

DRAGAN RADONJIĆ
PETAR ŽIVKOVIĆ

Originalni naučni rad
UDC:669.873:620.193.4=861

Uporedna analiza korozionog ponašanja titana u rastvorima NaCl i Na₂SO₄

Rad je zasnovan na analizi korozionog ponašanja tehničkog titana u pripremljenim vodenim rastvorima NaCl i Na₂SO₄, kao i na poređenju korozionih aktivnosti pomenutih rastvora. Ispitivanja titana su urađena metodom promjene korozionog potencijala sa vremenom, metodom polarizacionog otpora i potenciodinamičkom metodom, na opremi Princeton Applied Research (PAR) za ubrzana koroziona i elektrohemijska istraživanja. Konačan zaključak o korozionom ponašanju titana u ovim rastvorima donešen je na osnovu eksperimentalno dobijenih vrijednosti polarizacionog otpora, gustine struje korozije i korozionog potencijala.

1. UVOD

Titan nije plemeniti metal. Standardni potencijal redoks para Ti²⁺/Ti iznosi -1,63 V. Ako se elektrodni potencijal titana u elektrolitima pomjera prema pozitivnijim vrijednostima, to je zbog pasivacionog filma oksida, koji se formira na njegovoj površini, a kompaktnost sloja štiti ga od daljeg rastvaranja. Prema tome, u prisustvu vode titan neće reagovati na isti način kao kalijum ili natrijum, već slično aluminijumu, koji je takođe metal sa sposobnošću lake pasivacije.

Cilj ovog rada je ispitivanje korozionih karakteristika tehničkog titana u sintetičkim vodenim rastvorima hlorida (0,51 M, 0,1 M i 0,051 M) i sulfata (0,51 M, 0,1 M i 0,051 M), kao i mješovitim rastvorima hlorida i sulfata (0,255 M NaCl + 0,255 M Na₂SO₄ i 0,255 M NaCl + 0,0255 M Na₂SO₄). Eksperimentalnim istraživanjima dobijene su vrijednosti korozionog potencijala, polarizacionog otpora, struje korozije i vrijednosti potencijala pri gustini struje koja je jednaka nuli. Na osnovu ovih ispitivanja dobila se zaokružena cjelina o primjeni titana kao konstrukcionog materijala u ovim i sličnim rastvorima. U toku eksperimentalnih istraživanja urađen je veliki broj eksperimenta, a u radu su prikazani samo reprezentativni rezultati zbog ograničenosti prostora.

Adresa autora: Metalurško-tehnološki fakultet
Podgorica, Cetinjski put bb, Podgorica, Crna Gora

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U ispitivanjima je korišćen uzorak tehničkog titana, prečnika $\Phi 15$ mm, dobijen od lima debljine 1 mm. Površina uzorka je u svim eksperimentima pripremana na isti način – mehaničkim putem.

U svim ispitivanjima korišćena je oprema za ubrzana koroziona i elektrohemijska ispitivanja, sistem PAR koji čine: potenciostat-galvanostat model 273, diferencijalni elektrometar, ćelija za koroziona istraživanja model MK-047, elektrode (radna, pomoćne i referentna), računar sa korozionim softverom model SOFTCORR 352 II i štampač.

Potenciostat-galvanostat služi za prenos podataka sa računara, preko diferencijalnog elektrometra na ćeliju. Dobijeni podaci se nakon toga vraćaju iz ćelije u računar. Ćelija je staklena posuda, u kojoj su smještene pomoćne elektrode, standardna kalomel elektroda i radna elektroda sa uzorkom. Zasićena PAR-ova kalomel elektroda je smještena u Luginovoj kapilari, u kojoj se nalazi zasićen rastvor KCl. Pomoćna elektroda, čiji je zadatak da zatvori strujno kola u ćeliji, je valjkasti elektrografit. Ova elektroda je veoma otporna na agresivne sisteme, koji su korišćeni u ispitivanjima. Površina radne elektrode, u kojoj se nalazi uzorak iznosi 1 cm², pa vrijednosti jačine struje predstavljaju gustinu struje korozije. Sva ispitivanja su urađena na sobnoj temperaturi, bez uvođenja azota, vodonika ili kiseonika u rastvore hlorida, tako da dobijeni rezultati odgovaraju realnim sistemima.

3. REZULTATI EKSPERIMENTALNIH ISTRAŽIVANJA

U korozionim i elektrohemijsko istraživanjima korišćene su sledeće metode:

- metoda promjene korozionog potencijala sa vremenom,
- metoda polarizacionog otpora i
- potenciodinamička metoda.

U korozionim ispitivanjima korišćena je serija sintetičkih vodenih rastvorova:

- hlorida (0,51 M, 0,1 M i 0,051 M),
- sulfata (0,51 M, 0,1 M i 0,051 M) i
- mješovitih rastvorova (0,255 M NaCl + 0,255 M Na₂SO₄ i 0,255 M NaCl + 0,0255 M Na₂SO₄).

3.1. Rezultati ispitivanja metodom $e_{corr} = f(\tau)$

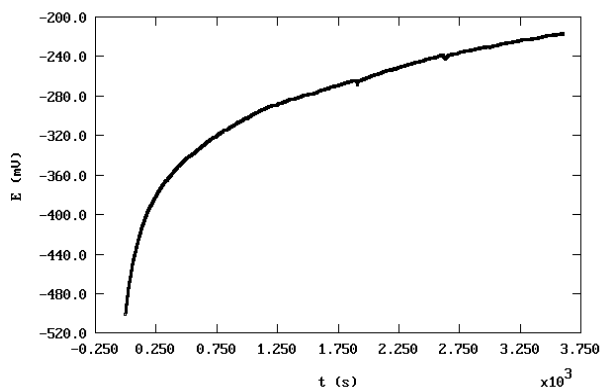
Tabela 1 - Rezultati korozionih ispitivanja titana u rastvorima NaCl i Na₂SO₄ dobijeni metodom $e_{corr} = f(\tau)$

Koncentracija	$e_{poč}$ (mV)		e_{kon} (mV)	
	hloridi	sulfati	hloridi	sulfati
0,051M	-458	-435	-109	-18
0,1M	-531	-520	-191	-77
0,51M	-532	-538	-226	-88

Tabela 2 - Rezultati korozionih ispitivanja titana dobijeni metodom $e_{corr} = f(\tau)$ u mješovitim rastvorima

Rastvor	Koncentracija	$e_{poč}$ (mV)	e_{kon} (mV)
I	0,255M NaCl + 0,0255M Na ₂ SO ₄	-522	-216
II	0,255M NaCl + 0,255M Na ₂ SO ₄	-569	-227

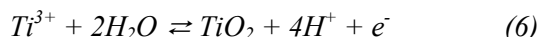
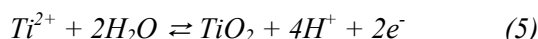
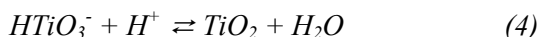
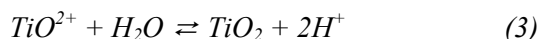
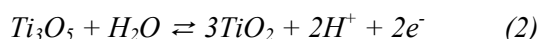
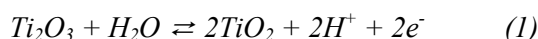
Na slici 1. prikazan je eksperimentalno dobijen dijagram promjene korozionog potencijala sa vremenom uzoraka titana u mješovitom rastvoru I.



Slika 1 - Promjena korozionog potencijala sa vremenom za titan u mješovitom rastvoru I (0,255M NaCl + 0,0255M Na₂SO₄) na $t=20^{\circ}C$

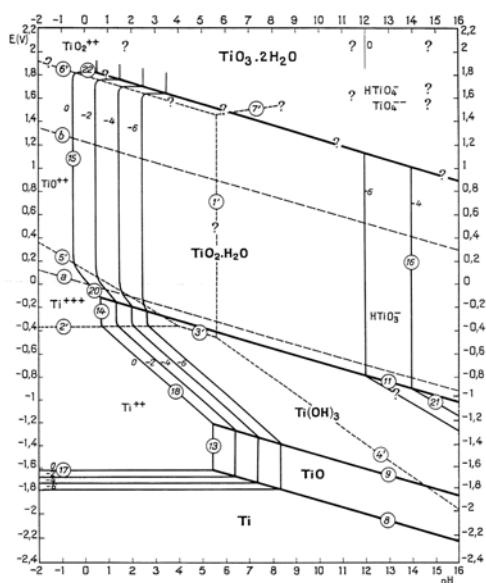
Iz dijagrama prikazanog na slici 1 se vidi pomjeranje potencijala titana u mješovitom rastvoru I od početne vrijednosti -522 mV do konačne -216 mV. U čitavom intervalu potencijal se kontinuirano pomjera ka pozitivnijim vrijednostima. Slična situacija se zapaža u mješovitom rastvoru II i u rastvorima NaCl i Na₂SO₄ svih koncentracija, što pokazuju rezultati prikazani u tabelama 1 i 2.

Pomjeranje potencijala titana ka pozitivnijim vrijednostima tumači se pasivacijom, odnosno stvaranjem oksidnog filma na površini titana. Zaštitni sloj ima sve veću debljinu i postaje kompaktniji sa vremenom. Ovaj film usporava prolazak jona elektrolita do metalne površine i jona od metala prema rastvoru. Kao rezultat javlja se izuzetno smanjenje brzine korozije. U vodenim rastvorima nastaje TiO₂ (u anhidrovanom ili hidratisanom obliku) po sledećim reakcijama:



Postoji takođe mogućnost da Ti₃O₅ ima ulogu u formiranju pasivacionog sloja na titanu. Međutim, on je nestabilan i brzo se razlaže na Ti₂O₃ i TiO₂.

Rezultati dobijeni metodom promjene korozionog potencijala sa vremenom predstavljaju potvrdu teorijskih razmatranja Pourbea (M. Pourbaix), o stvaranju oksidnog filma na površini titana u vodenim rastvorima – slika 2.



Slika 2 - Potencijal – pH ravnotežni dijagram za sistem Ti-H₂O, na $25^{\circ}C$

3.2. Rezultati ispitivanja metodom polarizacionog otpora

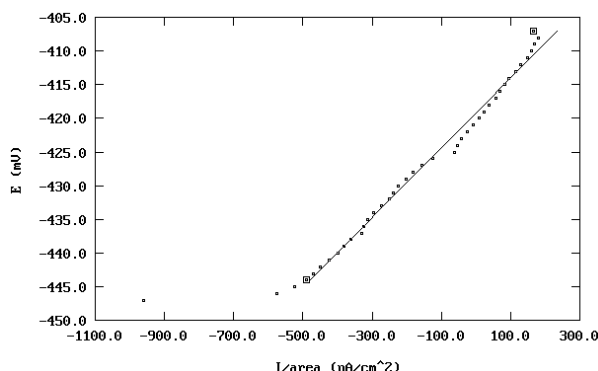
Tabela 3 - Eksperimentalni rezultati na titanu određeni metodom Rp u rastvorima NaCl i Na₂SO₄

Koncentracija	e(j=0) (mV)		Rp (kΩ)		j _{corr} (nA/cm ²)	
	hloridi	sulfati	hloridi	sulfati	hloridi	sulfati
0,051M	-451,9	-139,4	198,50	82,77	109,4	262,4
0,1M	-459,5	-209,0	59,79	72,25	363,2	300,5
0,51M	-470,8	-255,3	47,79	70,88	454,4	306,4

Tabela 4 - Eksperimentalni rezultati titana dobijeni metodom Rp u mješovitim rastvorima I i II

Rastvor	Koncentracija	e(j=0) (mV)	Rp (kΩ)	j _{corr} (nA/cm ²)
I	0,255M NaCl + +0,0255M Na ₂ SO ₄	-419,1	52,08	416,9
II	0,255M NaCl + +0,255M Na ₂ SO ₄	-422,8	44,71	485,7

Na slici 3. prikazan je eksperimentalno dobijen dijagram titana metodom polarizacionog otpora u mješovitom rastvoru I.



Slika 3 - Polarizaciona kriva titana u mješovitom rastvoru I na t=20°C

Na osnovu eksperimentalnih rezultata titana u mješovitom rastvoru I (slika 3), metodom Rp, određene su vrijednosti: Rp=52,08 kΩ, j_{corr}=416,9 nA/cm² i e(j=0)=-419,1 mV, u odnosu za ZKE. Dobijene vrijednosti potvrđuju rezultate dobijene metodom e_{corr} = f(τ) kod koje je korozioni potencijal kreće od -522 mV do -216 mV. Visoka vrijednost polarizacionog otpora, odnosno mala vrijednost gustine struje korozije ukazuje da se na metalnoj površini stvara oksidni film titana po reakcijama (1)-(6), i titan se prema tome ponaša kao višestruka elektroda.

Na bazi rezultata prikazanih u tabelama 3 i 4 može se zapaziti mala brzina korozije titana u svim ispitivanim rastvorima.

3.3. Rezultati ispitivanja potenciodinamičkom metodom

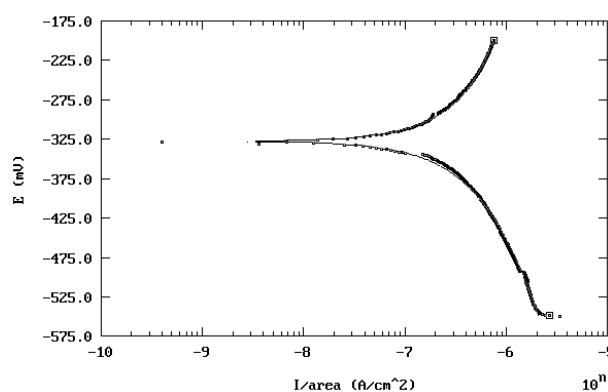
Tabela 5 - Rezultati istraživanja na titanu dobijeni potenciodinamičkom metodom u rastvorima NaCl i Na₂SO₄

Koncentracija	e(j=0) (mV)	
	hloridi	sulfati
0,051M	-377,7	-117,1
0,1M	-425,1	-254
0,51M	-457,3	-342

Tabela 6 - Rezultati istraživanja na titanu dobijeni potenciodinamičkom metodom u mješovitim rastvorima

Rastvor	Koncentracija	e(j=0) (mV)
I	0,255M NaCl + 0,0255M Na ₂ SO ₄	-327,6
II	0,255M NaCl + 0,255M Na ₂ SO ₄	-449

Na slici 4. prikazan je eksperimentalno dobijen dijagram potenciodinamičkom metodom za titan u mješovitom rastvoru I.

Slika 3 - Potenciodinamička kriva titana u mješovitom rastvoru I (0,255M NaCl + 0,0255M Na₂SO₄) na t=20°C

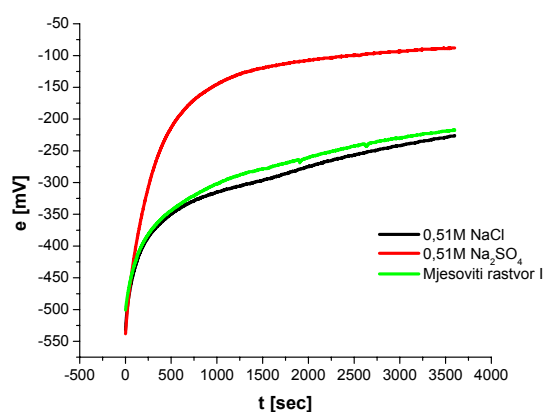
Dijagram slici 4. prikazuje ponašanje titana u mješovitom rastvoru I. Potenciodinamičkom metodom u ovom slučaju dobijena je vrijednost potencijala pri gustini struje koja je jednaka nuli (e(j) = 0)

= -327,6 mV. Gustina struje se mijenja u opsegu potencijala od -550,0 mV do -200,0 mV. Kako u katodnoj (od -550,0 mV do -327,6 mV), tako i u anodnoj oblasti (od -327,6 mV do -200,0 mV) se zapaža mala promjena gustine struje sa potencijalom, što upućuje na malu brzinu korozije titana u ovom rastvoru. Slična situacija je i u ostalim rastvorima.

Vrijednost $e(j=0)$ dobijena ovom metodom se dobro podudara sa rezultatima metode promjene korozionog potencijala sa vremenom, ali se metodom polarizacionog otpora dobija negativnija vrijednost $e(j=0)$.

4. ANALIZA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

Uporedni eksperimentalni rezultati istraživanja metodom promjene korozionog potencijala titana sa vremenom u rastvorima 0,51M NaCl, 0,51M Na₂SO₄ i mješovitom rastvoru II prikazani su na slici 4.

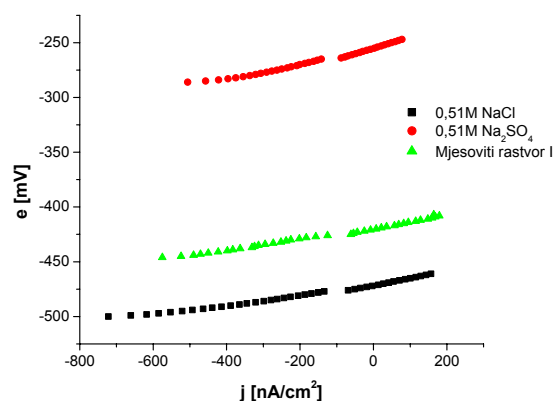


Slika 4 - Uporedni dijagrami promjene korozionog potencijala titana sa vremenom

Kako pokazuje uporedna zavisnost na slici 4 titan ima najnegativniji korozioni potencijal u 0,51M NaCl, dok je u 0,51M Na₂SO₄ potencija titana pomjeren ka pozitivnijim vrijednostima. Zavisnost $e_{\text{corr}}=f(\tau)$ titana u mješovitom rastvoru I po potencijalu je veoma blizu zavisnosti u 0,51M NaCl, zbog veće korozivne aktivnosti titana u rastvorima hlorida u odnosu na rastvore sulfata (tabela 1).

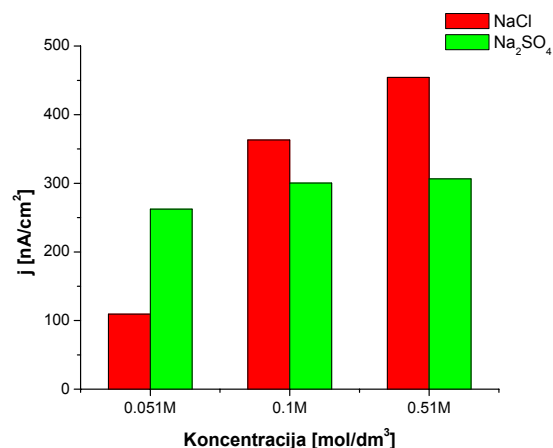
Na slici 5. prikazane su eksperimentalne polarizacione krive titana u 0,51M NaCl, 0,51M Na₂SO₄ i mješovitom rastvoru I.

Iz prikazanih uporednih polarizacionih krivih na slici 5. može se konstatovati da je brzina korozije najveća u 0,51M NaCl, a najmanja u 0,51M Na₂SO₄, što potvrđuje rezultate dobijene metodom $e_{\text{corr}}=f(\tau)$ (slika 4).



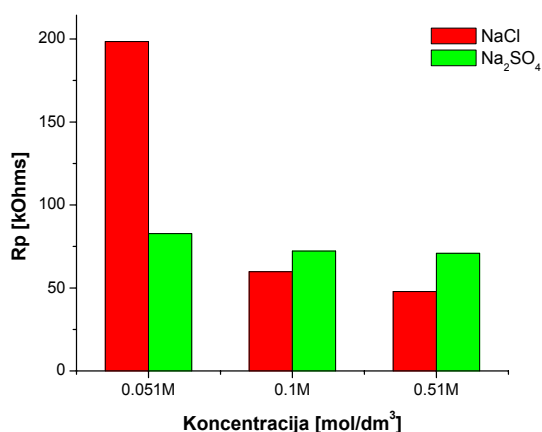
Slika 5 - Polarizacione krive titana u 0,51M NaCl, 0,51M Na₂SO₄ i mješovitom rastvoru I

Na bazi rezultata prikazanih u tabeli 3. konstruisani je uporedni dijagram zavisnosti gustine struje korozije i polarizacionog otpora od koncentracije NaCl i Na₂SO₄ (slike 6 i 7).



Slika 6 - Uporedne vrijednosti gustine struje korozije titana u rastvorima NaCl i Na₂SO₄

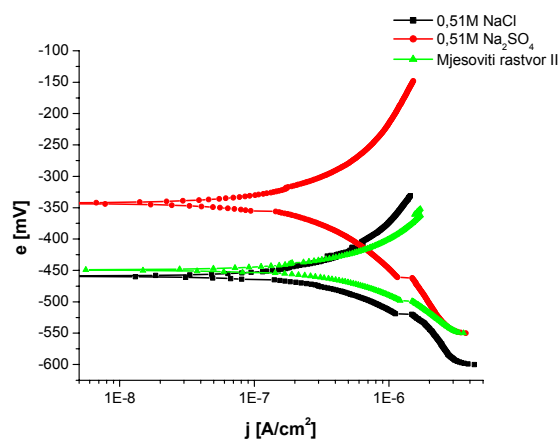
Dijagram na slici 6. pokazuje veću vrijednost j_{corr} i porast brzine korozije u rastvorima hlorida koncentracija 0,1M i 0,51M, dok je u slučaju 0,051M rastvora veća brzina korozije u sulfatnom rastvoru. Porast koncentracije 10 puta u rastvorima hlorida i sulfata vodi porastu vrijednosti gustine struje korozije titana za 4,15 (hloridi) i 1,2 puta (sulfati).



Slika 7 - Usporedne vrijednosti polarizacionog otpora titana u rastvorima NaCl i Na₂SO₄

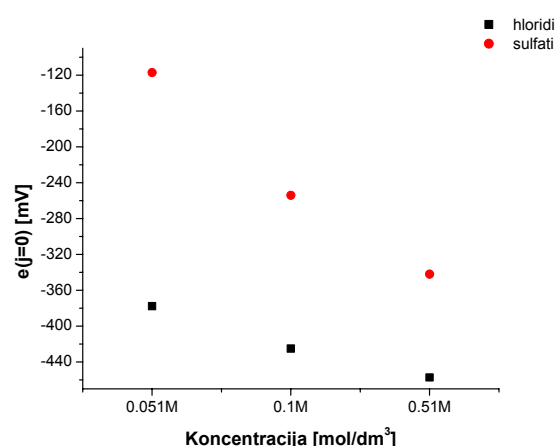
Vrijednosti polarizacionog otpora prikazane na slici 7. pokazuju manje vrijednosti Rp titana u rastvorima hlorida koncentracija 0,1M i 0,51M, odnosno veću brzinu korozije. U 0,051M rastvoru situacija je drugačija jer je brzina korozije veća u sulfatnom rastvoru. Povećanje koncentracije 10 puta utiče na sniženje vrijednosti polarizacionog otpora titana u rastvorima NaCl i Na₂SO₄ za 4,15 i 1,2 puta respektivno.

Na slici 8. prikazane su eksperimentalne potenciodinamičke katodne i anodne titana u 0,51M NaCl, 0,51M Na₂SO₄ i mješovitom rastvoru II.



Slika 8 - Potenciodinamičke krive titana u 0,51M NaCl, 0,51M Na₂SO₄ i mješovitom rastvoru II

Potenciodinamičke anodne i katodne krive titana prikazane na slici 8 pokazuju da najnegativniju vrijednosti $e(j=0)$ titan ima u 0,51M NaCl. Ova činjenica je u skladu sa rezultatima dobijenim metodama promjene korozionog potencijala sa vremenom i polarizacionog otpora.



Slika 9 - Zavisnost vrijednosti $e(j=0)=f(c)$ u rastvorima hlorida i sulfata

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata korozionih istraživanja može se konstatovati da se titan ponaša koroziono stabilno u rastvorima hlorida, sulfata i mješovitim rastvorima.

Eksperimentalno dobijene vrijednosti gustine struje korozije titana u rastvorima hlorida (0,51 M, 0,1 M i 0,051 M) i sulfata (0,51 M, 0,1 M i 0,051 M), kao i mješovitim rastvorima hlorida i sulfata (0,255 M NaCl + 0,255 M Na₂SO₄ i 0,255 M NaCl + 0,0255 M Na₂SO₄) su u intervalu 109,4-485,7 nA/cm² što potvrđuje prethodni zaključak i niže su od 1 μA/cm².

Svaka metoda ispitivanja ponašanja titana u hloridima, sulfatima i mješovitim rastvorima je bila potvrda prethodnog.

Rezultati korozionih istraživanja pokazali su da je brzina korozije tehničkog titana najveća u rastvorima hlorida.

Koroziona stabilnost titana u ispitivanim rastvorima pokazuje da se titan može koristiti kao konstrukcioni materijal u veoma agresivnim sredinama (0,51M NaCl).

LITERATURA

- [1] M. Pourbaix "Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions", Oxford, 1966.
- [2] Griess, J. C. Jr. "Crevice Corrosion of Titanium in Aqueous Salt Solutions", Corrosion, Vol. 24, No. 4, April 1968, pp. 96-109.

- [3] R. W. Schutz and D. E. Thomas, "Corrosion of Titanium and Titanium Alloys", Metals Handbook-Ninth Edition, Vol. 13-Corrosion, ASM, Materials Park, OH, 1987, pp. 669-706.
- [4] D. Radonjić, P. Živković "Koroziona i elektrohemijska istraživanja na titanu u rastvorima hlorida", XVI Simpozijum o elektrohemiji SCG, Knjiga radova, str. 55.
- [5] D. Radonjić, P. Živković "Koroziona i elektrohemijska istraživanja na titanu u hloridnim rastvorima", XIX Simpozijum o koroziji i zaštiti materijala sa međunarodnim učešćem, Tara, 30.11.-03.12. 2004., s. 89-91.
- [6] P. Živković, D. Radonjić, L. Živković, Koroziona i elektrohemijska istraživanja na tehničkom titanu u rastvorima Na₂SO₄, VII YUCORR Konferencija Saradnja istraživača različitih struka na području korozije i zaštite materijala, Tara 29.05.-02.06.2005., s. 143-146.

SUMMARY

COMPARING ANALYSIS OF TITANIUM CORROSION BEHAVIOUR IN SOLUTIONS OF NaCl AND Na₂SO₄

The research paper is based on the analysis of technical titanium corrosion behavior in prepared water solutions of NaCl and Na₂SO₄, as well as on comparison of the two solutions' corrosion activities. Titanium is examined by the method of corrosion potential versus time, polarization resistance method and potentiodynamic method, on the equipment Princeton Applied Research (PAR) for fast corrosion and electrochemical examinations. The final conclusion on titanium corrosion behavior in these solutions is brought on the basis of experimentally obtained values of polarization resistance, current density and corrosion potential.