

Zoran Avramović<sup>1\*</sup>, Milan Antonijević<sup>2</sup><sup>1</sup>Serbia Zijin Bor Copper doo Bor, Ogranak TiR, Bor, Srbija<sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC: 669.018.8:669.35`5+66.094.6

doi: 10.5937/zasmat2002140A



Zastita Materijala 61 (2)

140 - 151 (2020)

## Uticaj kupri jona na koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 u prisustvu inhibitora korozije u kiselj sredini

### IZVOD

U ovom radu dati su rezultati istraživanja korozionog ponašanja mesinga CuZn-42 u kiselj sredini, u prisustvu inhibitora korozije i kupri jona. Na osnovu snimljenih anodnih polarizacionih krivi, zaključeno je da se sa povećanjem koncentracije kupri jona povećavaju i vrednosti gustina korozionih struja. U radu je analiziran i uticaj inhibitora korozije na koroziono ponašanje ispitivanog mesinga i zaključeno je da koncentracija inhibitora  $10^{-2}\%$  ima uticaj na smanjenje brzine korozije.

**Ključne reči:** mesing, deformacija, bakar(II)-jon, korozija, polarizacija.

### 1. UVOD

Koroziono ponašanje mesinga uglavnom je proučavano sa stanovišta mehanizma decinkacije i naponske korozije. Decinkacija je dobro poznat (delegirajući) proces koji označava gubitak mesinga, i kao važna fizičko-mehanička osobina koja vodi do destrukcije površine [1-4]. Javlja se u rastvorima koji sadrže specifična hemijska jedinjenja. Raniji radovi [5,6] ustanovili su da joni, kao: tiocijanati, bromidi i jodidi ne ušestvuju u decinkaciji, dok hloridi i sulfati, u određenim koncentracijama izazivaju decinkaciju [7,8]. Uticaj anjona ogleda se u izraženom dejstvu na površini uzorka. Uočene razlike u kinetici rastvaranja i stepena decinkacije u hloridnom i sulfatnom mediju mogu biti uslovljene vezom između bakra i prisutnih anjona.

Dve osnovne teorije tumače mehanizam decinkacije mesinga: prva teorija pretpostavlja selektivno rastvaranje cinka, koji odlazi iz legure a zaostaje porozni ostatak bogat metalnim bakrom, dok druga teorija pretpostavlja istovremeno rastvaranje cinka i bakra, gde u odgovarajućem stepenu dolazi do redepozicije bakra. Postoje još uvek oprečna mišljenja u pogledu redepozicije bakra, kao i oblika i karaktera produkata korozije mesinga, koji se izdvajaju na površini uzorka u toku selektivnog rastvaranja legure [9,10].

\*Autor za korespodenciju: Zoran Avramović

E-mail: avramovictir@gmail.com

Rad primljen: 26. 03. 2020.

Rad prihvaćen: 20. 04. 2020.

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

Koroziono ponašanje i proces decinkacije hladno-deformisanog CuZn-42 mesinga je ispitivano u kiselj-sulfatnom rastvoru, na pH-vrednosti 2, sa dodatkom bakar(II)-jona, upotrebom metode linearne polarizacije. Izmereni korozioni potencijali i gustine korozionih struja posmatrani su kao karakteristike procesa decinkacije i korozione otpornosti ispitivanih uzoraka hladno-deformisanog CuZn-42 mesinga.

Dobijeni rezultati pokazuju da niže pH-vrednosti ispitivanih rastvora i povećane koncentracije bakar(II)-jona dovode do povećanja vrednosti gustina korozionih struja ispitivanih uzoraka mesinga, što je posledica selektivnog rastvaranja cinka i pojedinačnog rastvaranja cinka i bakra, uključujući proces decinkacije. Najmanje vrednosti gustina korozionih struja prisutne su kod uzoraka mesinga sa najvećim stepenom deformacije (80%). Proces decinkacije i anodnog rastvaranja hladno-deformisanih uzoraka mesinga odvija se u celom opsegu ispitivanih potencijala.

U radovima [11-13] objašnjeno je inhibitorско dejstvo **benzotriazola** na proces korozije mesinga, njegovom hemisorpcijom sa bakarnom površinom, formiranjem Cu(I)-BTA filma, blokirajući aktivna mesta na metalu.

Prema nekim ispitivanjima zaštitnog efekta inhibitora BTA [11,14] ustanovljeno je da je kuproksid (Cu<sub>2</sub>O) osnova za formiranje Cu(I)-BTA filma. Prisustvo oksida Cu<sub>2</sub>O, olakšava početnu hemisorpciju inhibitora BTA. Prema drugim autorima [15] film Cu(I)-BTA se formira na "praznoj površini" bakra ili mesinga. Ispitujući film formiran na

površini mesinga, isti autori su našli da je formirani film na površini mesinga u obliku kompleksa Cu(I)BTA, koji se oksidiše do Cu(II)BTA. U osnovi dva mehanizma inhibiranja inhibitora BTA se sreću u literaturi [16,17]: adsorpcija inhibitora BTA na bakarnu površinu i formiranje polimernog filma u koji su uključeni kompleksni joni Cu(I) i  $(\text{Cu}^+\text{BTA})_n$ .

Evans [18] je utvrdio da benzotriazol reaguje sa bakar-hloridom u hloridnim rastvorima i dovodi do formiranja blokirajućih supstanci na bakarnoj površini i inhibiranju procesa korozije.

U  $1.05 \text{ mol/dm}^3$  rastvoru hlorovodonične kiseline, pri koncentraciji inhibitora tiouree od 0.05%, stepen inhibiranja je 86.4%, za bakar. U rastvorima  $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ - $1.0 \text{ mol/dm}^3$  natrijum-hidroksida, pri koncentraciji inhibitora tiouree od 0.2%, stepen inhibiranja je 46-76% [19]. Kao dobar inhibitor bakra i obojenih metala u kiselinama upotrebljava se tiourea sa stepenom inhibiranja od 65% do 98%, u zavisnosti od njegove koncentracije.

Inhibitor EDTA (etilen-diamin-tetrasirćetna kiselina), ima jednu od primena kod hemijskog čišćenja generatora nuklearnih centrala od taloga bakra [20]. Obzirom da je kritični potencijal za rastvaranje bakra u amonijačnim rastvorima u području  $-0.3 \pm 0.2 \text{ V}$ , uloga inhibitora EDTA je da održava potencijal u navedenoj oblasti, da bi se bakarni talog, dejstvom amonijaka i vodonik-peroksida, odstranio iz generatora nuklearnog postrojenja.

Inhibitor hidrazin-sulfat, je inhibitor korozije čelika u rastvorima sumporne i hlorovodonične kiseline, a bakra i bakarnih legura u azotnoj kiselini i alkalnim rastvorima [19].

Inhibitor DS-3 se primenjuje kod inhibiranja korozije grožđa i čelika u hlorovodoničnoj kiselini, sa stepenom inhibiranja od 93% [19].

Cilj ovog rada je bio da pokaže koji od ispitivanih inhibitora korozije pokazuje inhibitorski efekat i u kojoj koncentraciji. Takođe, određene su i koncentracije kupri jona gde ispitivani uzorci mesinga pokazuju aktivno stanje prema procesu korozije.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorak ispitivanog mesinga, laboratorijski proizvedenog, bio je sledećeg hemijskog sastava: Cu-57.95% (čistoće 99.997%), Zn-41.91% (čistoće 99.85%), ostalo-0.14%. Uzorak je zatopljen u hladno-polimerizujući akrilat. Kao uporedni uzorak korišćena je elektroda bakra. Uzorci za elektrohemijska merenja imala su konstantnu površinu od  $P=0.38 \text{ cm}^2$ . Pre svakog polarizacionog merenja uzorci su polirani na šmirgl-papiru finoće #1000 i glinici, isprani destilovanom vodom i etil-alkoholom. Zasićena kalomelska elektroda (ZKE) i

platinska žica upotrebljene su kao referentna, odnosno, kontra elektroda, dok je mesing imao funkciju radne elektrode, u klasičnoj troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. Sve vrednosti potencijala, na prikazanim polarizacionim krivama, date su u odnosu na zasićenu kalomelsku elektrodu. Prilikom polarizacionih merenja, korišćeni su sledeći rastvori:  $1 \cdot 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $1 \cdot 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{ M CuSO}_4$ ,  $1 \cdot 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M CuSO}_4$ ,  $1 \cdot 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{ M CuSO}_4$ ,  $1 \cdot 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{ M CuSO}_4$ .

Radni elektrolit je bio  $10^{-1} \text{ M}$  rastvor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Koncentracije inhibitora (benzotriazol (BTA), tiourea (TU), etilen-diamin-tetra-sirćetna kiselina (EDTA), 2-butin-1,4-diol (DS-3), hidrazin-sulfat (HS)) iznosile su: 10<sup>-2</sup>%. Polarizaciona merenja vršena su od potencijala otvorenog kola do potencijala od 1000mV(ZKE), brzinom polarizacije od 10mV/s, metodom linearne polarizacije. Korišćena je AMEL aparatura, i to: potenciostat-model 553, programski funkcionalni generator-model 568, interfejs-model 560/A/log i digitalni x/y-pisač-model 863.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

U rastvorima sumporne kiseline [21] ispitivan je uticaj inhibitora FA (Fušinova kiselina), FB (Fušinova baza) i BTA, na proces inhibiranja korozije bakra. Brzina korozije bakra iznosi od  $1.7 \cdot 10^3 \text{ mm/d}$  do  $4.4 \cdot 10^3 \text{ mm/d}$  i raste kada koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  raste od  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  do 1.0M i temperatura od 298K do 328K. Inhibitori FB i BTA pokazuju sličan inhibitorski efekat, sa time da BTA daje veću zaštitu bakru od inhibitora FB za  $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  i 1.0M rastvora  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Inhibitor FA daje niže vrednosti za stepene inhibiranja, kada koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  raste, a kada je pH-vrednost manja od 2.3, vrednost za stepen inhibiranja drastično opada. Za visoke koncentracije  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.0M) i za niske temperature (298K), površina bakra se pasivizira dovodeći do malih brzina korozije ( $1.7 \cdot 10^3 \text{ mm/d}$ ). Fenomen pasivizacije bakra u 1.0M rastvoru  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u literaturi se objašnjava formiranjem filma  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i/ili  $\text{Cu}_2\text{O}$  [22]. Pasivizacioni film se sa unutrašnje strane sastoji od mešavine oksida bakra, a spoljašnji sloj od hidrata bakar-sulfata [23].

Inhibitor benzotriazol-BTA, BTAH (azimidbenzol, aziminobenzol), hemijske formule:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{H}$ , je inhibitor grožđa, kadmijuma, bakra, olova i cinka u kiselinama [19]. Najmanja koncentracija inhibitora za zaštitu bakra u vodenim rastvorima je 0.05%, a za zaštitu bakra u kontaktu sa čelikom je 0.1%. Benzotriazol se primenjuje za zaštitu bakra i njegovih legura od atmosfere korozije. U tu svrhu, površina bakra se obrađuje rastvorom benzotriazola u organskom rastvaraču (aceton, trihloretilen)

ili vodenim rastvorom BTA koncentracija 0.1-0.5%, pri temperaturi od 40°C-100°C.

Korozioni potencijali za pH-vrednost 2 i sve ispitivane uzorke su negativni, sa time da je korozioni potencijal bakra najpozitivniji, tabela 1. Najpozitivnije vrednosti za bakarnu elektrodu dobijene su i u radu [24], prilikom ispitivanja korozionih potencijala bakra, kalaja i bronz (Cu-10Sn) u rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Sa povećanjem pH-vrednosti rastvora, vrednosti korozionih potencijala „pomeraju” se prema negativnijim vrednostima. U radu [25] vrednosti korozionog potencijala i gustina korozione struje, za bakarnu elektrodu u 1·10<sup>-1</sup>M rastvora Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri pH-vrednosti rastvora 3.5, iznose: -26mV i 0.91μA/cm<sup>2</sup>, sa potpunom podudarnošću oblika polarizacionih krivi, kao što je i ovde prikazano, na slici 1.

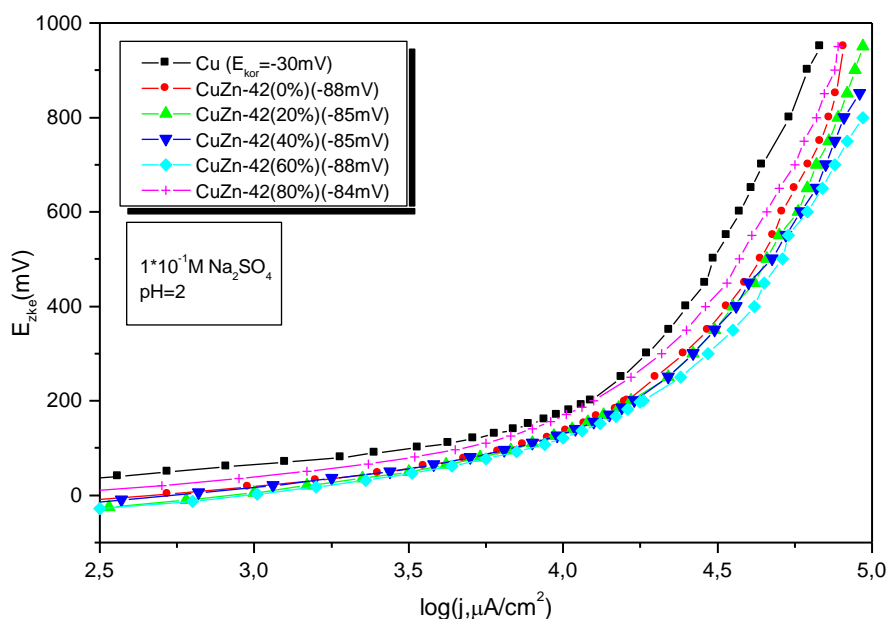
Tabela 1. Vrednosti za korozione potencijale ( $E_{kor}$ ) i gustine korozionih struja ( $j_{kor}$ ) za ispitivane mesinge u 1·10<sup>-1</sup>M rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, za pH 2

Table 1. Values of corrosion parameters for investigated brass in 10<sup>-1</sup>M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with pH 2

Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	$E_{kor}$ (mV)	-30	-88	-85	-85	-88	-84
	$j_{kor}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.51	0.681	0.738	0.767	0.912	0.668

Ispitivani uzorci bakra i mesinga nalaze se u aktivnom stanju u celom opsegu ispitivanih potencijala, sa slabo izraženim procesom anodnog rastvaranja [3,4,26-28]. Pri vrednostima potencijala većim od +200mV(ZKE) dolazi do manjeg povećanja vrednosti gustina struje.

Vrednosti gustina korozionih struja najmanje su za bakarnu elektrodu.



Slika 1. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-42 u 1·10<sup>-1</sup>M rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pri pH 2

Figure 1. Polarization curves of CuZn-42 brass in 10<sup>-1</sup>M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with pH 2

Za mesing CuZn-42, vrednosti gustina korozionih struja povećavaju se sa povećanjem stepena deformacije (tabela 1). Najveće vrednosti gustina korozionih struja su za mesing CuZn-42 sa stepenom deformacije od 60%, a najmanje vrednosti za  $j_{kor}$  su kod mesinga sa stepenom deformacije od 80%, što se objašnjava najvećom neuređenošću kristalne rešetke i lakšim formira-

njem zaštitnog CuO/Cu<sub>2</sub>O filma, na površini mesinga [29-32].

Bakar(II)-jon ima važnu ulogu kod nastajanja naponske korozije mesinga u širokom opsegu pH-vrednosti rastvora [33-35]. Uticaj Cu<sup>2+</sup>-jona na proces korozije bakra i mesinga CuZn-42, ispitivan je dodatkom sledećih koncentracija Cu<sup>2+</sup>-jona: 1·10<sup>-3</sup>M, 5·10<sup>-3</sup>M, 1·10<sup>-2</sup>M i 5·10<sup>-2</sup>M, u rastvoru

$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4$ . Ispitivanja su vršena na pH-vrednosti 2. Vrednosti za  $E_{kor}$ , kod bakra i CuZn-42 mesinga, „pomeraju“ se sa vremenom u pozitivniju

oblast sa povećanjem koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$ -jona (tabele 2 i 3), pri čemu su najpozitivnije vrednosti pri koncentraciji  $\text{Cu}^{2+}$ -jona od  $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

Tabela 2. Vrednosti korozionih potencijala za bakarnu elektrodu, u rastvoru  $\text{Cu}^{2+}$  jona, za pH 2

Table 2. Values of corrosion potentials for copper in solutions of  $\text{Cu}^{2+}$  ions with pH 2

Cu-elektroda					
pH-2	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
$E_{kor}(\text{mV})$	-30	-14	-6	2	31

Tabela 3. Vrednosti korozionih potencijala za mesing CuZn-42 za pet stepeni deformacije, u rastvoru  $\text{Cu}^{2+}$  jona, za pH 2

Table 3. Values of corrosion potentials for deformed CuZn-42 brass in solutions of  $\text{Cu}^{2+}$  ions with pH 2

CuZn-42 (0%)-elektroda					
pH-2	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
$E_{kor}(\text{mV})$	-88	-53	-45	-30	-16
CuZn-42 (20%)-elektroda					
pH-2	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
$E_{kor}(\text{mV})$	-85	-49	-25	-28	10
CuZn-42 (40%)-elektroda					
pH-2	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
$E_{kor}(\text{mV})$	-85	-58	-37	-49	10
CuZn-42 (60%)-elektroda					
pH-2	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
$E_{kor}(\text{mV})$	-88	-53	-40	-24	-10
CuZn-42 (80%)-elektroda					
pH-2	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
$E_{kor}(\text{mV})$	-84	-68	-43	-29	10

Sadržaj cinka u mesingu uslovljava niže vrednosti korozionih potencijala i u alkalnim rastvorima, tako da su izmerene sledeće vrednosti: za bakar: -0.05V, za Cu-10Zn-0.10V, za Cu-40Zn-0.14V i za čisti cink -0.54V [8]. Takođe, povećane koncentracije cinka u mesingu menjaju hemijski sastav pasivnog filma na njegovoj površini, i od uobičajenog sastava filma  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  dobija se film sastava  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ , sa povećanim sadržajem ZnO [36]. U isto vreme, debljina sloja formiranog cink-oksida raste, dok debljina sloja bakar-oksida opada.

U tabeli 4 date su vrednosti gustina korozionih struja i korozionih potencijala za mesing CuZn-42, za različite koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$ -jona, pri vrednosti pH 2.

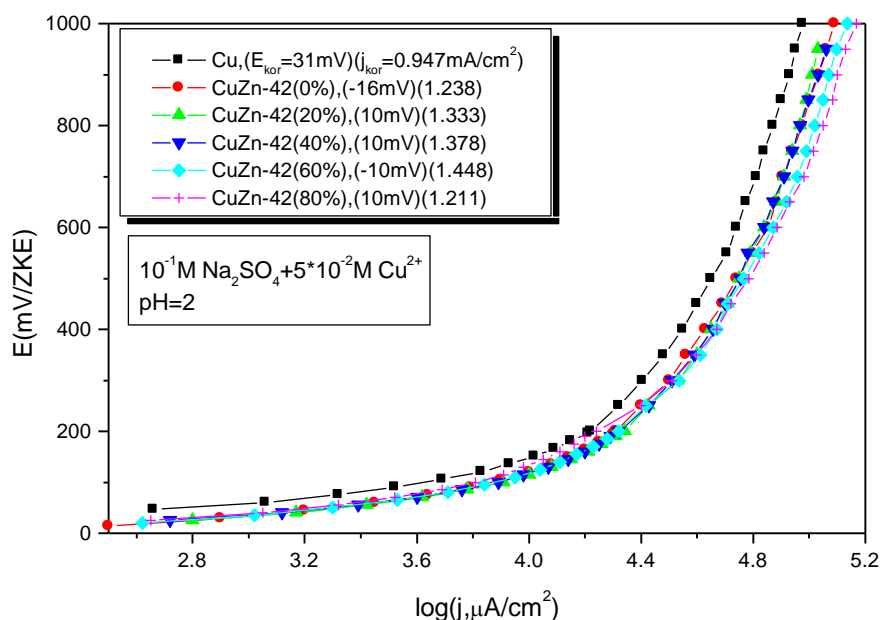
Najmanje vrednosti gustina korozionih struja su kod Cu-elektrode. Smanjenje stepena deformacije, dovodi do smanjenja vrednosti za  $j_{kor}$ , kod svih ispitivanih uzoraka, pri čemu su najveće vrednosti kod mesinga CuZn-42(60%), a najmanje kod mesinga CuZn-42(80%), što se objašnjava stabilnošću formiranog filma ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ) na površini elektrode. U ovom slučaju, veliki stepen deformisanosti elektrode ima inhibitorški efekat na proces korozije.

Tabela 4. Vrednosti gustina korozionih struja i korozionih potencijala za mesing CuZn-42, za različite koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  jona, za pH 2

Table 4. Values of corrosion parameters for CuZn-42 brass in different concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, with pH 2

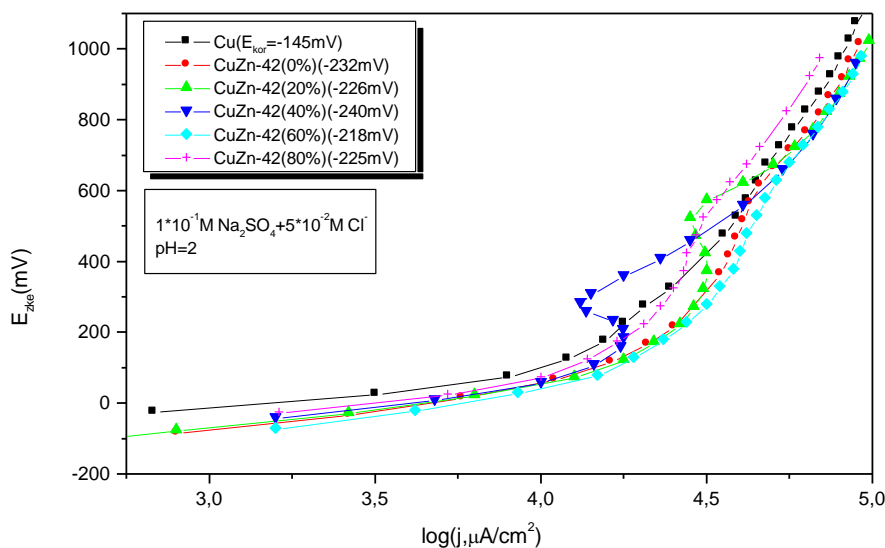
1·10 <sup>-1</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1·10 <sup>-3</sup> M Cu <sup>2+</sup>							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	E <sub>kor</sub> (mV)	-14	-53	-49	-58	-53	-68
	j <sub>kor</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	0.679	0.817	0.865	0.981	1.121	0.745
1·10 <sup>-1</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5·10 <sup>-3</sup> M Cu <sup>2+</sup>							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	E <sub>kor</sub> (mV)	-6	-45	-25	-37	-40	-43
	j <sub>kor</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	0.711	0.935	1.092	1.134	1.218	0.912
1·10 <sup>-1</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1·10 <sup>-2</sup> M Cu <sup>2+</sup>							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	E <sub>kor</sub> (mV)	2	-30	-28	-49	-24	-29
	j <sub>kor</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	0.867	1.057	1.17	1.304	1.342	1.015
1·10 <sup>-1</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5·10 <sup>-2</sup> M Cu <sup>2+</sup>							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	E <sub>kor</sub> (mV)	31	-16	10	10	-10	10
	j <sub>kor</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	0.947	1.238	1.333	1.378	1.448	1.211

Na slici 2 su date polarizacione krive bakra i mesinga CuZn-42, sa pet stepeni deformacije, u 1·10<sup>-1</sup> M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rastvoru, sa dodatkom najveće ispitivane koncentracije jona bakra, 5·10<sup>-2</sup> M Cu<sup>2+</sup>, uz prikazane vrednosti za korozione potencijale i gustine korozionih struja.



Slika 2. Polarizacione krive za ispitivane uzorke u 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+5·10<sup>-2</sup> M Cu<sup>2+</sup>, pH 2

Figure 2. Polarization curves of investigated samples in 10<sup>-1</sup> M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+5·10<sup>-2</sup> M Cu<sup>2+</sup>, with pH 2



Slika 3. Polarizacione krive za ispitivane uzorke u  $0.1M Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-2}M Cl^-$ , pH 2

Figure 3. Polarization curves of investigated samples in  $10^{-1}M Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-2}M Cl^-$ , with pH 2

Radi upoređenja oblika krivih, kao i vrednosti za  $E_{kor}$  i  $j_{kor}$ , na slici 3 i u tabeli 5 date su polarizacione krive za ispitivane uzorke mesinga u  $1 \cdot 10^{-1}M Na_2SO_4$  rastvoru, sa dodatkom  $5 \cdot 10^{-2}M Cl^-$  jona. Na osnovu prikazanih krivi i vrednosti iz tabele, može se zaključiti da  $Cl^-$  jon ima manje

koroziono dejstvo na ispitivani mesing, od rastvora  $Cu^{2+}$ -jona, što se objašnjava inhibitorским efektom hlorida i stabilnošću formiranog  $Cu(I)$ -hlorokompleksa ( $CuCl_2^-$ ), formiranog primarnom reakcijom:  $Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- + e^-$  [37,38].

Tabela 5. Vrednosti korozionih potencijala i gustina korozionih struja za mesing CuZn-42 u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2}M Cl^-$  jona, za pH 2

Table 5. Values of corrosion parameters for CuZn-42 brass in concentrations of  $5 \cdot 10^{-2}M Cl^-$  ions, with pH 2

		$1 \cdot 10^{-1}M Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-2}M Cl^-$					
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	$E_{kor}(mV)$	-145	-232	-226	-240	-218	-225
	$j_{kor}(mA/cm^2)$	0.678	1.083	1.122	1.182	1.197	1.008

Na osnovu svega napred iznetog može se zaključiti sledeće:

1. Inhibitorski efekat na koroziju ima stepen deformacije od 80% mesinga CuZn-42.

2. Formirani  $Cu_2O/CuO$  film je nestabilan u rastvoru sa pH-vrednošću 2, što uzrokuje povećane vrednosti za gustine korozionih struja. U radu [7] utvrđeno je da je pasivni zaštitni film, koji se sastoji od  $Cu_2O$ -jedinjenja, nestabilniji pri pH-vrednosti 4, nego pri pH-vrednosti 7.

3. Smanjenje koncentracije  $Cu^{2+}$ -jona i stepena deformacije dovodi do smanjenja vrednosti za  $j_{kor}$ , za sve ispitivane elektrode. Stepenn deformacije od

80% ima inhibitorски efekat na proces korozije CuZn-42 mesinga, u svim rastvorima.

4. Ispitivanja su pokazala da su vrednosti gustina korozionih struja kod bakra za pH-vrednost 2 niže od istih za mesing CuZn-42. Ovo se objašnjava slabom postojanošću površinskog filma na površini CuZn-42 mesinga u jako kiselim rastvorima, odnosno brzim narušavanjem formiranog filma na površini mesinga, kao i početnim procesom decinkacije, pri kome cink sa mesinga CuZn-42 odlazi u rastvor intenzivnije pri nižim pH-vrednostima rastvora [34,39,40].

5. Povećane vrednosti za  $j_{kor}$  rezultat su početnog stadijuma procesa decinkacije i odlaska cinka u rastvor sa površine mesinga.

### 3.1. Uticaj inhibitora korozije na koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 u rastvorima $\text{Cu}^{2+}$ -jona

Na osnovu polarizacionih krivi određene su vrednosti gustina korozionih struja, za sve ispitivane elektrode, u šest ispitivanih rastvora inhibitora korozije, pri pH-vrednosti rastvora 2. Upoređujući vrednosti gustina korozionih struja za ispitivane elektrode u rastvorima bez i u prisustvu inhibitora korozije, određene su vrednosti stepena inhibiranja (P). Vrednosti gustina korozionih struja određene su aproksimacijom pravog dela Tafelovog nagiba, za oblast potencijala od korozionih do +200mV(ZKE). Prethodna ispitivanja korozionog ponašanja bakra i mesinga CuZn-42, sa pet stepeni deformacije, dovela su do zaključka da su najveće brzine korozije u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2}$ M  $\text{Cu}^{2+}$ -jona, u osnovnom  $1 \cdot 10^{-1}$ M rastvoru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pri pH-vrednosti rastvora 2. Upravo iz ovog razloga vršena su ispitivanja inhibitorskog dejstva, u

navedenom rastvoru, sledećih inhibitora korozije na koroziono ponašanje bakra i mesinga: benzotriazol (BTA), tiourea (TU), etilen-diamin-tetrasirćetna kiselina (EDTA), hidrazin-sulfat (HS) i 2-butin-1,4 diol (DS-3), u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-2}$ % (zapreminskih). Na osnovu dobijenih vrednosti gustina korozionih struja određeni su i stepeni inhibiranja. Rezultati navedenih istraživanja trebali bi da imaju uticaja na područja upotrebe bakra i mesinga CuZn-42. Ispitivanja uticaja inhibitora korozije od znatnog je interesa za smanjenje cene zaštite metala od korozije, što predstavlja veliki izazov u oblasti zaštite metala u agresivnoj sredini.

U tabeli 6 date su vrednosti korozionih potencijala za  $1 \cdot 10^{-1}$ M rastvor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  uz dodatak  $\text{Cu}^{2+}$ -jona u koncentraciji od  $5 \cdot 10^{-2}$ M, pri pH-vrednosti 2, bez inhibitora korozije, za bakar i mesing CuZn-42.

Najpozitivniju vrednost za korozioni potencijal ima bakarna elektroda.

Tabela 6. Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesing CuZn-42 u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2}$ M  $\text{Cu}^{2+}$  jona

Table 6. Values of corrosion potentials for copper and deformed CuZn-42 brass in solutions of  $5 \cdot 10^{-2}$ M  $\text{Cu}^{2+}$  ions

1 · 10 <sup>-1</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 · 10 <sup>-2</sup> M Cu <sup>2+</sup>							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	E <sub>kor</sub> (mV)	31	-16	10	10	-10	10

U tabelama 7, 8, 9, 10 i 11 date su vrednosti korozionih potencijala za uzorke mesinga CuZn-42, sa pet stepeni deformacije, uz prisustvo inhibitora BTA, TU, DS-3, EDTA i HS u koncentracijama od  $1 \cdot 10^{-2}$ %. U svim ispitivanim rastvorima najpozitivnije vrednosti za E<sub>kor</sub> ima Cu-elektroda.

Tabela 7. Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesing CuZn-42 u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2}$ M  $\text{Cu}^{2+}$  jona uz dodatak inhibitora korozije BTA u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-2}$ %

Table 7. Values of corrosion potentials for copper and deformed CuZn-42 brass in solutions of  $5 \cdot 10^{-2}$ M  $\text{Cu}^{2+}$  ions in presence of  $1 \cdot 10^{-2}$ % corrosion inhibitor of BTA

1 · 10 <sup>-1</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 · 10 <sup>-2</sup> M Cu <sup>2+</sup> + 1 · 10 <sup>-2</sup> % BTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	E <sub>kor</sub> (mV)	86	-215	-170	-132	-230	-190

Upoređujući vrednosti iz tabela 6 i 7 može se uočiti da su vrednosti za E<sub>kor</sub> u rastvoru bez inhibitora korozije, pozitivnije od vrednosti za E<sub>kor</sub> za rastvor sa inhibitorom BTA, za sve ispitivane elektrode. Inhibitor BTA ima izrazitiji efekat na anodno rastvaranje bakra i mesinga nego na katodnu redukciju rastvorenog kiseonika [41,42].

U odnosu na osnovni rastvor sa inhibitorom BTA, rastvor sa tiouream, tabela 8, ima pozitivnije

vrednosti korozionih potencijala ispitivanih elektroda, za sve uzorke mesinga CuZn-42.

Rastvor sa inhibitorom korozije DS-3 (tabela 9), za sve ispitivane elektrode, ima pozitivnije vrednosti za E<sub>kor</sub>, od rastvora u kojima su prisutni inhibitori korozije BTA i TU. U odnosu na rastvor bez inhibitora korozije (tabela 6), vrednosti za E<sub>kor</sub> rastvora sa inhibitorom DS-3, nešto su negativnije.



Tabela 8. Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesing CuZn-42 u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2} M$   $Cu^{2+}$  jona uz dodatak inhibitora korozije TU u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-2} \%$

Table 8. Values of corrosion potentials for copper and deformed CuZn-42 brass in solutions of  $5 \cdot 10^{-2} M$   $Cu^{2+}$  ions in presence of  $1 \cdot 10^{-2} \%$  corrosion inhibitor of TU

1 · 10 <sup>-1</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 · 10 <sup>-2</sup> M Cu <sup>2+</sup> + 1 · 10 <sup>-2</sup> % TU							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	E <sub>kor</sub> (mV)	-33	-48	-42	-40	-48	-50

Tabela 9. Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesing CuZn-42 u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2} M$   $Cu^{2+}$  jona uz dodatak inhibitora korozije DS-3 u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-2} \%$

Table 9. Values of corrosion potentials for copper and deformed CuZn-42 brass in solutions of  $5 \cdot 10^{-2} M$   $Cu^{2+}$  ions in presence of  $1 \cdot 10^{-2} \%$  corrosion inhibitor of DS-3

1 · 10 <sup>-1</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 · 10 <sup>-2</sup> M Cu <sup>2+</sup> + 1 · 10 <sup>-2</sup> % DS-3							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	E <sub>kor</sub> (mV)	29	3	-10	-10	-15	-40

Tabela 10. Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesing CuZn-42 u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2} M$   $Cu^{2+}$  jona uz dodatak inhibitora korozije EDTA u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-2} \%$

Table 10. Values of corrosion potentials for copper and deformed CuZn-42 brass in solutions of  $5 \cdot 10^{-2} M$   $Cu^{2+}$  ions in presence of  $1 \cdot 10^{-2} \%$  corrosion inhibitor of EDTA

1 · 10 <sup>-1</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 · 10 <sup>-2</sup> M Cu <sup>2+</sup> + 1 · 10 <sup>-2</sup> % EDTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	E <sub>kor</sub> (mV)	30	10	20	18	-10	-21

Vrednosti za korozione potencijale u osnovnom rastvoru uz dodatak inhibitora korozije EDTA, tabela 10, slične su vrednostima iz tabele 6, kada su ispitivanja vršena bez prisustva inhibitora korozije.

Tabela 11. Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesing CuZn-42 u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2} M$   $Cu^{2+}$  jona uz dodatak inhibitora korozije HS u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-2} \%$

Table 11. Values of corrosion potentials for copper and deformed CuZn-42 brass in solutions of  $5 \cdot 10^{-2} M$   $Cu^{2+}$  ions in presence of  $1 \cdot 10^{-2} \%$  corrosion inhibitor of HS

1 · 10 <sup>-1</sup> M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 · 10 <sup>-2</sup> M Cu <sup>2+</sup> + 1 · 10 <sup>-2</sup> % HS							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH-2	E <sub>kor</sub> (mV)	28	-4	12	12	-12	-22

Vrednosti korozionih potencijala za sve ispitivane mesinge u rastvoru sa hidrazin-sulfatom (tabela 11), pozitivnije su od vrednosti korozionih potencijala u rastvorima u kojima su prisutni inhibitori korozije BTA, TU ili DS-3, dok su sličnih vrednosti sa rastvorom u kome je kao inhibitor korozije prisutan EDTA. Vrednosti korozionih potencijala slične su za rastvore u kome je prisutan HS i u rastvoru u kome nema inhibitora korozije, tabela 6.

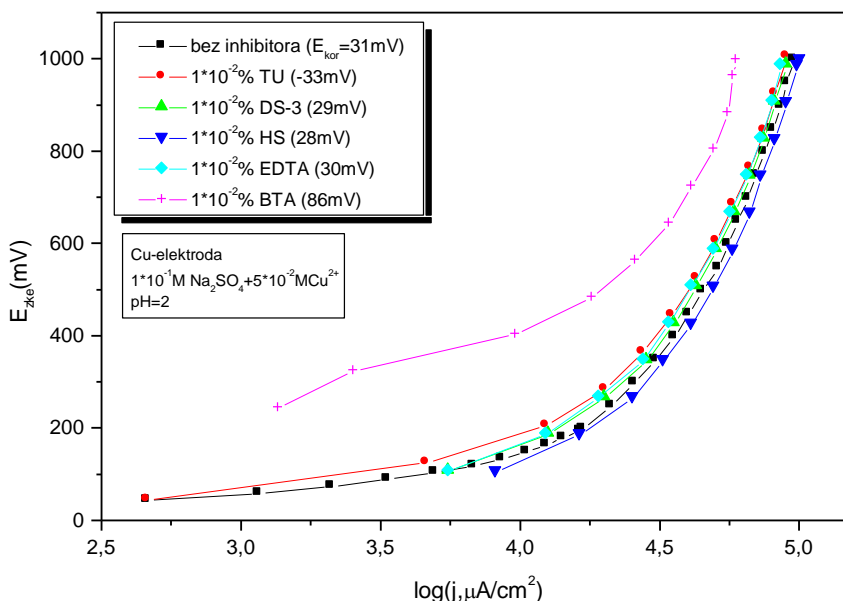
### 3.2. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \%$ na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42, u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} M$ $Cu^{2+}$ -jona

Sa prikazanih polarizacionih krivi na slici 4 može se videti da odmah nakon početka procesa polarizacije ispitivani uzorak bakra prelazi u aktivno stanje, gde ostaje do kraja procesa polarizacije. Sličan oblik polarizacionih krivi je dobijen za sve



ispitivane uzorke mesinga CuZn-42, sa svih pet stepeni deformacije, u ispitivanom rastvoru  $\text{Cu}^{2+}$ -jona. Najmanju vrednost gustine korozione struje

ima Cu-elektroda u osnovnom rastvoru uz dodatak inhibitora korozije BTA ( $0.032 \text{ mA/cm}^2$ ) i najveći stepen inhibiranja (96.62%), tabela 12.



Slika 4. Polarizacione krive za bakarnu elektrodu u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M Cu}^{2+}$  jona, pri pH 2, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-2} \%$

Figure 4. Polarization curves of copper samples in  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M Cu}^{2+}$  ions, with pH 2, in presence of  $1 \cdot 10^{-2} \%$  corrosion inhibitors

Tabela 12. Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za Cu-elektrodu u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M Cu}^{2+}$  jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-2} \%$

Table 12. Values of corrosion current densities and inhibition efficiencies for Cu sample in concentrations of  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M Cu}^{2+}$  ions, in presence of  $1 \cdot 10^{-2} \%$  corrosion inhibitors

Parametar	Cu-elektroda					
	Bez inhibitora	Inhibitor ( $1 \cdot 10^{-2} \%$ )				
		BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
$j_{kor}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	0.947	0.032	0.447	0.62	0.74	1.06
P (%)	/	96.62	52.80	34.53	21.25	/

Osim hidrazin-sulfata, ostali inhibitori pokazuju inhibitorski efekat, pri čemu vrednosti stepena inhibiranja opadaju u nizu: BTA>TU>DS-3>EDTA. Najveći stepen inhibiranja BTA, objašnjava se procesom formiranja Cu-BTA filma na površini uzorka bakra, što dovodi do mehaničke pasivnosti [14,30,43]. Formiranje Cu-BTA filma na površini elektrode može biti kontrolišući faktor korozije koji zavisi od različitih oblika  $\text{Cu}^+$ -jona u blizini površine i prisustva inhibitora BTA u difuzionom sloju [44].

Na osnovu podataka iz tabele (13) može se zaključiti da sa porastom stepena deformisanosti rastu i vrednosti gustina korozionih struja i opadaju vrednosti za stepene inhibiranja.

Najbolji inhibitor korozije, u navedenim uslovima, je BTA. Vrednosti gustina korozionih struja kod mesinga CuZn-42(0%), u rastvorima sa inhibitorima korozije BTA i TU, niže su od mesinga CuZn-42 sa stepenima deformacije od 20%, 40%, 60% i 80%. U slučaju inhibitora korozije DS-3, EDTA i HS, od mesinganih elektroda najmanju vrednost za  $j_{kor}$  ima mesing CuZn-42(80%).

Na osnovu dosadašnjih ispitivanja može se zaključiti da sa porastom stepena deformacije rastu i vrednosti gustina korozionih struja i opadaju vrednosti stepena inhibiranja.

Tabela 13. Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-42 u rastvoru  $5 \cdot 10^{-2} M$   $Cu^{2+}$  jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-2} \%$

Table 13. Values of corrosion current densities and inhibition efficiencies for CuZn-42 brass samples in concentrations of  $5 \cdot 10^{-2} M$  Cl ions, in presence of  $1 \cdot 10^{-2} \%$  corrosion inhibitor

CuZn-42(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ( $1 \cdot 10^{-2} \%$ )					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
$j_{kor}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	1.238	0.08	0.610	1.09	1.078	1.09
P (%)	/	93.54	50.72	13.60	12.92	11.59
CuZn-42(20%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ( $1 \cdot 10^{-2} \%$ )					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
$j_{kor}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	1.333	0.18	0.65	1.11	1.14	1.16
P (%)	/	86.50	51.13	16.54	14.28	12.78
CuZn-42(40%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ( $1 \cdot 10^{-2} \%$ )					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
$j_{kor}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	1.378	0.281	0.75	1.122	1.184	1.24
P (%)	/	79.61	45.60	18.60	14.10	10.01
CuZn-42(60%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ( $1 \cdot 10^{-2} \%$ )					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
$j_{kor}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	1.448	0.302	0.905	1.243	1.287	1.293
P (%)	/	79.14	37.50	14.20	11.12	10.71
CuZn-42(80%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ( $1 \cdot 10^{-2} \%$ )					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
$j_{kor}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	1.211	0.098	0.65	0.952	1.047	1.08
P (%)	/	91.90	46.30	21.32	13.47	10.74

#### 4. ZAKLJUČAK

1. u rastvorima  $Cu^{2+}$  jona:

- mesing CuZn-42(60%) ima najveću vrednost za gustinu korozione struje
- mesing CuZn-42(80%) ima najmanju vrednost za gustinu korozione struje

2. u rastvorima ispitivanih inhibitora korozije, koncentracije  $1 \cdot 10^{-2} \%$  u rastvoru  $Cu^{2+}$ -jona:

- najveće vrednosti stepena inhibiranja su u rastvorima inhibitora BTA, za sve ispitivane elektrode
- vrednosti stepena inhibiranja opadaju u nizu: BTA>TU>DS-3>EDTA>HS
- najbolji inhibitori korozije bakra i mesinga CuZn-42, sa svih pet stepeni deformacije, su inhibitori BTA i TU
- dejstvo inhibitora BTA zasniva se na hemisorpciji sa bakarnom površinom [13, 45-48] pri čemu se smanjuje broj elektrohemijskih mesta na površini uzorka [29,49]; formiranje Cu-BTA filma na površini elektrode može biti kontrolišući faktor

brzine reakcije, koji zavisi od različitih oblika  $Cu^{+}$ -jona na površini elektrode i prisustva inhibitora BTA u difuzionom sloju [43,44,50]; u radu [51] vršena su ispitivanja procesa korozije i decinkacije mesinga 70Cu-30Zn, u 13.7N rastvoru amonijaka, uz prisustvo inhibitora korozije BTA. Sa povećanjem koncentracije inhibitora BTA, korozioni potencijali se „pomeraju“ u plemenitiju (pozitivniju) oblast. Gustina korozione struje za ispitivani rastvor bez inhibitora korozije, iznosi  $0.066 \text{ mA/cm}^2$ , dok u prisustvu inhibitora BTA, gustina korozione struje iznosi  $0.033 \text{ mA/cm}^2$ . Film formiran na površini mesinga je u obliku kompleksa Cu(I)-BTA, koji se oksidiše do Cu(II)-BTA [12,52]

#### 5. LITERATURA

- [1] P.Lapitz, J.Ruzzante, M.G.Alvarez (2007) AE response of  $\alpha$ -brass during stress corrosion crack propagation, Corrosion Science, 49, 3812-3820.
- [2] W.Li, D.Y.Li (2005) Variations of work function and corrosion behaviors of deformed copper surface, Applied Surface Science, 240, 388-396.

- [3] Y.J.Zou, D.H.Wang, W.Qiu (1997) Solid-state diffusion during the selective dissolution of brass: chronoamperometry and positron annihilation study, *Electrochimica Acta*, 42(11), 1733-1741.
- [4] H.G.Park, K.Jung-Gu, Ch.Yun-Mo, J.G.Han, S.H.Ahn, C.H.Lee (2005) A study on corrosion characterization of plasma oxidized 65/35 brass with various frequencies, *Surface and Coatings Technology*, 200, 77-86.
- [5] H.Ma, S.Chen, L.Niu, S.Zhao, S.Li, D.Li (2002) Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases aerated halide solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 65-74.
- [6] H.Račev, S.Stefanova (1982) *Spravočnik po koroziji*, MIR, Moskva, USSR.
- [7] G. A. El-Mahdy (2005) Electrochemical impedance study on brass corrosion in NaCl and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solutions during cyclic wet-dry conditions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 3, 347-356.
- [8] I.Milošev (2007) The effect of various halide ions on the passivity of Cu, Zn and Cu-xZn alloys in borate buffer, *Corrosion Science*, 49, 637-646.
- [9] H.Lu, K.Gao, W.Chu (1998) Determination of tensile stress induced by dezincification layer during corrosion for brass, *Corrosion Science*, 40(10), 1663-1670.
- [10] K.Marshakov (2005) Corrosion resistance and dezincing of brasses, *Protection of Metals*, 41(3), 205-213.
- [11] S.Tamil, V.Raman, N.Rajendran (2003) Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium, *J.Appl.Electrochem.*, 33, 1175-1185.
- [12] R.Ravichandran, S.Nanjundan, N.Rajendran (2004) Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions, *Applied Surface Science*, 236, 241-250.
- [13] D.Zhang, L.X.Gao, G.Zhou (2003) Synergistic effect of 2-merkaptobenzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 361-373.
- [14] R.F.Villamil, G.Cordeiro, J.Matos, E.Elia, S.Agostinho (2002) Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *Materials Chemistry and Physics*, 78, 448-457.
- [15] D.Zhang, L.Gao, G.Zhou (2004A) Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media, *Applied Surface Science*, 225, 287-296.
- [16] D.Papanayotov, H.Deligianni, R.Alkire (1998) Effect of Benzotriazole on the Anisotropic Electrolytic Etching of Copper, *J.Electrochem.Soc.*, 145, 3016-3024.
- [17] J.Polo, P.Pinilla, E.Cano, J.M.Bastidas (2003) Triphenylmethane compounds as copper corrosion inhibitors in hydrochloric acid solution", *Corrosion* 59(5), 414-426.
- [18] Evans,U.R., (1968) "The corrosion and oxidation of metals", First sup.Vol.St.Martine, New York.
- [19] S.Mladenović, M.Petrović, G.Rikovski (1985) "Korozija i zaštita materijala", "Rad", Beograd,
- [20] D.Hur, M.Choi, E.Lee, U.Kim (2003) Copper dissolution and electrochemical behavior in EDTA- and EDTA-based solutions for steam generator chemical cleaning", *Nuclear eng. and design*, 224, 207-216.
- [21] J.Bastidas, P.Pinilla, E.Cano (2003) Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media, *Corrosion Science*, 45(2), 427-439.
- [22] D.Tromans, T.Ahmed (1998) Active/Passive Behavior of Copper in Strong Sulfuric Acid, *J.Electrochem.Soc.*, 145, 601-612.
- [23] A.Moreira, A.Benedetti, P.Cabot, P.Sumodjo (1993) Electrochemical behaviour of copper electrode in concentrated sulfuric acid solutions, *Electrochim.Acta*, 38, 981-993.
- [24] E.Sidot, N.Souissi, L.Bousselmi, E.Triki, L.Robbiola (2006) Study of the corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aqueous solution, *Corrosion Science*, 48, 2241-2253.
- [25] J.Telegdi, T.Rigo, E.Kalman (2005) Molecular layers of hydroxamic acids in copper corrosion inhibition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 582, 191-203.
- [26] R.Heidersbach, E.Verink (1972) The dezincification of alpha and beta brasses, *Corrosion-NACE*, 28(11), 397-406.
- [27] A.Beccaria, E.Mor, G.Poggi, F.Mazza (1987) A study of the corrosion products of aluminium brass formed in sodium sulfate solution in the presence of chloride, *Corrosion Science*, 27(4), 363-376.
- [28] J.Kunze, V.Maurice, L.Klein, H.Strehlow, P.Marcus (2004) In situ STM study of the duplex passive films formed on Cu(111) and Cu(001) in 0.1M NaOH, *Corrosion Science*, 46, 245-258.
- [29] P.Rothenbacher (1970) Zur entzinkung von rekristallisierten undstatisch belasteten kupfer-zinklegierungen mit 30at%-zink, *Corrosion Science*, 10, 391-407.
- [30] S.Mayanna, T.Setty (1975) Effect of benzotriazole on the dissolution of copper single crystal planes in dilute sulphuric acid, *Corrosion Science*, 15, 627-638.
- [31] L.Burzynska, Z.Zembura (1992) Dezincification of  $\gamma$ -brass during spontaneous dissolution with hydrogen depolarization. Part I. Kinetics, *Polish Journal of Chemistry*, 66, 503-512.
- [32] N.Nunez, E.Reguera, F.Corvo, E.Gonzales, C.Vasquez (2005) Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island, *Corrosion Science*, 47, 461-469.
- [33] M.Alvarez, C.Manfredi, M.Giordano, J.Galvele (1984) Anodic rate-controlling steps in transgranular stress corrosion cracking of  $\alpha$ -brass in  $\text{NaNO}_2$  solutions, *Corrosion Science*, 24(9), (1984) 769
- [34] Torchio,S., "The stress corrosion cracking of admiralty brass in sulphate solutions", *Corrosion Science*, 26(2), 133-141.

- [35] X.J.Guo, K.Gao, L.Qiao (2002) The correspondence between susceptibility to SCC of brass and corrosion-induced tensile stress with various pH values, *Corrosion*, 44, 2367-2375.
- [36] I.Milošev, H.Strehlow (2003) Electrochemical Behavior of Cu-xZn Alloys in Borate Buffer Solution at pH 9.2, *J.Electrochem.Soc.*, 150, 517-526.
- [37] Z.Avramović, M.Antonijević (2004) Corrosion of cold deformed brass in acid sulphate solution, *Corrosion Science*, 46, 2793-2802.
- [38] Z.Avramović, M.Antonijević (2011) Electrochemical behaviour of brass in acidic chloride solutions: effect of organic inhibitors, *Zaštita materijala*, 52(4), 257-264.
- [39] T.Hoar, C.Booker (1965) The electrochemistry of the stress corrosion cracking of alpha brass, *Corrosion Science*, 5, 821-829.
- [40] Lj.Krstulović, B.Kulušić (1996) Procesi korozije  $\alpha$ -mjeđi u otopini natrij-klorida i morskoj vodi, *Kemijska industrija*, 45(5), 177-186.
- [41] Z.Mountassir, A.Srhiri (2007) Electrochemical behaviour of Cu-40Zn in 3% NaCl solution polluted by sulphides: Effect of aminotriazole, *Corrosion Science*, 49(3), 1350-1358.
- [42] E.Ashour, S.Sayed, B.Ateya (1995) Inhibiting effects of benzotriazole on the corrosion of  $\alpha$ -Al-bronze in saline water, *J.Appl.Electrochem.*, 25, 137-146.
- [43] D.Zhang, L.Gao, G.Zhou (200B) Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corrosion Science*, 46, 3031-3040.
- [44] G.Poling (1970) Reflection infra-red studies of films formed by BTA on Cu, *Corr. Science*, 10, 359-367.
- [45] D.Altura, K.Nobe (1972) Hydrogen evolution on copper in  $H_2SO_4$  containing benzotriazole, *Corrosion*, 28(9), 345-352.
- [46] E.Stupnišek-Lisac, V.Cinotti, D.Reichenbach (1999) Atmospheric corrosion inhibitors for copper in the electronics industry, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 117-125.
- [47] R.Ravichandran, N.Rajendran (2005) Influence of benzotriazole derivatives on the dezincification of 65/35 brass in sodium chloride, *Applied Surface Science*, 239, 182-190.
- [48] Z.Avramović, M.Antonijević, N.Petrovic (2012) Electrochemical behaviour of cold-deformed brass in the presence of corrosion inhibitors", *Metalurgia International*, 42(1), 59-65.
- [49] N.Huynh, S.Bottle, T.Notoya, D.Schweinsberg (2002) Inhibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole, *Corrosion Science*, 44, 2583-2591.
- [50] S.Mamas, T.Kryak, M.Kabasakaloglu, A.Koc (2005) The effect of benzotriazole on brass corrosion, *Materials Chemistry and Physics*, 93, 41-49.
- [51] P.Gupta, R.Chaudhary, T.Namboodhiri, B.Prakash (1983) The inhibitive action of some azoles towards the corrosion and dezincification of 70Cu-30Zn brass in ammonia solution, *Corr. Sci.*, 23(12), 136-144.
- [52] D.Chadwick, T.Hashemi (1978) Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: BTA on copper and copper alloys, *Corrosion Science*, 18, 39-45.

## ABSTRACT

### THE INFLUENCE OF CUPRIC IONS ON THE CORROSION BEHAVIOR CuZn-42 BRASS IN PRESENCE OF CORROSION INHIBITORS IN ACIDIC MEDIUM

*In this work we are presented our results of investigations of corrosion behavior of CuZn-42 brass in acid sulphate solution, in presence of corrosion inhibitors and cupric ions. Based on the recorded anodic polarisation curves, it was concluded that with increased concentrations of cupric ions, the values of corrosion current densities also increase. The effect of corrosion inhibitors on the corrosion behaviour of brass is analyzed in the work and it is concluded that the concentration of inhibitors is 10<sup>-2</sup>% shows inhibition effect.*

**Keywords:** brass, deformation, cupric ion, corrosion, polarisation.

*Scientific paper*

*Paper received: 26. 03. 2020.*

*Paper accepted: 20. 04. 2020.*

*Paper is available on the website: [www.idk.org.rs/journal](http://www.idk.org.rs/journal)*