

SVETLANA IVANOV
MIRJANA RAJČIĆ-VUJASINOVIĆ
ZORAN STEVIĆ

Originalni naučni rad
UDC:620.669.35'5;621.778.1=861

Uticaj hloridnih jona na koroziono ponašanje hladno deformisane bakarne žice u alkalnoj sredini

U radu je ispitivano koroziono ponašanje hladno deformisane bakarne žice potenciodinamičkom metodom u alkalnoj sredini (1 M Na₂CO₃) u prisustvu hloridnih jona. Uzorci žice koja je predhodno dobijena po dip-forming postupku, deformisani su različitim stepenima deformacije od 83, 87, 91, 9 i 99 %. Koroziono ponašanje hladno deformisane bakarne žice karakteriše se svojim potencijalom otvorenog kola i ponašanjem za vreme anodne polarizacije. Eksperimentalno je utvrđeno da stepen deformacije između 83 i 99% nema velikog uticaja na potencijal otvorenog kola, kao i na ponašanje bakra za vreme anodne polarizacije u 1M Na₂CO₃ rastvoru.

Dodatak (0,01 – 1 mol/dm³) hloridnih jona u bazni rastvor 1M Na₂CO₃ ne menja mehanizam procesa, ali utiče na intenzitet struje, tako što ga smanjuje, što znači da ima pozitivan uticaj na korozioni otpor bakra u tim rastvorima. Mirujućim potencijali hladno deformisanog bakra u hloridnim rastvorima pomeraju se ka pozitivnijim vrednostima, dok oblik voltamograma ostaje isti kao i u rastvoru 1M Na₂CO₃. Visine strujnih pikova su manje, a to opet znači pozitivan uticaj na koroziono ponašanje bakra. Hloridni joni usporavaju koroziju bakra u alkalnim rastvorima.

Ključne reči: Korozija, bakarna žica, stepen deformacije, hloridni rastvor, potenciodinamička metoda

1. UVOD

Bakar i legure bakra imaju veliku primenu u tehnici zbog svojih osobina i primenjuju se u raznim formama (žice, limovi, prah). Korozija ovih materijala može da bude znatna u zavisnosti od uslova korišćenja, pa je to razlog zbog čega se veliki broj istraživača u svetu bavi ispitivanjima koja su vezana za elektrohemijska ponašanja ovih materijala. Teži se da se korozija, ako ne u potpunosti zaustavi, ono bar uspori.

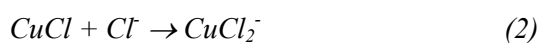
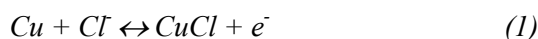
Posebno značajni rezultati za ova istraživanja su bili u vezi korozionog ponašanja bakra u rastvorima hloridnih jona [1-3].

Prema literaturi [1], adsorpcija hloridnih jona menja kinetiku i mehanizam procesa anodnog rastvaranja bakra. U zavisnosti od koncentracije, hloridni joni mogu, kako inhibirati, tako i stimulisati proces. Različiti uticaj hlorida objašnjava se adsorpciono-hemijskim povezivanjem komponenti sa površinom metala. Pri tome se obrazuju složeni adsorpcioni kompleksi.

Za hloridne jone karakteristično je da postoji granica koncentracije od 10⁻³ mol/dm³. Iznad te koncentracije hloridni joni inhibiraju anodno rastvaranje bakra, a ispod te koncentracije stimulišu taj proces. U literaturi [2] se nalazi da je pri Cl⁻ < 10⁻³ mol/dm³ otežano obrazovanje površinskog adsorbovanog sloja, što rezultira time da je manja adsorpcija hloridnih jona u odnosu na formiranje hidroksida bakra. Pri povećanju koncentracije hloridni joni imaju ulogu inhibitora.

Mehanizam anodnog rastvaranja bakra u hloridnim rastvorima istraživan je od mnogo istraživača [1-9]. Zajednički zaključak je da na anodno rastvaranje bakra utiču različite koncentracije hloridnih jona u rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti rastvora [7,8].

Kada je koncentracija hlorida manja od 1M, mehanizam rastvaranja bakra izražava se kao [3]:



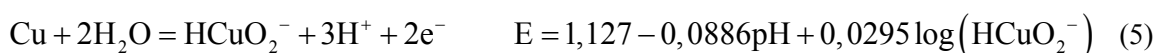
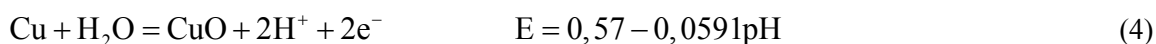
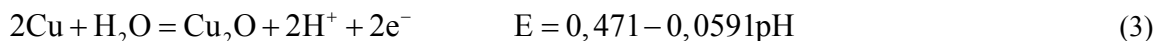
U rastvorima sa koncentracijom većom od 1M obrazuju se kompleksi CuCl₃²⁻ i CuCl₄³⁻ i anodno

Adresa autora: Tehnički fakultet Bor, Univerzitet u Beogradu, Srbija, E-mail: sivanov@tf.bor.ac.yu

rastvaranje bakra je kontrolisano procesom elektro-rastvaranja bakra i difuzijom rastvorljivog CuCl_2^- .

Ispitivanja u različitim rastvorima pokazuju veliki uticaj hloridnih jona na proces korozije bakra. Molekuli rastvarača stupaju u međudejstvo sa adsorbovanim hloridnim jonima na površini elektrode.

Za vreme anodne polarizacije bakra u alkalnim sredinama, mogu se javiti sledeće reakcije [10]:



U ovom radu su dati rezultati ispitivanja korozionog ponašanja bakarne žice dobijene dip-forming postupkom, pomoću elektrohemijских metoda. Uticaj hloridnih jona u alkalnom rastvoru (rastvor natrijum-karbonata, sa oko pH 12) je istraživao tako što je navedeni materijal tretiran određeno vreme rastvorima hlorida na sobnoj temperaturi, a zatim su snimani ciklični voltamogrami. Korišćene su različite koncentracije hloridnih jona ($0,01\text{-}1 \text{ mol/dm}^3$) da bi se utvrdilo koje koncentracije izazivaju koroziju ovog materijala i kako utiču na korozioni potencijal.

Uticaj hloridnih jona na koroziono ponašanje OFHC (Oxygen Free High Conductivity) bakra u rastvoru natrijum karbonata pri pH oko 12, kao i uticaj želatina kao inhibitora istraživali su Ivanov i ostali [11-13].

2. EKSPERIMENT

Obavljeni eksperimenti imali su za cilj sagledavanje korozionog ponašanja hladno deformisanog OFHC bakra, visokim stepenima deformacije, u vodenom rastvoru Na_2CO_3 ($C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) kome su dodati hloridni joni.

Za elektrohemijsko ponašanje bakra u alkalnom rastvoru pri različitim koncentracijama hloridnih jona i pri konstantnoj brzini promene potencijala od $0,01\text{V/s}$, korišćen je eksperimentalni sistem sastavljen od:

- elektrohemijske ćelije sa tri elektrode (radna, referentna i kontraelektroda),
- hardvera (PC, AD/DA konvertor PCI-20428 W proizveden od strane Burr-Brown i analogni interfejs razvijen na Tehničkom fakultetu u Boru), i
- softvera za merenje i upravljanje (LAB VIEW 6 platforma i specijalno razvijena aplikacija za elektrohemijska merenja).

To međudejstvo dovodi do sniženja gustine struje u rastvorima hloridnih jona. Iz svega navedenog se može zaključiti da prisustvo hloridnih jona smanjuje uticaj korozione sredine na metal usled adsorbovanja jona na površini metala, odnosno, dolazi do usporavanja anodnog rastvaranja metala.

Kao radna elektroda korišćena je bakarna žica dobijena u postupku hladnog izvlačenja [14] od žice koja je prethodno proizvedena po dip-forming postupku [15, 16]. Eksperimenti su vršeni na šest uzoraka od kojih je jedan bez deformacije (stepen deformacije 0%), a ostalih pet je hladno deformisano do različitih stepena deformacije od 83%, 87%, 91%, 95% i 99%. Priprema radnih elektroda tekla je na sledeći način: središnji deo žice izolovan je lakom, kako bi se na jednom kraju dobio radni deo elektrode, površine 1cm^2 , a drugi neizolovani kraj je služio kao električni kontakt. Iza toga izvršeno je odmašćivanje radnog dela elektroda pomoću ugljen-tetrahlorida.

Pre svakog eksperimenta radni deo elektrode se mehanički polira na čoji koja se kvasi vodenom suspenzijom glinice, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $0,05 \mu\text{m}$. Posle poliranja površina se ispira vodom, a zatim tretira vodenim rastvorom azotne kiseline, HNO_3 (1:1). Posle tretiranja azotnom kiselinom, uzorak se ispira destilovanom vodom i stavlja u radni rastvor.

Osnovni rastvor koji je korišćen u toku eksperimenata je $1\text{M Na}_2\text{CO}_3$. Napravljen je od $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (p. a. čistoće; Zorka Šabac) i destilovane vode. Rastvori sa hloridnim jonima koncentracija 0,01; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,5 i 1M, napravljeni su tako što su odmerene odgovarajuće količine NaCl (p. a. čistoće; Zorka Šabac) i rastvorene u $1\text{M Na}_2\text{CO}_3$ rastvor.

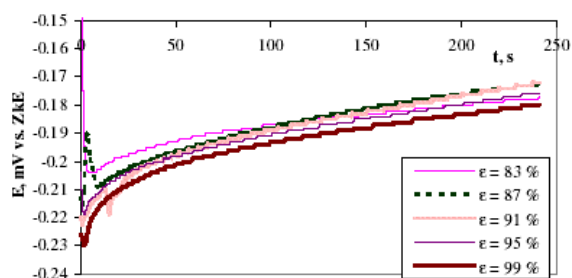
Metode koje su korišćene u svim analizama su merenje potencijala otvorenog kola i ciklična voltametrija [5,10].

3. REZULTATI ISPITIVANJA

3.1. Ponašanje hladno deformisane bakarne žice u rastvoru natrijum-karbonata

Voltamogramima prikazanim na slici 1 i 2 predstavljen je uticaj stepena deformacije na potencijal otvorenog kola za bakar u 1M vodenom rastvoru Na_2CO_3 na sobnoj temperaturi. Sa grafika

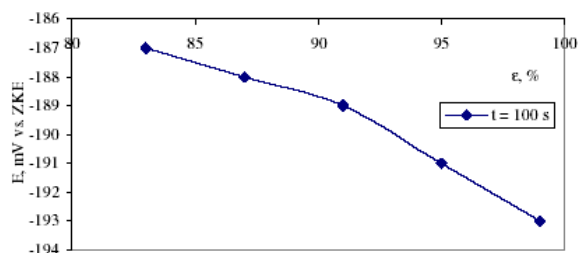
se mogu očitati vrednosti mirujućih potencijala koje se kreću u opsegu od $-0,170$ do $-0,230\text{V}$ u odnosu na ZKE. Potencijal otvorenog kola raste sa vremenom lagano uslovljavajući formiranje zaštitnog sloja na površini elektroda. Porast potencijala na samom početku krivih tj. negovo pome- ranje u pozitivnijem pravcu, ukazuje da postoje promene na površini metala, koje ga čine koroziono stabilnijim u posmatranom rastvoru.



Slika 1 - Potencijal otvorenog kola za bakar u 1M Na_2CO_3 u funkciji vremena

Na slici 2 prikazane su vrednosti mirujućeg potencijala uspostavljenog na elektrodama posle 100 sekundi u zavisnosti od stepena deformacije. Promene nisu velike i u celom opsegu razlika je manja od 100mV .

Na uzorku nedeformisanog bakra u istom rastvoru posle 100s izmerena je vrednost od -189mV u odnosu na ZKE. Treba još naglasiti da su uzorci sveže napravljeni na oko deset dana pre početka eksperimenta, čime je eliminisan uticaj pojave rekristalizacije na rezultate.

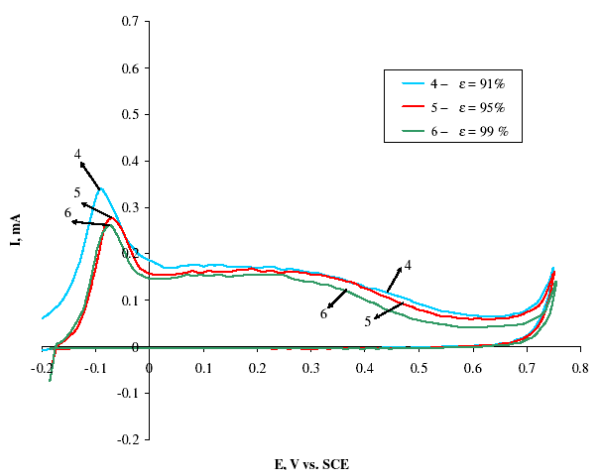
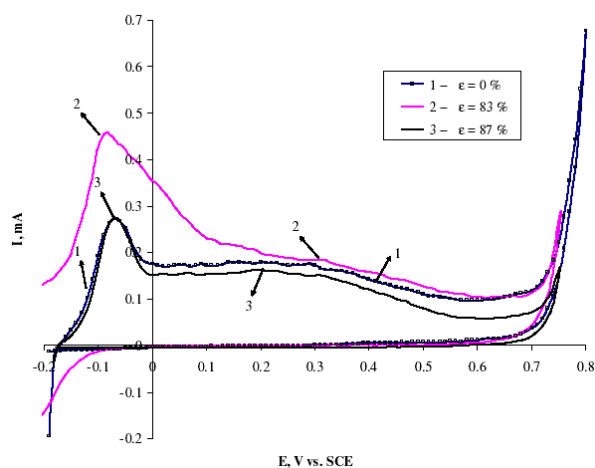


Slika 2 - Potencijal otvorenog kola uspostavljen na elektrodama u 1M Na_2CO_3 posle 100s u funkciji stepena deformacije

U daljim eksperimentima, metodom ciklične voltametrije ispitivano je elektrohemijsko ponašanje hladno deformisanog bakra za vreme anodne polarizacije u rastvoru 1M Na_2CO_3 . Brzina promene potencijala bila je $0,01\text{V/s}$.

Voltamogrami prikazani na slici 3 pokazuju da nema velikih razlika između elektroda sa različitim stepenom deformacije. Male razlike mogu se objasniti razlikom u površini elektroda. Prvi pik voltamograma odgovara formiranju oksida bakra, prvo

Cu_2O , a zatim i CuO . Vidi se da postoje dva vrlo bliska pika koja se mogu primetiti na nekim voltamogramima (kod uzoraka sa deformacijom 83 i 95%), ali se oni češće poklapaju formirajući jedan oštar pik na potencijalu oko $-0,08\text{V}$ vs. ZKE. Drugi vrlo širok strujni talas ima maksimum na potencijalu oko $0,35\text{V}$ vs. ZKE. Nagli porast struje na oko $0,750\text{V}$ vs. ZKE odgovara početku izdvajanja gasovitog kiseonika.



Slika 3 - Voltamogrami dobijeni u rastvoru 1M Na_2CO_3 pri brzini promene potencijala od $0,01\text{V/s}$

Vidi se da ne postoji pravilna promena gustine struje najvišeg pika na voltamogramu sa stepenom deformacije (vrednosti jačine struje u mA odgovaraju gustinama struje u mA/cm^2 , s obzirom na to da je radna površina elektrode 1cm^2). Ovo pored ostalog može biti posledica činjenice da ovaj strujni talas ustvari obuhvata dva vrlo bliska strujna talasa koji odgovaraju reakcijama (3) i (4) i mogućeg različitog uticaja stepena deformacije na odnos njihovih brzina. Širokom strujnom talasu na potencijalu od oko $0,35\text{V}$ vs. ZKE odgovaraju približno iste gustine struje za sve uzorke (oko $0,18\text{mA/cm}^2$).

3.2. Ponašanje hladno deformisane bakarne žice u rastvoru natrijum-karbonata u prisustvu hloridnih jona

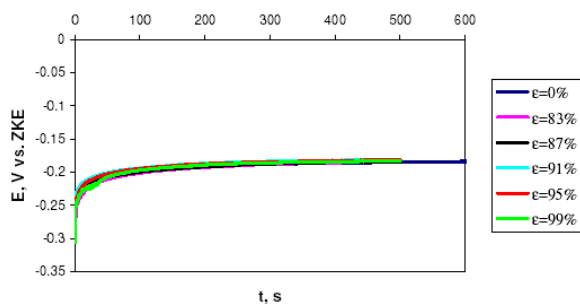
U daljem toku eksperimenta ispitan je uticaj hloridnih jona u rastvoru 1M Na₂CO₃ na koroziju bakra u opsegu koncentracija od 0,01 – 1 mol/dm³.

Na slici 4 (a) – (d) prikazani su dijagrami potencijala otvorenog kola za bakar u alkalnom rastvoru sa različitim koncentracijama hloridnih jona u funkciji vremena.

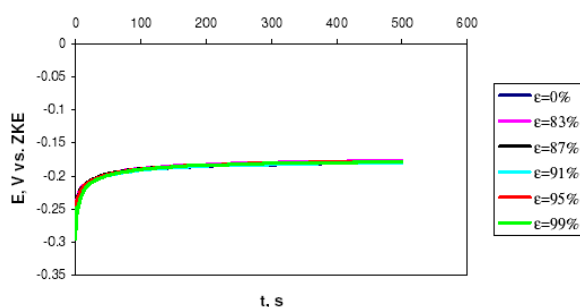
Može se zaključiti da se stabilna vrednost potencijala uspostavlja vrlo brzo, a najbrže se uspostavlja na nedeformisanom uzorku. Izmereni mirujući potencijal kreće se u opsegu od -0,170V do -0,220V vs. ZKE. Zapaža se još da se kod svih uzoraka na samom početku pojavljuje pomeranje potencijala prema pozitivnijim vrednostima tj. u posmatranom rastvoru se odmah dešavaju promene na površini uzorka koje ga čine koroziono otpornijim, a procesi koji dovode do tih promena su relativno brzi.

U celini posmatrano, ne postoji bitan uticaj povećanja stepena deformacije na vrednost mirujućeg potencijala.

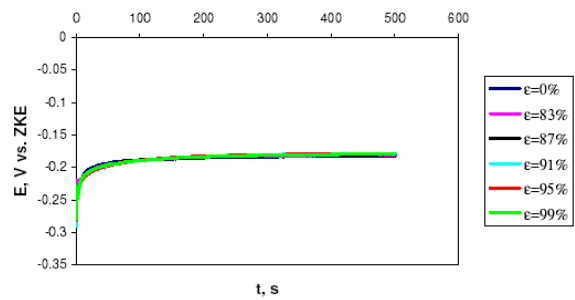
Na slici 5. data je zavisnost $E = f(\epsilon)$ za različite koncentracije hloridnih jona. Zapaža se da se razlika vrednosti potencijala smanjuje sa povećanjem koncentracije hloridnih jona prisutnih u rastvoru, odnosno može se reći da je vrednost potencijala skoro konstantna na svim uzorcima i razlikuje se za svega nekoliko milivolti. Same vrednosti su pozitivnije u odnosu na vrednosti dobijene u rastvoru bez prisustva Cl⁻ jona (slika 6).



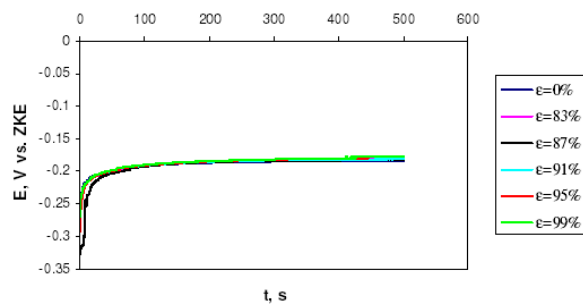
(a)



(b)

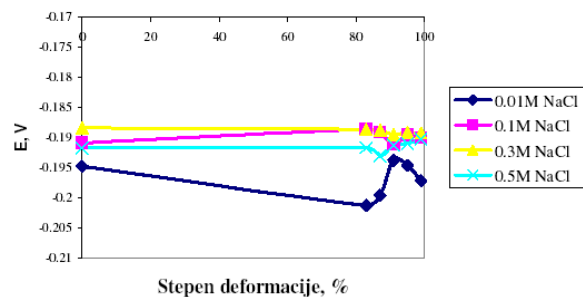


(c)

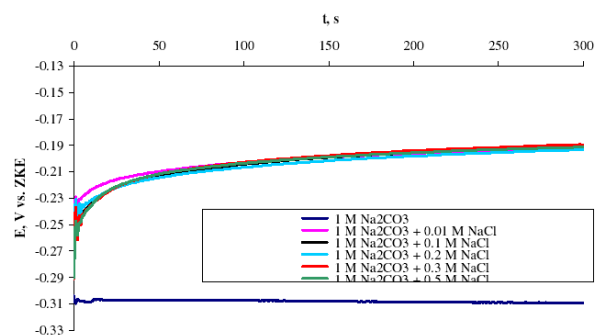


(d)

Slika 4 - Potencijal otvorenog kola za bakar u rastvoru 1M Na₂CO₃ + xCl⁻ u funkciji vremena-(a) 0,01M NaCl; (b) 0,1M NaCl; (c) 0,3M NaCl; (d) 0,5M NaCl

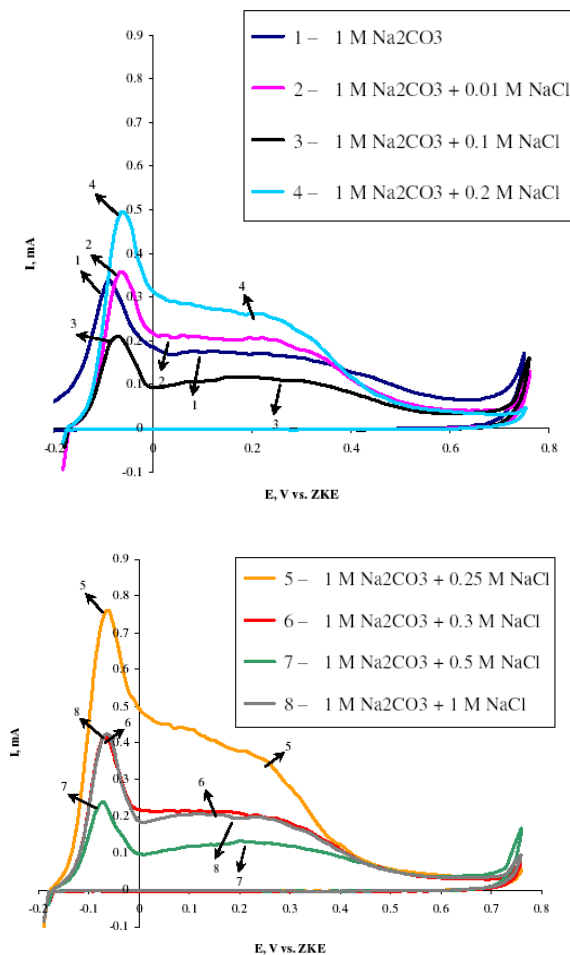


Slika 5 - Uticaj stepena deformacije na potencijal otvorenog kola za bakar u rastvoru 1M Na₂CO₃ + xCl⁻

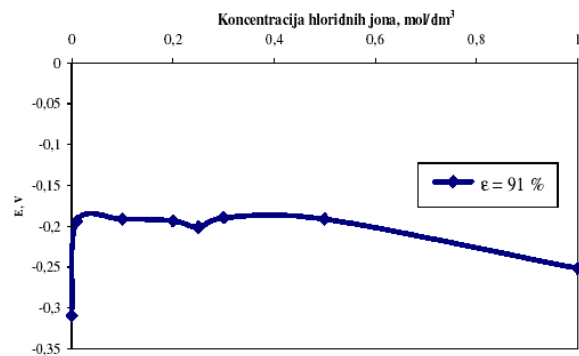


Slika 6 - Potencijal otvorenog kola za bakarnu žicu deformisanu 91% u rastvorima 1M Na₂CO₃ sa i bez prisustva hloridnih jona u funkciji vremena

Sa slike 7, gde su predstavljeni voltamogrami dobijeni za bakarnu žicu deformisanu 91% u rastvoru sa i bez dodataka hloridnih jona, može se zaključiti sledeće: voltamogrami imaju sličan oblik u smislu da imaju jedan oštro definisan pik i jedan širok strujni talas. Prvi strujni pik nalazi se na potencijalu oko $-0,07\text{V}$ vs.ZKE. Vrh drugog strujnog talasa nalazi se na oko $0,2\text{V}$ vs. ZKE. Na oko $0,750\text{V}$ vs. ZKE javlja se nagli porast struje, što kao i u prethodnom slučaju, označava početak izdvajanja kiseonika. Na povratnom delu voltamograma nema pikova, što znači da nema redukcije oksida stvorenih na površini u posmatranoj oblasti potencijala. Samo se na nekim voltamogramima uočava početak redukcionog talasa na potencijalima negativnijim od $-0,1\text{V}$ vs ZKE. Uzevši u obzir gore navedeno može se zaključiti da dodatak hloridnih jona u malim koncentracijama ne utiče na mehanizam reakcije koja se odvija na površini elektrode. Male koncentracije hloridnih jona u karbonatnom rastvoru imaju pozitivan uticaj na korozionu zaštitu bakra.



Slika 7 - Voltamogrami za bakarnu žicu deformisanu 91% dobijeni u alkalnom rastvoru sa i bez prisustva hloridnih jona, pri brzini promene potencijala od $0,01\text{V/s}$

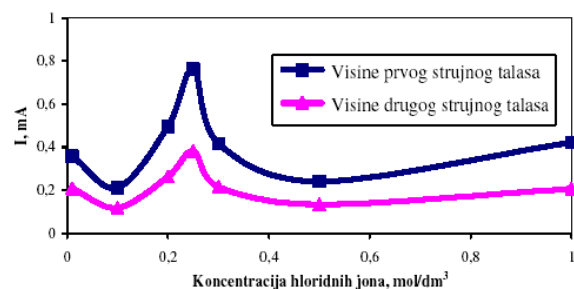


Slika 8 - Uticaj koncentracije hloridnih jona na potencijal otvorenog kola u rastvoru $1\text{M Na}_2\text{CO}_3 + x\text{Cl}^-$ za bakarnu žicu deformisanu 91%

U literaturi [1] je navedeno da postoji uticaj hloridnih jona na mehanizam procesa. Međutim, naši rezultati nisu potvrdili taj uticaj, tj. oblik voltamograma ostaje isti. Menja se samo jačina struje odnosno gustina struje.

Uticaj koncentracije hloridnih jona na potencijal otvorenog kola u rastvoru $1\text{M Na}_2\text{CO}_3 + x\text{Cl}^-$ za bakarnu žicu deformisanu 91% dat je na slici 8. U odnosu na rastvor bez prisutnih hloridnih jona, potencijali u rastvorima koji sadrže ove jone su pozitivniji.

Maksimumi na krivama koje pokazuju visinu strujnih pikova u zavisnosti od koncentracije hloridnih jona (slika 9) pojavljuju se pri koncentracijama od $0,25\text{mol/dm}^3$. Najviše struje pikova poklapaju se sa najnegativnijim vrednostima potencijala (slika 8). Posle ovog maksimuma struje prvog i drugog širokog pika lagano sa porastom koncentracije rastu u ispitivanoj oblasti koncentracija (do 1mol/dm^3). Ovo ukazuje na kompleksnost procesa adsorpcije hloridnih jona na hladno deformisanom bakru.



Slika 9 - Uticaj koncentracije hloridnih jona na visinu strujnih pikova u rastvoru $1\text{M Na}_2\text{CO}_3 + x\text{Cl}^-$ za bakarnu žicu deformisanu 91%

ZAKLJUČAK

Prikazani rezultati omogućavaju da se bliže upozna proces korozije bakra u alkalnim sredinama u prisustvu hloridnih jona.

Koroziono ponašanje hladno deformisane bakarne žice karakteriše se svojim potencijalom otvorenog kola (izmerene vrednosti mirujućih potencijala kreću

se u opsegu od -0,170 do -0,230V u odnosu na ZKE) i ponašanjem za vreme anodne polarizacije. Eksperimentalno je utvrđeno da stepen deformacije između 83 i 99% nema velikog uticaja na potencijal otvorenog kola, kao i na ponašanje bakra za vreme anodne polarizacije u 1M Na₂CO₃ rastvoru. Voltamogrami pokazuju da nema velikih razlika između najviših pikova dobijenih za različite elektrode. Male razlike mogu se objasniti razlikama u površini elektroda.

Na osnovu voltamograma može se zaključiti da se mehanizam reakcije sastoji od najmanje tri stupnja. Prvi od njih je formiranje Cu₂O, drugi je formiranje CuO i treći se pripisuje formiranju baznih karbonata bakra. Potencijali prva dva pika su vrlo blizu i na većini voltamograma se preklapaju, formirajući jedan oštar pik na potencijalu oko -0.08 V u odnosu na ZKE. Ne postoji pravilna promena gustine struje najvišeg pika na voltamogramu sa stepenom deformacije. Ovo pored ostalog može biti posledica činjenice da ovaj strujni talas ustvari obuhvata dva vrlo bliska strujna talasa koji odgovaraju reakcijama obrazovanja oksida i uticaja stepena deformacije na brzine obrazovanja oksida bakra. Drugom strujnom talasu na potencijalu od oko 0,35V vs. ZKE odgovaraju približno iste gustine struje za sve uzorke (oko 0,18 mA/cm²). Nagli porast struje na oko 0,750V vs. ZKE odgovara početku izdvajanja gasovitog kiseonika.

Dodatak hloridnih jona u koncentracijama 0,01 – 1 mol/dm³ u 1M Na₂CO₃ rastvor ne menja mehanizam procesa koji se odvija na površini elektrode, ali utiče na intenzitet struje, tako što ga smanjuje, što znači da ima pozitivan uticaj na korozioni otpor bakra u alkalnim rastvorima. Mirujući potencijali hladno deformisanog bakra u hloridnim rastvorima pomeraju se ka pozitivnijim vrednostima, dok oblik voltamograma ostaje isti kao i u 1M Na₂CO₃ rastvoru, pri čemu su visine strujnih pikova manje, a to opet znači pozitivan uticaj na koroziono ponašanje. Nije utvrđena neka pravilnost promene visine pikova sa povećanjem koncentracije hloridnih jona, mada su vrednosti, u odnosu na rastvor bez prisustva Cl⁻ jona, pozitivnije, pa se može zaključiti da hloridni joni u izvesnoj meri usporavaju koroziju bakra u alkalnim rastvorima.

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF CHLORIDE IONS ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF COLD DEFORMED COPPER WIRE IN ALKALINE MEDIUM

Copper wire obtained by dip-forming process was cold worked to the deformation degrees of 83, 87, 91, 95 and 99 %. Electrochemical potentiodynamic method was used to investigate corrosion behaviour of these wires in aqueous solutions of Na₂CO₃ (1 mol/dm³). Open circuit potentials as well as peak potentials are given as a function of deformation degree in Na₂CO₃ without and with addition of chloride ions in concentration between 0.01 and 1 mol/dm³. It was found that the addition of chloride ions does not change the mechanism of the process, but influences on current density. Small concentrations of chloride ions (0.01 – 1 mol/dm³) have positive influence on the corrosion protection of copper in alkaline solution.

Key words: corrosion; copper wire; deformation degree; chloride solution; potentiodynamic method

LITERATURA

- [1] С. М. Решетников, Ингибиторы кислотной коррозии металлов, "Химия", Ленинград, 1986, с. 66-77
- [2] В. Шэфер, А. Г. Дубинин, Анодное поведение меди в различных растворителях в присутствии хлорид-ионов, Электрохимия, том 32, №3 (1996) 333-338
- [3] H. Otmačić, E. Stupnišek-Lisac, Copper corrosion inhibitor in near neutral media, Electrochimica Acta, 48 (2003) 985-99
- [4] D. Tromans, J. Electrochem. Soc. 145(3) (1998) L 42.
- [5] O. Forsen, J. Aromaa, J. Kukkonen, Mater. Sci. Forum 289-292 (1) (1998) 413.
- [6] A. L. Bacarella, J. C. Griess, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 459
- [7] H. P. Lee, K. Nobe, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 2035
- [8] M. Perez Sanchez, M. Barrera, S. Gonzalez and R. M. Souto, R.C. Salvarezza and A. J. Arvia, Electrochimica Acta, Issue 9, 35 (1990) 1337-1343
- [9] G. M. Brisard, J. D. Rudnicki, F. McLarnon, E. J. Cairns, Electrochimica Acta, Issue 7, 40 (1995) 859-865
- [10] M. Pourbaix, Atlas d'equilibres electrochimiques a 25°C, Gauthier Villars, Paris cie., 1960.
- [11] M. Rajčić- Vujasinović, S. Ivanov, Z. Stević, 35th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, p. 357-362, Bor Lake, Serbia and Montenegro, (2003).
- [12] S. Ivanov, M. Rajčić- Vujasinović, Z. Stević, 2nd International Conference Deformation Processing and Structure of Materials, Proceedings, p. 129-134, Belgrade, Serbia and Montenegro, (2005).
- [13] S. Ivanov, M. Rajčić- Vujasinović, Z. Stević, 37th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, p. 428-433, Bor, Serbia and Montenegro, (2005).
- [14] S. Ivanov, B. Stanojević, D. Marković, Metalurgija 7, 2 (2001) 105-111
- [15] K. Yoshida, H. Tanaka, in "Advanced Tehnology of Plasticity", Berlin, Springer Verlag, 1987, p. 857-862.
- [16] J. R. Carreker, J. E. Byrnes, P. R. Marchant, R. Sterling, Wire and Wire Products, 7 (1966) 1050.