

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

Originalni naučni rad
UDC:

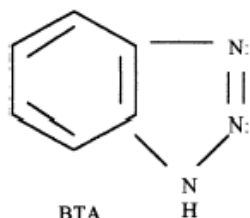
Uticaj inhibitora benzotriazola na koroziono ponašanje legure CuAlNiCrSi u baznoj sredini

U ovom radu su vršena istraživanja u cilju određivanja korozionog ponašanja legure CuAlNiCrSi, u rastvoru natrijum-tetraborata, na pH=10, pri dodatku inhibitora benzotriazola (BTA). Primenom metode ciklične voltametrije nađeno je da su vrednosti anodnih gustina struje znatno manje u rastvorima natrijum-tetraborata (boraksa) sa dodatkom benzotriazola, u odnosu na gustinu struje dobijenu polarizacijom legure u rastvoru čistog boraksa. U radu je analiziran uticaj benzotriazola pri različitim vremenima izloženosti legure rastvorima BTA (0,2% BTA + 0,1 mol/dm³ boraksa) na elektrohemijско ponašanje ispitivane legure. Osim toga, u radu je ispitivan i uticaj hloridnih jona na korozijsko ponašanje legure CuAlNiCrSi u rastvorima boraksa koji su sadržavali hloride različitih koncentracija, kao i njeno ponašanje nakon dejstva Cl⁻-jona, ali posle obrazovanja polimernog zaštitnog filma na površini elektrode.

Cljučne reči: benzotriazol, legura CuAlNiCrSi, korozijska

UVOD

Legura CuAlNiCrSi pripada grupi bakarnih legura [1,2] sa širokom mogućnošću primene u industriji (rudarstvo, mašingradnja, elektromašinstvo, hemijska industrija). Posebno je značajna mogućnost zamene berilijumske bronzе ovom legurom, u cilju izbegavanja štetnog uticaja na ljudsko zdravlje. U toj leguri najviše ima bakra (Cu–77,86%) pa se pretpostavlja da će imati slične elektrohemijske karakteristike kao i taj metal. U ovom radu će se ispitivati anodno ponašanje te legure u rastvorima natrijum-tetraborata u prisustvu i odsustvu hloridnih jona. Ispitivaće se i uticaj benzotriazola kao inhibitora jer se ova supstanca često koristi za inhibiranje korozijskih procesa koji se odvijaju na površini bakra [3].



Adresa autora: Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu, Poštanski fah 50, 19210 Bor Srbija

EKSPERIMENTALNI DEO

Za ispitivanje uticaja inhibitora benzotriazola na koroziono ponašanje legure bakra CuAlNiCrSi u baznoj sredini, korišćena je aparatura kod koje je potencijostat preko AD-kartice bio vezan direktno na računar. Kao radna elektroda korišćena je elektroda od legure CuAlNiCrSi, površine 0,49 cm², dobijena specijalnim postupkom livenja-livenjem naviše, sastava: Cu–77,86%; Al–12,13%; Ni–8,58%; Cr–0,27%; Si–0,82%. Pre svakog merenja, radna elektroda je polirana, ispirana destilovanom vodom i sušena. Referentna elektroda je bila ZKE, a pomoćna od platine. Od metoda su korišćene: merenje potencijala otvorenog kola i ciklična voltametrija. Ciklični voltamogrami su snimani nakon merenja vrednosti korozijskog potencijala u anodnom smeru. Sva merenja su izvedena pri brzini polarizacije od 10 mV/s.

Elektrohemijско ponašanje legure CuAlNiCrSi u prisustvu benzotriazola, C₆H₄N₃H, ispitivano je tako što je: **a**) elektroda stajala određeno vreme u 0,2% benzotriazolu (15 min, 1 h, 4 h, 48 h), zatim isprana destilovanom vodom i prenetu u rastvor 0,1 mol/dm³ boraksa, u kome je odmah izvedena polarizacija; **b**) elektroda stajala 1h u 0,2% benzotriazolu, isprana destilovanom vodom i prenošena u rastvor boraksa koji je sadržavao hloridne jone (0,01; 0,05; 0,10; 0,50 mol/dm³ Cl⁻) u kome je odmah vršena polarizacija; **c**) vršena polarizacija

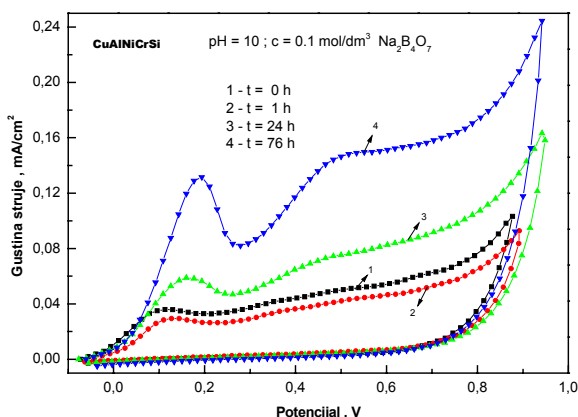
odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor BTA različitim koncentracija ($10^{-1}\%$; $10^{-2}\%$; $10^{-3}\%$; $10^{-4}\%$; $10^{-5}\%$ BTA u $0,1\text{mol/dm}^3$ boraksu).

Radi što boljeg sagledavanja uticaja inhibitora BTA na koroziono ponašanje legure CuAlNiCrSi u baznoj sredini, u radu su vršena ispitivanja u rastvoru boraksa koncentracije $0,1\text{mol/dm}^3$ ($\text{pH}=10$) i rastvorima boraksa koji su sadržavali različite koncentracije hloridnih jona ($0,001$; $0,005$; $0,010$; $0,050$; $0,100\text{mol/dm}^3 \text{Cl}^-$), bez prisustva benzotriazola. Snimanja polarizacionih krivih su vršena odmah nakon uranjanja u navedene rastvore ili nakon određenih vremena stajanja elektrode u tim rastvorima (1, 6, 24, 76 h), radi sagledavanja uticaja vremena na koroziju ispitivane elektrode.

REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA

Uticaj izloženosti CuAlNiCrSi legure rastvoru natrijum-tetraborata i vazduhu

Sa voltamograma za CuAlNiCrSi elektrodu u rastvoru boraksa, koncentracije $0,1\text{mol/dm}^3$, pri različitim vremenima stajanja (0, 1, 24 i 76h), se vidi da sa povećanjem vremena stajanja u rastvoru boraksa dolazi do porasta vrednosti gustina struje (slika 1). Odstupanje se uočava u slučaju kada elektroda stoji 1 h u ispitivanom rastvoru, kada dolazi do blage pasivacije legure pri čemu se dobijaju najniže vrednosti gustina struje. Na voltamogramima se takođe uočava postojanje dva pika, pri čemu se kod svih vremena stajanja elektrode u rastvoru boraksa, jasnije ispoljava prvi pik. Na osnovu literaturnih podataka [4,5], E-pH dijagrama, kao i na osnovu vrednosti potencijala pikova, može se reci da oni odgovaraju građenju bakar (I)-oksida i bakar (II)-oksida.



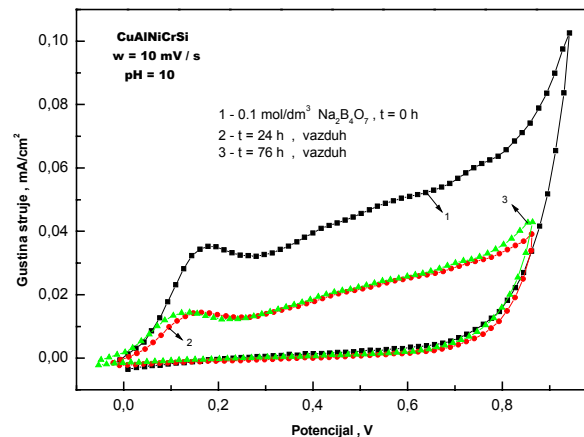
Slika 1 - Polarizacione krive legure CuAlNiCrSi u rastvoru $0,1\text{mol/dm}^3$ boraksa pri različitim vremenima stajanja elektrode u tom rastvoru: 1-0h, 2-1h, 3-24h i 4-76h, $\text{pH}=10$; $w=10\text{mV/s}$

U tabeli 1. su date vrednosti korozionih potencijala, gustine struje i potencijala prvih pikova ispitivane elektrode u rastvoru $0,1\text{mol/dm}^3$ boraksa, pri različitim vremenima stajanja elektrode u rastvoru. Iz tabele 1. se vidi da sa porastom vremena stajanja elektrode u rastvoru boraksa, rastu vrednosti gustina struja pikova na voltamogramima, a da postoji i pravilnost u pomeranju vrednosti potencijala pikova.

Tabela 1 - Vrednosti korozionih potencijala, gustina struje i potencijala prvih pikova CuAlNiCrSi elektrode, sa vremenom, u $0,1\text{mol/dm}^3$ boraksu; $\text{pH}=10$; $w=10\text{mV/s}$

Vreme, h	0	1	24	76
E_{corr} , V	-0,073	-0,059	-0,077	-0,061
j , mA/cm^2	0,036	0,029	0,059	0,132
E, V	0,113	0,144	0,160	0,194

Prilikom stajanja ispitivane legure na vazduhu u dužini trajanja od 24h i 76h (slika 2) i naknadne polarizacije u rastvoru boraksa, koncentracije $0,1\text{mol/dm}^3$ dolazi do smanjenja anodnih struja u odnosu na anodne struje koje su zabeležene prilikom polarizacije CuAlNiCrSi legure koja je odmah nakon poliranja uronjena u rastvor boraksa ($t=0\text{h}$). Ovo ukazuje da se površina legura prekriva slojem oksidacionih produkata (oksidi bakra) stvorenih u reakciji sa vazдушnim kiseonikom.



Slika 2. Polarizacione krive legure CuAlNiCrSi u rastvoru $0,1\text{mol/dm}^3$ boraksa koja je prethodno izlagana na vazduhu: 1- $t=0\text{h}$, 2-24h i 3-76h; $\text{pH}=10$; $w=10\text{mV/s}$

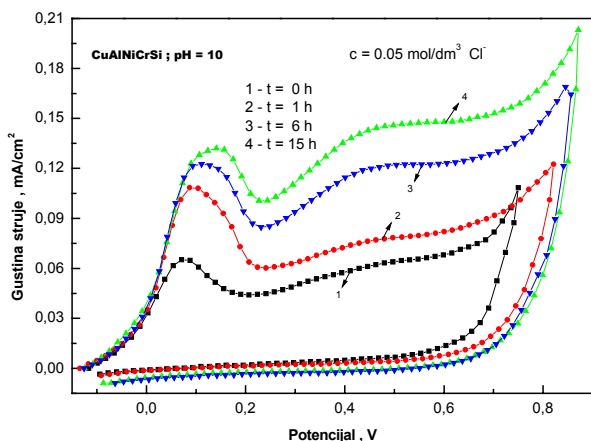
Uticaj hloridnih jona

U rastvoru natrijum-tetraborata koji je sadržao hloridne jone u koncentraciji od $0,05\text{mol/dm}^3$ ispitivana legura je držana 0, 1, 6 i 15h, a zatim je

vršena polarizacija. Sa slika 3 se uočava da su dobijene veće anodne struje u poređenju sa strujama koje su dobijene polarizacijom CuAlNiCrSi legure u čistom rastvoru boraksa (slika 1). Ovo nesumnjivo ukazuje na aktivatorsko dejstvo hloridnih jona koje se može prikazati sledećim jedančinama [6]:



Anodno rastvaranje bakra je kontrolisano elektrohemijskim rastvaranjem bakra i difuzijom rastvornih formi CuCl_2^- u masu rastvora [7]. Sa Slike 3 se uočava da dolazi do pomeranja prvog pika koji odgovara gradjenju Cu_2O sa vremenom, usled veće debljine oksidacionog produkta.

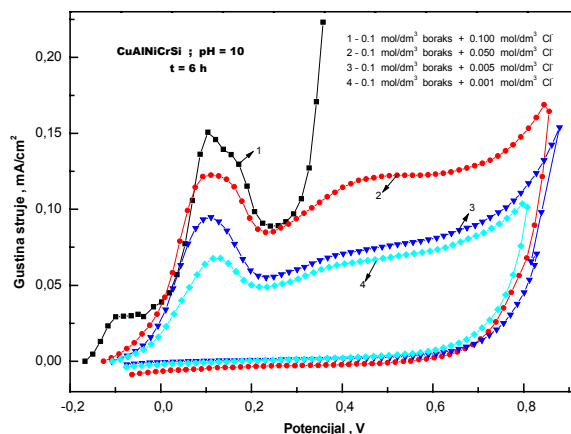


Slika 3. Polarizacione krive legure CuAlNiCrSi u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraksa koji je sadržao hloridne jone ($C_{\text{Cl}^-} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$); vreme izloženosti legure 1-0h, 2-1h, 3-6h i 4-15h; $\text{pH}=10$; $w=10 \text{ mV/s}$

Na voltamogramima legure CuAlNiCrSi u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraksa koji je sadržao različite koncentracije hloridnih jona ($0,001$; $0,005$; $0,050$; $0,100 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$), nakon stajanja elektrode od 6 sata u tim rastvorima i pri brzini polarizacije $w=10 \text{ mV/s}$, na $\text{pH}=10$ (tabela 2.), uočeno je da sa porastom koncentracije hloridnih jona u rastvoru boraksa, rastu i vrednosti gustina anodnih struja, kao i vrednosti gustina struja ispoljenih pikova na voltamogramima (slika 4). Ovu pravilnost moguće je tumačiti aktivacionim delovanjem hlorida. Potencijali prvih pikova u ovom slučaju se ne pomeraju u pozitivnu oblast.

Tabela 2: Vrednosti korozionih potencijala CuAlNiCrSi elektrode u rastvoru boraksa i Cl^- jona različitih koncentracija posle $t=0$, 1, 6h stajanja u njima; $\text{pH}=10$; $w=10 \text{ mV/s}$

Cl^- , mol/dm^3	0,001	0,005	0,050	0,100
E_{corr} , V ($t=0\text{h}$)	-0,105	-0,105	-0,116	-0,127
E_{corr} , V ($t=1\text{h}$)	-0,090	-0,091	-0,134	-0,158
E_{corr} , V ($t=6\text{h}$)	-0,107	-0,108	-0,126	-0,167



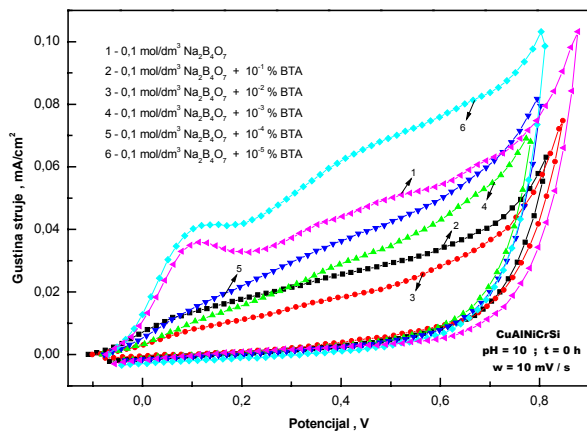
Slika 4. Polarizacione krive legure CuAlNiCrSi u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraksa koji je sadržavao hloridne jone 1-0,1 2-0,050, 3-0,005 i 4-0,001 mol/dm^3 ; vreme izloženosti legure 6h, $\text{pH}=10$; $w=10 \text{ mV/s}$

Kod potenciodinamičkih krivih za ispitivanu elektrodu u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraksa u koji su dodate različite koncentracije hloridnih jona, u katodnom delu voltamograma nisu uočeni pikovi, koji bi odgovarali redukciji nagrađenih oksida na površini elektrode, što je ukazalo na to da su procesi nastajanja tih oksida ireverzibilni. Sama površina elektrode je nakon potenciodinamičkih merenja bila znatno izmenjena, sa pitingom, koji je bio najizraženiji kod hloridnih jona najviše koncentracije.

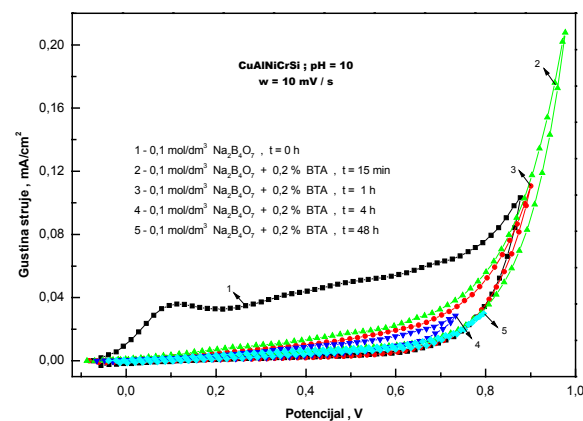
Uticaj benzotriazola

Elektrohemijsko ponašanje legure CuAlNiCrSi u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sa dodavanjem različitih koncentracija BTA dato je na slici 5. Potenciodinamičke krive ispitivane elektrode na ovoj slici pokazuju da se vrednosti gustina struje u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraksa sa različitim koncentracijama BTA smanjuju u odnosu na gustinu struje koja je nađena pri polarizaciji u rastvoru boraksa, bez inhibitora BTA. Merenja su pokazala da se vrednosti

korozionih potencijala ispitivane elektrode u rastvoru boraksa sa dodatkom BTA različitih koncentracija nalaze u intervalu od $-0,109\text{V}$ do $-0,065\text{V}$ i da rastu sa smanjenjem koncentracije inhibitora. Zaštitno dejstvo inhibitora se može tumačiti formiranjem zaštitnog filma na površini legure, koji sadrži benzotriazol [8]. Slika 5. pokazuje da se ovo zaštitno dejstvo u baznoj sredini, na $\text{pH} = 10$, kod elektrode CuAlNiCrSi , zapaža do koncentracije BTA od $10^{-4}\%$. Sa daljim opadanjem koncentracije BTA koji je dodavan $0,1\text{mol/dm}^3$ rastvoru boraksa ($10^{-5}\%$), uočava se značajan porast vrednosti gustine struja.



Slika 5: Polarizacione krive legure CuAlNiCrSi u rastvoru $0,1\text{mol/dm}^3$ boraksa sa dodavanjem različitih koncentracija benzotriazola, snimano odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor; $\text{pH}=10$; $w=10\text{ mV/s}$



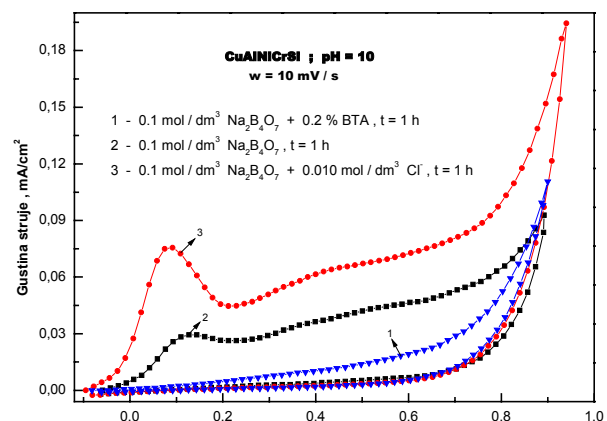
Slika 6: Polarizacione krive legure CuAlNiCrSi u rastvoru $0,1\text{ mol/dm}^3$ čistog boraksa i boraksa sa $0,2\%$ BTA, pri različitim vremenima stajanja (15min , 1h , 4h , 48h); $\text{pH}=10$; $w=10\text{ mV/s}$

Na slici 6. je prikazano dejstvo benzotriazola koncentracije $0,2\%$ na koroziju ispitivane legure u rastvoru $0,1\text{ mol/dm}^3$ boraksa, pri različitim vremenima stajanja elektrode (15min , 1h , 4h , 48h)

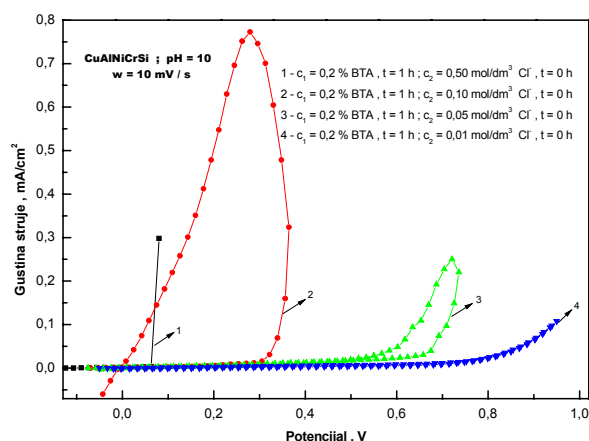
u ispitivanom rastvoru. Sa ove slike se vidi da i pri ovim uslovima BTA ima zaštitno dejstvo, i da se može koristiti kao inhibitor korozije.

Slika 7. prikazuje uticaj benzotriazola na koroziju ispitivane legure bakra, u baznoj sredini, na $\text{pH}=10$, u $0,1\text{mol/dm}^3$ boraksa. Vidi se da su vrednosti gustina struje nakon tretiranja elektrode $0,2\%$ rastvorom benzotriazola u rastvoru $0,1\text{mol/dm}^3$ boraksa (kriva 1) znatno manje od vrednosti gustina struje koje se dobijaju polarizacijom legure u rastvoru $0,1\text{mol/dm}^3$ boraksa (kriva 2), kao i u rastvoru boraksa koji je sadržavao hloridne jone koncentracije $0,01\text{mol/dm}^3$ (kriva 3). Voltamogrami su snimani posle vremena od 60 minuta stajanja elektrode u ispitivanim rastvorima. Osim zaštitnog dejstva benzotriazola, slika 7. potvrđuje i aktivaciono dejstvo Cl^- jona.

U radu je istraživano i elektrohemijsko ponašanje legure CuAlNiCrSi u baznoj sredini na taj način što je elektroda stajala 1 h u rastvoru $0,2\%$ BTA, zatim isprana destilovanom vodom i prenetu u rastvore boraksa koji su sadržavali različite koncentracije Cl^- jona ($0,01$; $0,05$; $0,10$; $0,50\text{ mol/dm}^3$), a u kojima je odmah vršena polarizacija. Sa slike 8. se vidi da BTA i u ovom slučaju ima zaštitno dejstvo, da se može koristiti kao inhibitor korozije, ali da nagrađeni zaštitni film na površini elektrode biva razoren pod uticajem hloridnih jona. Najveće vrednosti gustina struje dobijene su pri najvećoj koncentraciji Cl^- jona ($0,50\text{mol/dm}^3$). Posle dejstva hloridnih jona po površini elektrode se javljao piting, koji je bio najizražitiji kod najviše koncentracije hloridnih jona. Sa slike 8. se vidi da se sa porastom koncentracije Cl^- jona potencijal pitinga jako pomera u negativnu oblast.



Slika 7: Polarizacione krive legure CuAlNiCrSi u rastvoru $0,1\text{mol/dm}^3$ boraksa: 1) $c = 0,2\%$ BTA; 2) bez jona Cl^- ; 3) $c = 0,01\text{mol/dm}^3$ Cl^- ; $\text{pH} = 10$; $w = 10\text{ mV/s}$



Slika 8: Polarizacione krive legure CuAlNiCrSi koja je stajala 1 h u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraksa sa 0,2% BTA, ispirana destilovanom vodom i prenošena u rastvore boraksa koji je sadržavao različite koncentracije Cl jona, u kojima je odmah vršena polarizacija; $\text{pH}=10$; $w=10 \text{ mV/s}$

ZAKLJUČAK

Na osnovu izvedenih eksperimenata, analize i obrade dobijenih rezultata može se reći da legura CuAlNiCrSi podleže elektrohemijskoj koroziji u

rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraksa, kao i u rastvoru boraksa sa različitim koncentracijama Cl jona, a da je BTA dobar inhibitor korozije ispitivane legure u baznoj sredini, da značajno smanjuje vrednosti anodnih gustina struja u analiziranim sistemima.

LITERATURA

- [1] F. Zucchi, G. Trabaneli, C. Monticelli, Corrosion Science, 38 (1996) 147
- [2] G. Xue, J. Ding, Applied Surface Science, 40 (1990) 327
- [3] P. Spathis, I. Poullos, Corr. Sci., 37, 5(1995)673
- [4] D. Tromans, R. Sun, J. Electrochem. Soc., 138, 11 (1991) 3237
- [5] D. Tromans, J. Electrochem. Soc. 145, 3 (1998) 44
- [6] O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere, et al., J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2825.
- [7] A. L. Bacarella, J. C. Griess, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 459.
- [8] A. M. Fenelon, C. B. Breslin, J. Appl. Electrochemistry, 31 (2001) 509

SUMMARY

THE INFLUENCE OF BENZOTRIAZOLE ON CORROSION OF CUALNICRSI ALLOY IN ALKALINE SOLUTIONS

This work presents the influence of benzotriazole on corrosion of CuAlNiCrSi alloy in alkaline solutions. Test were carried out by electrochemical methods in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) solutions. Cyclic voltametry was used to determine the inhibitor benzotriazole efficiency.