Milan Milovanović

Uticaj natrijum-tiosulfata na brzinu elektrohemijske korozije bakra u azotnoj kiselini

Ispitivan je uticaj natrijum-tiosulfata (Na₂S₂O₃) na promenu brzine korozije bakra u azotnoj kiselini u zavisnosti od koncentracije kiseline, mase dodatog natrijumtiosulfata i vremena izlaganja koroziji. Korišćene su bakarne pločice površine 9 cm² i debljine 0.55 mm koje su prvo tretirane rastvorima HNO₃ koncentracije 1, 3 i.5 mol/dm³, a zatim potapane u rastvore Na₂S₂O₃ u koje su potom dodavani rastvori azotne kiseline istih koncentracija. Promena brzine korozije bakra praćena je merenjem mase pločica pre i posle uranjanja u rastvore. Dobijeni rezultati su pokazali da natrijum-tiosulfat ispoljava inhibitorsko dejstvo samo u rastvorima 3 mol/dm³ HNO₃.

Uvod

Većina metala podleže fizičko-hemijskom dejstvu raznih agenasa, pri čemu nastaje njihovo neželjeno razaranje – korozija. Prema mehanizmu odvijanja, korozija metala može biti hemijska i elektrohemijska.

Hemijska korozija se odvija u gasovima i parama, obično pri visokim temperaturama ili u neelektrolitima (rastvori neorganskih materijala u organskim rastvaračima), i tečnostima organskog porekla (npr. korozija bakra u benzenu). Većina metala u hemijski čistom stanju neznatno podleže koroziji. Međutim tehnički važni metali (Fe, Zn, Ni, Al, Cu i drugi) nisu hemijski čisti, već u manjoj ili većoj količini sadrže druge metale ili nemetale. Oni vrlo lako podležu elektrohemijskoj koroziji.

Agensi elektrohemijske korozije su po pravilu oksidaciona sredstva čiji je elektrodni potencijal pozitivniji od elektrodnog potencijala metala. Agensi mogu biti joni, neutralni molekuli, nerastvorne opne i određena organska jedinjenja. U opštem slučaju agensi su sve one supstance koje se u reakciji sa metalom mogu redukovati uz obrazovanje jona ili jedinjenja metala.

Korozija metala nanosi velike ekonomske gubitke svim zemljama sveta. Stoga se ulaže mnogo u njeno objašnjenje i suzbijanje. Smanjenje Milan Milovanović (1987), Rača, Perice Ivanovića 10, učenik 2. razreda Druge kragujevačke gimnazije – Odsek van delatnosti u Rači korozivne aktivnosti sredine koja deluje na metale može se ostvariti na dva načina: uklanjanjem agenasa korozije iz agresivne sredine i uvođenjem malih količina inhibitora korozije metala. Pod inhibitorima korozije se podrazumevaju one supstance koje po uvođenju u korozivnu sredinu mogu u velikoj meri da smanje brzinu elektrohemijske korozije metala.

Proces elektrohemijske korozije bakra u HNO3 sa dodatkom natrijumtiosulfata odvija se na sledeći način:

1. Bakar podleže elektrohemijskoj koroziji u azotnoj kiselini:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

2. Po uvođenju natrijum-tiosulfata (Na₂S₂O₃) u rastvor azotne kiseline u koji je potopljenja bakarna pločica dolazi do reakcije:

$$Na_2S_2O_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + SO_2 + H_2O + S$$

3. Zatim se na površini bakra stvara crni sloj od CuS koji se takođe rastvara u azotnoj kiselini:

$$3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$$

Cilj rada je ispitivanje uticaja natrijum-tiosulfata na brzinu korozije bakra u azotnoj kiselini u zavisnosti od koncentracije kiseline, mase Na₂S₂O₃ i vremena izlaganja bakra agresivnoj sredini.

Materijal i metode

Kao korozivno sredstvo korišćeni su rastvori azotne kiseline koncentracija 1, 3 i 5 mol/dm³ a u njih su, kao korođent, uranjane bakarne pločice čija je površina iznosila 9 cm² i debljina 0.55 mm.

Promena brzine korozije bakra praćena je merenjem mase pločica pre i posle uranjanja u rastvore, pri čemu je razlika te dve mase podeljena sa vremenom trajanja korozije i površinom pločica. Pločice su tokom određenog vremenskog perioda stajale uronjene u rastvore azotne kiseline zapremine 100 cm³. Vremena stajanja pločica su u rastvorima 1 i 3 mol/dm³ HNO₃ 1, 3, 5 i 10 časova, a u rastvorima 5 mol/dm³ HNO₃ 30, 45 i 60 minuta. Za svaku koncentraciju kiseline i različito vreme urađena su tri ponavljanja.

Zatim su bakarne pločice uranjane u rastvore Na₂S₂O₃×5H₂O zapremine 50 cm³ koji sadrže 1, 3 i 5 g bezvodne soli. Tako pripremljeni uzorci tretirani su rastvorima HNO₃ koncentracije 1, 3 i 5 mol/dm³, zapremine 50 cm³. Vreme stajanja pločica u rastvorima isto je kao u probama bez Na₂S₂O₃. Za svaku koncentraciju kiseline, masu natrijum-tiosulfta i različito vreme urađena su tri ponavljanja.

Na osnovu razlika u masi bakarnih pločica pre uranjanja u rastvore azotne kiseline i nakon vađenja iz rastvora izračunate su brzine prema obrascu (Mladenović *et al.* 1985):

$$K_{\text{mas}}^- = \frac{G_0 - G_1}{S_0 t}$$

gde je:

 K_{mas}^{-} – negativni maseni pokazatelj (brzina korozije),

 G_0 – masa metala pre korozije,

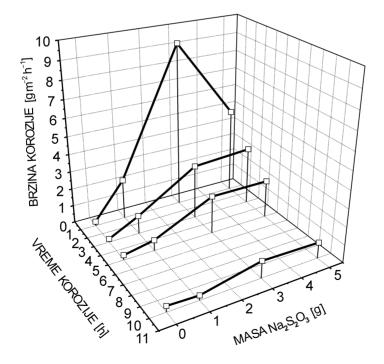
 G_1 – masa metala posle korozije po uklanjanju produkata korozije,

 S_0 – površina metala i

t – vreme korozije u časovima.

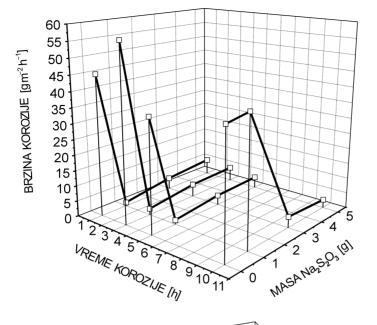
Rezultati i diskusija

Brzina korozije bakra se po dodatku natrijum-tiosulfata u rastvorima 1 mol/dm³ azotne kiseline primetno povećavala u svim slučajevima, osim kada je vreme korozije iznosilo 10 sati, a masa natrijum-tiosulfata 1 g (slika 1). Povećanje brzine se može objasniti stvaranjem NaNO3 koji je takođe oksidaciono sredstvo poput azotne kiseline, pa dolazi do razlaganja veće mase bakra usled uticaja dva oksidaciona sredstva. Izuzetak se objašnjava time da se između 5 i 10 h istroši azotna kiselina. Brzina koroz-

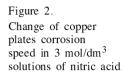


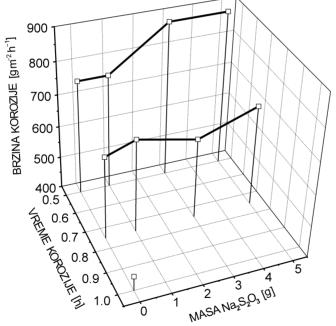
Slika 1.
Promena brzine
korozije bakarnih
pločica u rastvorima
azotne kiseline
koncentracije 1
mol/dm³

Figure 1.
Change of copper plates corrosion speed in 1 mol/dm³ solutions of nitric acid



Slika 2. Promena brzine korozije bakarnih pločica u rastvorima azotne kiseline koncentracije 3 mol/dm³





Slika 3. Promena brzine korozije bakarnih pločica u rastvorima azotne kiseline koncentracije 5 mol/dm³

Figure 3. Change of copper plates corrosion speed in 5 mol/dm³ solutions of nitric acid

ije rasla je sa povećanjem koncentracije natrijum-tiosulfata u 1 mol/dm³ HNO₃, pri čemu je beležen veći porast u slučaju povećanja mase sa 1 g na 3 g nego sa 3 g na 5 g.

U rastvoru 3 mol/dm³ HNO₃ dodavanjem natrijum-tiosulfata brzina korozije bakra se drastično smanjuje (10 do 40 puta), što se može uočiti na slici 2. Ovo se može objasniti stvaranjem sloja CuS, koji se sporije

rastvara od bakra. Promena brzine je slabo izražena kada je vreme korozije 10 h i masa Na₂S₂O₃ 1 g jer se posle određenog vremena rastvorila i nastala količina CuS.

U 5 mol/dm³ HNO₃ (slika 3) dodavanjem natrijum-tiosulfata brzina korozije bakarnih pločica se povećava kada je vreme izlaganja 30 min. Takođe, pri ovoj koncentraciji azotne kiseline, ali za vreme korozije od 45 minuta, porast brzine je manje izražen.

Bakarne pločice su se rastvarale za oko 50 minuta kada je u rastvorima 5 mol/dm 3 HNO3 bio natrijum-tiosulfat. Zbog toga nisu urađene probe u kojima je vreme korozije 1 sat. U čistoj azotnoj kiselini brzina korozije za 1 sat je oko 450 gm $^{-2}$ h $^{-1}$.

Zaključak

Ovo istraživanje je pokazalo da natrijum-tiosulfat ispoljava inhibitorsko dejstvo samo u rastvorima 3 mol/dm³ HNO₃. U rastvorima koncentracije 1 mol/dm³ HNO₃ natrijum-tiosulfat primetno ubrzava koroziju bakarnih pločica, dok je u rastvorima koncentracije 5 mol/dm³ uticaj natrijum-tiosulfata manje izražen.

Literatura

Arsenijević S. 1986. *Opšta i neorganska hemija*. Beograd: Naučna knjiga Brown T., LeMay E., Bursten B. 1991. *Chemistry the Central Science*. Prentice Hall

Mladenović S., Petrović M., Rikovski G. 1985. Korozija i zaštita materijala. Beograd: RAD

Milan Milovanović

Influence of Sodium Thiosulfate on Copper Corrosion Speed in Nitric Acid

Most metals succumb to the physical-chemical influence of different agenses, which cause the unwanted destroying of metals – corrosion. Metals in clear chemical state are not very liable to corrosion. However, metals used in technology (Fe, Zn, Ni, Al, Cu etc.) are not chemically clear, so they easily succumb to electrochemical corrosion.

Agenses of electrochemical corrosion are, as a rule, oxidants with a more positive electrode potential than the electrode potential of the metal.

Agenses can be ions, neutral molecules, insoluble membranes or some organic compounds. In any case, agenses are all substances which, in reaction with metal, could be reduced with the formation of ions or metal compounds.

In this survey, the influence of sodium thiosulfate on copper corrosion speed in nitric acid depending on acid concentration, mass sodium thiosulfate and duration of corrosion was investigated. Copper plates with 0.009 m² surface and 0.55 mm gauge were used. First, they were treated with solutions of HNO3 concentrations 1, 3 and 5 mol/dm³. In the second series of experiments, the plates were flooded in solutions of Na₂S₂O₃ into which solutions of nitric acid of the same concentration were later added. Changes of corrosion speed were followed by measuring the mass of the plates before and after flooding in the solutions, and the difference of the two masses was divided by the duration of corrosion and plate surface.

The results showed that sodium thiosulfate has an inhibitional effect in 3 mol/dm³ solutions of HNO₃ (corrosion is slower 10-40 times), in 1 mol/dm³ solutions of HNO₃ it accelerates the corrosion of copper plates, and in 5 mol/dm³ solutions it has a different influence. In almost all the experiments, the speed of corrosion was faster in higher concentrations of sodium thiosulfate.

