

M. M. ANTONIJEVIĆ, M. PETROVIĆ
M. RADOVANOVIĆ, M. RADIČEVIĆ

Originalni naučni rad
UDC: 669.132.141=861

Elektrohemijsko ponašanje bakra u rastvoru boraksa u prisustvu 1-fenil-5-merkaptotetrazola

U ovom radu ispitivano je elektrohemijsko ponašanje bakra u rastvoru natrijum-tetraborata sa i bez dodatka hloridnih jona, kao i sa dodatkom inhibitora 1-fenil-5-merkaptotetrazola. Ispitivanje uticaja inhibitora vršeno je dodavanjem PMT različitih koncentracija (10^3 , 10^4 i $10^5 M$) rastvoru boraksa u kome su vršena elektrohemijska merenja. Uticaj PMT praćen je i držanjem Cu elektrode u rastvor inhibitora koncentracije 0,017M 5,15 i 60min. Nakon toga vršena su polarizaciona merenja u rastvoru boraksa. Uočeno je da PMT pokazuje bolja inhibitorska svojstva u slučaju kada je elektroda držana izvesno vreme u rastvor PMT, i tek nakon toga unošena u radni rastvor boraksa gde su i vršena polarizaciona merenja. Ispitivanja su pokazala da PMT odlično deluje kao inhibitor korozije u alkalnoj sredini. Adsorpcija PMT na površini bakarane elektrode pokorava se Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi.

Ključne reči: bakar, korozija, 1-fenil-5-merkaptotetrazol, natrijum-tetraborat

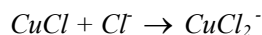
1.0. UVOD

Bakar je jedan od najvažnijih metala koji se koristi u industriji. Zbog svoje velike električne i termičke provodljivosti, mehaničke izdržljivosti, relativno plemenitih osobina kao i to da je otporan na uticaj atmosfere i mnogih hemikalija, ima široku primenu. Koristi se u elektronskoj industriji, komunikacijama, kao provodnik u električnim vodovima, pri izradi cevovoda za kućnu i industrijsku otpadnu vodu, kao toplotni provodnik, za izradu razmenjivača toplote, pri izradi žica, limova i nakita. Takođe, bakar ima i veliku primenu za dobijanje legura.

Zbog velikog industrijskog značaja kao i upotrebe u agresivnim sredinama bakar je pomno ispitivan od strane mnogih naučnika. Ispitivano je njegovo ponašanje u neutralnoj [1, 2, 3, 4], alkalnoj [5, 6, 7] i kiselj sredini [8-16]. Posebnu pažnju mnogih naučnika izaziva ponašanje bakra u sredinama koje sadrže hloridne jone [17-28]. Veruje se da anodno rastvaranje bakra u hloridnoj sredini zavisi od koncentracije prisutnih hlorida. Ako je koncentracija Cl^- niža od 1M rastvaranje bakra može se predstaviti kao [3, 17, 18]:



Adresa autora: Milan M. Antonijević, Tehnički fakultet Bor, Univerzitet u Beogradu, VJ 12, p. fah 50, Bor, Srbija



Veruje se da $CuCl_2^-$ kontroliše kinetiku anodnog rastvaranja bakra u rastvoru bez inhibitora. S druge strane pri koncentraciji hloridnih jona većoj od 1M stvaraju se kompleksi $CuCl_3^{2-}$ i $CuCl_4^{3-}$ [3, 21, 29].

Jedna od najvažnijih metoda u zaštiti bakra od korozije je primena organskih inhibitora kao što su azoli [7], triazoli [10] gde je najčešće korišćen benzotriazol [2, 16, 30, 31, 32], tetrazoli [34] među kojima najveću primenu imaju 1-fenil-5 merkaptotetrazol [8, 9, 33, 35, 36], zatim tiazoli [37], imidiazoli [38], anilini [15], i mnoga druga. Zaštita ovim organskim jedinjenjima se obično prepisuje njihovoj interakciji sa površinom bakra njihovom adsorpcijom.

Ova organska jedinjenja su heterocilkična i sadrže N i S atome zbog čega imaju sposobnost da lako formiraju veze sa prelaznim metalima kao što je bakar. Postoje suprotna mišljenja o ulozi merkaptotetrazol grupe u inhibiranju procesa na elektrodi. Prema nekim autorima [39, 40] S atom reaguje sa metalnom površinom i formira nerastvorni zaštitni kompleks. Drugi autori [41] smatraju da se inhibitor hemisorbuje na bakarnoj površini preko S atoma. Još uvek nije najjasnije koji mehanizam zaštite je značajniji: hemisorpcija inhibitora ili formiranje kompleksnog jedinjenja. Adsorpcija inhibitora na metalnoj površini zavisi od prirode i površine metala, načina adsorpcije, hemijske strukture i tipa rastvora elektrolita.

Jedan od ovih inhibitora koji je pokazao visoku efikasnost je 1fenil-5merkaptio-1, 2, 3, 4 terazol (PMT). Ispitivana je korozija bakra različitim metodama kao što su: elektrohemijaska[12, 34, 42] fotoelektrohemijaska[32,43],spektroskopska[12, 42, 44] i druge. Ove studije su pokazale da na bakarnoj površini postoji sloj Cu_2O i ovog inhibitora koji je inertan, nerastvoran i dugotrajan. U ovom radu ispitivano je elektrohemijasko ponašanje bakra u rastvorima boraksa uz dodatak različitih koncentracija inhibitora, kao i uticaj prisutnih hloridnih jona na bakar. Kao inhibitor korišćen je rastvor PMT, gde je praćena i njegova efikasnost.

2.0. EKSPERIMENTALNI RAD

2.1. Priprema elektrode

U toku rada kao radna elektroda korišćena je elektroda od bakra, koja je dobijena zatapanjem bakarne žice u masi na bazi metil-metakrilata. Površina bakarne elektrode iznosila je $0,49\text{cm}^2$. Elektroda je polirana glinicom (Al_2O_3) krupnoće $1\mu\text{m}$, prana destilovanom vodom i sušena. Merenja su vršena na kompjuterizovanom potenciostatu sa troelektrodnim sistemom. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda, dok je platinska elektroda korišćena kao pomoćna.

2.2. Reagensi

Korišćeni rastvori su pravljani od hemikalija p.a. čistoće. U toku rada korišćen je rastvor $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ koncentracije $0,1\text{M}$. Za ispitivanje uticaja hlorida $0,1\text{M}$ rastvoru boraksa dodavan je natrijum hlorid, tako da su se dobijali rastvori u kojima je koncentracija hloridnih jona iznosila: $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$, 10^{-2}M , 10^{-3}M i 10^{-4}M . U rastvor boraksa dodavan je i rastvor inhibitora. Koncentracija rastvora inhibitora iznosila je: 10^{-3}M , 10^{-4}M i 10^{-5}M . Ispitivan je i uticaj stajanja elektrode u rastvor inhibitora. Tom prilikom korišćen je rastvor PMT koncentracije $0,017\text{M}$. Rastvor PMT koncentracije $0,017\text{M}$ pravljen je rastvaranjem PMT mase $1,5149\text{g}$ u $0,5\text{dm}^3$ boraksa.

2.3. Procedura

Za elektrohemijaska ispitivanja korišćena je aparatura koja se sastoji od potenciostata koji je direktno povezan na kompjuter preko AD kartice. Metode koje su primenjene u toku ispitivanja su: merenje potencijala otvorenog kola i linearna voltmetrija. Potencijal otvorenog kola je određivan tokom 5min. Nakon toga snimane su polarizacione

krive od potencijala otvorenog kola do približno $1,0V_{\text{ZKE}}$. Merenja su vršena pri brzini promene potencijala od 10mV/s . Potencijal je izražavan u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu. Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

Elektrohemijasko ponašanje bakra u rastvoru natrijum tetraborata sa dodatkom ispitivanog inhibitora i hlorida ispitivane su sledećim redosledom:

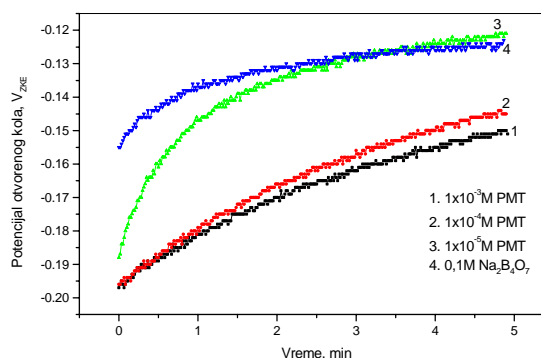
- Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru boraksa sa dodatkom različitih koncentracija inhibitora (10^{-3}M , 10^{-4}M i 10^{-5}M)
- Elektroda je držana 5, 15 i 60min. u $0,017\text{M}$ rastvoru PMT, zatim je prana destilovanom vodom i unošena u radni rastvor boraksa gde su vršena polarizaciona merenja.
- Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru boraksa sa dodatkom rastvora NaCl različitih koncentracija ($5 \cdot 10^{-2}\text{M}$, 10^{-2}M , 10^{-3}M , 10^{-4}M)
- Bakarna elektroda je držana 15min. u $0,017\text{M}$ rastvoru PMT, prana destilovanom vodom i unošena u radni rastvor boraksa koji je sadržavao i hloridne jone različitih koncentracija ($5 \cdot 10^{-2}\text{M}$, 10^{-2}M , 10^{-3}M i 10^{-4}M) gde su vršena polarizaciona merenja.

3.0 REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Uticaj PMT na ponašanje bakra u rastvoru boraksa

3.1.1 Potencijal otvorenog kola

Na slici 1 je prikazana promena potencijala otvorenog kola u vremenu od 5 minuta.



Slika 1. Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena u rastvoru boraksa pri različitim koncentracijama PMT (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5}M)

Kao što se sa slike vidi potencijal otvorenog kola postaje pozitivniji sa porastom vremena do dostizanja konstantne vrednosti, a negativniji sa porastom koncentracije inhibitora i kreće se u granicama od $-0,121V_{ZKE}$ do $-0,154V_{ZKE}$. Ovi rezultati su slični onima koje dobio i E. Szöcs i dr [33]

3.1.2 Polarizaciona merenja

Polarizacione krive za bakar u rastvoru $0,1M Na_2B_4O_7$ bez prisustva inhibitora i sa različitim koncentracijama PMT prikazane su na slici 2.

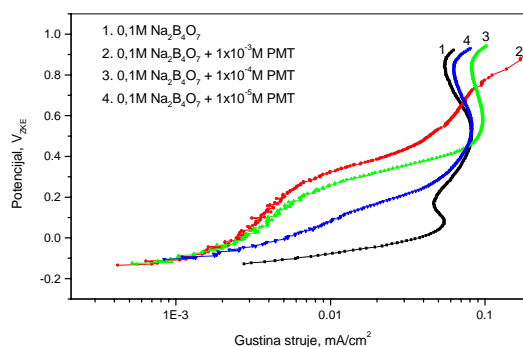
Sa slike je uočljivo da potenciodinamička kriva bakarne elektrode bez prisustva PMT ima dva pika. Prvi pik, pri potencijalu od $0,071V_{ZKE}$, odgovara nastajanju Cu(I) oksida, dok drugi, pri potencijalu od $0,572V_{ZKE}$, odgovara nastajanju bakar(II) oksida. Do sličnih rezultata došli su i drugi autori [5,7,30,32,43,45,46,47].

Kod ostalih potenciodinamičkih krivih u prisustvu različitih koncentracija PMT nema karakterističnih pikova. Uočljivo je da su vrednosti gustine struja manje u odnosu na krivu bez PMT. Ovo ukazuje na to da PMT smanjuje anodno rastvaranje bakra. Najmanje vrednosti gustine struje od vrednosti potencijala otvorenog kola do vrednosti potencijala od $0,65V_{ZKE}$ primećene su u rastvoru boraksa koji je sadržavao PMT u koncentraciji od $10^{-3}M$. Do potencijala $0,37V_{ZKE}$ u rastvoru boraksa sa dodatkom PMT u koncentraciji od $10^{-5}M$ beležene su najveće vrednosti gustine struje u odnosu na sve ispitivane rastvore sa dodatkom PMT. Na potencijalima višim od $0,65V_{ZKE}$ gustina struje bila je najniža u čistom rastvoru boraksa, dok je u rastvorima sa dodatkom inhibitora gustina struje beležila rast sa porastom koncentracije inhibitora.

M. Mihit sa saradnicima [8] je uočio da sa porastom koncentracije PMT opada gustina struje i najnižu vrednost ima pri koncentraciji PMT od $10^{-3}M$ i da pri toj koncentraciji PMT ima najveću efikasnost od 97,5%. E. Szöcs sa saradnicima [9] je takođe uočio da nema karakterističnih pikova što ukazuje da je površina bakra prekrivena slojem inhibitora PMT.

E. Szöcs [9, 33] i J. Telegdi [36] vršili su gravimetrijska ispitivanja i došli do rezultata da se opadanje mase zbog rastvaranja bakra zaustavlja u prisustvu inhibitora, što znači da se na Cu površini formira zaštitni film. Sa vremenom ova masa ostaje konstantna što je znak da se PMT hemijski adsorbirao i ostao na površini elektrode.

PMT u koncentraciji od $10^{-3}M$ je pokazao najbolje inhibitorske osobine u posmatranom opsegu potencijala. Do istih zaključaka došli su i drugi autori [8]



Slika 2. Polarizacione krive bakra u rastvoru boraksa pri različitim koncentracijama PMT- (10^{-3} , 10^{-4} , $10^{-5}M$). Polarizaciona merenja su vršena odmah nakon uranjanja u rastvor

M. Mihit sa saradnicima [8] je snimao polarizacione krive u rastvoru HNO_3 sa dodatkom PMT-a i uočio da efikasnost inhibitora zavisi od njegove prirode i da dostiže maksimum pri koncentraciji od $10^{-3}M$. Inhibitorski efekat PMT je posledica formiranja zaštitnog filma na površini bakra. Isti autori uočavaju i karakteristični anodni pik u rastvoru HNO_3 sa dodatkom PMT-a u koncentraciji $10^{-3}M$ koji svedoči o građenju Cu-PMT kompleksa. Zaključili su da PMT utiče na gustinu struje i na potencijalima višim od $500mV_{ZKE}$. X. R.Ye sa saradnicima[44] je pokazao da inhibitorsko svojstvo filma zavisi od koncentracije PMT-a. Gust zaštitni film koji se nagradio je postojan pri koncentraciji PMT $5 \cdot 10^{-3}M$. E. Szöcs i dr[33] su snimali polarizacione krive bakra u $0,1M Na_2SO_4$ bez i sa dodatkom inhibitora PMT. U rastvoru bez inhibitora primetno je anodno rastvaranje. Anodna gustina struje se smanjuje u prisustvu PMT. U rastvoru boraksa koji sadrži malu koncentraciju inhibitora Cu_2O koji postoji na elektrodoj površini nije kompletno prekriven kompleksom koji grade bakar i inhibitor[43]. Polimerni Cu (I) kompleks formira se preko Cu_2O . Ovakav kompleks je termički stabilan i pruža bolju zaštitu. Ponašanje PMT na Cu površini najbolje može biti opisano postojanjem kompozitne strukture PMT/ Cu_2O /Cu[44].

Sa smanjenjem koncentracije inhibitora raste gustina struje jer se verovatno zaštitni film gradi suviše sporo na površini elektrode[44]. Ali i pored toga PMT rastvori manje koncentracije pokazuju dobru zaštitu.

Na osnovu polarizacionih krivih izračunavan je stepen pokrivenosti površine inhibitorom (θ) prema sledećem izrazu:

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

gde je: I_{corr} – gustina struje u rastvoru bez inhibitora, $I_{\text{corr}}(\text{inh})$ – gustina struje u rastvoru sa inhibitorom

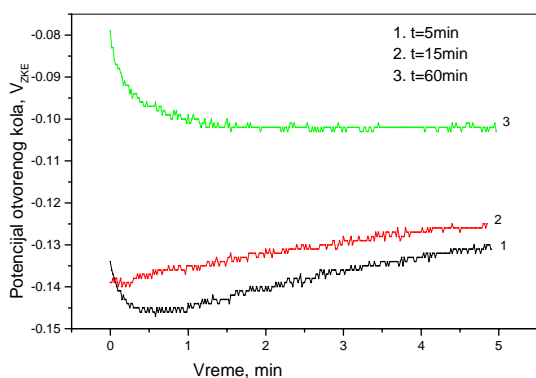
Tabela 1. Stepen pokrivenosti bakra u zavisnosti od koncentracije PMT (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M) pri različitim potencijalima (0,0; 0,2; 0,4 V)

C_{PMT} [mol/dm ³]	θ [%]		
	E [V]		
	0,0	0,2	0,4
10^{-3}	93,49	89,85	69,38
10^{-4}	92,86	86,63	31,65
10^{-5}	86,04	44,06	6,23

Iz vrednosti stepena pokrivenosti (tabela1), može se videti da sa porastom koncentracije inhibitora dolazi do rasta stepena pokrivenosti, dok sa porastom potencijala dolazi do pada vrednosti za stepen pokrivenosti. Drugi autori su došli do sličnih rezultata[2]. Najveći stepen pokrivenosti uočen je pri koncentraciji PMT od 10^{-3} M, pa se može reći na osnovu proračuna za stepen pokrivenosti da je optimalna koncentracija inhibitora upravo 10^{-3} M. I drugi autori su našli da se koncentracija PMT od 10^{-3} M može smatrati optimalnom [8].

F.Zucchi i drugi[34] ispitivali su uticaj koncentracije inhibitora na efikasnost i otkrio da maksimalna efikasnost postoji u intervalu od 10^{-4} M pa do $6 \cdot 10^{-3}$ M.

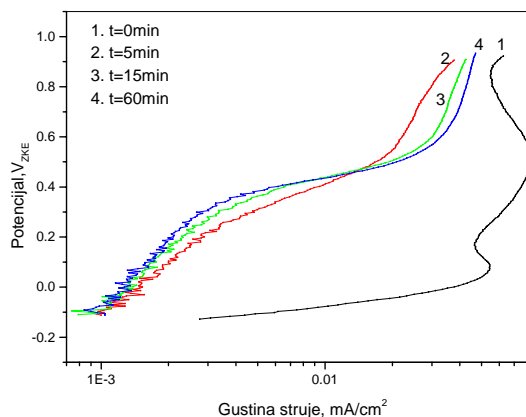
Takođe, ispitivano je ponašanje bakarne elektrode posle različitog vremena „stajanja” u rastvoru PMT koncentracije 0,017M.



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

Eksperimenti su pokazali da potencijal otvorenog kola bakra u rastvoru 0,1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ raste sa porastom vremenom uranjanja u rastvor PMT. Sa slike3 se da uočiti da sa vremenom uranjanja od 60min potencijal otvorenog kola postaje znatno pozitivniji. Upoređujući potencijal otvorenog kola bakra kada je u rastvor boraksa dodat PMT (slika 1) i sa prethodnim stajanjem elektrode u 0,017M rastvoru PMT (slika 3) uočava se da su u drugom slučaju vrednosti korozionog potencijala pozitivnije. Do sličnih rezultata došao je i P.Yu sa saradnicima[2] prepisujući to adsorpciji inhibitora na površini elektrode.

Polarizacione krive su snimane nakon stajanja bakarne elektrode u rastvoru PMT koncentracije 0,017M 5min, 15min i 60min. Kao radni rastvor korišćen je rastvor boraksa, a rezultati su prikazani na slici 4.



Slika 4. Polarizacione krive bakra u rastvoru boraksa sa prethodnim stajanjem elektrode 5min, 15min, 60min u 0,017M rastvoru PMT. Elektroda je stajala u 0,017M rastvoru PMT 5, 15 i 60min. Zatim je isprana destilovanom vodom i prenešena u rastvor boraksa gde su vršena polarizaciona merenja

Sa slike 4 se vidi da vreme stajanja elektrode u rastvoru PMT utiče na vrednost gustina struje. U opsegu potencijala od potencijala otvorenog kola do 0,45V_{ZKE} primetno je sa slike da što je elektroda duže stajala u rastvoru PMT, gustina struje se smanjivala, tj. najbolji rezultati u pogledu zaštite od korozije dobijeni su nakon stajanja elektrode 60min u rastvoru PMT. Mora se reći da su vrednosti gustine struje nakon držanja elektrode 15 i 60min. međusobno bliske. Na potencijalima iznad 0,45V_{ZKE} gustina struje je bila najmanja nakon stajanja elektrode 5min. u rastvor inhibitora, dok je najveća gustina struje zabeležena u slučaju kada je bakarna elektroda bila uronjena 60min. u 0,017M rastvoru PMT. U čitavom posmatranom opsegu po-

tencijala gustina struje u slučaju kada bakarna elektroda nije prethodno držana u rastvoru inhibitora bila je najveća.

Trabanelli i saradnici [48] su ispitivali elektrohemijsko rastvaranje bakra u rastvoru NaCl koncentracije 0,1M u prisustvu inhibitora: 1-fenil-5-merkaptotetrazola, 2,4-dimerkapto-piramidina, benzotriazola i 1H,1,2,3-triazol-piridina, i našli su da je brzina rastvaranja bakra najsporija ukoliko je na elektrodi postojao film PMT koji je prethodno formiran na površini bakra. Slično ponašanje bakra u formatnim rastvorima opisali su i drugi autori [32, 43].

Na osnovu toga može se reći da PMT deluje kao inhibitor bakra u alkalnoj sredini.

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

t [min]	θ [%]		
	E [V]		
	0,0	0,2	0,4
5	95,95	94,04	87,38
15	96,32	95,28	91,29
60	96,64	95,67	91,79

Iz table 2 se vidi da sa porastom vremena izlaganja elektrode u rastvoru PMT koncentracije 0,017M dolazi do rasta stepena pokrivenosti, pri čemu su vrednosti za stepen pokrivenosti slične nakon držanja elektrode 15 i 60min u rastvoru PMT. Takođe lako se uočava da sa porastom potencijala dolazi do pada stepena pokrivenosti.

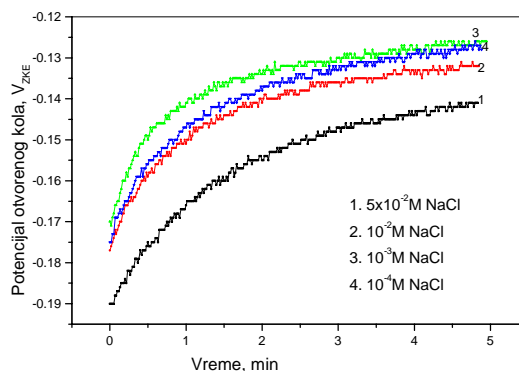
Stepen pokrivenosti beleži veće vrednosti nakon stajanja elektrode u rastvoru PMT u odnosu na stepen pokrivenosti dobijenu iz rastvora boraksa kome je dodat PMT u različitim koncentracijama.

3.2 Uticaj hlorida

3.2.1 Potencijal otvorenog kola

Na slici 5 je prikazan potencijal otvorenog kola bakra u rastvoru boraksa pri različitim koncentracijama hlorida. Rastvoru boraksa dodavani su rastvori NaCl sledećih koncentracija: $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} M.

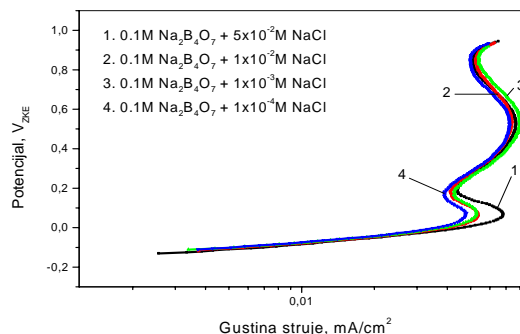
Sa slike 5 je uočljivo da potencijal otvorenog kola sa vremenom postaje pozitivniji i da pri porastu koncentracije hloridnih jona u rastvoru Na₂B₄O₇ potencijal otvorenog kola postaje negativniji. Ako se uporede vrednosti potencijala otvorenog kola dobijeni u rastvoru boraksa sa (slika 5) i bez prisustva hlorida (slika 1, kriva 4) vidi se da su negativnije vrednosti u prisustvu hlorida. Do sličnih rezultata došao je i Y.Z. Hao sa saradnicima [32].



Slika 5 Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena pri merenjima u rastvorima boraksa u prisustvu različitim koncentracijama hlorida ($5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} M)

3.2.2 Polarizaciona merenja

Polarizacione krive bakra u rastvorima boraksa sa dodatkom $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} M NaCl prikazane su na slici 6.



Slika 6. Polarizacione krive bakra u rastvorima boraksa pri različitim koncentracijama hloridnih jona ($5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} mol/dm³ NaCl). Polarizaciona merenja su vršena nakon uranjanja u rastvor.

Anodne krive dobijene u rastvorima hlorida različitim koncentracijama slične su anodnoj polarizacionoj krivoj dobijenoj u rastvoru čistog boraksa. Anodne polarizacione krive u početku beleže monotoni rast gustine struje dok ne dostignu vrednosti na kojima se uočavaju pikovi koji govore najverovatnije o formiranju Cu₂O. Početni korak korozije bakra je formiranje Cu₂O, čije formiranje potvrđuje i pik na 0,07V_{ZKE}. Sa porastom koncentracije Cl⁻ jona dolazi do rasta gustine struje u intervalu potencijala od 0,0V_{ZKE} do 0,2V_{ZKE}, što ukazuje na aktivatorski efekat hloridnih jona. Zhou sa saradnicima [43] kao i Tromans i Sun [45] došli su do istog saznanja. Primetno je da u rastvoru koji sadrži hloride u koncentraciji od 10^{-4} M dolazi do pada gustine struje i u odnosu na čist rastvor boraksa. To može da svedoči o pasivacionim osobi-

nama koje ispoljava ovako niska koncentracija hlorida. Na višim potencijalima je takođe primetno da su gustine struje veće u rastvorima sa većim sadržajem hloridnih jona. Međutim, razlika u vrednosti gustine struje na višim potencijalima nije tako izražena kao u intervalu potencijala od $0,0V_{ZKE}$ do $0,2V_{ZKE}$.

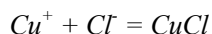
Azzaroni i drugi[49] su takođe uočili postojanje pika koji ukazuje na formiranje Cu_2O sloja na površini bakra. Na višim potencijalima primetan je i drugi pik koji ukazuje da dolazi do formiranja $Cu_2O/CuO/Cu(OH)_2$ na površini bakra koja je već pokrivena slojem Cu_2O . Anodno rastvaranje bakra se nastavlja i kroz ovaj film, što utiče na vrednosti gustine struje. O formiranju unutrašnjeg sloja Cu_2O i spoljašnjeg $CuO/Cu(OH)_2$ u sredini sa dodatkom hloridnih jona govore i drugi autori [32, 45, 49]. Anodno rastvaranje bakra u rastvorima koji sadrže Cl^- jone kontrolisano je elektrorastvaranjem bakra i difuzijom $CuCl_2^-$, koji je inače lako rastvoran, ka masi rastvora[12, 22,]. Takođe, sa porastom koncentracije Cl^- jona dolaze do bržeg rastvaranja bakra preko stvaranja rastvornog $CuCl_2^-$ kompleksa [49, 50]. U alkalnim sredinama formiranje Cu_2O sloja je favorizovano u odnosu na formiranje $CuCl$ sloja [29, 49]. Na osnovu E-pH dijagrama dolazi se do istog zaključka[30, 45, 51]. Cu_2O ima zaštitna svojstva u rastvorima koji sadrže hloridne jone [52]. Stepent zaštite zavisi od stabilnosti formiranog produkta korozije. Inhibitorski efekat Cu_2O opada sporije u kiseloj sredini u odnosu na neutralnu [50].

E.-S.M. Sherif i saradnici[42] su snimali polarizacione krive bakra u rastvoru NaCl. Mehanizam rastvaranja bakra u ovoj sredini prikazali su na sledeći način:

Prvo povećanje gustine struje na nižim potencijalima nastaje usled rastvaranja Cu^0 do Cu^+ :



Zatim dolazi do formiranja $CuCl$



I nakon toga dolazi do formiranja $CuCl_2^-$ prema jednačini: [17, 18, 53]



Ispitivano je ponašanje bakarne elektrode posle stajanja 15min u $0,017M$ rastvoru PMT. Nakon stajanja meren je potencijal otvorenog kola i vršena je polarizacija u rastvorima boraksa u kojima su bili prisutni hloridni joni različitih koncentracija ($5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , 10^{-3} , $10^{-4}M$).

U tabeli 3 prikazan je potencijal otvorenog kola u rastvoru boraksa koji sadrži različite koncen-

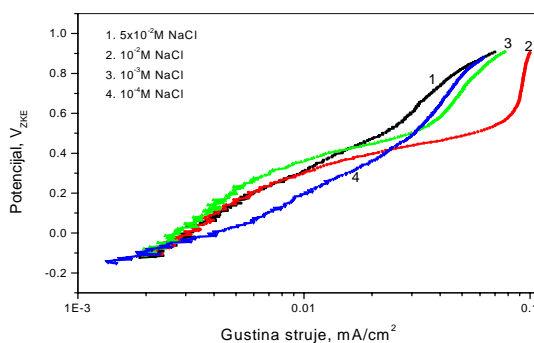
tracije hloridnih jona nakon što je Cu elektroda držana 15min u $0,017M$ rastvoru PMT

Tabela 3. Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena u rastvorima boraksa koji sadrže različite koncentracije hloridnih jona ($5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , 10^{-3} , $10^{-4}M$) nakon što je Cu elektroda stajala 15min u $0,017M$ rastvoru PMT

C_{NaCl} [mol/dm ³]	E_{OCP} [V _{ZKE}]
$5 \cdot 10^{-2}$	-0,133
10^{-2}	-0,122
10^{-3}	-0,125
10^{-4}	-0,163

Iz table 3 je uočljivo da potencijal otvorenog kola raste sa smanjenjem koncentracije prisutnih hlorida. Takođe, vidi se da pri koncentraciji hlorida od $10^{-4}M$ potencijal otvorenog kola dostiže najnižu vrednost.

Praćen je efekat stajanja bakarne elektrode u $0,017M$ rastvoru PMT nakon čega su snimane polarizacione krive bakra u rastvorima boraksa koji je sadržao hloridne jone različitih koncentracija ($5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , 10^{-3} , $10^{-4}M$). Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na slici 7. Sa slike se vidi da u opsegu potencijala od potencijala otvorenog kola pa do vrednosti $0,43V_{ZKE}$ najmanja vrednost gustine struje je u rastvoru gde je koncentracija hloridnih jona iznosila $10^{-3}M$, dok je najveća gustina struje u rastvoru sa sadržajem hloridnih jona od $10^{-4}M$. Takođe, lako je uočljivo da na anodnim polarizacionim krivama nema prisutnih strujnih pikova. Na potencijalima višim od $0,51V_{ZKE}$ najmanja gustina struje izmerena je u rastvoru gde je koncentracija hloridnih jona iznosila $5 \cdot 10^{-2}M$, dok je najveća gustina struje bila u rastvoru gde je sadržaj hloridnih jona bio $10^{-2}M$.



Slika 7. Polarizacione krive bakra u rastvorima boraksa u prisustvu različitih koncentracija hlorida ($5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , 10^{-3} , $10^{-4}M$) sa prethodnim stajanjem Cu elektrode u $0,017M$ rastvoru PMT. Bakarna elektroda je stajala 15min u $0,017M$ rastvoru PMT nakon čega je isprana destilovanom vodom i prenešena u rastvore boraksa sa različitim koncentracijama hlorida, gde su vršena polarizaciona merenja

Posle 5-10min uranjanja bakra u rastvor PMT formira se film koji je efikasan u zaštiti bakarne osnove od elektrohemije korozije u rastvoru NaCl. Ako je Cu elektroda duže u rastvoru PMT sposobnost filma u zaštiti od elektrohemije korozije se povećava[44]. F.Zucchi i dr[34] su ispitivali uticaj nekoliko različitih tetrazola na elektrohemijsko ponašanje bakra u 0,1M NaCl sa prethodnim stajanjem Cu elektrode u rastvor tih tetrazola. Zaključili su da je jedino PMT zadržao zaštitne karakteristike i pokazao se kao odličan inhibitor sa stepenom pokrivenosti preko 90%.

Tabela 4. Stepen pokrivenosti elektrode bakra u rastvorima boraksa koji sadrže različite koncentracije hloridnih jona ($5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , 10^{-3} , $10^{-4}M$) sa prethodnim stajanjem elektrode 15min u 0,017M rastvoru PMT

C_{NaCl} [mol/dm ³]	θ [%]		
	E [V]		
	0,0	0,2	0,4
$5 \cdot 10^{-2}$	93,65	86,47	78,55
10^{-2}	92,27	86,07	69,51
10^{-3}	93,24	89,28	81,71
10^{-4}	88,79	75,05	65,58

Iz tabele 4 se vidi da i pored egzistencija Cl⁻ jona u rastvoru boraksa stepen pokrivenosti ima visoke vrednosti. To se može objasniti adsorpcijom hloridnih jona i inhibitora na površini bakarne elektrode i pasivatorskim dejstvom hloridnih jona i inhibitora [15, 30, 51].

Takođe se iz tabele 4 vidi da sa porastom potencijala dolazi do pada vrednosti stepena pokrivenosti. Stepen pokrivenosti zavisi i od koncentracije hloridnih jona. Može se reći da je generalno gledano najveća vrednost stepena pokrivenosti pri koncentraciji hlorida od 10^{-3} mol/dm³ na svim ispitivanim vrednostima potencijala prikazanim u tabeli 4.

4.0. ADSORPCIONE IZOTERME

Ispitivan je mehanizam adsorpcije PMT na površini bakra korišćenjem Lengmirove izoterme. Smatra se da je adsorpcija inhibitora na površini metala najbitniji stupanj u mehanizmu inhibicije [55]. Lengmirovu adsorpcionu izotermu dobijamo iz relacije:

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

gde je:

K - konstanta adsorpcionog procesa,

ΔG - adsorpciona energija,

θ - stepen pokrivenosti,

C - koncentracija PMT u mol/dm³,

R - univerzalna gasna konstanta (8,314kJ/mol),

T - termodinamička temperatura (293K)

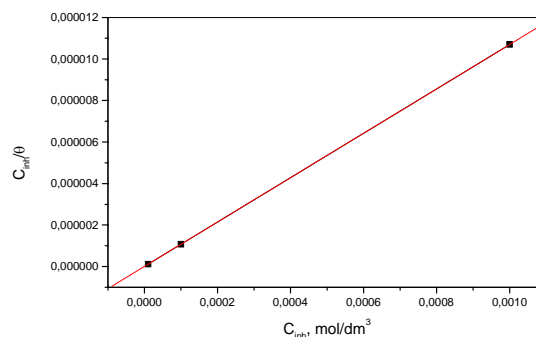
Osnovna jednačina se transformiše u:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

Konstantu adsorpcionog procesa određujemo iz izraza:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

Na slici 9 prikazana je zavisnost C/ θ i koncentracije PMT u rastvoru bez hlorida koja je dobijena na osnovu stepena pokrivenosti (Tabela 1) i odgovarajućih koncentracija PMT.



Slika 9. Lengmirova adsorpciona izoterma za rastvor koji ne sadrži hloride

Sa slike 9 se može videti da postoji linearna zavisnost što svedoči da se adsorpcija PMT na površini bakra pokorava Lengmirovj izotermi.

Vrednosti adsorpcione energije date su u tabeli 4.

Tabela 4. Vrednosti adsorpcione energije za 0,1M rastvor boraksa

	0,1mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇
ΔG [kJ/mol]	-55,135

Vidi se da adsorpciona energija za PMT u rastvoru boraksa bez hlorida ima vrednost -55,135 kJ/mol, što ukazuje na to da se PMT spontano i jako adsorbuje na površini bakra. Na osnovu vrednosti adsorpcione energije može se reći da se radi o hemisorpciji PMT na površini bakarne elektrode koju prati formiranje polimernog zaštitnog filma. M. Mihit sa saradnicima [8] je pokazao da se mehanizam adsorpcije PMT molekula pokorava Lengmirovj izotermi, kao i da se radi o hemisorpciji

PMT na površini bakarne elektrode.

Drugi autor koristeći BTA kao inhibitor korozije bakra došli do saznanja da je hemisorpcija praćena formiranjem polimernog filma Cu(I)BTA [2, 7, 30, 31, 32, 43, 56, 57].

Postoje mnoga razmatranja i objašnjenja u vezi formiranja filma na Cu elektrodi. Jedino je jasno da se na Cu elektrodi formira zaštitni film Cu-PMT. Formirani film na Cu elektrodi predstavlja barijeru za agresivne čestice koja im ne dopušta da stignu do površine bakra. Pri kratkom vremenu izlaganja Cu elektrode u inhibitoru, kao i pri niskoj koncentraciji PMT u rastvoru boraksa može da dođe do rastvaranja bakra na mestima gde se film zbog toga nije formirao. Međutim, pri dužem vremenu izlaganja bakra u inhibitoru i pri najoptimalnijoj koncentraciji inhibitora stvara se kompaktni zaštitni film, termički i vremenski postojan što je i u skladu sa dobijenim rezultatima u ovom radu.

5.0. ZAKLJUČAK

U boratnim rastvorima potencijal otvorenog kola postaje negativniji sa porastom koncentracije inhibitora i kreće se u granicama od $-0,121V_{ZKE}$ do $-0,154V_{ZKE}$. Sa anodnih polarizacionih krivih za bakar u rastvorima boraksa bez prisustva inhibitora PMT uočava se da ima dva pika. Prvi pik, pri potencijalu od $0,071V_{ZKE}$, odgovara nastajanju Cu(I) oksida, dok drugi, pri potencijalu od $0,572V_{ZKE}$, odgovara nastajanju bakar(II) oksida.

Koncentracija PMT u rastvorima $0,1M Na_2B_4O_7$ pri kojoj se dostiže njegov maksimalni stepen pokrivenosti od 93,49% je $10^{-3}M$.

Eksperimenti su pokazali da potencijal otvorenog kola bakra u rastvoru $0,1M Na_2B_4O_7$ raste sa vremenom uranjanja u rastvor PMT. Što je duže Cu elektroda bila izložena u rastvoru PMT stepen pokrivenosti je bio veći. Stepent pokrivenosti kada je Cu elektroda stajala u rastvoru PMT nakon čega je vršeno polarizaciono merenje je veći i iznosi 95,95%, nego kada je PMT dodat u rastvor boraksa. Na osnovu toga može se reći da PMT odlično deluje kao inhibitor bakra u alkalnoj sredini.

U rastvorima boraksa koji sadrže različite koncentracije hloridnih jona potencijal otvorenog kola je negativniji u odnosu na rastvor boraksa bez hlorida. Anodne polarizacione krive za bakar slične su onim u čistim rastvorima boraksa, beleže monotoni rast gustine struje dok ne dostignu vrednosti na kojima se uočavaju pikovi koji najverovatnije govore o formiranju Cu_2O .

Bakarna elektroda je stajala 15min u $0,017M$ rastvoru PMT nakon čega je vršeno polarizaciono merenje u rastvoru boraksa koji je sadržavao hloridne jone. I pored prisutnih Cl^- jona u rastvoru

boraksa stepen pokrivenosti ima visoke vrednosti. Kada je koncentracija Cl^- jona u rastvoru boraksa iznosila $10^{-3}M$ stepen pokrivenosti je generalno gledano imao najveće vrednosti.

Adsorpcija inhibitora na površini bakra odvija se prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Adsorpcija se odvija spontano, uz formiranje slojeva zaštitnog filma, na površini bakra, koji je inertan, nerastvoran i dugotrajan.

6.0 LITERATURA

- 1 G. Petkova, E. Sokolova, S. Raicheva, P. Ivanov, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 1067-1071
- 2 P. Yu, D.-M. Liao, Y.-B. Luo, Z.-G. Chen, *Corrosion*, Apr 2003, Vol.59, No.4, ProQuest Science Journals p.g.314
- 3 Helena otmačić, Ema Supnišek-Lisac, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 985-991
- 4 S. Ramesh, S. Rajeswari, *Corrosion Science* 47 (2005) 151-169
- 5 Jian-Bo He, Dao-Yong Lu, Guan-Ping Jin, *Applied Surface Science*, 2006 (in press)
- 6 Julia Kunze, Vincent Maurice, Lorena H. Klein, Hans-Henning Strehblow, Philippe Marcus, *Corrosion Science* 46 (2004) 245-264
- 7 R. Subramanian, V. Lakshminarayanan, *Corrosion Science* 44 (2002) 535-554
- 8 M. Mihit, R. Salghi, S. El Issami and L. Bazzi, B. Hammouti, El. Ait Addi, S. Kertit, *Pigment & Resin Technology* 35/3 (2006) 151-157
- 9 E. Szöcs, Gy. Vastag, A. Shaban, E. Kálmán, *Corrosion Science* 47 (2005) 893-908
- 10 A. Lalitha, S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochimica Acta*, 2005 (in press)
- 11 M. Scendo, *Corrosion Science* 47 (2005) 1738-1749
- 12 Da-quan Zhang, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou, *Corrosion Science* 46 (2004) 3031-3040
- 13 R. Fuchs-Godec, V. Doleček, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 244 (2004) 73-76
- 14 A.G. Zelinsky, B.Ya. Pirogov, O.A. Yurjev, *Corrosion Science* 46 (2004) 1083-1093
- 15 Jaime H. Henriquez-Román, Luis Padilla-Campos, Maritza A. Páez, José H. Zagal, María A. Rubio, Carmen M. Rangel, Juan Costamagna, Gloria Cárdenas-Jirón, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 757 (2005) 1-7
- 16 Da-quan Zhang, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou, *Applied Surface Science* 225 (2004) 287-293
- 17 E.M. Sherif, S.-M. Park, J. *Electrochem. Soc.* 152 (2005) B428
- 18 A.A. El Warraky, H.A. El Shayeb, E.M. Sherif, *Anti-Corros. Methods Mater.* 51 (2004) 52
- 19 A.A. El Warraky, H.A. El Shayeb, E.M. Sherif, *Egypt. J. Chem.* 47 (2004) 609;
- 20 A. A. El Warraky, H. A. El Shayeb, E.M. Sherif, *Egypt. J. Chem.* 47 (2004) 657
- 21 Thomas Hoepner, Sabine Lattemann, *Desalination* 152 (2003) 133

- 22 L. Bacarella, J. C. Griess, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 459
- 23 Jun-E. Qu, Xingpeng Guo, Zhenyu Chen, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005)388
- 24 M. M. Singh, R. B. Rastogi, B. N. Upadhyay, M. Yadav, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 283
- 25 N. Bellakhal, M. Dachraoui, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 366
- 26 H. P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2035
- 27 C. Wang, S. Chen, S. Zhao, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B11
- 28 M. Kendig, S. Jeanjaquet, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B 47
- 29 G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, *Corrosion Science* 46 (2004) 109-135
- 30 Desmond Tromans, Ru-hong Sun, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 138, No. 11, November 1991.
- 31 Aboubakr M. Abdullah, Faiza M. Al-Kharafi, Badr G. Ateya, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1673-1677
- 32 Yan-Zhong Hao, Mai-Zhi Yang, Chen Yu, Sheng-Min Cai, Guo-Ding Zhou, *Thin Solid Films* 347 (1999) 289-294
- 33 E. Szöcs, Gy. Vastag, A. Shaban, G. Konczos, E. Kálmán, *Journal of Applied Electrochemistry* 29: 1339-1345, 1999
- 34 F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Fonsati, *Corrosion Science*, Vol. 38, No. 11, pp.2019-2029, 1996
- 35 Xuehua Zhou, Chunyan Liu, Zhiying Zhang, Long Jiang, Jinru Li, *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 354-357
- 36 J. Telegdi, A. Shaban, E. Kálmán, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3639-3647
- 37 Gy. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban, E. Kálmán, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 12, pp.1861-1869, 2001.
- 38 D-Q. Zhang, L-X. Gao, G-D. Zhou, *Journal of Applied Electrochemistry* 33: 361-366, 2003.
- 39 M. Ohsawa, W. Suetaka, *Corros. Sci.* 19 (1978) 709.
- 40 C.W. Yan, H.C. Lin, C.N. Cao, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2815.
- 41 R. Tremont, H. De Jesus-Cardona, J. Garcia-Orozco, R.J. Castro, C.R. Cabrera, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 737
- 42 El-Sayed M. Sherif, A.M. El Shamy, Mostafa M. Ramla, Ahmed O.H. El Nazhawy, *Materials Chemistry and Physics* 102 (2007) 231-239
- 43 Guo-Ding Zhou, Hua Shao, B.H. Loo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421 (1997) 129-135
- 44 X.R. Ye, X.Q. Xin, J.J. Zhu, Z.L. Xue, *Applied Surface Science* 135 (1998)307-317
- 45 Desmond Tromans, Ru-hong Sun, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 139, No.7, July 1992
- 46 Ingrid Milošev, Tadeja Kosec Mikić, Miran Gaberšček, *Electrochimica Acta*, (in press)
- 47 N. Huynh, S. E. Bottle, T. Notoya, D. P. Schweinsberg, *Corrosion Science* 44 (2002) 2583-2596
- 48 M. Fonsati, F. Zucchi, G. Trabanelli, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 331
- 49 O. Azzaroni, M. Cipollone, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Langmuir* 2001, 17, 1483-1487
- 50 Gamal A. EL-Mahdy, *Corrosion Science* 47 (2005) 1370-1383
- 51 Desmond Tromans, *Journal of the Electrochemical Society* Vol.145, No.3, March 1998
- 52 H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, *Journal of Applied Electrochemistry* 32: 65-72, 2002.
- 53 El-Sayed M. Sherif, *J. Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8615.
- 54 A. D. Modestov, G.-D. Zhou, Y.-P. Wu, T. Notoya, D. P. Schweinsberg, *Corrosion Science*, Vol.36, No.11, pp.1931-1946, 1994
- 55 A. Asan, M. Kabasakaloğlu, M. Isiklan, Z. Kilic, *Corrosion Science* 47 (2005)1534
- 56 J.M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J.L. Polo, S. Miguel, *Corrosion Science* 45 (2003) 427-449
- 57 J. L. Polo, P. Pinilla, E. Cano, J. M. Bastidas, *Corrosion*; May 2003; 59, 5; ProQuest Science Journals pg. 414

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF COPPER IN BORAX BUFFER SOLUTION IN THE PRESENCE OF 1-PHENYL-5-MERCAPTO TETRAZOLE

This paper describes an investigation of the electrochemical behavior of copper in borax buffer solution with and without chlorides. Also, the influences of inhibitor 1-phenyl-5-mercapto tetrazole (PMT) was investigated. PMT was added in various concentration (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M) to borax buffer before measurements. The Cu electrode was immersed for a certain time in a 0,017 M PMT solution (5 min, 15 min, 60 min), then rinsed with distilled water and carried into the borate buffer solutions in which polarization was performed. PMT was found to indicate better inhibition effect when Cu electrode was previously immersed in a PMT solution. The experiments showed that PMT is excellent inhibitor in alkaline solution. Results show that PMT was adsorbed on the copper surface according to the Langmuir adsorption isotherm.

Key words: copper, 1-phenyl-5-mercapto tetrazole, borax buffer, corrosion