

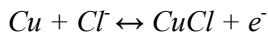
Elektrohemisko ponašanje bakra u prisustvu benzotriazola - uticaj pH i hlorida

U ovom radu ispitivano je elektrohemisko ponašanje bakra u rastvorima boratnih pufera različitih pH vrednosti (8,0-12,3), sa ili bez prisustva hlorida. Takođe, ispitivan je uticaj inhibitora BTA, pri čemu su korišćena dva načina da se ispita dejstvo tog inhibitora: a) Cu elektroda je držana različito vreme (5, 15 i 60 min) u rastvoru BTA, koncentracije 0,2%, a zatim je vršena polarizacija u boratnim puferima i b) BTA, različitih koncentracija ($6,72 \cdot 10^{-4}$ M, $6,72 \cdot 10^{-5}$ M i $3,36 \cdot 10^{-5}$ M) je dodavan u boratne puferne pre merenja. Nađeno je da u oba slučaja BTA ispoljava značajno zaštitno dejstvo, ali bolji efekat se postiže kada se bakar prethodno izlaže rastvorima BTA. Ispitivanja su pokazala da se adsorpcija BTA na površini bakra pokorava Lengmirovoj izotermi.

Ključne reči: bakar, boratni puferi, hloridni joni, benzotriazol

1. UVOD

Bakar je metal koji zbog svojih dobrih osobina ima veoma široku primenu. Koristi se u elektrotehnici, za izradu žica, limova, cevi, kao i za dobijanje legura. Otporan je na uticaj atmosfere i mnogih hemikalija, međutim, poznato je da u hloridnoj sredini podleže koroziji. Mechanizam elektrorasvanja bakra u hloridnoj sredini ispitivan je od strane mnogih istraživača. Uglavnom je prihvaćeno da je anodno rasvanje bakra pod uticajem koncentracije hlorida nezavisno od pH [1, 2]. Pri koncentracijama hlorida manjim od 1M, mehanizam rasvanja bakra može se predstaviti kao [3]:



Iako su samo neki autori jasno našli formiranje $CuCl_2^-$ veruje se da on kontroliše kinetiku anodnog rasvanja bakra u rastvoru bez inhibitora. Pri koncentracijama hlorida većim od 1M formiraju se kompleksi $CuCl_3^{2-}$ i $CuCl_4^{3-}$ [2, 3]. Upotreba inhibitora korozije bakra je u ovom slučaju neophodna zato što se ne može očekivati stvaranje zaštitnog pasivnog sloja [3]. Međutim, u alkalnoj sredini koja sadrži hloridne jone mehanizam može biti potpuno drugačiji, tako da u tom slučaju najčešće dolazi do formiranja oksida bakra [2,4,5,6].

Adresa autora: Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor, P. fah 50, VJ 12, 19210 Bor

Mogućnost prevencije korozije bakra privukla je veliki broj istraživača tako da je do danas ispitana veliki broj mogućih inhibitora. Među njima su i neorganski inhibitori kao što su hromati [7], površinski aktivna jedinjenja kao što su natrijum dodecilsulfat (SDS) [8, 9] i cetil trimetil amonijum bromid (CTAB) [9], ali mnogo su brojnija organska jedinjenja i njihovi derivati kao što su azoli [10], triazoli [9], među njima najčešće korišćen benzotriazol (BTA) [1,11,12,13-18], zatim tetrazoli [19], tiazoli [20], imidazoli [1,21], ftalazini [22], anilini [23] i mnoga druga. Iako se u poslednje vreme sve više traga za netoksičnim i ekološki prihvatljivim inhibitorima BTA i dalje ima zнатну primenu.

Predložena su dva mehanizma dejstva BTA prepostavljajući formiranje polimernog filma Cu(I)-BTA ili adsorbovanog sloja BTAH na površini [13]. Uglavnom je prihvaćeno da je mehanizam inhibicije formiranje polimernog filma CuBTA na površini bakra. Ranije studije ukazale su na to da je Cu_2O esencijalan za formiranje CuBTA filma [10,12,14]. Skorašnje studije se ne slažu sa tom tvrdnjom, zato što je CuBTA film formiran i na površini bakra bez oksida [1]. Efikasnost inhibicije CuBTA filma je jako zavisna od stepena njegove polimerizacije, bolja efikasnost inhibicije odgovara većem stepenu polimerizacije filma [12]. Efikasnost zavisi i od koncentracije inhibitora jer se pri manjoj koncentraciji inhibitor hemijski adsorbuje na površini elektrode dok se pri većoj stvara višeslojni film [10], takođe postoji i

mogućnost da niska koncentracija BTA, umesto da smanji, povećava koroziju bakra [13]. Međutim, pored brojnih ispitivanja još uvek nije u potpunosti istraženo dejstvo benzotriazola kao inhibitora korozije bakra.

U ovom radu ispitivan je uticaj pH vrednosti rastvora koji sadrži BTA, kao i uticaj istovremenog prisustva hloridnih jona i BTA na efikasnost inhibicije korozije. Takođe, prikazano je kako na stepen pokrivenosti površine deluju različita vremena izloženosti Cu elektrode u rastvoru BTA kao i različite koncentracije BTA.

2.0. EKSPERIMENTALNI RAD

2.1. Priprema elektrode

Radna elektroda je napravljena od bakarne žice dobijene metodom livenja uvis. Pripremljena je tako što je žica isečena i zatopljena hladnom masom za zatapanje na bazi metil-metakrilata. Radna pov-

ršina Cu elektrode je iznosila $0,49\text{cm}^2$. Pre svakog merenja Cu elektroda je polirana korišćenjem gline krupnoće čestica $1\mu\text{m}$, zatim ispirana destilovanom vodom i sušena.

Referentna elektroda je bila zasićena kalome-lova elektroda, a pomoćna je bila od platine.

2.2. Reagensi

Korišćeni su rastvori: $0,1\text{M}$ rastvor H_3BO_3 ; $0,1\text{M}$ rastvor $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; $0,1\text{M}$ rastvor NaOH i rastvor benzotriazola (BTA) koncentracije $1,68 \cdot 10^{-2}\text{M}$. Svi rastvori su pravljeni od hemikalija p.a. čistoće.

Od polaznih rastvora borne kiseline, boraksa i natrijum hidroksida pravljeni su mešanjem rastvori određenih sastava i pH vrednosti (tabela 1). Za sve rastvore naknadno je određivana pH vrednost korišćenjem pH-meter MA 5740 proizvođača ISKRA – Slovenija.

Tabela 1 - Sastav i pH osnovnih rastvora

	pH				
Polazni rastvor (količina za 100cm^3 rastvora)	8,0	8,7	9,3	10,3	12,3
0,1M H_3BO_3	95 cm^3	75 cm^3	0	0	0
0,1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	5 cm^3	25 cm^3	100 cm^3	$12,5\text{ cm}^3$	$12,5\text{ cm}^3$
0,1M NaOH	0	0	0	$24,75\text{cm}^3$	35 cm^3
H_2O	0	0	0	$62,75\text{cm}^3$	$52,5\text{ cm}^3$

U osnovne rastvore dodavan je natrijum hlorid ($0,2924\text{g NaCl}$ u 100 cm^3 osnovnog rastvora) pri čemu su dobijani rastvori u kojima je koncentracija hloridnih jona iznosila $0,05\text{M}$.

Takođe, pravljene su dve serije rastvora inhibitora BTA:

a) U osnovne rastvore dodavane su odgovarajuće količine BTA tako da su koncentracije tog inhibitora iznosile: $6,72 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $6,72 \cdot 10^{-5}\text{M}$ i $3,36 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

b) Isto kao pod a, samo što je u u rastvore, pored BTA, dodavan i NaCl u koncentraciji $0,05\text{M}$.

Prilikom ispitivanja uticaja stajanja Cu elektrode u rastvoru inhibitora korišćena je koncentracija BTA od $0,2\%$.

2.3. Procedura

Aparatura koja je korišćena tokom elektrohemiskih ispitivanja sastojala se od potencijostata koji je direktno povezan na kompjuter preko AD kartice. Primenjene su metode: merenje potencijala otvorenog kola i linearna voltametrija. Potencijal otvorenog kola određivan je tokom 5min , a zatim su polarizacione krive snimane od potencijala otvorenog kola do približno $1,0\text{V}$. Merenja su izvo-

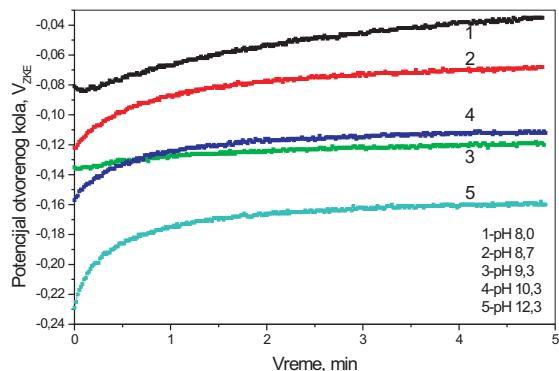
đena pri brzini promene potencijala 1 i 10mV/s . Sva merenja kod kojih nije posebno naznačena brzina promene potencijala izvedena su pri brzini 10mV/s . Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi. Potencijal je izražavan u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu.

3.0. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Ponašanje bakra pri anodnoj polarizaciji u rastvorima različitih pH vrednosti

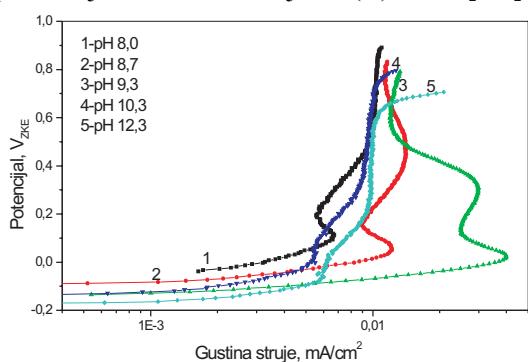
Merenje potencijala otvorenog kola, kao i anodna polarizacija bakarne elektrode izvođeni su u rastvorima sa različitim pH vrednostima ($8,0$; $8,7$; $9,3$; $10,3$ i $12,3$) čiji je sastav dat u tabeli 1. Rezultati tih ispitivanja su prikazani na slikama 1-3 i u tabeli 2.

Nađeno je da, na svim pH vrednostima potencijal otvorenog kola raste sa vremenom do dostizanja konstantne vrednosti. Iz tabele 2 vidi se da sa porastom pH vrednosti rastvora potencijal otvorenog kola uglavnom postaje negativniji. Ne postoji strogo linearna zavisnost između potencijala otvorenog kola i pH vrednosti rastvora.

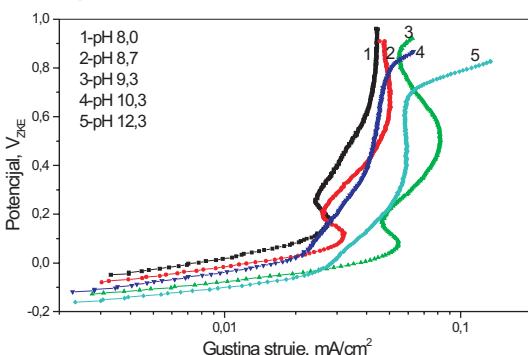


Slika 1 - Potencijal otvorenog kola Cu elektrode u boratnim puferima

Anodno ponašanje Cu u alkalnim rastvorima bilo je predmet brojnih elektrohemijskih ispitivanja. Uglavom su fokusirana na formiranje i strukturu pasivnih anodnih filmova [24,25], uključujući one formirane na nižim potencijalima gde oksidni film sadrži Cu(I) oksidaciono stanje i na višim potencijalima gde je prisutno Cu(II) stanje. Sa povećanjem potencijala smatra se da je završni stupanj u pasivaciji bakra formiranje Cu(II) filma [5,6].



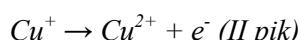
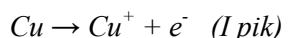
Slika 2 - Polarizacione krive dobijene pri anodnoj polarizaciji bakra u boratnim puferima različitih pH vrednosti pri brzini promene potencijala od 1mV/s



Slika 3 - Polarizacione krive dobijene pri anodnoj polarizaciji bakra u boratnim puferima različitih pH vrednosti pri brzini promene potencijala od 10mV/s

Posmatrajući polarizacione krive koje su dobijene u ovom radu (slika 2) može se zaključiti da se pri anodnoj polarizaciji bakra javlja prelaz iz aktivne u pasivnu oblast sa dva pika anodne struje koji uključuju formiranje Cu₂O filma i filma koji sadrži Cu(OH)₂ i CuO. Do sličnog nalaza su došli i drugi autori [1,5,14,15,26,27]. Sa krivih se vidi da su pikovi jasno izraženi na pH vrednostima 8,0, 8,7 i 9,3 i da za isti interval pH dolazi do pomeranja potencijala pikova (E_p) ka negativnijim vrednostima uz istovremeno povećanje gustine struje pikova (j_p) [5]. Na pH vrednostima 10,3 i 12,3 ne uočavaju se izraziti pikovi. Pored ovoga, na većim pH vrednostima dolazi do smanjenja gustine struje, a takođe, i drugi pikovi postaju širi što su takođe primetili i drugi istraživači [5].

Analizom polarizacionih krivih sa slike 2 dobiveni su parametri koji su prikazani u tabeli 2. Vidi se da b_a ima približne vrednosti od 0,120 za sve vrednosti pH izuzev 9,3, što govori da se u aktivnoj oblasti bakar rastvara uz otpuštanje jednog elektrona. Na osnovu toga jednačine rastvaranja bakra na prvom i drugom piku mogu se pisati u sledećem obliku:



Na potencijalima iznad drugog pika na slici 2 se vidi da dolazi do porasta gustine struje. U literaturi je objavljeno više mogućih objašnjenja porasta gustine struje na višim potencijalima. To može biti posledica formiranja slabo zaštitnog filma CuO koji dozvoljava dalju interakciju Cu i elektrolita [1,27] ili prekida pasivnog filma koji je povezan sa lokalnim smanjenjem pH usled reakcije oksidacije bakra na površini elektrode i formiranjem rastvornih kompleksa [5] ili izdvajanja kiseonika na površini elektrode na odgovarajućoj vrednosti potencijala ($E_{O_2/H_2O}=1,229-0,0591 \text{ pH}$, $V_{SVE}=V_{ZKE} + 0,242 \text{ V}$) [5].

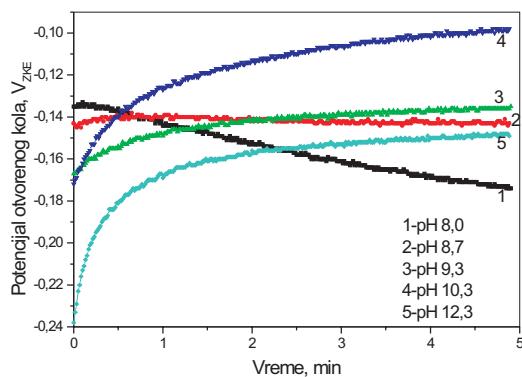
Sa slike 3, vidi se da pri većoj brzini promene potencijala (10mV/s) dobijaju se veće gustine struja, ali anodni pikovi postaju razvučeniji i pomeraju se ka pozitivnijim vrednostima potencijala.

3.2. Uticaj hlorida

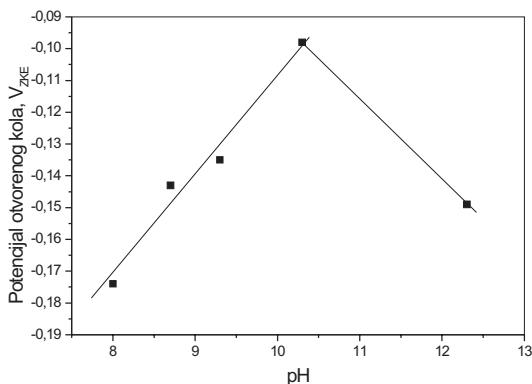
Vršeno je merenje potencijala otvorenog kola kao i anodna polarizacija bakarne elektrode u rastvorima različitih pH vrednosti kao i u prethodnom delu, s tim što je u rastvore dodat NaCl u koncentraciji 0,05M, kako bi se video uticaj hloridnih jona.

Tabela 2 - Zavisnost E_{OCP} , j_{kor} , b_a , E_p i j_p od pH vrednosti. Podaci su dobijeni korišćenjem polarizacionih krivih prikazanih na slici 2

pH	E_{OCP} , V _{ZKE}	j_{kor} , mA/cm ²	b_a	I pik		II pik	
				E_p , V _{ZKE}	j_p , mA/cm ²	E_p , V _{ZKE}	j_p , mA/cm ²
8,0	-0,035	0,0018	0,124	0,114	0,0067		
8,7	-0,068	0,0023	0,113	0,049	0,0122	0,479	0,01418
9,3	-0,120	0,0024	0,088	0,023	0,03944	0,295	0,02988
10,3	-0,112	0,0016	0,123				
12,3	-0,160	0,0016	0,118				



Slika 4 - Potencijal otvorenog kola Cu elektrode u boratnim puferima različitih pH vrednosti koji sadrže 0,05M NaCl



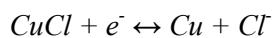
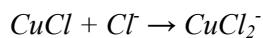
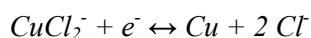
Slika 5 - Zavisnost potencijala otvorenog kola Cu elektrode u boratnim puferima koji sadrže 0,05M NaCl od pH vrednosti rastvora

Nađeno je da i u prisustvu NaCl koncentracije 0,05M vrednosti potencijala otvorenog kola uglavnom rastu sa vremenom slično kao u slučaju rastvora bez hlorida, osim kod rastvora pH vrednosti 8,0 i 8,7. Inače ako se uporede vrednosti potencijala otvorenog kola dobijene u rastvorima sa (slika 4) i bez prisustva hlorida (slika 1) vidi se da su negativnije vrednosti u prisustvu hlorida. Sa porastom pH vrednosti rastvora potencijal otvorenog kola postaje pozitivniji do pH=10,3. Vidi se (slika 5) da postoji linearna zavisnost između pH

vrednosti rastvora i potencijala otvorenog kola za interval pH 8,0-10,3 sa nagibom 0,032V/jedinica pH, a na pH 12,3 dolazi do odstupanja i smanjenja potencijala otvorenog kola.

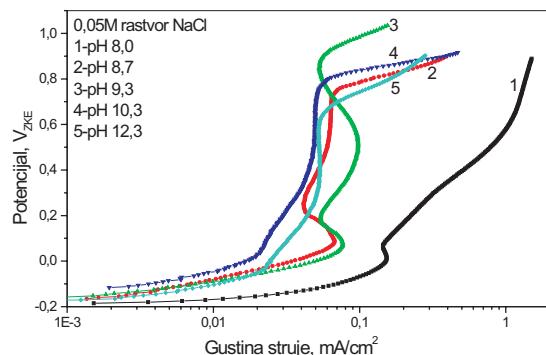
Ponašanje bakra u rastvoru hlorida autori uglavnom objašnjavaju formiranjem jedinjenja bakra i hlorova i rastvaranjem na aktivnijim negativnijim potencijalima bez formiranja oksida bakra, bilo da se radi o depoziciji CuCl ili formiranju rastvornog kompleksa CuCl⁻ [1,5,12]. Postoji i linearna relacija između E i log(i) u oblasti aktivnog rastvaranja, sa Tafelovim nagibom oko 60mV/dek log j što ukazuje na to da rastvaranje nije aktivacijski kontrolisano već je određeno brzinom difuzije rastvornog CuCl⁻ [1,5,28] dok je stručna pika koja označava kraj Tafelove oblasti povezana sa formiranjem CuCl filma [1,12].

Mehanizam rastvaranja bakra u hloridnoj sredini u literaturi se predstavlja jednačinama:



Iz kojih se vidi da rastvaranje Cu do CuCl⁻ ne zavisi od pH već od koncentracije hloridnih jona što zajedno sa difuziono kontrolisanom Tafelovom oblasti ukazuje na to da na konstantnoj koncentraciji hloridnih jona Tafelova oblast ne treba da zavisi od pH vrednosti rastvora [1, 2].

Međutim, u alkalnoj sredini formiranje filma Cu₂O može biti favorizovano u odnosu na formiranje CuCl kao što je objavljeno u radovima drugih autora [2,4]. Isto se može zaključiti i iz E-pH dijagrama za dati sistem koje su prikazali autori Tromans i Sun [1,5,6]. Tako da se u rastvoru koji sadrži hloridne jone elektrohemski ponašanje bakarne elektrode posmatra kroz dve paralelne reakcije koje vode do formiranja Cu₂O filma, koji dovodi do pasivnosti, ili do nukleacije i rasta CuCl sloja [15].



Slika 6 - Ponašanje bakra pri anodnoj polarizaciji u boratnim puferima različitih pH vrednosti koji sadrže hloridne jone koncentracije 0,05M pri brzini promene potencijala od 10mV/s

Krine polarizacije bakra dobijene u puferskim rastvorima koji sadrže NaCl koncentracije 0,05M, koje su prikazane na slici 6, slične su onima dobijenim u čistim puferskim rastvorima (slici 2 i 3) ali sa većim gustinama struje što ukazuje na aktivatorski efekat hloridnih jona. Ovo je u skladu sa podacima koje su dobili i Zhou et. al. [15] i Tramans i Sun [5]. Javljuju se dva pika anodne struje (tabela 3). Azzaroni et al. [4] su istraživali anodno rastvaranje Cu u rastvoru boraksa koji je sadržavao 0,1M KCl, pri čemu su pretpostavili da se Cu transformiše u Cu₂O film na I piku dok se kombinovano elektroformiranje Cu₂O/CuO/Cu(OH)₂ dešava na Cu₂O filmu na II piku. Oni navode, da u toj oblasti potencijala, rastvaranje bakra kao Cu(I) i Cu(II) kroz ovaj kompleksni oksidni film takođe doprinosi anodnoj struci vezanoj za pikove. Ovi procesi se mogu šematski prikazati kao:

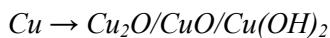


Tabela 3 - Zavisnost E_p i j_p od pH vrednosti rastvora. Podaci su dobijeni korišćenjem krivih polarizacije prikazanih na slici 6

pH	I pik		II pik	
	E _p , V _{ZKE}	j _p , mA/cm ²	E _p , V _{ZKE}	j _p , mA/cm ²
8,0	0,015	0,15312		
8,7	0,087	0,06736		
9,3	0,079	0,07666	0,513	0,09784

U svojim istraživanjima više autora je došlo do zaključka da se oksidni film na bakru u hloridnoj sredini sastoji od unutrašnjeg Cu₂O i spoljašnjeg CuO/Cu(OH)₂ sloja [4,5,14].

U ovom radu je primećeno, da se na pozitivnijim potencijalima, u odnosu na II pik, na pH vrednostima od 8,7, 10,3 i 12,3 javlja skoro konstantna struja. Uzrok ovome može biti rast oksida

bakra i opšte rastvaranje bakra kroz kompleksni oksidni film. Početak rasta struje i naglo povećanje gustine struje u pasivnoj oblasti ukazuju da pitovi rastu na bakarnoj elektrodi, što je pronađeno i u radovima drugih autora [4, 26]. Drugi autori [5] povećanje struje objašnjavaju formiranjem rastvornih kompleksa koji utiču na rastvorljivost oksidnih filmova koja zavisi od pH. Ako se rastvorljivost oksida poveća onda jednom kad difuzioni fluks puferских vrsta nije dovoljan da održi konstantnu pH vrednost na površini elektrode lakše se prekida film. E-pH dijagram [1, 5, 6] pokazuje da CuCl₂ kompleks postaje stabilniji na nižim anodnim potencijalima u slabo alkalnim rastvorima i stabilniji sa smanjenjem pH, dok se na višim vrednostima pH uopšte ne formira već su prisutni oksidi i joni bakra.

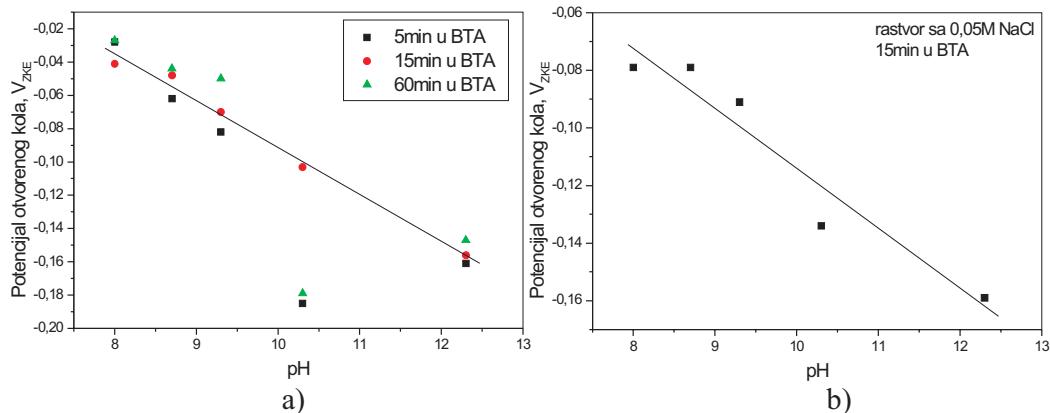
3.3. Uticaj benzotriazola

U ovom radu ispitivano je dejstvo BTA u boratnim rastvorima u oblasti pH 8,0-12,3, a zatim i u prisustvu hloridnih jona. Ispitivano je kakav uticaj na inhibitorsko dejstvo ima stajanje elektrode u rastvoru BTA, kao i kakav je uticaj koncentracije BTA.

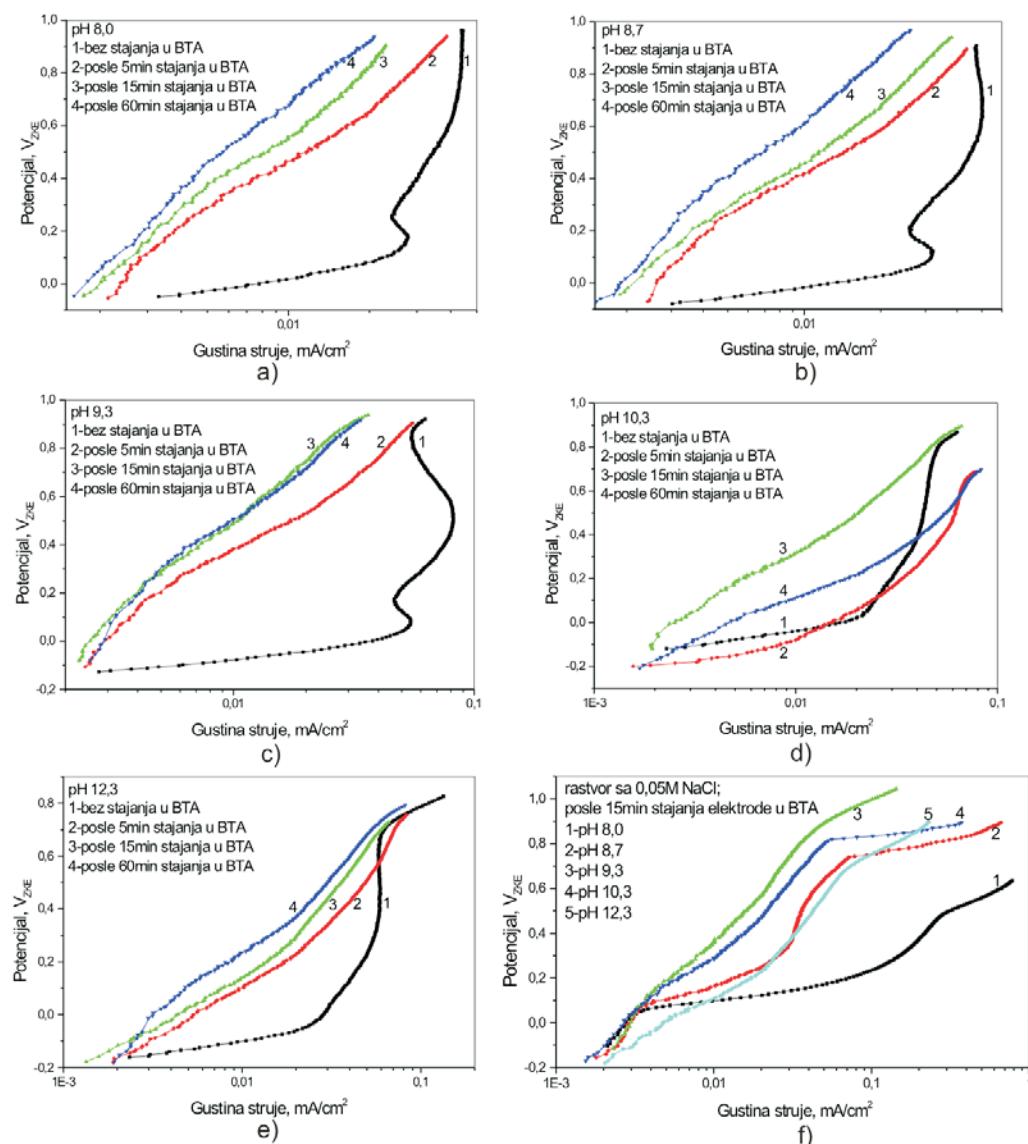
3.3.1. Efekat stajanja elektrode u rastvoru benzotriazola

Ispitivano je ponašanje Cu elektrode posle različitog vremena stajaju u rastvoru BTA koncentracije $1,68 \cdot 10^{-2}$ M. Nakon stajanja, meren je potencijal otvorenog kola i vršena je polarizacija u rastvorima sa različitim pH vrednostima, sa ili bez prisustva hloridnih jona. Rezultati tih ispitivanja su prikazani na slikama 7 i 8 i u tabeli 4.

Poređenjem slike 7 sa slikama 1 i 4 vidi se da se pri stajaju elektrode u rastvoru BTA pre merenja potencijala otvorenog kola isti pomera ka pozitivnijim vrednostima i to proporcionalno vremenu za koje je elektroda uronjena u rastvor inhibitora. Ovakvo ponašanje je primećeno i kod drugih autora i pripisuje se adsorpciji BTA na površini elektrode [16]. Jedino u rastvoru pH vrednosti 10,3 dolazi do odstupanja i to pri stajaju elektrode tokom 5 i 60min pri čemu se javlja pomeranje potencijala otvorenog kola ka negativnijim potencijalima. Ponašanje je veoma slično sa i bez prisustva hloridnih jona u rastvoru. Postoji linearna zavisnost između potencijala otvorenog kola i pH vrednosti rastvora pri čemu su nagibi bez i sa prisustvom hlorida $-0,028$ i $-0,021$ V/jedinica pH respektivno.



Slika 7 - Zavisnost potencijala otvorenog kola Cu elektrode od pH vrednosti rastvora, pri merenjima sa elektrodom koja je različito vreme stajala u rastvoru BTA, vršenim u a-čistom puferskom rastvoru, b-puferskom rastvoru koji sadrži 0,05M NaCl



Slika 8 - a-e krive polarizacije dobijene u rastvorima boratnog pufera (pH 8,0; 8,7; 9,3; 10,3 i 12,3), nakon stajanja elektrode u rastvoru BTA (1-0min; 2-5min; 3-15min i 4-60min); f-krive polarizacije dobijene u rastvorima boratnog pufera sa 0,05M NaCl (pH 1-8,0; 2-8,7; 3-9,3; 4-10,3 i 5-12,3), nakon što je elektroda 15min stajala u BTA. Brzina promene potencijala je iznosila 10mV/s

Na slici 8 vidi se da se nakon držanja elektrode određeno vreme u rastvoru BTA i naknadne polarizacije, gustina struje znatno smanjuje i anodni pikovi se gube. Slično ponašanje bakra u boratnim puferima je opisano od strane Hao et al. [14] i Zhou et al. [15]. Na osnovu toga može se zaključiti da BTA deluje kao inhibitor korozije bakra u alkalnoj sredini. Sa polarizacionih krivih se vidi da nema početne aktivne oblasti već se javlja pasivna oblast, čija širina je uglavnom proporcionalna vremenu stajanja Cu elektrode u rastvoru inhibitora. U rastvoru BTA na bakru se gradi polimerni film, koji po sastavu predstavlja Cu(I)-BTA [1,10,13-16,29,30], i sa dužim vremenom stajanja, taj film postaje deblji što ima za posledicu povećavanje oblasti pasivnosti. Poboljšanje dejstva BTA sa vremenom primetili su i Guilminot et al. [17].

Na višim potencijalima gustina struje u svim slučajevima počinje da raste i ima tendenciju da se izjednači sa strujom koja se dobija pri polarizaciji Cu u rastvorima bez inhibitora.

pH vrednost rastvora utiče tako da se dejstvo inhibitora BTA dobro ispoljava na nižim pH vrednostima (8,0, 8,7 i 9,3) dok se u jače alkalnoj sredini (pH =10,3 i 12,3) smanjuje. Ovo se može objasniti time što kompleks CuBTA nije stabilan

Tabela 4 - Stepen pokrivenosti površine inhibitorom dobijen za različita vremena izloženosti Cu elektrode u BTA izračunat na osnovu podataka sa slike 8

Čist boratni pufer, E=50mV _{ZKE}															
pH	8,0			8,7			9,3			10,3			12,3		
Vreme, min	5	15	60	5	15	60	5	15	60	5	15	60	5	15	60
θ	0,83	0,86	0,86	0,88	0,91	0,91	0,93	0,94	0,94	0,14	0,87	0,72	0,78	0,81	0,88
Boratni pufer sa 0,05M NaCl, E=50mV _{ZKE} , vreme stajanja Cu elektrode u rastvoru BTA je 15min															
pH	8,0			8,7			9,3			10,3			12,3		
θ	0,98			0,94			0,96			0,86			0,76		

3.3.2. Uticaj koncentracije benzotriazola

Ispitivano je ponašanje bakarne elektrode u rastvorima različitih koncentracija BTA ($6,72 \cdot 10^{-4}$ M, $6,72 \cdot 10^{-5}$ M i $3,36 \cdot 10^{-5}$ M) u pH intervalu (8,0-12,3). Pored toga, ispitivan je i istovremeni uticaj prisustva hloridnih jona, čija je koncentracija iznosila 0,05M, i BTA. Rezultati su prikazani na slikama 9-11 i u tabelama 5 i 6.

na visokim pH vrednostima, što se može videti iz E-pH dijagrama za sistem Cu-BTA-H₂O [6].

U prisustvu hloridnih jona, oblast pasivnosti je manja (slika 8f) i gustine struje znatno su veće što prouzrokuje piting koroziju. Sličan uticaj hloridnih jona je opisan od strane Zhou et al.[15] gde oni navode da hloridni joni narušavaju zaštitni sloj CuBTA.

Pomoću polarizacionih krivih izračunavan je stepen pokrivenosti površine inhibitorom (θ) prema sledećoj jednačini:

$$\theta = (i - i') / i,$$

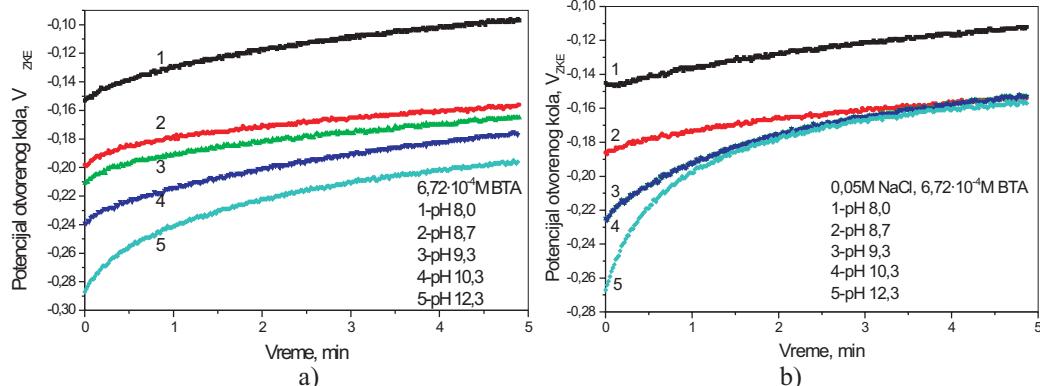
gde su i-gustina struje izmerena u rastvoru bez stajanja elektrode u inhibitoru i i'-gustina struje izmerena posle stajanja elektrode u inhibitoru određeno vreme. Stepen pokrivenosti površine, na potencijalu 0,050 V, je prikazan u tabeli 4. Vidi se da sa porastom pH u intervalu 8,0-9,3, stepen pokrivenosti raste, a na višim pH vrednostima se smanjuje. Zanimljivo je istaći, da u rastvoru hlorida, stepen pokrivenosti dostiže jako velike vrednosti (98%). Ovo može ukazivati na istovremenu adsorpciju hloridnih jona i BTA pri čemu se postiže bolja zaštita. I drugi autori su našli pasivatorsko dejstvo hloridnih jona na bakar [1,6,23].

Sa slike 9a i 9b se vidi zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena za koncentraciju BTA od $6,72 \cdot 10^{-4}$. Može se uočiti da potencijal raste sa vremenom jer površina bakra se pokriva filmom CuBTA.

Iz tabele 5 vidi se da potencijal otvorenog kola, meren u boratnim rastvorima koji sadrže BTA, sa porastom koncentracije BTA postaje negativniji. Takođe, sa porastom pH vrednosti rastvora, pri

svim koncentracijama BTA, potencijal otvorenog kola postaje negativniji. Oba ova zapažanja su u skladu sa termodinamičkim razmatranjima [6].

U boratnim rastvorima koji sadrže i hloridne jone i BTA, ne može se izvesti opšti zaključak o zavisnosti potencijala otvorenog kola od pH. U prisustvu nižih koncentracija BTA, potencijal otvorenog kola se pomera ka pozitivnijim vrednostima



Slika 9 - zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena pri merenjima u: a-čistim puferskim rastvorima i b-puferskim rastvorima sa 0,05M NaCl; koji sadrže BTA koncentracije $6,72 \cdot 10^{-4}$ M

Tabela 5 - Zavisnost E_{OCP} od pH vrednosti rastvora i koncentracije BTA

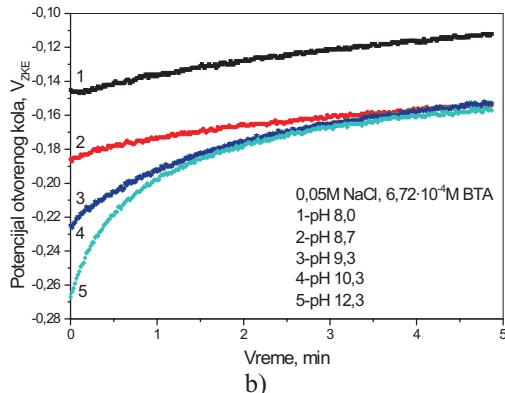
pH čist rastvor	8,0			8,7			9,3			10,3			12,3		
Koncentracija BTA $\cdot 10^5$ M	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2
- E_{OCP} , mV ZKE	50	69	97	93	116	156	93	123	165	144	141	177	173	182	196
pH rastvora sa 0,05M NaCl	8,0			8,7			9,3			10,3			12,3		
Koncentracija BTA $\cdot 10^5$ M	0,67	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2
- E_{OCP} , mV ZKE	167*	133	112	138	136	154	126	130	150	117	122	153	155	151	156

Na osnovu dobijenih polarizacionih krivih, prikazanih na slikama 8(a-e) i 10, mogu se uporediti efekti stajanja elektrode u rastvoru BTA, pre polarizacije (slika 8), i dodavanja BTA u rastvor u kome se vrši polarizacija (slika 10). Primećuje se da je bolja zaštita postignuta držanjem elektrode u rastvoru BTA. U oblasti nižih pH vrednosti razlike nisu tako izražene kao na višim pH vrednostima, gde dodavanje BTA u rastvor praktično nema efekta.

Vrednosti stepena pokrivenosti površine dobijene na osnovu polarizacionih krivih, na potencijalu 0,050V, prikazane su u tabeli 6. Vidi se da on raste sa porastom pH do pH=9,3, dok na višim pH vrednostima opada.

Polarizacione krive dobijene u boratnim rastvorima koji sadrže i hloridne jone i BTA, prikazi-

u oblasti pH 8,0-9,3, a na pH vrednostima 10,3 i 12,3 ka negativnijim. Kada koncentracija BTA u rastvoru iznosi $6,72 \cdot 10^{-4}$ M, u oblasti pH 8,7-12,3 potencijal otvorenog kola postaje negativniji i dolazi do izjednačavanja vrednosti E_{OCP} za sve vrednosti pH. Izuzetak je vrednost E_{OCP} u rastvoru pH=8,0 koja je i u ovom slučaju pozitivnija (slika 9b).



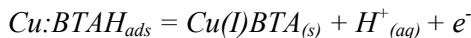
zane su na slici 11. Vidi se da je u prisustvu nižih koncentracija BTA ($3,36 \cdot 10^{-5}$ M i $6,72 \cdot 10^{-5}$ M) za pH vrednosti 8,0, 8,7 i 9,3, vrlo uska oblast potencijala, u blizini potencijala otvorenog kola, gde BTA pokazuju inhibitorsko dejstvo.

Kada je u rastvorima prisutan BTA koncentracije $6,72 \cdot 10^{-4}$ M, zabeležene su manje gustine struja pri čemu se pasivacija javlja u široj oblasti potencijala. Slično ponašanje primećeno je i tokom ispitivanja drugih autora [1,13-15] koji su predložili i mehanizam formiranja kompleksa preko sledećih reakcija [13]:



gde se $Cu:BTAH_{(ads)}$ odnosi na BTAH adsorbovan na Cu površini. U prisustvu oksidanasa ili anod-

nom polarizacijom može se oksidovati do kompleksa koji ima zaštitna svojstva:

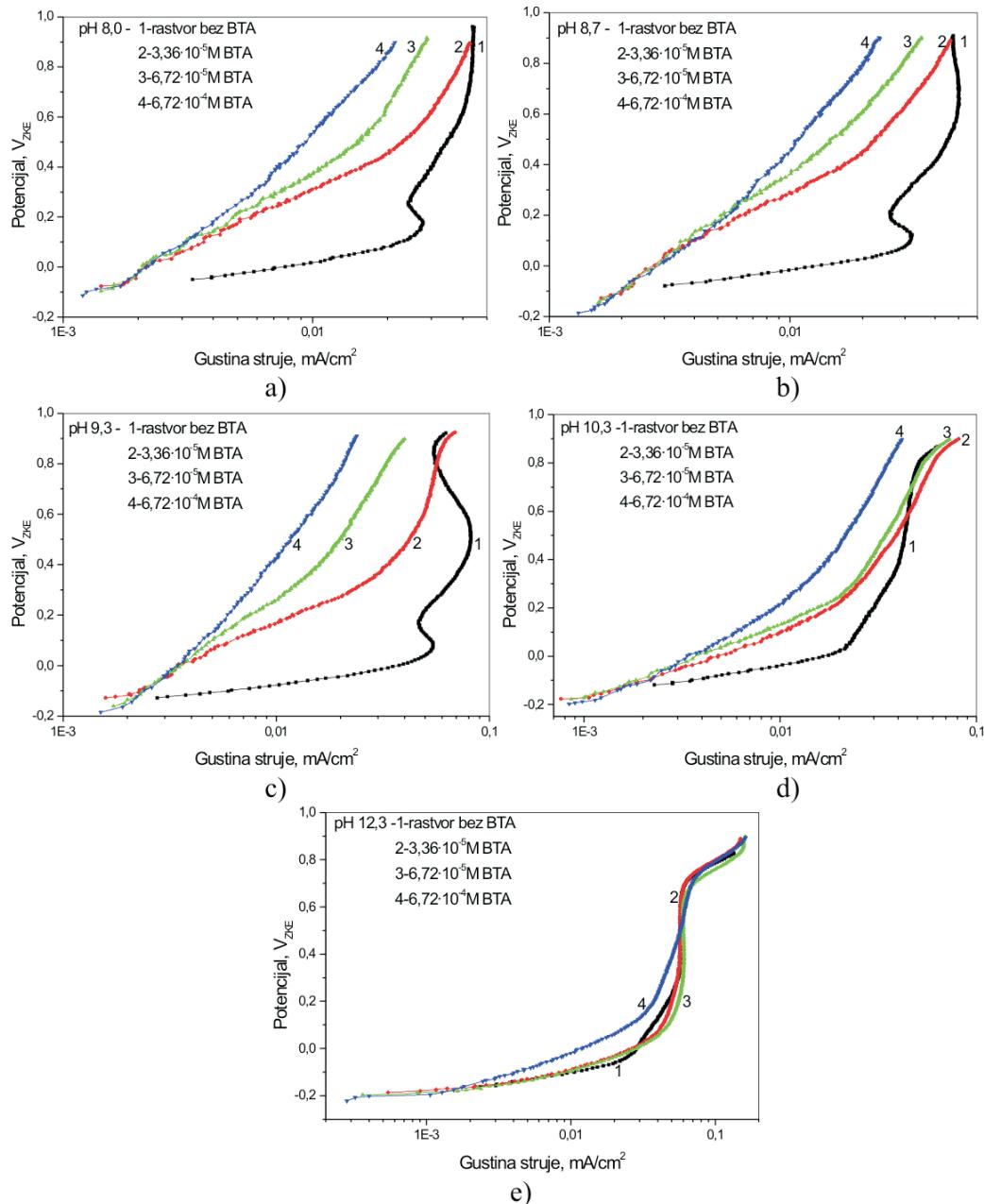


Vidi se da povećanje koncentracije BTA poma-
ra reakcije prema formiranju veće količine zaštit-
nog kompleksa Cu(I)BTA.

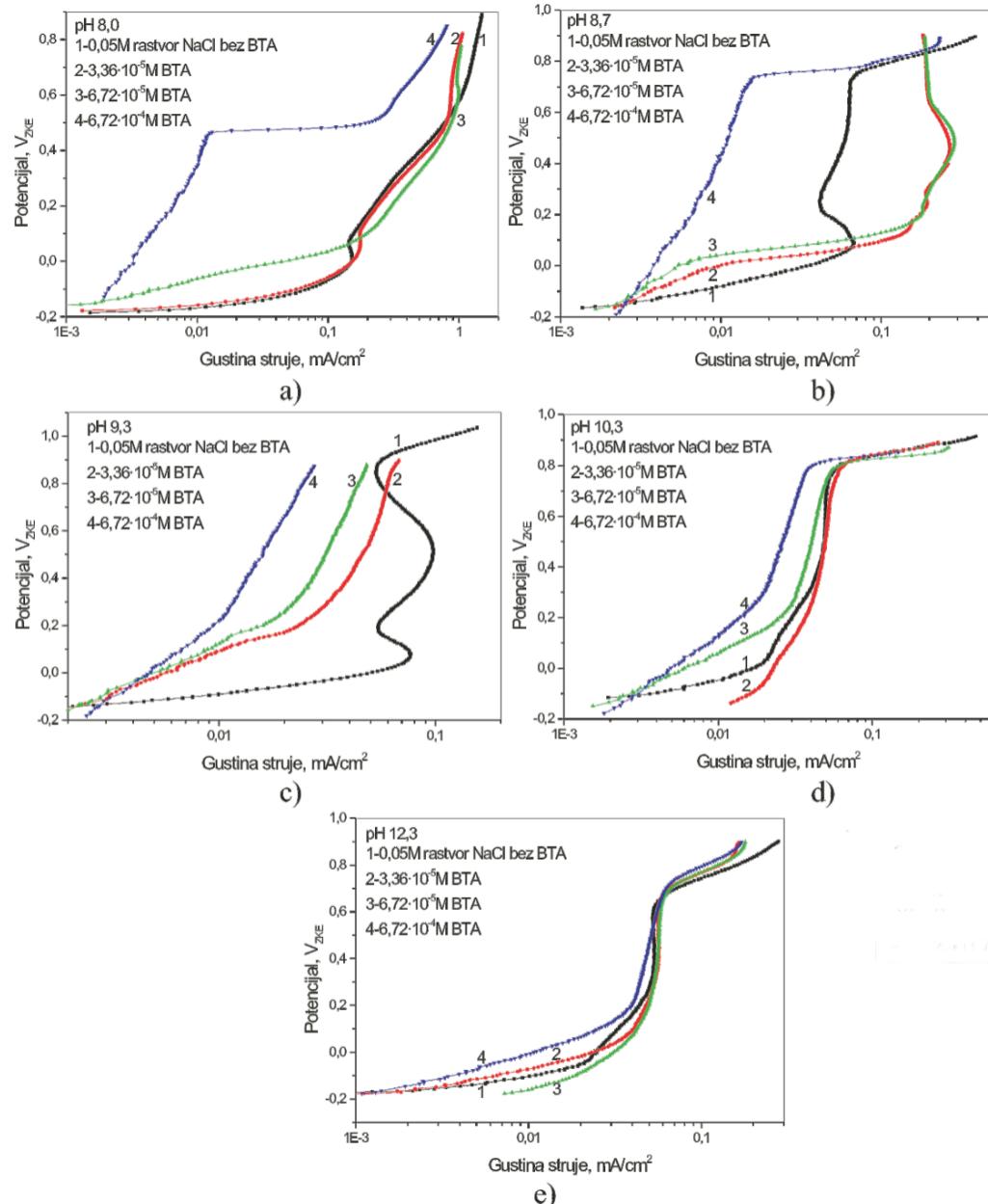
Sa porastom pH vrednosti, u prisustvu hlorid-
nih jona, i pri najvećoj ispitivanoj koncentraciji
BTA ($6,72 \cdot 10^{-4}$ M) inhibitorsko dejstvo BTA se
smanjuje, na šta ukazuju i vrednosti stepena pok-

rivenosti površine dobijene sa polarizacionih kri-
vih, na potencijalu 0,050V, prikazane u tabeli 6.

Na osnovu dobijenih polarizacionih krivih, pri-
kazanih na slikama 8(f) i 11 mogu se uporediti
efekti stajanja elektrode u rastvoru BTA, pre po-
larizacije (slika 8-f), i dodavanja BTA u rastvor u
kome se vrši polarizacija (slika 11) i koji sadrže
hloridne jone. Primećuje se da se javlja veća pa-
sivna oblast za pH 8,0, 8,7 i 9,3 u slučaju kada se
BTA nalazi u rastvoru, ali je stepen pokrivenosti
površine nešto niži. Na višim vrednostima pH
efikasnije je stajanje elektrode u rastvoru BTA.



Slika 10 - Polarizacione krive dobijene u rastvorima boratnih pufera pH vrednosti: a-8,0; b-8,7; c-9,3; d-
10,3 i e-12,3 (1-0,0M; 2-3,36·10⁻⁵M; 3-6,72·10⁻⁵M i 4-6,72·10⁻⁴M BTA) pri brzini promene
potencijala 10mV/s

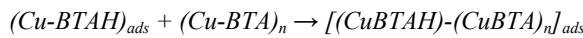
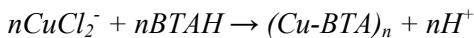
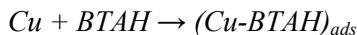


Slika 11 - Polarizacione krive dobijene u rastvorima boratnog pufera koji sadrže 0,05M NaCl pri vrednosti: a-8,0; b-8,7; c-9,3; d-10,3 i e-12,3 (1-0,0M; 2-3,36·10⁻⁵M; 3-6,72·10⁻⁵M i 4-6,72·10⁻⁴M BTA) pri brzini promene potencijala 10mV/s

Tabela 6 - Stepen pokrivenosti površine inhibitorom dobijen za različite koncentracije BTA izračunat na osnovu podataka sa slika 10 i 11

pH vrednost	8,0			8,7			9,3			10,3			12,3		
Koncentracija BTA·105M	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2	3,36	6,72	67,2
Čist boratni pufer	0,82	0,82	0,83	0,88	0,87	0,87	0,91	0,92	0,92	0,67	0,76	0,80	-	-	0,44
Boratni pufer sa 0,05M NaCl	-	0,16	0,98	0,31	0,79	0,93	0,89	0,91	0,92	-	0,57	0,68	-	-	0,39

Iz podataka o stepenu pokrivenosti površine prikazanih u tabelama: 4 i 6 vidi se da je on nešto veći u rastvorima koji sadrže hloridne jone. Ovakvo ponašanje je već ranije zabeleženo u drugim radovima i neki autori [23] to objašnjavaju time da joni hlorida olakšavaju adsorpciju molekula inhibitora na površini bakra gradeći komplekse sa inhibitorima, dok drugi autori [1,6] smatraju da je kompleks bakra i hloridnog jona neophodan za reakciju sa inhibitorom ili da ubrzava oksidaciju bakra do Cu(I) bez stvaranja oksida. Predložen je i odgovarajući mehanizam reakcija koje vode do anodne inhibicije [1]:



Dosta termodinamičkih podataka koji ukazuju na mogućnosti formiranja zaštitnog filma CuBTA pružaju E-pH dijagrami za sisteme Cu-H₂O-BTA i Cu-H₂O-BTA-Cl [6]. U našem radu ispitivano je ponašanje bakra u pH intervalu 8,0-12,3. Nadeno je da za pH 8,0, 8,7, 9,3 i 10,3, u prisustvu BTA (koncentracije $6,72 \cdot 10^{-4}$ M) i hlorida, uglavnom se formira CuBTA sloj na površini Cu, tako da je to razlog što na krvama polarizacije nema izrazitih anodnih pikova koji bi odgovarali građenju Cu₂O i CuO. Polarizacione krive dobijene u rastvorima čija je pH vrednost 12,3 pokazuju da BTA u ovom slučaju ne deluje dobro kao inhibitor. Ovo je takođe u skladu sa E-pH dijagramom na kome se vidi da u ovoj oblasti ne dolazi do stvaranja zaštitnog filma CuBTA. Zato je, na pH 12,3 postignut veći stepen pokrivenosti površine kada je elektroda držana u rastvoru BTA, pri čemu se formirao zaštitni film, pre polarizacije u ispitivanim rastvorima.

3.4. Adsorpciona izoterma

Ispitan je i mehanizam adsorpcije BTA na površini bakra korišćenjem Lengmirove izoterme. Osnovna jednačina je:

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

gde su K-konstanta procesa adsorpcije i ΔG adsorpciona energija, C-koncentracija BTA u mol/dm³ i θ-stepen pokrivenosti površine inhibitorom. Jednačina se može prikazati i u obliku:

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

Odnos između adsorpcione konstante i adsorpcione energije je:

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

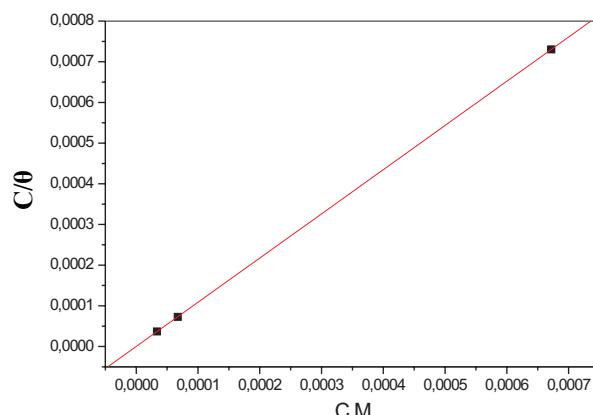
Iz čega sledi:

$$\ln K - \ln(1/55,55) = -\frac{\Delta G}{RT}$$

$$-\Delta G = (\ln K - \ln(1/55,55))RT$$

Pri čemu su R univerzalna gasna konstanta (8,314 J/mol) i T termodinamička temperatura (293K).

Na bazi stepena pokrivenosti (tabela 6) i odgovarajućih koncentracija BTA iznalažena je vezu između C/θ i C. Na slici 12 data je zavisnost C/θ od koncentracije BTA na pH 9,3 u rastvoru bez hlorida. Vidi se da postoji linearna zavisnost što ukazuje da se adsorpcija BTA na površini bakra pokorava Lengmirovu izotermu. Za sve ostale pH vrednosti, kako za rastvore koji su sadržavali samo BTA tako i za rastvore u kojima su pored BTA nalazili se i hloridni joni, dobijane su slične linearne zavisnosti između C/θ i C. Izračunavane su i energije adsorpcije čije su vrednosti prikazane u tabeli 7.

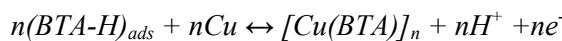


Slika 12 - Lengmirova adsorpciona izoterma dobijena za rastvor pH=9,3 koji ne sadrži hloridne jone

Tabela 7 - Vrednosti adsorpcione energije

pH - čist rastvor	8,0	8,7	9,3	10,3	12,3
ΔG, kJ/mol	-44,01	-	-47,09	-38,75	-
pH - 0,05M rastvor NaCl	8,0	8,7	9,3	10,3	12,3
ΔG, kJ/mol	-	-34,06	-43,20	-	-

Vidi se da adsorpcione energije imaju vrednost u intervalu od -34 do -47kJ/mol što ukazuje na to da je prvi korak u dejstvu inhibitora hemisorpcija na površini bakra. Hemisorpcija je praćena formiranjem polimernog filma Cu(I)BTA. Do istog zaključka došli su i drugi autori [1,10,13-16,29,30]. Adsorpcija i formiranje kompleksa su u ravnoteži [10]:



što pokazuje da povećanje vrednosti pH utiče povoljno na formiranje kompleksa. Struktura polimernog filma koju su predložili Subramanian i Lakshminarayanan [10] i drugi autori [16,28,29] sastoji od molekula BTA raspoređenih u ravne cik-cak lance i povezanih vezom N-Cu⁺-N. Svaki od njih je povezao dva Cu(I) jona sa N₁ i N₃ atomima triazolnog prstena formirajući polimerni film, za koji se veruje da je aktivni sloj koji štiti površinu bakra od dalje oksidacije. Međutim, postoje različita objašnjenja kako se povezuju BTA i Cu da li preko atoma azota i njegovih slobodnih elektronskih parova ili kao što tvrde drugi autori [1] dolazi do gubitka imino vodonika pa nastaje BTA⁻ ion sa konjugovanom π strukturom delokalizovanom preko tri atoma azota. Postoje različita mišljenja i u pogledu orientacije BTA molekula na površini bakra tako da neki istraživači [16] smatraju da je ona paralelna sa metalnom površinom dok drugi [29, 30] smatraju da je vertikalna. U svakom slučaju svaki BTA molekul okupira više aktivnih mesta na površini, a pošto svako adsorpciono mesto okupira više asociranih molekula vode vidi se da BTA efikasno uklanja vodu sa površine za šta se smatra da je u stvari osnov njegovog inhibitorskog dejstva.

Međutim, bez obzira na različita objašnjenja koja se tiču detalja oko formiranja filma CuBTA uglavnom postoji slaganje da se on formira i da je on zaslужan za dejstvo BTA kao inhibitora korozije bakra. On deluje kao fizička barijera za agresivne čestice koja sprečava da stignu do površine bakra. Početni stupanj je adsorpcija koja zavisi od vremena i koncentracije. Tako da kada je kratko vreme izloženosti elektrode ili niska koncentracija BTA može da se desi da na površini ima mesta na kojima se nije formirao zaštitni film tako da na njima dolazi do rastvaranja metala. Sa dužim vremenom izloženosti elektrode ili većom koncentracijom BTA formira se kompaktan zaštitni film CuBTA koji sprečava koroziju metala, što je u skladu sa rezultatima prezentiranim u ovom radu.

4.0. ZAKLJUČAK

Potencijal otvorenog kola meren u rastvorima boratnog pufera sa porastom pH vrednosti postaje negativniji i ima vrednosti od -35 do -160mV. Anodne polarizacione krive za bakar u rastvorima boratnih pufera ukazuju na pasivaciju površine i pojavu dva pika anodne struje koji se pripisuju formiranju Cu₂O i CuO. Pikovi su jasno izraženi na pH vrednostima 8,0; 8,7 i 9,3, dok se na višim pH teže uočavaju.

U rastvorima boratnih pufera koji sadrže hloridne jone (0,05M) potencijal otvorenog kola ima negativnije vrednosti, nego u puferima gde nema tih jona. Krive polarizacije ukazuju na ponašanje slično kao u čistim puferskim rastvorima, pri čemu se javljaju veće gustine struja.

Potencijal otvorenog kola Cu elektrode je pozitivniji kada se ta elektroda pre polarizacije izlaže rastvoru BTA, koncentracije 0,2%, od potencijala dobijenih merenjem u drugim uslovima. Duže vreme izlaganja Cu elektrode u BTA dovodi do većeg stepena pokrivenosti površine. Stepen pokrivenosti površine raste sa porastom pH vrednosti do pH=9,3, a na višim pH se smanjuje.

Kada se BTA doda u rastvor boratnog pufera ponašanje je veoma slično kao kada je elektroda prethodno izložena u rastvoru BTA, ali su dobijene nešto niže vrednosti stepena pokrivenosti površine.

Kada su istovremeno u rastvoru boratnog pufera prisutni i hloridni joni (0,05M) i BTA, na krivama polarizacije, za pH vrednosti 8,0; 8,7 i 9,3, se primećuju manje gustine struja samo u uskoj oblasti oko E_{OCP}. U prisustvu BTA koncentracije $6,72 \cdot 10^{-4}$ M javlja se šira pasivna oblast i visok stepen pokrivenosti površine koji sa porastom pH vrednosti opada.

Adsorpcija BTA na površini bakra pokorava se Lengmirovoj izotermi. Vrednosti adsorpcione energije ukazuju na hemisorpciju sa tendencijom formiranja polimernog filma CuBTA.

5.0 LITERATURA

- [1] Desmond Tromans, Ru-hong Sun – Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions, Journal of the Electrochemical Society Vol. 138, No. 11, November 1991.
- [2] G. Kear, B. D. Barker, F. F. Walsh – Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media-a critical review, Corrosion Science 46 (2004) 109-135

- [3] Helena Otmačić, Ema Stupnišek-Lisac – Copper Corrosion in near neutral Media, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 985-991
- [4] O. Azzaroni, M. Cipollone, M. E. Vela, R. C. Salvarezza – Protective properties of dodecanethiol layers on copper surfaces: the effect of chloride anions in aqueous environments, *Langmuir* 2001, 17, 1483-1487
- [5] Desmond Tromans, Ru-hong Sun - Anodic behavior of copper in weakly alkaline solutions, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 139, No. 7, July 1992
- [6] Desmond Tromans - Aqueous potential-pH equilibria in copper-benzotriazole systems, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 145, No. 3, March 1998
- [7] A. Igual Mu"noz, J. Garc'ia Ant'on, J. L. Gui'n'on, V. P'erez Herranz – Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 957-966
- [8] R. Fuchs-Godec, V. Doleček – A effect of sodium dodecylsulfate on the corrosion of copper in sulphuric acid media, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 244 (2004) 73-76
- [9] A. Lalitha, S. Ramesh, S. Rajeswari –Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochimica Acta* (2005) (in press)
- [10] R. Subramanian, V. Lakshminarayanan – Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium, *Corrosion Science* 44 (2002) 535-554
- [11] J. Bartley, N. Huynh, S. E. Bottle, H. Flitt, T. Notoya, D. P. Schweinsberg – Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole, *Corrosion Science* 45 (2003) 81-96
- [12] Da-quan Zhang, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou – Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media, *Applied Surface Science* 225 (2004) 287-293
- [13] Aboubakr M. Abdullah, Faiza M. Al-Kharafi, Badr G. Ateya – Intergranular corrosion of copper in the presence of benzotriazole, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1673-1677
- [14] Yan-Zhong Hao, Mai-Zhi Yang, Chen Yu, Sheng-Min Cai, Guo-Ding Zhou – The effects of chloride ions and benzotriazole on photoresponses of copper electrodes, *Thin Solid Films* 347 (1999) 289-294
- [15] Guo-Ding Zhou, Hua Shao, B.H. Loo – A study of the copper electrode behavior in borax buffer solutions containing chloride ions and benzotriazole – type inhibitors by voltammetry and the photocurrent response method, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421 (1997) 129-135
- [16] P.Yu, D.-M. Liao, Y.-B. Luo, Z.-G. Chen – Studies of benzotriazole and tolytriazole as inhibitors for copper corrosion in deionized water, *Corrosion*; Apr 2003; Vol. 59, No. 4; ProQuest Science Journals pg. 314
- [17] E. Guilminot, J-J. Rameau, F. Dalard, C. Degrigny, X. Hiron – Benzotriazole as inhibitor for copper with and without corrosion products in aqueous polyethylene glycol, *Journal of Applied Electrochemistry* 30: 21-28, 2000.
- [18] M. M. Antonijević, S. M. Milić, S. M. Šerbula, G. D. Bogdanović – The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3693-3701
- [19] E. Szőcs, Gy. Vastag, A. Shaban, E.Kálmán – Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Science* 47 (2005) 893-908
- [20] Gy. Vastag, E. Szőcs, A. Shaban, E. Kálmán – New inhibitors for copper corrosion, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 12, pp. 1861-1869, 2001.
- [21] D-Q. Zhang, L-X. Gao, G-D. Zhou – Synergistic effect of 2-mercaptop benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 33: 361-366, 2003.
- [22] S. A. Abd El-Maksoud – Some phthalazin derivatives as non toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4205-4212
- [23] J. H. Henríquez-Román, L. Padilla-Campos, M. A. Páez, J. H. Zagal, M. A. Rubio, C. M. Rangel, J. Costamagna, G. Cárdenas-Jirón - The influence of aniline and its derivatives on the corrosion behaviour of copper in acid solution: a theoretical approach, *Journal of Molecular Structure: Theochem* 757 (2005) 1-7

- [24] Jian-Bo He, Dao-Yong Lu, Guan-Ping Jin – Potential dependence of cuprous/cupric duplex film growth on copper electrode in alkaline media, Applied Surface Science (2006) (in press)
- [25] Julia Kunze, Vincent Maurice, Lorena H. Klein, Hans-Henning Strehblow, Philippe Marcus – In situ STM study of the duplex passive films formed on Cu(111) and Cu(001) in 0,1M NaOH, Corrosion Science 46 (2004) 245-264
- [26] Ingrid Milošev, Tadeja Kosec Mikić, Miran Gaberšček – The effect of Cu-rich sub-layer on the increased corrosion resistance of Cu-xZn alloys in chloride containing borate buffer, Electrochimica Acta, (in press)
- [27] N. Huynh, S. E. Bottle, T. Notoya, D. P. Schweinsberg – Inhibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole, Corrosion Science 44 (2002) 2583-2596
- [28] H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li – Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions, Journal of Applied Electrochemistry 32: 65-72, 2002.
- [29] J. M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J. L. Polo, S. Miguel – Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media, Corrosion Science 45 (2003) 427-449
- [30] J. L. Polo, P. Pinilla, E. Cano, J. M. Bastidas – Trifenylmethane compounds as copper corrosion inhibitors in hydrochloric acid solution, Corrosion; May 2003; Vol. 59, No. 5; ProQuest Science Journals pg. 414

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF COPPER IN THE PRESENCE OF BENZOTRIAZOLE - INFLUENCE OF PH AND CHLORIDE IONS

The electrochemical behavior of copper in borax buffer solutions in pH range 8.0-12.3, with or without chlorides, was investigated. Also, the influence of inhibitor BTA was investigated, using two methods to examine the effect of that inhibitor: a) the Cu electrode was immersed for various time periods (5,15 and 60 min) in 0.2% BTA solution, before the polarization conducted in borax buffers and b) various concentrations of BTA ($6.72 \cdot 10^{-4} M$, $6.72 \cdot 10^{-5} M$ i $3.36 \cdot 10^{-5} M$) were added to borax buffers before measurements. In both cases, BTA was found to manifest significant protective properties, but better effect was accomplished when copper electrode was previously exposed to BTA solution. The experiments showed that the adsorption of BTA on the copper surface obeys the Langmuir's adsorption isotherm.