

INHIBICIJSKA UČINKOVITOST BENZOTRIAZOLA IN 1-HIDROKSI-BENZOTRIAZOLA PROTI KOROZIJI BAKRA

Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V tem delu je predstavljena študija inhibicije korozije bakra z uporabo znanega korozijskega inhibitorja benzotriazola (BTAH) in njegovega, ne tako raziskanega derivata 1-hidroksi-benzotriazola (BTAOH). Za raziskavo so bile uporabljene različne elektrokemijske metode in tehnika elektrokemijske kremenove mikrotehnice (EQCM). Eksperimentalni podatki so pokazali, da je BTAH bolj učinkovit inhibitor kot BTAOH za preprečevanje korozije v 3-odstotni raztopini NaCl.

Inhibition efficiency of benzotriazole and 1-hydroxy-benzotriazole against copper corrosion

ABSTRACT

The aim of this investigation was to study the inhibition of copper corrosion by using a well-known inhibitor benzotriazole (BTAH), and its not so extensively explored derivative, 1-hydroxy-benzotriazole (BTAOH). Different electrochemical techniques, together with electrochemical quartz crystal microbalance were employed. Experimental results showed that BTAH is a more effective inhibitor than BTAOH of the corrosion of copper in 3% NaCl solution.

1 UVOD

Korozija ima pomembno vlogo v različnih panogah industrije in posledično tudi v ekonomiji. Cilj korozijskih študij je razvoj postopkov za zmanjšanje korozijske hitrosti. Eden izmed teh načinov je uporaba korozijskih inhibitorjev. Mehanizem njihovega delovanja največkrat ni poznan. V večini primerov se učinkovitost inhibitorja za določeno kovino v preiskovanem mediju ugotavlja z empiričnimi preizkusi.

Od leta 1947 je znano, da je benzotriazol (BTAH) učinkovit korozijski inhibitor za baker in njegove zlitine⁽¹⁾. BTAH preprečuje neželene reakcije na površini kovine ali zlitine, npr. oksidacijo Cu. Primer uporabe BTAH je zaščita arheoloških znamenitosti⁽²⁻⁴⁾. V zadnjih letih se veliko pozornosti namenja ugotavljanju mehanizma vezave BTAH na Cu-površino ter strukture zaščitne plasti. Še posebej je zanimivo raziskovanje novih potencialnih inhibitorjev, ki bi prav

tako učinkovito delovali za baker kot BTAH. Namen te študije je primerjava znanega inhibitorja BTAH (slika 1a) in njegovega derivata 1-hidroksi-benzotriazola (BTAOH) (slika 1b), ki še ni bil podrobno raziskan.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

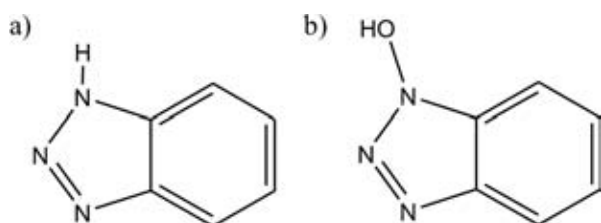
2.1 Priprava raztopin in elektrod

Vodno raztopino 3-odstotnega NaCl smo pripravili z raztapljanjem BTAH in BTAOH v koncentracijskem območju od 0,1 mM do 10 mM. Uporabljene kemikalije so bile naslednje: NaCl (čistost *pro analysis*, Carlo Erba), BTAH (p. s. kvalitete, Merck) in BTAOH (95-odstotna čistost, Acros Organics).

Elektrode za elektrokemijske meritve smo izrezali iz bakrene folije debeline 2 mm (99,9-odstotna čistost, Goodfellow, Cambridge) v obliki kroga s premerom 15 mm. Pred elektrokemijskimi eksperimenti smo elektrodo mehansko brusili na SiC-papirju različnih zrnatosti v zaporedju 800, 1000, 1200, 2400 in 4000. Zrnatost nam pove število zrn na enoto enega inča (2,54 cm). Brušenje smo izvedli na brusilni napravi proizvajalca Struers. Med vsako menjavo papirja smo elektrodo sprali z deionizirano vodo z namenom odstranitve delcev, ki so nastali med brušenjem. To je potekalo v določeni smeri, dokler ni bila površina kovine prekrita z enotnim vzorcem raz. Nato smo vzorec obrnili za 90° in proces brušenja ponovili. Ta način smo ponovili 4-krat. Brušenju je sledilo poliranje na napravi Struers LaboPol-5 z 1,0- in 0,25-mikrometrsko diamantno pasto (Struers) v prisotnosti etanolnega maziva (DP-lubricant Blue, Struers) na polirni krpi MD-Nap Struers. Površino vzorca smo preverili na optičnem mikroskopu Olympus BX51, in če je bila vidna še kakšna raza, smo postopek brušenja in poliranja ponovili. Po poliranju smo vzorce potopili v čisti etanol in očistili v ultrazvočni kopeli ter nato temeljito sprali z deionizirano vodo.

2.2 Elektrokemijske meritve

Meritve smo izvajali v stekleni elektrokemijski celici volumna 0,25 L pod statičnimi pogoji v stiku z zrakom pri 25 °C (uravnavano s termostatom). Pripravljene vzorce smo vstavili v teflonski nosilec (PAR) z gumijastim tesnilom v obliki obroča (*angl.* O-ring). Tako pripravljena delovna elektroda je imela 0,95 cm² svoje kovinske površine izpostavljene razto-



Slika 1: a) benzotriazol (BTAH) in b) 1-hidroksi-benzotriazol (BTAOH)

pini. Grafitno palico smo uporabili kot pomožno elektrodo. Nasičeno kalomelovo elektrodo (NKE, $E = 0,2415$ V proti standardni vodikovi elektrodi) smo potopili v Lugginovo kapilaro in smo jo uporabili kot referenčno elektrodo (RE). Pri elektrokemijskih meritvah je bila fritna Lugginove kapilare za merjenje polarizacijske upornosti minimalno oddaljena od delovne elektrode, da bi se izognili prispevku ohmskega upora, medtem ko je bila fritna oddaljena približno 1 mm pri meritvah potenciodinamskih krivulj⁽⁵⁾. Meritve smo izvajali s potenciostatom/galvanostatom Autolab model PGSTAT12, nadzorovanim s programom GPES.

Za korozijske meritve so bile izvedene naslednje elektrokemijske meritve: krono-potenciometrična meritev pri potencialu odprtega kroga E_{ok} , meritve polarizacijske upornosti R_p in meritve potenciodinamskih krivulj. Krono-potenciometrična meritev je potekala vsaj eno uro oziroma dokler sprememba potenciala s časom ni bila manjša od 3 mV/min⁽⁶⁾. Slednji eksperiment se je rabil kot stabilizacijski proces pred meritvami R_p in potenciodinamskih krivulj ter kot tehnika za določevanje korozijskega potenciala E_{kor} . Tega se določi kot zadnji zabeleženi potencial na koncu krono-potenciometrične meritve, kjer površina elektrode doseže kvazistacionarno stanje. R_p -meritve so bile izvedene na potencialnem področju ± 10 mV glede na E_{kor} s hitrostjo preleta $v = 0,1$ mV/s. Naredili smo večje število ponovitev R_p -eksperimentov, dokler vsaj štiri meritve niso ustrezale Grubbsovemu statističnemu preizkusu (meritve ubežnikov so bile zavržene). Kot rezultat je podana povprečna vrednost R_p . Meritve potenciodinamskih krivulj so bile izvedene na potencialnem področju od $-0,25$ V glede na E_{kor} do 1,0 V glede na NKE s hitrostjo preleta $v = 1$ mV/s. Izvedli smo vsaj šest ponovitev in kot rezultat je podana reprezentativna krivulja.

2.3 Elektrokemijska kremenova mikrotehnica (EQCM)

Za EQCM-meritve smo uporabili zlate elektrode s ploščino 1,37 cm², dobavljene od proizvajalca Mextek. Zlato je bilo nanoseno na AT-rez kremenovega kristala z nominalno frekvenco 5 MHz in adhezivno plastjo TiO, ki se rabi za boljši oprijem zlata s kristalom. Kristali so bili vstavljeni v teflonski nosilec Mextek TPS 550, povezanim z merilnikom debeline z Mextek PM-710 (*angl.* thickness monitor), ki deluje tudi kot galvanostat. Elektronanos bakra na zlato elektrodo je potekal v raztopini 1,0 M H₂SO₄ in 0,5 M CuSO₄ pri katodnem toku 6 mA/cm² do debeline 1 μ m. Po nanosu bakra je povezava instrumentov Mextek PM-710 in PGSTAT12 s programom GPES skrbela za spremljanje spremembe mase s časom pri E_{ok} . Pri vsakem EQCM-eksperimentu je bil uporabljen nov kremenov kristal.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Rezultati elektrokemijskih meritev

3.1.1 Meritve polarizacijske upornosti

Meritve polarizacijske upornosti (imenovana tudi korozijska upornost) izvajamo na zelo majhnem potencialnem področju okrog E_{kor} , zato je ta metoda manj destruktivna ali nedestruktivna za kovino. Kot že samo ime pove, dobimo iz naklona krivulje E v odvisnosti od gostote toka j pri E_{kor} (oziroma pri $j = 0$) podatke o polarizacijski upornosti $R_p / (\Omega \text{ cm}^2)$. Vrednost R_p je merilo za upornost kovine, da odda elektron elektroaktivni vrsti v raztopini. Ta podatek nam pove, kako odporna je kovina proti enakomerni koroziji (*angl.* uniform/general corrosion), pri čemer višja vrednost pomeni večjo odpornost. Pri dodatku inhibitorja kovino na določen način zaščitimo in posledično dobimo višjo vrednost za R_p v primerjavi z neinhibirano raztopino. Učinkovitost inhibitorja UI se izračuna iz meritev R_p , relativno glede na čisto raztopino 3-odstotnega NaCl po enačbi (1):

$$UI = \frac{R_p(\text{prisoten inhibitor})}{R_p(\text{brez inhibitorja})} \quad (1)$$

Rezultati meritev R_p in izračunane UI pri različnih koncentracijah BTAH in BTAOH so podani na sliki 2. Dodatek BTAH in BTAOH 3-odstotni raztopini NaCl poveča R_p -vrednost zaradi tvorbe zaščitne plasti. R_p -vrednosti BTAH-inhibitorja so od 3- do 5-krat višje od izmerjenih v prisotnosti BTAOH-inhibitorja, kar kaže na večjo učinkovitost preprečevanja enakomerne korozije BTAH v primerjavi z BTAOH. V prisotnosti BTAH R_p -vrednosti naraščajo do koncentracije 5 mM, kjer doseže vrednost 95,68 k Ω cm² (slika 2a). Majhen padec R_p je opazen pri koncentraciji 10 mM. Primerjava BTAH z BTAOH pokaže, da dodatek koncentracije BTAH 0,1 mM poveča R_p -vrednost bolj kot dodatek koncentracije BTAOH 10 mM. V primeru dodatka BTAOH rast vrednosti R_p ni tako izrazita kot pri BTAH. R_p narašča do koncentracije 1 mM, kjer doseže maksimalno vrednost. Pri višjih koncentracijah R_p -vrednost pade. Ta pojav za primer BTAOH kot korozijskega inhibitorja za jeklo so opazili tudi Morales-Gil in sodelavci⁽⁷⁾. Predpostavili so, da se začne inhibitor desorbirati zaradi interakcij molekul adsorbiranega BTAOH na kovinski površini z molekulami BTAOH, raztopljenimi v raztopini do nastanka oligomerov. S povečevanjem koncentracije BTAOH te interakcije postanejo močnejše in vodijo do sekundarne desorpcije.

UI je mnogo večja pri dodatku BTAH v primerjavi z BTAOH. Maksimalno vrednost 89,3 % doseže pri dodatku koncentracije BTAH 5 mM. V primeru BTAOH je maksimalna vrednost pri koncentraciji 1 mM in je 41,9-odstotna.

V tem delu je način določevanja UI izveden iz meritev R_p -vrednosti po enačbi (1) in ne iz korozijskih

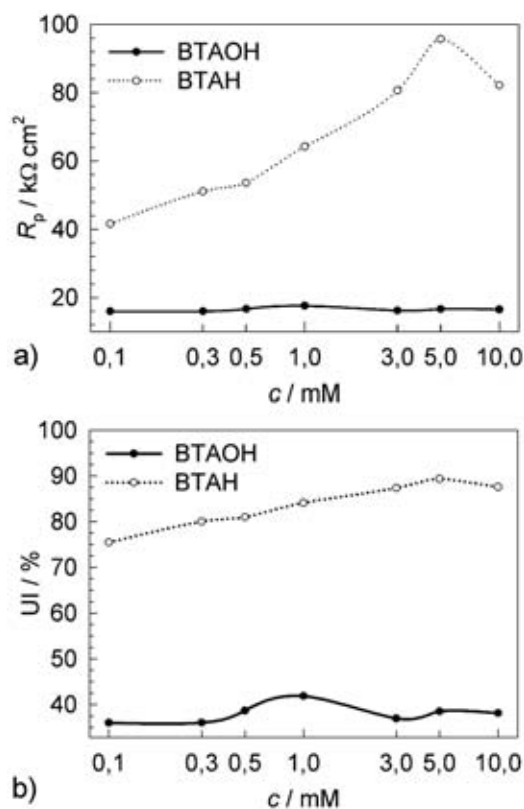
tokov j_{kor} po enačbi (2), kot je to mnogokrat uporabljeno in lahko tudi narobe prikazano. Korozijski tok se tradicionalno določa iz Taflovih premic, ki so izmerjene na potencialnem področju $\pm 0,25$ V glede na E_{kor} in $v = 0,1$ mV/s.

$$UI = \frac{j_{kor}(\text{brez inhibitorja})}{j_{kor}(\text{prisoten inhibitor})} \cdot \frac{j_{kor}(\text{prisoten inhibitor})}{j_{kor}(\text{brez inhibitorja})} \quad (2)$$

Potrebno je še poudariti, da pri potenciodinamskih meritvah, kjer je uporabljena višja hitrost ($v > 0,1$ mV/s), ne gre več za zahtevani kinetično kontroliran proces prenosa elektrona, temveč nastane še dodatni vpliv masnega transporta. Taflove premice se morajo prilagati na linearne dele meritev voltometrijskih krivulj. To linearno področje pa mora potekati pri absolutni prenapetosti $|\eta|$ večji od 118 mV ($|\eta| = E - E_{kor}$)⁽⁸⁾, torej vsaj 118 mV bolj pozitivno ali negativno od E_{kor} . Presečišče Taflovih premic se nato ekstrapolira na j -skalo pri E_{kor} in tako se pridobi podatek o j_{kor} .

Izpeljava elektrokemijske Butler–Volmerjeve enačbe predvideva reverzibilno elektrokemijsko reakcijo ene elektroaktivne vrste, npr. za proces $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$. Prilagojena oblika Butler–Volmerjeve enačbe⁽⁹⁾, ki se uporablja za korozijske reakcije v raztopinah, predvideva eno katodno reakcijo (npr. redukcijo raztopljenega kisika) in eno anodno reakcijo (npr. oksidacijo kovine $M \rightarrow M^+ + e^-$). Pri meritvah Taflovih premic pa lahko v katodnem delu poleg redukcije kisika naletimo na problem sproščanja vodika zaradi redukcije H^+ (predvsem v kislih raztopinah). Tako gre v tem primeru za dve katodni reakciji. V anodnem delu pa pogosto nastane tvorba zaščitnih oksidnih plasti ali adsorpcija inhibitorja na kovinsko površino ter tvorba pasivne plasti, ki preprečujejo oksidacijo kovine (blokira predpostavljeno anodno reakcijo prilagojene Butler–Volmerjeve enačbe). V anodnem delu polarizacijske krivulje lahko prav tako nastane redukcija nastalega vodika, ki se kopiči v kovini.

Mnogokrat potekajo še dodatne reakcije na površini elektrode zaradi prisotnosti analita in nečistoč v raztopini. Tako kombinacija vseh reakcij (pri izpeljavi Butler–Volmerjeve enačbe sta uporabljeni samo ena katodna in anodna) ne ustreza osnovni teoriji in zato je rezultat določevanja j_{kor} z ekstrapolacijo Taflovih premic le grobi približek. V praksi se najpogosteje srečamo s problemom nelinearnosti anodne polarizacijske krivulje, kar zelo otežuje prilaganje anodne Taflove premice in tako se lahko pri določevanju stori velika napaka. Približek teoriji in napaka pri določevanju Taflovih premic ne more zagotoviti zanesljivega rezultata izračuna UI . V tem primeru je boljše uporabiti metodo linearne polarizacije na zelo majhnem potencialnem področju okrog E_{kor} , kjer se kombinaciji reakcij in težavam pri določevanju linearnih premic izognemo. Problem pri meritvah polarizacijske upornosti pa je lahko nekom-

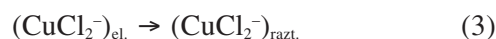


Slika 2: a) Meritve polarizacijske upornosti Cu-elektrode v 3-odstotni raztopini NaCl z dodatkom x mM koncentracije BTAH ali BTAOH ($x = 0,1, 0,3, 0,5, 1, 5, 10$). b) Izračunana učinkovitost inhibitorja po enačbi (1).

penzirana upornost raztopine, kar lahko posledično vodi do višjih vrednosti R_p , kot dejansko so.

3.1.2 Meritve potenciodinamskih krivulj

Meritve potenciodinamskih krivulj za Cu v 3-odstotni raztopini NaCl, izmerjene v prisotnosti in odsotnosti različnih koncentracij BTAH in BTAOH, so prikazane na slikah 3 in 4. Edini reducirajoči zvrsti v raztopini sta raztopljen kisik in vodikovi ioni. Pri bolj negativnih potencialih, okrog $-0,25$ V glede na E_{kor} , je vedenje katodne polarizacijske krivulje odvisno od izločanja vodika (redukcije H^+), medtem ko je pri bolj pozitivnih potencialih, bližje E_{kor} , potek katodne polarizacijske krivulje odvisen od masnokontroliranega transporta reakcije redukcije raztopljenega kisika. Pri potencialih bolj pozitivno od E_{kor} v aktivnem potencialnem področju sta Tromans in Sun⁽¹⁰⁾ predlagala, da anodno raztapljanje Cu-elektrode v kloridnem mediju ni povezano z nastankom bakrovih oksidov. Za to aktivno potencialno področje Bacarella in Griess⁽¹¹⁾ trdita, da hitrost celotne anodne reakcije raztapljanja Cu v kloridni raztopini uravnava difuzija $CuCl_2^-$ od elektrode v raztopino (enačba (3)).



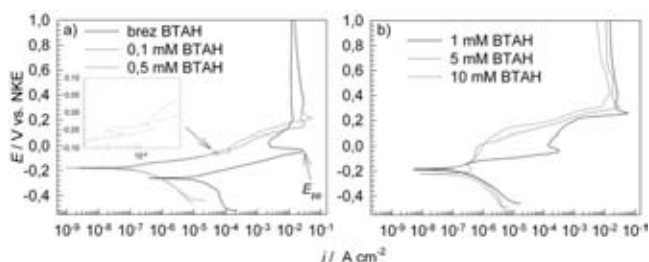
V tem območju opazimo na potenciodinamski krivulji v čisti 3-odstotni raztopini NaCl linearno odvisnost gostote toka od potenciala. Pri bolj

pozitivnih potencialih (okrog -35 mV vs. NKE, krivulja brez BTAH na slikah 3a in 4a) se zaradi presežene topnosti CuCl_2^- reakcija pomakne v levo do povečanega nastanka CuCl , ki delno zaščiti elektrodo, kar vodi do zmanjšanja gostote toka⁽¹⁰⁾. Ta potencial imenujemo primarni pasivacijski potencial E_{pp} (označen na sliki 3a). Potrebno je še poudariti, da potenciodinamska krivulja za Cu v kloridnem mediju ne kaže tipičnega potenciala preboja, kot je to značilno za jekla^(12,13).

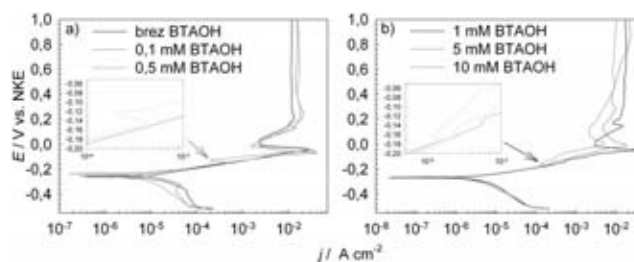


Primerjava krivulj potenciodinamskih meritev čiste 3-odstotne raztopine NaCl in krivulj, izmerjenih pri dodatku BTAH (slika 3), pokaže pomembno znižanje gostote katodnega toka v vseh inhibiranih raztopinah. Hkrati se E_{kor} premakne bolj proti pozitivnim potencialom za približno $+80$ mV. Tudi anodni del polarizacijske krivulje se v prisotnosti inhibitorja pomakne proti manjši gostoti toka. Ta premik je posebej izrazit pri koncentraciji inhibitorja višji od 1 mM. Majhen anodni vrh je opazen pri potencialu -60 mV za dodatek 0,1 mM BTAH (detajl na sliki 3a). Pri večjih koncentracijah BTAH ta vrh prehaja v anodni plato. Iz teh rezultatov lahko sklenemo, da je BTAH zelo učinkovit inhibitor mešanega tipa, ki primarno deluje kot anodni inhibitor.

Dodatek BTAOH 3-odstotni raztopini NaCl le malo zmanjša gostoto katodnega toka potenciodinamskih krivulj (slika 4). Padec gostote katodnega toka je opazen do koncentracije 1 mM, višanje koncentracije pa nima več pomembnega vpliva. Nasprotno od BTAH pa BTAOH ne vpliva na premik E_{kor} . Pri koncentraciji BTAOH 0,1 mM ne opazimo bistvene razlike anodne polarizacijske krivulje v primerjavi s čisto raztopino 3-odstotnega NaCl. Pri dodatku višjih koncentracij ($>0,5$ mM) nastane anodni vrh v potencialnem področju od $-0,16$ V do $-0,14$ V (detajla na slikah 4a in 4b), kar je posledica interakcije BTAOH s površino Cu. Iz teh rezultatov lahko BTAOH ovrednotimo kot šibki inhibitor mešanega tipa za Cu v 3-odstotni raztopini NaCl. Primerjava krivulj v prisotnosti BTAH in BTAOH pokaže, da BTAH prav tako mnogo bolj ščiti Cu proti lokalni koroziji, saj je gostota toka po potencialu preboja (predvsem vidno za dodatek 5 mM



Slika 3: Potenciodinamske krivulje za Cu v odsotnosti in prisotnosti x mM koncentracije BTAH v 3-odstotni raztopini NaCl ($x = 0,1, 0,3, 0,5, 1, 5, 10$), $v = 1$ mV/s



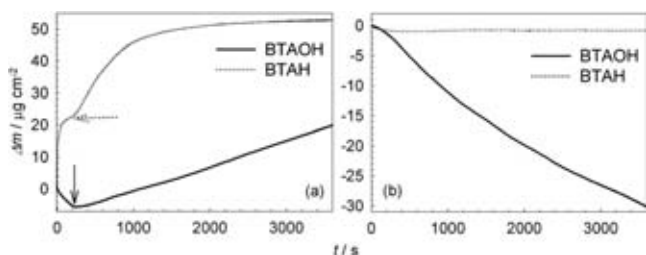
Slika 4: Potenciodinamske krivulje za Cu v odsotnosti in prisotnosti x mM koncentracije BTAOH v 3-odstotni raztopini NaCl ($x = 0,1, 0,3, 0,5, 1, 5, 10$), $v = 1$ mV/s

in 10 mM koncentracije BTAH) mnogo manjša v primeru BTAH.

3.2 Rezultati meritev EQCM

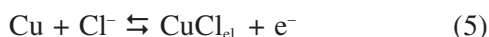
Slika 5a prikazuje časovno spremembo mase kremenovega kristala z zlato elektrodo in elektrolitsko naneseo plastjo Cu. Adsorpcija inhibitorjev je bila izvedena iz 3-odstotne raztopine NaCl z dodatkom 10 mM BTAH ali BTAOH. Adsorpcijski proces BTAH je hiter, saj masa na elektrodi nenehno narašča od trenutka izpostave elektrode raztopini. Nekateri avtorji so mislili, da gre za tvorbo bakrovih oksidov pod Cu-BTAH-plastjo⁽¹⁴⁻²¹⁾, vendar pa je v 3-odstotni raztopini NaCl to termodinamsko neugodno⁽²²⁾. Če se bakrovi oksidi tvorijo, prav tako prispevajo k povečanju mase. Po približno 180 s se adsorpcijska krivulja izravna in spremeni naklon (označeno s prekinjeno puščico na sliki 5). To je lahko posledica večplastne adsorpcije in tudi tvorbe strukturno različnih plasti na površini.

Odvisnost spremembe mase s časom je prvotno parabolna (slika 6a) in kasneje, po približno 180 s, logaritemska (slika 6b). Po približno 1200 s se adsorpcijski mehanizem spet spremeni (presečišče krivulj na sliki 6b). Sprememba mase s časom je v tem primeru manjša kot v prejšnjih dveh, ker je prenos Cu-ionov čez predhodno tvorjeno zaščitno plast otežen. Prav tako pa logaritemska odvisnost spremembe mase na elektrodi nakazuje, da je prenos Cu-ionov počasnejši kot v primeru parabolne rasti, kar lahko pripišemo tvorbi bolj zaščitne plasti in posledično bolj učinkoviti inhibiciji korozije. Po enurni izpostavitvi je sprememba mase na elektrodi $52,80 \mu\text{g cm}^{-2}$, kar pomeni skupek reakcij dveh tekmovalnih procesov: korozivnega napada kloridnih ionov in nastanka zaščitne plasti Cu-BTAH. Po tvorbi plasti smo elektrodo izpostavili čisti 3-odstotni raztopini NaCl za preverjanje zaščitnih lastnosti površinske plasti Cu-BTAH. Po enurni izpostavi je bila sprememba mase le $-0,05 \mu\text{g cm}^{-2}$, kar pomeni izgubo mase zaradi korozivnega napada, saj je znano, da se triazolne molekule močno vežejo na Cu-površino⁽²³⁾ in lahko desorpcijo teh molekul pri preverjanju zaščitne plasti zanemarimo.



Slika 5: (a) Sprememba mase s časom za adsorpcijo BTAOH (—) in BTAH (· · ·) na Cu-elektrodi iz 3-odstotne raztopine NaCl in (b) opazovanje lastnosti tvorjene zaščitne plasti. Sprememba mase po eni uri je v primeru BTAOH $30,08 \mu\text{g cm}^{-2}$ in v primeru BTAH $52,82 \mu\text{g cm}^{-2}$.

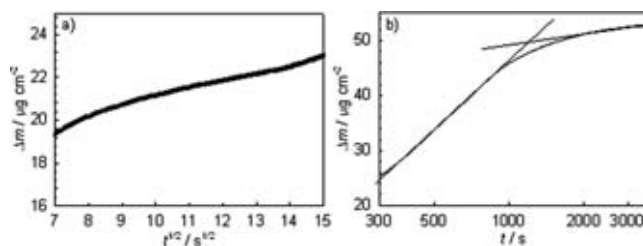
Adsorpcijski proces BTAOH je drugačen. Izrazito zmanjšanje mase s časom je opazno v prvih 262 s izpostave Cu-QCM-elektrode kloridnemu mediju, vsebujočemu BTAOH, kjer nastane sprememba mase $-5,68 \mu\text{g cm}^{-2}$ (slika 5a). To je posledica hitrega raztapljanja elektrolitsko nanesenega Cu po reakciji (5), ki vodi do tvorbe CuCl. Ta produkt pa reagira s Cl^- -ioni v raztopini do nastanka topnega CuCl_2^- (enačba (4)) in posledično pride do zmanjšanja mase elektrode.



Po 262 s pa se raztapljanje ustavi in preide do povečevanja mase na QCM-elektrodi (označeno s puščico na sliki 5). To je posledica adsorpcije BTAOH in tvorbe zaščitne plasti, ki prevlada nad raztapljanjem Cu. Povečanje mase na elektrodi je jasen dokaz, da se molekule BTAOH adsorbirajo na Cu-površino. Povečevanje mase s časom je mogoče najboljšje opisati z linearno rastjo plasti. Naklon te krivulje je $27,59 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$. Po enourni tvorbi smo lastnosti zaščitne plasti, prav tako kot v primeru BTAH, preverili v čisti 3-odstotni raztopini NaCl. Na sliki 5b je razvidno, da ta plast slabo ščiti Cu pred korozijo, saj masa na elektrodi konstantno pada. Po eni uri se masa zmanjša za $-30,08 \mu\text{g cm}^{-2}$. Razlika sprememb mas med plastema Cu-BTAH in Cu-BTAOH pri preizkusu preverjanja lastnosti je bila $30,03 \mu\text{g cm}^{-2}$. Ta eksperiment potrjuje predvidevanja elektrokemijskih meritvev, da je BTAH mnogo bolj učinkovit kot BTAOH.

4 SKLEP

V tem delu je predstavljena študija inhibicijskih lastnosti dveh inhibitorjev, benzotriazola (BTAH) in 1-hidroksi-benzotriazola (BTAOH), v 3-odstotni raztopini NaCl. V obeh primerih opazimo hitro interakcijo molekul z Cu-površino in tvorbo površinskih plasti. Zaščitna lastnost Cu-BTAH plasti je mnogo bolj učinkovita kot zaščitna plast Cu-BTAOH. Že koncentracija BTAH $0,1 \text{ mM}$ bolj učinkovito preprečuje enakomerno korozijo kot koncentracija BTAOH 10 mM , prav tako pa je BTAH bolj učinkovit



Slika 6: Kinetika tvorbe Cu-BTAH plasti v 3-odstotni raztopini NaCl v prisotnosti 10 mM koncentracije BTAH: (a) parabolna in (b) logaritemska časovna odvisnost rasti plasti

inhibitor proti nastanku lokalne korozije. Oba inhibitorja delujeta kot inhibitorja mešanega tipa, s tem da BTAH primarno inhibira anodno reakcijo korozijskega para. Spremljanje mehanizmov rasti plasti s tehniko elektrokemijske kremenove mikro-tehnice pokaže, da BTAOH sledi linearni rasti s časom, medtem ko BTAH najprej parabolni in kasneje logaritmski rasti površinske plasti s časom.

5 LITERATURA

- ¹Procter and Gamble, Ltd., Britanski Patent, 652339, december 1947.
- ²H. Brinch Madsen, *Stud. in Cons.*, **12** (1967), 163–167.
- ³H. Brinch Madsen, *Stud. in Cons.*, **16** (1971), 120–122.
- ⁴R. Walker, *J. Chem. Educ.*, **57** (1980), 789–791.
- ⁵ASTM G 61, Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.
- ⁶ASTM F 2129–08, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices.
- ⁷P. Morales-Gil, G. Negrón-Silva, M. Romero-Romo, C. Ángeles-Chávez, M. Palomar-Pardavé, *Electrochim. Acta.*, **49** (2004), 4733–4741.
- ⁸J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, druga izdaja, VHC-Wiley, New York (2001) str. 14.
- ⁹J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2B, Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science*, druga izdaja, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2000) 1655.
- ¹⁰D. Tromans, R. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991), 3235–3244.
- ¹¹A. L. Bacarella, J. C. Griess, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), 459–465.
- ¹²M. Finšgar, S. Fassbender, F. Nicolini, I. Milošev, *Corros. Sci.*, **51** (2009), 525–533.
- ¹³M. Finšgar, S. Fassbender, S. Hirth, I. Milošev, *Mater. Chem. Phys.*, **116** (2009), 198–206.
- ¹⁴J.-H. Chen, Z.-C. Lin, S. Chen, L.-H. Nie, S.-Z. Yao, *Electrochim. Acta*, **43** (1998), 265–274.
- ¹⁵V. 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.
- ¹⁶G. W. Poling, *Corros. Sci.*, **10** (1970), 359–370.
- ¹⁷R. F. Roberts, *J. Electron. Spectrosc.*, **4** (1974), 273–291.
- ¹⁸P. G. Fox, G. Lewis, P. J. Boden, *Corros. Sci.*, **19** (1979), 457–467.
- ¹⁹D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **18** (1978), 39–51.
- ²⁰J. O. Nilsson, C. Tornkvist, B. Liedberg, *Appl. Surf. Sci.*, **37** (1989), 306–326.
- ²¹K. Cho, J. Kishimoto, T. Hashizume, H. W. Pickering, T. Sakurai, *Appl. Surf. Sci.*, **87/88** (1995), 380–385.
- ²²D. Tromans, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998), L42–L45.
- ²³M. Graff, J. Bukowska, K. Zawada, *J. Electroanal. Chem.*, **567** (2004), 297–303.