

Elektrohemijsko ponašanje bakra u alkalnom rastvoru u prisustvu benzotriazola i hloridnih jona

U ovom radu je ispitivano elektrohemijsko ponašanje bakra u rastvoru natrijum-tetraborata (boraksa) u prisustvu i odsustvu hloridnih jona. Takođe, ispitivan je i uticaj benzotriazola (BTA) na anodno ponašanje bakra. Nađeno je da se na bakru grade oksidi Cu₂O i CuO i da se potencijal pikova pomera u pozitivnu stranu sa vremenom stajanja u rastvoru boraksa. Stajanjem Cu elektrode od 1 h u rastvoru boraksa koji sadrži različite koncentracije hloridnih jona (0,001; 0,010; 0,050 i 0,100 mol/dm³ Cl⁻) ispoljava se aktivatorsko dejstvo tih jona, dok stajanjem bakra u vremenu od 6 h u navedenim rastvorima, hloridni joni su imali, pored aktivacionog, i pasivacioni efekat. Prilikom ispitivanja uticaja benzotriazola, nađeno je da BTA ispoljava inhibitorski efekat i u slučaju različitih vremena ekspozicije, kao i pri različitim koncentracijama BTA. Na osnovu Langmuir-ove adsorpcione izoterme, nađena je vrednost za adsorpcionu slobodnu energiju ΔG = - 35,4 kJ/mol.

Ključne reči: elektrohemijsko ponašanje, bakar, benzotriazol, hloridni joni, Langmuir-ova adsorpciona izoterma

1. UVOD

Bakar zbog svojih dobrih osobina ima široku primenu (u proizvodnji žice, limova, cevi, u kompjuterskoj i mikroelektronskoj industriji, dobijanju širokog spektra legura, kao konstrukcioni materijal u sistemima za hlađenje nuklearnih instalacija, automobilskoj industriji, energetici, naftnim rafinerijama, fabrikama šećera, pomorskom okruženju). Ovako velika primena bakra je zasnovana na njegovim mehaničkim i električnim osobinama, kao i njegovom pasivacionom ponašanju i strukturi njegovog anodnog oksidnog sloja.

Iako je bakar u velikoj meri otporan na uticaj atmosfere i hemijskih agenasa, on u rastvorima hlorida podleže koroziji. Značajan broj istraživača [1-9] ispituje mehanizam rastvaranja bakra u ovim rastvorima. Oni mehanizam rastvaranja bakra tumače na različite načine, u zavisnosti od koncentracije hloridnih jona i pH rastvora. Neki autori nalaze pasivaciono dejstvo hloridnih jona [2-4], dok drugi ukazuju na njihovo aktivatorsko dejstvo na brzinu rastvaranja bakra [1, 8, 9]. Kod produkata korozije bakra autori uglavnom uočavaju formiranje sledećih vrsta: CuCl [2-4], Cu₂O [5, 6, 10], CuCl₂⁻ [8, 9], CuO [5, 6], Cu(OH)₂ [2, 4], Cu₂(OH)₃Cl [10], CuCl₃²⁻ [11] i CuCl₄³⁻ [11].

Mogućnost prevencije korozije bakra privukla je veliki broj istraživača tako da je do danas ispitani veliki broj mogućih inhibitora. Među njima su i neorganski inhibitori [12-14], ali mnogobrojnija su organska jedinjenja i njihovi derivati, kao što su jedinjenja iz grupe azola [15-24], amini [25-29], amino kiseline [30, 31] i mnoga druga. Primećeno je da prisustvo heteroatoma kao što su azot, sumpor, fosfor, u molekulu organskog jedinjenja, poboljšava njegovo dejstvo kao inhibitora korozije bakra. To se objašnjava prisustvom nepotpunjenih d orbitala u atomu Cu, koji sa atomima koji imaju mogućnost da daju elektrone, grade koordinativne veze. Takođe je prisutna i interakcija sa prstenovima sa konjugovanim vezama tj. π elektronima.

Uticaj inhibitora benzotriazola na koroziono ponašanje bakra i legura bakra, izučavan je u velikom broju radova [15, 32-39]. Zaštitni efekat BTA se zasniva na formiranju polimernog filma [Cu(I)BTA]_n na površini elektrode [15, 37]. Ranije studije sugerisu da je za formiranje CuBTA filma prisustvo Cu₂O neophodno [40, 41], ali u nekim radovima [42, 43] iznose se podaci koji ukazuju da se zaštitni film formira i na slobodnoj površini bakra.

Modestov sa saradnicima, u svojim radovima [44, 45] analizira ponašanje Cu elektrode u prisustvu Cl⁻ i benzotriazola u kiseloj, neutralnoj [44] i baznoj sredini [45]. On prepostavlja da uz formiranje zaštitnog filma CuBTA, dolazi i do nastajanja slojeva Cu₂O i CuO (u baznoj sredini), ali ispod CuBTA, a da je uloga CuBTA u stabilizaciji donjih podslojeva

Adresa autora: Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, P.Fah 50, 19 210 Bor, Republika Srbija

oksida bakra (prvenstveno Cu₂O). Chen [46] analizira strukturu i kinetiku porasta površinskog kompleksnog filma na bakru, u rastvoru NaCl (pH = 9), sa niskim sadržajem BTA. On nalazi da je u slučajevima kada su koncentracije benzotriazola u tretiranom rastvoru: 0 mM < 0,17 mM > 0,17 mM, porast zaštitnog filma moguće je definisati linearnim, paraboličnim ili logaritamskim zakonima, respektivno. Istovremeno, odgovarajuće strukture površinskog filma na bakru su multislojevi sastava: Cu / Cu-Cu₂O; Cu / Cu - Cu₂O / CuO - Cu(I)BTA i Cu / Cu - Cu₂O - Cu(I)BTA, respektivno (za date koncentracije inhibitora). Chen nalazi i da se sa porastom koncentracije benzotriazola u površinskom zaštitnom filmu ne detektuje CuO.

U ovom radu će se ispitivati anodno ponašanje bakra u rastvorima natrijum-tetraborata u prisustvu i odsustvu hloridnih jona. Pored ovoga, ispitivat će se efekat stajanja Cu elektrode u rastvoru BTA, kao i uticaj koncentracije BTA na njegovo inhibitorsko dejstvo i stepen pokrivenosti. Analiziraće se i uticaj hloridnih jona na elektrohemisiko ponašanje bakra, ali nakon obrazovanja polimernog zaštitnog filma na površini elektrode. Dobijeni rezultati će se uporediti sa rezultatima drugih autora.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Elektrohemisiko ponašanje bakra u alkalnom rastvoru, u prisustvu benzotriazola i hloridnih jona, ispitivano je korišćenjem aparature kod koje je potencijostat bio direktno povezan na kompjuter preko AD kartice. Kao radna elektroda korišćena je elektroda od bakra, radne površine 0,49 cm², dobijena metodom livenja uvis. Pre svakog merenja bakarna elektroda je polirana glinicom (Al₂O₃), čestica krušnoće 1 μm, ispirana destilovanom vodom i sušena. Eksperimenti su izvođeni korišćenjem kompjuterizovanog potencijostata sa troelektrodnim sistemom. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE), a pomoćna je bila od platine, površine 2,5 cm². Od metoda su korišćene: merenje potencijala otvorenog kola i ciklična voltametrija. Potencijal otvorenog kola određivan je tokom 10 minuta, a zatim su, u anodnom smeru, od potencijala otvorenog kola, snimani ciklični voltamogrami. Sva merenja su izvodena pri brzini polarizacije od 10 mV/s, na sobnoj temperaturi u rastvorima koji su prirodno aerisani. Potencijal je izražavan u odnosu na potencijal zasićene kalomelove elektrode.

Elektrohemisiko ponašanje bakarne elektrode ispitivano je u rastvoru natrijum-tetraborata (boraksa), u prisustvu hloridnih jona, kao i u prisustvu benzotriazola (C₆H₄N₃H), tako što je:

- a) vršena polarizacija Cu elektrode u rastvoru 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata nakon različitih vremena stajanja elektrode u njemu (10 min, 1 h, 24 h i 76 h).
- b) bakarna elektroda stajala određeno vreme (1 h i 6 h) u rastvoru 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata koji je sadržavao različite koncentracije hloridnih jona (0,001; 0,010; 0,050 i 0,100 mol/dm³ Cl⁻), ispirana destilovanom vodom i prenošena u rastvor 0,1 mol/dm³ boraksa, u kome je odmah izvođena polarizacija.
- c) vršena polarizacija odmah nakon uranjanja bakarne elektrode u rastvor benzotriazola (BTA) različitih koncentracija (8,4·10⁻⁷; 8,4·10⁻⁶; 8,4·10⁻⁵; 8,4·10⁻⁴ i 8,4·10⁻³ mol/dm³ BTA u rastvoru 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata).
- d) elektroda Cu stajala određeno vreme (15 min, 1 h, 4 h i 48h) u 0,2 % (1,7·10⁻² mol/dm³) benzotriazolu, ispirana destilovanom vodom i prenošena u rastvor 0,1 mol/dm³ boraksa, u kome je odmah izvođena polarizacija.
- e) bakarna elektroda stajala 1h u 0,2 % (1,7·10⁻² mol/dm³) benzotriazolu, ispirana destilovanom vodom i prenošena u rastvor 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata koji je sadržavao hloridne jone (0,010; 0,050; 0,100 i 0,500 mol/dm³ Cl⁻) u kome je odmah vršena polarizacija.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Uticaj vremena stajanja

Potencijal otvorenog kola (E_{ocp}) bakra (tabl. 1) pri različitim vremenima stajanja elektrode u rastvoru natrijum-tetraborata nalazi se u opsegu – 0,044 V do – 0,016 V vs. ZKE. Najnegativniji potencijal bakra je nakon deset minuta stajanja (- 0,044 V), a najpozitivniji je nakon stajanja bakra od 1h u ispitivanom rastvoru. Pošto su eksperimenti izvođeni u prirodno aerisanim rastvorima, stajanjem bakarne elektrode od 1h u tim rastvorima, površina bakra se najverovatnije prekriva slojem oksida pri čemu sistem CuO_x/Cu ima pozitivniji potencijal. Sa daljim vremenom stajanja najverovatnije nagrađeni oksidi bakra postaju porozniji što dovodi do otkrivanja površine bakra i do neznatnog pomeranja potencijala u negativnu stranu.

Sa cikličnih voltamograma (slika 1) se vidi, da u anodnim delovima krivih postoje pikovi (E_{p1}) u nižim oblastima potencijalja (0,100 – 0,200 V vs. ZKE), kao i u pozitivnijoj oblasti (0,560 – 0,610 V vs. ZKE), označenih kao E_{p2}. Vrednosti potencijala pikova i odgovarajuće gustine struja su prikazani u tabeli 1. Iz literaturnih podataka [7, 10, 47-50] i E-pH dijagrama [33, 51] može se zaključiti da potencijal E_{p1} odgovara građenju Cu₂O. Na tom potencijalu se dešava

oksidacija Cu do Cu^+ ($Cu - e^- = Cu^+$), a zavisnost potencijala od koncentracije Cu^+ jona, prikazuje se jednačinom [33]:

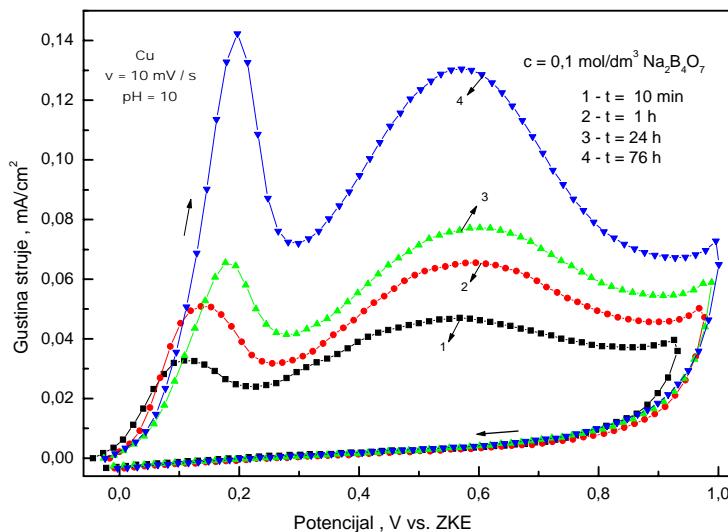
$$E_{Cu^+/Cu} = +0.521 + 0.0591 \log[Cu^+], V_{SHE} \quad (1)$$

U oblasti potencijala E_{p2} odigrava se oksidacija filma Cu_2O do CuO [5, 6, 11, 45, 49, 52-57]. Pošto se polarizacija bakra vrši u baznoj sredini, moguće je i formiranje baznih jedinjenja bakra u oblasti potencijala (E_{p2}). Kabasakaloglu i Mamas sa saradnicima [2, 4], ispitivali su elektrohemskijsko ponašanje bakra u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ i našli da se na potencijalima bliskim E_{p2} grade hidroksidi. Do sličnog zaključka došao je i Kunze sa saradnicima [58] istražujući elektrohemskijsko ponašanje bakra u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$.

Osim ovoga, sa polarizacionih krivih se uočava i

Tabela 1 - Vrednosti potencijala otvorenog kola, gustina struje i potencijala prvih i drugih anodnih pikova Cu elektrode sa vremenom, u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraku

Vreme	10 min	1 h	24 h	76 h
E_{ocp}, V	- 0,044	- 0,016	- 0,026	- 0,024
E_{p1}, V	0,108	0,136	0,177	0,197
$j_{p1}, \text{mA/cm}^2$	0,033	0,051	0,066	0,142
E_{p2}, V	0,568	0,578	0,602	0,571
$j_{p2}, \text{mA/cm}^2$	0,047	0,066	0,077	0,130



Slika 1 - Polarizacione krive elektrode bakra (1 - 10 min; 2 - 1 h; 3 - 24 h i 4 - 76 h) u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraka pri razlicitom vremenu stajanja elektrode u tom rastvoru; $v = 10 \text{ mV/s}$

Povećanje gustine struje sa povećanjem vremena stajanja bakra u rastvoru natrijum-tetraborata može se tumačiti time što se površina bakra prevlači filmo-

pomeranje potencijala pikova E_{p1} sa vremenom stajanja u pozitivniju oblast potencijala (tabela 1). Uočeno pomeranje pikova može se tumačiti time što se u tom sistemu mogu odigravati sledeće reakcije [52]:



Iz jednačina 2-4 se očava da prilikom formiranja oksida / hidroksida, dolazi do generisanja protona. Usled generisanja protona smanjuje se pH vrednost prielektrodnog sloja, a to dovodi do pomeranja potencijala prvih pikova (E_{p1}) u pozitivnu stranu, jer se potencijal sistema Cu_2O/Cu , na osnovu termodinamičkih podataka [52] može pisati kao:

$$E_{Cu_2O/Cu} = +0,461 - 0,0591(pH), V_{SHE} \quad (5)$$

vima oksida koji se vremenom mogu rastvarati i menjati poroznost, kao što je zaključeno na bazi merenja potencijala otvorenog kola. Zbog toga površina bakra

nije uniformna, što može da dovodi do formiranja anodno-katodnih spregova. Katodne oblasti se nalaze na filmovima oksida, a anodne na slobodnom metalu. Ovi spregovi sa vremenom, mogu dovesti do pojave piting korozije usled čega se povećava površina bakra, pa se prilikom polarizacije javljaju i veće gustine struja.

3.2. Uticaj hloridnih jona

U tabeli 2 su prikazane vrednosti potencijala otvorenog kola bakarne elektrode u funkciji koncentracije hloridnih jona za vremena stajanja elektrode u ispitivanim rastvorima od 1 h i 6 h.

Tabela 2 - Vrednosti potencijala otvorenog kola Cu elektrode u rastvoru 0,1 mol/dm³ boraksa i Cl⁻ jona različitih koncentracija posle t = 1 h i t = 6 h stajanja u njima

Koncentracija Cl ⁻ , mol/dm ³	Potencijal otvorenog kola, V vs. ZKE	
	1 h	6 h
0,100	-0,075	-0,060
0,050	-0,071	-0,004
0,010	-0,048	-0,067
0,001	-0,067	-0,065

Iz date tabele se vidi, da se potencijal otvorenog kola kreće u intervalu od -0,075 V do -0,048 V i -0,065 V do -0,004 V vs. ZKE, za vremena stajanja od 1 h i 6 h, respektivno. Iz tabele 1 se vidi da je potencijal otvorenog kola bakarne elektrode koja je stajala 1 h u rastvoru natrijum-tetraborata bez hloridnih jona nešto pozitivniji (-0,016 V) od ovih vrednosti potencijala. U radovima Kear-a i Lal-a sa saradnicima [59, 60], takođe se navodi da se sa porastom koncentracije hloridnih jona, potencijali otvorenog kola pomeraju u negativnu oblast.

Sa polarizacionih krivih dobijenih polarizacijom bakra u rastvorima sa različitim koncentracijom hloridnih jona i pri vremenu stajanja Cu elektrode od 1 h u tim rastvorima (slika 2, krive 2-5) se uočavaju dva pika, od kojih je pik na nižim potencijalima izraženiji od drugog pika koji se javlja na pozitivnijim potencijalima. Vidi se da sa porastom koncentracije hloridnih jona raste gustina struje prvog pika, i ta gustina staje je, u svim slučajevima, veća od odgovarajuće gustine struje određene sa polarizacione krive 1 – slika 2, koja je dobijena polarizacijom bakra u natrijum-tetraboratu. Ovo ukazuje na to da hloridni joni imaju aktivatorsko dejstvo. Sličan uticaj hloridnih jona iznašli su i drugi autori [8, 9]. Usled aktivatorskog dejstva hloridnih jona, rastvaranje bakra se može odvijati po sledećim jednačinama [61]:



Bacarella i Griess su naši da anodno rastvaranje bakra nije aktivaciono kontrolisano, već da brzina rastvaranja bakra zavisi od difuzije rastvornih formi CuCl₂⁻ u masu rastvora [9]. Kear sa saradnicima je našao da se pikovi grade usled stvaranja CuCl na površini bakra, ali da nagrađeni sloj može sadržavati i Cu₂O usled hidrolize CuCl₂⁻ jona [48]:



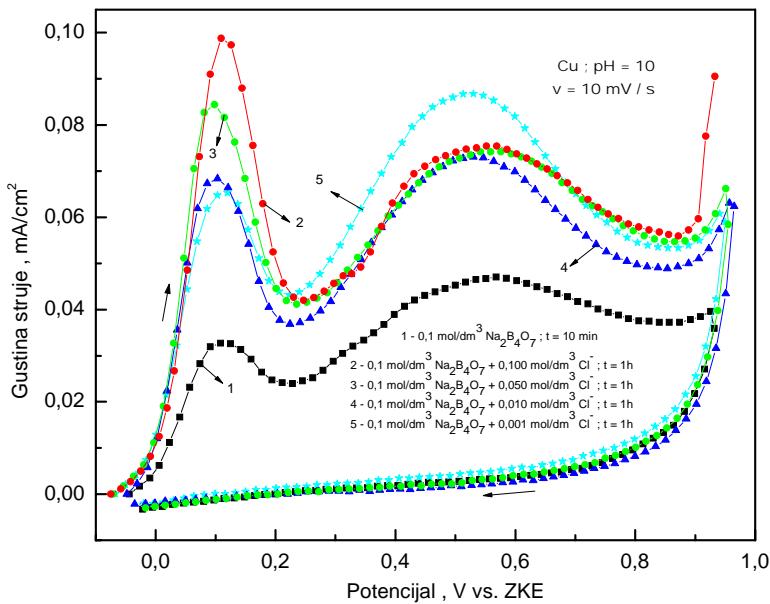
Ako se uporede potencijali prvih pikova sa potencijalom pika sa krive 1, vidi se da su približnih vrednosti. To može da ukazuje da se na tim potencijalima, u rastvorima hloridnih jona, gradi i Cu₂O na površini bakra. Chailvo sa saradnicima [47] je našao da se u boratnom puferu koji sadrži hloridne jone, istovremeno grade i Cu₂O i CuCl, a Guo-Ding Zhou sa saradnicima [7] nalazi da je oksidni sloj Cu₂O u boratnom puferu, koji sadrži visoke koncentracije Cl⁻ jona, dopingovan Cl⁻ jonima, što je u saglasnosti sa rezultatima prikazanim u ovom radu.

Što se tiče gustina struja i potencijala drugih pikova, sa slike 2 može se videti da koncentracija hloridnih jona nema neki veliki uticaj na formiranje produkata oksidacije, osim koncentracije 0,001 mol/dm³. Već je rečeno da se na tim potencijalima mogu graditi razne forme Cu(II) jedinjenja, od kojih je načelo zastupljen CuO. Takođe, Kear sa saradnicima je našao, da se u hloridnoj sredini na višim potencijalima povećanje gustine struje može tumačiti stvaranjem Cu(II) specija [59]. Kod najniže koncentracije hloridnih jona (0,001 mol/dm³) prvi pik je najmanji, što može da ukaže, da se pri tim uslovima gradi manja količina CuCl i Cu₂O, koji mogu imati zaštitna svojstva, pa se zbog toga javlja veća gustina struje na drugom piku. Warraky sa saradnicima u svom radu je iznašao, vršeći anodnu polarizaciju bakra u baznoj sredini, da Cu₂O može imati zaštitno svojstvo [62].

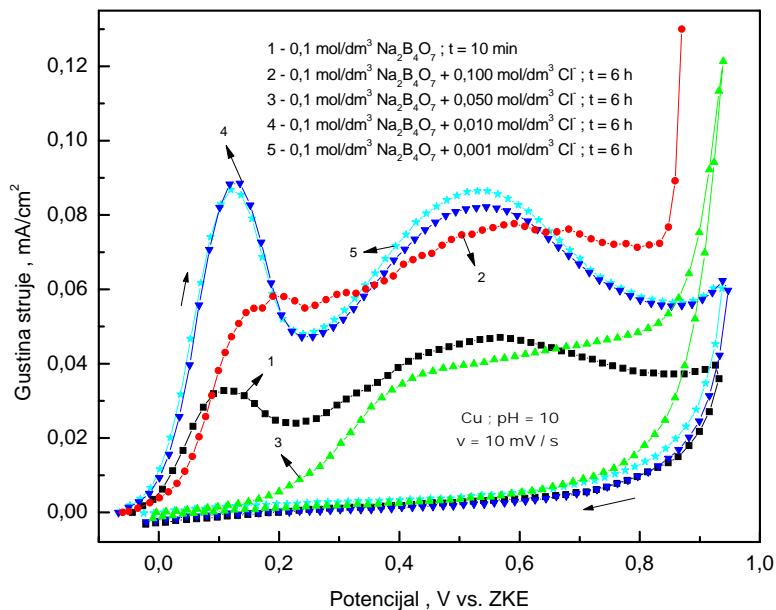
Aktivatorsko dejstvo hloridnih jona nižih koncentracija (0,001 i 0,010 mol/dm³) je izraženije u slučaju kada je izloženost bakarne elektrode njihovom dejstvu 6 h, što se može videti na Slici 3. Struje prvih pikova su 0,0883 i 0,0886 mA/cm² za navedene koncentracije, a to su veće vrednosti od 0,0653 i 0,0684 mA/cm² koje su dobijene sa Slike 2, za iste koncentracije hloridnih jona. U rastvoru hlorida (0,050 mol/dm³) na polarizacionoj krivoj, na nižim potencijalima, nema prvog pika (slika 3 – kriva 3). To se može objasniti najverovatnije pasivacionim delovanjem Cl⁻ jona i stvaranjem gustog filma Cu₂O + CuCl na površini elektrode. I drugi autori su došli do sličnih zaključaka. Ilkhchi sa saradnicima je u

svojim istraživanjima našao da hloridni joni mogu pasivirati površinu bakra [63]. Kod najveće ispitivane koncentracije Cl^- jona ($0,100 \text{ mol}/\text{dm}^3$) ponovo se javlja aktivaciono dejstvo ovih jona, s tim što nema

dobro definisanih anodnih pikova, a gustina struje u širokom opsegu potencijala je manja nego što je to na nižim koncentracijama.



Slika 2 - Polarizacione krive elektrode bakra: a) u rastvoru $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ boraksa bez hloridnih jona ($t = 10 \text{ min}$); b) u rastvoru $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ boraksa koji je sadržavao hloridne jone (2 – $0,100$; 3 – $0,050$; 4 – $0,010$ i 5 – $0,001 \text{ mol}/\text{dm}^3$); vreme izloženosti elektrode: $t = 1 \text{ h}$; $v = 10 \text{ mV/s}$

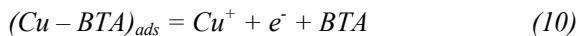


Slika 3 - Polarizacione krive elektrode bakra: a) u rastvoru $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ boraksa bez hloridnih jona ($t = 10 \text{ min}$); b) u rastvoru $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ boraksa koji je sadržavao hloridne jone (2 – $0,100$; 3 – $0,050$; 4 – $0,010$ i 5 – $0,001 \text{ mol}/\text{dm}^3$); vreme izloženosti elektrode: $t = 6 \text{ h}$; $v = 10 \text{ mV/s}$

3.3. Uticaj benzotriazola

3.3.1. Uticaj koncentracije BTA

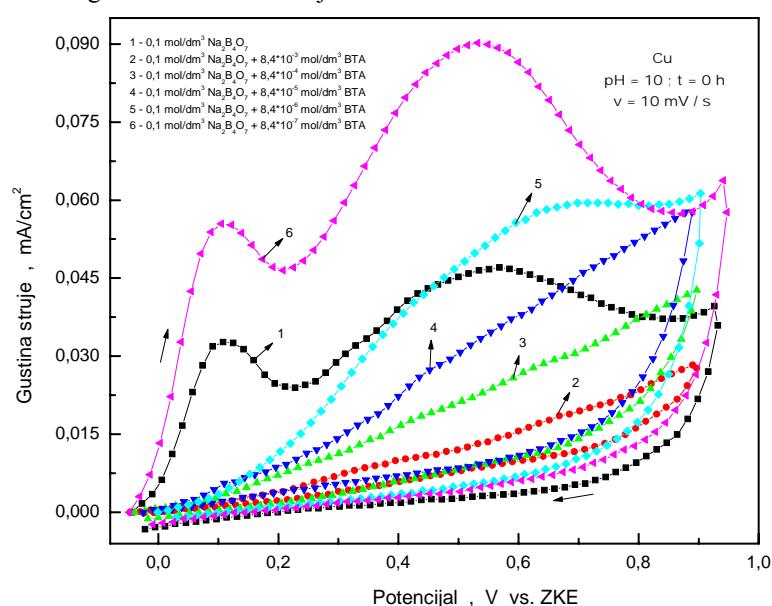
U rastvoru boraksa koji sadrži BTA nađeno je da su vrednosti potencijala otvorenog kola ispitivane elektrode u intervalu od $-0,048$ V do $-0,001$ V vs. ZKE. Polarizacione krive bakra u $0,1\text{ mol}/\text{dm}^3 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ koji je sadržavao različite koncentracije BTA prikazane su na slići 4. Sa te slike se uočava da najveći zaštitni efekat ima koncentracija benzotriazola od $8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm 3 , i da sa daljim smanjivanjem koncentracije dolazi do porasta anodnih struja. Benzotriazol u ovim rastvorima ima inhibirajući efekat do koncentracije od $8,4 \cdot 10^{-6}$ mol/dm 3 . Ovakav efekat benzotriazola je usled građenja [Cu(I)BTA] filma na površini elektrode [7, 15, 32]. Adsorpcija benzotriazola se vrši na površini bakra, a mehanizam inhibicije može se predstaviti sledećim jednačinama [33, 64, 65]:



Po ovom mehanizmu prvo se vrši adsorpcija molekula BTA uz stvaranje kompleksa ($\text{Cu} - \text{BTA}$) $_{\text{ads}}$ koji se zatim oksidiše dajući Cu^+ ion. Istovremeno se dešava i zamena adsorbovanih molekula H_2O sa molekulima BTA. Nakon ovoga dolazi do interakcije iz-

među BTA_{ads} i jona bakra pri čemu se gradi polimerni film $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]_{\text{ads}}$ koji ima zaštitna svojstva. Sličan mehanizam adsorpcije BTA na bakru je izučavan od stane Bastidas-a [64] i Cano-a sa saradnicima [65].

Pored ovog zaštitnog efekta, na slici se može videti da najniža BTA koncentracija ima aktivatorsko dejstvo (slika 4, kriva 6). Pri nižim koncentracijama BTA na površini bakra se odigrava proces adsorpcije tog inhibitora uz stvaranje (Cu-BTA) $_{\text{ads}}$ koji je najverovatnije neravnomerno raspoređen po površini elektrode. Prilikom anodne polarizacije, reakcija oksidacije (Cu-BTA) $_{\text{ads}}$ je termodinamički moguća po jednačini (10) [33, 66]. Ali, kako navodi Fang [66], brzina te reakcije, pri maloj količini adsorbovanog kompleksa, je verovatno spora. Pored ovog produkta, na površini bakra zaostaje adsorpcioni kompleks (Cu-BTA) $_{\text{ads}}$, a verovatno će se formirati i porozni sloj Cu_2O . Pošto je zaštitni efekat BTA vezan za stvaranje $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]$ specije [40, 44-46, 66], onda će usled njenog nedostatka, dolaziti do povećanja anodne struje. U slučaju kada se polarizacija bakra izvodi u rastvorima bez inhibitora (slika 4, kriva 1), na površini bakra se stvara Cu_2O koji ima bolje zaštitno dejstvo od heterogenog filma nagradenog na bakru pri polarizaciji u rastvorima BTA niskih koncentracija, koji se sastoji od (Cu-BTA) $_{\text{ads}}$ kompleksa, $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]_{\text{ads}}$ i Cu_2O . Autori [24] su takođe našli aktivatorsko dejstvo BTA na nižim koncentracijama inhibitora.



Slika 4 - Polarizacione krive bakra u rastvoru $0,1\text{ mol}/\text{dm}^3$ boraksa sa dodavanjem različitih koncentracija benzotriazola, snimano odmah nakon uranjanja elektrode u rastvor; $v = 10\text{ mV/s}$

Interakcija benzotriazola sa površinom bakra testirana je različitim adsorpcionim izotermama, pri čemu je Langmuir-ova izoterma dala najbolje rezultate. Stepen pokrivenosti površine (θ) pri različitim koncentracijama benzotriazola određivan je korišćenjem izraza:

$$\theta = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \quad (13)$$

gde su: i_0 , i_{inh} – gustine struja u odsustvu i prisustvu inhibitora.

U tabeli 3 su date vrednosti stepena pokrivenosti za različite koncentracije inhibitora koje su određene sa polarizacionih krivih, sa slike 4.

Tabela 3 - Stepen pokrivenosti u funkciji koncentracije benzotriazola

C inhibitora, mol/dm ³	Stepen pokrivenosti*
$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,9890
$8,4 \cdot 10^{-4}$	0,8931
$8,4 \cdot 10^{-5}$	0,8662
$8,4 \cdot 10^{-6}$	0,8473

* Stepen pokrivenosti je određivan za podatke na 0,1 V vs.ZKE

Na slici 5 je data zavisnost C/θ od C (C – koncentracija inhibitora, mol/dm³) istraživane bakarne elektrode (Langmuir-ova izoterma):

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(\frac{-q}{RT}\right) = KC \quad (14)$$

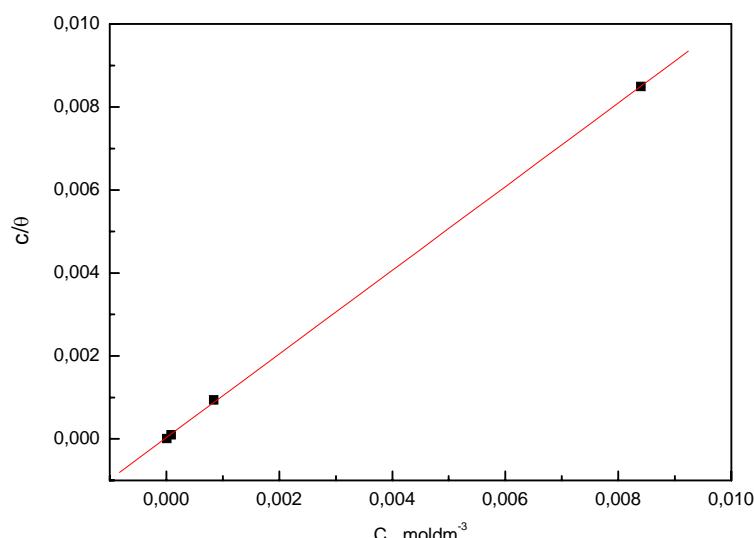
gde je: θ – stepen pokrivenosti, q – energija aktivacije, C – koncentracija inhibitora i K – konstanta adsorpcionog procesa. Jednačina (14) može da se prikaže i na sledeći način:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (15)$$

Zavisnost konstante adsorpcionog procesa od adsorpcione slobodne energije daje se jednačinom [67]:

$$K = \left(\frac{1}{55,55}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (16)$$

gde su: R – univerzalna gasna konstanta i T – termo-dinamička temperatura.



Slika 5 - Zavisnost C/θ od koncentracije inhibitora BTA

Iz prikazanih jednačina se vidi da zavisnost C/θ od C treba da se pokorava linearnoj zavisnosti, sa odsečkom $1/K$. Korišćenjem jednačine 16 izračunava se vrednost adsorpcione slobodne energije. Obradom i korišćenjem slike 5 i jednačine 16 određena je vrednost za $\Delta G_{ads} = -35,4$ kJ/mol. Ova vrednost za $-\Delta G_{ads}$ u intervalu koncentracija benzotriazola od $8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ do $8,4 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ ukazuje na spo-

ntanu reakciju adsorpcije benzotriazola na površini bakra, kao i na zastupljenost hemisorpcije u interakciji inhibitora BTA i površine ispitivane bakarne elektrode.

3.3.2. Uticaj vremena ekspozicije

Uticaj vremena ekspozicije je ispitivan, tako što je ispitivana elektroda od bakra držana u rastvoru

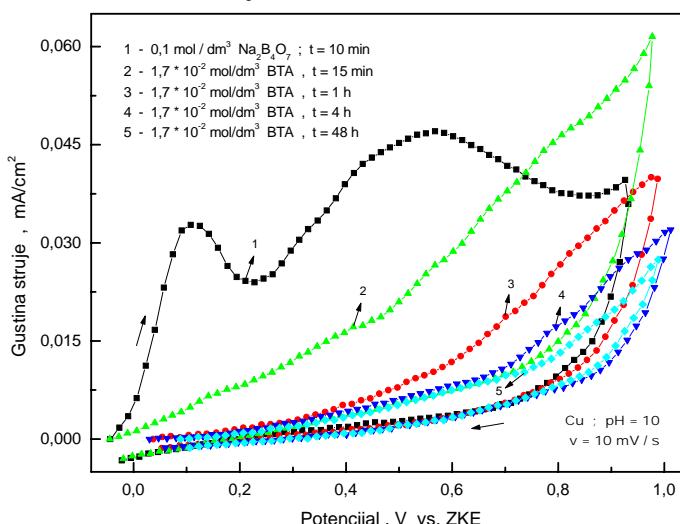
ovog inhibitora veće koncentracije, $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, neko vreme (15 min, 1 h, 4 h i 48 h), a zatim ispirana i prenošena u rastvor $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraksa, u kome je vršena polarizacija. Rezultati ovih ispitivanja su prikazani na slici 6. Sa ove slike, kao i iz tabele 4, gde su prikazani stepeni pokrivenosti u funkciji vremena ekspozicije se vidi da i pri ovim uslovima BTA ima zaštitno dejstvo. Ako se uporede stepeni pokrivenosti koji su dati u tabelama 3 i 4, može se zaključiti da jače inhibitorsko dejstvo pokazuje benzotriazol kada se ispitivana elektroda prvo tretira rastvorom inhibitora, a zatim se prenosi u rastvor boraksa, nego kada se u rastvor u kome se nalazi bakarna elektroda dodaje BTA odgovarajuće koncentracije. Ovo se može tumačiti time što se u rastvoru BTA ($1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), na površini bakra formira deblji polimerni zaštitni sloj usled prisustva veće koncentracije BTA

[68], kao i usled uticaja vremena ekspozicije. Autori [69] su našli da se prilikom tretmana bakra u rastvorima BTA u opsegu koncentracije $10 - 45 \text{ mM}$, na površini grade multislojevi koji doprinose boljoj zaštiti, što je u saglasnosti sa nađenim rezultatima u ovom radu.

Tabela 4 - Stepeni pokrivenosti u funkciji vremena ekspozicije

Vreme ekspozicije, min	Stepen pokrivenosti*
15	0,8516
60	0,9962
240	0,9980
2880	0,9991

* Stepen pokrivenosti je određivan za podatke na $0,1 \text{ V vs ZKE}$



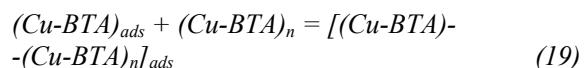
Slika 6 - Polarizacione krive bakra u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ boraksa (10 min) i rastvoru $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ BTA pri razlicitim vremenima stajanja (15 min, 1 h, 4 h i 48 h); $v = 10 \text{ mV/s}$

3.3.3. Uticaj hloridnih jona

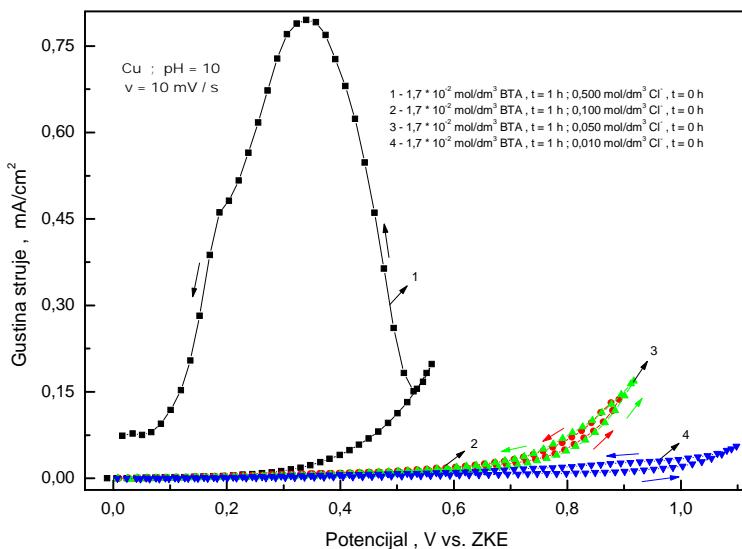
U radu je istraživano i elektrohemisiko ponašanje bakra u baznoj sredini na taj način što je elektroda stajala 1 h u rastvoru $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ BTA, zatim ispirana destilovanom vodom i prenošena u rastvore boraksa koji su sadržavali različite koncentracije Cl^- jona ($0,010; 0,050; 0,100$ i $0,500 \text{ mol/dm}^3$), a u kojima je odmah vršena polarizacija. Sa slike 7 se vidi da BTA u ovom slučaju ima zaštitno dejstvo u svim ispitivanim koncentracijama Cl^- jona do potencijala približne vrednosti $+0,300 \text{ V vs. ZKE}$.

Na višim potencijalima, a naročito pri višim koncentracijama Cl^- jona, zaštitni film na površini elektrode biva razoren. Sa slike 7 se vidi da potencijal prekida postaje sve negativniji sa porastom koncentracije Cl^- jona. Tromans i Sun [33] su u svom radu, na bazi termodinamičkih podataka našli da formiranje CuCl_2^- jona dovodi do destabilizacije formiranja

oksida bakra, koji su neophodni za formiranje zaštitnog $[\text{Cu(I)BTA}]$ filma, što ima za posledicu povećanje korozije bakra. Taj efekat je naročito izražen pri većim koncentracijama hloridnih jona gde se favorizuje stvaranje CuCl_2^- jona. Mechanizam formiranja zaštitnog filma, na bazi rada [33], može se prikazati sledećim jednačinama:



Kritičan je prvi stadujm adsorpcije BTA na površini legure (jedačina 17). U drugom stadijumu (18) odigrava se reakcija između CuCl_2^- i BTA pri čemu se stvara nerastvorna so Cu(I)-BTA , a u trećem stadijumu se stvara polimerni film koji ima zaštitna svojstva.



Slika 7 - Polarizacione krive bakra koja je stajala 1 h u rastvoru $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ boraksa sa $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$ BTA, ispirana destilovanom vodom i prenošena u rastvore boraksa koji je sadržavao različite koncentracije Cl jona, u kojima je odmah vršena polarizacija; $v = 10 \text{ mV/s}$

U ovom radu, pri relativno visokim koncentracijama hloridnih jona ($0,050$; $0,100$ i $0,500 \text{ mol}/\text{dm}^3$), nađeno je da dolazi do destrukcije zaštitnog filma $[\text{Cu(I)}\text{BTA}]$, što je u saglasnosti sa Tromansovim nalazima.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu izvedenih eksperimenata, obrade i analize dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

- Potencijal otvorenog kola (E_{ocp}) bakra pri različitim vremenima stajanja elektrode u rastvoru natrijum-tetraborata nalazi se u opsegu - $0,044 \text{ V}$ do - $0,016 \text{ V}$ vs. ZKE. Sa cikličnih voltamograma, za Cu elektrodu, u rastvoru $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ boraksa, nađeno je da u anodnim delovima krivih postoje pikovi koji odgovaraju građenju Cu_2O i CuO . Pored ovoga, sa polarizacionih krivih uočeno je i pomeranje anodnih pikova sa vremenom stajanja u pozitivniju oblast potencijala.
- Sa polarizacionih krivih dobijenih polarizacijom bakra u rastvorima sa različitim koncentracijama hloridnih jona ($0,001$; $0,010$; $0,050$ i $0,100 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$) i pri vremenu stajanja Cu elektrode od 1 h u tim rastvorima, uočena su dva pika, od kojih je pik na nižim potencijalima izraženiji od drugog pika koji se javlja na pozitivnijim potencijalima. Na nižim potencijalima, u rastvorima hloridnih jona, grade se Cu_2O i CuCl na površini

bakra, dok se na višim potencijalima gradi uglavnom CuO . Uočeno je aktivatorsko delovanje hloridnih jona, a u nekim slučajevima i pasivatorsko dejstvo tih jona.

- Benzotriazol u ispitivanim rastvorima ima inhibirajući efekat u opsegu koncentracija $8,4 \cdot 10^{-6}$ do $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ usled građenja $[\text{Cu(I)}\text{BTA}]$. Na najnižoj ispitivanoj koncentraciji BTA ($8,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/\text{dm}^3$) uočeno je i aktivatorsko dejstvo ovog jedinjenja na rastvaranje bakra. Vrednost od $-35,4 \text{ kJ/mol}$ za adsorpcionu slobodnu energiju koja je nađena u ovom radu, ukazuje da je hemisorpcija zastupljena u interakciji benzotriazola i površine bakra. Stepen pokrivenosti pokazuje da je veći zaštitni efekat benzotriazola u slučajevima veće izloženosti površine bakra rastvoru BTA.
- Nakon stajanja elektrode od 1 h u rastvoru BTA ($1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$) i naknadne polarizacije u rastvorima boraksa koji je sadržavao hloridne jone relativno visokih koncentracija ($0,050$; $0,100$ i $0,500 \text{ mol}/\text{dm}^3$), nađeno je da dolazi do destrukcije zaštitnog $[\text{Cu(I)}\text{BTA}]$ filma.

ZAHVALNOST

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

LITERATURA

- [1] R.F.V.Villamil, P.Corio, J.C.Rubim, S.M.L. Agostinho, *J.Electroanal.Chem.*, 535 (2002) 75.
- [2] M.Kabasakaloglu, T.Kiyak, O.Sendil, A.Asan, *Applied Surface Science*, 193 (2002) 167.
- [3] R.M.El-Sherif, K.M.Ismail, W.A.Badawy, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 5139.
- [4] S.Mamas, T.Kiyak, M.Kabasakaloglu, A.Koc, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2005) 41.
- [5] J.L.Lei, Lj.Li, S.M.Cai, S.T.Zhang, D.Li, M.Z. Yang, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 17, 12 (2001) 1107.
- [6] J.L.Lei, Lj.Li, S.T.Zhang, S.M.Cai, D.Li, M.Z. Yang, *Acta Chimica Sinica*, 59, 8 (2001) 1216.
- [7] G.D. Zhou, H. Shao, B.H.Loo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 421 (1997) 129.
- [8] H.P.Lee, K.Nobe, *J.Electrochem.Soc.*, 133 (1986) 2035.
- [9] A.L.Bacarella, J.C.Griess, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 459.
- [10] G.A.El-Magdy, *Corrosion Science*, 47 (2005) 1370.
- [11] H.Otmacić, E.Stupnišek-Lisac, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 985.
- [12] A.I.Muñoz, J.A.García, J.L.Guiñón, V.H.Pérez, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 957.
- [13] M.Edwards, L.Hidmi, D.Gladwel, *Corrosion Science*, 44 (2002) 1057.
- [14] M.Hourani, F.Wedian, *Corrosion Science*, 42, 12 (2000) 2131.
- [15] M.M.Antonić, S.M.Milić, S.M.Šerbula, G.D. Bogdanović, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 3693.
- [16] E.M.Sherif, S.M.Park, *Corrosion Science*, 48, 12 (2006) 4065.
- [17] E.M.Sherif, A.M.Shamy, M.M.Ramla, A.O.H.El-Nazhawy, *Materials Chemistry and Physics*, 102 (2007) 231.
- [18] J. Bartley, N. Huynh, S.E. Bottle, H. Flitt, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, *Corrosion Science*, 45 (2003) 81.
- [19] V.Otieno-Alego, N.Huynh, T.Notoya, S.E.Bottle, D.P.Schweinsberg, *Corrosion Science*, 41 (1999) 685.
- [20] M.G. Pavlović, Lj.J.Pavlović, I.D.Doroslovački, N.D.Nikolić, *Hydrometallurgy*, 73 (2004) 155.
- [21] W.J. Lee, *Materials Science and Engineering, A* 348 (2003) 217.
- [22] E.M.Sherif, R.M.Erasmus, J.D.Comins, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309 (2007) 470.
- [23] A.Lalitha, S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 47.
- [24] A.M.Abdullah, F.M.Al-Kharafi, B.G.Ateya, *Scripta Materialia*, 54 (2006) 1673.
- [25] A.A.El Warraky, *Anti-corrosion Methods and Materials*, 50, 1 (2003) 40.
- [26] M.Ehteshamzade, T.Shahrabi, M.G.Hosseini, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 2949.
- [27] H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 65.
- [28] E.M.Sherif, S.M.Park, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 4665.
- [29] E.Stupnišek-Lisac, A.Brnada, A.D.Mance, *Corrosion Science*, 42 (2000) 243.
- [30] G. Moretti, F.Guidi, *Corrosion Science*, 44 (2002) 1995.
- [31] J.B. Matos, L.P.Pereira, S.M.L.Agostinho, O.E.Barcia, G.G.O.Cordeiro, E.D'Elia, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570 (2004) 91.
- [32] J.M.Bastidas, P.Pinilla, E.Cano, J.L.Polo, S.Miguel, *Corrosion Science*, 45 (2003) 427.
- [33] D.Tromans, R.Sun, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 11 (1991) 3235.
- [34] R.Subramanian, V.Lakshminarayanan, *Corrosion Science*, 44 (2002) 535.
- [35] R.Ravichandran, N.Rajendran, *Applied Surface Science*, 241, 3-4 (2005) 449.
- [36] W.Huang, S.Tamilmani, S.Raghavan, R.Small, *International Journal of Mineral Processing*, 72, 1-4 (2003) 365.
- [37] M.V.Rylkina, M.V.Didik, *Protection of Metals*, 43, 2 (2007) 179.
- [38] K.W.Chen, Y.L.Wang, *J.Electrochem.Soc.*, 154, 1 (2007) H41.
- [39] Y.N.Prasad, S.Ramanathan, *Electrochimica Acta*, 52, 22 (2007) 6353.
- [40] G.W.Poling, *Corrosion Science*, 10 (1970) 359.
- [41] P.G.Fox, G.Lewis, P.J.Boden, *Corrosion Science*, 19 (1979) 457.
- [42] V.Brusić, M.A.Frish, B.N.Eldridge, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2253.
- [43] K.Cho, J.Kishimoto, T.Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) L 125.
- [44] A.D.Modestov, G.D.Zhou, Y.P.Wu, T.Notoya, D.P.Schweinsberg, *Corrosion Science*, 36, 11 (1994) 1931.
- [45] A.D.Modestov, G.D.Zhou, H.H.Ge, B.H.Loo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 375, 1-2 (1994) 293.
- [46] J.H.Chen, Z.C.Lin, S.Chen, L.H.Nie, S.Z.Yao, *Electrochimica Acta*, 43, 3-4 (1998) 265.
- [47] M.R.G.de Chailvo, R.C.Salvarezza, D.Vasquez Moll, A.J.Arvia, *Electrochimica Acta*, 30 (1985) 1501.
- [48] G. Kear, B.D.Barker, K.R.Stokes, F.C.Walsh, *Corrosion Science*, 47 (2004) 1694.
- [49] D.Tromans, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3 (1998) 44.
- [50] G.Bertrand, E.Rocca, C.Savall, C.Rapin, J.C.Labrunie, P.Steinmetz, *J. Electroanal. Chem.*, 489 (2000) 38.

- [51] M.Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon, London (1966) 168.
- [52] D.Tromans, R.Sun, *Journal of the Electrochemical Society*, 139, 7 (1992) 1945.
- [53] M.Scendo, *Corrosion Science*, 49, 2 (2007) 373.
- [54] Y.Z.Hao, M.Z.Yang, C.Yu, S.M.Cai, G.D.Zhou, *Thin Solid Films*, 347 (1999) 289.
- [55] N.Huynh, S.E.Bottle, T.Notoya, D.P.Schweinsberg, *Corrosion Science*, 44 (2002) 2583.
- [56] W.Qafsaoui, C.Blanc, N.Pebere, H.Takenouiti, A.Srhiri, G.Mankowski, *Electrochimica Acta*, 47, 27 (2002) 4339.
- [57] M.Bazzaoui, J.I.Martins, E.A.Bazzaoui, L.Martins, E.Machnikova, *Electrochimica Acta*, 52, 11 (2007) 3568.
- [58] J.Kunze, V.Maurice, L.H.Klein, H.H.Strehblow, P.Marcus, *Corrosion Science*, 46 (2004) 245.
- [59] G.Kear, B.D.Barker, F.C.Walsh, *Corrosion Science*, 46 (2004) 109.
- [60] H.Lal, H.R.Thirsk, *Journal of the Chemical Society* (1953) 2638.
- [61] D.Q.Zhang, L.X.Gao, G.D.Zhou, *Applied Surface Science*, 225 (2004) 287.
- [62] A.A.El Warraky, H.A. El Shayeb, E.M. Sherif, *Egyptian Journal of Chemistry*, 47, 6 (2004) 609.
- [63] M.O.Ilkchi, H.Yoozbashizadeh, M.S.Safarzadeh, *Chemical Engineering and Processing*, 46, 8 (2007) 757.
- [64] D.M.Bastidas, *Surface and Interface Analysis*, 38 (2006) 1146.
- [65] E.Cano, J.L.Polo, A.La Iglesia, J.M.Bastidas, *Adsorption*, 10 (2004) 219.
- [66] B.S.Fang, C.G.Olson, D.W.Lynch, *Surf. Sci.*, 476 (1986) 176.
- [67] M.Ehteshamzade, T.Shahrabi, M.G.Hosseini, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 2949.
- [68] A.M.Fenelon, C.B.Breslin, J. Appl. *Electrochemistry*, 31 (2001) 509.
- [69] S.L.F.A.Da Costa, J.C.Rubim, S.M.L.Agostinho, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 220, 2 (1987) 259.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF COPPER IN PRESENCE OF BENZOTRIAZOLE AND CHLORIDE IONS IN ALKALINE SOLUTION

In this paper, electrochemical behavior of copper in presence of benzotriazole and chloride ions in alkaline solution are presented. Influence of concentration of benzotriazole, concentration of chloride ions, immersion time on copper corrosion are investigated. It was found that Cu₂O and CuO were formed on copper during anodic polarization. The activation effect of Cl⁻ ions was found. The investigation of the effect of benzotriazole led to a conclusion that BTA has an inhibiting effect with increasing immersion times. Based on the Langmuir adsorption isotherm, the value of the standard free energy adsorption was found to be ΔG° = -35.4 kJ/mol.

Key words: electrochemical behavior of copper, benzotriazole, copper, chloride ions Lengmuir adsorption isotherm