

INHIBICIJA KOROZIJE BAKRA IN NJEGOVIH ZLITIN S CINKOM Z BENZOTRIAZOLOM V KLORIDNI RAZTOPINI

Tadeja Kosec, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Z različnimi elektrokemijskimi in spektroskopskimi tehnikami smo raziskovali mehanizem tvorbe zaščitnih plasti na bakru, njegovih zlitinah s cinkom (zlitini Cu-10Zn in Cu-40Zn) v kloridni raztopini z benzotriazolom. Prisotnost benzotriazola v zračenih, rahlo kisli raztopini 0,5 M NaCl vpliva na raztapljanje bakra, njegovih zlitin s cinkom in cinka. Primerjali smo učinkovitost inhibicije na posamezen material in določili vrednosti proste Gibbsove adsorpcijske energije. Benzotriazol, ki je poznan kot korozijski inhibitor za baker, učinkovito inhibira tudi zlitini bakra in cinka ter cink. Rezultati impedančne spektroskopije pri potencialu odprtega kroga so pokazali, da je po dveh urah potopitve zlitina Cu-10Zn najbolj korozijsko zaščitena. Polimerna zaščitna plast Cu₂O/Cu(I)-BTA na bakru in ZnO/Zn(II)-BTA in Cu(I)-BTA na bakrovih zlitinah s cinkom ter ZnO/ Zn(II)-BTA na cinku služi kot dobra zaščita pred korozijo v kloridni raztopini.

Corrosion inhibition of copper and its alloys with benzotriazole in chloride solutions

ABSTRACT

The research is aimed to study the mechanism of formation of protective layers on copper, zinc and copper-zinc (Cu-10Zn and Cu-40Zn) alloys in chloride solution containing benzotriazole, by use of different electrochemical techniques and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The addition of benzotriazole to aerated, near neutral 0.5 M NaCl solution affects the dissolution of copper, zinc, Cu-10Zn and Cu-40Zn alloys. The inhibition efficiency and Gibbs adsorption energies of the investigated process are compared. Benzotriazole, generally known as an inhibitor of copper corrosion, is also shown to be an efficient inhibitor for copper-zinc alloys and zinc metal. Impedance measurements proved the Cu-10Zn alloy to be the most inhibition efficient at immersion time of two hours. The formation of Cu₂O/Cu(I)-BTA on copper, ZnO/Zn(II)-BTA and Cu(I)-BTA on copper-zinc alloys and ZnO/Zn(II)-BTA polymer surface film on zinc provides an effective barrier against corrosion on materials investigated in chloride solution.

1 UVOD

Benzotriazol kot najbolj poznan inhibitor korozije za baker se danes še marsikje uporablja kot dodatek v korozijskem sistemu⁽¹⁻³⁾. Raziskave iskanja različnih mehanizmov inhibicije korozije bakra so številne⁽⁴⁻⁸⁾. Benzotriazol naj bi se po eni teoriji na baker samo adsorbiral, po drugi pa naj bi nastala kemijska vez, pri kateri naj bi potekla kemisorpcija. Nastajanje kemijske vezi lahko opazujemo z uporabo adsorpcijskih izoterm, ki bi pri izbranih merilih pokazale, ali gre za fizikalno ali kemijsko adsorpcijo. V tem delu smo poskušali ugotoviti inhibicijski učinek benzotriazola ne samo na bakru, temveč tudi na njegovih zlitinah s cinkom ter na čistem cinku. Z uporabo različnih elektrokemijskih tehnik ter spektroskopskih metod za preučevanje površine smo opisali možno sestavo

zaščitne plasti, ki se tvori na preiskovanih materialih v 0,5 M NaCl.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Elektrokemijske potenciodinamske krivulje smo izmerili na potenciostatu Autolab PGStat 12 s programsko opremo GPES. Potenciodinamske meritve so bile izvedene v območju -250 mV od korozijskega potenciala do 1,1 V s hitrostjo preleta 1 mV/s.

Elektrokemijsko impedančno spektroskopijo smo izvajali prav tako na PGStat Autolab 12 s programsko opremo FRA2. Meritve smo izvedli v območju od 65 kHz do 0,05 Hz pri potencialu odprtega kroga z vzbujevalnim sinusnim signalom 5 mV. Impedančne odzive smo prilagodili nadomestnim shemam z uporabo programa Zview (Scribner). Meritve XPS smo opravili na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko (F4) na Institutu "Jožef Stefan" na spektrometru TFA Physical Electronics Inc. z monokromatizirano Al K_α (1486,6 eV) radiacijo in s hemisferičnim analizatorjem.

Iz bakrene (99,95 % čistost, Goodfellow, Velika Britanija) in cinkove (99,5 % čistost, Goodfellow, Velika Britanija) kovinske folije ter iz folije Cu-10Zn in Cu-40Zn smo izrezali diske s premerom 15 mm in jih vstavili v teflonsko ohišje. Tako smo pripravili delovno elektrodo. Za elektrokemijsko korozijsko celico smo uporabili trielektrodno celico volumna 300 mL proizvajalca Autolab. Za števno elektrodo smo izbrali dve palici iz nerjavečega jekla, za referenčno elektrodo pa sta nam rabili Ag/AgCl in nasičena kalomelova elektroda (NKE).

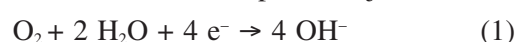
Delovanje benzotriazola smo študirali v raztopini 0,5 M NaCl, ki smo ji dodajali različne koncentracije benzotriazola. Tako pripravljena raztopina je imela pH 6,5. Raztopina je bila nasičena z zrakom.

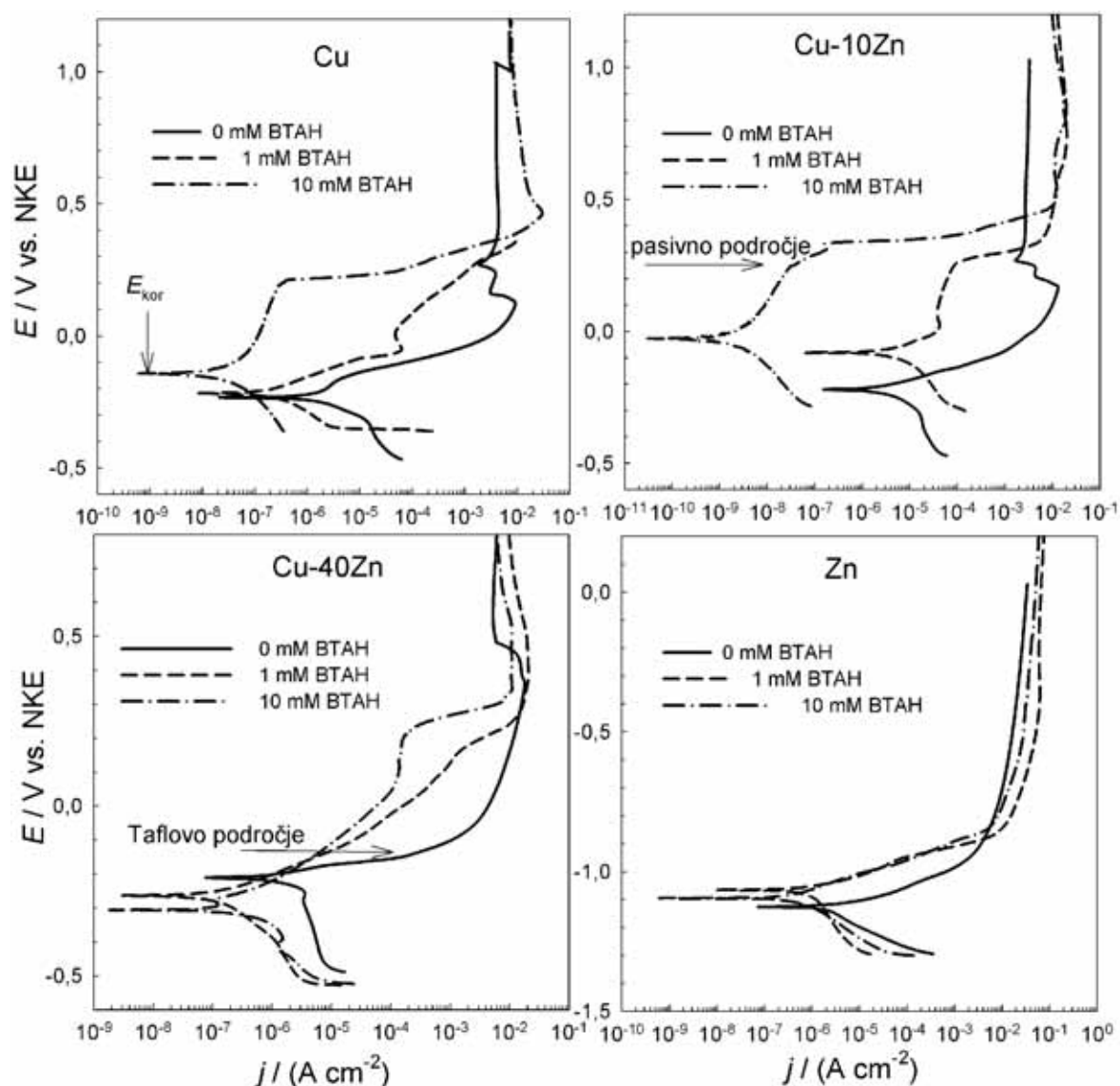
3. REZULTATI

3.1 Potenciodinamske meritve

Na sliki 1 so prikazane potenciodinamske krivulje bakra, njegovih zlitin s cinkom in cinka v 0,5 M NaCl.

V zračenih, rahlo kislih kloridnih raztopinah, pH = 6,4, baker in njegove zlitine s cinkom pri potencialih odprtega kroga oksidirajo do bakra (I). Raztopljeni kisik je oksidant, ki se reducira po reakciji⁽⁹⁾:





Slika 1: Potenciodinamske krivulje za baker, zlitini Cu-10Zn in Cu-40Zn ter cink v 0,5 M NaCl v prisotnosti inhibitorja, $\nu = 1$ mV/s

Cu^+ je lahko prisoten kot adsorbiran hidroksid $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ ali kot Cu_2O ^(10,11). Kloridni ioni se nato adsorbirajo na plast $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ in tvorijo adsorbiran kompleks po reakciji:

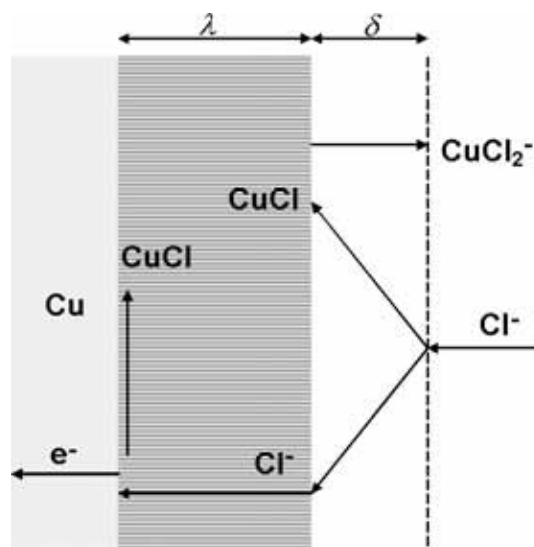


Taflovo področje za baker in obe zlitini je omejeno z vrhom pri najvišji gostoti toka, ki je povezana s tvorbo plasti CuCl :



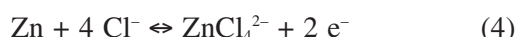
Proces je shematsko prikazan na sliki 2.

V Taflovem področju poteka raztapljanje bakra in zlitin (slika 1). Velika aktivnost kloridnih ionov ob elektrodi povzroči raztapljanje adsorbirane plasti CuCl po reakciji (3). Ko se CuCl ne more več raztapljati, ker ta proces omejuje ravnotežna konstanta za raztapljanje CuCl , se na elektrodi začne izločati trdna, porasta struktura CuCl .



Slika 2: Model raztapljanja bakra pri procesu rasti trdne plasti po zakonitosti Taflove kinetike na fazni meji kovina-plast in raztapljanje po kemijski kinetiki na fazni meji plast-raztopina

Med raztapljanjem bakra se istočasno raztaplja tudi cink po reakciji:



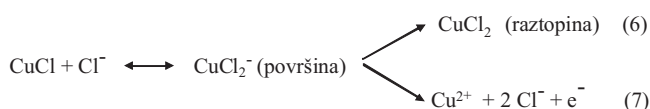
Del cinkovih atomov pa se lahko substituirata z bakrom (I) po reakciji ⁽¹²⁾:



Ta reakcija opisuje ponovno izločanje bakra na delih površine, pri čemer se plast obogati z bakrom oz. se razcinka in pri tem se raztopi več cinka. Reakciji (4) in (5) sta tako lahko vzrok za povečano gostoto toka pri zlitinah glede na baker. Vrednost gostote toka pri zlitini Cu-10Zn je manjša od gostote toka pri zlitini Cu-40Zn.

Medenina v primerjavi z bakrom nima izrazito drugačnega vedenja. Cink v medenini je manj žlahten, zato se površina medenine sčasoma obogati z bakrom oziroma se pri tem cink raztaplja. Govorimo o pojavu razcinkanja. Pri potencialu okoli 0,2 V lahko opazimo minimum gostote toka, ki nastopi, ko je tvorba CuCl končana.

Ker je topnostni produkt za CuCl nizek ($K_{sp}[\text{CuCl}] = 1,72 \cdot 10^{-7}$), se v kloridnem mediju CuCl raztaplja preko kompleksacije in tvori stabilne in topne komplekse po reakciji (3). Kloridni bakrov (I) kompleks lahko potem difundira v raztopino (reakcija (6)) ali pa se oksidira do bakrovega (II) iona (reakcija (7)). Opisani proces ponazarja naslednja shema ⁽¹¹⁾:



Obstajata dve razlagi za učinkovito inhibicijo benzotriazola. Prvi mehanizem ⁽⁴⁻⁶⁾ predpostavlja adsorpcijo benzotriazola na površino bakra po naslednji enačbi:

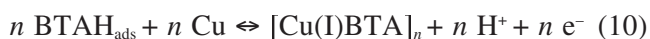


kjer je BTAH:Cu adsorbirana molekula benzotriazola na površini bakra.

Drugi mehanizem pa predvideva nastanek polimernega kompleksa Cu(I)BTA ^(7,8):



Tako naj bi spodnja plast bakrovega oksida s polimerom tvorila dvoplastno ali celo večplastno strukturo ⁽¹³⁾. Youda s sodelavci ⁽¹⁴⁾ pa je predlagal mehanizem, kjer sta adsorpcija ter tvorba kompleksa v ravnotežju, in sicer:



Enačba (3) kaže na to, da z večanjem vrednosti pH in koncentracije inhibitorja ter večanjem potenciala k bolj pozitivnim vrednostim spodbujamo nastanek

zaščitne polimerne plasti, medtem ko adsorpcija poteka v bolj kislih raztopinah, pri manjši koncentraciji inhibitorja ter pri bolj negativnih anodnih potencialih.

Potenciodinamske krivulje pod enakimi pogoji kot v raztopini 0,5 M NaCl smo izmerili za baker, obe zlitini ter cink v prisotnosti inhibitorja benzotriazola. Za študij procesov v prisotnosti inhibitorja smo uporabili osem različnih koncentracij BTAH: 0,01 mM, 0,05 mM, 0,1 mM, 0,5 mM, 1 mM, 5 mM, 10 in 30 mM (na sliki 1 sta prikazani le dve koncentraciji inhibitorja).

Dodajanje korozijskega inhibitorja v kloridno raztopino zmanjšuje korozijsko gostoto tokov in praviloma povečuje vrednost korozijskega potenciala E_{kor} pri vseh preiskovanih materialih. Korozijski tokovi se praviloma zmanjšujejo z večanjem koncentracije benzotriazola. Adsorpcijo benzotriazola na baker, cink ter obe bakrovi zlitini s cinkom lahko opišemo z Langmuirjevo adsorpcijsko izotermo ⁽¹⁵⁾:

$$\Theta = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (11)$$

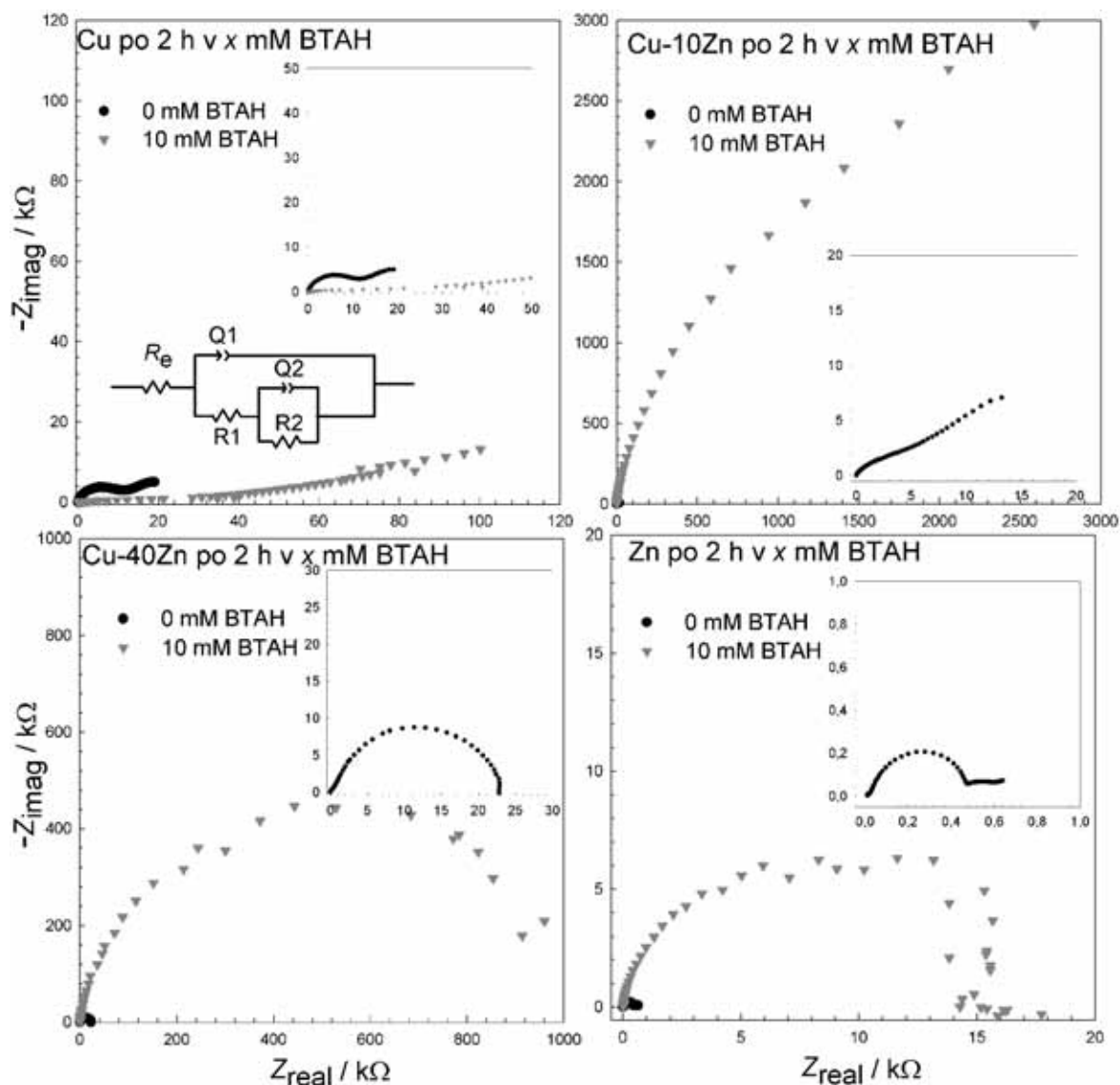
kjer je c koncentracija inhibitorja, K je konstanta in Θ je prekritost površine oziroma učinkovitost inhibicije (UI), ki se izraža v odstotkih.

Učinkovitost inhibicije lahko izračunamo iz korozijskih tokov, ki jih razberemo iz polarizacijskih krivulj, posnetih v kloridni raztopini z dodanega inhibitorjem za baker, zlitini Cu-10Zn in Cu-40Zn ter cink in brez njega.

Vrednosti za prosto adsorpcijsko energijo ΔG° okoli -40 kJ/mol kažejo na to, da je potekla tvorba kovalentnih vezi in lahko sklepamo na kemisorpcijo. Inhibicijska učinkovitost je najboljša za zlitino Cu-10Zn. Učinkovitost inhibicije pri zlitini Cu-40Zn je za koncentracije $c_{(\text{BTAH})} < 0,5$ mM manjša kot pri bakru, pri večjih koncentracijah pa je večja kot za baker. Benzotriazol povečuje učinkovitost inhibicije tudi pri cinku. Izračunana prosta adsorpcijska energija za zlitino Cu-10Zn je $-42,6$ kJ/mol, za Cu-40Zn $-38,2$ kJ/mol, cink $-37,6$ kJ/mol in baker $-36,3$ kJ/mol. Iz proste Gibbsove energije, izračunane iz rezultatov potenciodinamskih meritev, izhaja, da je prevladujoč inhibicijski mehanizem kemisorpcija.

3.2 Elektrokemijska impedančna spektroskopija

Iz rezultatov elektrokemijske impedančne spektroskopije pri potencialu odprtega kroga izhaja, da je polarizacijska upornost praviloma največja za zlitino Cu-10Zn, potem si sledita baker in zlitina Cu-40Zn ter cink. Izkazalo se je, da učinkovitost inhibicije narašča s časom potopitve za posamezen material ter da je le-ta večja za zlitino Cu-10Zn kot za baker in Cu-40Zn ter cink. S prilagajanjem impedančnih odzivov nado-



Slika 3: Nyquistov diagram za baker, zlitini Cu-10Zn in Cu-40Zn ter cink v 0,5 M NaCl ter v prisotnosti inhibitorja po 2 h potopitve elektrode pri potencialu odprtega kroga

mestnim vezjem, ki kažejo na fizikalno-kemijske procese na elektrodi, smo pridobili različne podatke. Iz kapacitivnosti C_{plasti} (vrednost $Q1$ v nadomestnem vezju s slike 3), ki predstavlja rast polimernega zaščitne plasti na elektrodi, smo lahko določili debeline tvorjenih plasti po enačbi:

$$C_{\text{plasti}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \quad (12)$$

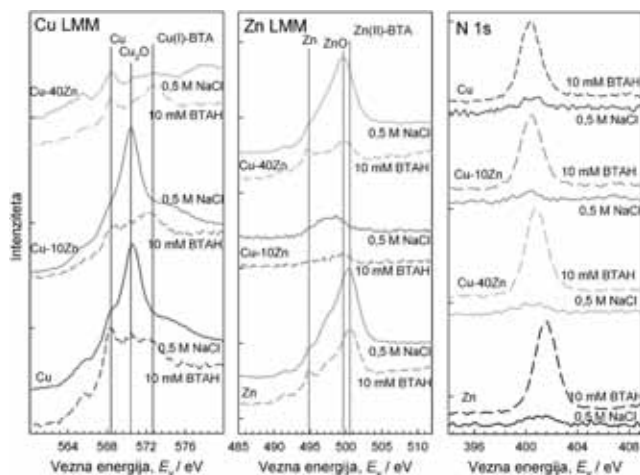
kjer je ε dielektrična konstanta prevleke, ε_0 je $8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm, A je ploščina in d debelina plasti. Te debeline v kloridni raztopini z 10 mM BTAH po 2 h potopitve so, ob predpostavki, da je vrednost dielektrične konstante za polimerno plast 3, naslednje: 2,4 nm na bakru, 4,5 nm in 3,0 nm na zlitinah Cu-10Zn in Cu-40Zn ter 1,9 nm na cinku ⁽¹⁶⁾. Iz vrednosti skupne polarizacijske upornosti smo lahko izračunali učinkovitost inhibicije benzotriazola na posameznem mate-

rialu. Ta se tudi pri pogojih brez zunanje napetosti praviloma povečuje s časom potopitve elektrode v raztopini z inhibitorjem, večja pa se tudi s koncentracijo inhibitorja.

3.3 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija

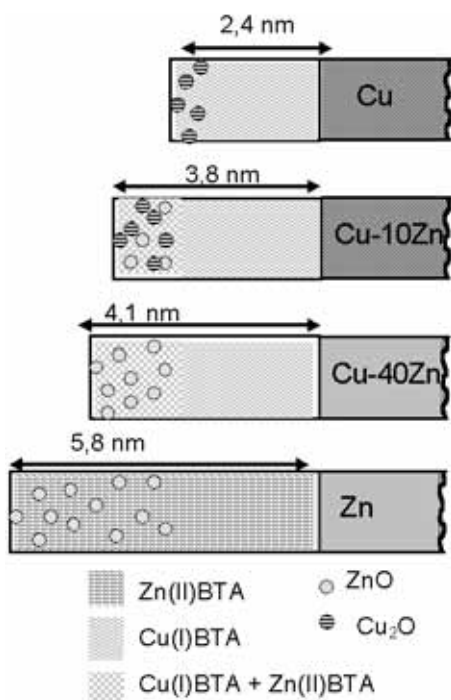
Prisotnost polimera [Cu(I)-BTA] smo dokazali z rentgensko fotoelektronsko analizo spektrov Cu LMM, Zn LMM ter N 1s (slika 4). Zaščitna plast na bakru in zlitinah, sestavljena in cinkovega in bakrovega (I) oksida ter zvrsti Zn(II)-BTA in Cu(I)-BTA, predstavlja dobro zaščito proti koroziji. Sestava plasti, ki se tvorijo v kloridni raztopini z dodanim inhibitorjem, je prikazana na sliki 5.

Na vzorcih, ki so bili vstavljeni v raztopino z 10 mM BTAH, najdemo pri vezni energiji 572,6 eV komponento v spektru Cu LMM (slika 4), ki je v lite-



Slika 4: Spektri Cu LMM in Zn LMM ter N 1s za Cu, Cu-10Zn, Cu-40Zn in Zn v raztopinah 0,5 M NaCl ter v prisotnosti 10 mM BTAH

raturi na vzorcih bakra prepoznana kot [Cu(I)-BTA] ⁽¹⁷⁾. Iz spektrov Zn LMM prav tako lahko pri obeh zlitinah opazimo premik vrha ZnO v 0,5 M NaCl pri 499,1 eV na 500,2 eV v prisotnosti BTAH. Premik v raztopini z inhibitorjem je povezan z nastankom polimerne strukture med cinkom ali ZnO ter organskimi molekulami, tako da se tvori polimer [Zn(II)-BTA] ⁽¹⁸⁾. V primeru zlitin pa je jasno viden prispevek oksidnih zvrsti, Cu₂O in ZnO ter polimernih zvrsti [Cu(I)-BTA] in [Zn(II)-BTA].



Slika 5: Sestava plasti na površini bakra, zlitin Cu-10Zn in Cu-40Zn ter cinka v 0,5 M NaCl v prisotnosti 10 mM BTAH po 2 urah izpostavitve

Prisotnost inhibitorja BTAH v vzorcih, ki so bili potopljeni v kloridno raztopino z inhibitorjem, lahko potrdimo z duškovim vrhom N 1s pri vezni energiji 400,4 eV, ki se nahaja le v molekuli benzotriazola (slika 4). Ta vrh pripada triazolnemu dušiku in se sklada z rezultati iz literature ⁽¹⁷⁾. V kloridni raztopini vrha za dušik ni.

Iz rezultatov globinskega profiliranja, kjer smo ugotavljali sestavo po globini, smo lahko ocenili debeline nastalih plasti. Debelina polimerne plasti na bakru meri 2,4 nm, na zlitini Cu-10Zn in Cu-40Zn 3,8 nm oz. 4,1 nm ter na cinku 5,8 nm. S primerjavo debelin površinskih zaščitnih plasti, ki jih tvori benzotriazol, lahko ugotovimo, da tvori polimer Zn(II)-BTA debelo plast, medtem ko je zaščitna plast na bakru tanjša. Debeline plasti na zlitinah Cu-10Zn in Cu-40Zn, izračunane iz vrednosti kapacitivnosti iz impedančnih meritev, imajo podobne vrednosti kot debeline, pridobljene iz podatkov XPS.

S kombinacijo različnih tehnik, tako elektrokemijskih kot spektroskopskih, smo pridobili pomembne informacije o mehanizmu tvorbe zaščitne plasti na površinah preiskovanih materialov. Iz rezultatov impedančnih meritev in XPS lahko ugotovimo, zakaj je najboljšo zaščito proti koroziji pokazala površinska plast, ki se je tvorila na zlitini Cu-10Zn. Ta je namreč sestavljena iz mešanega polimera Cu(I)-BTA in Zn(II)-BTA ter ZnO in CuO ⁽¹⁸⁾. Površinska plast Zn(II)-BTA/ZnO prav tako daje določeno vrsto zaščite na površini cinka, pri čemer lahko ugotovimo, da je zaščitna plast v raztopini 0,5 M NaCl na bakru slabša od zlitin ⁽¹⁸⁾. To dokazuje, da je BTAH dober inhibitor za medenino in da je izraz benzotriazol kot "Yellow brass corrosion-inhibitor" upravičen.

4 SKLEP

Organski inhibitor benzotriazol učinkovito deluje tudi na zlitinah. Učinkovitost inhibicije se povečuje z večanjem koncentracije inhibitorja na bakru, zlitinah in cinku. Molekula benzotriazola se na površino bakra in zlitin veže s kemisorpcijo. Zaščitna plast na bakru je sestavljena iz Cu₂O in Cu(I)BTA, na zlitinah ZnO(Cu₂O)/Zn(II)BTA/ Cu(I)BTA in na cinku iz ZnO/Zn(II)BTA.

5 LITERATURA

- ¹<http://www.cda.org.uk/>
- ²R. Winston Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, 2. izdaja, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York (2000)
- ³E. C. Ward, A. L. Foster, I.C. Weidner, D. E. Glaser, *Corrosion* (2004), 04079
- ⁴F. Mansfeld, T. Smith, E. P. Parry, *Corrosion*, **27** (1971), 289–294
- ⁵G. Lewis, *Corros. Sci.*, **22** (1982), 579–584
- ⁶D. Thierry, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985), 1009–1014

- ⁷C. Tornkvist, D. Thierry, J. Bergman, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989), 58–64
- ⁸V. Brusic, M. A. Frisch, B. N. Eldridge, F. P. Novak, F. B. Kaufman, B. M. Rush, G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991), 2253–2259
- ⁹C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. M. Musiani, *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988), 373–383
- ¹⁰H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004), 5455–5550
- ¹¹H. P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986), 2035–2043
- ¹²S. Mamas, T. Kiyak, M. Kabasakaloglu, A. Koc, *Mater. Chem. Phys.*, **93** (2005), 41–47
- ¹³A. D. Modestov, G.-D. Zhou, Y.-P. Wu, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, *Corros. Sci.*, **36** (1994), 1931–1936
- ¹⁴R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, *Electrochim. Acta*, **35** (1990), 1011–1017
- ¹⁵T. Kosec, I. Milošev, B. Pihlar, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007), 8863–8873
- ¹⁶B. Trachli, M. Keddad, H. Takenouti, A. Srhiri, *Corros. Sci.*, **44** (2002), 997–1008
- ¹⁷K. Mannsikkamäki, U. Haapanen, C. Johans, K. Kontturi, M. Valden, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006), B311–B318
- ¹⁸K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **43** (2001), 1985–2000
- ¹⁹T. Kosec, Doktorska disertacija, junij 2007, Univerza v Ljubljani