

VEDENJE ZLITIN Cu-xZn V BORATNEM PUFRU Z DODATKOM KLORIDNIH IONOV

THE BEHAVIOUR OF Cu-xZn ALLOYS IN A BORATE SOLUTION CONTAINING CHLORIDE IONS

Tadeja Kosec Mikič¹, Ingrid Milošev¹, Boris Pihlar²

¹Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
tadeja.kosec@ijs.si

Prejem rokopisa – received: 2004-09-20; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-12-07

Preučevali smo vedenje zlitin Cu-xZn in posameznih kovinskih komponent v rahlo alkalni raztopini boratnega pufrja, pH = 9,2, z dodatkom agresivnih kloridnih ionov in brez njih v širokem koncentracijskem območju. Pri delu smo uporabljali različne elektrokemijske metode in rezultate diskutirali upoštevaje fazno mejo kovina/oksid in oksid/elektrolit.

V prisotnosti kloridnih ionov so zlitine in kovini podvržene jamičasti koroziji. Lastnosti zlitin Cu-xZn so bolj podobne bakru kot cinku. Ugotovili smo, da s povečanjem vsebnosti cinka postajajo bolj izrazite elektrokemijske lastnosti kovine cinka.

Ključne besede: zlitina Cu-xZn, kloridni ioni, boratna raztopina, jamičasta korozija, ciklična voltametrika

The electrochemical behaviours of Cu-xZn alloys and Cu and Zn metals were studied in a slightly alkaline borate buffer solution, pH = 9.2, with and without the addition of aggressive chloride ions across a wide concentration range. Various electrochemical techniques were used in the study and the results were discussed, considering both the metal/oxide and the oxide/electrolyte interfaces.

In alkaline chloride solutions Cu-xZn alloys and Cu and Zn metals suffer from pitting corrosion. It was found that the general properties of Cu-xZn alloys resemble those of copper more than those of zinc. With increasing zinc content in the alloy the characteristics of zinc become more pronounced.

Key words: Cu-xZn alloy, chloride ions, borate solution, pitting corrosion, cyclic voltammetry

1 UVOD

Baker-cinkove zlitine so pomembni tehnološki materiali. Uporabljamo jih v različnih vejah industrije, gradbeništvu, industriji oblikovanja ter umetnosti.

Kombiniranje dveh ali več kovin spremeni lastnosti izhodnim materialom, kot so trdnost, električna in toplotna prevodnost, odpornost proti koroziji, spremeni se tudi barva. Baker-cinkove zlitine imajo zato dobro električno in toplotno prevodnost, čeprav sta v primerjavi z bakrom manjši. Tovrstne zlitine so odporne tudi proti koroziji in napadom mikroorganizmov.

S spreminjanjem korozijskega okolja so tudi te zlitine in kovine izpostavljene korozijskim napadom. Zlitine in kovine so izpostavljene nekaterim tipom korozije, zlasti če so v raztopini agresivne vrste anionov, kot so kloridni, sulfatni, nitratni, fluoridni in jodidni ioni¹⁻⁵. Prav elektrokemijska metoda ciklična voltametrika prinaša kvalitativne informacije o elektrokemijskih procesih pri različnih pogojih in jo zato uporabljamo za spoznavanje korozijskih lastnosti materialov v različnih okoljih.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Raziskovali smo elektrokemijske lastnosti kovin bakra in cinka ter njunih zlitin z različno vsebnostjo cinka (masni delež 10–40 %) v alkalni raztopini s pH 9,2. Pri izbranem pH imajo oksidacijski produkti elektro-

kemijskega procesa najmanjšo topnost. Boratnemu pufru, pH 9,2, pripravljenem iz 0,022 M Na₂B₄O₇·10H₂O in 0,002 M NaOH, smo dodali naslednje koncentracije natrijevega klorida: 0,01 M, 0,0125 M, 0,02 M, 0,03 M, 0,04 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,125 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,5 M in 1 M.

Pri elektrokemijskih meritvah smo uporabili ciklično voltametrijo. Meritve smo izvajali na inštrumentu Potentiostat/Galvanostat Model 263 A, vodenim z osebnim računalnikom, ter programsko opremo M 270. Elektrokemijska celica je bila sestavljena iz treh elektrod: referenčne nasičene kalomelove, pomožne grafitne ter delovne. Delovna elektroda je bila ploščica (0,785 cm²) vzorca, vstavljena v teflonsko ohišje.

Vzorci smo prvič pripravili z brušenjem na karbidnem brusnem papirju z gradacijo 500, 800, 1000 ter 4000. Med posameznimi meritvami pa smo vzorec pripravljali z brušenjem na papirju gradacije 1000 ter s poliranjem na papirju z gradacijo 4000. Vzorci smo sprali z destilirano vodo in osušili.

Vse meritve so bile posnete pri isti hitrosti spreminjanja napetosti s časom, 10 mV/s.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

a) Boratni pufer, pH = 9,2

Pri cikliranju je sistem brez izjem ostal stabilen pri vseh zlitinah z deležem cinka (masni delež 10 %, 20 %, 30 %, 40 %).

30 % in 40 %) in prav tako pri bakru in cinku. Krivulje se pokrivajo v vseh območjih spreminjanja napetosti, kar pomeni, da poteče popolna redukcija oksidiranih zvrsti. **Slika 1** prikazuje "prstni odtis" pozameznih cikličnih voltamogramov za zlitine Cu-xZn ($x = 10, 20, 30, 40$ %) ter kovini Cu in Zn. Krivulje so bile posnete pri spreminjanju hitrosti potenciala 10 mV/s v mejah od -1,4 V do 1,1 V za Cu in zlitine ter za cink od -1,75 V do 2 V. Anodni del cikličnega voltamograma je pri vseh zlitinah podoben krivulji za baker. Prvi anodni vrh A1 se pojavi pri -0,05 V in ustreza oksidaciji Cu do Cu₂O in CuO, sledi mu anodni plato A2, kjer poteka nadaljnja oksidacija v CuO in Cu(OH)₂.

Ciklični voltamogrami vzorcev Cu-xZn imajo v katodnem delu izrazite vrhove C2 pri -0,40V in C1 pri -0,7 V. Vrh C2 odgovarja elektroredukciji Cu(II) oksida do Cu(I) oksida in vrh C1, kjer poteče redukcija Cu(I) oksida do kovine Cu(0).

Pri zlitinah Cu-30Zn in Cu-40Zn se pojavi novi katodni vrh C3 pri potencialu -1,2 V. Izrazitost tega vrha narašča z vsebnostjo cinka v zlitini. Vrh C3 je poudarjen pri zlitini Cu-40Zn in pomeni redukcijo Zn(II) oksida v Zn(0), kar lahko potrdimo s cikličnim voltamogramom za kovino cink, kjer je C3 edini vrh v katodnem delu krivulje. V anodnem delu krivulje nastopi vrh A3 pri napetosti -1,1 V, kjer poteče oksidacija do ZnO, čemur sledi široko področje pasivnosti. V katodnem delu krivulje se pojavi katodni vrh C3, ki pri čisti kovini nastopi pri nekoliko nižjih potencialih (-1,6 V), v primerjavi s C3 vrhovi zlitin. Pasivno območje je omejeno s transpasivno oksidacijo, ki poteka pri pozitivnih elektrodnih potencialih >1,6 V. Ko je potencial anodne meje zelo pozitiven, opazimo, da elektroredukcija ne poteče, saj se prej začne izločati vodik. Detajl na **sliki 1** prikazuje posebno lastnost cinka, ki v območju visoke elektrodne napetosti (1,4 V) doseže transpasivno stanje. Z večanjem vsebnosti cinka v posameznih zlitinah postanejo značilnosti iste kovine bolj izrazite, kar lahko opazimo pri cikličnih voltamogramih.

b) Boratni pufer pH = 9,2 z dodatkom x M NaCl

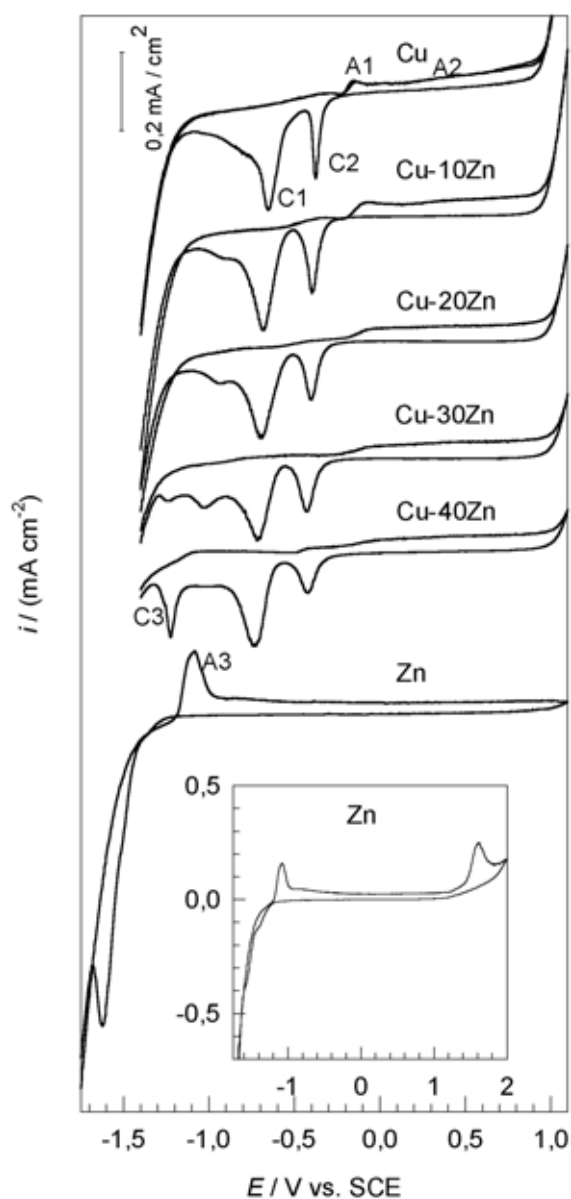
Z dodatkom kloridnih ionov v raztopino rahlo alkalnega boratnega pufera se gostota toka anodnih vrhov ne spremeni bistveno, kar je prikazano na **sliki 2**. Pasivno območje kovin in zlitin pa z dodatkom agresivnih ionov postaja ožje. Območje pasivnega toka je omejeno z nenadnim porastom gostote toka pri potencialu preboja oksidne plasti E_b , pri čemer so zagotovljeni pogoji za začetek točkaste korozije.

Pri eksperimentih, kjer smo boratnemu pufru s pH 9,2 dodali 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M in 0,5M NaCl smo opazovali anodno vedenje kovin in zlitin pri hitrosti spreminjanja potenciala 10 mV/s. Pri določenem potencialu okoli blizu prebojnega (0,6 V pri koncentraciji 0,05 M NaCl, 0,4 V pri 0,1 M, 0,2 V pri 0,2 M in 0,2 V pri koncentraciji 0,5 M NaCl) smo vztrajali pri izbranem potencialu 2 min, prikazano na **sliki 2**. Po končanem

eksperimentu smo poslikali površino vzorca z zoom-stereomikroskopom.

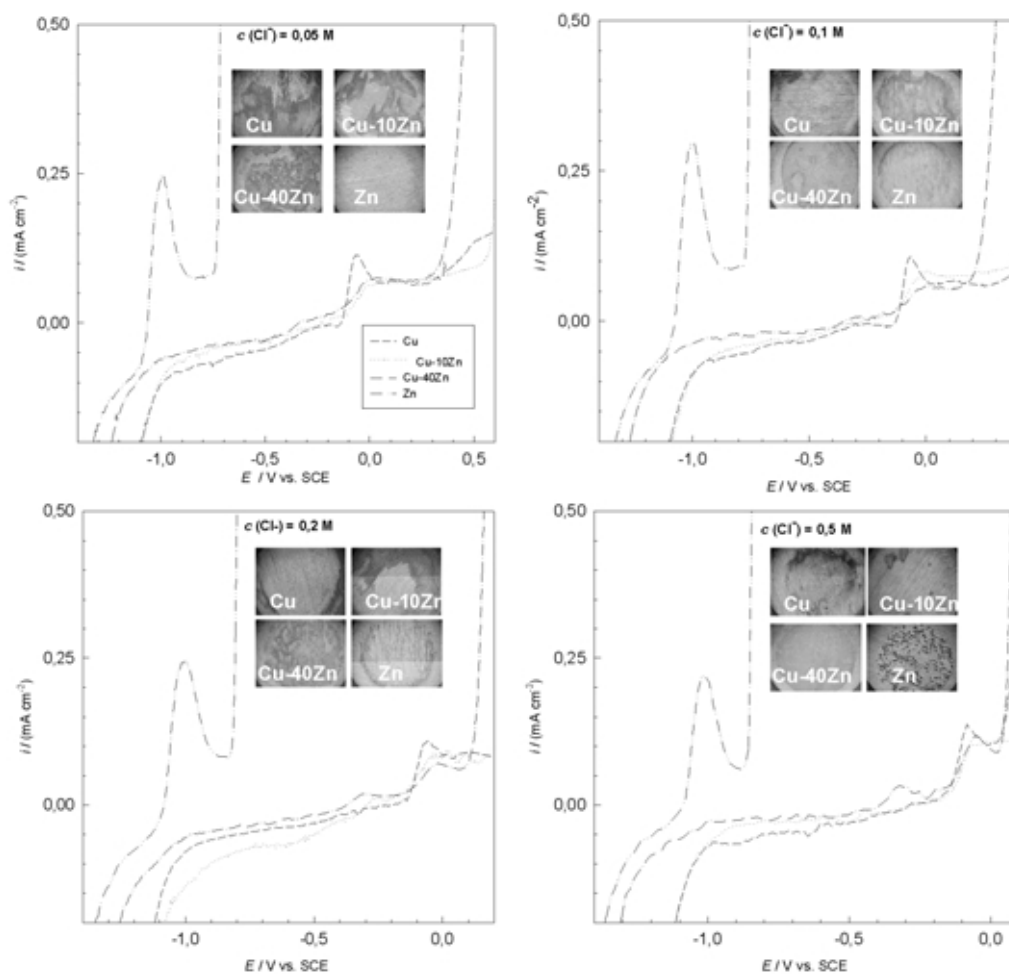
Ugotovili smo, da sta baker in zlitina Cu-10Zn najbolj odporna proti napadu točkaste korozije. Odpornost zlitine z večjo vsebnostjo cinka, tj. Cu-40Zn, pa je znatno manjša, saj pride do preboja pasivne plasti že pri zelo nizkih potencialih v primerjavi z bakrom in zlitinami z manjšo vsebnostjo cinka.

Popolnoma drugače se vede cink pri podobnih razmerah. Že najmanjši dodatek kloridnih ionov tako zoža potencialno območje pasivne plasti, da ta že skoraj izgine. Potencial preboja se pojavi v bližnjem potencialnem področju vrha A3, kjer poteče oksidacija cinka do ZnO.



Slika 1: Ciklični voltamogrami za Cu, Cu-10Zn, Cu-20Zn, Cu-30Zn, Cu-40Zn in Zn v raztopini boratnega pufera s pH 9,2

Figure 1: Cyclic voltammograms of Cu, Cu-10Zn, Cu-20Zn, Cu-30Zn, Cu-40Zn and Zn in borate solution pH = 9.2

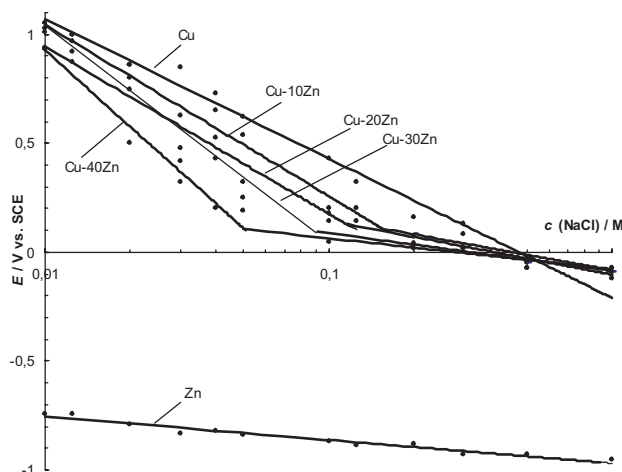


Slika 2: Anodni del cikličnih voltamogramov, posnetih za vzorce Cu, Cu-10Zn, Cu-40Zn in Zn v boratnem pufru, ki je vseboval 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M in 0,5 M NaCl. Hitrost spreminjanja potenciala je bila 10 mV/s. Fotografije v diagramih prikazujejo površino elektrode po 2-minutni stabilizaciji pri različnih potencialih (0,6, 0,4, 0,2 in 0,1 V).

Figure 2: The anodic part of cyclic voltammograms recorded for Cu, Cu-10Zn, Cu-40Zn and Zn in borate buffer containing 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M and 0.5 M NaCl. Scan rate was 10 mV/s. Photo insets present electrode surface after potentiostatic polarization at 0.6, 0.4, 0.2 and 0.1 V, respectively, for 2 minutes.

Boratnemu pufru pH 9,2 smo dodajali različne koncentracije kloridnih ionov v širokem območju koncentracije (0,01, 0,0125, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,1, 0,125, 0,2, 0,3, 0,5 in 1 M). Pri hitrosti spreminjanja potenciala 10 mV/s smo snemali voltamograme pri različnih koncentracijah in različnih anodnih mejah. Elektrodne procese smo opazovali tako, da smo za vsak sistem premikali anodno mejo do področja, ko je anodni tok začel močno naraščati. Ciklični voltamogram smo po pripravi vzorca ponovno izmerili z isto mejo anodnega potenciala in iz voltamograma določili potencial preboja E_b .

Z dodajanjem kloridnih ionov se pri vseh vzorcih zlitin kovin oža pasivno območje, to je tam, kjer je oksidna plast odporna proti različnim oblikam korozije. Pasivno območje omejuje na strani višjih potencialov nenadni porast gostote toka za nekaj deset enot, takrat nastopi porušitev pasivne plasti. Potential, pri katerem se poruši pasivna plast in se začne gostota toka močno



Slika 3: Odvisnost spreminjanja potenciala preboja E_b od koncentracije kloridnih ionov za kovini Cu in Zn ter štiri različne zlitine Cu-xZn ($x = 10, 20, 30$ in 40%)

Figure 3: Relationship between E_b and chloride concentration for Cu, Zn and mass fractions for four Cu-xZn alloys ($x = 10, 20, 30$ and 40%)

Tabela 1: Splošne odvisnosti $E_b = a + b \lg c_{\text{NaCl}}$, dobljenih iz cikličnih voltamogramov**Table 1:** General relationship $E_b = a + b \lg c_{\text{NaCl}}$ determined from voltammetric curves

Material	$c < c_{\text{crit}}$	R^2	c_{crit}	$c > c_{\text{crit}}$	R^2
Cu	$E_b = -0.28 \lg c - 0.21$	0.98			
Cu-10Zn	$E_b = -0.34 \lg c - 0.53$	0.98	0.14 M	$E_b = -0.10 \lg c - 0.08$	0.82
Cu-20Zn	$E_b = -0.33 \lg c - 0.59$	0.96	0.125 M	$E_b = -0.11 \lg c - 0.10$	0.95
Cu-30Zn	$E_b = -0.43 \lg c - 0.95$	0.93	0.09 M	$E_b = -0.08 \lg c - 0.09$	0.92
Cu-40Zn	$E_b = -0.51 \lg c - 1.4$	0.97	0.04 M	$E_b = -0.06 \lg c - 0.07$	0.83
Zn	$E_b = -0.05 \lg c - 0.97$	0.95			

večati, imenujemo potencial preboja E_b (*angl.* break-down potential).

Vrednost potenciala preboja smo določali iz cikličnih voltamogramov z risanjem tangent na krivuljo v območju pasivne plasti ter v območju, kjer tok močno naraste. Presečišče tangent postane vrednost potenciala preboja.

Za kvantitativno ovrednotenje vedenja kovin in zlitin smo narisali graf odvisnosti vrednosti potenciala preboja proti koncentraciji kloridnih ionov. Ugotovili smo, da obstaja linearna zveza med logaritmom koncentracije kloridnih ionov in E_b . Odvisnost lahko zapišemo kot $E_b = a + b \lg c_{\text{NaCl}}$. Konstanti a in b sta odvisni od vsebnosti kloridnih ionov v raztopini ter vsebnosti cinka v zlitini. Pri kritični koncentraciji c_{krit} (**Tabela 1**) premica spremeni svoj naklon. Kritična koncentracija se manjša z večanjem vsebnosti cinka v zlitini.

Vrednost potenciala preboja pada z naraščajočo vrednostjo koncentracije kloridnih ionov v raztopini boratnega pufra. Pri manjših dodatkih kloridnih ionov se potencial preboja znižuje hitreje kot pri večjih dodatkih, kar lahko razberemo iz **tabele 1**. Do neke kritične koncentracije pada vrednost potenciala preboja z odvisnostjo, ki postane bolj strma kot v območju po kritični koncentraciji, kar velja za vse štiri zlitine. Odvisnost spreminjanja E_b od koncentracije NaCl za obe kovini, baker in cink, ostaja nespremenjena v celotnem preiskovanem koncentracijskem območju.

4 SKLEPI

Pri našem delu smo raziskovali elektrokemijsko vedenje zlitin Cu-xZn ter njenih sestavnih kovin, bakra in cinka v raztopini rahlo alkalnega boratnega pufra z dodatka agresivnih kloridnih ionov in brez njih. Z dodatkom kloridnih ionov se spremeni elektrokemijsko vedenje posameznega materiala.

Pasivno območje v anodnem delu krivulje cikličnega voltograma se z večanjem koncentracije agresivnih ionov oža. To območje je omejeno z nenadnim povečanjem gostote toka pri potencialu preboja oksidne plasti.

Med logaritmom koncentracije dodanih kloridnih ionov in potencialom preboja obstaja linearna zveza $E_b = a + b \lg c_{\text{NaCl}}$. Konstanti a in b sta odvisni od vsebnosti kloridnih ionov v raztopini ter vsebnosti cinka v zlitini.

Odpornost kovine in zlitine proti koroziji v raztopini kloridnih ionov pada z večanjem vsebnosti cinka v zlitini. Najmanj odporna je sama kovina cink.

5 LITERATURA

- 1 J. Morales, G. T. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzalez, R. C. Salvarza and A. J. Arvia: *Corros. Sci.* 37 (1995), 211–225
- 2 Milošev, Metikoš-Huković: *Electrochim. Acta* 42 (1997), 1537–1548
- 3 Al-Kharafi, Ateya, abd Allah: *J. App. Electrochem.* 34 (2004), 47–53
- 4 M. Kabasakaloglu, T. Kiyak, O. Sendil and A. Asan: *App. Surf. Sci.* 193 (2002), 167–174
- 5 E. E. Abd El Aal: *Corros. Sci.* 42 (2000), 1–16