

MILAN M. ANTONIJEVIĆ, SNEŽANA M. MILIĆ
SNEŽANA M. ŠERBULA I GROZDANKA D. BOGDANOVIĆ

Originalni naučni rad
UDC:

Anodno ponašanje mesinga Cu₃Zn u baznoj sredini u prisustvu hloridnih jona i benzotriazola

U ovom radu su vršena istraživanja u cilju određivanja korozionog ponašanja mesinga Cu₃Zn, u rastvoru natrijum-tetraborata, na pH=10.0, sa dodavanjem hloridnih jona i inhibitora benzotriazola (BTA). Primenom metode ciklične voltametrije nađeno je da se vrednosti anodnih gustina struja povećavaju sa povećanjem vremena stajanja ispitivanog mesinga u rastvoru natrijum-tetraborata, kao i u rastvorima natrijum-tetraborata koji su sadržavali hloridne jone različitih koncentracija. Vrednosti anodnih gustina struje znatno su manje u rastvorima natrijum-tetraborata sa dodatkom benzotriazola u odnosu na vrednosti gustina struja dobijene polarizacijom mesinga u rastvoru čistog natrijum-tetraborata. U radu je analizirano i elektrohemijsko ponašanje mesinga Cu₃Zn pri različitim vremenima izloženosti legure rastvoru benzotriazola, kao i njegovo ponašanje u rastvorima benzotriazola različitih koncentracija. Osim ovoga, u radu je ispitivano i elektrohemijsko ponašanje mesinga Cu₃Zn nakon dejstva Cl⁻-jona, ali posle obrazovanja polimernog zaštitnog filma na površini elektrode.

UVOD

Legura Cu₃Zn pripada grupi bakarnih legura sa širokom mogućnošću primene. Otpornost bakra i bakarnih legura na koroziju, predmet je ispitivanja velikog broja istraživača. Tromans sa saradnicima u svojim radovima [1, 2] je izučavao koroziono ponašanje bakra kako u kiseljoj, tako i u baznoj sredini, u prisustvu i odsustvu hloridnih jona i drugih halogenidnih anjona, kao i interakciju inhibitora korozije benzotriazola sa bakrom. U radovima [3, 4] autori objašnjavaju inhibitorско dejstvo benzotriazola obrazovanjem polimernog zaštitnog filma [Cu(I)BTA]_n kompleksa.

Spathis i Poulios u svom radu [5] su ispitivali elektrohemijsko ponašanje Zn i Zn-oksidnih slojeva u 3.5% NaCl, pri čemu su zaključili da korozioni produkti sadrže uglavnom Zn(OH)₂ i ZnOHCl. Našli su da se debljina ZnOHCl uvećava sa vremenom anodizacije. Manov sa saradnicima [6] je istraživao koroziono ponašanje Zn u novim organskim molekulima sa helatnim grupama (new organic chelating reagent), u sulfatno-hloridnim rastvorima na pH=5.6. Kod helatnih reakcija između cinka i organskih molekula stvara se organometala

lični sloj koji je jako vezan za metalnu površinu i koji ima zaštitna svojstva. Rezultati rada [7] pokazuju mogućnost nanošenja Zn(BTA)₂, tj. tretiranja cinka benzotriazolom, i korišćenja Zn-Zn(BTA)₂ sistema, ne samo u elektronici, već i u drugim industrijskim oblastima, kao što je elektromehaničko inženjerstvo, pri čemu su autori iznašli da se pri reakciji cinka sa rastvorom BTA u alkoholu, na površini cinka stvara sloj Zn(BTA)₂ debljine 0.5nm.

Sayed [8] je ukazao na inhibicioni efekat BTA u 0.1mol/dm³ NaNO₂, a Hegazy [9] i Ashour [10] su ispitivali inhibicionu efikasnost benzotriazola u prisustvu sulfidnih jona u rastvorima NaCl. Hegazy je utvrdio da se u slanoj vodi koja sadrži sulfide, sa povećanjem koncentracije BTA, smanjuju stepen pokrivenosti površine mesinga sulfidnim jonima, kao i ukupna brzina korozije. Nađeno je, da dodavanje sulfidnih jona u rastvor NaCl (0.58mol/dm³) koji sadrži BTA, dovodi do smanjenja inhibicione efikasnosti BTA i trenutnog povećanja brzine rastvaranja mesinga. Ashour ovo objašnjava raspadom zaštitnog Cu(I)BTA filma i formiranjem Cu₂S.

Shih [11,12] i Oung [13] sa saradnicima su istraživali otpornost mesinga na koroziju u fluoridnim rastvorima, u prisustvu benzotriazola. Shih je našao, da za formiranje Cu-BTA kompleksa

Adresa autora: dr Milan Antonijević, Tehnički fakultet Bor, Poštanski fah 50, 19210 Bor, Srbija

kritična koncentracija fluoride 10ppm ili manja, a da je efikasna koncentracija inhibitora BTA 300 ppm i više.

Uticaj BTA na koroziju i decinkaciju mesinga u rastvorima H_2SO_4 analiziran je u radovima više autora [4,14-16]. Zaštita mesinga u ovim rastvorima se zasniva na formiranju filma koji sadrži BTA molekule. Uočeno je da se zaštitni film karakteriše sadržajem multislojeva kompleksa $[Cu(I)BTA]_n$, pri čemu se adsorpcija BTA na bakru vrši preko azota iz azolovog prstena [15].

Abd El Rehim [17] sa saradnicima je ispitivao elektrohemijsko ponašanje mesinga sa sadržajem Zn od 13 do 39 %, u rastvoru NaCl (pH=6.6), u prisustvu vazduha, primenom ciklične voltametrije i X-ray difrakcije. Rezultati istraživanja su pokazali da na negativnijim potencijalima dolazi do rastvaranja cinka, sa egzistiranjem dva anodna pika koji odgovaraju formiranju ZnO i Zn(II). Daljim povećanjem potencijala autori [17] su uočili još dva pika, pri čemu prvi odgovara formiranju Cu_2O i CuCl, a drugi formiranju CuO. X-ray analiza pasivne površine je potvrdila postojanje ovih komponenta.

Morales sa saradnicima u svojim radovima [18-20] je istraživao pasivaciju mesinga u baznoj sredini, pH=9.0, na sobnoj temperaturi pri različitim koncentracijama Cl^- -jona. Pasivaciju mesinga je objašnjavao formiranjem kompleksnog pasivnog sloja $ZnOxH_2O/Cu_2O-CuO$. Kako bakar i legure bakra imaju široku primenu u pomorstvu, Forsen [21] je u svojim istraživanjima pokazao da korozioni otpor bakra i njegovih legura u morskoj vodi i vodi sličnog sastava dobijenoj u laboratorijskim uslovima, zavisi od zaštitnog sloja produkata koji može sadržavati više oksidnih i hidrosidnih faza.

Fenelon i Breslin [22] u svom radu su istraživali elektrohemijsko ponašanje Cu, Cu37Zn i Zn u hloridnim rastvorima u prisustvu benzotriazola. Prisustvo BTA u rastvorima koji sadrže hloridne jone uzrok je povećane otpornosti i inhibicije stvaranja $CuCl_2$ kao i produkta bogatog cinkom, usled formiranja sloja koji sadrži polimerni BTA. Uticaj hlorida na koroziono ponašanje legura bakra u rastvoru natrijum-tetraborata, na pH =10.0, kao i inhibitosko dejstvo BTA, primenom metode ciklične voltametrije istraživao je i Antonijević²³ sa saradnicima. Zaštitno dejstvo ovog inhibitora oni tumače građenjem zaštitnog filma na površini mesinga koji sadrži benzotriazol.

Primenu derivata triazola kao inhibitora je ispitivao Quraishi²⁴ sa saradnicima, na uzorcima mesinga u rastvoru 3% NaCl. Rezultati istraživanja su ukazali na inhibicionu efikasnost derivata triazola (90-95%). U svom radu Martin [25] i saradnici su ispitivali rastvaranje mesinga u $0.5mol/dm^3$ NaCl, pri čemu su zapazili jasno razdvojene dve oblasti, jedne nestabilne, nastale rastvaranjem cinka i formiranjem vakancija, i druge stabilne, bakrom bogate površine.

U ovom radu će biti prikazani rezultati do kojih se došlo pri elektrohemijskom ispitivanju mesinga Cu37Zn, dobijenog specijalnim postupkom livenja-livenjem naviše. Merenjem potencijala otvorenog kola i korišćenjem metode ciklične voltametrije istraživanja su vršena u rastvorima natrijum-tetraborata, sa i bez hloridnih jona, kao i u prisustvu inhibitora benzotriazola ($C_6H_4N_3H$), na sobnoj temperaturi, pri pH=10.0 i sa brzinama polarizacije 1.0mV/s i 10.0mV/s.

EKSPERIMENTALNI DEO

Za ispitivanje korozionog ponašanja mesinga Cu37Zn u baznoj sredini, sa dodavanjem hloridnih jona i inhibitora benzotriazola, korišćena je aparatura kod koje je potencijostat preko AD-kartice bio vezan direktno na računar. Kao radna elektroda korišćena je elektroda od mesinga Cu37Zn, površine $0.49cm^2$, dobijena specijalnim postupkom livenja-livenjem naviše, sastava: Cu-63%, Zn-37%. Pre svakog merenja, radna elektroda je polirana, isprana destilovanom vodom i sušena. Referentna elektroda je bila ZKE, a pomoćna od platine. Od metoda su korišćene: merenje potencijala otvorenog kola i ciklična voltometrija. Ciklični voltamogrami su snimani od korozionog potencijala. Merenja su izvođena sa brzinama polarizacije od 1.0mV/s i 10.0mV/s.

Elektrohemijsko ponašanje legure Cu37Zn u baznoj sredini, u prisustvu hloridnih jona i inhibitora benzotriazola, $C_6H_4N_3H$, ispitivano je tako što je: a) elektroda stajala određeno vreme (0h, 6h) u rastvoru natrijum-tetraborata (pH=10.0) sa različitim sadržajem hloridnih jona (0.001; 0.005; 0.010; 0.050; $0.100mol/dm^3 Cl^-$) a nakon toga je izvođena polarizacija; b) vršena polarizacija odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor benzotriazola različitih koncentracija ($10^{-1}\%$; $10^{-2}\%$; $10^{-3}\%$; $10^{-4}\%$ BTA u natrijum-tetraboratu); c) elektroda stajala određeno vreme u rastvoru 0.2% benzotriazola (15min; 1h; 4h; 48h), zatim isprana desti-

lovanom vodom i preneti u rastvor natrijum-tetraborata u kome je odmah izvođena polarizacija; d) elektroda je stajala 1h u rastvoru 0.2% benzotriazola, isprana destilovanom vodom i prenošena u rastvor natrijum-tetraborata koji je sadržavao hloridne jone (0.010; 0.050; 0.100; 0.500mol/dm³) u kome je odmah vršena polarizacija. Navedena eksperimentalna ispitivanja vršena su na pH = 10.0 i brzinom polarizacije $w = 10\text{mV/s}$.

U radu su vršena i elektrohemijaska istraživanja legure Cu₃Zn u rastvoru natrijum-tetraborata (pH=10.0) bez prisustva jona Cl⁻ i bez benzotriazola, brzinom polarizacije 10mV/s. Snimanja polarizacionih krivih su vršena odmah nakon uranjanja elektrode u navedeni rastvor ili nakon određenog vremena stajanja elektrode u tom rastvoru (1, 6, 24 i 76h).

Iz potrebe za poznavanjem ponašanja mesinga Cu₃Zn u rastvorima natrijum-tetraborata sa većim koncentracijama Cl⁻-jona (0.010, 0.050 i 0.100 mol/dm³), vršena je polarizacija mesinga i bakra u tim rastvorima, brzinom polarizacije od 1mV/s, sa mešanjem (magnetnom mešalicom, sa 600min⁻¹) i u odsustvu mešanja rastvora, pri čemu su polarizacione krive snimane posle 1sata stajanja elektrode u ispitivanim rastvorima.

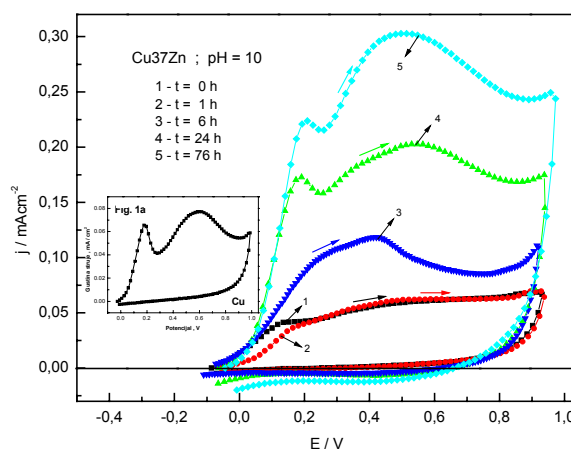
Dejstvo hloridnih jona na leguru Cu₃Zn je ispitivano i na taj način što je elektroda stajala 1h u rastvoru 0.2%BTA, isprana destilovanom vodom i prenošena u rastvor natrijum-tetraborata koji je sadržavao hloridne jone koncentracija : 0.010, 0.050 i 0.100mol/dm³ u kome je polarizacija vršena nakon vremena od 1h, brzinom polarizacije 1mV/s.

REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA

Ponašanje Cu₃Zn u rastvoru čistog natrijum-tetraborata

Anodni delovi voltamograma ispitivane elektrode Cu₃Zn u rastvoru natrijum-tetraborata, a pri različitim vremenima stajanja elektrode u datom rastvoru (0, 1, 6, 24, 76h), su ukazali na to da sa povećanjem vremena stajanja elektrode u rastvoru natrijum-tetraborata dolazi do porasta vrednosti gustina struje (slika 1.). Odstupanje se uočava u slučaju kada elektroda stoji 1 h u ispitivanom rastvoru, kada verovatno dolazi do blage pasivacije mesinga u okolini korozionog potencijala pri čemu se dobijaju najniže vrednosti gustine struje. Pasivaciju bakra u rastvorima natrijum-tetraborata uočili su Druska and Strehblow [26] što su tumačili građenjem oksida bakra. Građenje ovih oksida na

površini mesinga takođe može da dovede do pasivacije. Sa daljim povećanjem vremena stajanja (6h, 24h, 76h) dolazi do porasta vrednosti gustine struja. Na krivama 4 i 5 se uočava postojanje dva pika, pri čemu se jasnije ispoljava prvi pik. Na osnovu literaturnih podataka [1, 2, 23], E-pH dijagrama [27], kao i na osnovu vrednosti potencijala prvih i drugih pikova, može se reći da oni odgovaraju građenju bakar(I)-oksida i bakar(II)-oksida. Bertrand et al [28] su u svom radu našli da na katodnom voltamogramu bakra, koji je stajao 30 minuta u rastvoru natrijum-tetraborata (pH =9.2), postoje dva pika, na potencijalima od -350 i -500mV vs.SCE, a koji odgovaraju redukciji CuO i Cu₂O, respektivno. Na katodnim delovima voltamograma mesinga prikazanim na slici 1. ne postoje katodni pikovi do korozionog potencijala, što ukazuje s obzirom na potencijale redukcije oksida bakra, nađenih u radu [28], da su procesi građenja tih oksida ireverzibilni procesi. Voltamogrami na slici 1. slični su voltamogramima dobijenim pri polarizaciji bakra u rastvoru natrijum-tetraborata na pH=10.0 (slika 1a). Ovo ukazuje na činjenicu da dužim vremenom stajanja elektrode u ispitivanom rastvoru dolazi do decinkacije mesinga pri čemu se površina mesinga obogaćuje bakrom. Slična zapažanja su uočena od strane Martin et al [25] i Assaf et al [29].

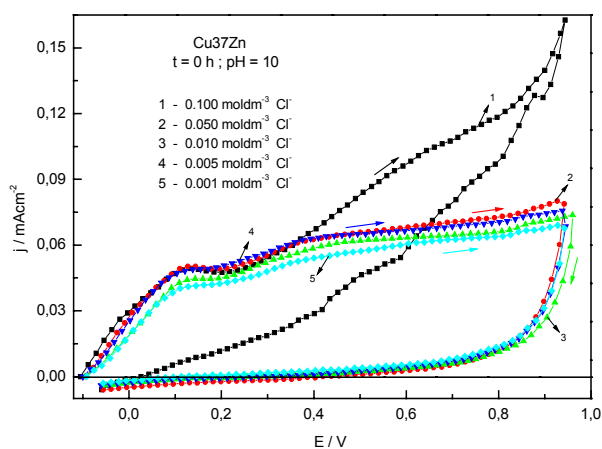


Slika 1. Polarizacione krive mesinga Cu₃Zn i bakra (Fig.1a) u rastvoru natrijum-tetraborata pri različitim vremenima stajanja elektroda u ispitivanom rastvoru; pH=10.0; $w=10\text{mV/s}$

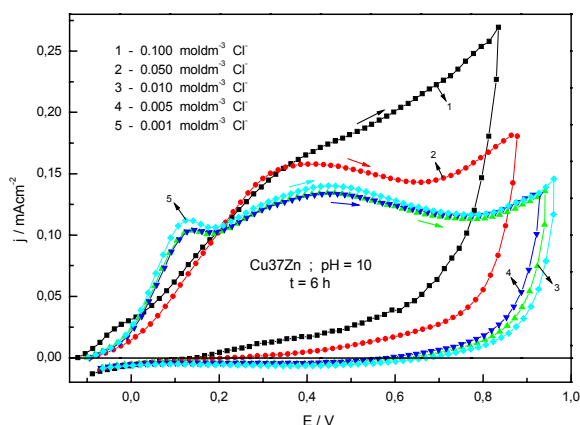
Ponašanje Cu₃Zn u rastvoru natrijum-tetraborata i u prisustvu hloridnih jona

Elektrohemijasko ponašanje legure Cu₃Zn nakon određenog vremena stajanja (0h, 6h) u rastvoru natrijum-tetraborata i u prisustvu različitih

koncentracija hloridnih jona (0.001; 0.005; 0.010; 0.050; 0.100 mol/dm³), bez mešanja rastvora, dato je na slikama 2a i 2b.



Slika 2a. Polarizacione krive mesinga Cu37Zn u rastvoru natrijum-tetraborata koji sadrži hloridne jone sledećih koncentracija: 0.001; 0.005; 0.010; 0.050 i 0.100 mol/dm³. Polarizacija je izvršena odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor; pH=10.0; w=10mV/s



Slika 2b. Polarizacione krive mesinga Cu37Zn u rastvoru natrijum-tetraborata koji sadrži hloridne jone sledećih koncentracija: 0.001; 0.005; 0.010; 0.050 i 0.100 mol/dm³, snimljeno posle 6 sati stajanja elektrode u rastvorima; pH=10.0; w=10mV/s

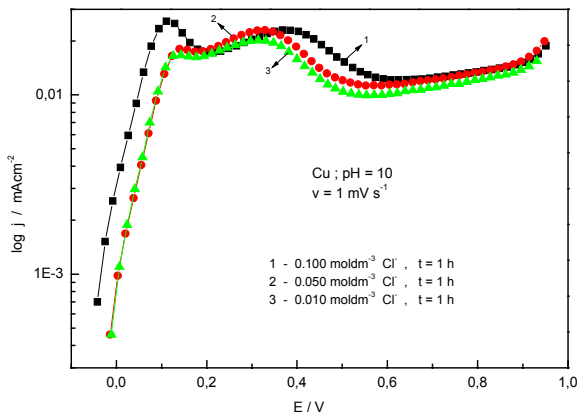
Na slici 2a. se vidi da se kriva 1 razlikuje od ostalih krivih, pri čemu se na tom voltamogramu uočava porast vrednosti gustine struje ispitivane elektrode Cu37Zn na višim potencijalima od 0.400 V vs. SCE što je dovelo do pojave pitinga na površini elektrode, a što je ustanovljeno naknadnim pregledom elektrode. Ostale potenciodinamičke krive (2, 3, 4 i 5) na slici 2a. se skoro poklapaju, što ukazuje na to da se u opsegu koncentracija

hloridnih jona od 0.001 mol/dm³ do 0.050 mol/dm³, vrednosti gustina struje neznatno razlikuju. Gustine struja uočenih prvih pikova su u intervalu od 41–50 μA/cm² na potencijalu 125±5mV vs. SCE. Uočeno je slično ponašanje elektrode Cu37Zn, u rastvoru Cl⁻-jona nižih koncentracija (krive 3, 4 i 5 na slici 2b), što se vidi na potenciodinamičkim krivama koje su dobijene polarizacijom nakon tretiranja elektrode u vremenu od 6 sati u datim rastvorima, s tom razlikom što su gustine struja prvih pikova koje odgovaraju građenju bakar(I)-oksida veće, a i drugi pik je izraženiji. Gustine struja prvih pikova se kreću u intervalu 102–112 μA/cm², pri čemu su one znatno veće od gustine struja pikova koje su dobijene polarizacijom mesinga odmah po uranjanju mesinga u rastvor. Ova razlika u gustinama struja je očekivana jer je elektroda duže vremena bila izložena aktivacionom dejstvu hloridnih jona, pri čemu je došlo do decinkacije mesinga. Ismail et al³⁰ su našli da niže koncentracije hlorida od 0.010 mol/dm³ u rastvoru natrijum-tetraborata (pH=9.0) dovode do porasta brzine korozije mesinga uz pojavu decinkacije, što je u skladu sa prikazanim rezultatima u ovom radu. Koncentracija hlorida od 0.050 mol/dm³ (slika 2b., kriva 2) dovodi do pasivacije mesinga usled građenja CuCl na površini što se odražava na smanjenje anodne gustine struje u okolini korozionog potencijala. Na višim potencijalima dolazi do razgradnje CuCl, pri čemu se uočava drugi anodni pik koji po vrednosti potencijala odgovara građenju CuO.

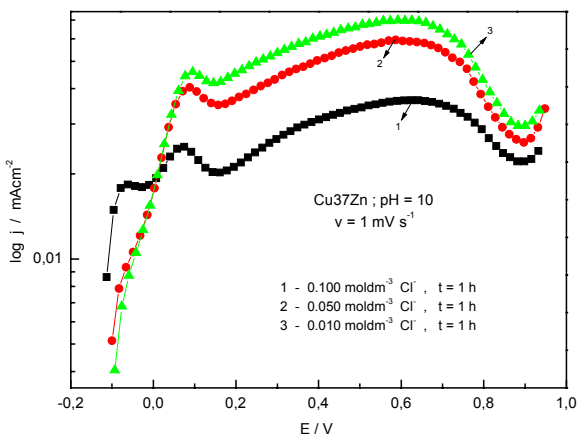
Pri najvećoj koncentraciji hlorida (kriva 1) na voltamogramu se ne uočavaju pikovi koji bi odgovarali stvaranju bakar(I)-oksida i bakar(II)-oksida, ali se uočava mali pik u okolini korozionog potencijala koji odgovara građenju rastvornih formi bakra(I)–[Cu(I)Cl_n]¹⁻ⁿ [31]. Ovo dovodi do toga da sa porastom potencijala, anodne gustine struje stalno rastu. U svom radu [30] autori su iznašli da koncentracije hlorida u opsegu 0.010–0.200 mol/dm³ u rastvoru natrijum-tetraborata dovode do smanjenja brzine korozije mesinga, a da pri većim koncentracijama hlorida od 0.200 mol/dm³ brzina korozije mesinga raste usled formiranja rastvornog kompleksa CuCl₂⁻.

Iz prethodne analize proistekla je potreba za poznavanjem ponašanja mesinga u jačim koncentracijama hlorida (0.010, 0.050 i 0.100 mol/dm³), pa je zbog toga vršena polarizacija mesinga u tim rastvorima, brzinom polarizacije od 1mV/s, sa mešanjem i u odsustvu mešanja rastvora (slike 4. i 5.).

Pošto se na krivama polarizacije mesinga uočavaju pikovi koji odgovaraju građenju oksida bakra, u ovom radu je vršena i polarizacija bakra u istim rastvorima, radi poređenja (slike 3. i 6.).



Slika 3. Polarizacione krive bakra u rastvoru natrijum-tetraborata i hloridnih jona koncentracija: 0.010, 0.050 i 0.100 mol/dm³, snimljeno posle 1h stajanja elektrode u rastvoru sa mešanjem; pH=1; w=1mV/s

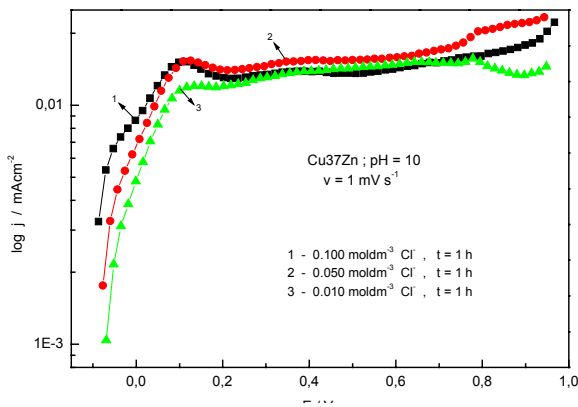


Slika 4. Polarizacione krive mesinga Cu37Zn u rastvoru natrijum-tetraborata i hloridnih jona koncentracija: 0.010, 0.050 i 0.100 mol/dm³, snimljeno posle 1h stajanja elektrode u rastvoru sa mešanjem; pH=10.0; w=1mV/s

Na polarizacionim krivama bakra (slika 3.) jasno se uočavaju i prvi i drugi pik, koji odgovaraju građenju Cu₂O i CuO. Gustine struja za prve pikove rastu sa porastom koncentracije hlorida pri čemu je nađeno da one iznose 0.017, 0.018 i 0.026 mA/cm² za koncentracije hlorida 0.010, 0.050 i 0.100 mol/dm³, respektivno. Ovo jasno ukazuje na aktivaciono delovanje hlorida na koroziju bakra. Određeni su i Tafelovi nagibi koji su slični i iznose 88, 87 i 84 mV/dekade. Ovo može da ukaže na to da se bakar rastvara sa difuzionom kontrolom

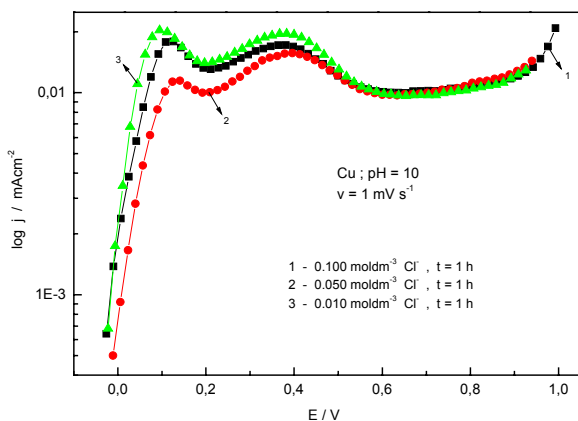
gradeći CuCl₂⁻ jone [32,33]. Takođe je uočeno da se potencijali prvih pikova pomeraju u negativnu oblast sa porastom koncentracije hlorida i da imaju vrednosti 0.143, 0.140 i 0.111 V vs. SCE za ispitivane koncentracije: 0.010, 0.050 i 0.100 mol/dm³, respektivno. U radu [27] autori sugerišu mogućnost stvaranja i CuCl na prvom pik pri čemu konstatuju da se sa porastom koncentracije hlorida potencijal pika pomera u negativnu oblast., što je u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima prezentiranim u ovom radu. Na višim potencijalima 0.400, 0.500 i 0.600 V vs. SCE nađeni su redovi u odnosu na koncentraciju hlorida 0.152, 0.158 i 0.085, respektivno. To govori da na tim potencijalima na brzinu rastvaranja bakra utiče prisustvo hloridnih jona, ali ne u velikoj meri.

Sa krivih polarizacije mesinga (slika 4.) u okolini korozionog potencijala naziru se promene anodne gustine struje, koje za koncentraciju hlorida od 0.100 mol/dm³ prelaze u formu pika. Do tog pika teče rastvaranje cinka (decinkacija) i stvaranje rastvornih formi bakra(I). Na svim krivama jasno se uočava prvi pik koji odgovaraju građenju Cu₂O, pri čemu se vidi da se sa porastom koncentracije hlorida, gustine struje tih pikova dosta smanjuju, za razliku od bakra, gde se gustine struje pikova povećavaju. Ovo verovatno ukazuje da na tim potencijalima, pored građenja Cu₂O teče i građenje CuCl, koji blokira površinu mesinga pa se zbog toga smanjuje gustina struje pikova. Očito je da cink u leguri Cu37Zn doprinosi stvaranju sloja produkata na mesingu, što dovodi do smanjenja anodnih gustina struja. Na višim potencijalima: 0.400, 0.500 i 0.600 V vs. SCE, nađeni su negativni redovi u odnosu na koncentraciju hloridnih jona, koji u svim slučajevima iznose približno -0.260. U svojim istraživanjima Morales sa saradnicima [18-20] ispituje elektrohemijsko ponašanje mesinga u baznoj sredini, na sobnoj temperaturi i pri pH=9.0, a kod različitih koncentracija hloridnih jona, objašnjavajući pasivaciju mesinga formiranjem kompleksnog pasivnog sloja ZnOxH₂O/Cu₂O-CuO. Postojanje više komponenata na pasivnoj površini elektrode, primenom metoda ciklične voltametrije i X-ray difrakcije, u ispitivanju elektrohemijskog ponašanja mesinga sa različitim sadržajem cinka, u rastvorima hlorida, na pH=6.6, a u prisustvu vazduha, takođe je potvrdio, u svom radu [17] Abd El Rehim sa saradnicima. Tafelovi nagibi, u oblasti potencijala građenja Cu₂O, iznose 79, 98 i 162 mV/dekade, za koncentracije 0.010, 0.050 i 0.100 mol/dm³ Cl⁻ jona, respektivno. Porast Tafelovog nagiba, takođe ukazuje da se na višim koncentracijama hlorida mesing pokriva slojem čvrstih produkata.



Slika 5. Polarizacione krive mesinga Cu37Zn u rastvoru natrijum-tetraborata i hloridnih jona koncentracija: 0.010, 0.050 i 0.100 mol/dm³, snimljeno posle 1h stajanja elektrode u rastvoru bez mešanja; pH = 10.0; w=1mV/s

Sa krivih anodne polarizacije mesinga u rastvorima bez mešanja (slika 5.) vidi se da je uticaj hloridnih jona manje izražen i da se dobijaju manje gustine struja u ispitivanom opsegu potencijala. Takođe, drugi pik je manje izražen za razliku od prvog pika. Tafelovi nagibi (0.186, 0.279 i 0.353 mV/dekade, za koncentracije 0.010, 0.050 i 0.100 mol/dm³Cl) ukazuju na postojanje pasivnog sloja na površini mesinga, što i prouzrokuje manje gustine struja na višim potencijalima. Uopšteno se može reći da odsustvo mešanja, u prisustvu hloridnih jona, dovodi do jače pasivacije mesinga. Voltamogrami koji su dobijeni polarizacijom bakra u rastvoru bez mešanja, u rastvoru hlorida (Slika 6.), ne pokazuju neka velika odstupanja u pogledu ponašanja bakra, s tom razlikom što je uticaj hlorida prilikom mešanja bolje definisan (slika 3.).



Slika 6. Polarizacione krive bakra u rastvoru natrijum-tetraborata i hloridnih jona koncentracija: 0.010, 0.050 i 0.100 mol/dm³, snimljeno posle 1h stajanja elektrode u rastvoru bez mešanja; pH=10; w=1mV/s

Ponašanje Cu37Zn u rastvoru natrijum-tetraborata i u prisustvu benzotriazola

Elektrohemijsko ponašanje legure Cu37Zn u rastvoru natrijum-tetraborata i u prisustvu različitih koncentracija inhibitora benzotriazola (10⁻¹%, 10⁻²%, 10⁻³% i 10⁻⁴%) dato je na slici 7.

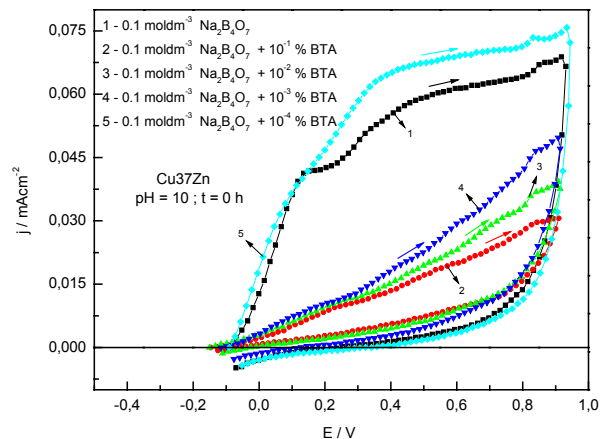
Potenciodinamičke krive (2, 3, 4) ispitivane elektrode na ovoj slici pokazuju da se vrednosti gustina struje u rastvoru natrijum-tetraborata sa različitim koncentracijama BTA smanjuju u odnosu na gustinu struje koja je dobijena pri polarizaciji u rastvoru natrijum-tetraborata bez inhibitora BTA (kriva 1). Na tim krivama ne vidi se postojanje pikova koji bi odgovarali nastajanju oksida bakra, što govori o inhibitorskom delovanju BTA. U tabeli 1 su prikazane vrednosti stepena pokrivenosti za različite koncentracije benzotriazola na potencijalima 0.000, 0.100, 0.200, 0.400 i 0.600V vs. SCE. Stepenn pokrivenosti (θ) je izračunavan po sledećoj formuli:

$$\theta = (j_0 - j) / j_0$$

gde je:

j_0 - gustina struje u rastvoru bez inhibitora

j - gustina struje u rastvoru sa inhibitorom



Slika 7. Polarizacione krive mesinga Cu37Zn u rastvoru natrijum-tetraborata sa odavanjem različitih koncentracija benzotriazola (10⁻¹%, 10⁻²%, 10⁻³%, 10⁻⁴%), snimano odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor pH = 10.0; w = 10mV/s

Iz table 1. se vidi da stepenn pokrivenosti raste sa porastom koncentracije BTA i da ima najveću vrednost na potencijalu od 0.100V vs. SCE za sve ispitivane koncentracije BTA. Na potencijalu od 0.000V vs. SCE stepenn pokrivenosti je nešto manji,

a to se može tumačiti time što se Cu-BTA film bolje gradi na oksidnoj površini [34], a oksida, Cu₂O, ima manje na potencijalu 0.000 V vs. SCE. Na višim potencijalima od 0.100V vs. SCE, sa porastom vrednosti potencijala stepen pokrivenosti opada. Na tim potencijalima Cu(I), koji se nalazi u sastavu zaštitnog filma, prevodi se u više oksidaciono stanje što može da utiče na stabilnost Cu-BTA filma, a ujedno i na smanjenje stepena pokrivenosti.

Tabela 1. Uticaj koncentracije BTA na stepen pokrivenosti (θ) elektrode Cu₃₇Zn, na potencijalima 0.000, 0.100, 0.200, 0.400 i 0.600V vs. SCE

Potential, V vs. SCE	θ , % (10 ⁻¹ %BTA)	θ , % (10 ⁻² % BTA)	θ , % (10 ⁻³ % BTA)
0.000	81.29	76.26	73.74
0.100	85.07	82.80	79.26
0.200	80.38	78.82	76.10
0.400	75.80	72.99	67.66
0.600	67.37	62.26	52.18

Zaštitno dejstvo inhibitora benzotriazola se može tumačiti formiranjem zaštitnog filma na površini mesinga Cu₃₇Zn, koji sadrži benzotriazol [15,16,22], a koji je veoma stabilan i postojan i karakteriše se sadržajem multislojeva [Cu(I)BTA]_n kompleksa. Slika 7. pokazuje da se ovo zaštitno dejstvo benzotriazola u baznoj sredini, kod mesinga Cu₃₇Zn, na pH=10.0, uočava do koncentracije BTA od 10⁻³%. Daljim smanjenjem koncentracije benzotriazola uočava se porast vrednosti gustine struja, odnosno, nepostojanje zaštitnog dejstva inhibitora benzotriazola (kriva 5 na slici 7). Ovaj negativan uticaj BTA može se objasniti na sledeći način. Na krivoj 1 na potencijalu oko 0.100V vs. SCE postoji pik koji odgovara građenju bakar(I)-oksida. Taj sloj može da, pri povećanju potencijala, utiče na vrednosti gustina struje tako što bi bez postojanja tog sloja, gustine struje bile veće. U prisustvu BTA niske koncentracije, na površini mesinga se verovatno gradi zaštitni sloj koji sprečava građenje bakar(I)-oksida, a istovremeno taj sloj verovatno nema dovoljno zaštitno dejstvo, pa se zbog toga dobijaju veće gustine struje nego u slučaju kada se mesing polarizuje bez prisustva BTA tih koncentracija. Ovo bi značilo da Cu₂O ima nešto jače zaštitno dejstvo od BTA niskih koncentracija.

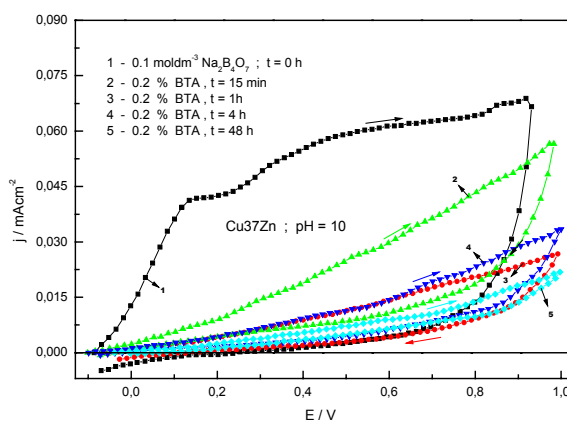
Pored prethodnih ispitivanja, uticaj benzotriazola je ispitivan, tako što je elektroda od mesinga potopana u rastvor tog inhibitora, koncentracije 0.2% i držana odgovarajuće vreme (15 min, 1h, 4h,

48h) u datom rastvoru. Nakon stajanja, elektroda je ispirana destilovanom vodom i prenošena u rastvor natrijum-tetraborata u kome je vršena polarizacija (slika 8).

Potenciodinamičke krive (slika 8.) pokazuju da su vrednosti gustina struja (krive 2,3,4,5) znatno manje u odnosu na gustinu struje do koje se došlo polarizacijom u rastvoru natrijum-tetraborata bez inhibitora (kriva 1). Generalno se može reći, da su stepeni pokrivenosti, u ovom slučaju (tabela 2), veći na uzorcima koji su duže stajali u rastvoru BTA. Verovatni razlog za ovo je građenje debljeg zaštitnog filma.

Tabela 2. Uticaj vremena izlaganja Cu₃₇Zn legure u rastvoru 0.2% BTA na stepen pokrivenosti elektrode (θ), na potencijalima 0.000, 0.100, 0.200, 0.400 i 0.600V vs. ZKE

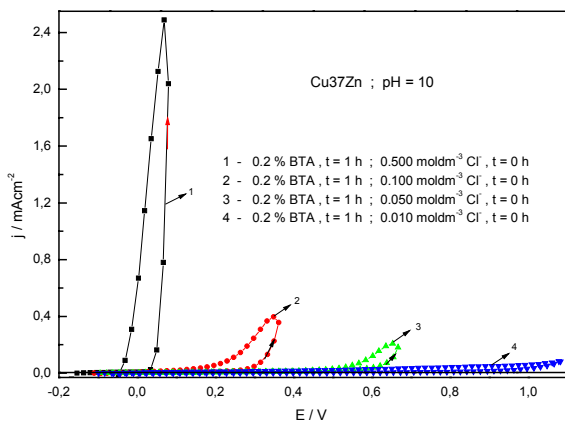
Potencijal V vs. ZKE	θ , % t = 15 min	θ , % t = 1 h	θ , % t = 4 h	θ , % t = 48 h
0.000	81.92	94.18	89.94	97.80
0.100	84.51	94.03	92.48	97.07
0.200	78.64	90.28	89.76	94.32
0.400	66.65	84.16	83.44	90.02
0.600	51.69	76.69	76.69	85.33



Slika 8. Polarizacione krive mesinga Cu₃₇Zn u rastvoru BTA koncentracije 0.2%. Elektroda je stajala odgovarajuće vreme (15 min, 1 h, 4 h, 48 h) u rastvoru 0.2% BTA, ispirana destilovanom vodom i prenošena u rastvor natrijum-tetraborata u kome je vršena polarizacija ; pH=10; w=10mV/s

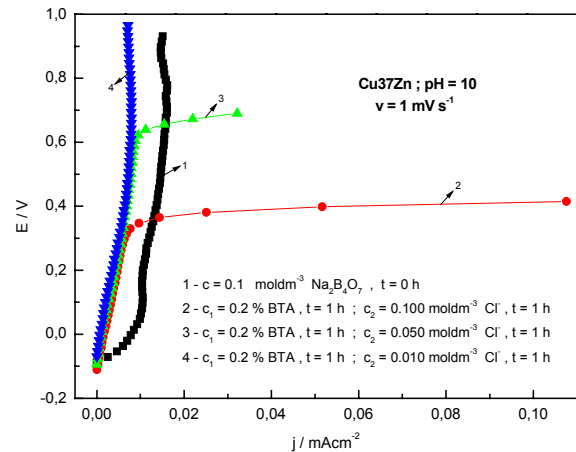
Polarizacija mesinga, nakon stajanja od 1h u rastvoru 0.2% BTA, vršena je i u rastvorima natrijum-tetraborata sa različitim sadržajem hlorida, odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor, brzinom polarizacije 10 mV/s (slika 9) i nakon stajanja od 1h u rastvorima natrijum-tetraborata i hlorida

različitih koncentracija sa $w = 1 \text{ mV/s}$ (slika 10). Sa slike 9. se jasno vidi da sa porastom koncentracije hloridnih jona dolazi do proboja zaštitnog filma na mesingu. Samo najniža koncentracija Cl^- -jona (0.010 mol/dm^3) nije imala efekta na destabilizaciju filma (kriva 4). Pored toga, može se primetiti da je zaštitni sloj u okolini korozionog potencijala bio otporan na dejstva hloridnih jona svih ispitivanih koncentracija. Dejstvo hloridnih jona ogleda se u pojavi piting korozije što se manifestuje pomeranjem piting potencijala u negativnu oblast. Na slici 10. se vidi dejstvo hlorida na zaštitni sloj Cu-BTA. U rastvorima hlorida koncentracije 0.100 mol/dm^3 i 0.050 mol/dm^3 javlja se piting potencijali sa vrednostima 0.360 i 0.605 V vs. SCE , respektivno. Jedino je na ispitivanoj koncentraciji hlorida od 0.010 mol/dm^3 zaštitni sloj bio otporan.

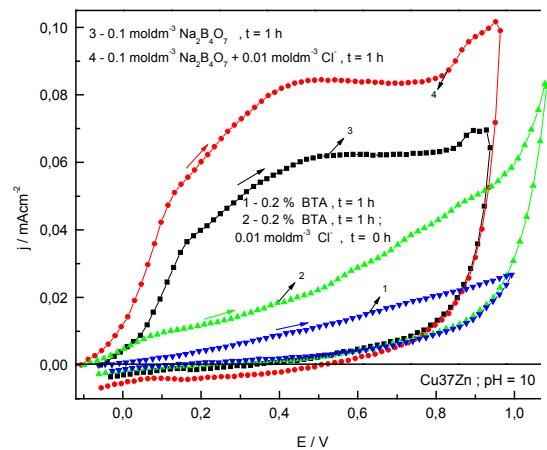


Slika 9. Polarizacione krive mesinga Cu37Zn koji je stajao 1h u rastvoru 0.2% BTA, ispiran destilovanom vodom i prenošen u rastvore natrijum-tetraborata koji su državali različite koncentracije hloridnih jona (0.010 , 0.050 , 0.100 i 0.500 mol/dm^3) u kojima je odmah vršena polarizacija; $\text{pH}=10.0$; $w=10 \text{ mV/s}$

Generalno, slika 11. pokazuje da su vrednosti gustina struja nakon tretiranja mesinga Cu37Zn rastvorom 0.2 % benzotriazola (krive 1 i 2) dosta manje od vrednosti gustina struja koje se dobijaju polarizacijom mesinga u rastvoru natrijum-tetraborata (kriva 3), kao i u rastvoru natrijum-tetraborata koji sadrži hloridne jone, a ne sadrži inhibitor (kriva 4). Voltamogrami su snimani posle vremena od 60 minuta stajanja elektrode u ispitivanim rastvorima. Osim zaštitnog dejstva benzotriazola, slika 11. potvrđuje i aktivaciono dejstvo hloridnih jona. Hloridi značajno razaraju površinu elektrode u slučaju kada ona nije zaštićena inhibitorom (kriva 4), a znatno manje kada se na površini ispitivane elektrode formira polimerni film Cu-BTA (kriva 2).



Slika 10. Polarizacione krive mesinga Cu37Zn koji je stajao 1h u rastvoru 0.2% BTA, ispiran destilovanom vodom i prenošen u rastvore natrijum-tetraborata koji su sadržavali različite koncentracije hloridnih jona (0.010 ; 0.050 i 0.100 mol/dm^3) u kojima je polarizacija vršena nakon vremena od 1h; $\text{pH}=10.0$; $w=1 \text{ mV/s}$



Slika 11. Polarizacione krive mesinga Cu37Zn na $\text{pH}=10.0$ pri $w=10 \text{ mV/s}$, 1 - Elektroda je stajala 1h u rastvoru 0.2% benzotriazola, zatim je ispirana destilovanom vodom i prenetu u rastvor natrijum-tetraborata u kome je odmah izvršena polarizacija, 2 - Elektroda je stajala 1h u rastvoru 0.2% benzotriazola, zatim je ispirana destilovanom vodom i prenetu u rastvor natrijum-tetraborata koji je sadržavao $0.010 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$ -jona, u kome je odmah izvršena polarizacija, 3 - Elektroda je stajala 1h u rastvoru natrijum-tetraborata, nakon čega je u datom rastvoru izvršena polarizacija, 4 - Elektroda je stajala 1 h u rastvoru natrijum-tetraborata koji je sadržavao hloridne jone koncentracije 0.010 mol/dm^3 , nakon čega je u navedenom rastvoru izvršena polarizacija

ZAKLJUČAK

Na osnovu izvedenih eksperimenata, analize i obrade dobijenih rezultata može se reći da legura Cu37Zn podleže elektrohemijskoj koroziji u rastvoru natrijum-tetraborata, u baznoj sredini, na pH=10.0, kao i u rastvorima natrijum-tetraborata sa različitim sadržajem hloridnih jona. Ustanovljeno je da dužim stajanjem elektrode u rastvoru čistog natrijum-tetraborata dolazi do decinkacije mesinga. Duže vreme izloženosti elektrode od mesinga Cu37Zn rastvorima natrijum-tetraborata i hloridnih jona ukazalo je na aktivaciono dejstvo hloridnih jona. Sa povećanjem koncentracije Cl⁻-jona u rastvoru natrijum-tetraborata gde je zastupljeno mešanje, na površini elektrode se stvara deblji sloj produkata korozije koji usporava rastvaranje mesinga.

Zaštitni efekat inhibitora benzotriazola je uočen u okolini korozionog potencijala kod korišćenih koncentracija inhibitora, izuzev koncentracije od 10⁻⁴%. Benzotriazol se potvrdio kao dobar inhibitor korozije mesinga Cu37Zn, kako u rastvoru natrijum-tetraborata, tako i u rastvorima natrijum-tetraborata i hloridnih jona različitih koncentracija. Zaštitno dejstvo BTA se može tumačiti formiranjem zaštitnog filma na površini legure koji sadrži benzotriazol. Stepni pokrivenosti (θ) bili su veći kod uzoraka koji su duže stajali u rastvoru inhibitora, kao i u rastvorima BTA viših koncentracija, a sve zbog građenja debljeg zaštitnog filma na površini elektrode. Eksperimenti su pokazali da hloridni joni značajno razaraju površinu elektrode od mesinga Cu37Zn kada ona nije zaštićena inhibitorom, a znatno manje kada se na površini formira polimerni film Cu-BTA.

LITERATURA

- [1] D. Tromans and J.C.Silva, *Corrosion Science*, 53,1(1997)19
- [2] D. Tromans, *Journal of the Electrochemical Society*, 145,3(1998)44
- [3] G. Xue and J. Ding, *Applied Surface Science*, 40 (1990) 327
- [4] S. F. L. A. Da Costa, S.M.L.Agostinho and J.C.Rubin, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 295, 1 – 2 (1990) 203
- [5] P. Spathis, I. Poullos, *Corrosion Science*, 37, 5 (1995) 673
- [6] S.Manov, F.Noli, A.M.Lamazouere and L. Aries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 8 (1999) 995
- [7] V. Sirtori, F. Zambou and L. Lombardi, *Journal of Electronic Materials*, 29,4(2000)463
- [8] M. Sayed Sayed, A. Ashour ElSayed and G. Ateya Badr, *Corrosion Science*, 36, 2 (1994) 221
- [9] H. S. Hegazy, E. A. Ashour and B. G. Ateya, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 11 (2001) 1261
- [10] E. A. Ashour, H. S. Hegazy and B. G. Ateya, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 5 (2000) 1767
- [11] H. C. Shih and R. J. Tzou, *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 4 (1991) 958
- [12] H. C. Shih and R. J. Tzou, *Corrosion Science*, 35, 1 (1993) 479
- [13] J. C. Oung, C. K. Lee and H. C. Shih, *Corrosion Prevention and Control*, 44, 4 (1997) 106
- [14] R. Fuentealba and J. L. Gautier, *Revista de Metalurgia*, 20, 3 (1984) 185
- [15] V. Otieno-Alego, G. A. Hope, T. Notoya and D. P. Schweinsberg, *Corrosion Science*, 38, 2 (1996) 213
- [16] P. Jinturkar, Y. C. Guan and K. N. Han, *Corrosion*, 54, 2 (1998) 106
- [17] S. S. Abd El Rehim, F. H. Assaf, El-Saed and A.Zaky, *British Corrosion Journal*, 30, 4 (1995) 297
- [18] J. Morales, G. T. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza and A. J. Arvia, *Corrosion Science*, 37, 2 (1995) 211
- [19] J. Morales, P. Esparza, G. T. Fernandez, S. Gonzalez, J. E. Garcia, J. Caceres, R. C. Salvarezza and A. J. Arvia, *Corrosion Science*, 37, 2 (1995) 231
- [20] J. Morales, G.T.Fernandez, S.Gonzalez, P.Esparza, R.C. Salvarezza and A.J.Arvia, *Corrosion Science*, 40, 2 – 3 (1998) 177
- [21] O. Forsen, J. Aromaa and J. Kukkonen, *Materials Science Forum*, 289-292, 1 (1998) 413
- [22] A. M. Fenelon and C. B. Breslin, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 5 (2001) 509
- [23] M. M. Antonijevic, S. M. Milic and A. I. Kostov, XVIII Jugoslovenski simpozijum o koroziji i zastiti materijala, Knjiga radova (2002) 64

- [25] M.A.Quraishi, I.H.Farooqi and P.A.Saini, *British Corrosion Journal*, 35, 1 (2000) 78
- [26] H. Martin, P. Carro, C. A. Hernandez, J. Morales, G. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza and A. J. Arvia, *Journal of Physical Chemistry B.*, 104, 34 (2000) 8229
- [27] P. Druska and H. H. Strehblow, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 335 (1992) 55
- [28] D. Tromans and R. Sun, *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 11 (1991) 3235
- [29] G. Bertrand, E. Rocca, C. Savall, C. Rapin, J. C. Labrune and P. Steinmetz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489 (2000) 38
- [30] F. H. Assaf, S.S. Abd El-Rehim and A. M. Zaky, *British Corrosion Journal*, 36, 2 (2001) 143
- [31] K. M. Ismail, S. S. El-Egamy and M. Abdelfatah, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 6 (2001) 663
- [32] R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubim and S. M. L. Agostinho, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 535 (2002) 75
- [33] A. L. Bacarella and J. C. Griess, Jr, *Journal of the Electrochemical Society*, 120 (1973) 459
- [34] H. P. Lee and K. Nobe, *Journal of the Electrochemical Society*, 133, (1986) 2035
- [35] G. W. Poling, *Corrosion Science*, 10 (1970) 359

SUMMARY

ANODIC BEHAVIOUR OF BRASS IN ALKALINE SOLUTION IN PRESENCE OF BENZOTRIAZOLE AND CHLORIDE IONS

This paper describes an investigation of the corrosion behaviour of Cu37Zn brass in a solution of sodium tetraborate, at pH = 10.0, with the addition of chloride ions and benzotriazole inhibitor (BTA). The application of cyclic voltammetry has led to the conclusion that the anodic current densities increase with increase in immersion time in sodium tetraborate solution as well as in solutions of sodium tetraborate containing chloride ions of various concentrations. The values of anodic current density are considerably smaller in sodium tetraborate solutions with the addition of benzotriazole (BTA) compared with those in the inhibitor-free solution.

The study also analyses the electrochemical behavior of Cu37Zn brass at various times of alloy exposure to BTA solution, as well as its behavior in BTA solutions of various concentrations. Also, the study describes the electrochemical behavior of Cu37Zn brass after the effect of Cl⁻ ions, but subsequent to the formation of a polymeric protective film on the electrode surface.