

Vesna Grekulović*, Mirjana Rajčić-Vujasinović,
Zoran Stević

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.193.4:669.35

doi:10.5937/ZasMat1604577G



Zastita Materijala 57 (4)
577 - 581 (2016)

Uticaj vremena stajanja u rastvoru benzotriazola na anodno ponašanje legure AgCu50

IZVOD

Uticaj benzotriazola na ponašanje srebra, bakra i legure AgCu50 pri anodnoj polarizaciji praćen je uranjanjem elektroda od ovih metalnih materijala u rastvor inhibitora koncentracije 0,01 mol/dm³ u trajanju od 30, 360, 720 i 1440 minuta, nakon čega su elektrode unošene u rastvor 0,1 mol/dm³ NaOH i ispitivane metodom ciklične voltametrije. Na cikličnim voltamogramima snimljenim za čisto srebro, čist bakar i leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH nakon stajanja elektroda u 0,01 mol/dm³ BTA, vrednosti gustine struje anodnih strujnih pikova su manje u odnosu na vrednost gustine struje bez prethodnog kontakta elektroda sa rastvorom BTA. Tokom stajanja elektroda u rastvoru 0,01 mol/dm³ BTA formira se film AgBTA u slučaju srebra, i CuBTA u slučaju bakra, koji štite površinu od korozije.

Ključne reči: srebro, bakar, BTA, ciklična voltametrij

1. UVOD

Organski inhibitori se ekstenzivno koriste za zaštitu metala i legura od korozije u različitim sredinama. Među njima, široko je ispitivana efikasnost azola [1-3]. Najpoznatiji inhibitor korozije bakra i bakarnih legura iz grupe azola je benzotriazol (BTA). BTA se može naći u tri oblika zavisno od pH vrednosti rastvora [4]. U jako kiselj sredini je u protonisanom obliku BTAH₂⁺ u neutralnoj i slabo alkalnoj u obliku BTAH, dok je u jako alkalnoj sredini u obliku BTA⁻. Za BTA se može reći da je anodni inhibitor korozije bakra čiji mehanizam dejstva podrazumeva hemisorpciju na površini bakra koja sledi model Lengmirove izoterme nakon čega dolazi do formiranja kompleksa Cu(I)BTA.

U dostupnoj literaturi je nađen manji broj radova gde je predmet istraživanja bio zaštita srebra od korozije. Hope i sar. [5] su ispitivali ponašanje srebra u cijanidnom rastvoru u prisustvu 2-merkaptobenzotiazola, pri čemu su ustanovili da dolazi do formiranja kompleksa AgMBT. Rajeswaran i sar. [6]

su ispitivali prirodu površine kompleksa koji se gradi na srebrnim nanočesticama u vodenom rastvoru u prisustvu benzotriazola, i ustanovili da se molekul benzotriazola vezuje za srebrne nanočestice gradeći kompleks Ag(I)-BTA. Na osnovu literaturnih podataka, može se pretpostaviti da u alkalnim sredinama prisustvo benzotriazola dovodi do formiranja AgBTA kompleksa kao i oksida srebra [7].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Ekperimenti su izvedeni na sistemu koji se sastoji od:

- elektrohemijske ćelije sa tri elektrode (radna, referentna i pomoćna),
- hardvera (PC, AD/DA konvertor PCI-20428 W proizveden od strane Burr-Brown-a i analogni interfejs razvijen na Tehničkom fakultetu u Boru) [8],
- softvera za merenje i upravljanje (LabVIEW platforma i specijalno razvijena aplikacija za elektrohemijska merenja) [8].

Telo elektrohemijske ćelije je od vatrostalnog pireks stakla, oblika zarubljene kupe. Između zidova cirkuliše tečnost za termostatanje. Na gornjem delu nalaze se navoji za spajanje poklopca i tela ćelije.

*Autor za korespondenciju: Vesna Grekulović

E-mail: vgrekulovic@tf.bor.ac.rs

Rad primljen: 29. 01. 2016.

Rad prihvaćen: 03. 03. 2016.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Na poklopcu ćelije nalazi se pet otvora, kroz koje se u ćeliju postavljaju elektrode, termometar i cevčica za uvođenje gasova. Eksperimenti opisani u ovom radu izvedeni su na temperaturi od $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ i bez uvođenja azota.

U elektrohemijisku ćeliju ispunjenu radnim rastvorom uronjene su:

- referentna elektroda – zasićena kalomelska elektroda (ZKE);
- radna elektroda (Ag, Cu i legura AgCu50);
- pomoćna elektroda – platinska elektroda (platinski lim dimenzija 1x2 cm).

Radne elektrode su dobijene od rafiniranih metala (Ag i Cu) čistoće 99,99 % i njihove legure sastava 50 % mas. Ag + 50 % mas. Cu dobijene topljenjem u kvarcnoj peći na temperaturi od 1250°C , livenjem i naknadnim hlađenjem. Dobijeni odlivci su zatim tretirani vodenim rastvorom HNO_3 (1:1) radi uklanjanja oksida formiranih pri hlađenju, a nakon toga su podvrgnuti postupcima valjanja i izvlačenja, pri čemu su dobijene žice dimenzija $\varnothing = 1 \text{ mm}$ i $h = 150 \text{ mm}$. Nakon toga žice su žarene na 600°C u trajanju od 30 minuta. Radnu površinu

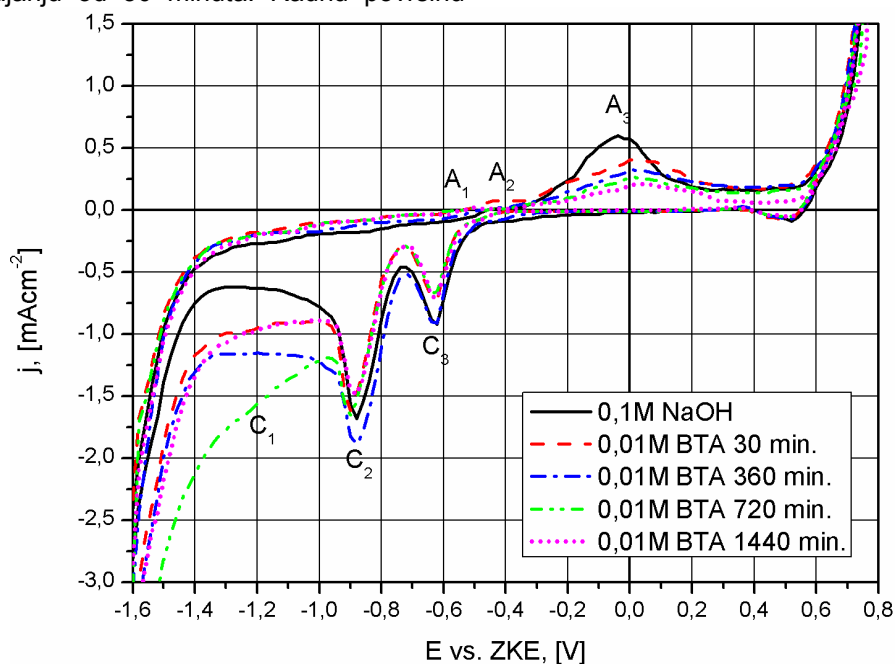
elektroda predstavlja uzdužni presek žice dužine 1 cm i širine 1 mm.

Uticaj vremena ekspozicije je ispitivan tako što su elektrode od srebra, bakra i legure AgCu50 držane u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA u trajanju od 30, 360, 720 i 1440 minuta, a zatim isprane destilisanom vodom i prenošene u rastvor $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH, gde je vršena polarizacija. Ciklični voltamogrami su snimani u oblasti potencijala od $-1,6 \text{ V}$ vs. ZKE do 1 V vs. ZKE pri brzini promene potencijala od 20 mV/s na 25°C .

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Da bi rezultati dobijeni na leguri mogli biti uspešno protumačeni, merenja su najpre izvedena pod istim uslovima na čistim komponentama legure – srebru i bakru, a tek potom i na samoj leguri AgCu50.

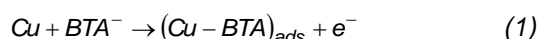
Na slici 1 su prikazani voltamogrami snimljeni za čist bakar u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH bez prethodnog uranjanja u rastvor BTA i nakon stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA u trajanju od 30, 360, 720 i 1440 minuta.



Slika 1 - Ciklični voltamogrami snimljeni za čist bakar u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH bez prethodnog uranjanja u rastvor BTA i nakon različitih vremena stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA

Na cikličnim voltamogramima se uočavaju tri strujna pika u anodnom delu voltamograma, A_1 , A_2 i A_3 i tri katodna strujna pika, C_1 , C_2 i C_3 . Strujni pik A_1 odgovara adsorpciji OH^- jona. Strujni pikovi A_2 i A_3 odgovaraju formiranju oksida bakra Cu_2O i CuO , respektivno [9-11]. U katodnom delu strujni pikovi C_1 , C_2 i C_3 odgovaraju redukciji u anodnom delu formiranih jedinjenja. Stajanjem elektrode u $0,01$

mol/dm^3 BTA dolazi do formiranja CuBTA filma na površini elektrode po reakciji:



Vrednost gustine struje strujnih pikova je sve manja sa povećanjem vremena stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA. To znači da je bakar koroziono stabilniji u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH nakon

stajanja u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA. Adsorbovani BTA ne prekriva celokupnu površinu elektrode tako da dolazi i do formiranja oksida bakra.

Kvantitativno je uticaj vremena izlaganja rastvoru BTA iskazan preko smanjenja gustine struje poslednjih anodnih strujnih pikova na voltamogramima snimljenim nakon stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA u odnosu na gustinu struje odgovarajućih strujnih pikova na voltamogramima snimljenim na elektrodi koja nije prethodno izlagana dejstvu drugih rastvora korišćenjem izraza:

$$\Delta j_r = \frac{(j - j_{inh})}{j} \cdot 100, \% \quad (2)$$

gde su: Δj_r – relativno smanjenje gustine struje, %

j - gustina struje pika bez izlaganja elektrode rastvoru inhibitora

j_{inh} – gustina struje pika nakon izlaganja dejstvu rastvora inhibitora.

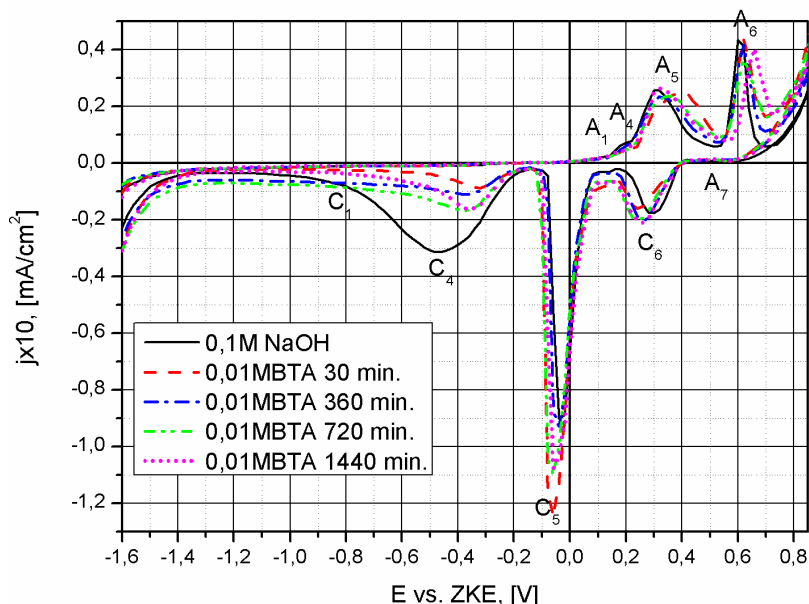
Vrednosti relativnog smanjenja gustine struje na potencijalu od $0,0 \text{ V vs. ZKE}$, što odgovara potencijalu pika A_3 , prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1 - Relativno smanjenje gustine struje pika A_3 na voltamogramima za čist bakar u funkciji vremena izlaganja rastvoru BTA

Vreme ekspozicije, min	30	360	720	1440
$\Delta j_r, \%$	29	43	53	66

Tabela 1 pokazuje da relativno smanjenje gustine struje pika A_3 raste sa porastom vremena stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA, što ukazuje na povećani zaštitni efekat benzotriazola usled građenja CuBTA filma na površini elektrode.

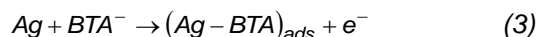
Na slici 2 prikazani su ciklični voltamogrami snimljeni za čisto srebro u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH bez prethodnog uranjanja elektrode u rastvor BTA i sa prethodnim stajanjem elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA u trajanju od 30, 360, 720 i 1440 minuta.



Slika 2 - Ciklični voltamogrami snimljeni za čisto srebro u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH bez prethodnog uranjanja u rastvor BTA i nakon različitih vremena stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA

Na prikazanim voltamogramima se uočavaju četiri strujna pika u anodnom delu voltamograma označena sa A_1 , A_4 , A_5 i A_6 , a u katodnom delu voltamograma četiri katodna strujna pika, C_1 , C_4 , C_5 i C_6 , i jedan anodni strujni pik, A_7 . Strujni pik A_1 odgovara adsorpciji OH^- jona [12-15]. Strujni pikovi A_4 i A_5 odgovaraju formiranju oksida srebra, najpre Ag_2O tipa I, zatim Ag_2O tipa II [16]. Strujni pik A_6 odgovara formiranju oksida AgO . U katodnom delu strujni pikovi C_1 , C_4 , C_5 i C_6 odgovaraju redukciji u anodnom delu formiranih jedinjenja. Anodnom strujnom pikom A_7 koji se pojavljuje u katodnom delu, pripisuje se dodatna oksidacija elementarnog

srebra do Ag_2O . Na cikličnim voltamogramima snimljenim za čisto srebro u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH nakon stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA, vidi se da su vrednosti gustine struje anodnih strujnih pikova manje u odnosu na vrednost gustine struje bez prethodnog stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA, ali je smanjenje znatno manje nego u slučaju bakra. Istovremeno su potencijali tih strujnih pikova pomereni ka pozitivnijim vrednostima. Pretpostavlja se da je uzrok obe pojave to što se tokom stajanja elektrode u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA formira AgBTA film na površini elektrode po reakciji:



Formirani film AgBTA relativno slabo štiti površinu elektrode, tako da i dalje dolazi i do formiranja oksida srebra na odgovarajućim potencijalima.

Vrednosti relativnog smanjenja gustine struje pika A_6 , što odgovara potencijalu od oko 0,6 V vs. ZKE, u funkciji vremena izlaganja rastvoru BTA, prikazane su u tabeli 2.

Tabela 2 - Relativno smanjenje gustine struje pika A_6 na voltamogramima za čisto srebro u funkciji vremena izlaganja rastvoru BTA

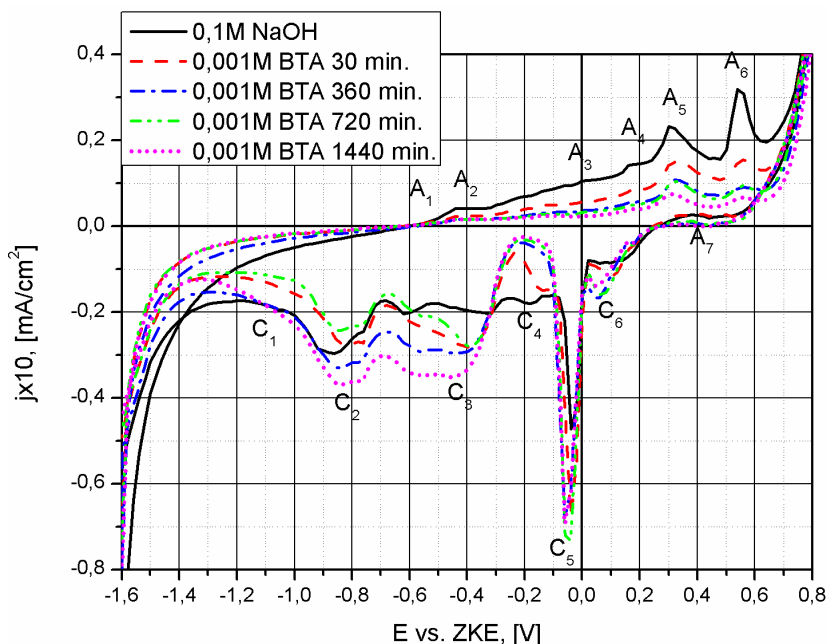
Vreme ekspozicije, min	30	360	720	1440
Δj_r , %	0	3,9	15	7,1

Na slici 3 prikazani su ciklični voltamogrami snimljeni za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH bez prethodnog uranjanja elektrode u rastvor BTA i sa njenim prethodnim stajanjem u 0,01 mol/dm³ BTA u trajanju od 30, 360, 720 i 1440 minuta.

Na cikličnim voltamogramima snimljenim za leguru AgCu50 uočava se šest strujnih pikova u anodnom delu voltamograma, a u katodnom delu

voltamograma šest katodnih strujnih pikova i jedan anodni strujni pik. Strujni pik A_1 pripisuje se, kao i u slučaju čistih metala, adsorpciji OH⁻ jona. Po analogiji sa voltamogramima snimljenim na čistom bakru, strujni pikovi A_2 i A_3 pripisuju se formiranju oksida bakra Cu₂O i CuO, dok se strujni pikovi A_4 , A_5 i A_6 pripisuju formiranju oksida srebra Ag₂O tipa I, Ag₂O tipa II i AgO na osnovu poređenja sa voltamogramima dobijenim pri istim uslovima za čisto srebro. U katodnom delu strujni pikovi C_2 , C_3 , C_4 , C_5 i C_6 odgovaraju redukciji oksida bakra i srebra, a strujni pik A_7 naknadnoj oksidaciji srebra. Sa povećanjem vremena stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA vrednost gustine struje anodnih strujnih pikova se smanjuje, i za sve anodne strujne pikove gustina struje je manja u odnosu na gustinu struje bez prethodnog stajanja elektrode u rastvoru benzotriazola.

Dakle, legura AgCu50 je koroziono stabilnija u rastvoru 0,1 mol/dm³ NaOH nakon stajanja u 0,01 mol/dm³ BTA usled formiranja filmova AgBTA i CuBTA na površini elektrode.



Slika 3 - Ciklični voltamogrami snimljeni za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH bez prethodnog uranjanja elektrode u rastvor BTA i nakon različitih vremena stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA

Vrednosti relativnog smanjenja gustine struje pika A_6 na voltamogramima za leguru AgCu50 u funkciji vremena izlaganja rastvoru BTA prikazane su u tabeli 3, koja pokazuje da relativno smanjenje gustine struje pika A_6 na voltamogramima za leguru AgCu50 raste sa porastom vremena stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA.

Kao i u slučaju čistih metala, ovo se pripisuje pojavi CuBTA i AgBTA filma koji prekriva sve veću površinu elektrode sa povećanjem vremena njene izloženosti rastvoru BTA. Pri tome treba zapaziti da je smanjenje struje pika A_6 , koji se povezuje sa

oksidacijom srebra, znatno veće kod legure nego kod čistog srebra, što ukazuje na to da jedinjenje CuBTA ima dodatni udeo u inhibiciji posmatrane reakcije kao i drugih reakcija vezanih za oksidaciju srebra.

Tabela 3 - Relativno smanjenje gustine struje pika A_6 na voltamogramima za leguru AgCu50 u funkciji vremena izlaganja rastvoru BTA

Vreme ekspozicije, min	30	360	720	1440
Δj_r , %	49	71	70	78

4. ZAKLJUČAK

Nakon stajanja elektroda od srebra, bakra i legure AgCu50 u 0,01 mol/dm³ BTA i naknadne polarizacije u 0,1 mol/dm³ NaOH utvrđeno je da su sa povećanjem vremena stajanja vrednosti gustine struje anodnih strujnih pikova manje u odnosu na vrednost gustine struje bez prethodnog uranjanja elektrode u rastvor BTA. Vrednost relativnog smanjenja gustine struje raste sa porastom vremena stajanja elektroda u 0,01 mol/dm³ BTA, što istovremeno znači i sve bolji zaštitni efekat formiranog filma koji čine jedinjenja CuBTA i AgBTA.

Zahvalnica

Ovaj rad je proistekao kao rezultat projekta OI 172060 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

5. LITERATURA

- [1] Gy.Vastag, A.Shaban, I.Felhósi, E.Kálmán (2012) Study of inhibition properties of some thiazole derivatives against copper corrosion, *Zaštita Materijala*, 53(1), 29-32.
- [2] Đ.Vaštag, J.Nakomčić, S.Apostolov, B.Matijević, A.Shaban (2015) Inhibicija korozije bakra primenom derivata tiazola, *Zaštita materijala*, 56(4), 429-434.
- [3] Đ.Vaštag, J.Nakomčić, S.Apostolov, B.Matijević (2013) Inhibitorske karakteristike derivata tiazola na koroziju bakra u kiseljoj sredini, *Zaštita Materijala*, 54(4), 371-376.
- [4] D.Tromans, R.Sun (1991) Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (11), 3235-3244.
- [5] G.A.Hope, K.Watling, R.Woods (2001) An electrochemical investigation of the suppression of silver dissolution in aqueous cyanide by 2-mercaptobenzothiazole, *J. Appl. Electrochem.*, 31, 703-709.
- [6] M.Rajeswarana, T.N.Blantona, D.J.Giesena, D.R. Whitcomba, N.Zumbulyadisa, B.J.Antaleka, M.M. Neumannc, S.T.Mixture (2006) Azine bridged silver coordination polymers: Powder X-ray diffraction route to crystal structure determination of silver benzotriazole, *J. Solid State Chem.*, 179, 1053-1059.
- [7] V.Grekulović, M.Rajčić-Vujasinović, Z.Stević, G. Batrić-Pešić (2012) Influence of BTA on Electrochemical Behavior of AgCu50 Alloy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 5231-5245.
- [8] Z.Stević, M.Rajčić-Vujasinović (2007) System for electrochemical investigations based on a PC and the labVIEW package, *Chemical Ind.*, 61, 1-6.
- [9] F.H.Assaf, A.M.Zaky, S.S.Abd El-Rehim (2002) Cyclic voltammetric studies of the electrochemical behaviour of copper-silver alloys in NaOH solution, *Appl. Surf. Science*, 18, 18-27.
- [10] S.M. Abd El Haleem, E.E. Abd El Aal (2006) Electrochemical Behavior of Copper in Alkaline-Sulfide Solutions, *Corrosion*, 62(2), 121-128.
- [11] H.H.Strehblow, V.Maurice, P.Marcus (2001) Initial and later stages of anodic oxide formation on Cu, chemical aspects, structure and electronic properties, *Electrochim. Acta*, 46, 3755-3766.
- [12] T. Uk Hur, W. Sub Chung (2005) Mechanism of Silver(I)Oxide Formation on Polycrystalline Silver Electrodes in 8 M KOH Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A179-A185.
- [13] N.Iwasaki, Y.Sasaki, Y.Nishina (1988) Ag electrode reaction in NaOH solution studied by in-situ Raman spectroscopy, *Surf. Sci.*, 198(3), 524-540.
- [14] D.Hecht, H.H.Strehblow (1997) XPS investigations of the electrochemical double layer on silver in alkaline chloride solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 436, 109-118.
- [15] J.Kunze, H.H.Strehblow, G.Staikov (2004) In situ STM study of the initial stages of electrochemical oxide formation at the Ag(111)/0.1 M NaOH(aq) interface, *Electrochem. Commun.*, 6, 132-137.
- [16] A.M.Zaky, F.H.Assaf, S.S.Abd El Rehim, B.M. Mohamd (2004) Electrochemical behaviour of silver in borate buffer solutions, *Appl. Surf. Science*, 221, 349-357.

ABSTRACT

THE EFFECT OF IMMERSION TIME IN A BENZOTRIAZOLE SOLUTION ON ANODIC BEHAVIOUR OF AgCu50 ALLOY

Electrochemical behavior of silver, copper and AgCu50 alloy after their immersion in 0.01 mol/dm³ benzotriazole solution for 30, 360, 720 i 1440 minutes, was investigated in 0.1 mol/dm³ NaOH using the cyclic voltammetry method. Currents on cyclic voltammograms for both, pure silver, pure copper and AgCu50 alloy recorded after immersion in the benzotriazole solution are lower than the corresponding currents obtained without the contact of the metals with BTA. During the immersion of electrodes in solution of benzotriazole, a protective film of AgBTA is formed on silver and CuBTA film is formed on copper surface. Increasing in immersion time has a positive effect on silver and copper corrosion resistance in investigated solution.

Keywords: silver, copper, BTA, cyclic voltammetry

Scientific paper

Paper received: 29. 01. 2016.

Paper accepted: 03. 03. 2016.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal