

## Elektrohemijsko ponašanje Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvoru boraksa u prisustvu 1-fenil-5-merkpto-tetrazola

U radu su predstavljeni rezultati ispitivanja uticaja inhibitora 1-fenil-5-merkpto-tetrazola (PMT)-a na elektrohemijsko ponašanje legure Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al u rastvoru natrijum-tetraborata (boraksa). Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru 0,1 mol/dm<sup>3</sup> boraksa kome je dodavan inhibitor PMT različitih koncentracija (1·10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup>÷1·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>), kao i merenja nakon izlaganja elektrode rastvoru 1-fenil-5-merkpto-tetrazola u trajanju od 5, 15 i 60 min. Nađeno je da PMT pokazuje bolje inhibitorске osobine u slučajevima kada se elektroda Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al izlaže izvesno vreme rastvoru PMT-a. Takođe, vršena su i polarizaciona merenja Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u prisustvu i odsustvu hloridnih jona (1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>÷5·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>), sa (15 min) i bez prethodnog stajanja elektrode u rastvoru PMT-a. Adsorpcija 1-fenil-5-merkpto-tetrazola na površini Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al elektrode pokorava se Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi.

**Ključne reči:** legura Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al, 1-fenil-5-merkpto-tetrazol, natrijum-tetraborat, hloridni joni, korozija

### 1. UVOD

Zbog veoma velike industrijske, posebno široke tehničke primene, otpornosti bakra i legura bakra na koroziju, ovi materijali su predmet ispitivanja velikog broja istraživača. U legurama bakra sa cinkom, aluminijum svojim karakteristikama poboljšava konstrukcione osobine legura. Radi se o legurama koje sadrže ovaj legirajući elemenat u količini od 7,5 %.

Osobine legura bakra sa cinkom, legiranih aluminijumom, zavise od prirode legirajućeg elementa. Povećana koroziona postojanost ovih legura uslovljena je obrazovanjem zaštitnog filma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u procesu oksidacije. Aluminijum u bakru ne utiče bitno na mehaničke osobine i sposobnost za preradu u plastičnom stanju, i ako se one povećanjem količine aluminijuma poboljšavaju. Aluminijum povećava korozionu postojanost i smanjuje oksidacionu sposobnost bakra. On snižava električnu i toplotnu provodljivost bakra. Dodatak aluminijuma pozitivno utiče i na korozionu postojanost i erozivnost u morskoj vodi i vodenoj pari. Aluminijum širi temperaturni interval očvršćavanja i povećava skupljanje [1].

U težnji da se korozija, ako ne u potpunosti zaustavi, ona bar uspori, ispitivano je dejstvo mnogih inhibitora u različitim rastvorima. Pod inhibitorima se podrazumevaju supstance koje po uvođenju u korozionu sredinu, obično u malim količinama, mogu u velikoj meri da smanje brzinu elektrohemijske korozije metala i legura. Po svojoj prirodi inhibitori korozije su hemijska jedinjenja koja se adsorbuju na površini metala. Fizički, fizičko-hemijski ili hemijski

inhibitori se vežu za površinu metala i formiraju tanak film koji usporava koroziju i koji služi kao barijera koja ne dozvoljava direktan kontakt između metala i sredine u kojoj se metal nalazi.

Dobra inhibitorска svojstva pokazali su organski inhibitori. Ispitivani su azoli [2], triazoli [3], među kojima se kao najbolji inhibitor bakra i njegovih legura izdvojio benzotriazol (BTA) u kiselim, baznim i neutralnim rastvorima [4-6], tetrazoli, među kojima najveću primenu ima 1-fenil-5merkpto-tetrazol (PMT) [7-9], zatim tiazoli [10], imidiazoli, anilin [11] i mnoga druga jedinjenja. Zaštita ovim organskim jedinjenjima se obično pripisuje njihovoj interakciji sa površinom bakra ili legura bakra.

Inhibitorski efekat ovih organskih jedinjenja pojačava se prisustvom heteroatoma (S, N i O) u prstenu, čija aktivnost raste u nizu: O < N < S. Postoje suprotna mišljenja o ulozi merkpto grupe u inhibiranju procesa na elektrodi. Prema nekim autorima S atom reaguje sa metalnom površinom i formira nerastvorni zaštitni kompleks. Drugi autori smatraju da se inhibitor hemisorbuje na metalnoj površini preko S atoma. Još uvek nije najjasnije, koji mehanizam zaštite je značajniji: hemisorbcija inhibitora ili formiranje kompleksnog jedinjenja. Adsorpcija inhibitora na metalnoj površini zavisi od prirode i površine metala, načina adsorpcije, hemijske strukture i tipa elektrolita. Jedinjenja iz grupe azola mogu inhibirati korozione procese na bakru i njegovim legurama, što se može objasniti formiranjem jona Cu<sup>2+</sup> i njihovom adsorpcijom na metalnoj površini [12-13]. Inhibitorsko dejstvo azola može biti objašnjeno hemisorpcijom, ali i fizičkom adsorpcijom na površini legure bakra [14].

Jedan od inhibitora koji je pokazao visoku efikasnost je i 1-fenil-5-merkpto-tetrazol (PMT). U ovom

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

radu ispitivano je elektrohemijško ponašanje legure bakra Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al u rastvorima boraksa uz dodatak različitih koncentracija inhibitora PMT-a. Takođe je ispitivan i efekat hlorida na elektrohemijško ponašanje legure Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1. Priprema elektrode

Pri izvođenju eksperimenata, kao radna elektroda korišćena je elektroda Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al, koja je dobijena zatapanjem Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al žice u masu na bazi metilmetakrilata. Površina Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al elektrode iznosila je 0,49 cm<sup>2</sup>. Elektroda je polirana glicinom (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) krupnoće 1 μm, ispirana destilovanom vodom i sušena. Merenja su vršena na kompjuterizovanom potenciostratu sa klasičnom troelektrodnom ćelijom. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE), dok je platinska elektroda korišćena kao pomoćna. Sve vrednosti potencijala u radu, date su u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu.

### 2.2. Korišćeni reagensi

Svi rastvori su pripremani od hemikalija p.a. čistoće. U toku rada korišćen je rastvor Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> koncentracije 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Za ispitivanje uticaja hlorida, rastvoru boraksa dodavan je natrijum hlorid, tako da su dobijeni rastvori u kojima je koncentracija hloridnih jona iznosila: 5·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> i 1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>. U rastvor boraksa dodavan je i rastvor inhibitora 1-fenil-5-merkaptotetrazola. Koncentracija rastvora inhibitora iznosila je: 1·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 5·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 5·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 5·10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup> i 1·10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Ispitivan je i uticaj stajanja elektrode u rastvoru inhibitora. Tom prilikom korišćen je rastvor PMT-a koncentracije 0,017 mol/dm<sup>3</sup>.

### 2.3. Procedura

Za elektrohemijška ispitivanja korišćena je aparatura koja se sastojala od potenciostrata koji je bio direktno povezan na kompjuter preko AD kartice. Metode koje su primenjivane u toku ispitivanja bile su: merenje potencijala otvorenog kola i linearna voltmetrija. Potencijal otvorenog kola je određivan tokom 5 min. Nakon toga snimane su anodne polarizacione krive, od potencijala otvorenog kola do približno 1,0 V<sub>ZKE</sub>. Merenja su vršena pri brzini promene potencijala od 10 mV/s. Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

Elektrohemijške karakteristike legure Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al u rastvoru natrijum-tetraborata sa dodatkom ispitivanog inhibitora 1-fenil-5-merkaptotetrazola i hlorida, ispitivane su na sledeći način:

- Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru bo-

raksa sa dodatkom različitih koncentracija inhibitora (1·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 5·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 5·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 5·10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup> i 1·10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup>).

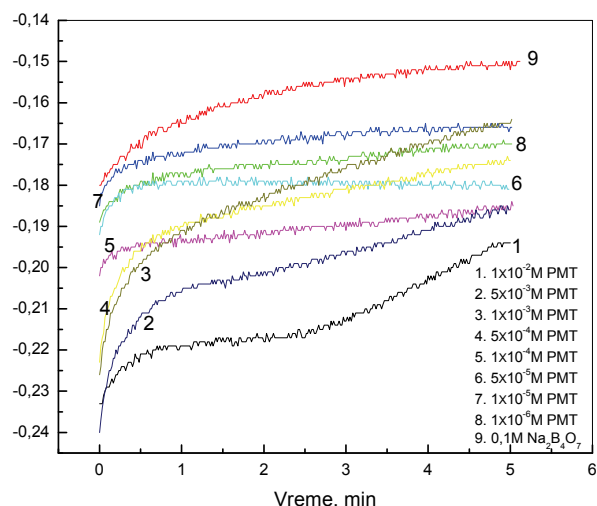
- Elektroda je stajala 5, 15 i 60 minuta u 0,017 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a, zatim je ispirana destilovanom vodom i unošena u radni rastvor boraksa, u kome su odmah vršena polarizaciona merenja.
- Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru boraksa sa dodatkom rastvora NaCl različitih koncentracija (1·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> i 1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>).
- Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al elektroda je stajala 15 minuta u 0,017 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a, ispirana destilovanom vodom i unošena u radni rastvor boraksa koji je sadržavao i hloridne jone različitih koncentracija (5·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> i 1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>) gde su vršena polarizaciona merenja.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

### 3.1. Uticaj koncentracije 1-fenil-5-merkaptotetrazola na ponašanje Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvoru boraksa

#### 3.1.1. Potencijal otvorenog kola

Promena potencijala otvorenog kola Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure praćena je u vremenu od 5 min, u rastvoru boraksa i boraksa koji je sadržavao različite koncentracije inhibitora PMT-a, a rezultati su prikazani na slici 1.



Slika 1 - Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvoru boraksa i boraksa sa različitim koncentracijama PMT-a

U tabeli 1 su date vrednosti potencijala otvorenog kola koje su registrovane nakon stajanja ispitivane legure od 5 min u rastvoru boraksa i boraksa sa različitim koncentracijama inhibitora 1-fenil-5-mer-

kapto-tetrazola.

Tabela 1 - Vrednosti potencijala otvorenog kola Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvoru boraksa i boraksa sa različitim koncentracijama PMT-a

C <sub>inh</sub> , mol/dm <sup>3</sup>	—	1·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-2</sup>
Potencijal otvorenog kola, V <sub>ZKE</sub>	-0,150	-0,170	-0,166	-0,181	-0,185	-0,174	-0,165	-0,186	-0,194

Na osnovu prikazanih podataka može se videti da potencijal otvorenog kola postaje pozitivniji sa porastom vremena. Iz podataka prikazanih u tabeli 1, može se takođe videti da sa porastom koncentracije inhibitora, potencijal otvorenog kola postaje nešto negativniji od potencijala otvorenog kola u čistom rastvoru boraksa i kreće se u intervalu od - 0,165 V do - 0,194 V. S obzirom da nema pravilnosti u pogledu zavisnosti potencijala otvorenog kola i koncentracije PMT-a, može se reći da je jako mali ili zanemarljiv uticaj koncentracije PMT-a na potencijal otvorenog kola. Uočava se da se pri nižim koncentracijama PMT-a javljaju male promene potencijala otvorenog kola. Takođe, sa slike 1 i iz tabele 1 može se uočiti, da su potencijali otvorenog kola Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure nešto negativniji u rastvorima boraksa sa inhibitorom, od potencijala otvorenog kola koji je registrovan u rastvoru boraksa bez inhibitora (kriva 9, slika 1).

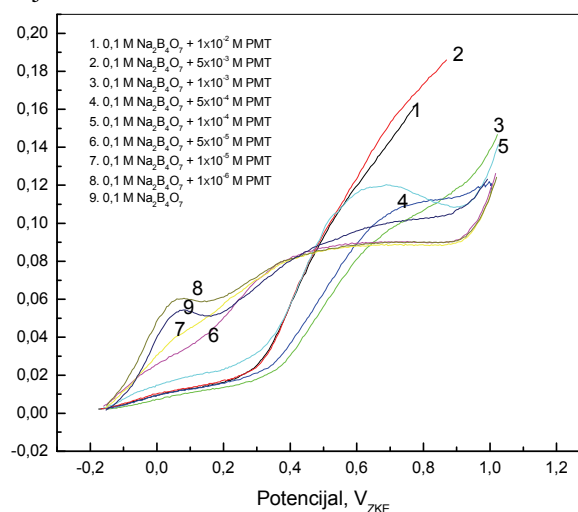
### 3.1.2. Polarizaciona merenja

Polarizacione krive Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvorima boraksa bez inhibitora i u rastvorima boraksa sa različitim koncentracijama PMT-a, prikazane su na slici 2.

Sa krive 9 (slika 2) koja predstavlja anodnu krivu polarizacije Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvoru čistog boraksa, vidi se da se na nižim potencijalima javlja jasan strujni pik Iz literaturnih podataka [15-18] i E-pH dijagrama [19], može se zaključiti da potencijal uočenog strujnog pika odgovara građenju Cu<sub>2</sub>O. Na tom potencijalu se dešava oksidacija Cu do Cu<sup>+</sup> (Cu - e<sup>-</sup> = Cu<sup>+</sup>).

Kod ostalih potenciodinamičkih krivih u prisustvu različitih koncentracija PMT-a nema karakterističnih pikova (izuzev kod najniže koncentracije PMT-a). Uočljivo je da su vrednosti gustine struja manje u odnosu na krivu bez PMT-a. Ovo ukazuje na to da PMT smanjuje anodno rastvaranje bakra. Najmanje vrednosti gustine struje, od vrednosti potencijala otvorenog kola do vrednosti potencijala od 0,3 V<sub>ZKE</sub>, primećene su u rastvoru boraksa koji je sadržavao PMT u koncentraciji od 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> (kriva 3). Ovakvo dejstvo inhibitora PMT-a može se tumačiti stvaranjem zaštitnog filma na površini ispitivane legure, koji pored inhibitora sadrži i Cu<sup>+</sup> jon, što se može predstaviti: PMT / Cu<sub>2</sub>O / Cu [20]. Na najnižoj

koncentraciji inhibitora (kriva 8) se registruju anodne struje veće od struja koje su zabeležene pri polarizaciji ispitivane legure u rastvoru čistog boraksa, što ukazuje na to da niže koncentracije inhibitora PMT-a imaju aktivatorsko dejstvo. Ovaj efekat se može tumačiti time što sloj Cu<sub>2</sub>O nagrađen na površini legure bakra u rastvoru bez dodatka inhibitora PMT-a, ima snažnije inhibitorско dejstvo od nižih koncentracija PMT-a, zbog toga što su niže koncentracije inhibitora nedovoljne za formiranje zaštitnog filma, ali su dovoljne za sprečavanje formiranja debljeg sloja oksida bakra Cu<sub>2</sub>O, tako da površina legure Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al ostaje bez ikakve zaštite.



Slika 2 - Polarizacione krive Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvoru boraksa i boraksa sa različitim koncentracijama PMT-a

Mihit i saradnici [7] su snimali polarizacione krive bakra u rastvoru HNO<sub>3</sub> sa dodatkom PMT-a i uočili da se najbolji inhibitorски efekat dostiže pri koncentraciji inhibitora od 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Inhibitorski efekat PMT-a je posledica formiranja zaštitnog filma na površini bakra. Isti autori uočavaju i karakteristični anodni pik u rastvoru HNO<sub>3</sub> sa dodatkom PMT-a u koncentraciji 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, a koji svedoči o građenju Cu-PMT kompleksa. Oni zaključuju da PMT utiče na gustinu struje i na potencijalima višim od 500 mV<sub>ZKE</sub>.

Ye i dr. [20] su našli da inhibitorско svojstvo filma zavisi od koncentracije PMT-a. Gust zaštitni film koji se gradi, je postojan pri koncentraciji PMT od 5·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>. Ovi autori su predložili da se ponašanje PMT-a na Cu površini najbolje može opisati

postojanjem kompozitne strukture: PMT / Cu<sub>2</sub>O / Cu. Pored toga, našli su da sa smanjenjem koncentracije inhibitora raste gustina struje, jer se verovatno zaštitni film na površini elektrode gradi suviše sporo, ali i pored toga, PMT rastvori manjih koncentracija, pokazuju dobru zaštitu.

Szőcs i dr. [21] su takođe snimali polarizacione krive bakra u 0,1 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bez i sa dodatkom inhibitora PMT-a i uočili njegov inhibitorski efekat.

Na osnovu polarizacionih krivih izračunavan je i stepen pokrivenosti površine elektrode inhibitorom u zavisnosti od koncentracije PMT-a (1·10<sup>-2</sup>, 5·10<sup>-3</sup>, 1·10<sup>-3</sup>, 5·10<sup>-4</sup>, 1·10<sup>-4</sup>, 5·10<sup>-5</sup>, 1·10<sup>-5</sup> i 1·10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup>).

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

$$\theta (\%) = [(I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}) / I_{\text{corr}}] \cdot 100 \quad (1)$$

gde je:

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

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

Iz tabele 2 se vidi, da sa porastom koncentracije inhibitora dolazi do porasta stepena pokrivenosti legure Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al. Najveći stepen pokrivenosti postignut je pri koncentraciji PMT-a od 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> i iznosio je 81,84 %.

Takođe, iz tabele 2 se 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.

Tabela 2 - Vrednosti stepena pokrivenosti Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u zavisnosti od koncentracije PMT-a na različitim vrednostima potencijala

C <sub>PMT</sub> , mol/dm <sup>3</sup>	$\theta$ , %		
	E, V		
	0,0	0,2	0,4
1·10 <sup>-2</sup>	76,88	69,65	26,80
5·10 <sup>-3</sup>	73,98	69,02	26,90
1·10 <sup>-3</sup>	81,84	74,51	61,90
5·10 <sup>-4</sup>	76,48	70,61	52,97
1·10 <sup>-4</sup>	63,82	57,29	28,62
5·10 <sup>-5</sup>	37,11	5,97	/
1·10 <sup>-5</sup>	24,25	/	/
1·10 <sup>-6</sup>	/	/	/

### 3.1.3. Adsorpciona izoterma

Ispitivan je mehanizam adsorpcije PMT-a na površini Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al elektrode korišćenjem Lengmirove izoterme. Smatra se da je adsorpcija inhibitora na površini metala najbitniji stupanj u mehanizmu inhibicije [22]. Lengmirovu adsorpcionu izotermu dobijamo iz relacije:

$$\theta / (1-\theta) = AC \exp(-\Delta G / RT) = KC \quad (2)$$

gde su:

K - konstanta adsorpcionog procesa

$\Delta G$  - adsorpciona energija

$\theta$  - stepen pokrivenosti

C - koncentracija PMT-a

R - univerzalna gasna konstanta

T - termodinamička temperatura.

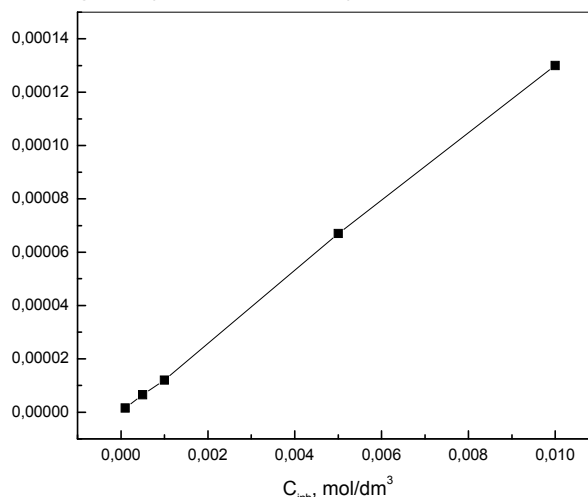
Osnovna jednačina se transformiše u:

$$C/\theta = 1/K + C \quad (3)$$

Konstantu adsorpcionog procesa određujemo iz izraza:

$$K = 1/55,5 \exp(-\Delta G / RT) \quad (4)$$

Na slici 3 prikazana je zavisnost C/ $\theta$  u funkciji koncentracije PMT-a, u rastvoru bez hlorida, koja je dobijena na osnovu stepena pokrivenosti (tabela 2) kod odgovarajućih koncentracija PMT-a.



Slika 3 - Zavisnost C/ $\theta$  od koncentracije inhibitora PMT-a

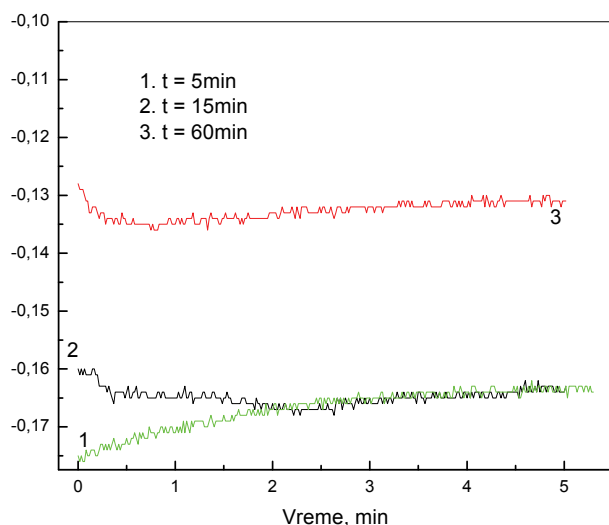
Iz prikazanih jednačina se vidi da zavisnost C/ $\theta$  od C treba da se pokorava linearnoj zavisnosti, sa odsečkom 1/K. Korišćenjem jednačine 4 izračunava se vrednost adsorpcione slobodne energije. Obradom i korišćenjem slike 3 i jednačine 4, određena je vrednost za  $\Delta G_{\text{ads}} = -45,8$  kJ/mol. Ova vrednost za  $-\Delta G_{\text{ads}}$  u intervalu koncentracija 1-fenil-5-merkaptotetrazola od 1,0·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> do 1,0·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, ukazuje na spontanu reakciju adsorpcije 1-fenil-5-merkaptotetrazola na površini elektrode, kao i na zastupljenost hemisorpcije u interakciji inhibitora PMT-a i površine ispitivane Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure.

### 3.2. Uticaj vremena ekspozicije Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvoru 1-fenil-5-merkaptotetrazola

#### 3.2.1. Potencijal otvorenog kola

U ovom radu vršena su i elektrohemijska ispitivanja uticaja vremena stajanja Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al elektrode u rastvoru PMT-a koncentracije 0,017 mol/dm<sup>3</sup>. Eksperimenti su izvođeni tako što je elektroda Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al stajala 5, 15 i 60 min u rastvoru inhibitora, a zatim je prenošena u rastvor boraksa, u kome su mereni potencijali otvorenog kola. Nakon merenja potencijala, vršena je anodna polarizacija.

Na slici 4 prikazana je promena potencijala otvorenog kola za ispitivanu elektrodu, u rastvoru boraksa sa prethodnim stajanjem elektrode u rastvoru inhibitora PMT-a.



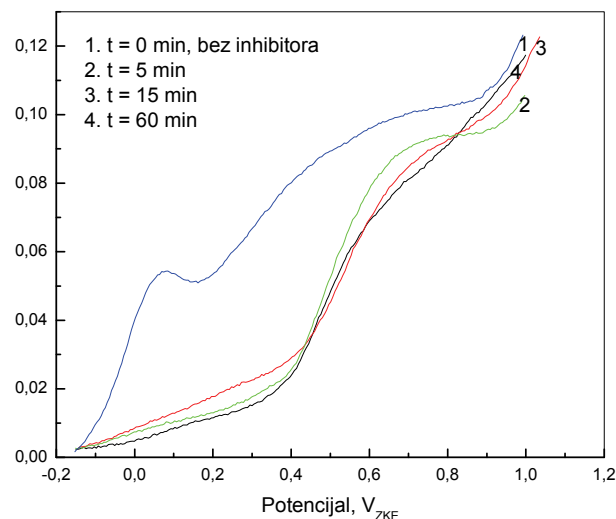
Slika 4 - Zavisnost potencijala otvorenog kola Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure od vremena, u rastvoru boraksa sa prethodnim stajanjem elektrode u 0,017 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a

Prikazane zavisnosti pokazuju da se potencijal otvorenog kola Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvoru 0,1 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> malo menja sa porastom vremena stajanja u rastvoru PMT-a. Sa Slike 4 može se uočiti da sa vremenom uranjanja od 60 min, potencijal kola pokazuje znatno pozitivniju vrednost, što se objašnjava formiranjem stabilnog inhibirajućeg filma na površini elektrode. Upoređujući potencijal otvorenog kola Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al kada je u rastvoru boraksa dodat PMT (slika 1) sa prethodnim stajanjem elektrode u 0,017 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a (slika 4), uočava se da su u drugom slučaju vrednosti korozionog potencijala pozitivniji, naročito u slučaju dužeg stajanja elektrode u rastvoru PMT-a.

### 3.2.2. Polarizaciona merenja

Na slici 5 prikazane su polarizacione krive za ispitivanu elektrodu u rastvoru boraksa bez inhibitora i boraksa sa različitim vremenom stajanja u rastvoru inhibitora 1-fenil-5-merkpto-tetrazola. Eksperimenti su obavljani tako što je elektroda stajala u 0,017 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a (5, 15 i 60 min). Elektroda

Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al je zatim ispirana destilovanom vodom i prenošena u rastvor boraksa u kome su izvršena polarizaciona merenja.



Slika 5 - Polarizacione krive Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvoru boraksa i boraksa sa prethodnim stajanjem elektrode u 0,017 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a

Sa slike 5 može se uočiti, da su vrednosti gustina struje do potencijala od 0,4 V<sub>ZKE</sub> nakon stajanja elektrode u ispitivanom rastvoru, međusobno približnih vrednosti. Kada se porede anodne struje, u tom opsegu potencijala, koje su dobijene polarizacijom Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure koja nije prethodno stajala u rastvoru inhibitora (kriva 1, slika 5), sa anodnim strujama dobijenim nakon stajanja elektrode u rastvoru inhibitora, može se videti da postoji velika razlika njihovih vrednosti, što ukazuje na to, da se stajanjem legure u rastvoru PMT-a, površina legure štiti od dalje oksidacije slojem koji se formira u interakciji inhibitora i metalne površine.

Tabela 3 - Vrednosti stepena pokrivenosti Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u zavisnosti od vremena izlaganja elektrode 0,017 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a na različitim vrednostima potencijala

t, min	θ, %		
	E, V		
	0,0	0,2	0,4
5	81,64	75,66	67,71
15	78,25	66,83	63,37
60	87,24	78,28	69,51

Na višim potencijalima dolazi do desorpcije zaštitnog sloja što dovodi do smanjenja inhibitorskog dejstva [23]. Iz tabele 3 se vidi, da stepen pokrivenosti zavisi od vremena izloženosti elektrode rastvoru inhibitora. Uočljivo je da se najveći stepen pokrivenosti postiže nakon stajanja elektrode od 60 min u rastvoru inhibitora (0,017 mol/dm<sup>3</sup> PMT-a) i

iznosi 87,24 %. Vrednosti stepena pokrivenosti nakon stajanja od 5 i 15 min u 0,017 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a su takođe veoma visoke.

Stepen pokrivenosti ima veće vrednosti nakon stajanja elektrode u rastvoru PMT-a, u odnosu na stepen pokrivenosti dobijen u rastvoru boraksa kome je dodat PMT u različitim koncentracijama.

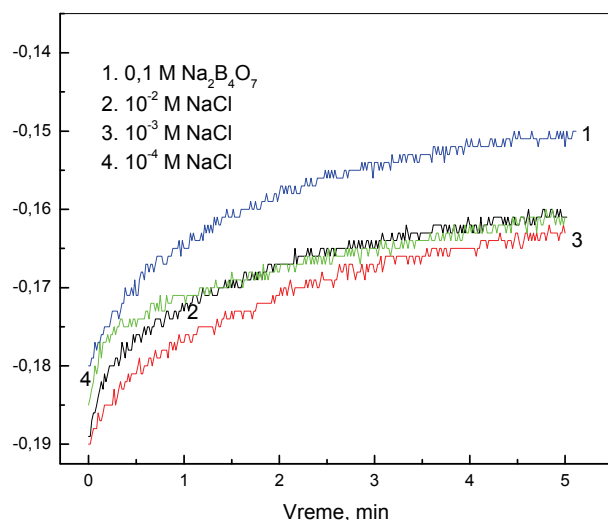
### 3.3. Uticaj hlorida

#### 3.3.1. Potencijal otvorenog kola

Na slici 6 je prikazan potencijal otvorenog kola elektrode Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al u rastvoru boraksa i boraksa sa različitim koncentracijama hlorida (1·10<sup>-2</sup>, 1·10<sup>-3</sup> i 1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>), a u Tabeli 4 su prikazane brojne vrednosti potencijala otvorenog kola nakon 5 min merenja.

Tabela 4 - Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvorima boraksa sa različitim koncentracijama hloridnih jona

C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> , mol/dm <sup>3</sup>	E <sub>OCP</sub> , V <sub>ZKE</sub>	I <sub>p</sub> , mA/cm <sup>2</sup>
1·10 <sup>-2</sup>	-0,161	0,130
1·10 <sup>-3</sup>	-0,163	0,103
1·10 <sup>-4</sup>	-0,161	0,172



Slika 6 - Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvorima boraksa i boraksa sa različitim koncentracijama hloridnih jona

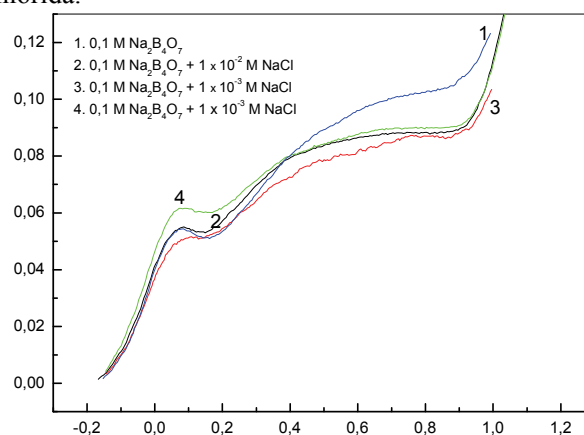
Na slici 6 je uočljivo da se vrednosti potencijala pomeraju u pozitivniju oblast, sa vremenom. Takođe, vidi se da koncentracija hloridnih jona u rastvoru Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ne utiče mnogo na potencijal Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure. Ako se uporede vrednosti potencijala otvorenog kola dobijenih u rastvoru boraksa u prisustvu hlorida i bez prisustva hlorida, uočava se da su negativnije vrednosti u prisustvu hlorida, što može da ukaže na korozionu aktivnost hloridnih jona [24-26].

#### 3.3.2. Polarizaciona merenja

Polarizacione krive Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvorima boraksa i boraksa koji je sadržavao hloridne jone u koncentracijama 1·10<sup>-2</sup>, 1·10<sup>-3</sup> i 1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, prikazane su na slici 7. Anodne polarizacione krive dobijene u rastvorima hlorida različitih koncentracija slične su anodnoj polarizacionoj krivoj dobijenoj u rastvoru čistog boraksa.

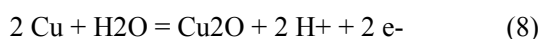
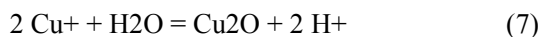
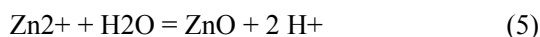
U toku polarizacije, odmah nakon korozionog potencijala, elektroda prelazi u aktivno stanje. Na potencijalu oko 0,070 V, na anodnim polarizacionim krivama pojavljuju se strujni pikovi, koji ukazuju na formiranje oksida bakra (Cu<sub>2</sub>O) na površini ispitivane elektrode.

U radu De Sanchez-a i Schiffrin-a [27] naznačeno je da je formiranje zaštitnih filmova na mesingu u rastvorima hlorida, zavisno od difuzije Cu (I)-hloro kompleksa nastalog primarnom anodnom reakcijom: Cu + 2Cl<sup>-</sup> ↔ CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> + e<sup>-</sup> i reakcijom taloženja 2CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> + 2OH<sup>-</sup> ↔ Cu<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O + 4Cl<sup>-</sup>. Izrazita rastvorljivost Cu (I)-hloro kompleksa stvara uslove za odvijanje procesa decinkacije mesinga u rastvorima hlorida.

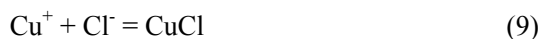


Slika 7 - Polarizacione krive Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvorima boraksa i boraksa sa različitim koncentracijama hloridnih jona; polarizaciona merenja vršena su odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor

Prisustvo Cu<sub>2</sub>O i ZnO u zaštitnom filmu može se objasniti sledećim jednačinama [14,28]:



Nakon formiranja ovih oksida, na površini legure odvijaju se sledeće reakcije:





Sa slike 7 može se uočiti i inhibitorски efekat hloridnog jona u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Ovaj efekat je uočen i u radovima drugih autora. U zavisnosti od sistema i uslova ispitivanja, određivane su i koncentracije hloridnih jona koje imaju inhibitorски efekat na proces korozije legure bakra.

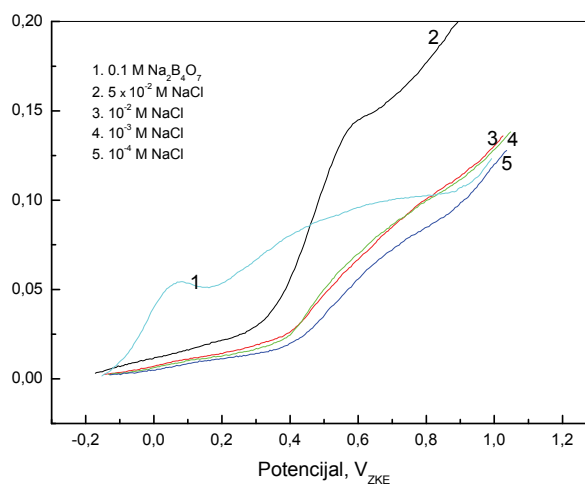
Mnogi autori, kao što je Uhlig sa saradnicima [29], našli su da je koncentracija hloridnih jona od  $4 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> optimalna za inhibiranje procesa korozije mesinga 63Cu-37Zn. U radu Kermani-a i Scully-a [30], nađeno je da na mesingu 70Cu-30Zn u  $2,7 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> rastvoru hloridnih jona, nema oštećenja površine. U rastvoru hloridnih jona koncentracije  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> uočen je neznatan uticaj hlorida na inhibiranje procesa korozije zbog nepostojanja stabilnog CuCl - filma na površini mesinga [31]. Inhibitorski efekat je prisutan kod povećanih koncentracija hloridnih jona ( $1,0$  mol/dm<sup>3</sup>), što se pripisuje formiranju stabilnog CuCl - filma. Hloridni joni mogu uticati na stabilnost Cu<sub>2</sub>O filma, pri čemu može doći do promene zaštitne karakteristike termodinamički stabilnog Cu<sub>2</sub>O filma, najverovatnije, ulaskom hloridnog jona u kristalnu rešetku Cu<sub>2</sub>O filma [25]. U radu Dinnappa i Mayanna [32], pokazano je da koncentracija hloridnih jona od  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> ima inhibitorски efekat na proces korozije mesinga 60Cu-40Zn u odnosu na koncentraciju hloridnih jona od  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Povećanje koncentracije hloridnih jona preko  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> rezultuje usporenim procesom rastvaranja mesinga. Ispitivana Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legura ima u svom sastavu, pored Al, bakar i cink koji su glavni konstituenti mesinga, pa je nađeni inhibitorски efekat ovih jona u saglasnosti sa prethodno iznetim rezultatima koji su nađeni u literaturi.

Porast potencijala preko 0,9 V (slika 7) dovodi do naglog porasta vrednosti gustine struje, što se može objasniti aktivatorskim efektom hloridnih jona i narušavanjem stabilnog Cu<sub>2</sub>O/CuCl filma. Proces korozije ispitivane elektrode je intenzivan.

### 3.2.3. Uticaj predtretmana

Na slici 8 prikazane su polarizacione krive Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al u rastvorima boraksa i boraksa u prisustvu različitih koncentracija hlorida ( $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  i  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) sa prethodnim stajanjem Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al elektrode u  $0,017$  mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a. Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al elektroda je stajala 15 min u  $0,017$  mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a nakon čega je ispirana destilovanom vodom i prenošena u rastvore boraksa sa različitim koncentracijama hlorida, u kojima su izvršena polarizaciona merenja.

Na slici 8 se uočavaju male anodne struje kod svih koncentracija hloridnih jona, ali u opsegu potencijala koji se nalazi između korozionog i 0,4 V. To govori da je u ovoj oblasti potencijala, Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legura zaštićena od dejstva hloridnih jona usled adsorpcije inhibitora. Takođe, može se videti da je porast vrednosti gustina struje u rastvorima hlorida na potencijalima većim od 0,4 V izrazit i da oblast pasivnosti ne postoji, kakav je bio slučaj sa potencijalima od korozionog do 0,4 V. Najizraženiji porast vrednosti gustine struje prisutan je kod koncentracije hloridnih jona od  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>. Porast gustina struje se može objasniti aktivatorskim dejstvom hloridnih jona na zaštitni film i njegovom degradacijom [25, 26, 33, 34].



Slika 8 - Polarizacione krive Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al legure u rastvorima boraksa i boraksa u prisustvu različitih koncentracija hlorida sa prethodnim stajanjem Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al elektrode u  $0,017$  mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a

Na osnovu polarizacionih krivih, izračunavan je stepen pokrivenosti elektrode Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al u rastvorima boraksa koji sadrže različite koncentracije hloridnih jona, sa prethodnim stajanjem elektrode u  $0,017$  mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a, za različite potencijale i rezultati su dati u tabeli 5.

Tabela 5 - Vrednosti stepena pokrivenosti elektrode Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al u rastvorima boraksa koji sadrže različite koncentracije hloridnih jona sa prethodnim stajanjem elektrode u  $0,017$  mol/dm<sup>3</sup> rastvoru PMT-a

C <sub>NaCl</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	θ[%]		
	E[V]		
	0,0	0,2	0,4
10 <sup>-2</sup>	82,63	75,29	62,95
10 <sup>-3</sup>	83,50	76,28	66,21
10 <sup>-4</sup>	90,05	81,86	74,99

Stepen pokrivenosti ima najveće vrednosti kod nižih potencijala i pri nižim koncentracijama hloridnih jona. Povećanje vrednosti koncentracije hloridnih jona dovodi do smanjenja vrednosti stepena inhibiranja. Ovo ukazuje na odvijanje procesa adsorpcije hloridnih jona na površini elektrode i razaranja zaštitnog filma. PMT se adsorbuje na površini legure bakra prema Lengmirovoj izotermi kada dolazi do hemisorpcije PMT molekula na površini legure [35].

#### 4. ZAKLJUČAK

U boratnim rastvorima potencijal otvorenog kola postaje negativniji sa porastom koncentracije inhibitora i kreće se u granicama od - 0,165 V<sub>ZKE</sub> do - 0,194 V<sub>ZKE</sub>. Sa anodnih polarizacionih krivih za Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al leguru u rastvorima boraksa bez prisustva inhibitora PMT-a, uočava se jasan strujni pik. Potencijal uočenog strujnog pika odgovara građenju Cu<sub>2</sub>O. Na tom potencijalu se dešava oksidacija Cu do Cu<sup>+</sup>.

Koncentracija PMT-a u rastvorima 0,1 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> pri kojoj se dostiže maksimalni stepen pokrivenosti od 81,84 % je 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>.

Eksperimenti su pokazali da se potencijal otvorenog kola legure Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al u rastvoru 0,1 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> neznatno menja sa porastom vremena stajanja u rastvoru PMT-a. Što je duže Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al elektroda bila uronjena u rastvor PMT-a, stepen pokrivenosti je bio veći. Uočljivo je da se najveći stepen pokrivenosti postiže nakon stajanja elektrode u vremenu od 60 min u rastvoru inhibitora (0,017 mol/dm<sup>3</sup> PMT-a) i iznosi 87,24 %.

Stepen pokrivenosti beleži veće vrednosti nakon stajanja elektrode u rastvoru PMT-a u odnosu na stepen pokrivenosti dobijen iz rastvora boraksa kome je dodat PMT u različitim koncentracijama.

U rastvoru boraksa koji sadrži različite koncentracije hloridnih jona, potencijal otvorenog kola je negativniji u odnosu na rastvor boraksa bez hlorida. Anodne polarizacione krive dobijene u rastvorima hlorida različitih koncentracija, slične su polarizacionoj krivoj dobijenoj u rastvoru čistog boraksa.

U toku polarizacije, odmah nakon korozionog potencijala, elektroda prelazi u aktivno stanje. Na potencijalu oko 0,070 V<sub>ZKE</sub>, na anodnim polarizacionim krivama pojavljuju se strujni pikovi koji prikazuju formiranje oksida bakra (Cu<sub>2</sub>O) na površini ispitivane elektrode.

PMT se adsorbuje na površini legure bakra prema Lengmirovoj izotermi. Vrednost adsorpcione slobodne energije iznosi - 45,8 kJ/mol i ukazuje na hemisorpciju.

#### Zahvalnost

*Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i zaštitu životne sredine Srbije što je omogućilo finansiranje ovog rada (Projekat 142 012).*

#### LITERATURA

- [1] Kočovski B., Bakar i njegove legure, Bor, 1991.
- [2] Chou T.C., Journal of Materials Science, 33 (14) (1998) 3585.
- [3] Mountassir Z., Srhiri A., Corrosion Science, 49 (3) (2007) 1350.
- [4] Osman M.M., Materials Chemistry and Physics, 71 (2001) 12.
- [5] Kosec T., Milošev I., Pihlar B., Applied Surface Science, 253 (2007) 8863.
- [6] Nagiub A., Masfeld F., Corrosion Science, 43 (2001) 2147.
- [7] Mihit M., Salghi R., El Issami S., Bazzi L., Hammouti B., Ait Addi E.H., Kertit S., Pigment & Resin Technology, 35 (3) (2006) 151.
- [8] Szócs E., Vastag Gy., Shaban A., Kálmán E., Corrosion Science, 47 (2005) 893.
- [9] Telegdi J., Shaban A., Kalman E., Electrochimica Acta, 45 (2000) 3639.
- [10] Vastag Gy., Szocs E., Shaban A., Kalman E., Pure Appl. Chem., 73 (12) (2001) 1861.
- [11] Henriquez-Roman J.H., Padilla-Campos L., Paez M.A., Zagal J.H., Rubio M.A., Ramgel C.M., Costamagna J., Cardenas-Jiron G., Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 757 (2005) 1.
- [12] Otieno-Alego V., Hope G.A., Notoya T., Schweinsberg D.P., Corrosion Science, 38 (2) (1996) 213.
- [13] Dafali A., Hammouti B., Touzani R., Kertit S., Aouniti A., El Kaceni K., Ann.Chim. Sci. Meter., 22 (2000) 437.
- [14] Ravichandran R., Rajendran N., Applied Surface Science, 239 (2005) 128.
- [15] de Chailvo M.R.G., Salvarezza R.C., Vasquez Moll D., Arvia A.J., Electrochimica Acta, 30 (1985) 1501.
- [16] Kear G., Barker B.D., Stokes K.R., Walsh F.C., Corrosion Science, 47 (2004) 1694.
- [17] Tromans D., J. Electrochem. Soc., 145, 3 (1998) 44.
- [18] Bertrand G., Rocca E., Savall C., Rapin C., Labrune J.C., Steinmetz P., J. Electroanal. Chem., 489 (2000) 38.
- [19] Pourbaix M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, London (1966) 168.
- [20] Ye X.R., Xin X.Q., Zhu J.J., Xue Z.L., Applied Surface Science, 135 (1998) 307.
- [21] Szócs E., Vastag Gy., Shaban A., Konczos G.,



- Kálmán E., Journal of Applied Electrochemistry, 29 (1999) 1339.
- [22] Asan A., Kabasakaloglu M., Isiklan M., Kilic Z., Corrosion Science, 47 (2005) 1534.
- [23] Mnov S., Lamazouere A.M., Aries L., Corrosion Science, 42 (2000) 1235.
- [24] El-Rehim, S.S.A., Assaf F.H., El Sayed A., Mat. Trans., JIM, 36 (6) (1995) 770.
- [25] Nunez L., Reguera E., Corvo F., Gonzales E., Vasquez C., Corrosion Science, 47 (2005) 461.
- [26] Park H.G., Jung-Gu K., Yun-Mo C., Han J.G., Ahn S.H., Lee C.H., Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 77.
- [27] De Sanchez S.R., Schifffrin D.J., Corrosion Science, 28 (1988) 4.
- [28] Saber T.M.H., El-Warraky A.A., British Corrosion Journal, 26 (4) (1991) 279.
- [29] Uhlig H., Gupta K., Liang W., J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 343.
- [30] Kermani M., Scully J.C., Corrosion Science, 19 (1979) 111.
- [31] Torchio S., Corrosion Science, 26 (2) (1986) 133.
- [32] Dinnappa R.K., Mayanna S.N., Corrosion Science, 27 (4) (1987) 349.
- [33] El-Sherif R.M., Ismail K.M., Badawy W.A., Electrochimica Acta, 49 (2004) 5139.
- [34] Kear G., Barker B.D., Walsh H.C., Corrosion Science, 46 (2004) 109.
- [35] Mihit M., El Issami S., Bouklah M., Bazzi L., Hammouti B., Applied Surface Science, 252 (6) (2005) 2389.

## SUMMARY

### ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CU<sub>24</sub>ZN<sub>5</sub>AL ALLOY IN BORAX BUFFER SOLUTION IN THE PRESENCE OF 1-PHENYL-5-MERCAPTO TETRAZOLE

*The results of investigation of the effect of 1-phenyl-5-mercapto tetrazole (PMT) on electrochemical behavior of Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al alloy in borax solutions, are presented in this paper. The polarization measurements were conducted in 0,1 mol/dm<sup>3</sup> borax solutions containing various concentrations (1·10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup> ÷ 1·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>) of 1-phenyl-5-mercapto tetrazole, as well as after electrode exposure (5, 15 and 60 min) in PMT solution. 1-phenyl-5-mercapto tetrazole was found to indicate better inhibition effect when Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al electrode was previously immersed in a PMT solution. Also, the polarization measurements were performed in borax solution containing various concentrations (1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> ÷ 5·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>) of chloride ions, with (15 min) and without previous immersion of electrode in PMT solution. The high values of chloride ions concentrations decrease of the electrode surface coverage degree. Results show that 1-phenyl-5-mercapto tetrazole was adsorbed on the electrode surface according to the Langmuir adsorption isotherm.*

**Key words:** Cu<sub>24</sub>Zn<sub>5</sub>Al alloy, 1-phenyl-5-mercapto tetrazole, borax buffer, chloride ions, corrosion