

Ispitivanje brzine korozije ventilnih metala u ranoj fazi formiranja pasivnog oksidnog sloja

UVOD

Grupu ventilnih metala sačinjavaju Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta i W⁽¹⁾. Kako se radi o elementima vrlo negativnih standardnih elektrodnih potencijala, oni mogu da grade površinske oksidne filmove direktnom redukcijom vode i vazdušnog kiseonika. Oksidni filmovi su kompaktni i hemijski otporni [2] i imaju, naročito oni na titanu i tantalu, veliku ulogu u fotoelektrohemiji i elektronici [3]. Pošto debljina oksidnog filma koji je produkt korozije tokom vremena permanentno raste, korozioni parametri se menjaju tokom vremena i stoga uobičajena metoda polarizacionog otpora [4], koja podrazumeva stacionarne vrednosti korozionih parametara, nije pogodna za merenje brzine korozije. U ovom radu je pokazano da ciklična voltametrijna može da se primeni za merenje brzine korozije ventilnih metala u ranoj fazi kada su promene korozionih parametara najbrže. Metoda se zasniva na potenciodinamičkom merenju količine elektriciteta utrošenog na spontano formiranje oksidnog filma. Na sličan način ciklična voltametrijna je korišćena za ispitivanje brzine rastvaranja oksidnih filmova na titanu u različitim elektrolitičkim sredinama [5].

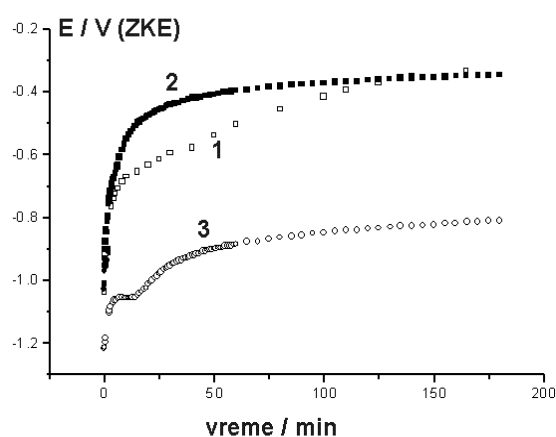
EKSPERIMENTALNI DEO

Metalne elektode su pravljene u obliku valjka zaštićenog teflonskom oblogom tako da mu je samo poprečni presek mogao biti eksponiran ka elektrolitu. Elektroda je obradjivana poliranjem najfinijim šmirglom finoće 1200, i odmah posle mehaničke obrade podvrgavana ispitivanju, vodeći računa da se istovremeno sa uranjanjem u elektrolit podvrgne početnoj vrednosti katodne polarizacije. Kao elektroliti korišćeni su vodeni rastvori kiselog,

neutralnog ili alkalnog karaktera, deaerisani strujom argona. Referentna elektroda je bila zasićena kalomelska elektroda, a pomoćna široka platinska folija. Ispitivanja su izvršena pomoću potenciostata PAR EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273, na temperature 25 °C.

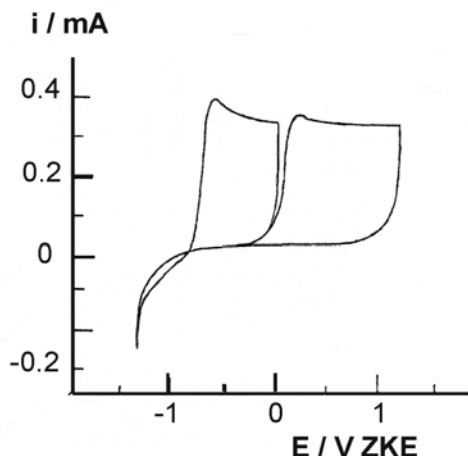
REZULTATI I DISKUSIJA

Eksperimentalne teškoće kod korozionih ispitivanja ventilnih metala ilustruje zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena, na primeru titana u alkalnom rastvoru različitih koncentracija, datom na slici 1. Polazni potencijal metala u elektrolitu je negativniji od potencijala redukcije vode, pa se oksidni film u početku formira upravo na bazi redukcije vode. Drastičan rast potencijala tokom vremena posledica je formiranja redoks sistema Ti/TiO₂. Zbog brzine promene, klasična metoda polarizacionog otpora nije primenjiva u ovom slučaju.

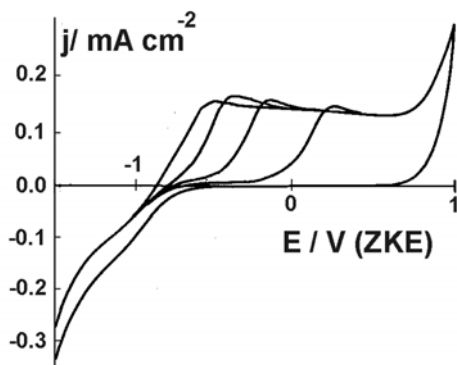


Slika 1 - Zavisnost potencijala otvorenog kola titanske elektrode u deaerisanom rastvoru NaOH na 25 °C, pri različitim koncentracijama NaOH: 1- 1M, 2- 2M 3- 5M

Adresa autora: prof. dr Slavko Mentus, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 16, 11000 Beograd



Slika 2 - Ciklovoltamogrami poliranog titana u deaerisanom rastvoru 1M NaOH sa finalnim anodnim potencijalom prvo do 0,9 a zatim do 1, 2 V, brzinom polarizacije 100 mV s^{-1}



Slika 3 - Ciklovoltamogrami titanskog diska obrađenog šmirglanjem, koji je u deaerisanom rastvoru 1 M NaOH držan 0, 2, 30 i 150 min na potencijalu otvorenog kola a zatim izložen potenciodinamičkoj polarizaciji u granicama -1.5 do +1 V brzinom 20 mV s^{-1}

Ventilni metali pokazuju specifično ponašanje prilikom dinamičke polarizacije. Naime, ako se na površini ventilnog metala oksidni film nanosi potenciodinamički do određenog finalnog anodnog potencijala, u sledećem polarizacionom ciklusu gradjenje filma može da se nastavi tek kada se prevaziđe anodni potencijal dostignut u prethodnom ciklusu. Za primer, slika 1 pokazuje ciklične voltamograme na sveže poliranom titanu snimljene sa programom polarizacije $E_1 = -1.3 \text{ V}$, $E_2 = 0.9 \text{ V}$, $E_3 = -1.3 \text{ V}$, $E_4 = 1,2$ i $E_5 = -1.3 \text{ V}$. Očigledno da površina anodnog dela struja-potencijal druge ciklovoltametrijske krive je manja za površinu koja

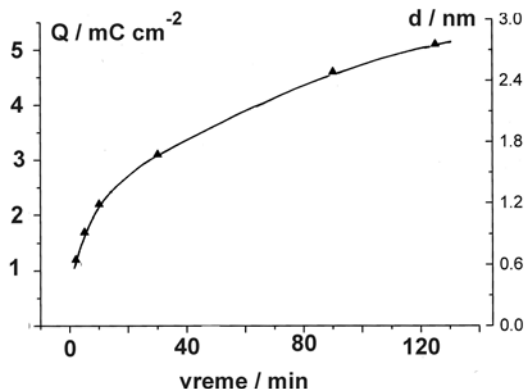
odgovara utrošku elektriciteta za formiranje sloja oksida u prvom polarizacionom ciklusu. Na bazi te osobine ventilnih metala predložena je metoda za ispitivanje brzine korozije u ranoj fazi formiranja oksidnog filma. Metoda je ilustrovana slikom 3, koja pokazuje niz ciklovoltamograma snimljenih sa sveže šmirglanim titanskim elektrodama posle različitih vremenskih perioda zadržavanja u rastvoru elektrolita na potencijalu otvorenog kola, sa konstantnim početnim potencijalom $E_1 = -1.5$ i sa stalnim finalnim potencijalom od +1V. Što je duže vreme zadržavanja, to je pozitivniji potencijal na kome voltamogram seče osu potencijala, u skladu sa očekivanjem koje sledi na osnovu slike 1. Ciklovoltamogram snimljen sa vremenom zadržavanja 0 min predstavlja reporni voltamogram. S obzirom da se čela voltamograma, kao i potencijali preseka, sa rastom vremena zadržavanja pomeraju ka pozitivnijim potencijalima, smanjuje se površina koju obuhvata anodni deo voltamograma. Smanjenje površine obuhvaćene anodnim delom voltamograma može se, u skladu sa osobinom ventilnih metala ilustrovanom na slici 2, pripisati spontanom formiranju oksidnog filma po reakciji korozije $\text{Ti} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2$. Njegova debljina izračunavana je iz smanjenja količine elektriciteta ispod anodnog dela voltamograma za dato vreme zadržavanja na potencijalu otvornog kola (Q), u odnosu na voltamogram snimljen pri nultom vremenu zadržavanja u elektrolitu, po jednačini [4]:

$$d = \frac{MQ}{zF\delta}$$

gde je M molekulska masa oksida, δ gustina oksida, i z (= 4) je broj izmenjenih elektrona kod formiranja filma. Za $M/zF\delta$, za titan važi vrednost od $5,37 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$. Na ovaj način može se odrediti funkcionalna veza količine elektriciteta i vremena zadržavanja elektrode u elektrolitu (tj. vremena trajanja korozionog procesa), $Q = f(t)$, koja je za primer titana u 1 M NaOH prikazana na slici 4. koje odgovaraju količini spontano formiranog oksida i njegove debljine u funkciji vremena zadržavanja na polaznom potencijalu. Na potenciostatski zadatom potencijalu bliskom potencijalu čistog metala, formiranje oksidnog filma je sporije

nego u uslovima otvorenog kola. Tako pri polarizaciji - 1 V, za postizanje debljine od 0.6 nm treba 30 min, dok u uslovima otvorenog kola, prema slici 4, oksid ove debljine naraste spontano za samo 2 min [5].

Grafičkim diferenciranjem krive $Q = f(t)$ sa slike 4 dobijene su vrednosti korozionih struja u funkciji vremena boravka metala u elektrolitu na potencijalu otvorenog kola. S obzirom na to da se koroziona struja u ranim fazama rasta oksidnog sloja vrlo brzo menja sa vremenom, ovu zavisnost je pogodno prikazivati u logaritamskim koordinatama. Tabela 1 prikazuje dobijene rezultate i iz nje se vidi generalni pad brzine spontanog formiranja oksidnog sloja sa porastom vremena boravka u elektrolitu.



Slika 4 - Zavisnost od vremena količine elektriciteta vezane tokom korozionog formiranja oksidnog filma (levo), kao i debljine oksidnog filma (desno) na titanu u 1 M NaOH na 25 °C

Tabela 1 - Zavisnost logaritma gustine korozione struje od logaritma vremena na potencijalu otvorenog kola, za titan u 1M NaOH na 25 °C

log (t/s)	1,75	2,1	2,5	2,8	3,25	3,75
log ($j_{kor}/A\ cm^{-2}$)	-4,8	-5,4	-5,75	-5,9	-6,25	-6,6

ZAKLJUČAK

Ispitivana je brzina formiranja oksidnog filma na titanu kao predstavniku ventilnih metala, u alkalnoj sredini, na potencijalu otvorenog kola. Merenja količine elektriciteta utrošenog na spontano formiranog oksidnog filma, i njegove debljine, posle različitih vremena boravka sveže polirane metalne elektrode u elektrolitu izvršena su metodom potenciodinamičke dogradnje filma. Na osnovu tih podataka određena je zavisnost gustine korozione struje od vremena.

REFERENCE

- [1] N.Baba, J. Less-Common Metals, 43, 295 (1975)
- [2] L. Young, Anodic Oxide Films, Acad.Press, London (1961)
- [3] R. Memming, Electrochim. Acta, 25,77(1980)
- [4] M. Stern, A.L.Geary, J.Electrochem.Soc., 194,56 (1957).
- [5] D. J. Blackwood, L.M.Peter and D. E. Williams, Electrochim. Acta, 33,1143(1988)
- [6] J. Pješčić, S. Mentus and N. Blagojević, Materials and Corrosion 53, 44 (2002)