

M. M. ANTONIJEVIĆ, M. RADOVANOVIĆ,  
M. PETROVIĆ, Z. LJUBOMIROVIĆ

Originalni naučni radrad  
UDC:669.35.5:621.315.5=861

## Elektrohemijsko ponašanje mesinga u rastvoru boraksa u prisustvu 1-fenil-5-merkaptotetrazola

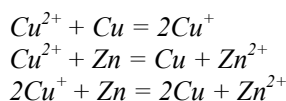
*U ovom radu ispitivani su uticaji 1-fenil-5merkaptotetrazola (PMT) i hloridnih jona na elektrohemijsko ponašanje mesinga u rastvorima boraksa. Polarizaciona merenja vršena su u 0,1M rastvoru boraksa koji sadrži različite koncentracije ( $1,7 \cdot 10^{-6}M - 8,5 \cdot 10^{-3}M$ ) inhibitora PMT, kao i nakon izlaganja (5, 15, 60 min) elektrode u rastvoru PMT. Takođe, polarizaciona merenja su vršena u rastvoru boraksa sa dodatkom različitih koncentracija ( $1 \cdot 10^{-4}M - 1 \cdot 10^{-1}M$ ) hlorida, sa i bez prethodnog stajanja (15 minuta) elektrode u rastvoru PMT. Stepenn pokrivenosti elektrode inhibitorom raste sa porastom koncentracije inhibitora i vremenom izlaganja elektrode inhibitoru PMT. Stepenn pokrivenosti je veći pri prethodnom stajanju elektrode u rastvoru PMT nego pri dodavanju PMT u rastvor boraksa. Visoke vrednosti stepena pokrivenosti postignute sa i bez prisustva hloridnih jona ukazuju na to da je PMT dobar inhibitor mesinga u alkalnoj sredini. Adsorpcija inhibitora na površini mesinga odvija se prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi.*

**Ključne reči:** mesing, 1-fenil-5-merkaptotetrazol, hloridni joni, boraks

### 1.0. UVOD

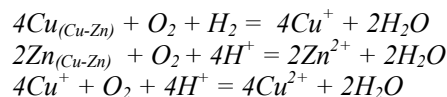
Bakar i njegove legure zbog svojih dobrih fizičkih i hemijskih osobina imaju veoma široku industrijsku primenu. Mesing se koristi u brodogradnji, za izradu izmenjivača toplote, u elektronici, za izradu raznih vrsta cevi i limova za domaćinstvo i industriju.

Korozija mesinga može da bude znatna u zavisnosti od uslova korišćenja, pa je to razlog zbog koga se veliki broj istraživača u svetu bavi ispitivanjima koja su vezana za elektrohemijska ponašanja ove legure. U agresivnim sredinama mesing je podložan decinkaciji. Dve teorije objašnjavaju mehanizam ove vrste korozije. Prema prvoj teoriji cink se selektivno rastvara i odlazi u okolnu sredinu ostavljajući porozan ostatak bogat bakrom slabe mehaničke čvrstoće. Prema drugoj teoriji bakar se istovremeno rastvara sa cinkom uz re-depoziciju bakra iz rastvora po površini mesinga prema jednačinama [1]:



Sa prisustvom kiseonika ubrzava se korozija zbog rastvaranja bakra:

Adresa autora: M. M. Antonijević, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor, VJ 12, P.Fah 50, 19210 Bor, Srbija



Ispitivanje korozije mesinga vršeno je u raznim sredinama kao što su morska voda [2-5], natrijum-hlorid [6-10], azotna kiselina [11-13], sumporna kiselina [12] i nitratni rastvori [14].

Analizirani su parametri koji utiču na brzinu korozije, kao što je temperatura pri čemu se došlo do zaključka da brzina korozije raste sa porastom temperature [6,13].

U težnji da se korozija, ako ne u potpunosti zaustavi, ono bar uspori, ispitivano je dejstvo mnogih inhibitora u različitim rastvorima. Dobra inhibitor-ska svojstva pokazali su organski inhibitori. Ispitivani su azoli [12], triazoli [7] među kojima se kao najbolji inhibitor bakra i njegovih legura izdvojio benzotriazol (BTA) u kiselim, baznim, i neutralnim rastvorima [15-17].

Kao inhibitori korišćeni su i tiazoli [18], imidazoli [19], akridini [20], tetrazoli [21] gde najveću primenu imaju 1-fenil-5merkaptotetrazoli (PMT) [13, 22, 23].

U određenim uslovima zadovoljavajuća inhibitor-ska svojstva pokazivao je i arsen, bilo kao legirajući element, bilo u vidu anjona u rastvoru [14].

Heterociklična organska jedinjenja koja sadrže sadrže N, S, O atome su često korišćena da zaštite

od korozije. Veruje se da je mehanizam njihovog delovanja formiranje koordinatne veze između metala i slobodnog elektronskog para jedinjenja koje se dodaje kao inhibitor. Formirani nerastvorni kompleks je polimeran i ima zaštitnu ulogu na površini mesinga [3]. Postoji i drugo mišljenje o zaštiti ovim inhibitorima i zasniva se na hemisorpciji na površini metala preko S atoma [24].

Jedan od organskih inhibitora koji je pokazao visoku efikasnost je 1-fenil-5-merkaptotetrazol (PMT). M. Mihit i saradnici [13] pratili su mehanizam adsorpcije inhibitora na površini mesinga i došli do zaključka da se adsorpcija vrši po Lengmirovoj izotermi, a do istog zaključka su došli i drugi autori [25].

U ovom radu ispitivano je elektrohemijsko ponašanje mesinga u rastvorima boraksa uz dodatak različitih koncentracija inhibitora PMT. Takođe je praćen efekat hlorida na elektrohemijsko ponašanje mesinga.

## 2.0. EKSPERIMENTALNI RAD

### 2.1. Priprema elektrode

U toku rada kao radna elektroda korišćena je elektroda od mesinga Cu37Zn koja je dobijena zatapanjem mesingane žice ( $\phi=0,79\text{cm}$ ) masom na bazi metil-metakrilata. Površina mesingane elektrode iznosila je  $0,49\text{cm}^2$ . U toku rada elektroda je polirana glicinom ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) krupnoće  $1\mu\text{m}$ , prana destilovanom vodom i sušena. Merenja su vršena na kompjuterizovanom potenciostatu sa troelektrodnim sistemom. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda, dok je platinaska elektroda korišćena kao pomoćna.

### 2.2 Reagensi

Rastvor koji je korišćen u toku rada je  $0,1\text{M}$  natrijum-tetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Za ispitivanje uticaja hlorida u  $0,1\text{M}$  rastvoru boraksa dodavan je natrijum hlorid, tako da su se dobijali rastvori u kojima je koncentracija hlorida iznosila:  $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ . U rastvor boraksa dodavan je i inhibitor i njegova koncentracija iznosila je:  $1,7 \cdot 10^{-6}\text{M}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $8,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $8,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  PMT. Ispitivan je i efekat stajanja elektrode u rastvoru inhibitora i pri tom je korišćen rastvor PMT koncentracije  $0,017\text{M}$ . Rastvor PMT koncentracije  $0,017\text{M}$  pravljen je rastvaranjem  $1,5149\text{g}$  PMT u  $0,5\text{dm}^3$  rastvora boraksa.

Svi korišćeni rastvori su pravljeni od hemikalija p.a. čistoće.

### 2.3 Procedura

Elektrohemijska ispitivanja vršena su preko aparature koja se sastoji od potenciostata koji je direktno povezan na kompjuter preko AD kartice. Metode koje su primenjene u toku rada su: merenje potencijala otvorenog kola i linearna voltmetrija. Potencijal otvorenog kola je meren tokom 5 minuta. Zatim su snimane polarizacione krive od potencijala otvorenog kola do približno  $1,0V_{zke}$ . Brzina promene potencijala prilikom merenja je iznosila  $10\text{mV/s}$ . Potencijal je izražen u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu. Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi u prirodno aerisanim rastvorima.

Vršena su sledeća elektrohemijska ispitivanja mesinga:

- Polarizaciona merenja u rastvoru boraksa koji sadrži različite koncentracije inhibitora ( $1,7 \cdot 10^{-6}\text{M}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $8,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $8,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) PMT.
- Elektroda je stajala 5, 15, 60 minuta u  $0,017\text{M}$  rastvoru PMT, zatim je prana destilovanom vodom i unošena u rastvor boraksa gde su vršena polarizaciona merenja.
- Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru boraksa sa dodatkom NaCl različitih koncentracija ( $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ ).
- Mesingana elektroda je držana 15 minuta u  $0,017\text{M}$  rastvoru PMT, prana destilovanom vodom, sušena i unošena u rastvor boraksa koji je sadržavao i hloridne jone različitih koncentracija ( $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ ), gde su vršena polarizaciona merenja.

## 3.0. REZULTATI I DISKUSIJA

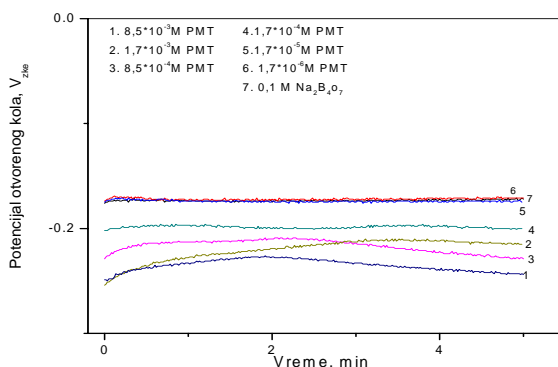
### 3.1. Uticaj koncentracije PMT na ponašanje mesinga u rastvoru boraksa

#### 3.1.1. Potencijal otvorenog kola

Promena potencijala otvorenog kola praćena je u vremenu od 5 minuta i rezultati su prikazani na slici 1. Kao što se vidi sa slike potencijal otvorenog kola se slabo menja sa vremenom, sem za koncentraciju PMT od  $1,7 \cdot 10^{-3}\text{M}$  gde raste sa vremenom.

Sa porastom koncentracije inhibitora u rastvoru boraksa potencijal otvorenog kola postaje negativniji i kreće se do vrednosti od  $-0,244V_{zke}$  za PMT koncentracije  $8,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , za razliku od rastvora bo-

raksa koji ne sadrži PMT (potencijal  $-0.172V_{zke}$ ). Ovo smanjenje potencijala otvorenog kola pripisuje se adsorpciji PMT na površini elektrode [19].



Slika 1 - Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena u rastvoru boraksa koji sadrži različite koncentracije PMT ( $1,7 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $8,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $8,5 \cdot 10^{-3}$  M)

### 3.1.2. Polarizaciona merenja

Polarizacione krive mesinga u rastvorima  $0,1M Na_2B_4O_7$  bez prisustva inhibitora i u prisustvu različitih koncentracija PMT prikazane su na slici 2.

Vidimo da jedino potenciodinamička kriva mesinga bez prisustva inhibitora ima karakterističan pik u okolini potencijala od  $0,0V_{zke}$  što odgovara građenju  $Cu_2O$ .

Milošev i drugi [26] su takođe prilikom polarizacionih merenja na mesingu u rastvorima boraksa sa i bez dodatka  $Cl^-$  jona uočili anodni pik na oko  $0,0V_{zke}$  što se slaže sa rezultatima dobijenim u ovom radu. Fotoelektronskom spektroskopijom X zracima uočili su pik na  $499,6eV$  koji potvrđuje građenje  $ZnO$  na površini elektrode. Takođe su detektovali i pasivni film koji se sastoji od  $ZnO/Cu_2O/Cu(OH)_2$ .

Pri manjim koncentracijama PMT nema značajnijeg uticaja na gustinu struje. Ovakvo ponašanje je verovatno zbog suviše sporog formiranja zaštitnog filma na površini elektrode [27]. Dok su rastvori boraksa sa koncentracijama PMT  $1,7 \cdot 10^{-4}M$ ,  $8,5 \cdot 10^{-4}M$ ,  $1,7 \cdot 10^{-3}M$ ,  $8,5 \cdot 10^{-3}M$  imali znatan uticaj na smanjenje anodne gustine struje. Ovo ukazuje da PMT smanjuje anodno rastvaranje mesinga. Najmanja gustina struje detektovana je za rastvor boraksa sa koncentracijom  $8,5 \cdot 10^{-3}M$  PMT i to od potencijala otvorenog kola pa do vrednosti potencijala  $0,243V_{zke}$ . Od tog potencijala pa do  $0,5V_{zke}$  najmanju anodnu gustinu struje ima  $8,5 \cdot 10^{-4}M$  PMT.

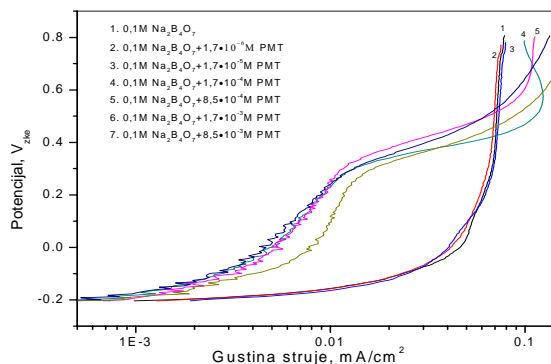
M. Mihit je sa saradnicima [13] vršio polarizaciona merenja mesinga u  $0,2M HNO_3$  sa i bez do-

datka PMT i došli su do zaključka da sa povećanjem koncentracije PMT opada anodna gustina struje, a kao optimalna koncentracija inhibitora zabeležena je  $1 \cdot 10^{-3}M$  PMT. Takođe je nađeno da PMT ima uticaja na anodnu reakciju i na potencijalima pozitivnijim od  $500mV_{zke}$ .

U prisustvu PMT anodno rastvaranje bakra počinje na pozitivnijim vrednostima potencijala (veće od  $0,3V_{zke}$ ) što ukazuje na građenje stabilnog i nerastvornog kompleksnog zaštitnog filma na površini elektrode. Takođe, na krivama dobijenim u prisustvu PMT ne postoji nijedan anodni pik u oblasti od korozionog potencijala do  $0,3 V_{zke}$ , što govori o jačini pasivnog filma. [27].

Ovakvo ponašanje potvrđeno je i ispitivanjima koja su vršena na bakru u  $0,1 M Na_2SO_4$  gde takođe dolazi do smanjenja anodne gustine struje u prisustvu inhibitora PMT [22].

Ispitivanja koja su vršena na mesingu u prisustvu drugih inhibitora takođe pokazuju pasivatorsko dejstvo na nižim potencijalima dok se javlja porast struje na višim potencijalima [28].



Slika 2 - Polarizacione krive mesinga u rastvoru boraksa pri različitim koncentracijama PMT ( $1,7 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $8,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $8,5 \cdot 10^{-3}M$ ).

Polarizaciona merenja su vršena odmah nakon uranjanja u rastvor

Pomoću polarizacionih krivih izračunavan je i stepen pokrivenosti površine elektrode inhibitorom u zavisnosti od koncentracije PMT ( $1,7 \cdot 10^{-6}M$ ,  $1,7 \cdot 10^{-5}M$ ,  $1,7 \cdot 10^{-4}M$ ,  $8,5 \cdot 10^{-4}M$ ,  $1,7 \cdot 10^{-3}M$ ,  $8,5 \cdot 10^{-3}M$ ).

Stepen pokrivenosti površine inhibitorom  $\theta$  izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$\theta(\%) = [(I_{corr} - I_{corr(inh)}) / I_{corr}] 100$$

gde je:

$I_{corr}$  - gustina struje u rastvoru bez inhibitora

$I_{corr(inh)}$  - gustina struje u rastvoru sa inhibitorom.

Iz tabele 1 vidi se da sa porastom koncentracije inhibitora dolazi do porasta stepena pokrivenosti površine mesinga. Najveći stepen pokrivenosti postignut je pri koncentraciji PMT od  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  i iznosi 88,1%. Ovi rezultati se slažu sa rezultatima do kojih su došli i drugi autori [13].

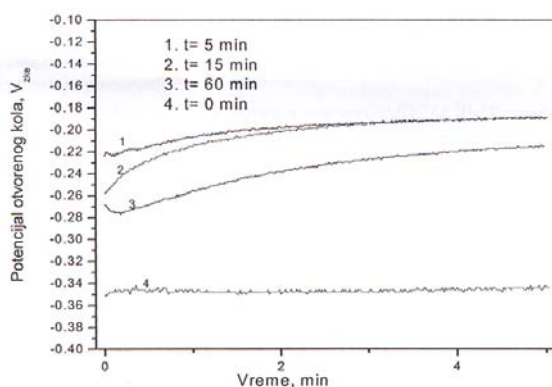
F. Zucci i drugi [21] ispitivali su efikasnost PMT različite koncentracije na površini mesinga i zaključili da se najbolja efikasnost postiže pri koncentraciji inhibitora od  $10^{-4} \text{ M}$  do  $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  što je i u ovom radu dokazano.

Tabela 1 - Stepen pokrivenosti mesinga u zavisnosti od koncentracija PMT ( $1,7 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,7 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ,  $8,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,7 \cdot 10^{-3}$ ,  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) na različitim potencijalima (0,0; 0,2; 0,4  $V_{zke}$ )

$C_{\text{PMT}}$ [ mol/dm <sup>3</sup> ]	$\Theta$ [%]		
	E (V)		
	0,0	0,2	0,4
$1,7 \cdot 10^{-6}$	9,43	3,6	3,62
$1,7 \cdot 10^{-5}$	9,48	---	1,43
$1,7 \cdot 10^{-4}$	88,26	85,5	45,54
$8,5 \cdot 10^{-4}$	86,07	84,11	65,37
$1,7 \cdot 10^{-3}$	79,13	79,38	31,49
$8,5 \cdot 10^{-3}$	88,11	84,52	56,09

Takodje se iz tabele 1 vidi da su na većim potencijalima stepeni pokrivenosti manji, što je verovatno uslovljeno prelaskom Cu(I) u zaštitnom filmu u više oksidaciono stanje što utiče na stabilnost zaštitnog filma i dovodi do opadanja stepena pokrivenosti [29].

Vršena su i elektrohemijaska ispitivanja uticaja vremena stajanja mesingane elektrode u rastvoru PMT koncentracije 0,017M.

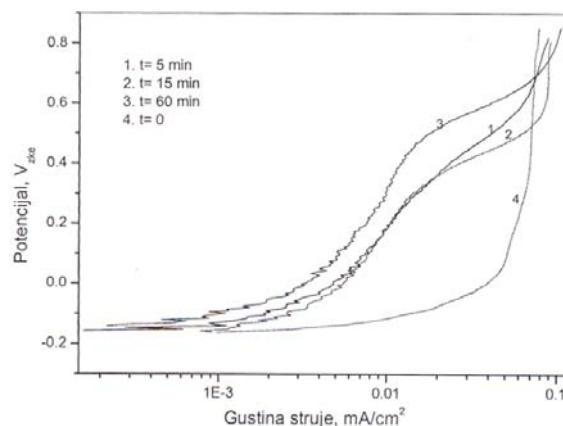


Slika 3 - Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena u rastvoru boraksa sa prethodnim stajanjem elektrode 5, 15, i 60 minuta u 0,017M rastvoru PMT

Sa slike 3 je uočljivo da potencijal otvorenog kola raste sa vremenom. Takođe se može primetiti da se sa porastom vremena stajanja elektrode u rastvoru PMT dobijaju negativnije vrednosti potencijala otvorenog kola.

Snimane su i polarizacione krive mesingane elektrode nakon različitih vremena stajanja (5, 15, 60 minuta) u 0,017M rastvoru PMT. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4.

Elektroda je stajala 5, 15, 60 minuta u 0,017M PMT, a zatim su u 0,1M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  mereni potencijali otvorenog kola. Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena prikazana je na slici 3.



Slika 4 - Polarizacione krive mesinga u rastvoru boraksa sa prethodnim stajanjem elektrode 5, 15, 60 minuta u 0,017 M PMT.

Sa slike 4 se vidi da vreme stajanja elektrode u 0,017M PMT utiče na vrednost anodne gustine struje. Najbolji rezultat u pogledu zaštite od korozije dobijen je nakon stajanja elektrode od 60 minuta u rastvoru inhibitora. Može se reći da se u rastvoru PMT na površini mesinga gradi polimerni film i sa vremenom stajanja postaje deblji i ima za posledicu povećanje oblasti pasivnosti [13]. Vrednosti anodne gustine struje nakon stajanja 5 i 15 minuta u rastvoru 0,017M PMT su približno iste, ali su dosta manje od anodnih struja zabeleženih pri polarizaciji mesinga koja je izvođena odmah po uranjanju mesinga u rastvor bez prethodnog izlaganja u rastvoru inhibitora. Isti rezultati dobijeni su tokom ispitivanja koja su X.R.Ye i saradnici [27] vršili na Cu elektrodi gde se pokazalo da dužim vremenom stajanja elektrode u 0,005mol/l rastvoru PMT anodni potencijal na kome dolazi do narušavanja zaštitnog sloja postaje pozitivniji.

Zaštita mesinga u funkciji ekspozicije te legure u rastvoru 0,017M PMT izražena je preko stepena pokrivenosti ( $\theta$ ) elektrode inhibitorom pri različitim vrednostima potencijala (0,0; 0,2; 0,4  $V_{zke}$ ).

Tabela 2 - Stepen pokrivenosti u zavisnosti od vremena izlaganja elektrode u 0,017M rastvoru PMT pri različitim vrednostima potencijala (0,0; 0,2; 0,4  $V_{zke}$ )

t [in]	$\Theta$ [%]		
	E (V)		
	0,0	0,2	0,4
5	86,17	81,27	63,27
15	85,66	81,87	59,90
60	89,28	84,35	79,02

Iz tabele se jasno vidi da stepen pokrivenosti zavisi od vremena izloženosti elektrode inhibitoru. Uočljivo je da se najveći stepen pokrivenosti postiže nakon stajanja elektrode 60 minuta u rastvoru inhibitora (0,017M PMT) i iznosi 89,28%. Vrednosti stepena pokrivenosti nakon stajanja 5 i 15min u 0,017M rastvoru PMT su veoma visoke i približno iste. Primećeno je da se na većim potencijalima stepen pokrivenosti smanjuje što je verovatno posledica destrukcije zaštitnog filma zbog oksidacije elektrolita za vreme formiranja pasivnog filma. U radu [30] uočeno je slično ponašanje mesingane elektrode pri formiranju filma 2-merkaptobenzimidazola.

Upoređivanjem vrednosti stepena pokrivenosti nakon stajanja mesingane elektrode u PMT (tabela 2) sa dobijenim vrednostima stepena pokrivenosti (tabela 1) gde je PMT dodavan direktno u rastvor boraksa bez prethodnog stajanja vidi se da se veći stepen pokrivenosti postiže dužim vremenom stajanja elektrode u rastvoru inhibitora PMT.

Na osnovu prethodnog može se reći da PMT deluje kao inhibitor mesinga u baznoj sredini.

### 3.2. Uticaj hlorida

#### 3.2.1. Potencijal otvorenog kola

Potencijal otvorenog kola mesinga meren je u rastvoru boraksa sa različitim sadržajem hlorida ( $1 \cdot 10^{-4}$ M;  $1 \cdot 10^{-3}$ M;  $1 \cdot 10^{-2}$ M;  $5 \cdot 10^{-2}$ M;  $1 \cdot 10^{-1}$ M). Rezultati su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3 - Zavisnost potencijala otvorenog kola od koncentracije hloridnih jona ( $1 \cdot 10^{-4}$ M;  $1 \cdot 10^{-3}$ M;  $1 \cdot 10^{-2}$ M;  $5 \cdot 10^{-2}$ M;  $1 \cdot 10^{-1}$ M) u rastvoru boraksa

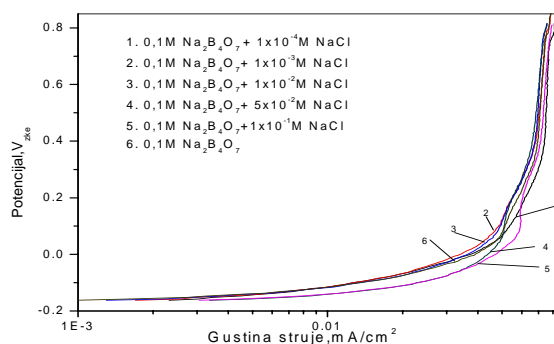
$C_{NaCl}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$E_{ocp}$ [V <sub>zke</sub> ]
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,167
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,168
$1 \cdot 10^{-2}$	-0,170
$5 \cdot 10^{-2}$	-0,179
$1 \cdot 10^{-1}$	-0,177

Iz tabele je vidljivo da se sa porastom koncentracije hloridnih jona u rastvoru boraksa potencijal otvorenog kola pomera ka negativnijim vrednostima. Može se reći da je opadanje vrednosti potencijala otvorenog kola posledica adsorpcije Cl<sup>-</sup> jona na površini mesinga [16,17,31]. Milošev je sa saradnicima [26] posmatrao promenu potencijala otvorenog kola u rastvorima boraksa sa dodatkom NaCl i primeto da se sa dodatkom hlorida vrednosti potencijala otvorenog kola pomeraju ka negativnijim vrednostima što se slaže sa rezultatima iz ovog rada.

El. Sherif i drugi [31] pronašli su da potencijal otvorenog kola postaje pozitivniji sa vremenom, a ravnotežno stanje se uspostavlja za 30 minuta. Sa porastom koncentracije hlorida ravnotežni potencijal se pomera ka negativnijim vrednostima.

#### 3.2.2. Polarizaciona merenja

Na slici 5 prikazane su polarizacione krive mesinga u rastvorima boraksa koji sadrže različite koncentracije hlorida :  $1 \cdot 10^{-4}$ M;  $1 \cdot 10^{-3}$ M,  $1 \cdot 10^{-2}$ M;  $5 \cdot 10^{-2}$ M;  $1 \cdot 10^{-1}$ M.



Slika 5 - Polarizacione krive mesinga u rastvorima boraksa koji sadrže različite koncentracije hloridnih jona ( $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ ;  $5 \cdot 10^{-2}$ ;  $1 \cdot 10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> NaCl). Polarizaciona merenja su vršena nakon uranjanja elektrode u rastvor

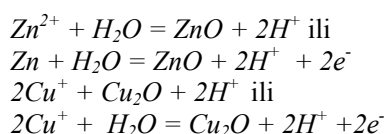
Sa slike 5 se vidi da su anodne polarizacione krive u rastvorima hlorida slične polarizacionoj krivi dobijenoj u rastvoru čistog boraksa. Najmanji uticaj na povećanje anodne gustine struje imaju najmanje koncentracije hlorida i na ovim polarizacionim krivama nema karakterističnih pikova. Na polarizacionim krivama dobijenim u rastvoru boraksa sa većim sadržajem Cl<sup>-</sup> jona uočljivi su pikovi na krivama 4 i 5 na potencijalima od 0,07V<sub>zke</sub> za  $1 \cdot 10^{-2}$ M NaCl i 0,1V<sub>zke</sub> za  $1 \cdot 10^{-1}$ M NaCl, što odgovara građenju Cu<sub>2</sub>O na površini mesinga. Na potencijalima većim od 0,1V<sub>zke</sub> nema veće razlike u gustini struje.

Milošev i saradnici [26] vršili su ispitivanja uticaja hloridnih jona na površini mesinga Cu40Zn i došli do zaključka da je pri manjim koncentracijama Cl<sup>-</sup> jona površina mesinga prekrivena uglavnom ZnO, dok su pri višim koncentracijama prisutni oksidi ZnO, Cu<sub>2</sub>O. Primećen je pik na oko 0,0V<sub>zke</sub> što ukazuje na građenje Cu<sub>2</sub>O. Formiranje Cu<sub>2</sub>O na potencijalu od 0,0V<sub>zke</sub> detektovali su i drugi istraživači [9,10,32] polarizacionim merenjima na Cu30Zn u 0,1M NaCl.

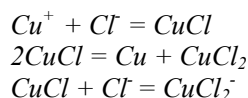
El-Sherif sa saradnicima [31] je na anodnim polarizacionim krivama osim pika građenja Cu<sub>2</sub>O uočio i pik koji odgovara građenju CuCl.

Formiranje CuCl konstatovao je i M. Kabasakaloğlu [14] sa saradnicima u elektrohemijom ispitivanju mesinga u 0,1M NaCl.

Građenje Cu<sub>2</sub>O i ZnO na površini mesinga verovatno se odvija prema sledećim jednačinama [32, 33]:



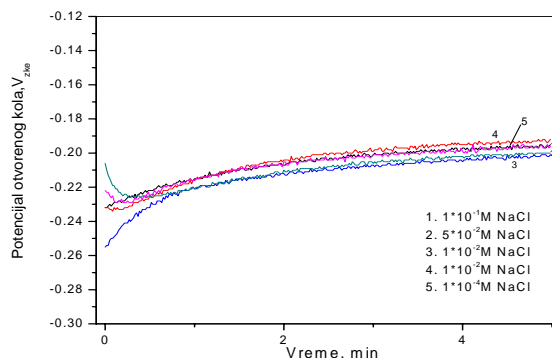
Nakon nastajanja ovih oksida na površini mesinga formira se CuCl prema jednačinama:



U radu [31] ispitivanjem uticaja različitih koncentracija hlorida (0,01-1,5M) na elektrohemijom ponašanje mesinga došlo se do zaključka da sa porastom koncentracije hloridnih jona do 0,3M Cl<sup>-</sup> raste gustina struje zbog formiranja kompleksa CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, dok pri koncentracijama višim od 0,3M dolazi do smanjenja anodne gustine struje zbog hidrolize CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> kompleksa i formiranja pasivnog Cu<sub>2</sub>O sloja.

Ispitivano je i elektrohemijom ponašanje mesinga u rastvorima hlorida nakon stajanja elektode 15 minuta u 0,017M rastvoru PMT. Posle stajanja elektode vršena je polarizacija u rastvorima boraksa koji su sadržavali različite koncentracije NaCl (1·10<sup>-4</sup>; 1·10<sup>-3</sup>; 1·10<sup>-2</sup>; 5·10<sup>-2</sup>; 1·10<sup>-1</sup> mol/dm<sup>3</sup>) kako bi se video uticaj hloridnih jona.

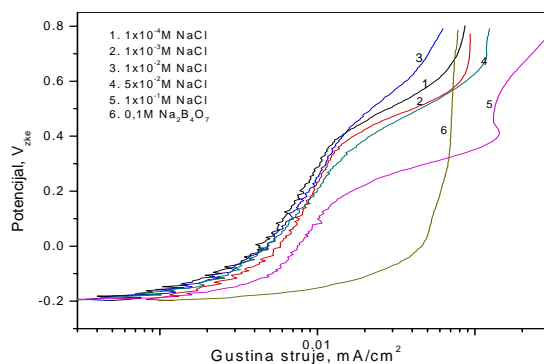
Potencijal otvorenog kola blago raste sa vremenom što je uočljivo sa slike 7. Vrednosti potencijala otvorenog kola nalaze se u oblasti od -0,202 do -0,193V<sub>ZKE</sub> i imaju približno iste vrednosti bez obzira na koncentraciju hloridnih jona u rastvoru boraksa.



Slika 7 - Potencijal otvorenog kola u zavisnosti od vremena u rastvorima boraksa koji sadrže različite koncentracije hloridnih jona (1·10<sup>-4</sup>; 1·10<sup>-3</sup>; 1·10<sup>-2</sup>; 5·10<sup>-2</sup>; 1·10<sup>-1</sup> mol/dm<sup>3</sup>) nakon što je mesingana elektroda stajala 15 minuta u 0,017M rastvoru PMT

Potencijal otvorenog kola blago raste sa vremenom što je uočljivo sa slike 7. Vrednosti potencijala otvorenog kola nalaze se u oblasti od -0,202 do -0,193V<sub>ZKE</sub> i imaju približno iste vrednosti bez obzira na koncentraciju hloridnih jona u rastvoru boraksa.

Potenciodinamičke krive mesinga u boratnim rastvorima sa različitim koncentracijama hloridnih jona nakon prethodnog stajanja elektode u 0,017M rastvoru PMT prikazane su na slici 8.



Slika 8 - Polarizacione krive mesinga u rastvorima boraksa u prisustvu različitih koncentracija hlorida (1·10<sup>-4</sup>; 1·10<sup>-3</sup>; 1·10<sup>-2</sup>; 5·10<sup>-2</sup>; 1·10<sup>-1</sup> mol/dm<sup>3</sup>) sa prethodnim stajanjem elektode u 0,017M rastvoru PMT. Mesingana elektroda je stajala 15 minuta u 0,017M rastvoru PMT

Elektroda je stajala 15 minuta u 0,017M rastvoru PMT, a zatim je vršena polarizacija u rastvorima boraksa sa sadržajem hlorida različitih koncentracija (1·10<sup>-4</sup>; 1·10<sup>-3</sup>; 1·10<sup>-2</sup>; 5·10<sup>-2</sup>; 1·10<sup>-1</sup> mol/dm<sup>3</sup>). Na slici 8 se može videti da u oblasti od korozionog potencijala do 0,4V<sub>ZKE</sub> sa povećanjem koncentracije hlorida raste anodna gustina struje, a oblast pasivnosti je manja. Najniža vrednost anod-

ne gustine struje zabeležena je za rastvor u kome koncentracija hlorida iznosi  $1 \cdot 10^{-2} M$ . Pri toj koncentraciji najmanji je uticaj hloridnih jona na formirani pasivni sloj. Uočljiv je anodni pik na potenciodinamičkoj krivoj za rastvor boraksa sa najvećim sadržajem hloridnih jona ( $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ ). Primećeni strujni pik na potencijalu  $0,41 V_{zke}$  je uzrokovan probijem zaštitnog filma usled dejstva hloridnih jona i formiranjem oksida bakra.

Pomoću polarizacionih krivih izračunavan je stepen pokrivenosti mesingane elektrode,  $\theta$ , na različitim potencijalima (0,0; 0,2;  $0,4 V_{zke}$ ), a rezultati su prikazani u tabeli 4.

Tabela 4 - Stepen pokrivenosti elektrode mesinga u rastvorima boraksa koji sadrže različite koncentracije hloridnih jona ( $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$ ;  $1 \cdot 10^{-2}$ ;  $5 \cdot 10^{-2}$ ;  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ ) sa prethodnim stajanjem elektrode u  $0,017 M$  PMT

$C_{NaCl}$ ( $\text{mol/dm}^3$ )	$\theta$ (%)		
	0,0	0,2	0,4
$1 \cdot 10^{-4}$	88,97	86,66	<b>79,48</b>
$1 \cdot 10^{-3}$	86,63	84,48	<b>78,10</b>
$1 \cdot 10^{-2}$	87,60	84,62	<b>78,87</b>
$5 \cdot 10^{-2}$	87,55	82,79	<b>67,87</b>
$1 \cdot 10^{-1}$	<b>80,30</b>	<b>69,90</b>	---

Stepen pokrivenosti ima veoma visoke vrednosti i do 88,97% bez obzira što su u rastvoru prisutni hloridni joni. Sa porastom koncentracije  $Cl^-$  jona dolazi do smanjenja efikasnosti inhibicije što može ukazivati na adsorpciju hloridnih jona i destrukciju nagradjenog sloja.

A. Asan i M. Kabasakaloğlu [25] pratili su elektrohemijско ponašanje mesinga Cu30Zn u  $0,1 M$  rastvoru NaCl. Elektroda je pre polarizacije držana 30 minuta u  $0,005 M$  rastvorima 2-[(E)-piridin-2-ilimino]metil]fenolu i 2[(piridin-2-ilamino)metil]fenolu u etanolu. Autori su sa polarizacionih krivih videli da korozione struje opadaju i za jedan i za drugi inhibitor u odnosu na korozione struje bez stajanja elektrode u inhibitoru.

#### 4.0. ADSORPCIONA IZOTERMA

Ispitivan je mehanizam adsorpcije PMT na površini mesinga korišćenjem Lengmirove izoterme.

Osnovna jednačina je:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp(-\Delta G/RT) = KC$$

$\theta$  – stepen pokrivenosti  
 $C$  – koncentracija PMT u  $\text{mol/dm}^3$   
 $K$  – konstanta procesa adsorpcije  
 $\Delta G$  – adsorpciona energija  
 $R$  – univerzalna gasna konstanta ( $8,314 \text{ kJ/mol}$ )  
 $T$  – termodinamička temperatura  
 Jednačina se može prikazati i u sledećem obliku:

$$C/\theta = 1/K + C$$

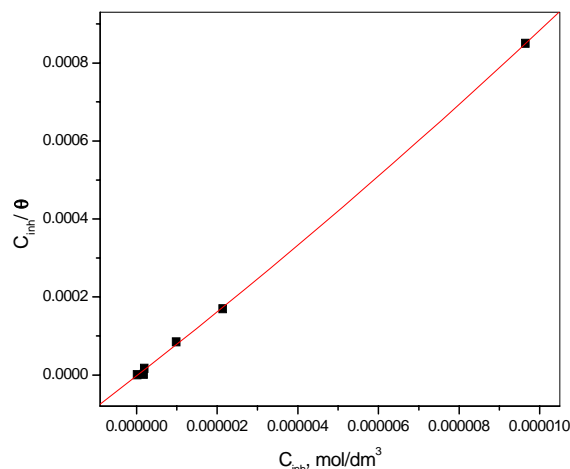
Odnos između adsorpcione konstante i adsorpcione energije je:

$$K = (1/55,55) \exp(-\Delta G_{ads}/RT)$$

Iz čega sledi:

$$\ln K - \ln(1/55,55) = -\Delta G/RT$$

$$-\Delta G = (\ln K - \ln(1/55,55)) RT$$



Slika 10 - Legmirova adsorpciona izoterma za rastvor koji ne sadrži hloride

Na slici 10 data je zavisnost  $C/\theta$  i koncentracije PMT u rastvoru bez hlorida (rezultati iz tabele 1). Sa slike 10 vidimo da postoji linearna zavisnost što ukazuje da se adsorpcija PMT-a na površini mesinga odvija po Lengmirovij izotermi.

Vrednost adsorpcione energije u  $0,1 M$  rastvoru boraksa bez hlorida inosi  $-49,8 \text{ kJ/mol}$ .

Negativna vrednost adsorpcione izoterme pokazuje da se PMT adsorbuje spontano i snažno na površini mesinga. Vrednosti negativnije od  $-40 \text{ kJ/mol}$  ukazuju na jaku hemisorpciju [9]. Mnogi autori su se bavili mehanizmom adsorpcije inhibitora na površini metala i došli su do istih zaklju-

čaka, da se adsorpcija odvija po Lengmirovoj izotermi [16,25,34- 36].

### 5. 0. ZAKLJUČAK

U boratnim rastvorima sa porastom koncentracije inhibitora PMT potencijal otvorenog kola postaje negativniji i kreće se u granicama od  $-0,176V_{zke}$  do  $-0,249V_{zke}$ . Polarizaciona kriva mesinga u rastvoru boraksa bez prisustva inhibitora ima anodni pik u okolini potencijala  $0,04V_{zke}$  koji ukazuje na formiranje  $Cu_2O$  na površini mesinga.

Porast koncentracije PMT u rastvoru boraksa smanjuje anodnu gustinu struje pri čemu je najniža vrednost zabeležena za rastvor koncentracije PMT od  $8,5 \cdot 10^{-3}M$ .

Stepen pokrivenosti elektrode inhibitorom najveći je u rastvoru PMT koncentracije  $8,5 \cdot 10^{-3}M$  i iznosi 88,11%.

Potencijal otvorenog kola mesinga u  $0,1M Na_2B_4O_7$  opada sa vremenom uranjanja u  $0,017M$  rastvoru PMT. Stepenn pokrivenosti mesingane elektrode raste sa vremenom izlaganja elektrode inhibitoru PMT i maksimalna pokrivenost iznosi 89,28% nakon stajanja elektrode od 60 minuta u rastvoru PMT. Stepenn pokrivenosti je veći pri prethodnom stajanju elektrode u rastvoru PMT nego pri dodavanju PMT u rastvor boraksa.

Visoke vrednosti stepena pokrivenosti ukazuju na to da je PMT dobar inhibitor mesinga u alkalnoj sredini.

Potencijali otvorenog kola u rastvorima boraksa koji su sadržali različite koncentracije hloridnih jona postaju negativniji sa porastom koncentracije hlorida. Na anodnim polarizacionim krivama uočeni su pikovi na  $0,07-0,1V_{zke}$  što odgovara građanju  $Cu_2O$  na površini mesinga.

U slučaju kada je elektroda stajala 15 minuta u  $0,017M$  PMT, a zatim su vršena polarizaciona merenja u rastvorima boraksa koji su sadržali različite koncentracije hlorida postignut je veliki stepenn pokrivenosti bez obzira što su u rastvoru prisutni hloridni  $Cl^-$  joni.

Uočen je strujni pik u prisustvu  $1 \cdot 10^{-1}M NaCl$  na potencijalu  $0,41V_{zke}$  koji se pripisuje narušavanju zaštitnog filma i formiranju oksida bakra.

Adsorpcija inhibitora na površini mesinga odvija se prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Adsorpcija se odvija spontano uz formiranje slojeva zaštitnog filma na površini mesinga.

### Zahvalnost

*Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i zaštitu životne sredine Srbije za finansiranje ovog radu u okviru projekta 142 012.*

### LITERATURA

- [1] L. Burzyńska, A. Maraszewska, Z. Zembura, Corrosion Science Vol 38, No 2 (1996) 337
- [2] V. L'Hostis, C. Dagbert, D. Féron, Electrochimica Acta 48 (2003) 1451
- [3] R. Ravichandran, N. Rajendran, Applied Surface Science 241 (2005) 449
- [4] D. Mukherjee, J. Berchman, A. Rajsekhar, N. Sundarsanan, R. Mahalingam, S. Maruthamuthu, T. Thiruchelvam, Degri Karaikudi, Anti-Corrosion Methods and Materials Vol. 44, No. 3 (1997) 186
- [5] M. M. Osman, Materials Chemistry and Physics 71 (2001) 12
- [6] Gamal A. El-Mahdy, Journal of Applied Electrochemistry 35 (2005) 347
- [7] Z. Mountassir, A. Srhiri, Corrosion Science vol 49, issue 3 (2007) 1350
- [8] M. Kabasakaloğlu, T. Kiyak, O. Sendil, A. Asan, Applied Surface Science 193 (2002) 167
- [9] J. Morales, G. T. Fernandez, S. Gonzalez, P. Esparza, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, Corrosion Science Vol. 40, No.2/3 (1998) 177
- [10] R. Ravichandran, S. Nanjundan, N.Rajendran, Applied Surface Science 236 (2004) 241
- [11] Y. Abed, M. Kissi, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, Progress in Organic Coatings 50 (2004) 144
- [12] T.C.Chou, Journal of Materials Science 33 (14) (1998) 3585
- [13] M.Mihit, S.El Issami, M.Bouklah, L.Bazzi, B.Hammouti, E.Ait Addi, R.Salghi, S.Kertit, Applied Surface Science 252 (2006) 2389
- [14] M.Kabasakaloğlu, T.Kiyak, O.Sendil, A.Asan, Applied Surface Science 193 (2002) 167
- [15] M.M.Osman, Materials Chemistry and Physics 71 (2001) 12
- [16] Tadeja Kosec, Ingrid Milošev, Boris Pihlar, Applied Surface Science 253 (2007) 8863
- [17] A.Nagiub, F.Mansfeld, Corrosion Science 43 (2001) 2147
- [18] Gy.Vastag, E.Szőcs, A.Shaban, E.Kálmán, Pure Appl. Chem. Vol. 73, No.12, pp. 1861 (2001)
- [19] B.Assouli, A.Srhiri, H.Idrissi, Corrosion, Apr 2004, vol 60, issue 4, pg. 399
- [20] V. V.Ekilik, M. N. Svyataya, A. G. Berezhnaya, Protection of Metals Vol.40, No.4 (2004) 344
- [21] F. Zucchi, G. Trabaneli, M. Fonsati, Corrosion Science vol.38; no11
- [22] E. Szócs, Gy. Vastag, A. Shaban, G. Konczos, E. Kálmán, Journal of Applied Electrochemistry 29 (11) (1999) 1339
- [23] Xuehua Zhou, Chunyan Liu, Zhiying Zhang, Long Jiang, Jinru Li, Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005) 354



- [24] A. Lalitha, S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 47
- [25] A. Asan, M. Kabasakaloğlu, M. Isiklan, Z. Kilic, *Corrosion Science* 47 (6) (2005) 1534
- [26] Ingrid Milošev, Tadeja Kosec Mikić, Miran Gaberšček, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 415
- [27] X.R. Ye, X.Q. Xin, J.J. Zhu, Z.L. Xue, *Applied Surface Science* 135 (1998) 30
- [28] S. Mamas, T. Kiyak, M. Kabasakaloğlu, A. Koc, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 41
- [29] M. M. Antonijević, S. M. Milić, S. M. Šerbula, G. D. Bogdanović, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3693
- [30] B. Assouli, Z.A. Ait Chikh, H. Idrissi, A. Srhiri, *Polymer* 42 (2001) 2449
- [31] Rabab M. El Sherif, Khaled M. Ismail, Waheed A. Badawy, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 5139
- [32] R. Ravichandran, N. Rajendran, *Applied Surface Science* 239 (2005) 182
- [33] T. M. H. Saber, A. A. El Warraky, *British Corrosion Journal* 26 (4) (1991) 279
- [34] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Harek, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1371
- [35] R. Subramanian, V. Lakshminarayanan, *Corrosion Science* 44 (2002) 535
- [36] H. Baeza, M. Guzman, P. Ortega, L. Vera, *J. Chil. Chem. Soc.* Vol.48, No.3 (2003) 23

## ABSTRACT

*The effect of 1-phenyl-5-mercapto tetrazole (PMT) and chloride ions on electrochemical behavior of brass in borax solutions was investigated. The polarization measurements were conducted in 0.1M borax solution containing various concentrations ( $1,7 \cdot 10^{-6}M$  -  $8,5 \cdot 10^{-3}M$ ) of PMT, as well as after electrode exposure (5, 15, 60 min) in PMT solution. Also, the polarization measurements were performed in borax solution containing various concentrations ( $1 \cdot 10^{-4}M$  -  $1 \cdot 10^{-1}M$ ) of chloride ions, with and without previous immersion of electrode in PMT solution. The electrode surface coverage degree increases with inhibitor concentration and exposure time in PMT. The better effect was accomplished when brass electrode was previously exposed to PMT solution, than when PMT was added to the borax solution. The high values of surface coverage degree recorded with and without the presence of chloride ions indicate that PMT is good brass corrosion inhibitor in alkaline media. The adsorption of PMT on the brass surface obeys the Langmuir's adsorption isotherm.*

**Key words:** *brass, 1-phenyl-5-mercapto tetrazole, chloride ions, borax.*