

DRAGUTIN M. DRAŽIĆ<sup>1</sup>,  
BORE JEGDIĆ<sup>2</sup>  
JOVAN P. POPIĆ<sup>1</sup>

Naučni rad  
UDC:620.197.4.7:669.267=861

## Uticao strukture metalnog hroma na njegovu elektrohemijisku i hemijsku koroziju\*

*Pokazano je da se u vodenim rastvorima sumporne kiseline metalni hrom rastvara elektrohemijiskim mehanizmom u skladu sa modelom Vagnera i Trauda, ali da se hrom paralelno rastvara i hemijskim mehanizmom po modelu Kolotirkinia i saradnika direktnim reagovanjem metala sa molekulima vode iz rastvora. Kao materijal za ispitivanje služio je krupnozrni liveni hrom, sitnozrni kovani i valjani hrom i elektrolitički istaložena hromna prevlaka. Pokazano je da su brzine elektrohemijske i hemijske korozije međusobno slične kod sva tri materijala, dok je elektrohemijiska prevlaka imala oko 5 puta bržu anodnu reakciju i skoro 5 puta sporiju katodnu reakciju izdvajanja vodonika. Ove razlike posledica su svakako razlika u strukturi i kristalografskoj orijentaciji hromne prevlake prema rastvoru, što se u izvesnoj meri uočava i na primeru krupnozrne livene strukture, gde dva različita velika zrna imaju određene razlike u brzinama ovih elektrohemijiskih reakcija, iako u znatno manjoj meri.*

**Ključne reči:** hrom, hromna prevlaka, korozija u sumpornoj kiselini, elektrohemijiska korozija, hemijska korozija

### 1. UVOD

U literaturi postoje podaci [1-3] da neki metali uključujući hrom u kiseloj sredini podležu odgovarajućoj elektrohemijiskoj koroziji, u skladu sa prihvaćenim Wagner-Traud-ovim modelom elektrohemijske korozije [4], ali da se jednovremeno odigrava i paralelni korozioni proces slične ili čak veće brzine, koji ne podleže zakonitostima elektrohemijske kinetike. Kolotyrkin i saradnici [1-3] su predložili da je razlog ove ubrzane korozije neelektrohemijiska reakcija molekula rastvarača - vode i atoma metala tipa



u koju se mogu, eventualno, uključiti i  $\text{H}_3\text{O}^+$  joni, kao u slučaju rastvaranja hroma [5]. U nekoliko radova [6 - 9] pokazali smo da je ovaj efekat hemijskog rastvaranja hroma vrlo značajan. U većini ovih navedenih radova korišćen je liveni metalni hrom firme Merck koji je krupnozrn, veličine kristalnih zrna i do nekoliko milimetara. U ovom radu prikazani su rezultati uporednog istraživanja elektrohemijiskog i hemijskog rastvaranja hroma nekoliko različitih proizvođača i različitih struktura; već

pomenuti krupnozrni Merck hrom, sitnozrni hrom i elektrolitički taložen hrom iz standardnog kupatila za hromiranje

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

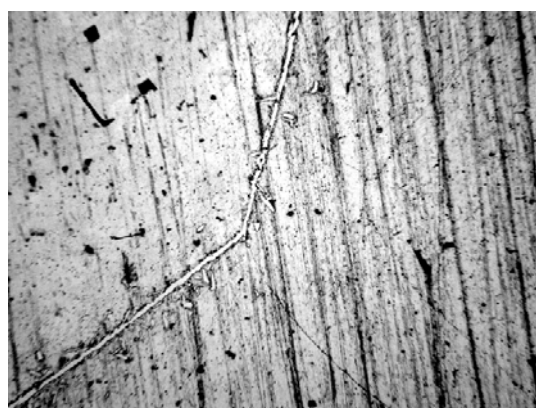
U eksperimentalnim ispitivanjima korišćene su tri vrste metalnog hroma: (A) firme Merck, komadi, purum, (B) sitnozrni hrom u obliku štapa prečnika 5 mm, firme Goodfellow, Berwin, PA, USA (99,8 %) i (C) elektrolitički taložena prevlaka hroma taložena gustinom struje od 55 A/dm<sup>2</sup> iz standardnog kupatila (235 g/dm<sup>3</sup> CrO<sub>3</sub>, 4,5 g/dm<sup>3</sup> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,67 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, t = 55°C, debljine 121 μm). Mikrofotografije struktura ovih uzoraka prikazane su na slici 1. Uzorci metalnog hroma utopljeni su u polimetakrilatnu masu, a slobodna metalna površina površine 0,2 - 1,0 cm<sup>2</sup> pre ispitivanja mehanički je polirana stupnjevito brusnim papirom do finoće 0. Metalna elektroda ispirana je zatim destilovanom vodom i stavljena u trodelnu elektrolitičku ćeliju radi ispitivanja. Rastvor za ispitivanje pravljen je od bidestilovane vode i hemikalija kvaliteta p.a. Rastvori za ispitivanje bili su 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1 i 2), koji su deaerirani provođenjem prečišćenog azota.

Elektrohemijiska ispitivanja vršena su korišćenjem potencijostata-galvanostata firme Princeton Applied Research, model PAR 273, X-Y pisača Houston, a AC impedansna merenja vršena su pomoću 5315 Lock-in-Amplifiera, kao o korišćenjem 332 Corr. Software i 368 AC-Impedance Software-

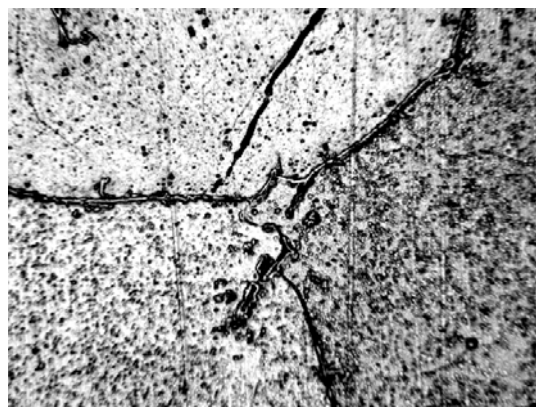
Adresa autora: <sup>1</sup>Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju-Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, p. pr. 473, 11001, Beograd i <sup>2</sup>Vojnotehnički institut, Katanićeva 15, 11000 Beograd

\*Posvećeno uspomeni na počivšeg Profesora Sretena N. Mladenovića.

a. Korišćena je trodelna elektrohemijska ćelija sa vodenim plaštom za termostatanje, sa Pt kontra elektrodom i zasićenom kalomelovom elektrodom (ZKE) kao referentnom elektrodom. Svi mereni potencijali prikazani su u odnosu na ZKE. Na povišenim temperaturama ZKE bila je na sobnoj temperaturi. Pre merenja elektrode su aktivirane katodnom polarizacijom na  $-1,0$  V tokom 90 s radi uklanjanja površinskog oksida, koji se na hromu uvek spontano stvara u dodiru sa vazduhom [6]. Posle oko 15 min stabilizacije korozionog potencijala polarizacione krive su snimane počevši od korozionog potencijala potenciodinamički brzinom promene potencijala od 2 mV/s, najpre u katodnom, a zatim u anodnom smeru.

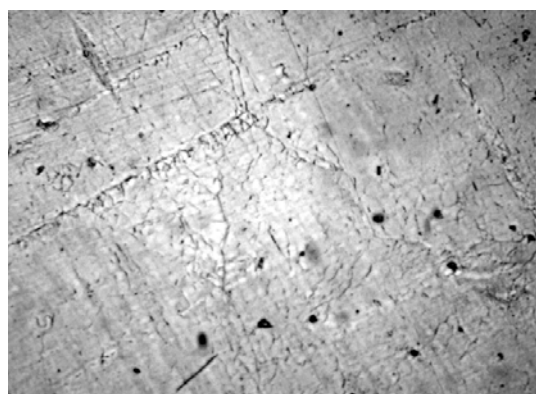


a)

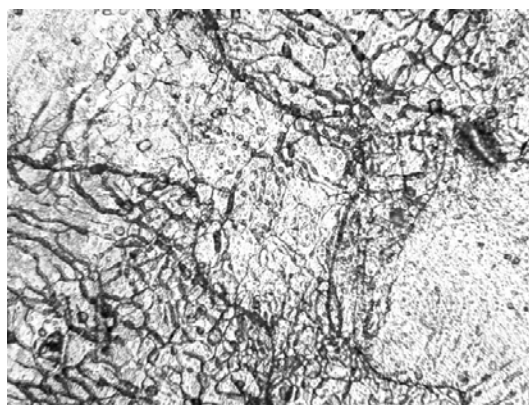


b)

Elektroda A

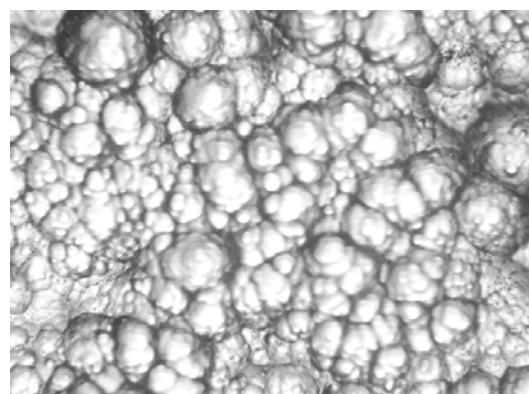


a)

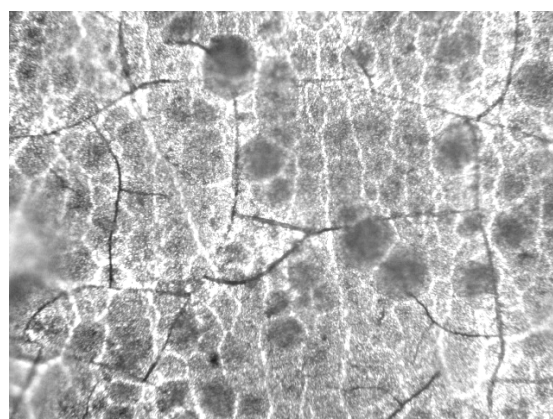


b)

Elektroda B



a)



b)

Elektroda C

Slika 1 - Elektroda A, a) posle nagrizanja u HCl (1:2, vol.) tokom 5 min (x 300); b) posle završenih polarizacionih merenja (oko 60 min)(x150). Elektroda B, a) posle nagrizanja u elektrolitu (pH 1) tokom 15 min (x500); b) posle završenih polarizacionih merenja (oko 60 min) (x500). Elektroda C, a) Pre obrade u elektrolitu.(x500); b) posle završenih polarizacionih merenja (oko 60 min) (x500)

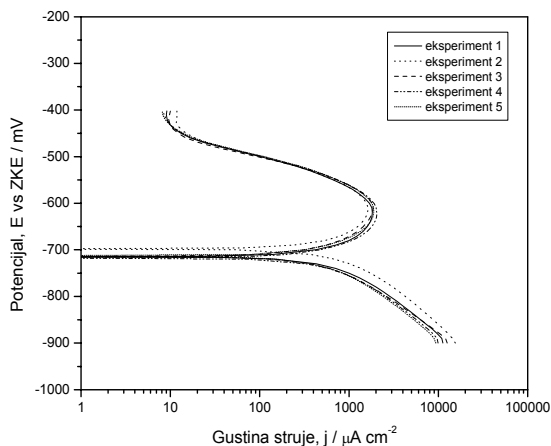
Za analizu rastvora na količinu rastvorenih jona hroma korišćena je atomska apsorpciona spektrofotometrija (Perkin Elmer 1100) određivanjem

ukupne količine Cr(III) jona. Kako je ranije pokazano [6] korozijom Cr jednovremeno se stvaraju i Cr(II) i Cr(III) joni sa efektivnom valentnošću  $n = 2,12$ . Ukupna količina rastvorenog hroma određivana je kao Cr(III), pošto se Cr(II) na vazduhu vrlo brzo oksidiše [6] u Cr(III), a pri kasnijem preračunavanju ekvivalentne struje rastvaranja pomoću Faradejevog zakona iz analitički određenih koncentracija Cr(III) upotrebljavana je efektivna valentnost  $n = 2,12$ .

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1. Elektroda A

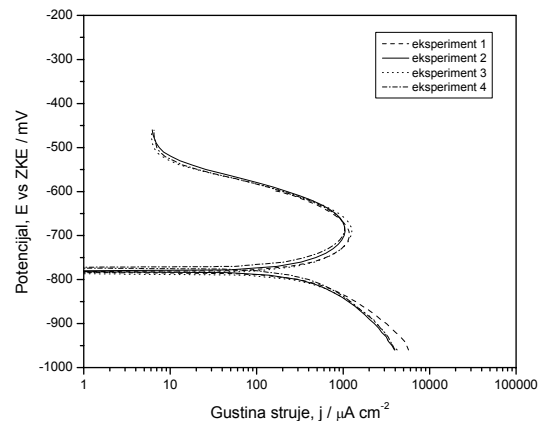
Polarizacione krive za elektrodu A (Cr Merck) prikazane su na dijagramu na slici 2 koji prikazuje rezultate 5 nezavisnih merenja u rastvoru  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 1). Kao što se vidi, osim za jedno merenje koje iz nekog razloga odstupa od drugih, za četiri merenja se može reći da je reproduktivnost polarizacionih krivih neuobičajeno dobra. Katodne krive izdvajanja vodonika imaju nagib  $b_k \approx -0,120 \text{ V/dek}$ , kao što se i može očekivati za elektrohemijско izdvajanje vodonika na velikom broju metala prelazne grupa elemenata [10], a takođe potvrđuju naše ranije rezultate u istom sistemu [7]. Takođe, i anodne polarizacione krive su u skladu sa ranijim navedenim rezultatima, pokazujući kratak deo aktivnog anodnog rastvaranja sa procenjenim Tafelovim nagibom  $b_a \approx 0,120 \text{ V/dek}$  i pasivacioni maksimum na oko  $E_p \approx -0,620 \text{ V}$  i gustinom struje pasivacije,  $j_p \approx 2 \text{ mA/cm}^2$ . Srednja vrednost korozionih potencijala je  $E_{kor} \approx -0,715 \pm 0,005 \text{ V}$ , što je takođe u skladu sa ranijim merenjima [6].



Slika 2 - Polarizacione krive za 5 nezavisnih eksperimenata sa hromom Merck u elektrolitu sa pH 1

Gustina struje elektrohemijske korozije određivana je korišćenjem tri opšteprihvaćene metode: (1) ekstrapolacijom Tafelovih pravih po Wagner-u i Traud-u [4] (WT), (2) metodom polarizacionog otpora polarizacijom do  $\pm 10 \text{ mV}$  po Stern-Geary metodi [11] (SG) i (3) elektrohemijском impedansnom spektroskopijom [12] (EIS). Dobijeno je dobro slaganje gustina elektrohemijških korozionih struja,  $j_{kor,el}$ , određenih ovim metodama:  $-0,56 \text{ mA/cm}^2$  za (WT),  $-0,69 \text{ mA/cm}^2$  za (SG) i  $-0,67 \text{ mA/cm}^2$  (EIS). Kapacitet dvojnog sloja ovih elektroda bio je  $C_{DL} = 53 \pm 3 \text{ μF/cm}^2$ .

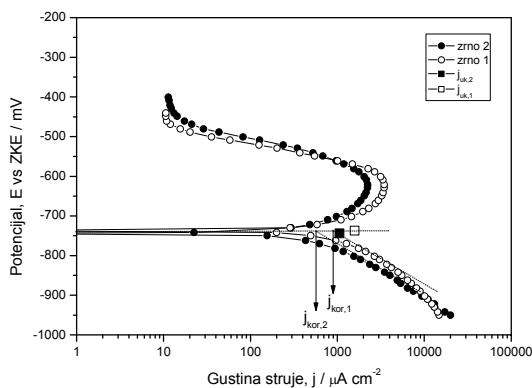
Slično ovome u 4 ponovljena eksperienta u rastvoru sa pH 2 dobijena je vrlo dobra reproduktivnost (slika 3) sa  $E_{kor} = -0,782 \pm 0,002 \text{ V}$  i  $j_{kor,el} 0,033 \text{ mA/cm}^2$  (WT),  $0,39 \text{ mA/cm}^2$  (SG) i  $0,36 \text{ mA/cm}^2$  (EIS). Potencijal pasivacije je  $E_p \approx -0,690 \text{ V}$  a gustina struje pasivacije  $j_p = 1 \text{ mA/cm}^2$ , tj. upola manja nego u pH 1. Gustina struje pasivacije opada sa povećanjem pH tako da se pri  $\text{pH} > 3$  hrom stalno nalazi u pasivnom stanju i nikakvom katodnom aktivacijom se ne može dovesti u stanje aktivne elektrohemijske korozije.



Slika 3 - Polarizacione krive za 4 nezavisna eksperimenata sa hromom Merck u elektrolitu sa pH 2

#### 3.2. Elektroda A1

Prekrivanjem polimetakrilatnom smolom dela površine elektrode načinjene od istog materijala kao i elektroda A, sastojala se od dva velika zrna, a koja je označena sa br. 2 u našem prethodnom radu [5] (vidi Ref. 5, slika 6) dobijena je elektroda monokristalnog tipa još uvek nepoznate orijentacije i ona je označena kao elektroda A1 (zrno 1) površine  $0,5 \text{ cm}^2$ . Polarizacione karakteristike ove površine (tj. kristala br. 1) prikazane su na dijagramu na slika 4, krive 1).



Slika 4 - Polarizacione krive za dva različita zrna u elektrodi A u elektrolitu sa pH 1: Zrno 1 - elektroda A1; zrno 2 - elektroda A2. (□) ukupna korozija određena analitički za elektrodu A1; (■) ukupna korozija određena analitički za elektrodu A2. Razlika ukupne brzine korozije ( $j_{uk}$ ) i elektrohemijske brzine korozije ( $j_{kor}$ ) je brzina hemijske korozije

### 3.3. Elektroda A2

Prekrivanjem dela površine označene sa br. 1 (Ref. 5, slika 6) dobijena je elektroda A2 (zrno 2) površine  $0,35 \text{ cm}^2$ . Polarizacione karakteristike ove površine (tj. kristala br 2) prikazane su na dijagramu na slici 4, krive 2). Interesantno je da je brzina elektrohemijskog rastvaranja zrna 1 veća skoro za faktor dva, a takođe i da elektrohemijsko izdvajanje vodonika na zrnju 1 teče većom brzinom nego na zrnju 2. Drugim rečima, i anodna i katodna reakcija teku većim brzinama na zrnju 1 nego na zrnju 2, što je svakako uslovljeno različitom strukturom i orijentacijama zrna 1 i 2 u odnosu na elektrodnu površinu. Prethodna rendgenska ispitivanja zrna 1 i 2 u uzorku materijala koji je korišćen za elektrode A1 i A2, ukazuju da se od zrna 1 nije mogao dobiti laueogram koji bi odgovarao ni monokristalnoj ni polikristalnoj strukturi hroma, ukazujući na verovatnu "amorfnu" odn. nanokristalnu strukturu zrna, dok je za zrno 2 dobijene refleksije za monokristal orijentacije (111) sa nagibom od oko  $20^\circ$  u odnosu na površinu. Takođe, AFM tunelska mikroskopija pokazala je značajno brže rastvaranje (stepenica na granici zrna) neuređene "amorfne" strukture zrna 1.

### 3.4. Elektroda B

Polarizacione krive za elektrodu B (polikristalni Cr, Goodfellow, USA) za 4 nezavisna eksperimenta u rastvoru sa pH 1 pokazuju dobru reproduktivnost, slično hromu Merck, prikazanim na slici 1. Zbog uštede prostora, ovi dijagrami nisu ovde prikazani.

$E_{kor} = -0.706 \pm 0.006 \text{ V}$ , a brzina korozije izražena preko gustina struje elektrohemijske korozije  $j_{kor,el}$  određena sa tri pomenute metode su bile:  $0,59 \text{ mA/cm}^2$  (WT),  $0,48 \text{ mA/cm}^2$  (SG) i  $0,40 \text{ mA/cm}^2$  (ESI), što je takođe relativno dobra saglasnost. Posle 2 h sponatane korozije kapacitet elektrode bio je  $C_{DL} = 74,4 \pm 6 \mu\text{F/cm}^2$ . U rastvoru sa pH 2 potencijal pasivacije bio je  $E_p \approx -0,640 \text{ mV}$ , a gustina struje pasivacije  $j_p \approx 1 \text{ mA/cm}^2$ . Korozioni potencijal bio je  $E_{kor} = -0,768 \pm 0.002 \text{ V}$ , a gustine elektrohemijskih korozionih struja,  $j_{kor,el}$ , određenih pomoću tri navedene metode:  $0,20 \text{ mA/cm}^2$  (WT),  $0,30 \text{ mA/cm}^2$  (SG) i  $0,26 \text{ mA/cm}^2$  (ESI). Potencijal pasivacije bio je  $E_p \approx -0,685 \text{ V}$ , a gustina struje pasivacije  $j_p \approx 1 \text{ mA/cm}^2$ .

### 3.5. Elektroda C

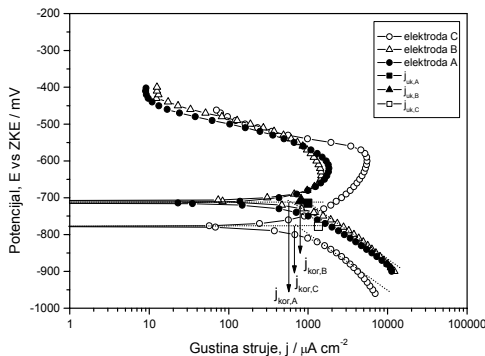
Polarizacione krive za elektrodu C (galvanska prevlaka) u rastvoru sa pH 1 snimljene su tokom 5 nezavisnih eksperimenata. I ovde je dobijena dobra reproduktivnost polarizacionih merenja, kao i za dve ranije grupe merenja sa elektrodama A i B. Korozioni potencijal bio je vrlo reproduktivan,  $E_{kor} = -0,776 \pm 0,002 \text{ V}$ , a gustine struje elektrohemijske korozije  $j_{kor,el}$  određivane pomoću tri ranije pomenute metode:  $0,62 \text{ mA/cm}^2$  (WT),  $0,78 \text{ mA/cm}^2$  (SG) i  $0,76 \text{ mA/cm}^2$  (EIS). Pasivaciona kriva imala je znatno razvučeniji oblik od odgovarajućih krivih za elektrode A i B, sa potencijalom pasivacije  $E_p = -0,53 \div -0,6 \text{ V}$ , i gustinom struje pasivacije  $j_p \approx 5 \text{ mA/cm}^2$ . Kapacitet dvojnog sloja bio je  $C_{DL} = 103 \pm 18 \mu\text{F/cm}^2$ .

Slično ranijim ekperimentima sa elektrodama A i B polarizacione krive za elektrodu C u rastvoru sa pH 2 urađene su tokom 4 nezavisna merenja. One takođe ukazuju na dobru reproduktivnost polarizacionih karakteristika, kao i u prethodnim slučajevima. Korozioni potencijal bio je  $E_{kor} = -0,835 \text{ V}$  za sva 4 merenja, a gustina struje elektrohemijske korozije  $j_{kor,el}$  određena sa tri pomenute metode:  $0,21 \text{ mA/cm}^2$  (WT),  $0,25 \text{ mA/cm}^2$  (SG) i  $0,26 \text{ mA/cm}^2$  (EIS).

### 3.6. Poređenje polarizacionih karakteristika za elektrode A, B i C

Na zbirnom dijagramu na slika 5 prikazane su reprezentativne polarizacione krive za sve tri vrste elektrode u rastvoru sa pH 1, gde se vidi da se elektrode A i B uglavnom međusobno razlikuju samo po nešto većoj struji korozije za elektrodu A ( $j_{kor,A} = 0,61 \text{ mA/cm}^2$  i  $j_{kor,B} = 0,58 \text{ mA/cm}^2$ , dok su korozioni potencijali praktično isti ( $E_{kor,A} = -0,715 \text{ V}$  i  $E_{kor,B} = -0,706 \text{ V}$ ). Kod elektrode C, međutim korozioni potencijal je znatno negativniji,  $E_{kor,C} = -0,782 \text{ V}$ , dok je gustina struje korozije  $j_{kor,C}$  oko  $0,65 \text{ mA/cm}^2$ , što je praktično isto kao i

za elektrode A i B. Može se uglavnom reći da su gustine struja elektrohemijske korozije na sva tri materijala približno jednake i u granicama eksperimentalne greške. Ova na izgled nelogičnost za elektrodu C posledica je izmenjene kinetike i anodnog (ubrzana) i katodnog (usporenog) procesa na elektrodi C u odnosu na elektrode A i B. (slika 5). Anodni proces je ubrzan za oko 5 puta, a isto toliko puta inhibiran je proces elektrohemijskog izdvajanja vodonika. S obzirom da su anodni i katodni Tafelovi nagibi međusobno jednaki ( $b_a \approx b_k \approx 0,120$  V/dek) i presečne tačke Tafelovih pravih, odn. gustina struje korozije mora da ostane ista, odn. približno ista.



Slika 5 - Uporedne polarizacione krive za elektrode A, B i C u elektrolitu sa pH 1. (■), (▲) i (□) ukupne brzine korozije za elektrode A, B i C. Brzine hemijske korozije za različite elektrode su razlike odgovarajućih brzina ukupne korozije,  $j_{uk}$ , i brzina elektrohemijske korozije,  $j_{kor}$

Na osnovu prikazanih polarizacionih dijagrama na slike 2 - 5 može se zaključiti:

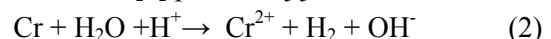
- da postoji vrlo dobra reproduktivnost izmerenih polarizacionih karakteristika za svaki pojedinačan tip elektroda, odnosno elektrodnog materijala;
- da se merenja brzine korozije metodama ekstrapolacije Tafelove prave (WT), metodom polarizacionog otpora (SG) i elektrohemijskom impedansnom spektroskopijom (EIS), dobro međusobno slažu i da stoga određene gustine struja elektrohemijske korozije  $j_{kor}$  pouzdane vrednosti u granicama  $\pm 10\%$ ;
- ako se prihvatiti da su vrednosti izmerenih kapaciteta elektroda merilo njihovih faktora hrapavosti onda je u odnosu na elektrodu A, elektroda B hrapavija za 1,5 puta, a elektroda C oko 2 puta. Uzimajući u obzir katodne i anodne nagibe od oko 0,120 V može se pretpostaviti da su pseudo-kapaciteti i za anodnu [5] i katodnu reakciju [7] mali i da izmereni elektrodni kapaciteti odražavaju stvar-

ne kapacitete dvojnog sloja. Usvajajući uslovno da je kapacitet dvojnog sloja idealno ravne površine na Cr jednak merenim kapacitetima dvojnog sloja na Hg od oko  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , procenjeni faktori hrapavosti, FH, za ispitivane elektrode bili bi:  $FH_A \approx 2,5$ ,  $FH_B \approx 3,75$  i  $FH_C \approx 5$ ; povećana hrapavost prevlake po svojoj prilici je posledica očigledno grublje površine i značajne pojave prslina u prevlaci (vidi sl 1Cb);

- razlike u brzinama anodnog i katodnog procesa na elektrodi C u odnosu na elektrode A i B su znatno veće (oko 5 puta) u odnosu na razlike u faktorima hrapavosti (ne više od 2 puta), tako da ostaje nedvosmislen zaključak da su na elektrodi C (galvanska prevlaka) strukturom prevlake stimulisani anodni proces, a inhibiran katodni proces izdvajanja vodonika. Objašnjenje ove značajne razlike u ponašanju galvanske prevlake u odnosu na kompaktni metalni hrom zahteva znatno detaljnije proučavanje osobina monokristalnih osobina hroma i strukture prevlake. Literaturni podaci da se u određenim uslovima taloženja mogu dobiti i heksagonalna i površinski centrirana kristalna rešetka hidrida hroma verovatno da u ovom slučaju nije realna, s obzirom da se tokom 48 časova odlaskom vodonika, hidrid raspada i ovakve rešetke opet prelaze u normalnu kubno centriranu kristalnu rešetku hroma [13]. Mogućno je međutim, da tekstura ove prilično debele prevlake, izražene preko malih kalotastih površina na površini ove prevlake (slika 1Ca) ukazuje na preferencijalnu kristalografsku orijentaciju pojedinih zrna u prevlaci, koje imaju drugojačije elektrohemijske osobine od obične pljosni (111) orijentacije ili »amorfne« strukture (slika 4). Razjašnjenje ovih značajnih uticaja strukture elektrolitički istaloženog hroma u odnosu na liveni hrom (značajno usporena kinetika izdvajanja vodonika, i ubrzana kinetika anodnog rastvaranja) biće predmet naših daljih istraživanja.

### 3.7. Hemijsko rastvaranje hroma

Kao što je navedeno u uvodu, hrom se u kiselim elektrolitima pored elektrohemijskog rastvaranja po zakonima elektrohemijske kinetike rastvara i neelektrohemijskom direktnom reakcijom atoma metala iz rešetke sa molekulima vode i  $\text{H}_3\text{O}^+$  jona iz rastvora [5] po zbirnoj jednačini:



Prisustvo ovakvog procesa uočava se kao razlika u količini ukupno rastvorenog hroma, određenog analitički posle nekog vremena boravka elektrode u kontaktu sa rastvorom i elektrohemijski

očekivane količine Cr(III) jona uzimajući u obzir proteklu količinu elektriciteta, Faradejev zakon i efektivnu valentnost rastvaranja metalnog hroma od  $n = 2,12$ , ranije eksperimentalno određenu [6].

Na dijagramu na slika 5 prikazane su vrednosti efektivne gustine struja elektrohemijske korozije (iskazanih u  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) određene za tri elektrodna materijala,  $j_{\text{kor,A}} = 0,61$ ,  $j_{\text{kor,B}} = 0,58$  i  $j_{\text{kor,C}} = 0,65$ , respektivno, kao i vrednosti ukupne ekvivalentne gustine struje korozije,  $j_{\text{uk}}$ , izračunate na osnovu spektrofotometrijski određenih koncentracija rastvorenog Cr(III) i primenjujući efektivnu valentnost  $n = 2,12$ . Za elektrodu A ta vrednost iznosi  $1,0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (■), za elektrodu B  $0,81 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (▲) i za elektrodu C  $1,35 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (□). Slične razlike postoje i između elektrohemijske,  $j_{\text{kor,1}} = 0,98 \text{ mA}/\text{cm}^2$  i  $j_{\text{kor,2}} = 0,75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , i ukupne brzine korozije,  $j_{\text{uk,1}} = 1,58 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (■) i  $j_{\text{uk,2}} = 1,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (□), za pojedinačno zrno 1 i zrno 2, prikazano na dijagramu na slika 4. Razlika između svih navedenih vrednosti ukupnih gustina struja korozije,  $j_{\text{tot}}$ , i gustina struje elektrohemijske korozije,  $j_{\text{kor}}$ , zapravo predstavlja ekvivalentne gustine struja hemijske korozije koja se odigrava po jednačini (2). Ove činjenice su od posebnog značaja što ukazuju da pored elektrohemijske korozije postoje i paralelni procesi o kojima se nedovoljno vodi računa i naravno, eksperimentalno određeni rezultati korozije isključivo elektrohemijskim metodama mogu biti više ili manje pogrešni, pa ih obavezno treba proveriti nekim od drugih mogućnih totalnih metoda određivanja brzina korozije (analitički, gubitak mase i dr.).

## LITERATURA

- [1] Ya. M. Kolotyrkin, G. M. Florianovich, *Elektrokhimiya* **9** (1973) 988
- [2] Ya. M. Kolotyrkin, G.M. Florianovich, *Glasnik Hem. Društva Beograd* **48** (1983) S125
- [3] G.M. Florianovich, *Russ. J. Electrochem.* **36** (2000) 1037.
- [4] C. Wagner, W. Traud, *Z. Elektrochem.* **44** (1938) 391.
- [5] D. M. Dražić, J. P. Popić, B. Jegdić, D. Vasiljević-Radović, *J.Serb. Chem. Soc* **69** (2004) 1099.
- [6] D. M. Dražić, J. P. Popić, *Corrosion* **60** (2004) 297
- [7] J. P. Popić, D. M. Dražić, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 4877
- [8] J. P. Popić, D. M. Dražić, *J. Serb. Chem. Soc.* **68** (2003) 871
- [9] D. M. Dražić, J.P. Popić, *J. Serb. Chem. Soc.* **70** (2005)
- [10] H. Kita, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A.J. Bard, Ed., Vol. IXa, Marcel Dekker, New York, 1982, p. 413
- [11] M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 56
- [12] F. Mansfeld, in *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 6, M.G. Fontana and R.W. Staehle, Eds., Plenum Press, New York, 1976
- [13] G. Dubpernell in *Modern Electroplating*, F.A. Lowenheim, Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 3<sup>rd</sup> ed., 1974, pp. 118-123.

## SUMMARY

### INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF METALLIC CHROMIUM ON ITS ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL CORROSION

*It was shown that metallic chromium in aqueous solution of sulfuric acid dissolves in accord with the electrochemical mechanism proposed by Wagner and Traud, but also by a direct chemical reaction of metal with water molecules from the electrolyte, as proposed by Kolotyrkin and coworkers. The experiments in this study were carried out with three different chromium samples: large grain size cast chromium obtained from Merck Co., Germany, fine grain metallic chromium rods, obtained from Goodfellows, Pa, USA, and a 121  $\mu\text{m}$  thick electroplated layer of chromium on steel. It was shown that the rates of electrochemical and chemical corrosion are close to each other and similar on all three materials, while on the electroplated chromium surfaces anodic dissolution was ca. 5 times faster than on other chromium surfaces while cathodic hydrogen evolution was ca. 5 times slower than on other chromium surfaces. These differences are obviously the consequences of the differences in the structure of electroplated chromium as contrasted to the other chromium samples. This conclusion is supported by the results obtained with the samples with two large crystal grains of different structure and orientation.*

**Key words:** chromium, electroplated chromium, corrosion in sulfuric acid, electrochemical corrosion, chemical corrosion