrednosti su $(\partial \log \langle j_{corr} \rangle / \partial pH)_{c_M} = -0.28 \div -0.30 \text{ dek (jedpH)}^{-1}$ za $pH < 8$ i $(\partial \log \langle j_{corr} \rangle / \partial pH)_{c_M} = -0.10 \div -0.14$ za $pH > 8$. Sa druge strane, $(\partial \log \langle j_{corr} \rangle / \partial \log c_M(H_4Y))_{pH} \cong 0.5 - 1.0$, pretežno su vrednosti bliske 1. Na osnovu ovih podataka mogu se napisati sledeće zavisnosti:

$$j_{corr} \cong j_{corr,1}^0 a^{0.3} (H^+) c_M(H_4Y) \quad (pH < 8) \quad (8)$$

$$j_{corr} \cong j_{corr,2}^0 a^{0.12} (H^+) c_M(H_4Y) \quad (pH > 8) \quad (9)$$

gde su $j_{corr,1}^0$ i $j_{corr,2}^0$ konstante gustine struje korozije.



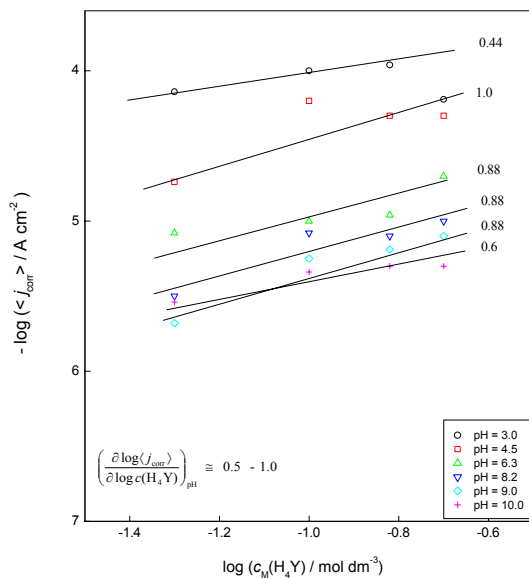
Slika 9 - Zavisnost $\log j_{corr} - pH$ u sistemu $Zn / 0,15 \text{ mol dm}^{-3} H_4Y + 0,25 \text{ mol dm}^{-3} Na_2SO_4$: o - iz preseka anodnih i katodnih Tafelovih linija, \square - iz preseka anodnih Tafelovih linija i izmerenih vrednosti E_{corr} , Δ - iz preseka katodnih Tafelovih linija i izmerenih vrednosti E_{corr} , \times - srednje vrednosti E_{corr}

Za $j_{corr} = j_+$ (katodna reakcija taloženja cinka iz eventualno akumuliranih jonskih vrsta cinka u prielektrodnom sloju se zanemaruje) pri $E = E_{corr}$ iz jednačina (2) i (6), a na isti način iz jed. (3) i (7) dobijaju se izrazi:

$$j_{corr} = 2Fk_+ \exp[3FE^{(1)}_{corr}/2RT] a^{1/4} (H^+) c_M(H_4Y) = j_{corr,1}^0 a^{1/4} (H^+) c_M(H_4Y) \quad (pH < 8) \quad (10)$$

$$j_{corr} = 2Fk'_+ \exp[3FE^{(2)}_{corr}/2RT] a^{1/8} (H^+) c_M(H_4Y) = j_{corr,2}^0 a^{1/8} (H^+) c_M(H_4Y) \quad (pH > 8) \quad (11)$$

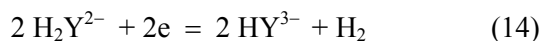
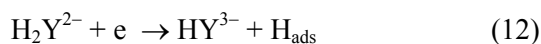
Bliski izrazi (8) - (9) i (10) - (11) su još jedna potvrda saglasnosti merenih vrednosti E_{corr} i eksperimentalnih katodnih i anodnih polarizacionih krivih.



Slika 10 - Zavisnost $\log j_{corr} - \log c_M(H_4Y)$ u sistemu $Zn/0,05 - 0,20 \text{ mol dm}^{-3} H_4Y + 0,25 \text{ mol dm}^{-3} Na_2SO_4$ za $pH=3-10$

DISKUSIJA

U radovima [7,8] ukazano je da sve protonizovane vrste EDTA, $H_nY^{(4-n)-}$ ($n = 1-4$), mogu direktno da učestvuju u *riv* kao reaktanti (proton donori). Mehanizam *riv* u kome sve protonizovane vrste EDTA učestvuju kao reaktanti može se predstaviti u opštem obliku [8]. Radi jednostavnijeg prikazivanja, mehanizam *riv* dajemo sa anjonom H_2Y^{2-} ($n = 2$) kao reprezentativnim reaktantom:



Na analogan način odigrava se *riv* i sa drugim protonizovanim vrstama EDTA kao reaktantima. U prikazanom mehanizmu (12) - (14) uzima se da prva elektrohemijaska reakcija (12) ograničava brzinu (katodna gustina struje) *riv*, što odgovara eksperimentalnim podacima (prema jed. (1)). Izraz za gustinu katodne struje je tada

$$j_- = 2F k_{-,2} [H_2Y^{2-}] \exp\left[-\frac{FE}{2RT}\right] \quad (15)$$

Analogni izrazi za gustinu katodne struje važe i za druge protonizovane vrste EDTA, pa je $j_{-,2}$ u jed.

(15) samo jedna od parcijalnih gustina katodne struje $j_{-,n}$ u ukupnoj brzini *riv*, j_- , tako da je:

$$j_- = \sum_{n=1}^{n=4} j_{-,n} = 2F \sum_{n=1}^{n=4} k_{-,n} [H_nY^{(4-n)-}] \exp[-FE/2RT] \quad (16)$$

Prema tome, učešće pojedinih protonizovanih vrsti EDTA u ukupnoj brzini *riv* srazmerno je njihovim konstantama brzina i aktuelnim molarnim koncentracijama. Aktuelne molarne koncentracije protonizovanih vrsti EDTA zavise od njihovih konstanti disocijacije, ukupne molarne koncentracije EDTA i pH rastvora, pa se mogu izračunati za određene, ispitivane rastvore [9,10]. Koristeći korelaciju između konstanti brzina i konstanti disocijacije protonizovanih vrsta EDTA [11], kao i izračunate vrednosti njihovih aktuelnih koncentracija u blisko neutralnim rastvorima, u radovima [7, 8] je određena približna zavisnost:

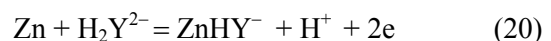
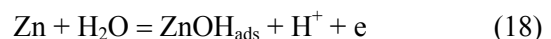
$$\sum_{n=1}^{n=4} k_{-,n} [H_nY^{(4-n)-}] \cong k' \cdot a^{1/2} (H^+) c_M(H_4Y)$$

Tada je iz jed. (16):

$$j_- = 2Fk' a^{1/2} (H^+) c_M(H_4Y) \exp[-FE/2RT] \quad (17)$$

što je u skladu sa eksperimentalnim podacima (prema jed. (1)).

Što se tiče *rrc* kao polureakcije korozije cinka u blisko neutralnim rastvorima EDTA, prikazani eksperimentalni podaci (jed. (2) i (3)) indiciraju da protonizovane vrste EDTA direktno učestvuju kao reaktanti u *rrc* u rastvorima za $pH < 8$. Pri višim pH vrednostima učešće protonizovanih vrsti EDTA u *rrc* više nije kinetički značajno. Mehanizam *rrc* uz učešće protonizovanih vrsti $H_4Y^{(4-n)-}$ (pri $pH < 8$) može se predstaviti u opštem obliku [6], ali ovde se radi jednostavnijeg prikaza daje sa jednim reprezentativnim reaktantom, H_2Y^{2-}



U prikazanom mehanizmu (18)-(20) uzeta je druga elektrohemijaska reakcija (19) kao ona koja ograničava brzinu (anodnu gustinu struje) *rrc*, što

odgovara eksperimentalnim podacima (prema jed. (2)). Izraz za gustinu anodne struje je:

$$j_{+,2} = 2Fa^{-1}(H^+)k_{+,2}[H_2Y^{2-}] \exp\left[\frac{3FE}{2RT}\right] \quad (21)$$

Analogno mehanizmu (18 - 20) i izrazu za brzinu (21) odigrava se *rrc* uz učešće ostalih vrsta $H_nY^{(4-n)-}$ kao reaktanata. Ukupna brzina *rrc* kao suma parcijalnih gustina anodne struje je tada

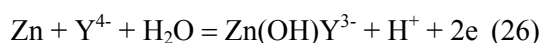
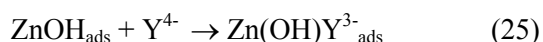
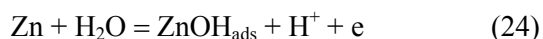
$$j_+ = \sum_{n=1}^{n=4} j_{+,n} = 2Fa^{-1}(H^+) \sum_{n=1}^{n=4} k_{+,n} [H_nY^{(4-n)-}] \exp\left[\frac{3FE}{2RT}\right] \quad (22)$$

Na isti način kao u slučaju tretiranja izraza za brzinu *riv* (jed.(16)), važi približna relacija [6] $\sum_{n=1}^{n=4} k_{+,n} [H_nY^{(4-n)-}] \cong k'_+ a^{1/2}(H^+) c_M(H_4Y)$, pa iz jed. (22) sledi:

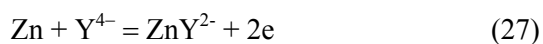
$$j_+ = 2Fk''_+ \cdot a^{-1/2}(H^+) \cdot c_M(H_4Y) \exp[3FE/2RT] \quad (23)$$

što odgovara eksperimentalnim podacima (prema jed. (2)).

Za rastvore EDTA sa $pH > 8$, eksperimentalni podaci indiciraju da u *rrc* učestvuju samo neprotinizovani anjoni Y^{4-} , pa se mehanizam može predstaviti [6] sa:



prema čemu se zbog protonizacije hidrokso-kompleksa cinka sa EDTA u prisustvu H^+ , ukupna anodna reakcija svodi na



Izraz za brzinu anodne reakcije pri $pH > 8$ je tada:

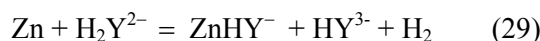
$$j_+ = 2Fk'''_+ a^{-1}(H^+) c_M(H_4Y) \exp[3FE/2RT] \quad (28)$$

što odgovara eksperimentalnim podacima (prema jed. (3)).

Kombinovanjem katodnih i anodnih polureakcija (14)-(20) (za $pH < 8$) i (14)-(27) (za $pH > 8$) slede pojednostavljene reakcije korozije cinka u

blisko neutralnim rastvorima EDTA (sa reprezentativnim reaktantima H_2Y^{2-}):

za $pH < 8$



za $pH > 8$



Na kraju ovog razmatranja treba istaći da EDTA kao jedna od osnovnih komponenata elektrolita može da ima znatniju ulogu u galvanostatskoj tehnici nego što je to do sada slučaj [12]. Zahvaljujući manjoj agresivnosti blisko neutralnih rastvora u odnosu na metale, pri čemu ipak efikasno odstranjuju filmovi oksida (hidroksida) na površini metala, kao i sposobnosti formiranja stabilnih kompleksa sa velikom većinom metala, EDTA se može koristiti kao komponenta elektrolita u postupcima hemijskog i elektrohemijskog čišćenja metala [13], a takođe za dobijanje metalnih prevlaka (prvenstveno obojenih metala) [14].

LITERATURA

- [1] P. R. Rowland, *Nature* 218, p. 945, 1968
- [2] P. R. Rowland, *J. Electroanal. Chem.*, 32, p. 109, 1971
- [3] C. M. Lacnevac, M. M. Jaksic, *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, 31, p.7, 1983
- [4] R. Tunold, J. Brun, B. Johansen, M. M. Jaksic, *Russ. J. Electrochem.*, 31, p. 638, 1995
- [5] M. M. Jaksic, J. Brun, B. Johansen, R. Tunold, *Russ. J. Electrochem.*, 31, p.1187, 1995
- [6] S. Stanković, B. Grgur, N. Krstajić, M. Vojnović, *J. Serb. Chem. Soc.*, 68, p. 207, 2003
- [7] V. Marinovic, A. Despic, *Russ. J. Electrochem.*, 33, p.965, 1997
- [8] S. Stankovic, B. Grgur, N. Krstajic, M. Vojnovic, *J. Electroanal. Chem.*, 549, p. 37-47, 2003
- [9] G. Swarzenbach, R. Gut and G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 37, p.937, 1954
- [10] H. A. Laitinen, W. E. Harris, *Chemical Analysis*, McGraw-Hill, NewYork, 1975, p. 189

- [11] A. J. Kresge, The Brønsted Relation: Significance of the Exponent, in E. F. Caldin and [14] P. P. Rowland, *J. Electroanal. Chem.*, 32, p. 109, 1971
- [12] V. Gold, *Proton-Transfer Reaction*, Chapman and Hall, London, 1975, p. 179-199 [15] V. S. Kublanovskii, K. I. Litotsenko, V. N. Nikitenko, O. Shestopalova, *Ukr. Khim. Zhur.*, 12, p.1282, 1989
- [13] R. Tunold, J. Brun, B. Johanson, M. M. Jaksic, *Elektrokhemija*, 31, p. 1187, 1995

SUMMARY

THE ZINC CORROSION IN NEAR NEUTRAL EDTA SOLUTIONS

The kinetics investigation of cathodic (hydrogen evolution reaction – her) and anodic (zinc dissolution reaction – zdr) corrosion half reactions was done in near neutral Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA- H_4Y) solutions with systematically varied composition: (i) at different pH values ($pH = 3.0-10.0$) and constant total molar EDTA concentration ($c_M(H_4Y) = \text{const.}$) and (ii) with different concentrations $c_M(H_4Y)$ ($0.05 - 0.20 \text{ mol dm}^{-3}$) and $pH = \text{const.}$ The cathodic and anodic polarization curves of zinc corrosion half reactions are determined by using galvanostatic stationary voltammetry. Corrosion potentials and densities are determined graphically from the cathodic and anodic polarization curves in the lower interval of current densities (cd's) (near $10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$) and additionally, the corrosion potential is determined by direct measuring too.

Obtained corrosion parameters, the potential and current density, in function of the pH and $c_M(H_4Y)$ are different, depending on the pH range of solutions. The changing of parameters are notifying at the $pH \cong 8$.

On the bases of obtained experimental data from the polarization curves, the corrosion half reaction and parameters are determined and the mechanism of zinc corrosion process is discussed in near neutral EDTA solutions.

Key words: zinc, EDTA, corrosion kinetics, corrosion mechanism