

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Zoran A. Avramović

**ISPITIVANJE PROCESA KOROZIJE MESINGA U
RASTVORU NATRIJUM SULFATA**

doktorska disertacija

Bor, 2013.god.

UNIVERSITY OF BELGRADE

TECHNICAL FACULTY-BOR

Zoran A. Avramović

**INVESTIGATION OF BRASS CORROSION
PROCESS IN SODIUM SULFATE SOLUTION**

doctoral dissertation

Bor, 2013.

Mentor: prof.dr Milan Antonijević, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije:

1. prof.dr Milan Antonijević, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru
2. dr Snežana Milić, docent, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru
3. prof.dr Miomir Pavlović, redovni profesor, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnoločki fakultet Zvornik, Republika Srpska

Datum odbrane: 2013.god.

Zahvalnost

Na ovom mestu želeo bih da svoju zahvalnost izrazim svima onima koji su mi svojim znanjem, savetima i podrškom pomogli da doktorska disertacija dobije oblik koji se publikuje, a posebno:

Prof.dr Milanu Antonijeviću, na podršci, razumevanju i dragocenoj stručnoj pomoći koju mi je pružio prilikom izrade doktorske disertacije.

Članovima Komisije, na korisnim predlozima, savetima i sugestijama.

Prof. Nevenki Vukašinović, na urađenoj korekciji teksta i prevodu.

Na kraju, veliku zahvalnost dugujem **svojoj porodici**, na svesrdnoj podršci koja mi je pružena.

Ispitivanje procesa korozije mesinga u rastvoru natrijum sulfata

Rezime

Bakar ubrajamo u grupu najvažnijih obojenih metala, koji ima veoma široku komercijalnu (tehničku) primenu. Poznat je od davnina, jedan od prvih elemenata koje je upoznao čovek. Značaj koji su imali bakar i njegove legure, ogleda se u nazivima čitavih epoha u razvoju čovečanstva. Arheološki nalazi bakarnih predmeta u borskoj okolini potiču iz bakarnog doba i ukazuju na korišćenje samorodnog bakra od koga su se izrađivale bakarne alatke, nakit, oružje, a kao poseban raritet tog doba (eneolitsko doba) pominje se bakarna sekira.

Zahvaljujući svojim vrlo dobrim konstrukcionim osobinama, a pre svega fizičkim, a zatim i srazmerno znatnoj rasprostranjenosti u prirodi (iako količina bakra u zemljinoj kori iznosi svega 0.01%), bakar je jedan od metala koji je našao najširu primenu, odmah posle železa. Glavno područje primene bakra je elektroindustrija, nešto manje bakra se upotrebljava u obliku proizvoda dobijenih preradom u plastičnom, i to kako u tehnički čistom obliku, tako i u obliku legura. Bakar i njegove legure, pre svih mesing, nalaze široku primenu zbog svojih fizičkih i hemijskih osobina.

Korozija predstavlja specifičan proces koji uključuje gubitak ili degradaciju metalnih komponenti i obično je elektrohemijske prirode, sa velikom primenom kod galvanskih ćelija. Korozija je dezintegracija metala pomoću nenamernih hemijskih ili elektrohemijskih reakcija, koja počinje sa površine. Svi metali imaju tendenciju oksidacije, neki lakše od drugih. Sklonost ka oksidaciji formira galvanski niz. Poznavanje mesta metala u galvanskom nizu važna je informacija za razumevanje i njegovu moguću upotrebu u konstruisanju i prilikom kontakata različitih metala.

Kvalitetan inženjering zahteva razumevanje kompatibilnosti materijala. Često postoje zahtevi da različiti metali budu u kontaktu i tada galvanska kompatibilnost dovodi do patiniranja površine jednog od metala i njegove zaštite od dalje korozije.

U legurama mesinga količina cinka kreće se od 5-45%. Uopšteno, koroziona otpornost mesinga opada sa povećanjem količine cinka. To je uobičajena različitost između onih legura koje sadrže manje od 15% cinka (bolja koroziona otpornost) i onih sa većom količinom cinka. Glavni problemi kod legura sa visokom koncentracijom cinka su procesi decinkacije i naponske korozije (Stress Corrosion Cracking-SCC).

U ovom radu dato je tumačenje korozionog ponašanja dve vrste mesinga (CuZn-28 i CuZn-42), sa pet stepeni deformacija (0, 20, 40, 60 i 80%), u različitim korozionim sredinama. Ispitivanja su vršena elektrohemijskim postupkom, potenciostatskom metodom. Određene su zavisnosti potencijala od vremena i korozioni potencijali, kao i zavisnosti gustina korozionih struja od potencijala. Izmerene vrednosti korozionih potencijala i gustina korozionih struja posmatrani su kao karakteristike procesa decinkacije i korozione otpornosti ispitivanih uzoraka hladno-deformisanih uzoraka mesinga CuZn-42 i CuZn-28. Kao radni elektrolit korišćen je 0.1M rastvor Na₂SO₄, u koji su dodavani hloridni joni, u koncentracijama: $5 \cdot 10^{-4}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-2}$ M, $1 \cdot 10^{-1}$ M, $5 \cdot 10^{-1}$ M i 1.0M i bakar(II)-joni, u koncentracijama: $1 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, $1 \cdot 10^{-2}$ M i $5 \cdot 10^{-2}$ M.

Takođe, ispitan je i uticaj različitih inhibitora korozije, sa različitim koncentracijama, na povećanje korozione otpornosti mesinga. Inhibitori korozije, čiji je uticaj na koroziono ponašanje mesinga ispitan, bili su: benzotriazol (BTA), tiourea (TU), etilen-diamin-tetra-sirćetna kiselina (EDTA), 2-butin-1,4-diol (DS-3) i hidrazin-sulfat (HS), u koncentracijama $1 \cdot 10^{-2}$ % i $1 \cdot 10^{-1}$ % (zapreminski).

Na osnovu dobijenih rezultata određeni su uticaji stepena deformacije i sadržaja cinka, koncentracije korozionih agenasa, pH-vrednosti rastvora i inhibitora korozije na koroziono ponašanje mesinga.

Razumevanjem mehanizama, kao i na osnovu dobijenih rezultata elektrohemijskih merenja, dobija se i odgovor na pitanje o interakciji između inhibitora i površine metala.

Dobijeni rezultati korozionog ponašanja deformisanih uzoraka mesinga, pokazali su, da u svim ispitivanim rastvorima, sa povećanjem stepena deformacije rastu i vrednosti gustina korozionih struja (brzine korozije). Stepenu deformacije od 80%, u određenim slučajevima, pokazuje inhibitorski efekat na proces korozije, dok je mesing sa stepenom deformacije od 60% najpodložniji korozionom razaranju. Mesing sa većim sadržajem bakra (CuZn-28), pokazuje bolju korozionu otpornost od mesinga CuZn-42, u svim ispitivanim rastvorima.

Inhibitorski efekat povećanih koncentracija hloridnih jona, uočen je za koncentracije od $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ i delimično $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$. Na osnovu izgleda površine ispitivanih uzoraka mesinga, doneti su i određeni zaključci u pogledu njihove sklonosti prema procesu decinkacije.

U rastvorima bakar(II)-jona, pri njegovoj najvećoj koncentraciji od $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, prisutne su i najveće vrednosti gustina korozionih struja, za sve uzorke mesinga.

Inhibitori korozije, korišćeni u ovim ispitivanjima, poznati su kao inhibitori korozije bakra, legura bakra i čelika. Ispitivanja su vršena u kiselom rastvoru natrijum-sulfata. Sulfatni rastvor i kisela sredina su izabrani nakon detaljno proučenih literaturnih podataka, kao i na osnovu uslova proizvodnje i eksploatacije bakra i legura bakra.

U rastvorima bakar(II)-jona, svi ispitivani inhibitori su pokazali određeni stepen inhibiranja, pri čemu, najbolji stepen zaštite pruža inhibitor BTA.

U rastvorima hloridnih jona, pri koncentraciji inhibitora od $1 \cdot 10^{-2} \%$, jedino inhibitor tiourea pokazuje inhibitorski efekat. Ukoliko se poveća koncentracija inhibitora korozije na $1 \cdot 10^{-1} \%$, inhibitorski efekat pokazuju inhibitori BTA i tiourea. Stepenu inhibiranja inhibitora BTA kreće se u granicama 94-99% i tiouree 40-63%.

Na osnovu predočenog, može se zaključiti da koroziono ponašanje ispitivanih vrsta mesinga, CuZn-42 i CuZn-28, sa pet stepeni deformacije, zavisi od: koncentracije bakra u mesingu, stepenu deformacije mesinga, koncentracijama Cu(II)-jona i Cl⁻-jona, pH-vrednosti rastvora i vrsti i koncentraciji korišćenih inhibitora korozije.

Podaci dobijeni tokom izrade ove doktorske disertacije objavljeni su u obliku naučnih radova u časopisima sa SCI liste.

Ključne reči: bakar, mesing, stepen deformacije, korozija, polarizacija, gustina struje, decinkacija, inhibitori, stepen inhibiranja

Naučna oblast: Hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Korozija i zaštita materijala

Investigation of Brass Corrosion Process in Sodium Sulfate Solution

Summary

Copper is included to a group of the most important non-ferrous metals, which has a wide commercial (technical) use. It has been known since ancient times, one of the first elements that the man met. The importance of copper and its alloys is reflected in the names of whole epochs in development of mankind. Archaeological findings of copper objects in the Bor vicinity, originated from the Bronze Age, and indicate the use of native copper in making the copper tools, jewelry, weapons, and as a special rarity of that age (the Eneolithic period) the copper ax is mentioned.

Thanks to its very good constructional characteristics, especially physical, and then also to the significant proportion of distribution in nature (although the amount of copper in the earth's crust is only 0.01%), copper is one of the metals that has found the widest use, immediately after iron. The main area of copper use is the electrical industry; less copper is used in the form of products obtained by the processing in plastic, both in technically pure form and in the form of alloys. Copper and its alloys, first of all brass, are widely used due to their physical and chemical properties.

Corrosion presents a specific process that involves the loss or degradation of metal components and it is usually of electrochemical nature, with extensive use for galvanic cells. Corrosion is a disintegration of metals by unintentional chemical or electrochemical reactions, starting from the surface. All metals have a tendency to oxidation, some more easily than the others. A tendency to oxidation forms a galvanic series. Knowledge of metals in a galvanic series is an important information for understanding and its possible use in the construction and contacts of different metals.

Quality engineering requires the understanding of material compatibility. There are often requirements that different metals are in contact, and then the galvanic compatibility leads to a surface patination of metal and protecting it from further corrosion.

The zinc amount ranges from 5-45% in the brass alloys. Generally, corrosion resistance of brass decreases with increasing amount of zinc. It is a common difference between those alloys containing less than 15% zinc (better corrosion resistance) and those with higher amount of zinc. The main problem in the alloys with high concentration of zinc is the processes of dezincification and stress corrosion cracking - SCC.

This work presents the interpretation of corrosion behavior of two types of brass (CuZn-28 and CuZn-42), with five deformation degree (0, 20, 40, 60 and 80%), in a variety of corrosive environments. Tests were carried out using the electrochemical procedure, the potentiostatic method. The potential dependences on time and corrosion potentials were determined, as well as the dependence of corrosion current densities on potential. The measured values of corrosion potentials and corrosion current densities were observed as the characteristics of dezincification process and corrosion resistance of tested samples of cold-deformed samples of brass CuZn-42 and CuZn-28. As the working electrolyte, 0.1M solution of Na₂SO₄ was used, in which chloride ions were added in concentrations of: $5 \cdot 10^{-4}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-2}$ M, $1 \cdot 10^{-1}$ M, $5 \cdot 10^{-1}$ M and 1.0M and copper(II)-ions in concentrations of: $1 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, $1 \cdot 10^{-2}$ M and $5 \cdot 10^{-2}$ M.

Also, the effect of different corrosion inhibitors was tested, with different concentrations, on increase in corrosion resistance of brass. Corrosion inhibitors, whose effect on corrosion behavior of brass was tested, were the followings: benzotriazole (BTA), thiourea (TU), ethylene-diamine-tetra-acetic acid (EDTA), 2-butin-1.4-diol (DS-3) and hydrazine-sulfate (HS), in concentrations of $1 \cdot 10^{-2}$ % and $1 \cdot 10^{-1}$ % (by volume).

Based on the obtained results, the effects of deformation degree and zinc content, the concentration of corrosive agents, pH-value of solutions and corrosion inhibitors on corrosion behavior of brass were determined.

By understanding the mechanisms, and based on the obtained results of electrochemical measurements, the answer is obtained to the question on interaction between the inhibitors and metal surface.

The obtained results of corrosion behavior of deformed brass samples showed that in all tested solutions, with increasing deformation degree, the values of corrosion current density (corrosion rate) also increase. Deformation degree of 80%, in certain cases, shows the inhibition effect on corrosion process, while brass with deformation degree of 60% is the most susceptible to corrosion damage. Brass with higher copper content (CuZn-28), shows better corrosion resistance than brass CuZn-42, in all tested solutions.

Inhibitory effect of increased concentrations of chloride ions was observed for concentrations of $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ and partly $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$. Based on the appearance of tested brass samples, the certain conclusions were made regarding to their susceptibility in the dezincification process.

The highest values corrosion current densities for all brass samples are present in solutions of copper(II)-ions, at its highest concentration of $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

Corrosion inhibitors, used in these tests, are known as corrosion inhibitors of copper, copper and steel alloys. Tests were carried out in acidic solution of sodium sulfate. Sulfate solution and acidic media were selected after thoroughly studied literature data, as well as based on conditions of production and exploitation of copper and copper alloys.

In the solutions of copper(II)-ions, all tested inhibitors have shown the certain degree of inhibition, with the best level of protection provided by inhibitor BTA.

In the chloride ion solutions, at concentration of inhibitors of $1 \cdot 10^{-2} \%$, only inhibitor thiourea shows the inhibition effect. If the concentration of corrosion inhibitor is increased to $1 \cdot 10^{-1} \%$, the inhibition effect is shown by the inhibitors BTA and thiourea. The degree of inhibition of the inhibitor BTA is in the range 94-99% and thiourea 40-63%.

Based on the presented, it can be concluded that the corrosion behavior of tested types of brass, CuZn-42 and CuZn-28, with five degrees of deformation, depends on concentration of copper in brass, brass deformation degree, concentrations of Cu(II)-ions and Cl⁻-ions, pH-value of solution and type and concentration of the used corrosion inhibitors.

Data obtained during development of this doctoral dissertation were published in the form of scientific papers from SCI list.

Keywords: copper, brass, deformation degree, corrosion, polarization, current density, dezincification, inhibitors, inhibition degree

Scientific field: Chemical Technology

Specific scientific field: Corrosion and Protection of Materials

SADRŽAJ

1.	Uvod	1
2.	Opšti deo	2
2.1.	Bakar	2
2.1.1.	Osobine bakra	2
2.1.2.	Uticaj legirajućih elemenata na osobine bakra	2
2.2.	Legure bakra sa cinkom	3
2.2.1.	Standardizovane vrste legura bakra sa cinkom i primena	4
2.3.	Deformacija legura bakra sa cinkom	4
3.	Koroziono ponašanje mesinga u različitim sredinama	5
3.1.	Naponska korozija mesinga	9
3.2.	Decinkacija mesinga	11
3.3.	Elektrohemijsko rastvaranje	13
4.	Inhibitori korozije	14
4.1.	Definicija i osobine inhibitora	14
4.2.	Podela i mehanizam dejstva inhibitora	15
4.3.	Primena inhibitora korozije	16
4.4.	Inhibitori korozije bakra i mesinga	16
5.	Cilj rada	22
6.	Eksperimentalni deo	22
6.1.	Aparatura	22
6.2.	Korišćeni reagensi	23
6.3.	Eksperimentalna tehnika	24
7.	Rezultati, analiza i diskusija rezultata	28
7.1.	Koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}$ M rastvoru Na_2SO_4	28
7.2.	Koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}$ M rastvoru Na_2SO_4 uz prisustvo jona bakra	29
7.3.	Koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}$ M rastvoru Na_2SO_4 uz prisustvo hloridnih jona	35
8.	Uticaj inhibitora korozije na koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u ispitivanim rastvorima	51
8.1.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}$ % na koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}$ M rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak jona bakra	52
8.1.1.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}$ % na korozione potencijale mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $5 \cdot 10^{-2}$ M rastvoru Cu^{2+} -jona	52
8.1.2.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}$ % na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2}$ M Cu^{2+} -jona	54

8.2.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	58
8.2.1.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na korozione potencijale mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru hloridnih jona	58
8.2.2.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na korozione potencijale mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u 1.0M rastvoru hloridnih jona	60
8.2.3.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru hloridnih jona	62
8.2.4.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u 1.0M rastvoru hloridnih jona	66
8.3.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ na koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	71
8.3.1.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ na korozione potencijale mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	71
8.3.2.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ na korozione potencijale mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od 1.0M	73
8.3.3.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	74
8.3.4.	Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od 1.0M	80
9.	Zaključak	86
10.	Literatura	88

Doći će vreme kada će pomna istraživanja, sprovedena tokom dugih razdoblja, izneti na svetlost dana stvari koje sada leže skrivene... Doći će vreme kada će naši potomci biti zapanjeni činjenicom da mi nismo znali stvari koje su njima same po sebi jasne... Mnoga otkrića sačuvana su za potonja razdoblja, kada spomeni na nas već budu izbleđeli... Priroda ne otkriva svoje tajne odjednom i svima.

Seneka, Naturales questiones

1. UVOD

Ljudi su od davnina pokušavali da razumeju i kontrolišu proces korozije metalnih predmeta koje su koristili. Veoma važni periodi istorije nosili su imena prema metalima koji su korišćeni za izradu oruđa i oružja (bakarno-bronzano, gvozdeno doba). Sa nekoliko izuzetaka, metali su nestabilni u svom prirodnom okruženju. Metal se obično dobija iz ruda upotrebom različitih vidova energije.

Korozija u osnovi označava gubitak metala. Mnogi metali korodiraju u dodiru sa vodom (i vlagom u vazduhu), kiselinama, bazama, solima, uljima, sredstvima za poliranje i drugim tečnim i čvrstim hemikalijama. Metali, takođe, korodiraju kada su izloženi dejstvu gasovitih materija, kao što su: kisele pare, formaldehid, amonijačni gasovi i gasovi koji sadrže sumpor.

Korozija predstavlja specifičan proces koji uključuje gubitak ili degradaciju metalnih komponenti. Korozioni procesi su obično elektrohemijske prirode, sa velikom primenom kod galvanskih ćelija. Korozija je dezintegracija metala pomoću nenamernih hemijskih ili elektrohemijskih reakcija, koja počinje sa površine. Svi metali imaju tendenciju oksidacije, neki lakše od drugih. Sklonost ka oksidaciji formira galvanski niz. Poznavanje mesta metala u galvanskom nizu važna je informacija za razumevanje i njegovu moguću upotrebu u konstruisanju i prilikom kontakata različitih metala.

Kvalitetan inženjering zahteva razumevanje kompatibilnosti materijala. Galvanska korozija (neki je nazivaju korozija različitih metala) je proces u kome je materijal u kontaktu sa nekim drugim oksidansom ili agensom korozije. Postoje tri uslova da bi galvanska korozija egzistirala. Prvi je, da moraju biti prisutna dva elektrohemijski različita metala. Drugi, mora postojati električni kontakt između dva metala. I treći, vezom se mora uspostaviti tok jona sa anodnog metala prema katodnom metalu. Ako jedan od ova tri uslova nije prisutan, neće doći do galvanske korozije.

Često postoje zahtevi da različiti metali budu u kontaktu i tada galvanska kompatibilnost dovodi do patiniranja površine jednog od metala i njegove zaštite od dalje korozije.

Godišnje štete od korozije u SAD iznose oko 276 milijardi dolara, što iznosi 3.1% od bruto nacionalnog dohotka i koje su veće od količine sredstava koja se izdvajaju za: rudarstvo (1.2%), poljoprivredu (1.5%), a približne količini sredstava koja se izdvajaju za federalnu vlast i građevinarstvo.

Legure mesinga imaju veliku primenu u svim industrijskim granama. Najstariji predmeti od bakra i cinka prvi put se javljaju oko 500. godine p.n.e. U legurama mesinga količina cinka kreće se od 5-45%. Uopšteno, koroziona otpornost mesinga opada sa povećanjem količine cinka. To je uobičajena različitost između onih legura koje sadrže manje od 15% cinka (bolja koroziona otpornost) i onih sa većom količinom cinka. Glavni problemi kod legura sa visokom koncentracijom cinka su procesi decinkacije i naponske korozije (Stress Corrosion Cracking-SCC). Decinkacija i naponska korozija javljaju se u dve forme i obe su štetne po korozionu otpornost mesinga.

U ovom radu dato je tumačenje korozionog ponašanja dve vrste mesinga, sa pet stepeni deformacija, u različitim korozionim sredinama. Ispitivanja su vršena elektrohemijskim postupkom. Takođe, ispitan je i uticaj različitih inhibitora korozije, sa različitim koncentracijama, na povećanje korozione otpornosti mesinga. Na osnovu dobijenih rezultata određeni su uticaji stepena deformacije i sadržaja cinka, koncentracije korozionih agenasa, pH-vrednosti rastvora i inhibitora korozije na koroziono ponašanje mesinga.

2. OPŠTI DEO

2.1. Bakar

Bakar ubrajamo u grupu najvažnijih obojenih metala, koji ima veoma široku komercijalnu (tehničku) primenu [Kočovski, B., 1991]. Poznat je od davnina, jedan od prvih elemenata koje je upoznao čovek. Značaj koji su imali bakar i njegove legure, ogleda se u nazivima čitavih epoha u razvoju čovečanstva. Arheološki nalazi bakarnih predmeta u borskoj okolini potiču iz bakarnog doba i ukazuju na korišćenje samorodnog bakra od koga su se izrađivale bakarne alatke, nakit, oružje, a kao poseban raritet tog doba (eneolitsko doba) pominje se bakarna sekira.

Zahvaljujući svojim vrlo dobrim konstrukcionim osobinama, a pre svega fizičkim, a zatim i srazmerno znatnoj rasprostranjenosti u prirodi (iako količina bakra u zemljinoj kori iznosi svega 0.01%), bakar je jedan od metala koji je našao najširu primenu, odmah posle železa. Glavno područje primene bakra je elektroindustrija, nešto manje bakra se upotrebljava u obliku proizvoda dobijenih preradom u plastičnom, i to kako u tehnički čistom obliku, tako i u obliku legura. U svetskim razmerama se za elektrotehničke svrhe koristi preko 50%, za ostale predmete proizvedene preradom u plastičnom stanju, odnosno, u mašinogradnji 30-35%, a preostalih 15-20% ima opštu namenu.

2.1.1. Osobine bakra

Bakar je jedini metal crvene boje. Topi se pri 1083⁰C, dok je temperatura ključanja 2360-2595⁰C. Atomska masa je 63.57g; gustina 8.94g/cm³; valentnost: +1, +2, +3.

U prirodi se uglavnom nalazi u obliku sulfidnih ruda (halkopirit-CuFeS₂, kovelin-CuS, halkozin-Cu₂S i bornit-Cu₃FeS₃), oksidnih ruda (kuprit-Cu₂O) i karbonatnih ruda (malahit-CuCO₃·Cu(OH)₂ i azurit-Cu(OH)₂·2CuCO₃).

Za bakar se kaže da ima dobru korozionu postojanost. U azotnoj kiselini se potpuno rastvara, kao i u mineralnim kiselinama oksidacionog karaktera, u kiselim rastvorima hromnih soli i u toploj koncentrovanoj sumpornoj kiselini. Bakar je postojan u razblaženoj azotnoj i sumpornoj kiselini. Postojan je u agresivnim organskim kiselinama.

Neutralne i bazne sredine deluju na bakar u slučaju njihovog strujanja. Koroziono su agresivni amonijak i cijanidi. U atmosferskim uslovima bakar je koroziono postojan, na njegovoj površini se obrazuje tanak film baznog karbonata bakra, tzv. „patina“ (Cu(OH)₂·CuCO₃), koja sprečava dalji tok korozije. Vlažna atmosfera koja sadrži SO₂ gas, povećava koroziju bakra.

Najvažnija jedinjenja bakra su: bakar(I)-oksid-Cu₂O, bakar(II)-oksid-CuO, bakar(II)-hidroksid-Cu(OH)₂, bakar(II)-sulfat-CuSO₄, „plavi kamen“-CuSO₄·5H₂O.

Polje primene bakra se još više proširuje upotrebom njegovih legura koje imaju dobre hemijske osobine i bolja svojstva u pogledu otpornosti na koroziju.

2.1.2. Uticaj legirajućih elemenata na osobine bakra

Bakar sa susednim elementima periodnog sistema, Au, Ni, Pd i Pt, izuzimajući Ag, obrazuje neprekidan niz čvrstih rastvora, nasuprot razmatranim primesama koje, ne samo što ne obrazuju rastvore u čvrstom, već neki među njima, kao npr. Pb i S nerastvorljivi su u određenim oblastima i u tečnom bakru.

Železo:

Bakar i železo obrazuju heterogene legure. Prisustvo železa u bakru dovodi do snižavanja njegove električne i toplotne provodljivosti, kao i korozione otpornosti. Prisustvo železa povećava tvrdoću i krtost bakra.

Nikal:

Nikal sa bakrom obrazuje neprekidan niz čvrstih rastvora. Povišuje temperaturu topljenja legura. Pod uticajem nikla povećava se tvrdoća i specifična žilavost kod opterećenja na udar; zatim povećava

otpornost prema deformaciji na visokim temperaturama. Nikal povećava korozionu otpornost bakra u agresivnim sredinama.

Srebro:

Srebro sa bakrom pri kristalizaciji obrazuje ograničena područja čvrstih rastvora i eutektikum pri 778⁰-779⁰C sa sadržajem srebra od 28.06-28.5%. Uticaj srebra na električnu provodljivost bakra je zanemarljiv.

Aluminijum:

Aluminijum u bakru ne utiče bitno na mehaničke osobine i sposobnost za preradu u plastičnom stanju, iako se one povećanjem količine aluminijuma, poboljšavaju. Aluminijum povećava korozionu postojanost i smanjuje oksidacionu sposobnost bakra. Snižava električnu i toplotnu provodljivost bakra.

Mangan:

Pod uticajem mangana izrazito se povećavaju mehaničke osobine, i to ne samo čvrstoća, već i pokazatelji plastičnosti. Osim toga mangan povećava korozionu postojanost i vatrostalnost bakarnih legura. Utiče i na izrazito povećanje električnog otpora bakra.

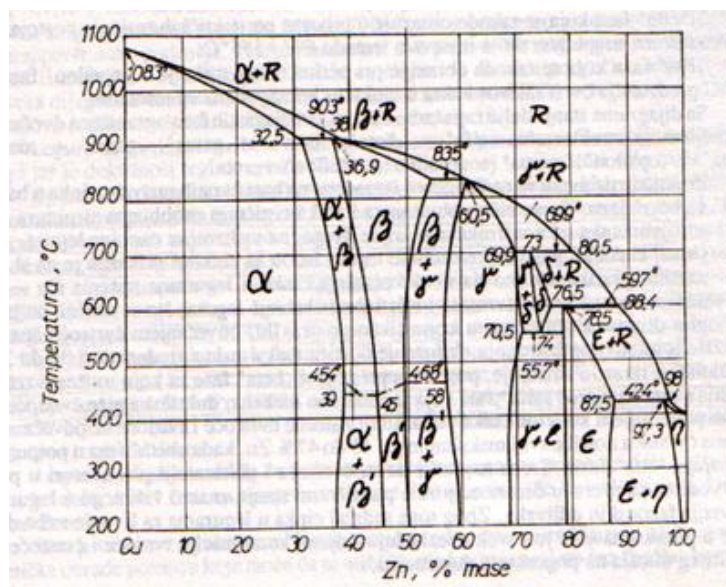
Cink:

Cink pripada grupi legirajućih elemenata koji sa bakrom obrazuje čvrst rastvor u širokoj oblasti sa maksimalnom rastvorljivošću cinka do 45%. Pošto cink utiče na poboljšanje, kako pokazatelja čvrstoće, tako i pokazatelja plastičnosti, primenjuje se veliki broj legura sa različitom količinom cinka koje su poznate pod imenom **mesinzi**. Uticaj cinka na električnu provodljivost je neznatan, a posebno ako se radi o količinama uobičajenim za tehničke vrste bakra.

2.2. Legure bakra sa cinkom

Legure bakra sa cinkom mogu biti dvojne, trojne i složene, sa sadržajem bakra od najmanje 50% i cinka ne više od 44% (obični mesing), kao glavnog dodatog elementa [Kočovski, B., 1991; Sedlaček, V., 1986]. Trojne i složene legure sadrže i dodatne elemente, kao npr. Ni, Mn, Fe, Al, Si, Sn i Pb.

Mesinzi imaju karakteristične boje. Boja varira u zavisnosti od sadržaja bakra, od sveže crvene kod mesinga CuZn4, do zlatno-žute kod mesinga CuZn30 ili CuZn42. Sa dijagrama stanja sistema Cu-Zn (slika 2.1), može se videti da se samo „alfa“-faza izdvaja direktno iz rastopa, dok se ostale: „beta“, „gama“, „delta“, „epsilon“ i „eta“ faze izdvajaju ne samo direktno iz rastopa već i pereutektnim preobražajima. Praktičnu primenu našle su legure izrađene na bazi čvrstih rastvora cinka u bakru, „alfa“ i „beta“ faze.



Slika 2.1. Dijagram stanja sistema Cu-Zn

Legure sa sadržajem cinka od 0-39% sa strukturom „alfa“-faze odlikuju se visokim tehnološkim osobinama i imaju odličnu sposobnost za preradu deformacijom u toplom i hladnom stanju. Legure sa strukturom „beta“-faze sposobne su za preradu deformacijom u toplom stanju jer je duktilnost legura sa oko 50% cinka na sobnoj temperaturi veoma mala.

Negativna osobina legura bakra sa cinkom je njihova slabija koroziona postojanost u poređenju sa bakrom i ako se kaže da su legure bakra sa cinkom, u atmosferskim uslovima, koroziono postoje, dok je cink slabo koroziono otporan, posebno u rastvorima hloridnih jona [Chen,Z.Y. i ostali, 2008, Aabd El Aal,E.E, 2008].

Za koroziono razaranje legura bakra sa cinkom značajna su dva oblika: **decinkacija i sezonsko koroziono razaranje** u vlažnoj atmosferi, naročito detalja sa zaostalim naponima posle deformacije ili procesa formiranja odlivaka. U literaturi se ovaj oblik razaranja naziva **naponska korozija**, pri čemu postoje dva tipa ove vrste korozije: **interkristalna i transkristalna naponska korozija**.

Da bi se sprečila pojava korozionog samorazaranja, proizvedene legure bakra sa cinkom treba podvrgnuti žarenju pri temperaturama od 250⁰-650⁰C. Ovim oblicima žarenja uklanjaju se zaostali naponi, a samim tim povećava se postojanost u vlažnoj atmosferi.

Drugi oblik korozije legura bakra sa cinkom je pojava **decinkacije**, posebno mesinga sa visokim sadržajem cinka. Legure bakra sa manjom količinom cinka su koroziono postojanije prema pojavi decinkacije. Decinkacija se naročito intenzivno razvija u morskoj vodi i pri povišenim temperaturama.

2.2.1. Standardizovane vrste legura bakra sa cinkom i primena

Vrste, hemijski sastav i druge karakteristike legura bakra sa cinkom propisane su standardom JUS C.D2.100 [JUS-standardi, 1967]. Neke od osnovnih karakteristika i primena, navedene su sledećim pregledom:

-Legure bakra sa cinkom CuZn-4 i CuZn-20 koriste se kao zamena za bakar u elektronici zbog svoje mehaničke otpornosti; takođe se koriste za izradu komponenti kod izrade sudova pod pritiskom, za izradu savitljivih cevi za manometre. Legura CuZn-28 se veoma dobro lemi i platinira.

-Legure bakra sa cinkom CuZn-30 i CuZn-32 predstavljaju kombinaciju mogućnosti najvećeg izduženja, za sve vrste mesinga, sa zadovoljavajućom čvrstoćom. Koriste se za izradu čaura, svih vrsta cevi za kondenzatore i izmenjivače toplote, za izradu radijatora, u prehrambenoj industriji i za različite električne komponente. Legura CuZn-30 podleže laganoj decinkaciji u morskoj vodi.

-Legura bakra sa cinkom CuZn-37 je najčešće korišćena legura bakra i cinka u rangu poluproizvoda. Koristi se za sve vrste vijaka i valjaka u tekstilnoj industriji, za trake hladnjaka, opruge i šuplje predmete. Dobro se deformiše i u toplom i u hladnom stanju. Leguri se obično dodaje 1-2% olova, radi poboljšanja mehaničkih osobina.

-Legura bakra sa cinkom CuZn-42 dobro se izvlači i koristi se za izradu raznih okova, delova brava, dna kondenzatora i raznih delova koji se obrađuju kovanjem, rezanjem i struganjem. Morski (brodski) mesing CuZn-42 u svom sastavu ima i 1% kalaja.

2.3. Deformacija legura bakra sa cinkom

Procesom deformacije legura bakra sa cinkom, kao i drugih metala i legura, ostvaruje se povećanje mehaničke i korozione otpornosti [Sedlaček,V., 1986]. Plastična deformacija je permanentno dimenzionalna promena uzorkovana dejstvom spoljne sile.

Deformaciono ojačavanje se javlja u svim postupcima hladno-plastične prerade, kao što su: hladno kovanje, valjanje, istiskivanje, savijanje, duboko izvlačenje i drugo. Činjenica da materijal prilikom plastične prerade na hladno, ojačava, znači da se stvarni napon za odvijanje plastične deformacije povećava logaritamski u funkciji deformacije. Hladna deformacija mesinga znatno povećava njegovu čvrstoću uz istovremeno sniženje pokazatelja plastičnosti. Žarenje ojačanog metala-legure iznad 400⁰C,

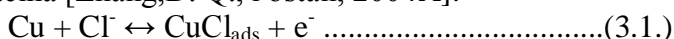
uklanja negativan efekat ojačavanja. Efekat mehaničke deformacije na elektrohemijsko ponašanje površine metala intenzivno je proučavano [Li,W., Li,D.Y., 2005]. Slučaj smanjenja brzine korozije metala, sa povećanjem stepena deformacije, može se objasniti uklanjanjem mikro pora ili otvora, nastalih tokom deformacije [Montero-Ocampo,C., Veleza,L., 2002]. Kod metala sklonog pasiviziranju, situacija je mnogo kompleksnija. Ranih pedesetih godina dvadesetog veka Zeretski [Zeretski,E.M., 1951] je u teorijskoj studiji zaključio da je elektrodni potencijal proporcionalan kvadratu izduženja, dok je Petrov [Petrov,L.N.,1986] zaključio da je promena elektrodnog potencijala proporcionalna izduženju. U radovima [Karpenko,H.V., 1969; Dmytrakh,I.M., 1990] nađeno je da se teorijski rezultati razlikuju od eksperimentalnih. Npr. Karpenko je sugerisao da je odnos između elektrodnog potencijala i izduženja približno linearan samo u oblasti elastičnosti metala. Drugi eksperimentalni podaci [Dmytrakh,I.M., 1990] prikazuju dosta komplikacija u tom odnosu. Kasnije eksperimentalne studije [Akid,R., Dmytrakh,I.M., 1990] su potvrdile kompleksnost odnosa elektrodnog potencijala, korozionih parametara i izduženja metala.

3. KOROZIONO PONAŠANJE MESINGA U RAZLIČITIM SREDINAMA

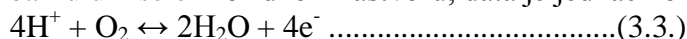
Mesto koje bakar zauzima u elektrohemijskom nizu metala isključuje mogućnost rastvaranja u **neoksidirajućim kiselinama** [Despić,A. i ostali, 1970; Račev,H., Stefanova,S., 1982; Nunez,L. i ostali, 2005]. Bakar se zato pripisuje plemenitim i stabilnim metalima, ukoliko stabilnost nije uslovljena sa nekoliko faktora: na primer, kiseonična depolarizacija i depolarizacija jona dvovalentnog bakra i trovalentnog železa.

Bakar i mesing su materijali rasprostranjene upotrebe za vodovodne instalacije [Valcarce,M.B. i ostali, 2005]. Prisustvo organskih materija može imati neželjene efekte na kvalitet pijaće vode, što se manifestuje povećanjem količine korozionih produkata ili smanjenjem mikrobiološke stabilnosti [Boulay,N., Edwards,M., 2001]. Osim toga, instalacije za pijaću vodu mogu biti podložne dejstvu piting korozije.

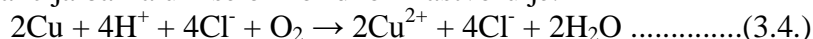
U aerisanoj 1N **hlorovodoničnoj kiselini** mesing sa 63% bakra je otporniji od bakra [Račev,H., Stefanova,S., 1982]. Mehanizam anodnog rastvaranja bakra u kiselu-hloridnim rastvorima može se prikazati pomoću sledećih jednačina [Zhang,D. Q., i ostali, 2004A]:



Katodna koroziona reakcija na bakru u kiselu-hloridnom rastvoru, data je jednačinom:

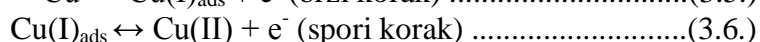


Ukupna koroziona reakcija bakra u kiselu-hloridnom rastvoru je:



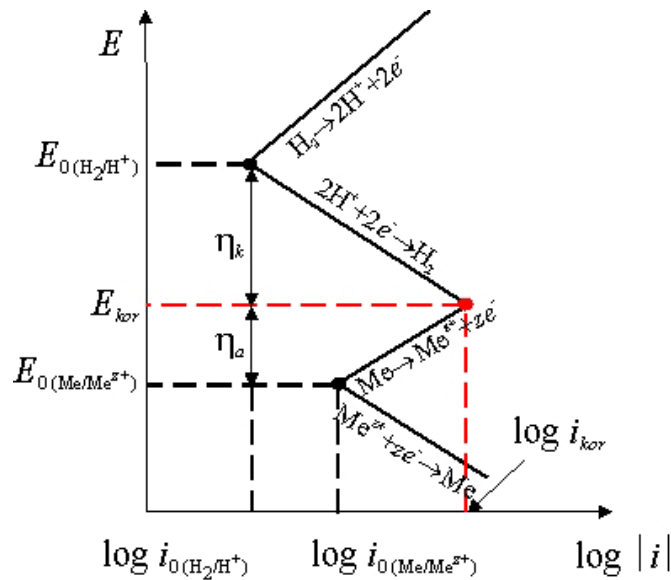
Prema L.G. Vorošninu [Vorošnin,L.G., 1981] brzina korozije mesinga u 5% HCl iznosi 1.2mm/god, dok u HCl koncentracije 10-35%, brzina korozije iznosi 7.1mm/god. L.Burzynska i koautori [Burzynska,L. i ostali, 1996] ispitali su ponašanje β-mesinga u 1.0M HCl, na temperaturama od: 30⁰, 40⁰, 50⁰ i 60⁰C. Na temperaturama od 30⁰ i 40⁰C rastvaranje mesinga odvija se u aktivacionom režimu; na temperaturi od 50⁰C preovlađuje mešoviti kinetičko-difuzioni režim; pri temperaturi od 60⁰C reakcija rastvaranja je kontrolisana difuzijom rastvorenog kiseonika u kiselini.

Razblažena 10% **sumporna kiselina** manje je aktivna od hlorovodonične kiseline, ali na granici metal-rastvor brzina korozije raste 150 puta, a u prisustvu oksidanasa (jedinjenja železa ili natrijum-bihromata) i 200-300 puta. Sledeća dva kontinualna koraka opisuju proces rastvaranja bakra u sumpornoj kiselini [Tan,Y.S i saradnici, 2006]:



gde je Cu(I)_{ads} adsorbovano jedinjenje na bakarnoj površini koje ne difunduje u veći deo rastvora.

Značenje gustine korozione struje i korozionog potencijala može se objasniti pomoću Evansovog dijagrama (slika 3.1.).

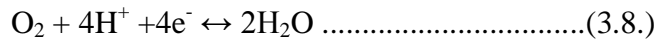


Slika 3.1. Evansov dijagram rastvaranja metala u kiselom elektrolitu

Kada bi na komadu metala uronjenog u elektrolit bila u ravnoteži reakcija:



elektrodni potencijal bio bi jednak reverzibilnom potencijalu te reakcije, $E_{0(Me/Me^{z+})}$. Kada bi reakcije (3.8. i 3.9.):



bile u ravnoteži, na metalu bi bio uspostavljen elektrodni potencijal jednak reverzibilnom potencijalu $E_{0(H^{+}/H_2)}$, odnosno $E_{0(O_2/OH^{-})}$. Na elektrodi se međutim odvijaju istovremeno i anodna i katodna reakcija, pa se vrednost korozionog potencijala koji se uspostavlja na metalnoj površini nalazi između reverzibilnih potencijala katodne i anodne reakcije. Pri toj vrednosti potencijala, više nije uspostavljena ravnoteža pojedinih elektrodnih reakcija.

Uopšteno, za bilo koji elektrodni potencijal E , prenapetost η se definiše kao:

$$\eta = E - E_0 \dots\dots\dots(3.10.)$$

Pri korozionom potencijalu anodne površine metala polarizovane su anodno za iznos prenapetosti $\eta_a = E_{kor} - E_{0(Me/Me^{z+})}$ u odnosu na reverzibilni potencijal anodne reakcije. Katodne su površine polarizovane katodno, za iznos prenapetosti $\eta_k = E_{kor} - E_{0(H^{+}/H_2)}$ ili $\eta_k = E_{kor} - E_{0(O_2/OH^{-})}$ u odnosu na reverzibilni potencijal katodne reakcije.

Veza između logaritma apsolutne vrednosti gustine struje i elektrodnog potencijala, može se u slučaju tzv. aktivacijske polarizacije, kada je brzina reakcije kontrolisana najsporijim stepenom reakcije, približno prikazati Tafelovom jednačinom:

$$E = E_0 \pm b \log(|i| / i_0) \dots\dots\dots(3.11.)$$

gde su E_0 , i_0 i b reverzibilni potencijal, gustina struje izmene i tzv. Tafelova konstanta posmatrane reakcije. Predznak uz konstantu b je pozitivan za anodnu, a negativan za katodnu reakciju. Ovakva funkcionalna zavisnost vredi npr. u slučaju anodne reakcije rastvaranja metala (3.7.) i katodne reakcije razvijanja vodonika (3.9.), kao što je prikazano na Evansovom dijagramu na slici (3.1.) gde su dati pravci zavisnosti E od $\log|i|$ za rastvaranje metala u kiselom elektrolitu. U tom korozijskom sastavu odvija se jedna anodna (rastvaranje metala) i jedna katodna reakcija (razvijanje vodonika). Uslovi da je ukupna anodna struja, zbog očuvanja naelektrisanja, jednaka katodnoj struji i da su i anodna i katodna površina na jednakom elektrodnom potencijalu, ostvareni su samo u jednoj tački - preseku pravaca koji opisuju anodnu i katodnu reakciju koje se odvijaju na elektrodi. Apscisa preseka odgovara logaritmu korozione struje $\log i_{kor}$, a ordinata korozionom potencijalu E_{kor} .

Bilo koje koncentracije **azotne kiseline** razaraju mesing [Račev,H., Stefanova,S., 1982; Vorošnin, L.G., 1981]. Koncentracija azotne kiseline do 70% izaziva brzinu korozije mesinga veću od 10mm/god.

Fosforna kiselina, pri običnoj temperaturi izaziva koroziju brzine $0.6-100\text{g/m}^2\cdot 24^{\text{h}}$, u zavisnosti od čistoće kiseline i aeracije [Račev,H., Stefanova,S., 1982]. Pri temperaturi ključanja fosforne kiseline, koncentracije 10-90%, brzina korozije mesinga iznosi 0.48-0.8mm/god. [Vorošnin,L.G., 1981]. Čista fosforna kiselina koja sadrži male količine feri-jona i fluorida, nastalih u procesu prečišćavanja, slabo nagrizi mesing [Mladenović,S. i ostali, 1985]. Mesing sa 60-90% bakra ponaša se kao bakar i brzina korozije zavisi od čistoće fosforne kiseline i temperature.

Limunska kiselina izaziva koroziju sa brzinom od $1.2\text{g/m}^2\cdot 24^{\text{h}}$, što govori u prilog korišćenju mesinga u prehrambenoj industriji [Račev,H., Stefanova,S., 1982]. Mesing sa manje od 17% cinka, u rastvorima limunske kiseline, ponaša se kao bakar i primenjuje se za izradu mnogih aparata i mašina, pri čemu je brzina korozije manja ili jednaka 0.1mm/god.

U **alkalnim rastvorima**, osim amonijačnim, mesing je koroziono otporan [Račev,H., Stefanova,S., 1982]. Brzina korozije u mirujućim rastvorima iznosi $1.2-12\text{g/m}^2\cdot 24^{\text{h}}$, a sa povećanjem temperature i pri aeraciji, brzina korozije dostiže $12-40\text{g/m}^2\cdot 24^{\text{h}}$. U vodenom rastvoru **natrijum-hidroksida**, koncentracije do 52% i pri temperaturi od 20°C , brzina korozije mesinga iznosi 0.05-0.14mm/god., dok pri temperaturi od 50°C brzina korozije iznosi 0.4mm/god. [Vorošnin,L.G., 1981]. U $1\cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru NaOH formirani film na površini uzorka bakra je oksid Cu_2O (unutrašnji film, debljine 1nm), preko koga je spoljašnji CuO film (debljine 2-4nm), [Kunze,J. i ostali, 2004].

Korozija se u alkalnim rastvorima može odvijati uz razvijanje vodonika (jednačina 3.9.) ili redukcijom kiseonika (jednačina 3.8.), ili kombinacijom obe [Sedlaček,V., 1978, 1986]. Metali, koji u alkalnim rastvorima obrazuju rastvorljive komplekse i koji su skloni rastvaranju uz vodoničnu ili kombinovanu depolarizaciju, u takvom okruženju imaće slabu korozionu otpornost. Očigledan primer su: aluminijum, cink, olovo i kalaj.

Mesing korodira u **vodi** sa brzinom korozije od $0.06-0.6\text{g/m}^2\cdot 24^{\text{h}}$. Povećana koncentracija CO_2 pojačava koroziju, što je često praćeno procesom decinkacije.

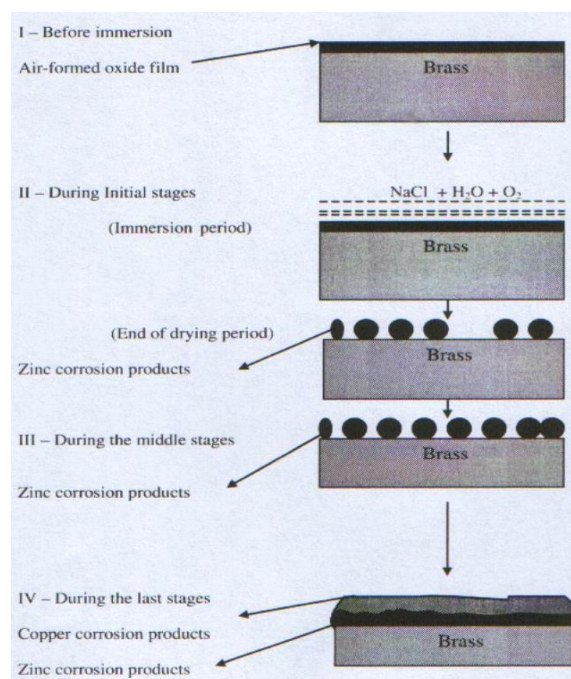
Materijali koji za svoju osnovu imaju bakar, osim aluminijumskih mesinga, ne preporučuju se za primenu u sredinama koje sadrže **halogene elemente** i pored male brzine korozije [Račev,H., Stefanova,S., 1982; Zou, Jin-Yun i ostali, 1997; Kear,G i ostali, 2004]. Po stepenu agresivnosti halogeni elementi slede poredak: fluoridi, hloridi, bromidi i jodidi. Jodidni jon izaziva opštu koroziju, praćenu formiranjem slaborastvarnog CuI jedinjenja. F^- , Cl^- i Br^- joni izazivaju lokalnu koroziju. Svi halogeni joni indukuju lokalnu koroziju na pasivnom sloju cinka [Milošev,I., 2007].

U neutralnom rastvoru **natrijum-hlorida** brzina korozije iznosi od $0.6-3\text{g/m}^2\cdot 24^{\text{h}}$ do $3-45\text{g/m}^2\cdot 24^{\text{h}}$, pri promeni temperature od sobne do 75°C . U hloridnim rastvorima zemnoalkalnih metala i magnezijum-hlorida brzina korozije dostiže $1.2-36\text{g/m}^2\cdot 24^{\text{h}}$. Mesing (70%Cu, 29%Zn i 1%Sn), u rastvoru natrijum-hlorida, pri pH-vrednosti 8 i temperaturi od 100°C , ima brzinu korozije od 0.18mm/god.

U 26.4% rastvoru natrijum-hlorida, na temperaturi ključanja, brzina korozije mesinga iznosi 0.045-0.081mm/god [Vorošnin,L.G., 1981].

Na slici (3.2.) [Nairn,J.D., Skennerton,S.G., Atrens,A., 2003] dat je shematski prikaz stvaranja depozitnih naslaga na površini mesinga, u atmosferskim uslovima, u prisustvu natrijum-hlorida.

Pre uranjanja uzorka mesinga ($t=0\text{min.}$) površina mesinga je prekrivena tankim slojem oksidnog filma iz vazduha. Brzina korozije je najveća u početnom stadijumu što je praćeno rastvaranjem oksidnog filma, čija debljina raste sa povećanjem temperature i u kiseloj sredini.



Slika (3.2.). Shematski prikaz stvaranja depozitnih naslaga na mesingu u suvo-vlažnom režimu

Prvenstveno rastvaranje cinka se odvija na sledeći način:



Cink se većom brzinom izdvaja na površini od bakra. Na površini se nalaze jedinjenja sa različitim kristalnim rešetkama, kao što su: Cu₂O, Cu, Cu₂Cl(OH)₃, Zn₅(OH)₈Cl₂, H₂O i ZnO. Ova heterogenost površine smanjuje zaštitne osobine filma i uzrokuje decinkaciju mesinga. U toku srednjeg vremenskog perioda, dolazi do formiranja produkata korozije cinka. Korozija bakra počinje kada kroz film formiran od produkata korozije cinka, prodiru hloridni joni i reaguju sa bakrom. Katodna reakcija je proces redukcije kiseonika:



U toku poslednjeg stadijuma izlaganja mesinga atmosferskom uticaju, formiraju se korozioni produkti bakra, preko korozionih produkata cinka i dovode do smanjenja brzine korozije. Kao produkti, javljaju se: Cu₂O, Cu, Cu₂Cl(OH)₃.

Flatt i Brook [Flatt,R.K., Brook,P.A., 1971] ispitivali su efekat koncentracije anjona (hlorida) na anodnu polarizaciju mesinga Cu30Zn i Cu40Zn. Suština paralelno formiranih CuCl i cink-filma, upućuje na zaključak da se oba metala (bakar i cink) pojedinačno oksidišu, pri čemu bazni metal ostaje na površini mesinga. Rast poroznog bakarnog sloja u određenim oblastima, prema mišljenju autora, ne odvija se po teoriji redepozicije bakra, što potvrđuje da se jonizacija cinka na potencijalima ispod kritične vrednosti ne može odvijati.

Ispitivanja korozije bakra pri različitim koncentracijama hloridnih jona, dovela su do opšteg zaključka da se na površini uzorka formiraju produkti, kao što su: kupro i kupri oksidi, kupro-hidroksid i kupro-hlorid [El-Mahdi,G.A., 2005B]. U radu [Chmielova,M i ostali, 2003] tehnikom X-zraka identifikovani su korozioni produkti na bakarnoj površini posle tretmana od 4 dana u rastvoru NaCl, natrijum/magnezijum i natrijum/kalcijum hloridnim rastvorima, sledeća jedinjenja: Cu₂(OH)₃Cl, Cu₂O i CuCl.

Brzina korozije mesinga u **morskoj vodi** (koncentracija hloridnog jona od 0.5-0.6mol/dm³) kreće se od male (0.2-2.4g/m²·24^h), do, u zavisnosti od uslova, veoma velike [Nunez,L. i ostali, 2005; Kear,G. i ostali, 2004]. Legure sa sadržajem bakra ispod 65% podložnije su procesu korozije (do 5g/m²·24^h), sa prisutnim procesom decinkacije. Prema rezultatima rada [Vorošnin,L.G., 1981] brzina korozije mesinga u

morskoj vodi, pri temperaturi od 20°C, iznosi ≤ 0.02 mm/god, dok je prema radu [Grupa autora, 1978] brzina korozije u morskoj vodi 0.0013-0.0038 mg/god.

Upoređujući koroziono ponašanje bakra u 3% rastvoru NaCl i u prirodnoj morskoj vodi, autori u radovima [Dhar, H.P. i ostali, 1985; Chernov, B.B. i ostali, 1985; Kear, G. i ostali, 2004] su zaključili, da je zbog puferskih osobina morske vode, brzina formiranja Cu₂O-filma niža, dok je formiranje Cu⁺-kompleksa (i uopšte, brzina rastvaranja) izraženije nego u rastvoru NaCl.

Korozija legura bakra u morskoj vodi menja se u zavisnosti od koncentracije, temperature i brzine kretanja vode [Kulušić, B. i ostali, 1990; Zou, J.Y. i ostali, 1997; Park, H.G. i ostali 2005; Acciari, H.A. i ostali, 2005]. Hemijski sastav mesinga od primarne je važnosti za elektrohemijsko ponašanje same legure prema procesu selektivnog rastvaranja u morskoj vodi. Ova zapažanja u skladu su sa rezultatima nekih autora [Sieradzki, K., Kim, J.S., 1987; Newman, R.C., Shahrabi, T., 1988; El-Rehim, S.S. i ostali, 1995; Zou, J.Y. i ostali, 1997; Park, H.G. i ostali, 2005].

Na osnovu ispitivanja korozije legure na bazi bakra u morskoj vodi autori u radu [De Sanchez, S.R., Schiffrin, D.J., 1988; Kear, G. i ostali, 2004] pretpostavljaju da je formiranje zaštitnih filmova zavisno od ravnoteže difuzije Cu(I)-hloro kompleksa. Zagrevanjem bakra na vrelom vazduhu ili u vreloj vodi dolazi do formiranja dvostrukog filma na njegovoj površini: prvi je Cu₂O, a drugi film je CuO ili Cu(OH)₂-film. XRD-analizom ustanovljeno je postojanje i ZnO-filma na površini mesinga [Park, H.G. i ostali, 2005].

Fluor, brom, fluorasta i hlorasta kiselina ne izazivaju koroziju mesinga u odsustvu vlage, pri običnoj temperaturi [Račev, H., Stefanova, S., 1982], dok u tečnostima izazivaju koroziju bakra i legura bakra [Ma, H. i ostali, 2002].

Sumpor-dioksid pri koncentraciji većoj od 0.9% i relativnoj vlažnosti vazduha većoj od 70%, dovodi do oksidacije mesinga [Račev, H., Stefanova, S., 1982; Kleber, C., Schreiner, M., 2003]. Mesing (60-90% bakra), u temperaturnom intervalu od sobne do temperature od 100°C u suvom sumpor-dioksidu, ima brzinu korozije do 0.1 mm/god. [Mladenović, S. i ostali, 1985].

Mesing sa povećanim sadržajem cinka ima bolju korozionu otpornost u **vodonik-sulfidu** od čistog bakra i crvenog mesinga; vlaga smanjuje brzinu korozije, a visoka temperatura je povećava [Račev, H., Stefanova, S., 1982].

Pri običnoj temperaturi **ugljen-dioksid** tek u prisustvu vlage izaziva beznačajnu koroziju mesinga uz obrazovanje bakar-karbonata, dok se pri visokim temperaturama obrazuju oksidi cinka [Račev, H., Stefanova, S., 1982].

3.1. Naponska korozija mesinga

Pri istovremenom dejstvu naprezanja i korozione sredine mnoge legure podležu naponskoj koroziji prilikom koje se pri neznatnim gubicima metala javljaju prskotine [Mladenović, S. i ostali, 1985; Sedlaček, V., 1978; Gilbert, P.I., 1992; Giordano, C.M. i ostali, 1997; Chou, T.C., 1998]. Ove prskotine nastaju duž granice kristala (međukristalna, interkristalna korozija) ili u samoj masi metala (transkristalna korozija).

Pojava naponske korozije metala uslovljena je po pravilu postojanjem:

1. sile zatezanja
2. korozivne sredine i
3. stepena čistoće metala

Čisti metali nisu skloni naponskoj koroziji; neznatne primese drugih metala mogu povećati sklonost prema naponskoj koroziji.

Hemijski čist bakar ne podleže naponskoj koroziji u rastvorima amonijaka, ali tragovi antimona, arsena ili fosfora u količini do 0.1% prouzrokuju naponsku koroziju bakra. Tehnološka obrada metala ima znatan uticaj na sklonost metala prema naponskoj koroziji.

Razmatranjem brojnih slučajeva naponske korozije metala zaključeno je da su glavni uzroci njene pojave: nepravilan izbor metala, pojava koncentrisanih naprezanja na pojedinim mestima metala, strukturne deformacije, zaostala naprezanja posle zavarivanja i tehnoloških operacija, kao što je hladna deformacija metala.

Nekoliko modela mogu uspešno objasniti mehanizme naponske korozije **mesinga** [Lapitz, P. i ostali, 2007]. Poznata je sklonost mesinga prema naponskoj koroziji u prisustvu amonijaka, ali samo kada rastvor obavezno sadrži određenu količinu rastvorenog bakra (red veličine 0.5g/dm^3) i kada je omogućen pristup kiseonika naprslini. Glavna reakcija se odvija između hidroksilnog jona i adsorbovanog kompleksa ($\text{Cu}(\text{CH}_3)_2^+$). Proces korozije je praćen formiranjem tankog oksidnog filma u naprslini, sa promenljivom brzinom, u zavisnosti od sastava mesinga. Mesing koji je najskloniji formiranju naprsline, kao i stepenu povećane brzine širenja naprsline, je CuZn-30.

Matson i Li [Mattson, E., 1961; Li, W., Li, D.Y., 2005] su demonstrirali da je naponska korozija napregnutog α -mesinga u rastvoru bakar-sulfata, koji sadrži amonijak, veoma osetljiva na pH-vrednost rastvora.

Kermani i Lu [Kermani, M., Scully, J.C., 1978; Lu, H. i ostali, 1998] ispitivali su uticaj koncentracija amonijaka i bakra na naponsku koroziju α -mesinga. Rezultati pokazuju da je naponska korozija zavisna od koncentracije kompleksnih jona u rastvoru i njihove difuzije na metalnu površinu.

U prisustvu vodonika olakšano je rastvaranje cinka iz mesinga u amonijačnim rastvorima, pri čemu povećanje debljine decinkacionog sloja indukuje dodatni napon u leguri [Gao, K.W. i ostali, 2004].

Torchio [Torchio, S., 1981] je ispitivao naponsku koroziju mesinga u kiselom neamonijačnom hloridnom rastvoru ($1.5\text{g/dm}^3\text{CuCl}$) i došao do zaključka da je u celoj oblasti ispitivanih potencijala mesing u koroziono aktivnom stanju. Prisutna je transkristalna naponska korozija, dok uz dodatak arsena i fosfora, dolazi do pojave interkristalne naponske korozije.

Ših i Cou su ispitivali naponsku koroziju α -mesinga u sulfatnim rastvorima halogenih elemenata, pri pH-vrednosti 6.2 [Shih, H.C., Tzou, R., J., 1993]. U $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvorima Cl^- , Br^- i I^- jona, naponska korozija nije uočena, dok je u rastvoru F^- jona uočena slaba sklonost mesinga prema ispitivanoj koroziji.

Pickering i Byrne [Pickering, H.W., Byrne, P.J., 1973] su ustanovili sklonost 70Cu-30Zn mesinga u rastvoru Na_2SO_4 , koncentracije $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$, pri pH-vrednosti 2, prema interkristalnoj naponskoj koroziji.

U radu [Saenz De Santa Maria, M., Scully, J., 1983] utvrđene su transkristalna i interkristalna naponska korozija mesinga 70Cu-30Zn u hloratnom rastvoru.

Alvarez [Alvarez, M.G. i ostali, 1984] je prezentovao rezultate ispitivanja naponske korozije mesinga u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru NaNO_2 . Ispitivani mesing je predhodno deformisan brzinom deformacije od $1.1 \cdot 10^{-6}\text{m/s}$. Rastvor NaNO_2 je jedan od najjačih aktivatora naponske korozije mesinga u neamonijačnim rastvorima. Polarizacione krive pokazuju da sa povećanjem potencijala rastu i vrednosti gustina struja, do postizanja pasivnosti pri potencijalima 0.3-0.4V. Gustina struje u pasivnoj oblasti je reda veličine $1 \cdot 10^{-4}\text{A/cm}^2$, pri čemu je uočeno postojanje crnog filma na površini mesinga. Na potencijalu iznad 0.4V rastu vrednosti gustina struje i dolazi do stvaranja plavog filma na površini mesinga. Dalje povećanje potencijala dovodi do porasta vrednosti gustina struje do oko $1 \cdot 10^{-1}\text{A/cm}^2$.

Torčio [Torchio, S., 1986] je prikazao rezultate ispitivanja sklonosti mesinga, sa stepenom deformacije od 15%, prema naponskoj koroziji u zavisnosti od pH-vrednosti rastvora i koncentracije Cu^{2+} -jona u rastvoru natrijum-sulfata. Prva vrsta naponske korozije je interkristalna naponska korozija, karakteristična za rastvore čija je pH-vrednost manja od 3, a koncentracija Cu^{2+} -jona u granicama od 0-1M. Druga vrsta je transkristalna naponska korozija, karakteristična za koncentracije Cu^{2+} -jona veće od $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, za pH-vrednosti veće od 3. U delu koji ne pripada ni jednoj od ove dve vrste naponske korozije nalazi se oblast opšte i tačkaste korozije. Tipičan transkristalni napad odvija se u pH-rangu 3-4.5, u svim rastvorima koji sadrže veće koncentracije bakar-sulfata od $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Kod transkristalne naponske korozije pojavljuje se

plavo-sivi talog. Na osnovu iznetog može se zaključiti da je interkristalna naponska korozija karakteristična za rastvore čija je pH-vrednost manja ili jednaka 2.5, a jačina napada se povećava sa povećanjem kiselosti i koncentracije Cu^{2+} -jona. Cu_2O -film nije uključen u proces interkristalne naponske korozije. Transkristalna naponska korozija karakteristična je za manje kisele i alkalne rastvore.

Inhibitorski efekat hloridnih jona na naponsku koroziju mesinga ispitivali su Hoar i Booker [Hoar, T.P., Booker, C.J.L., 1965], u neutralnom amonijačnom rastvoru. Koncentracija hloridnih jona koja dovodi do inhibitorskog efekta je $8 \cdot 10^{-3}\text{N}$.

Uhlig i saradnici [Uhlig, H. i ostali, 1975] ispitivali su inhibitorski efekat hloridnog jona na naponsku koroziju 63Cu-37Zn mesinga i pronašli da je optimalna koncentracija $4 \cdot 10^{-2}\text{N}$.

Kermani i Scully [Kermani, M., Scully, J.C., 1979A, 1979B] radili su sa rastvorom pH-vrednosti 6.8 i koncentracijom hloridnih jona od $2.7 \cdot 10^{-2}\text{N}$ i nisu našli nikakvo oštećenje na 70Cu-30Zn mesingu.

U radovima [Torchio, S., Mazza, F., 1986; Pourbaix, M., 1996] ispitivan je uticaj hloridnih jona na naponsku koroziju mesinga, u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru natrijum-sulfata, sa različitim sadržajem bakar-sulfata i natrijum-hlorida. Najveća korozija (najveće oštećenje površine) je bila pri koncentraciji hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-3}\text{N}$, dok je inhibitorsko dejstvo prisutno pri višim koncentracijama hloridnih jona. U sulfatnom rastvoru, bez hloridnih jona, formirani površinski film trebalo bi da bude Cu_2O -film i njegova povezanost sa transkristalnom naponskom korozijom često je razmatrana [Torchio, S., 1981, 1986], dok u jako kiselom sulfatnom rastvoru, u kome Cu_2O -film ne može egzistirati kao stabilna faza, prisutna je interkristalna naponska korozija. Hloridni joni igraju ulogu u izazivanju pucanja, odnosno, izmeni strukture Cu_2O kristala. Oštećenje nije prisutno, ili je prisutno u jako malim količinama, kada je CuCl -film rasprostranjenija termodinamička faza (u odnosu na Cu_2O -fazu).

U radu [Ashour, E.A., Ateya, B.G., 1995A] ispitivan je uticaj natrijumhidrogenfosfata (DNHF) na ponašanje α -mesinga prema naponskoj koroziji, u rastvoru NaNO_2 , koji se ogleda u formiranju cink-fosfata (u obliku $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) na površini mesinga i taj film inhibira decinkaciju, a nakon toga i naponsku koroziju.

Guo i saradnici [Guo, X.J. i ostali, 2002] ispitivali su sklonost mesinga prema naponskoj koroziji na različitim pH-vrednostima u amonijačnom rastvoru uz dodatak bakar-sulfata. Kada je pH-vrednost veća ili jednaka 8, osetljivost mesinga prema naponskoj koroziji ima maksimalnu vrednost. Takođe, kada je pH-vrednost manja ili jednaka 6, pri opadajućim vrednostima pH, sklonost mesinga prema naponskoj koroziji rapidno opada. Eksperimenti su pokazali da se pri pH-vrednostima 12 i 13 crni pasivni film pojavljuje na površini uzorka; kada je pH-vrednost između 9 i 11.4 pojavljuje se decinkacioni sloj; kada je pH-vrednost manja od 8 pasivni film je crne boje (pH-vrednost 8 ili 7) ili braon boje (pH-vrednost 5 ili 6), a za pH-vrednost manje ili jednako 4, film je svetlo-žut.

Piting korozija mesinga u prisustvu hloridnih jona detaljno je ispitana u radovima [Kosec-Mikić, T. i ostali, 2005, Morales, J. i ostali, 1995, 1998]. Ispitivanja α -mesinga, u rastvorima F^- , Cl^- , Br^- i I^- -jona, pri pH-vrednostima 5-12, ukazala su na pojavu piting korozije nastale usled pojave decinkacije mesinga, u svim slučajevima.

3.2 Decinkacija mesinga

Selektivna korozija odlikuje se korozionim napadom samo na određene strukturne konstituente [Zou, Y.J. i saradnici, 1997; Park, H.G. i saradnici, 2005]. Kada postoje dve ili više faza izrazito različitog sastava u jednoj leguri, postoji mogućnost da jedna od njih podleže selektivnom napadu. Ovakav korozioni napad javlja se kod livenog gvožđa, legiranog i visokolegiranog bakra, legura nikla i drugog.

Mehanizam decinkacije se sastoji u koroziji cinka iz faze bogate cinkom, pri čemu bakar ostaje na svom mestu. Legure bakar-cink koje sadrže više od 15% cinka osetljive su na decinkaciju. Cink je veoma reaktivan metal i kao takav napušta leguru i odlazi u rastvor.

Zajednički znaci o postojanju procesa decinkacije:

- ❖ prisustvo belog depozita cink-oksida
- ❖ prisustvo mineralnih mrlja na površini mesinga

Ispitivanje procesa decinkacije je sa puno komplikacija [Heidersbach,R.H., Verink,E.D., 1972; Marshakov,I.K., 2005]. Uopšteno, takve reakcije su veoma spore i zahtevaju dug vremenski period izloženosti ispitivanih uzoraka dejstvu sredine.

El-Mahdy [El-Mahdy,G.A., 2005A] je ispitivao decinkaciju mesinga 70Cu-30Zn pod različitim uslovima, u rastvorima natrijum-hlorida i hlorovodonične kiseline, pri čemu je definisan decinkacioni faktor:

$$Z = [(Zn/Cu)_{rastvor}] / [(Zn/Cu)_{legura}] \dots \dots \dots (3.14.)$$

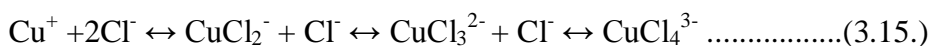
gde je $(Zn/Cu)_{rastvor}$ odnos elemenata cinka i bakra u rastvoru, a $(Zn/Cu)_{legura}$ odnos procenata elemenata cinka i bakra u leguri. Prilikom procesa decinkacije u rastvoru nije detektovan bakar.

Isti autori su na stanovištu da je anodno ponašanje legure ograničeno brzinom rastvaranja plemenitije komponente, kao sporijeg stadijuma. Jedna od osobenosti procesa korozije bakra i mesinga je činjenica da oksidni bakar u korozionoj sredini ubrzava proces korozije. Ovaj efekat je jako izražen u kiselo-hloridnim rastvorima. Jednovalentni bakar, koji se formira u anodnom procesu, nalazi se izvan graničnog difuzionog sloja i može se oksidisati do dvovalentnog bakra. Tako formirani dvovalentni bakar difunduje na površinu legure i ima ulogu specifičnog depolarizatora, redukujući se do jednovalentnog bakra, koji nakon toga odlazi u rastvor i oksidiše se kiseonikom. U odsustvu procesa decinkacije, korozioni produkti bakra se akumuliraju u korozionoj sredini i slučaj autokatalitičkog efekta, koji se odvija u zatvorenom sistemu, može biti znatno štetniji od decinkacionog efekta.

U zavisnosti od sastava legura, brzina smanjenja debljine legure, u vlažnom vazduhu je: čist Cu: 0.04nm/min; čist Zn: 0.1nm/min; 90Cu-10Zn: 0.05nm/min i 70Cu-30Zn: 0.06nm/min. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da čisti Zn ima približno dvostruko veću brzinu smanjenja debljine od ostalih uzoraka [Kleber,C., Schreiner,M., 2003].

Anodne polarizacione krive za α i $\alpha+\beta$ -mesinge skoro su identične sa onim za čist bakar, pri čemu se razlikuju vrednosti gustina struja. Legure bakra i cinka sa više od 47% cinka imaju anodne polarizacione krive koje nastaju od cinka ili depozita cinka [Wilde,B., Teterin,G.A., 1967; El-Sherif,R.M. i ostali, 2004].

U radu [Kear,G. i ostali, 2004] nađeno je da su kompleksni joni bakar-hlorida ($CuCl_3^{2-}$ i $CuCl_4^{3-}$) pojedinačni proizvodi jona $CuCl_2^-$, kada je koncentracija hloridnih jona u rastvoru veća od 1mol/dm³:



Zaključeno je da je bakar-hloridni jon, $CuCl_2^-$, glavni hloridni kompleks u morskoj vodi, kada je koncentracija hloridnih jona 0.55mol/dm³.

Autori u radovima [Namboodhiri,T.K.G. i ostali, 1982; El-Mahdy,G.A., 2005A, 2005B] opisali su proces decinkacije tri vrste mesinga (60Cu-40Zn, 70Cu-30Zn i 63Cu-37Zn), bez i sa deformacijom od 50%, u 15.7N rastvoru amonijaka. Ispitivanja pokazuju da prvenstveno cink napušta leguru mesinga 63Cu-37Zn. Kod legura 60Cu-40Zn i 70Cu-30Zn bakar više odlazi u rastvor nego cink. Brzina rastvaranja cinka raste sa vremenom držanja uzorka potopljenog u rastvor. Brzine rastvaranja cinka su dosta slične za mesinge 70Cu-30Zn i 63Cu-37Zn, u toku 160 časova. Mesing 60Cu-40Zn gubi cink brzinom mnogo većom od druga dva mesinga.

Rothenbecher i Kabasakaloglu [Rothenbecher,P., 1970; Kabasakaloglu,M. i ostali, 2002] uočili su ubranu decinkaciju 70Cu-30Zn mesinga pod statičnim uslovima. Kod nedeformisanih uzoraka mesinga 70Cu-30Zn i 63Cu-37Zn veća je brzina korozije nego kod mesinga sa stepenom deformacije od 50%, dok

je kod mesinga 60Cu-40Zn sa stepenom deformacije od 50% brzina korozije veća nego kod nedeformisanog mesinga.

U radovima [Dinnappa,R.K., Mayanna,S.M., 1987; Kim,B.S., Piao,T, 1995] dati su rezultati ispitivanja procesa decinkacije mesinga 60Cu-40Zn u kiselo hloridnom i sulfatnom rastvoru, pod ubrzanim eksperimentalnim uslovima. Rezultati pokazuju da je selektivno rastvaranje cinka i istovremeno bakra, praćeno redepozicijom bakra, uključujući i decinkaciju.

Mnogi autori [Heidersbach,R.H., Verink,E.D., 1972; Hari,P., 1975; Sitnikov,A.B. i ostali,1978, 1979; Gupta,P. i ostali, 1982; Kabasakaoglu,M. i ostali, 2002; El-Mahdy,G.A., 2005A, 2005B], ispitivali su različite metode decinkacije mesinga i zaključili da se cink rastvara prvenstveno u početnom stadijumu decinkacije. Posle isteka određenog vremena, bakar takođe počinje da odlazi u rastvor zajedno sa cinkom sa uporedno malom brzinom, uključujući promenu potencijala. Redepozicija bakra neposredno prati rastvaranje zaostalog cinka u rastvoru.

L.Burzynska i autori [Burzynska,L. i ostali, 1990] tehnikom X-zraka ispitivali su čvrste produkte na površini mesinga koji u svom sastavu ima 47.3% bakra, u procesu rastvaranja u 2M rastvoru sumporne kiseline. Rastvaranje mesinga odigrava se uz izdvajanje vodonika. Mehanizam spontanog rastvaranja β -mesinga [Burzynska,L., Zembura,Z., 1992] može se prikazati na sledeći način: cink uzrokuje defekte u kristalnoj rešetki i destabilizaciju atoma bakra, dok elektrohemijским procesom prelazi u rastvor. Ova pomeranja otvaraju mesto za dalji prodor cinka u rastvor.

Za sprečavanje procesa decinkacije koriste se inhibitori korozije, od kojih N-[1-(benzotriazol-1-yl)etil]anilin (BTEA) i N,N-dibenzotriazol-1-yl-metilaminoetan (DBME), pokazuju odlične rezultate u sprečavanju decinkacije mesinga 65Cu-35Zn, u rastvoru NaCl [Ravichandran,R., Rajendran,N., 2005A]. Inhibitori korozije na bazi azola, N,N-dibenzotriazol-1-yl-metilaminometan (DBMM) i 3-hidroksipropil benzotriazol (HPBT), efikasni su u sprečavanju procesa decinkacije mesinga 65Cu-35Zn [Ravichandran,R., Rajendran,N., 2005B].

3.3. Elektrohemijско rastvaranje

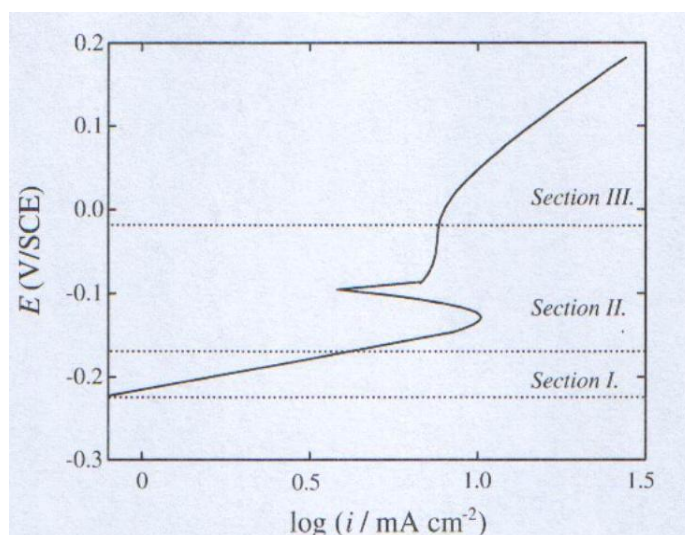
Anodna polarizacija bakra i/ili mesinga, sa visokim prenapetostima u hloridnom medijumu, prikazana je na slici (3.3.), [Kim,B.S. i ostali, 1995; Kear,G. i ostali, 2004].

Tipična anodna polarizaciona kriva sastoji se iz tri oblasti:

I Oblast. Oblast potencijala „očigledne Tafelove zavisnosti“, u kojoj je kontrolišući faktor kinetike, međusobno dejstvo transporta naelektrisanja i transporta mase.

II Oblast. Formiranje strujnih vrhova, uzrokovano formiranjem filma CuCl/Cu₂O i procesom rastvaranja metala. Ovo se objašnjava time da cink igra ulogu „žrtvenog“ dela mesinga, za oksidaciju bakra do Cu(II)-jona.

III Oblast. Oblast potencijala iznad koga svako povećanje vrednosti gustine struje dovodi do formiranja Cu(II) jedinjenja. Na potencijalima pozitivnijim od 0.05V(ZKE) bakar-hloridni kompleksi i slobodni Cu²⁺-joni nastaju iz kupro-hlorida sa površine uzorka.



Slika (3.3.). Tipična anodna polarizaciona kriva za bakar u hloridnoj sredini

4. INHIBITORI KOROZIJE

4.1 Definicija i osobine inhibitora

Inhibitori se primenjuju za zaštitu metala pri procesu nagrizanja, proizvodnji i preradi nafte, u toplotnim izmenjivačima, za zaštitu energetskih objekata, konzerviranju mašina, raketnoj tehnici, mašinogradnji i drugim industrijskim granama [Račev,H, Stefanova,S., 1982; Mladenović,S. i ostali, 1985; Antonijević,M. i ostali, 1998].

Pod inhibitorima se podrazumevaju supstance koje po uvođenju u korozionu sredinu, obično u malim količinama, mogu u velikoj meri da smanje brzinu elektrohemijske korozije metala i legura.

Stepen prekrivenosti površine, tj. stepen zaštitnog dejstva inhibitora izračunava se pomoću izraza [Ravichandran,R. i ostali, 2004; Park,H.G. i ostali, 2005]:

$$P = [(j_a - j_a') / j_a] \cdot 100 (\%) \dots\dots\dots(4.1.)$$

gde su:

- j_a - brzina korozije metala u rastvoru bez inhibitora korozije
- j_a' - brzina korozije metala u rastvoru sa inhibitorom korozije

Inhibitori su specifični u odnosu na metal, korozionu sredinu, temperaturu i opseg koncentracije. Koji će se tip inhibitora korozije koristiti i u kojoj koncentraciji za određeni korozioni sistem obično se određuje eksperimentalnim putem. Na primer, karbonati, hidroksidi, nitrati i fosfati, koji se koriste za zaštitu od opšte korozije, pod nekim drugim uslovima, mogu da izazovu naponsku koroziju [Bockris,J.O'M. i ostali, 1981].

Dva ili više inhibitora korozije zajedničkim delovanjem mogu da pojačaju inhibiranje korozije. Primer je uticaj benzotriazola (BTA) i fenil-amino-triazin-ditiola (PTD) pri inhibiranju korozije bakra u vodi [Gou-Ding,Z, Natoya,T., 1990]. Sinergističko inhibiranje korozije bakra u 1M rastvoru natrijum-hlorida može se ostvariti politriazolom (TTA) i benzotriazolom (BTA) [Tromans,D., Silva,J.C., 1997].

4.2. Podela i mehanizam dejstva inhibitora

Prema svome hemijskom sastavu inhibitori korozije se dele na organske i neorganske inhibitore.

U organske inhibitore korozije spadaju: etilen-diamin-tetra sirćetna kiselina (EDTA), glicin, hidrohionon, polimeri tiola, urea, tiourea, pirol, piridin, furan, amini, aldehidi, Šifove baze, razni derivati tiazola, benzotriazol (BTA). Organski inhibitori su po pravilu efikasni u kiselim sredinama.

Neorganski inhibitori korozije su: fosfati, hromati, silikati, borati, karbonati, nitrati i drugi. Oni su najefikasniji u neutralnim i baznim sredinama.

Prema mehanizmu svoga dejstva, na elektrohemijski proces korozije, inhibitori korozije se dele na:

- anodne,
- katodne i
- mešovite

Pored ovih vrsta inhibitora, često se u praksi srećemo sa tzv. površinskim inhibitorima, koji imaju sledeće prednosti: visok stepen inhibiranja, niska cena, mala toksičnost i laka proizvodnja [Fuchs-Godec, R., Doleček, V., 2004]. Dobro je poznato da se izrazit inhibitorski efekat zasniva na međudejstvu atoma sumpora, azota i/ili kiseonika i površine metala [Ravichandran, R. i ostali, 2004].

U prisustvu **anodnih inhibitora korozije** koji usporavaju samo anodni proces korozije, brzina korozije metala se smanjuje zbog smanjenja brzine prelaza jona metala u rastvor ili smanjenja površine anodnih delova metala zbog obrazovanja nerastvornih zaštitnih opni na metalu. U prisustvu anodnih inhibitora korozije menja se nagib anodne polarizacione krive metala, odnosno, povećava se anodna polarizacija metala [Mattson, E., 1991].

Anodni inhibitori korozije su u prvom redu oksidaciona sredstva (nitrati, nitriti), neorganski joni tipa MeO_4^{n-1} (hromati, permanganati, molibdati, fosfati i drugi), viševalentni katjoni metala (kupri, feri i ceri joni), a u izvesnim slučajevima kiseonik, vodonik-peroksid i druga jedinjenja.

Anodni inhibitori se mogu primeniti samo za zaštitu metala koji se mogu pasivizirati.

Smanjenje brzine korozije metala primenom **katodnih inhibitora korozije** zasniva se na jednom od ova dva načina:

1. usporenjem katodne reakcije korozionog procesa
2. smanjenjem površine katodnih delova metala

U prisustvu katodnog inhibitora korozije koji povećava prenapetost pri redukciji agensa korozije potencijal metala postaje negativniji, kao kod katodne zaštite metala. Pri koroziji metala sa izdvajanjem vodonika usporenje katodnog procesa se ostvaruje dodavanjem u rastvor nekih soli teških metala, kao što su: AsCl_3 i $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)$; katjoni ovih soli se redukuju na mikrokatomnim oblastima metala i po svome izdvajanju povećavaju prenapetost izdvajanja vodonika.

Smanjenje površine katodnih delova metala u cilju smanjenja brzine korozije metala ostvaruje se takvim katodnim inhibitorima korozije koji na mikrokatomnim oblastima metala obrazuju nerastvorna jedinjenja u obliku izolacione zaštitne prevlake.

Mešoviti inhibitori korozije metala u većoj ili manjoj meri utiču na katodnu i anodnu reakciju korozionog procesa metala.

Mnogi organski inhibitori deluju kao mešoviti inhibitori. Takav je inhibitor organsko jedinjenje benzotriazol (BTA), koji se koristi za zaštitu gvožđa, bakra, olova i cinka od korozije u kiselinama; BTA je efikasan inhibitor za zaštitu bakra i njegovih legura od atmosferske korozije [Fiuad, C., Ghimouz, N., 1989; Stupnišek-Lisac, E. i ostali, 1999; Walker, R., 2000; Mamas, S. i ostali, 2005]. Obzirom na vrlo prisutnu i rasprostranjenu atmosfersku koroziju metala koja se odigrava pri izradi i korišćenju metalnih predmeta i konstrukcija, njihovom transportu i skladištenju, za njihovu zaštitu od korozije pod tim uslovima koriste se inhibitori atmosferske korozije [Rozenfeld, I., Persianceva, V., 1985].

4.3. Primena inhibitora korozije

Inhibitori korozije primenjuju se kao:

- inhibitori korozije u rastvorima kiselina
- inhibitori korozije u rastvorima alkalija
- inhibitori korozije u vodi i vodenim neutralnim rastvorima soli
- inhibitori atmosfere korozije
- inhibitori korozije u nafti (dobijanje, ispitivanje, transport i skladištenje)
- inhibitori korozije u organskim sredinama i produktima prerade nafte

Za inhibiranje korozije metala hladnjaka motora sa unutrašnjim sagorevanjem koristi se smeša natrijum-benzoata i natrijum-nitrata. Inhibitor ovakvog sastava inhibira jednovremeno proces korozije više metala (gvožđe, čelik, bakar, mesing) od kojih je hladnjak sastavljen.

Inhibitori se koriste kao dodatak za sprečavanje oksidacije elektrolitički dobijenog bakarnog praha, a najpoznatiji su benzotriazol i benzoeva kiselina [Pavlović, M.G. i ostali, 2001, 2004]

U kade za nagrizanje čelika rastvorima sumporne kiseline, radi sprečavanja rastvaranja metala, koristi se obično tiourea.

Za uklanjanje kiseonika iz voda za napajanje kotlova termoelektrana koriste se hidrazin i njegovi derivati u svojstvu inhibitora korozije.

Inhibitori korozije metala našli su svoju primenu i bez njih se savremena, uspešna i ekonomična zaštita od korozije ne može voditi.

4.4 Inhibitori korozije bakra i mesinga

Dosadašnja naučna istraživanja u oblasti korozije bakra i mesinga dala su određene rezultate i pokazala su koje materije i pod kojim uslovima imaju inhibitorско dejstvo prema procesu korozije. Ovde će biti dat pregled inhibitora korozije bakra i mesinga koji imaju široku primenu u industriji. Tipični inhibitori korozije su heterociklična jedinjenja koja sadrže azot, kiseonik ili sumpor [Scendo, M., 2005].

Elektronska industrija koristi, za inhibiranje procesa korozije opreme i uređaja, inhibitore **imidazolnih derivata**, kao što su: 5-hidroksimetil-4-metilimidazol (I); 5-hidroksimetil-4-metilimidazol hidrohlorid (II) i etil-4-metil-5-imidazol karboksilat (III) [Stupnišek-Lisac, E. i ostali, 1999]. Imidazoli su heterociklična organska jedinjenja sa tri ugljenikova i dva azotova atoma u prstenu. Za razliku od inhibitora BTA, imidazoli nisu toksični. U radovima [Stupnišek-Lisac, E. i ostali, 1998, 2000; Gašparac, R. i ostali, 2000] demonstrirana su odlična inhibitorска svojstva imidazola. Ispitivani inhibitori korozije (I i II) pokazuju odlične rezultate u inhibiranju procesa korozije bakra u rastvorima azotne kiseline. Najbolji inhibitorски efekat pokazuje inhibitor (I), koji je efikasan u koncentracijama 1-2.5%. Inhibitor (III), zbog slabe rastvorljivosti koristi se u koncentraciji od 0.1%, pokazuje slabe inhibitorске osobine.

Inhibitori **1,3-bis-dietilamino-propan (DEAP) i purin** su efikasni anodni inhibitori korozije mesinga u atmosferskim uslovima i rastvoru NaCl, ponaosob, pri čemu se njihovo inhibitorско dejstvo zasniva na interakciji sa površinom, hemijskoj adsorpciji i blokiranju aktivnih mesta na metalnoj površini [Guo, G., Liang, H.C., 2007, Scendo, M., 2007].

Inhibitorski efekat **natrijum-dodecilsulfata (SDS)** ispitivan je u 0.5M rastvoru sumporne kiseline [Fuchs-Godec, R., Doleček, V., 2004]. Nađeno je da minimalna koncentracija inhibitora za inhibiranje procesa korozije iznosi $8 \cdot 10^{-4} M$. Takođe je nađeno da je SDS dobar anodni inhibitor na nižim anodnim prenapetostima. Pri većim anodnim prenapetostima, inhibitorски efekat ima niske vrednosti [Free, M., 2002A; 2002B; Houyi, M. i ostali, 2003].

Inhibitor **HCA**, (hromat ciklo-heksil-amina), predstavlja so cikloheksilamina i hromne kiseline $[(C_6H_{11}NH_2)_2H_2CrO_4]$. Pri disocijaciji inhibitora HCA i u prisustvu opne vlage na površini metala obrazuje se katjon amina $C_6H_{11}NH_3^+$ i anjon hromata CrO_4^{2-} . Zaštita crnih metala od korozije obezbeđuje katjon amina, a obojenih metala anjon hromata. Hromat-jon nije isparljiv, ali usled isparljivosti amina on se prenosi na metalnu površinu i na njoj onemogućuje štetno dejstvo oksidansa obezbeđujući zaštitu obojenih metala od korozije [Bogatkov,L.G. i ostali, 1981].

U radovima [Desai,M.N., Rana,S.S, 1973 A,B,C; Abed,Y. i ostali, 2004] ispitivani su sledeći inhibitori korozije bakra u azotnoj kiselini: **α -naptilamin, tiourea, alil-tiourea, fenil-tiourea, o-hloroanilin, o-fenetidin**.

Inhibitor **α -naptilamin** ima najveći stepen inhibiranja (97.2%) posle držanja uzorka potopljenog u inhibitor korozije u trajanju od 120 minuta, pri koncentraciji inhibitora od 0.2%. Pri istim uslovima, ali pri koncentraciji inhibitora od 0.1%, stepen inhibiranja je 95.4%.

Inhibitor **tiourea** $(CS(NH_2)_2)$ najveći stepen inhibiranja (99.1%) ima prilikom držanja uzorka potopljenog 120 minuta u koncentraciju inhibitora od 0.1%. Kod koncentracije inhibitora od 0.2%, pri držanju uzorka uronjenog u rastvor 120 minuta, stepen inhibiranja je 98.9%, a pri držanju uzorka uronjenog u trajanju od 15 minuta, stepen inhibiranja je 96.8%.

Inhibitor **alil-tiourea** ima stepen inhibiranja bakra (99.6%), pri držanju uzorka potopljenog 120 minuta u rastvor inhibitora koncentracije 0.1%, dok pri koncentraciji inhibitora od 0.05%, pri istim uslovima, stepen inhibiranja bakra iznosi 96.7%.

Inhibitor **fenil-tiourea** ima stepen inhibiranja (98.2%) pri držanju uzorka potopljenog 15 minuta u 0.2% rastvor inhibitora. Pri držanju uzorka uronjenog 120 minuta u isti rastvor inhibitora, stepen inhibiranja je 97.2%.

Inhibitor **o-hloroanilin**, u koncentraciji od 2.17ml/dm^3 , pri držanju uzorka uronjenog u rastvor inhibitora u trajanju od 120 minuta, ima stepen inhibiranja od 95.9%.

Inhibitor **o-fenetidin**, u koncentraciji od 17.4ml/dm^3 , pri držanju uzorka uronjenog u rastvor inhibitora u trajanju od 120 minuta, ima stepen inhibiranja od 97%.

Upoređivanjem inhibitoriskog efekta **Šifove baze** 2-[(E)-(piridin-2-ilimino)-metil]fenol (L_1) i derivata sekundarnog amina (L_2): 2-[(piridin-2-ilamino)metil]fenol, za mesing Cu70-Zn30 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru NaCl, nađeno je da su oba jedinjenja efikasni inhibitori korozije mesinga [Srinivasan,R. i ostali, 2003, Asan,A. i ostali, 2005] i čelika u kiselim rastvorima [Asan,A. i ostali, 2006].

Dafali i koautori [Dafali,A. i ostali, 2002, 2003] ispitivali su inhibitorско dejstvo derivata **uracila** [5,6-dihidrouracil (DHUr), 5-amino-uracil (AUr), 2-tiouracil (TUr), 5-metil,2-tiouracil (MTUr) i ditiouracil (DTUr)], na koroziju bakra u 3% rastvoru NaCl. Pored svoje primene u biologiji i farmaciji kao mutagene, antikancerogene i antitiroidne supstance, uracili se koriste i kao efikasni inhibitori korozije [Zucchi,F. i ostali, 1996; Fonsati,M. i ostali, 1998]. Molekuli uracila sadrže heterociklična jedinjenja za koja je dobro poznato da su poznati inhibitori korozije metala [Sayed,S.M., 1994; Tromans,D., Silva,J.C., 1997; Frignani,A. i ostali, 1999; Touhami,F. i ostali, 2000]. Odličan inhibitorски efekat se pojačava prisustvom heteroatoma (S, N, O) u prstenu. Na osnovu prikazanih rezultata i polarizacionih krivi, može se zaključiti da inhibitori: uracil (UR), AUr, DHUr i TUr nemaju izrazit inhibitorски efekat na koroziju bakra u 3% rastvoru NaCl, već izrazit inhibitorски efekat imaju inhibitori DTUr i MTUr (95.4, odnosno, 82%). Povećan inhibitorски efekat inhibitora DTUr, u odnosu na inhibitor TUr, objašnjava se uticajem prisustva jednog više S-atoma. Bolji inhibitorски efekat inhibitora MTUr od inhibitora TUr objašnjava se prisustvom metil (CH_3) -grupe. Povećanje koncentracije inhibitora DTUr dovodi do smanjenja brzine korozije.

U radu [Dinnappa,R.K. i ostali, 1987] dati su rezultati ispitivanja uticaja inhibitora korozije **tioglikola (TG), tioglikolne kiseline (TGA) i tiouree (TU)**, na proces decinkacije mesinga u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru azotne kiseline (tabela 4.1.).

Tabela (4.1.). Zavisnost stepena inhibiranja (P) od koncentracije inhibitora, za $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvor HNO_3 uz dodatak $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ Cl^- -jona

Koncentracija inhibitora (M)	Stepen inhibiranja, P (%)		
	TG	TGA	TU
$5 \cdot 10^{-7}$	0.0	0.0	15
$1 \cdot 10^{-6}$	10.5	42.0	81
$5 \cdot 10^{-6}$	30.2	98.8	92
$1 \cdot 10^{-5}$	76.0	98.0	98
$5 \cdot 10^{-5}$	95.0	100.0	100
$1 \cdot 10^{-4}$	100.0	100.0	100

U tabeli (4.1.) date su vrednosti koeficijenta inhibiranja procesa decinkacije za različite koncentracije inhibitora u $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru HNO_3 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ i pri držanju uzorka uronjenog u rastvor u trajanju od 4 sata.

Jedan od efikasnijih inhibitora korozije bakra u $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru sumporne kiseline je i **triptofan** [Moretti, G., Guidi, F., 2002].

U radovima [Mora, E.M. i ostali, 1999; Otieno-Olego, V. i ostali, 1999; Bastidas, J.M. i ostali, 2003; Polo, J.L. i ostali, 2003] ispitan je uticaj **Fušinova baza (FB; $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$)** i **Fušinova kiselina (FA; $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$)**, kao derivata trifenilmetana ($[\text{C}_6\text{H}_5]_3\text{CH}$), na proces inhibiranja korozije bakra u rastvorima azotne, sumporne i hlorovodonične kiseline.

Ispitivanja koja je obavio Polo, pokazala su da brzina korozije bakra raste sa povećanjem koncentracije HCl od $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ do $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ i temperature od 298K do 328K, u rasponu od $2,9 \cdot 10^3 \text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (mmd) do $9,1 \cdot 10^3$ mmd. Dejstvo inhibitora na bakar, može se predstaviti adsorpcionom reakcijom:



Fušinova baza i inhibitor BTA (koji je korišćen kao uporedni inhibitor) imaju slične vrednosti stepena inhibiranja, dok Fušinova kiselina daje niže vrednosti, pri čemu temperatura ima negativan uticaj na stepen inhibiranja.

U rastvorima sumporne kiseline [Bastidas, J.M. i ostali, 2003] ispitan je uticaj inhibitora **FA, FB i BTA**, na proces inhibiranja korozije bakra. Brzina korozije bakra iznosi od $1,7 \cdot 10^3$ mmd do $4,4 \cdot 10^3$ mmd i raste kada koncentracija H_2SO_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 H_2SO_4 . Inhibitor FA daje niže vrednosti za stepene inhibiranja, kada koncentracija H_2SO_4 raste, a kada je pH-vrednost manja od 2,3, vrednost za stepen inhibiranja drastično opada. Za visoke koncentracije H_2SO_4 (1.0M) i za niske temperature (298K), površina bakra se pasivizira dovodeći do malih brzina korozije ($1,7 \cdot 10^3$ mmd). Fenomen pasivizacije bakra u 1.0M rastvoru H_2SO_4 , u literaturi se objašnjava formiranjem filma $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i/ili Cu_2O [Tromans, D., Ahmed, T., 1998]. Pasivizacioni film se sa unutrašnje strane sastoji od mešavine oksida bakra, a spoljašnji sloj od hidrata bakar-sulfata [Moreira, A.H. i ostali, 1993].

Inhibitor **DS-3 (2-butin-1,4-diol, $\text{HOCH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{OH}$)**, je inhibitor gvožđa i čelika u kiselinama. U hlorovodoničnoj kiselini ($t=20^\circ\text{C}$), koncentracije od 20%, stepen zaštite čelika iznosi 93%. Ovaj inhibitor se koristi za inhibiranje korozije čelika u procesu proizvodnje veštačke acetatne svile [Mladenović, S. i ostali, 1985].

Inhibitor **EDTA** (etilen-diamin-tetrasirćetna kiselina), ima jednu od primena kod hemijskog čišćenja generatora nuklearnih centrala od taloga bakra [Hur, D.H. i ostali, 2003]. Obzirom da je kritični potencijal za rastvaranje bakra u amonijačnim rastvorima u području $-0,3 \div -0,2 \text{V}$, 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.

EDTA se koristi i kao jedinjenje za sprečavanje rastvaranja formiranog oksida na metalnoj površini [Tamura, H. i ostali, 2000, 2001]. U blisko neutralnim rastvorima (pH~8), koji imaju manju agresivnost na metale, EDTA može svojim dejstvom ukloniti oksidne slojeve na metalu [Stanković, S., Vojnović, M., 2005]. Pokazano je da EDTA suzbija formiranje oksidnog (hidroksidnog) filma na površini metala, ili odstranjuje već formirani film, tako što ga peptizira i prevodi u rastvor u obliku koloidnih čestica.

Inhibitor **hidrazin-sulfat** ($\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$), je inhibitor korozije čelika u rastvorima sumporne i hlorovodonične kiseline, a bakra i bakarnih legura u azotnoj kiselini i alkalnim rastvorima [Mladenović, S. i ostali, 1985]. U alkalnim rastvorima bakar se pokriva zaštitnom opnom; pri koncentracijama inhibitora od 0.01% do 0.25%, stepen zaštitnog dejstva je 73-100%.

Uticaj derivata **1,2,4-triazola**, i to: 3-amino-1,2,4-triazola (ATA), 3-amino-5-merkaptio-1,2,4-triazola (AMT) i 3-amino-5-metiltio-1,2,4-triazola (AMTT), ispitivano je na proces korozije bakra u $1\cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru HCl (pH-vrednost 2) [Lalitha, A. i ostali, 2005]. Stepene inhibiranja, za sva tri inhibitora korozije, rastu u nizu: $\text{ATA} < \text{AMT} < \text{AMTT}$.

Inhibitor **benzotriazol-BTA**, **BTAH (azimidbenzol, aziminobenzol)**, hemijske formule: $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{H}$, je inhibitor gvožđa, kadmijuma, bakra, olova i cinka u kiselinama [Mladenović, S. i ostali, 1985]. 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 atmosferske korozije. U tu svrhu, površina bakra se obrađuje rastvorom benzotriazola u organskom rastvaraču (acetone, trihloetilen) ili vodenim rastvorom BTA koncentracija 0.1-0.5%, pri temperaturi od 40°C - 100°C .

Hemisorpcija inhibitora BTA na površini pruža odličnu zaštitu od atmosferske korozije bakra i mesinga [Walker, R., 2000; Tamil Selvi, S. i ostali, 2003; Ravichandran, R. i ostali, 2004, 2005B]. U 3% rastvoru NaCl stepen inhibiranja različitih derivata inhibitora BTA (HBTA: 1-hidroksimetil-BTA i BTMA: N-[1-(BTA-1-yl)metil]anilin, opada u nizu: $\text{HBTA} > \text{BTMA} > \text{BTA}$. Dodatak malih količina inhibitora 1,2,3-BTA i 1,2,4-triazola inhibira koroziju mesinga u kiselim, neutralnim i alkalnim rastvorima, na sobnoj temperaturi. Huynh i Bartley [Huynh, N. i ostali, 2000; Bartley, J. i ostali, 2003] ispitivali su korozionu zaštitu karboksibenzotriazolom u aerisanom sulfatnom rastvoru i to: karboksibenzotriazol-butil (CBTAH-BU), karboksibenzotriazol-metil (CBTAH-ME), karboksibenzotriazol-heksil (CBTAH-HE), karboksibenzotriazol-oktil (CBTAH-OE). Za svaki inhibitor je karakteristično da stepen inhibiranja raste sa povećanjem njegove koncentracije. Sve dok se ne postigne „limitirajuća koncentracija“ od $1.75\cdot 10^{-4}\text{M}$. Za ispitivane inhibitore korozije, stepeni inhibiranja rastu u nizu:

$\text{CBTAH-ME}(57\%) < \text{BTA}(58\%) < \text{CBTAH-BU}(67.5\%) < \text{CBTAH-HE}(85\%) < \text{CBTAH-OE}(98\%)$.

S.Ramesh [Ramesh, S., Rajeswari, S., 2005] je ispitivao uticaj inhibitora na bazi **azola-triazola i biocida** na kontrolu procesa korozije bakra u neutralnom rastvoru i ukazao je na minimalne razlike između biocida i sistema inhibitora i iz tog razloga u mnogim industrijskim procesima dodaju se istovremeno i jedna i druga jedinjenja, posebno u sistemima za hlađenje vodom.

Inhibitor benzotriazol na površini bakra egzistira kao proton BTAH_2^+ , pri pH-vrednosti < 1 [Zhang, D.Q. i ostali, 2003]. Autori Wu [Wu, Y.C. i ostali, 1993] i Schweinsberg [Schweinsberg, D.P. i ostali, 1997] su pokazali sinergistički efekat na proces korozije bakra u sulfatnoj sredini, inhibitora BTA, odnosno, 1-[(1,2-dikarboksi)etil]-BTAH [BTM] i kalijum-jodida. Wu je predočio da je jodidni jon uključen u proces adsorpcije jona BTAH_2^+ na površini bakra, kada dolazi do formiranja kompleksa $\text{Cu}(\text{I-BTAH})$.

Dalje razmatranje zaštitnog efekta inhibitora BTA ukazuje da je kupro-oksidi (Cu_2O) osnova za formiranje $\text{Cu}(\text{I-BTA})$ filma. Prisustvo oksida Cu_2O , olakšava početnu hemisorpciju inhibitora BTA. Prema drugim autorima [Sayed, S.M. i ostali, 1994; El-Nagar, M.M., 2000] film $\text{Cu}(\text{I-BTA})$ se formira na „praznoj površini“ bakra ili mesinga. Opšti je zaključak da je pasivizacija legura bakra kontrolisana bakarnom komponentom, uprkos malim razlikama u potenciodinamičkim karakteristikama [Babić, R. i ostali, 1999], pri čemu derivati triazola igraju važnu ulogu na smanjenju brzine korozije u različitim korozionim sredinama [Kabasakaloglu, M. i ostali, 2002].

Evans [Evans,U.R., 1968] je zaključio da **benzotriazol** reaguje sa bakar-hloridom u hloridnim rastvorima i dovodi do formiranja blokirajućih supstanci na bakarnoj površini i inhibiranju procesa korozije.

U 20% rastvoru **polietilenglikola (PEG)**, prisustvo inhibitora **BTA** u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, smanjuje dvostruko brzinu korozije bakra [Guilminot,E. i ostali, 2000].

Prema Poling-u [Poling,G.W., 1970] formiranje Cu-BTA filma na površini elektrode može biti kontrolišući faktor koji zavisi od različitih oblika Cu^+ -jona u blizini površine i prisustva benzotriazola u difuzionom sloju. Benzotriazol se u niskim koncentracijama ponaša kao katodni inhibitor, a pri višim koncentracijama kao anodni inhibitor.

U osnovi dva mehanizma inhibiranja inhibitora BTA se sreću u literaturi [Papanaytou,D. i ostali, 1998; Polo,J.L. i ostali, 2003]: adsorpcija inhibitora BTA na bakarnu površinu i formiranje polimernog filma u koji su uključeni kompleksni joni Cu(I) i $(\text{Cu}^+\text{BTA})_n$.

Kod inhibitora **BTA** i njegovih derivata, sa povećanjem kiselosti rastvora opada njegov inhibitorski efekat i najbolje rezultate pokazuje u alkalnim i neutralnim sredinama [Stupnišek-Lisac,E. i ostali, 1998]. U slučaju primene inhibitora **indola** i njegovog derivata 5-hloroindola ($\text{C}_1\text{-IN}$) na inhibiranje procesa korozije bakra i elektrodukcije bakar(II)-jona na polikristalnoj platini i u kiselom rastvoru NaCl, stepen inhibiranja raste sa porastom kiselosti rastvora.

Randel i koautori [Randell,D.R., Cox,E.A., 1967] ukazali su da derivat benzotriazola, **4-hidroksi-benzotriazol (4-OH-BTA)**, ima veći stepen inhibiranja korozije bakra od benzotriazola.

Schweinsberg i Huynh ispitivali su uticaj inhibitora BTA na proces korozije bakra u kiselim rastvorima [Schweinsberg,D.P. i ostali, 1997; Huynh,N. i ostali, 2000]. Zato što se S-atom jako adsorbuje na bakru, mnoga heterociklična jedinjenja koja sadrže merkaptogrupe takođe imaju inhibitorski efekat na proces korozije bakra u različitim industrijskim sredinama, kao što je **2-merkaptobenzotriazol (MBT)**. Ispitivanja inhibitorskih osobina jedinjenja koja u sebi sadrže N i S-atome, dovela su do zaključka da su S-grupe bolja inhibitorska zaštita bakra [Tan,Y.S. i ostali, 2006]. Generalno, jaka koordinatna veza daje veći stepen inhibiranja, tako da stepen inhibiranja raste u nizu: $\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{P}$ [Bouayed,M. i ostali, 1999; Cheng,X.L. i ostali, 1998; Asan,A. i ostali, 2005].

U radu [Youda,R. i ostali, 1988] polarizacionom metodom ispitivan je inhibitorski efekat **benzotriazola** i njegovih derivata: **1-hidroksibenzotriazol (1-OH-BTA)** i **4-hidroksibenzotriazol (4-OH-BTA)**, na koroziju bakra u $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ rastvoru sumporne kiseline i natrijum-sulfata, pri pH-vrednostima 5 i 7. Benzotriazol i 4-hidroksibenzotriazol formiraju polimerni Cu(I)-kompleks, $[\text{Cu}(\text{BTA})]$ i $[\text{Cu}(4\text{-OH-BTA})]$, ponaosob, na bakarnoj površini u neutralnom rastvoru i na potencijalima pozitivnijim od -300 mV (ZKE) u kiselim rastvorima.

Inhibitor 1-hidroksibenzotriazol formira bakarni kompleks i u kiseloj i u neutralnoj sredini. Rezultati potvrđuju pretpostavku da se kompleksi $[\text{Cu}(\text{BTA})]$ i $[\text{Cu}(4\text{-OH-BTA})]$ takođe mogu dobiti elektrohemijom oksidacijom bakarne elektrode u $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ rastvoru natrijum-sulfata, sa inhibitorima benzotriazolom i 4-hidroksibenzotriazolom, ponaosob. Inhibitor 1-hidroksibenzotriazol manje je efikasan od inhibitora benzotriazola i 4-hidroksibenzotriazola.

Benzotriazol je dobar inhibitor korozije bakra i bakar-cink legura, ali nije dobar inhibitor korozije za čisti cink [Jinturkar,P. i ostali, 1998].

Nagib [Nagiub,A., Mansfeld,F., 2001] je dao pregled istraživanja uticaja inhibitora **benzotriazola**, koncentracije $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, na koroziono ponašanje 70Cu-30Zn mesinga u 3% rastvoru natrijum-hlorida, snimanjem anodnih polarizacionih krivi sa brzinom polarizacije od 0.166 mVs^{-1} . Gustine struje pasivnosti za mesing izložen rastvoru natrijum-hlorida u prisustvu inhibitora benzotriazola, pomeraju se prema nižim vrednostima.

Upoređujući međusobni odnos, na proces korozije bakra u dejonizovanoj vodi, inhibitora **BTA** i **tolitriazola (TTA)**, zaključeno je da inhibitor TTA ima bolji inhibitorski efekat [Yu,P. i ostali, 2003]. Pri maksimalnoj koncentraciji inhibitora TTA i BTA (10ppm-a), stepeni inhibiranja iznose 95.48%, odnosno, 84.48%, ponaosob.

Ispitujući inhibitorski efekat **benzotriazola, 2-merkaptobenzotriazola (2MBTA) i benzimidazola (BMD)**, na proces korozije mesinga 70Cu-30Zn u 1% rastvoru H₂SO₄, zaključeno je da stepen inhibiranja opada u nizu: 2MBTA>BTA>BMD [Otieno-Alego,V. i ostali, 1996, Scendo,M., Hepel,M., 2007]. Inhibitor 2-MBTA u alkalnim i neutralnim sredinama, gradi kompleks Cu⁺-MBT, preko S-atoma iz heterocikličnog jedinjenja i merkaptogrupe [Zucchi,F. i ostali, 1996, 1998; Zhang,D.Q. i ostali, 2002, 2003].

Rezultati dobijeni potenciodinamičkim merenjima ukazuju da inhibitor **MBI** ima svojstva mešovito inhibitora, usporavajući i anodnu i katodnu reakciju, pri čemu povećanje koncentracije inhibitora dovodi do smanjenja brzine korozije i povećanja stepena inhibiranja legura bakra [Benmessaoud,M. i ostali, 2007].

U radu [Stupnišek-Lisac,E. i ostali, 2002] ispitivan je uticaj netoksičnih derivata **imidazola** na inhibiranje procesa korozije bakra u 5·10⁻¹M rastvoru sumporne kiseline. Imidazoli su dobro poznati inhibitori korozije metala i legura [Patel,N.K. i ostali, 1997; Stupnišek-Lisac,E. i ostali, 2000]. Imidazoli su organska jedinjenja sa dva N-atoma u heterocikličnom prstenu. Jedan atom azota je tipa pirola, a drugi tipa piridina. Dobro se adsorbuju na zlatu [Holze,R, 1993], srebru [Opila,R.L. i ostali, 1995] i bakru. Za ispitivanja su korišćeni sledeći derivati imidazola, kao i sam imidazol:

I imidazol; II 4-metil-5-hidroksimetilimidazol; III 1-fenil-4-metilimidazol; IV 1-(p-tolil)-4-metilimidazol
Inhibitorski efekat raste u nizu: I(55%)<II(65%)<III(88%)<IV(93%).

Efikasnost netoksičnih derivata **imidazola** na proces korozije bakra u neutralnom rastvoru NaCl, ispitivano je u radu [Otmačić,H., Stupnišek-Lisac,E., 2003]. U poređenju sa kiselim sredinama, derivati imidazola, a posebno imidazola sa fenilnim prstenom, imaju malu rastvorljivost u neutralnim rastvorima koja ograničava njihov inhibitorski efekat. Za rastvaranje bakra u hloridnim rastvorima važna je koncentracija hlorida, dok ne zavisi od pH-vrednosti rastvora. Kada je koncentracija hloridnih jona niža od 1M, mehanizam rastvaranja bakra se opisuje kao:



Kada je koncentracija hlorida veća od 1M, formiraju se veći hloridni kompleks, kao što su CuCl₃⁻ i CuCl₄³⁻ [Lee,H.P., Nobe,K., 1986].

Za benzotriazol je karakteristično da povećanje stepena kiselosti dovodi do smanjenja stepena inhibiranja, gde su molekuli hemisorbovani u protonskom obliku kao BTAH₂⁺ [Xue,G. i ostali, 1991; Jope,D. i ostali, 1995; Ling,Y. i ostali, 1995].

U kiselim (pH-vrednost~0) i alkalnim (pH-vrednost~8) rastvorima, kao efikasni inhibitori korozije bakra i mesinga, koriste se **alkil-estri karboksibenzotriazola** [Huynh,N. i ostali, 2002A, 2002B]. Inhibitorski efekat zaštitnog filma raste sa dužinom alkil-ester lanca u nizu: metil(CBTAH-ME)<BTA<butil(CBTAH-BU)<heksil(CBTAH-HE)<oktil(CBTAH-OE).

Inhibitor **benzoeva kiselina** koristi se kao inhibitor korozije bakarnog praha i njegov stabilizator [Pavlović,M.G. i ostali, 2004]. Bakarni prah pasivizira se benzoevom kiselinom bojeći se u svetlo-braon boju, dok prah pasiviziran inhibitorom BTA ima tamniju boju. Pretpostavka je da benzoeva kiselina stvara film na površini bakra, koji predstavlja mešavinu bakra i benzoeve kiseline, koji je veoma efikasan inhibitor korozije bakra. Zaštitni film benzoeve kiseline inhibira koroziju bakarnog praha bez smanjenja njegove provodljivosti.

Organski inhibitori na bazi **azola** dosta su ispitivani na mesingu. Bag i saradnici [Bag,S.K. i ostali, 1996] ispitivali su inhibitorsko dejstvo derivata azola na proces korozije i decinkacije mesinga 70Cu-30Zn u

amonijačnom rastvoru i zaključili da inhibitori azola imaju dobar zaštitni efekat. Shukla i Pitre [Shukla, J., Pitre, K.S., 2000] ispitivali su elektrohemijsko ponašanje mesinga i inhibitorski efekat **imidazola** u kiseloj sredini. Fenelon i Breslin [Fenelon, A.M., Breslin, C.B., 2001] ispitivali su način formiranja BTA-filma na površinama mesinga i bakra u hloridnim rastvorima.

5. CILJ RADA

Iz literaturnog pregleda može se videti da se ispitivanjem korozionog i elektrohemijskog ponašanja legura bakra sa cinkom bavilo mnogo autora. Korozioni procesi su ispitivani i na nedeformisanim uzorcima mesinga sa različitim međusobnim odnosom bakra i cinka. Određeni broj ispitivanja, obuhvaćen literaturnim pregledom, odnosi se na legirane mesinge, odnosno, mesinge sa dodatkom arsena, fosfora, kalaja ili nekih drugih komponenti. Metoda gubitka mase najčešće je korišćena za ispitivanje brzine korozije mesinga. Polarizaciona merenja su korišćena za određivanje promene korozionih potencijala i gustina korozionih struja, pri različitim eksperimentalnim uslovima.

Procesi korozije mesinga ispitivani su sa dva aspekta:

- uticaju stepena deformacije na koroziono ponašanje mesinga
- sklonost mesinga prema procesu decinkacije

Rezultati, ovde prikazani, imala su za cilj da daju odgovore na sledeća pitanja:

- kakvo je koroziono ponašanje različitih vrsta mesinga prema dejstvu agresivne sredine
- da li stepen deformacije mesinga ima uticaj na njegovo koroziono ponašanje
- pri kojim pH-vrednostima rastvora je najizrazitiji proces korozije
- kako na proces korozije utiče dodatak Cu^{2+} -jona i Cl^- -jona, u različitim koncentracijama
- pri kojim uslovima dolazi do pojave procesa decinkacije mesinga
- kako promena potencijala utiče na vrednosti gustina korozionih struja
- koliko iznose karakteristične vrednosti procesa korozije: korozioni potencijali, gustine korozionih struja, oblasti pasivnosti i stepeni inhibiranja
- koji inhibitori su najbolji za smanjenje procesa korozije mesinga i u kojim koncentracijama

Urađeni eksperimenti su obavljani sa aspekta uticaja sledećih faktora:

- pH-vrednosti rastvora
- koncentracije Cu^{2+} -jona
- koncentracije Cl^- -jona
- stepena deformacije CuZn-42 mesinga
- stepena deformacije CuZn-28 mesinga
- vrste inhibitora korozije
- koncentracije inhibitora korozije: benzotriazola (BTA), tiouree (TU), hidrazin-sulfata (HS), etilen-diamin-tetra-sirćetne kiseline (EDTA), 2-butin-1,4 diola (DS-3)

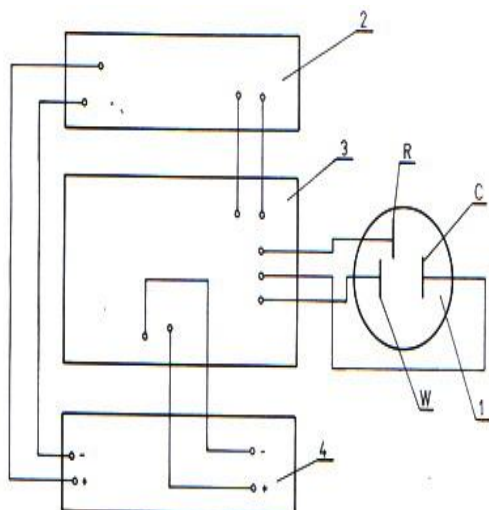
Dobijeni rezultati poslužiće za bolje razumevanje korozionih i elektrohemijskih procesa različitih vrsta mesinga, sa pet stepeni deformacije, pri različitim pH-vrednostima rastvora, u prisustvu Cu^{2+} -jona i Cl^- -jona, bez i u prisustvu inhibitora korozije i davanju odgovora na postavljena pitanja.

6. EKSPERIMENTALNI DEO

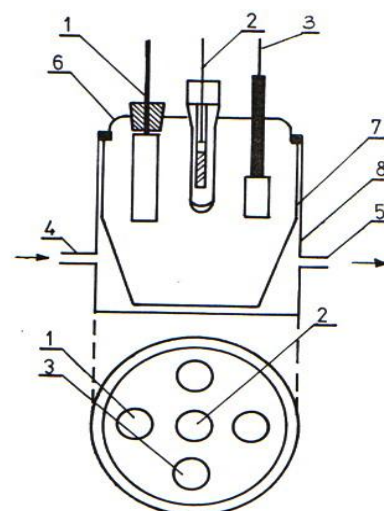
Elektrohemijsko ispitivanje korozionog i elektrohemijskog ponašanja različitih vrsta mesinga vršeno je metodom linearne polarizacije i obuhvata određivanje vrednosti stacionarnih (korozionih) potencijala, gustina struja i gustina korozionih struja. Izmerene vrednosti korozionih potencijala i gustina korozionih struja posmatrani su kao karakteristike procesa decinkacije i korozione otpornosti ispitivanih uzoraka hladno-deformisanih uzoraka mesinga CuZn-42 i CuZn-28.

6.1 Aparatura

Za polarizaciona merenja korišćena je AMEL aparatura (slika 6.1.), i to: potencio-stat-model 553, programski funkcionalni generator-model 568, interfejs-model 560/A/log, integrator-model 731 i digitalni x/y pisač-model 863.



Slika 6.1. Shematski prikaz aparature:
1-elektrolitička ćelija; 2-generator funkcija;
3-potencijostat-galvanostat; 4-pislač;
W-radna elektroda; R-referentna elektroda;
C-kontra elektroda;



Slika 6.2. Elektrohemijska ćelija: 1-radna elektroda
2-referentna elektroda; 3-kontra elektroda;
4 i 5-priključci za termostat; 6-poklopac ćelije;
7-telo ćelije; 8-termostat obloga

Za mešanje i termostatiranje rastvora korišćena je mešalica model „Hedas” i ultra termostat model „Thermostat U-1”. Kod svih merenja korišćena je klasična troelektrodna elektrohemijska ćelija, izrađena od stakla sa prostorom za smeštaj elektroda i termometra, slika (6.2.).

Uzorci ispitivanog mesinga CuZn-42, laboratorijski proizvedeni, bili su sledećeg hemijskog sastava: Cu-57.95% (čistoća bakra je 99.997%), Zn-41.91% (čistoća cinka 99.85%), ostalo-0.14%.

Uzorci ispitivanog mesinga CuZn-28, laboratorijski proizvedeni, bili su sledećeg hemijskog sastava: Cu-71.9% (čistoća bakra je 99.997%), Zn-27.92% (čistoća cinka 99.85%), ostalo-0.18%.

Uzorci su deformisani do sledećih stepeni deformacije: 0%, 20%, 40%, 60% i 80% i zatopljeni u hladno-polimerizujući akrilat. Deformacije su izvedene u laboratorijskim uslovima, hladnim valjanjem uzoraka između dva paralelna valjka, pri čemu se deformacija prostire po celoj visini uzorka, u svim pravcima. Stepen deformacije je određen na osnovu površine deformisanog uzorka. Elektrode su izrađene na sledeći način: početno izliveni komad ispitivanog mesinga isečen je i taj deo je označen kao stepen deformacije od 0%. Mašinskom obradom je površina nedeformisanog mesinga dovedena do površine $P=0.38\text{cm}^2$. Preostali deo nedeformisanog mesinga provlačen je između dva paralelna valjka dok stepen deformacije nije dostigao 20%. Zatim je isečen komad određene dužine i mašinskom obradom površina mesinga je dovedena do $P=0.38\text{cm}^2$. Isti postupak ponovljen je i za stepene deformacije od 40%, 60% i 80%.

Na jedan kraj elektrode zavarena je bakarna žica kao provodnik do aparature. Tako zavarena elektroda zalivena je polimerizujućim akrilatom, pri čemu je površina svih uzoraka bila ista, $P=0.38\text{cm}^2$. Elektroda je napravljena tako da ima veliki vek trajanja.

Kao uporedni uzorak korišćena je nedeformisana elektroda od bakra, čistoće 99.997%, površine $P=0.38\text{cm}^2$. Neposredno pre svakog polarizacionog merenja površina radne elektrode mehanički je polirana na brusnom papiru finoće #1000, a zatim glicinom, isprana destilovanom vodom i etil-alkoholom i sušena na vazduhu. Zasićena kalomelska elektroda i platinska žica ($P=2.0\text{cm}^2$) korišćene su kao referentna, odnosno, kontra elektroda, ponaosob. Sve vrednosti potencijala, u radu, date su u odnosu na zasićenu kalomelsku elektrodu (ZKE). Brzina mešanja rastvora je 300min^{-1} .

6.2 Korišćeni reagensi

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 , $1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{M NaCl}$, $1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{M NaCl}$, $1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{M NaCl}$, $1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-1} \text{M NaCl}$, $1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-1} \text{M NaCl}$, $1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{M NaCl}$.

Za pripremu rastvora, korišćeni su sledeći reagensi:

- natrijum-sulfat, Na_2SO_4 , p.a., „Zorka” Šabac
- bakar-sulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, p.a., „Zorka” Šabac
- natrijum-hlorid, NaCl , p.a., „Zorka” Šabac
- $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ sumporna kiselina, H_2SO_4 , p.a., „Zorka” Šabac
- inhibitori korozije: benzotriazol (BTA), tiourea (TU), etilen-diamin-tetra-sirćetna kiselina (EDTA), 2-butin-1,4-diol (DS-3), hidrazin-sulfat (HS), „Duga“-Beograd, „Merck“-Nemačka, „Fabrika soli metala“-Bor
- glinica, „Bauhler Ltd.“ USA
- destilovana voda
- etil-alkohol, p.a., „Zorka” Šabac

Svi inhibitori su pripremljeni sa p.a. hemikalijama, pri čemu su koncentracije ispitivanih inhibitora korozije u ispitivanim rastvorima iznosile $1 \cdot 10^{-2} \%$ i $1 \cdot 10^{-1} \%$ (zapreminski).

Svi eksperimenti su rađeni sa zapreminom rastvora od 50cm^3 . pH-vrednost rastvora podešavana je sa $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvorom sumporne kiseline. Radna temperatura iznosila je 20°C , pri čemu se radilo u otvorenoj atmosferi.

Polarizaciona merenja vršena su od potencijala otvorenog kola do potencijala od 1000mV (ZKE), brzinom polarizacije od 10mV/s , metodom linearne polarizacije. Na osnovu preliminarnih eksperimentalnih merenja, za brzine polarizacije od 1, 2, 5 i 10mV/s , dobijene polarizacione krive ne pokazuju znatnija međusobna odstupanja za prikazane brzine, te je zato odlučeno da se radi sa navedenom brzinom polarizacije od 10mV/s .

6.3 Eksperimentalna tehnika

Metode merenja, korišćene prilikom izvođenja svih eksperimenata, su:

1. Merenje zavisnosti potencijala od vremena $E=f(\tau)$ i određivanje korozionih potencijala (E_{kor}).
2. Potenciostatska metoda, $I=f(E)$; određivanje zavisnosti gustine struje od potencijala
3. Određivanje gustina korozionih struja, j_{kor} .
4. Određivanje stepena inhibiranja primenjenih inhibitora korozije, P.

Radni rastvori su pripremani neposredno pre početka merenja, pri čemu je istovremeno podešavana i pH-vrednost rastvora.

U radnom rastvoru nalaze se radna elektroda, zasićena kalomelska elektroda i pomoćna elektroda. Rezultati merenja predstavljeni su grafički na milimetarskom papiru, nakon čega su određivane logaritamske vrednosti gustina struja.

1. Merenje zavisnosti potencijala od vremena $E=f(\tau)$ i određivanje korozionih potencijala (E_{kor})

Određivanje vrednosti korozionih potencijala ispitivanih uzoraka mesinga i bakra u radnom elektrolitu ($1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4$), uz dodatak ispitivanih reagenasa, vršeno je pri otvorenom strujnom kolu ($I=0 \text{A}$), pri čemu je do uspostavljanja korozionog potencijala dolazilo nakon 8-15 minuta, u zavisnosti od sistema ispitivanja. Merenje je započeto neposredno nakon uranjanja radne elektrode u radni rastvor, pri čemu je praćena zavisnost potencijala od vremena. Merenje se završava nakon uspostavljanja konstantnog korozionog potencijala (E_{kor}), odnosno, do vremena kada se potencijal više ne menja.

2. Potenciostatska metoda, $I=f(E)$

Potenciostatska metoda, korišćena kod izvođenja eksperimenata, obuhvata snimanje zavisnosti gustine struje od promene potencijala. Kod potenciostatskih merenja, između referentne i radne elektrode postavlja se napon (modulacijski napon) koji uzrokuje polarizaciju elektrode na odgovarajući elektrodni potencijal, a očitava se struja za svaku pojedinu vrednost napona. Vrednosti potencijala zadavani su preko funkcionalnog generatora, pri čemu je polarizacija vršena u anodnom smeru. Merenja su vršena na sledeći način:

- uspostavljanje korozionog potencijala pri otvorenom strujnom kolu
- na funkcionalnom generatoru zadaje se početni (korozioni) potencijal, od koga počinje snimanje polarizacionih krivi i završni potencijal, tj. potencijal do koga se vrši polarizacija sistema
- uključi se elektrolitička ćelija, preko potenciostata i otpočne se sa merenjem vrednosti jačine struje u anodnom smeru
- nakon dostizanja završnog-zadatog potencijala, elektrolitička ćelija se isključuje preko potenciostata. Time je merenje zavisnosti jačine struje od potencijala završeno.

3. Određivanje gustine korozionih struja

Vrednosti gustina korozionih struja određene su aproksimacijom dobijene Tafelove krive na korozioni potencijal, u sistemu: $\log j = f(E)$, za oblast potencijala od E_{kor} do $E \approx 200mV$.

Polarizacija

Na površini metala koji je uronjen u elektrolit, anodna struja rastvaranja metala i katodna struja redukcije istog su iznosa, ali suprotnog smera ($|i_a| = |i_k| = i_{kor}$), a elektrodni potencijal jednak je korozionom potencijalu E_{kor} .

Kada se metal uključi u strujno kolo sa kontra elektrodom tako da je s njom u električnom kontaktu preko elektrolita, te se obe elektrode spoje sa spoljnim izvorom električne struje određenog napona, na granici faza-metal i elektrolita uspostavlja se elektrodni potencijal koji se razlikuje od korozionog za iznos napona $\Delta E = E - E_{kor}$. Metal je polarizovan. ΔE predstavlja prenapetost u odnosu na korozioni potencijal odnosno tzv. napon polarizacije. Anodna i katodna komponenta struje na ispitivanoj elektrodi (radna elektroda) više nisu jednake. U slučaju katodne polarizacije, radna elektroda je negativno polarizovana ($E < E_{kor}$) u odnosu na korozioni potencijal, te je komponenta katodne struje veća od anodne. U slučaju anodne polarizacije, radna elektroda je pozitivno polarizovana u odnosu na korozioni potencijal ($E > E_{kor}$), pa je komponenta anodne struje veća od katodne.

Jednačine modela korozionog procesa

Osnovne postavke modela korozionog procesa sadržane su u Wagner-Trudovoj teoriji mešovitih potencijala prema kojoj se korozioni proces može prikazati preko dva ili više parcijalna procesa čijim odvijanjem ne dolazi do nakupljanja naelektrisanja [Ma,H. i ostali, 2002].

Ukupna gustina struje na elektrodi na kojoj se odvija korozioni proces koji se sastoji od jedne anodne i jedne katodne reakcije, može se prema Wagner-Trudovoj teoriji prikazati kao zbir parcijalne anodne i parcijalne katodne gustine struje:

$$i(E) = i_a(E) + i_k(E) \dots \dots \dots (6.1.)$$

Anodna i katodna komponenta struje, su vektori suprotnog smera, pa se dogovorno anodna struja obeležava pozitivno, a katodna negativno. Zavisnost anodne i katodne komponente struje od elektrodnog potencijala E , prilikom polarizacije, može se u slučaju reakcija koje se nalaze pod aktivacijskom kontrolom prikazati funkcijom:

$$i_a(E) = i_{kor} e^{[\alpha_a z F (E - E_{kor}) / RT]} \dots \dots \dots (6.2.a)$$

$$i_k(E) = - i_{kor} e^{-[\alpha_k z F (E - E_{kor}) / RT]} \dots \dots \dots (6.2.b)$$

gdje su α_a i α_k tzv. koeficijenti prenosa.

Ukupna gustina struje na granici faza radna elektroda-elektrolit, na kojoj se odvija jedna anodna i jedna katodna reakcija opisana je Wagner – Trudovom jednačinom:

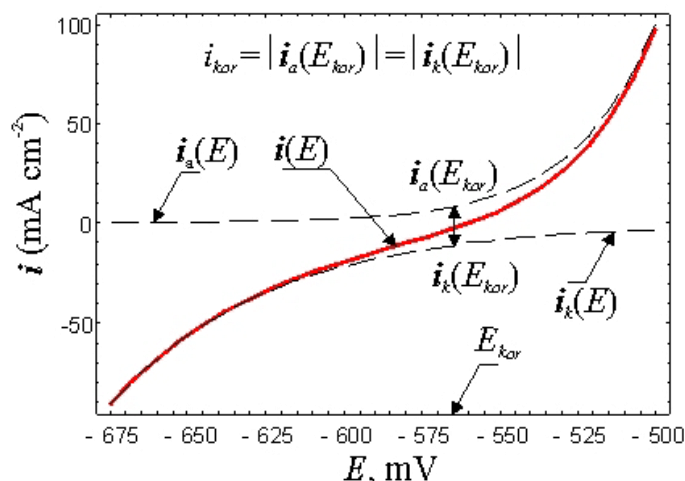
$$i(E) = i_{kor} \{ e^{[2.303(E - E_{kor}) / b_a]} - e^{-[2.303(E - E_{kor}) / b_k]} \} \dots \dots \dots (6.3)$$

gde su b_a i b_k Tafelove konstante:

$$b_a = (2.303RT) / (\alpha_a z F) \dots \dots \dots (6.4.a)$$

$$b_k = (2.303RT) / (\alpha_k zF) \dots \dots \dots (6.4.b)$$

Wagner – Trudovom jednačinom (6.3.) izražena je zavisnost gustine struje na granici faza metala i elektrolita od elektrodnog potencijala, tzv. polarizaciona kriva. Na slici (6.3.) prikazana je polarizaciona kriva konstruisana prema jednačini (6.3.), te krive parcijalne anodne i katodne gustine struje prema jednačinama (6.2.a) i (6.2.b). Vrednosti korozionih parametara za prikazane krive su: $E_{kor} = -560$ mV, $i_{kor} = 10$ mAcm⁻², $b_a = 60$ mVdek⁻¹ i $b_k = 120$ mVdek⁻¹.



Slika 6.3. Polarizaciona kriva konstruisana prema Wagner-Trudovoj jednačini i krive parcijalne anodne i katodne gustine struje

Wagner-Trudova jednačina, kao i eksperimentalno utvrđena zavisnost gustine struje od elektrodnog potencijala je nelinearna, pa je za određivanje korozionih parametara E_{kor} , i_{kor} , b_a i b_k potrebno koristiti metode nelinearnog prilagođavanja modela eksperimentalnim podacima. Stoga su značajna dva limesa Wagner-Trudove jednačine: limes malih napona polarizacije ($\Delta E \approx 0$) i limes velikih napona polarizacije ($|\Delta E| \gg 0$), koji omogućavaju određivanje korozionih parametara metodama linearnog prilagođavanja modela. Za male napone polarizacije ($\Delta E \approx 0$), jednačina (6.3.) može se u blizini korozionog potencijala razviti u Tejlorov red. Zanemarivanjem svih članova, osim prvog, dobija se izraz:

$$i = 2.303i_{kor} \cdot (1/b_a + 1/b_k) \cdot \Delta E \dots \dots \dots (6.5)$$

Diferenciranjem gornje jednačine po ΔE , dobija se izraz za recipročnu vrednost polarizacionog otpora R_p^{-1} :

$$(di / d\Delta E) = R_p^{-1} = 2.303i_{kor} [(b_a + b_k) / b_a \cdot b_k] \dots \dots \dots (6.6)$$

Gustina korozione struje može se izračunati upotrebom Štern-Gerijeve jednačine:

$$i_{kor} = [b_k \cdot b_a] / [2.3 \cdot (b_a + b_k) \cdot R_p] \dots \dots \dots (6.7)$$

gde je R_p -polarizaciona otpornost, [Otmačić, H., Stupnišek-Lisac, E., 2003].

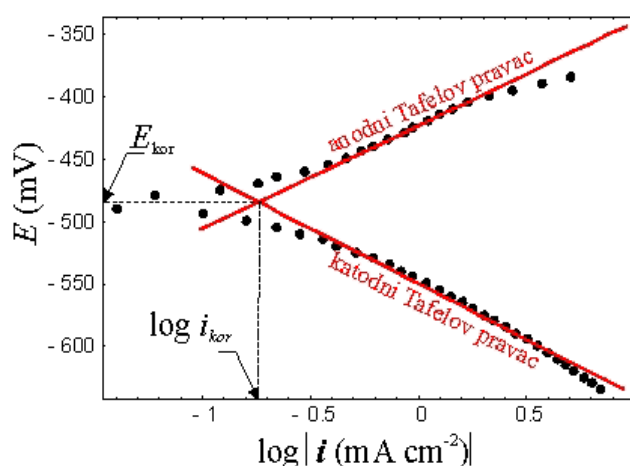
Iz modela proizlazi da je zavisnost gustine struje od potencijala linearna u teorijski uskom području oko korozionog potencijala. Iz nagiba pravca-linearne funkcije prilagođene izmerenim podacima, može se odrediti polarizacioni otpor. Polarizacioni otpor može se takođe, prema izrazu (6.6.) izračunati iz korozione struje i Tafelovih konstanti. U oblasti velikih anodnih prenapetosti ($\Delta E \gg 0$), katodna komponenta struje može se zanemariti pa je ukupna struja jednaka anodnoj komponenti iz izraza (6.3.). U oblasti velikih katodnih prenapetosti ($\Delta E \ll 0$), anodna komponenta struje iznosi približno nula, pa se

ukupna struja može aproksimirati katodnom komponentom struje iz izraza (6.3.). Logaritmovanjem izraza za parcijalne gustine struje dobijaju se jednačine Tafelovih pravaca:

$$E = E_{kor} + b_a \log(|i| / i_{kor}), \quad (\Delta E \gg 0) \dots \dots \dots (6.8.a)$$

$$E = E_{kor} - b_k \log(|i| / i_{kor}), \quad (\Delta E \ll 0) \dots \dots \dots (6.8.b)$$

Iz modela proizlazi da je odnos elektrodnog potencijala i logaritma gustine struje linearan u područjima dovoljno velikih anodnih, odnosno katodnih prenapetosti u odnosu na korozioni potencijal. U području vrlo velikih anodnih i katodnih elektrodnih prenapetosti zbog vrlo intenzivnog odvijanja elektrodnih procesa, prestaje važiti Wagner-Trudova jednačina, pa je u prikazanim polarizacionim krivama, (slika 6.4.), moguće uočiti dva ograničena linearna područja – tzv. Tafelova područja. Jedno se područje nalazi na anodnoj (jednačina (6.8.a)), a drugo na katodnoj (jednačina (6.8.b)) grani krive. Tafelove konstante b_a i b_k odgovaraju nagibima Tafelovih pravaca, a presek Tafelovih pravaca ima apscisu jednaku $\log|i_{kor}|$ i ordinatu jednaku E_{kor} .



Slika 6.4. Određivanje korozionih parametara iz polarizacionih merenja Tafelovom metodom

Izrazi, koji slede, predstavljaju brzinu gubitka mase (W) i brzinu smanjenja debljine uzorka (V) za bakar i sa malim odstupanjem mogu se primenjivati i za mesinge:

$$W = 8.952 \cdot (1/z) \cdot (A \cdot i) (=) \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h} \dots \dots \dots (6.9.)$$

$$V = 3.267 \cdot (1/z) \cdot (A \cdot i / \rho) (=) \text{ mm/god} \dots \dots \dots (6.10.)$$

$$V = W / \rho \cdot 0.365 \dots \dots \dots (6.11.)$$

gde su:

- A-atomska masa, g
- ρ -gustina metala, g/cm³
- i-gustina korozione struje, mA/cm²
- z-broj izmenjenih elektrona

Međusobni odnos između brzine korozije metala i gustine korozione struje, dat je kao [Tan, Y.S. i ostali, 2006]:

$$\text{brzina korozije (mmgod}^{-1}) = 0.00328 \cdot i_{kor} \cdot (M/\rho) \dots \dots \dots (6.12.)$$

gde su:

- i_{kor} -gustina korozione struje, mAcm⁻²
- ρ -gustina uzorka, gcm⁻³
- M-atomska masa metala, g

Određivanje stepena inhibiranja primenjenih inhibitora

Stepen inhibiranja dat je jednačinom (4.1.), [Ravichandran, R. i ostali, 2004; Park, H.G. i ostali, 2005]:

$$P = (j_a - j_a') / j_a \cdot 100 (=) \%$$

gde su:

$-j_a$ -brzina korozije metala u rastvoru bez inhibitora korozije

$-j_a'$ -brzina korozije metala u rastvoru sa inhibitorom korozije

Za sve primenjene inhibitore korozije stepen inhibiranja je određen na isti način. Brzine korozije (j_a i j_a') određene su aproksimacijom anodnog dela Tafelove krive do preseka sa korozionim potencijalom.

Prema [Zhang,D.Q. i ostali, 2003] brzina korozije (CR), može se izračunati i prema izrazu:

$$CR = (W_0 - W_1) / (A \cdot T) (=) \text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1} \dots\dots\dots(6.13.)$$

gde su:

$-W_0$ -težina uzorka pre eksperimenta, g

$-W_1$ -težina uzorka posle eksperimenta, g

$-A$ -površina uzorka, cm^2

$-T$ -vreme držanja uzorka potopljenog u ispitivani rastvor, h

7. REZULTATI, ANALIZA I DISKUSIJA REZULTATA

7.1. Koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4

Da bi se utvrdio uticaj $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvora Na_2SO_4 na koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28, snimljene su polarizacione krive za sve ispitivane uzorke, pri pH-vrednostima 2 i 5.5. Merenja su vršena od korozionog potencijala do potencijala od 1000mV(ZKE).

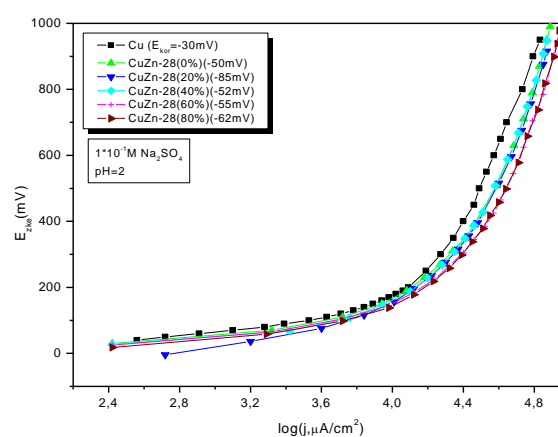
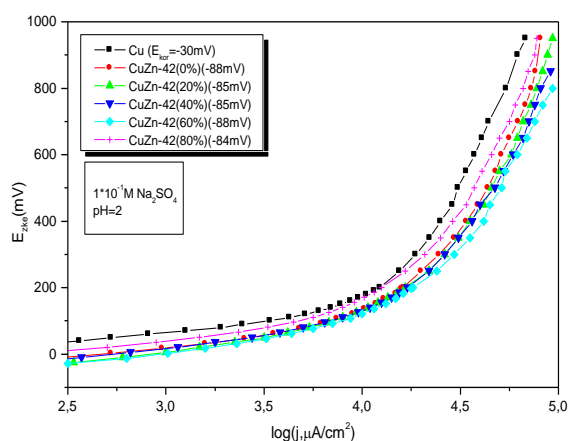
Nakon uranjanja elektrode u ispitivani rastvor, potencijal se „pomera” sa vremenom od negativnijih prema pozitivnijim vrednostima, na kojima se i ustaljuje, nakon 10-12 minuta. Korozioni potencijali za obe pH-vrednosti i sve ispitivane uzorke su negativni, sa time da je korozioni potencijal bakra najpozitivniji (tabela 7.1.). Najpozitivnije vrednosti za bakarnu elektrodu dobijene su i u radu [Sidot,E. i ostali, 2006], prilikom ispitivanja korozionih potencijala bakra, kalaja i bronz (Cu-10Sn) u rastvoru Na_2SO_4 .

Sa povećanjem pH-vrednosti rastvora, vrednosti korozionih potencijala „pomeraju” se prema negativnijim vrednostima. U radu [Telegdi,J. i ostali, 2005] vrednosti korozionog potencijala i gustina korozione struje, za bakarnu elektrodu u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvora Na_2SO_4 , pri pH-vrednosti rastvora 3.5, iznose: -26mV i $0.91\mu\text{A}/\text{cm}^2$, sa potpunom podudarnošću oblika polarizacionih krivi, kao što je i ovde prikazano.

Tabela (7.1.) Vrednosti za korozione potencijale (E_{kor}) i gustine korozionih struja (j_{kor}) za ispitivane mesinge u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , za dve pH-vrednosti

Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	$E_{kor}(\text{mV})$	-30	-88	-85	-85	-88	-84
	$j_{kor}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.51	0.681	0.738	0.767	0.912	0.668
pH=5.5	$E_{kor}(\text{mV})$	-28	-108	-89	-93	-88	-89
	$j_{kor}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.428	0.527	0.659	0.667	0.782	0.647
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$E_{kor}(\text{mV})$	-30	-50	-85	-52	-55	-62
	$j_{kor}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.51	0.613	0.708	0.753	0.871	0.749
pH=5.5	$E_{kor}(\text{mV})$	-28	-70	-70	-93	-80	-70
	$j_{kor}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.428	0.506	0.631	0.682	0.802	0.668

Na slikama (7.1. i 7.2.) date su zavisnosti gustina struje od potencijala za bakar, mesing CuZn-42 i mesing CuZn-28, a u tabeli (7.1.) date su i vrednosti gustina korozionih struja za sve ispitivane uzorke.



Slika 7.1. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-42 u $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , pri pH-vrednosti 2

Slika 7.2. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , pri pH-vrednosti 2

Ispitivani uzorci bakra i mesinga nalaze se u aktivnom stanju u celom opsegu ispitivanih potencijala, sa slabo izraženim procesom anodnog rastvaranja [Heidersbach, R., Verink, E.D., 1972; Beccaria, A.M. i ostali, 1987; Zou, J.Y. i ostali, 1997; Kunze, J. i ostali, 2004; Park, H.G. i ostali, 2005]. Pri vrednostima potencijala većim od +200 mV (ZKE) dolazi do manje promene u povećanju vrednosti gustina struje.

Vrednosti gustina korozionih struja najmanje su za bakarnu elektrodu, za obe pH-vrednosti rastvora.

Za mesing CuZn-42, vrednosti gustina korozionih struja povećavaju se sa povećanjem stepena deformacije (kao i za mesing CuZn-28) i smanjuju sa povećanjem pH-vrednosti rastvora (tabela 7.1.). 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 formiranjem zaštitnog CuO/Cu₂O filma, na površini mesinga [Rothenbecher, P., 1970; Mayanna, S.M., Setty, T.H.V., 1974; Burzynska, L. i ostali, 1992; Nunez, L. i ostali, 2005]. Za razliku od mesinga CuZn-42, gde je vrednost za j_{kor} kod mesinga sa stepenom deformacije od 80% najmanja, kod mesinga CuZn-28 to nije slučaj. Vrednosti za j_{kor} kod mesinga CuZn-28, sa stepenom deformacije od 80% niže su od vrednosti za j_{kor} za mesing CuZn-28 sa stepenima deformacije od 40% i 60%, za obe pH-vrednosti rastvora.

7.2. Koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz prisustvo Cu^{2+} -jona

Bakar(II)-jon ima važnu ulogu kod nastajanja naponske korozije mesinga u širokom opsegu pH-vrednosti rastvora [Alvarez, M.G. i ostali, 1984; Torchio, S., 1986; Guo, X.J. i ostali, 2002]. Uticaj Cu^{2+} -jona na proces korozije bakra i mesinga CuZn-42 i CuZn-28, ispitivan je dodatkom sledećih koncentracija Cu^{2+} -jona: $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ i $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, u rastvoru $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ Na_2SO_4 . Ispitivanja su vršena na pH-vrednostima: 2 i 5.5.

Pri pH-vrednosti 2, vrednosti korozionih potencijala su negativnije od vrednosti za E_{kor} za pH-vrednost 5.5, što se objašnjava izraženijim korozionim dejstvom nižih pH-vrednosti rastvora (tabela 7.2.).

Tabela (7.2.). Vrednosti korozionih potencijala za bakarnu elektrodu, u rastvoru Cu^{2+} -jona, za dve pH-vrednosti

Cu-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
2	-30	-14	-6	2	31
5.5	-28	-5	8	15	33

Kod mesinga CuZn-28 (tabela 7.3.), vrednosti za E_{kor} „pomeraju“ se prema pozitivnijim vrednostima sa povećanjem koncentracije Cu^{2+} -jona.

U odnosu na stepene deformacije mesinga CuZn-28, vrednosti za E_{kor} , nemaju pravilnu promenu i određenu zakonitost, što je pokazano i u radu [Li, W., Li, D. Y., 2005]. Uopšteno, može se zaključiti da sa povećanjem stepena deformacije opadaju vrednosti za korozione potencijale, što se može objasniti postojanjem dislokacija u metalu koja proizvodi površinu veće elektrohemijske aktivnosti, što rezultuje smanjenjem E_{kor} .

Tabela (7.3.). Vrednosti korozionih potencijala za mesing CuZn-28 za pet stepeni deformacije, u rastvoru Cu^{2+} -jona, za dve pH-vrednosti

CuZn-28 (0%)-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
2	-50	-43	-9	-8	20
5.5	-70	-23	3	8	24
CuZn-28 (20%)-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
2	-85	-38	-6	-9	20
5.5	-70	-19	-2	6	25
CuZn-28 (40%)-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
2	-52	-40	-19	5	13
5.5	-93	-24	-5	8	28
CuZn-28 (60%)-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
2	-55	-49	-20	-10	24
5.5	-80	-25	-20	4	25
CuZn-28 (80%)-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{MNa}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{MCu}^{2+}$
2	-62	-36	-10	0	24
5.5	-70	-25	0	7	27

Vrednosti za E_{kor} , kod CuZn-42 mesinga, „pomeraju“ se sa vremenom u pozitivniju oblast sa povećanjem koncentracije Cu^{2+} -jona (tabela 7.4.), pri čemu su najpozitivnije vrednosti pri koncentraciji Cu^{2+} -jona od $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$. Pozitivnije vrednosti za E_{kor} mesinga CuZn-28 od mesinga CuZn-42 (tabele 7.3. i 7.4.), mogu se objasniti većim sadržajem bakra u sastavu legure i lakšim formiranjem $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ filma [Torchio, S., 1981, 1986; Torchio, S, Mazza, F., 1986]. Povećani 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 $-0.54V$ [Milošev, I., 2007]. Takođe, povećane koncentracije cinka u mesingu menjaju hemijski sastav pasivnog filma na njegovoj površini, i od uobičajenog sastava filma Cu_2O/CuO dobija se film sastava $ZnO/Cu_2O/CuO$, sa povećanim sadržajem ZnO [Milošev, I., Strehblow, H.H., 2003]. U isto vreme, debljina sloja formiranog cink-oksida raste, dok debljina sloja bakar-oksida opada.

Tabela (7.4.). Vrednosti korozionih potencijala za mesing CuZn-42 za pet stepeni deformacije, u rastvoru Cu^{2+} -jona, za dve pH-vrednosti

CuZn-42 (0%)-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-2} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-2} MCu^{2+}$
2	-88	-53	-45	-30	-16
5.5	-108	-23	-9	-15	20
CuZn-42 (20%)-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-2} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-2} MCu^{2+}$
2	-85	-49	-25	-28	10
5.5	-89	-27	-27	-10	18
CuZn-42 (40%)-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-2} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-2} MCu^{2+}$
2	-85	-58	-37	-49	10
5.5	-93	-28	-35	-10	19
CuZn-42 (60%)-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-2} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-2} MCu^{2+}$
2	-88	-53	-40	-24	-10
5.5	-88	-23	-9	-15	18
CuZn-42 (80%)-elektroda					
pH	Rastvor				
	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-3} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-2} MCu^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1} MnNa_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-2} MCu^{2+}$
2	-84	-68	-43	-29	10
5.5	-89	-24	-26	-15	17

U tabeli (7.5.) date su vrednosti gustina korozionih struja i korozionih potencijala za mesing CuZn-42, za različite koncentracije Cu^{2+} -jona, za dve pH-vrednosti.

Najmanje vrednosti gustina korozionih struja su kod Cu-elektrode. Povećanje pH-vrednosti rastvora i 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 (Cu_2O/CuO) na površini elektrode. U ovom slučaju, veliki stepen deformisanosti elektrode ima inhibitorški efekat na proces korozije.

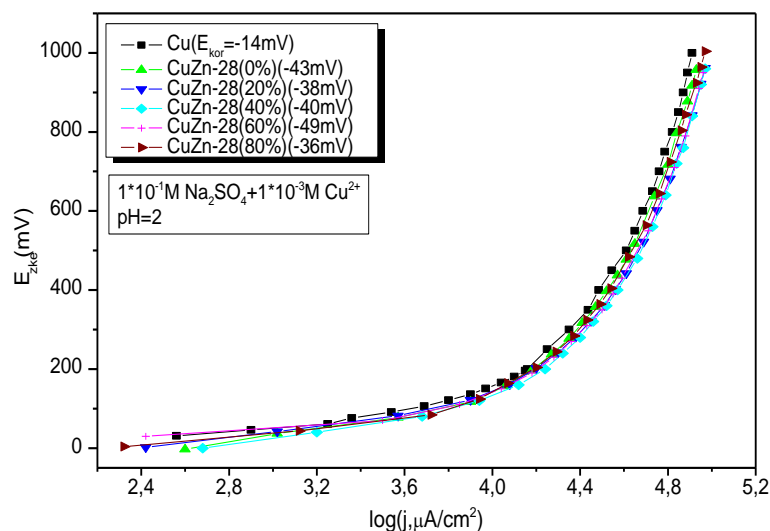
Tabela (7.5.). Vrednosti gustina korozionih struja i korozionih potencijala za mesing CuZn-42, za različite koncentracije Cu^{2+} -jona, za dve pH-vrednosti

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1·10 ⁻³ M Cu ²⁺							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-14	-53	-49	-58	-53	-68
	j _{kor} (mA/cm ²)	0.679	0.817	0.865	0.981	1.121	0.745
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-5	-23	-27	-28	-23	-24
	j _{kor} (mA/cm ²)	0.653	0.702	0.738	0.863	0.907	0.69
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻³ M Cu ²⁺							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-6	-45	-25	-37	-40	-43
	j _{kor} (mA/cm ²)	0.711	0.935	1.092	1.134	1.218	0.912
pH=5.5	E _{kor} (mV)	8	-9	-27	-35	-9	-26
	j _{kor} (mA/cm ²)	0.667	0.807	0.872	0.958	1.092	0.806
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1·10 ⁻² M Cu ²⁺							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	2	-30	-28	-49	-24	-29
	j _{kor} (mA/cm ²)	0.867	1.057	1.17	1.304	1.342	1.015
pH=5.5	E _{kor} (mV)	15	-15	-10	-10	-15	-15
	j _{kor} (mA/cm ²)	0.784	0.927	0.994	1.032	1.125	0.878
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻² M Cu ²⁺							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	31	-16	10	10	-10	10
	j _{kor} (mA/cm ²)	0.947	1.238	1.333	1.378	1.448	1.211
pH=5.5	E _{kor} (mV)	33	20	18	19	18	17
	j _{kor} (mA/cm ²)	0.804	0.958	1.045	1.132	1.164	0.919

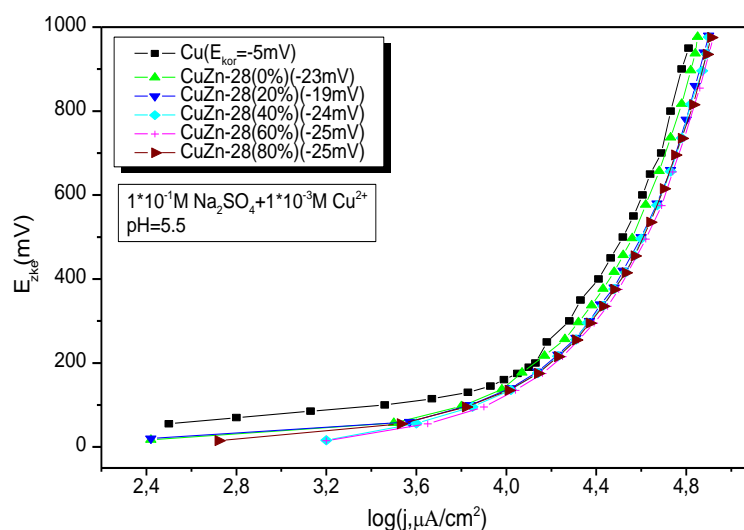
Na slikama (7.3. i 7.4.) date su polarizacione krive za mesing CuZn-28 u 1·10⁻¹M rastvoru Na₂SO₄, uz dodatak Cu^{2+} -jona u koncentraciji od 1·10⁻³M, za dve pH-vrednosti, dok su vrednosti gustina korozionih struja, za sve ispitivane uzorke, date u tabeli (7.6.).

Tabela (7.6.). Vrednosti korozionih potencijala i gustina korozionih struja za mesing CuZn-28, za različite koncentracije Cu^{2+} -jona, za dve pH-vrednosti

$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-3} \text{M Cu}^{2+}$							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$E_{\text{kor}}(\text{mV})$	-14	-43	-38	-40	-49	-36
	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.679	0.731	0.86	0.967	1.061	0.901
pH=5.5	$E_{\text{kor}}(\text{mV})$	-5	-23	-19	-24	-25	-25
	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.653	0.726	0.805	0.926	0.969	0.875
$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{M Cu}^{2+}$							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$E_{\text{kor}}(\text{mV})$	-6	-9	-6	-19	-20	-10
	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.711	0.894	1.037	1.122	1.174	1.057
pH=5.5	$E_{\text{kor}}(\text{mV})$	8	3	-2	-5	-20	0
	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.667	0.84	0.911	1.076	1.16	0.898
$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-2} \text{M Cu}^{2+}$							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$E_{\text{kor}}(\text{mV})$	2	-8	-9	5	-10	0
	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.867	0.957	1.153	1.272	1.304	1.141
pH=5.5	$E_{\text{kor}}(\text{mV})$	15	8	6	8	4	7
	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.784	0.944	1.08	1.143	1.226	0.993
$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{M Cu}^{2+}$							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$E_{\text{kor}}(\text{mV})$	31	20	20	13	24	24
	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.947	1.152	1.246	1.299	1.394	1.231
pH=5.5	$E_{\text{kor}}(\text{mV})$	33	24	25	28	25	27
	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.804	0.968	1.227	1.254	1.287	1.115



Slika 7.3. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-28 u rastvoru $1 \cdot 10^{-3} \text{M Cu}^{2+}$ -jona, pri pH-vrednosti 2



Slika 7.4. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-28 u rastvoru $1 \cdot 10^{-3} \text{M Cu}^{2+}$ -jona, pri pH-vrednosti 5.5

Na osnovu svega napred iznetog može se zaključiti sledeće:

1. Inhibitorski efekat na koroziju ima stepen deformacije od 80% mesinga CuZn-42, dok kod mesinga CuZn-28 to nije slučaj.
2. Formirani $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ film je nestabilniji u rastvoru sa pH-vrednošću 2 nego sa pH-vrednošću 5.5, što uzrokuje veće vrednosti za gustine korozionih struja. U radu [El-Mahdy, G.A, 2005A] 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. Povećanje pH-vrednosti rastvora i smanjenje koncentracije Cu^{2+} -jona i stepena deformacije dovodi do smanjenja vrednosti za j_{kor} , za sve ispitivane elektrode.
4. Ispitivanja su pokazala da su vrednosti gustina korozionih struja kod mesinga CuZn-28 za pH-vrednost 2 niže od istih za mesing CuZn-42, odnosno, više za pH-vrednost 5.5. 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 [Hoar, T.P., Booker, C.J.L., 1965; Torchio, S., Mazza, F., 1986; Krstulović, Lj., Kulušić, B., 1996].

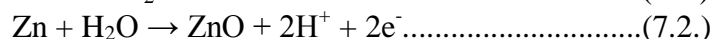
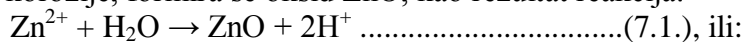
5. Najveće vrednosti za j_{kor} , u svim rastvorima, ima mesing CuZn-28(60%).
6. Povećane vrednosti za j_{kor} rezultat su početnog stadijuma procesa decinkacije i odlaska cinka u rastvor sa površine mesinga.

7.3. Koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}$ M rastvoru Na_2SO_4 uz prisustvo hloridnih jona

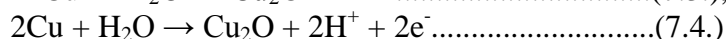
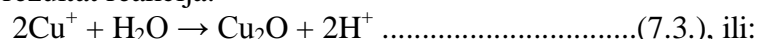
Hloridni joni mogu imati stimulativnu ili inhibitorsku ulogu u procesu korozije mesinga [Torchio, S., 1986]. Stimulativna uloga je primećena onda kada su u posmatranim uslovima prisutni CuCl i Cu_2O -filmovi, ili u uslovima u kojima je Cu_2O film termodinamički stabilan, ali prisustvo kritične količine hloridnih jona podstiče narušavanje njegove strukture [Nunez, L. i ostali, 2005]. Prema literaturnim podacima [Hoar, T.P., Booker, C.J.L., 1965; Torchio, S., 1986; Torchio, S., Mazza, F., 1986; Krstulović, Lj., Kulušić, B., 1996], inhibitorski efekat na proces korozije mesinga u neutralnom amonijačnom rastvoru, ima koncentracija hloridnih jona od $8 \cdot 10^{-3}$ M. Za rastvor $1 \cdot 10^{-1}$ M Na_2SO_4 , uz dodatak Cu^{2+} i Cl^- jona, ispitivanja su pokazala da je najveća korozija mesinga 63Cu-37Zn pri koncentraciji Cl^- jona od $5 \cdot 10^{-3}$ N, dok je inhibitorsko dejstvo prisutno pri višim koncentracijama hloridnih jona. U jako kiselim rastvorima (pH-vrednosti 1.5-3.5), kada je koncentracija hloridnih jona manja od $1 \cdot 10^{-2}$ N, inhibitorsko dejstvo hloridnih jona nije izraženo, ali sa povećanjem koncentracije hloridnih jona polarizacione krive pokazuju prisustvo anodnog inhibiranja.

Kinetika i mehanizam anodnog rastvaranja mesinga i formiranje filma u hloridnom rastvoru, može se objasniti jednačinama [Warraky, A.A., 1997; Tamil Selvi, S. i ostali, 2003; Ravichandran, R. i ostali, 2004; Ravichandran, R., Rajendran, N., 2005A]:

- u početnom stadijumu korozije, formira se oksid ZnO, kao rezultat reakcija:



i formira se oksid Cu_2O kao rezultat reakcija:



Nakon što površina mesinga postane prekrivena jedinjenjima ZnO i Cu_2O , dolazi do formiranja CuCl-filma na površini, reakcijom:



Taj film može biti podvrgnut disproporcionalnoj reakciji:



ili procesu rastvaranja formiranog $CuCl_2^-$ -kompleksa:



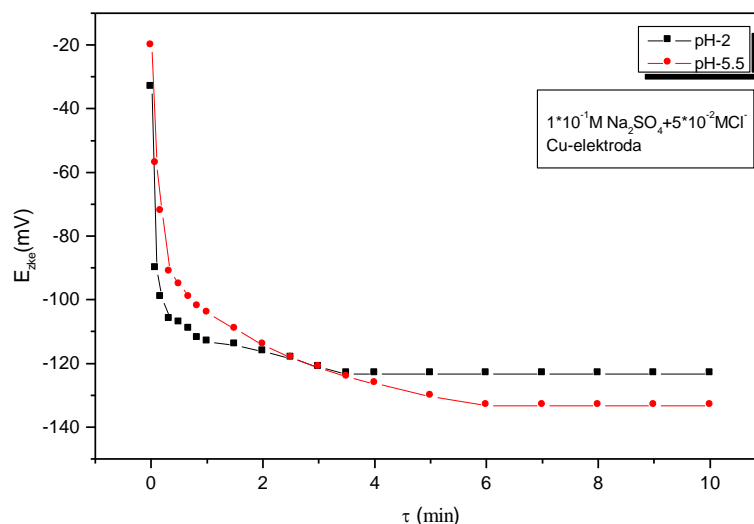
U ovom radu dati su rezultati elektrohemijskih ispitivanja ponašanja mesinga u rastvorima hloridnih jona. Na osnovu dobijenih rezultata doneti su i zaključci o korozionom i inhibitorskom ponašanju mesinga, u ispitivanim rastvorima, na pH-vrednostima 2 i 5.5.

Prilikom uspostavljanja korozionih potencijala, potencijali se ustaljuju u zavisnosti od vrste elektrode, pH-vrednosti rastvora i koncentracije hloridnih jona, na sledeći način:

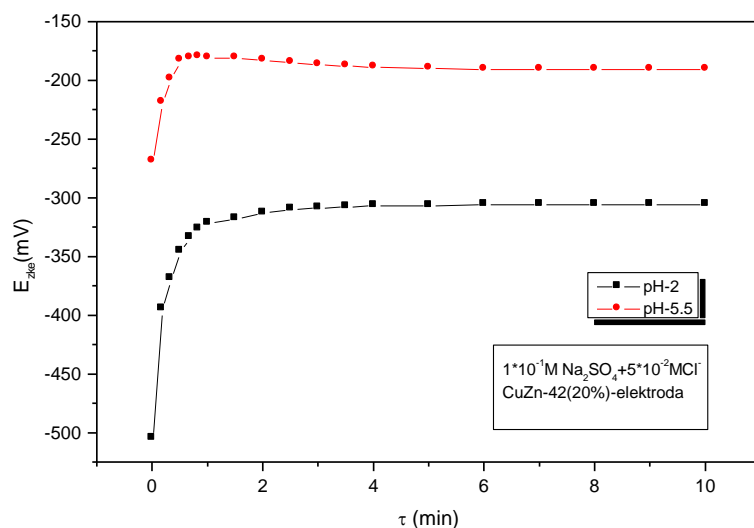
-Cu-elektroda: za obe pH-vrednosti i za sve koncentracije hloridnih jona, potencijali se sa vremenom „pomeraju“ od pozitivnijih prema negativnijim vrednostima, gde se nakon 8-10 minuta i ustaljuju (slika 7.5.).

-CuZn-42-elektrode: za obe pH-vrednosti rastvora i za sve koncentracije hloridnih jona, potencijali se sa vremenom „pomeraju“ od negativnijih prema pozitivnijim vrednostima, gde se nakon 8-10 minuta i ustaljuju (slika 7.6.).

-CuZn-28-elektrode: za pH-vrednost 2 i sve koncentracije hloridnih jona, kao i za pH-vrednost 5.5 za koncentracije hloridnih jona: $5 \cdot 10^{-2}$ M, $1 \cdot 10^{-1}$ M, $5 \cdot 10^{-1}$ M i 1.0M, vrednosti potencijala se sa vremenom „pomeraju“ iz pozitivnijih prema negativnijim vrednostima, gde se i ustaljuju nakon 8-10 minuta.

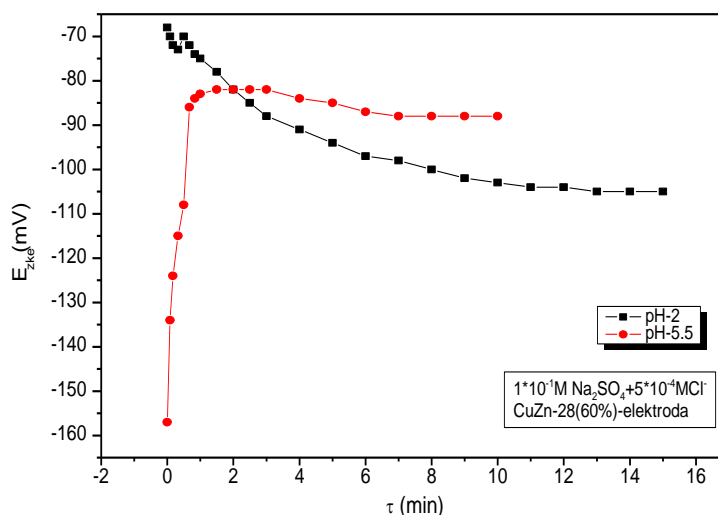


Slika 7.5. Uspostavljanje korozivnih potencijala za Cu-elektrodu, u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cl^- -jona, za obe pH-vrednosti

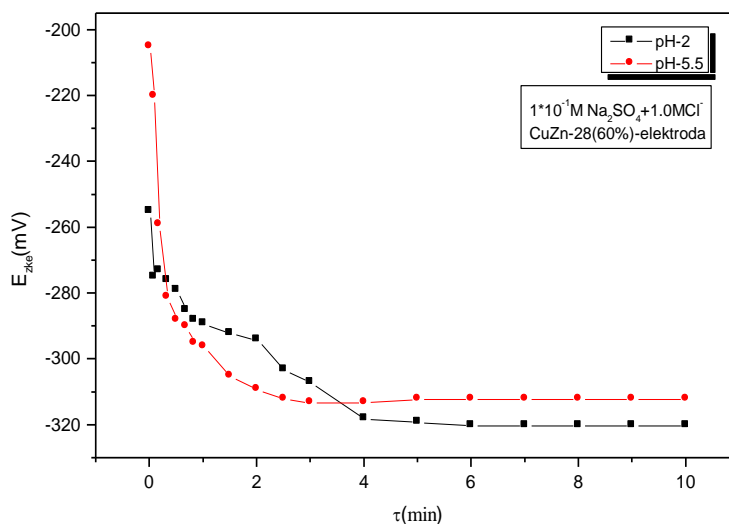


Slika 7.6. Uspostavljanje korozivnih potencijala za CuZn-42(20%)-elektrodu, u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cl^- -jona, za obe pH-vrednosti

Za najnižu koncentraciju hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ i pH-vrednost rastvora 5.5, vrednosti potencijali se sa vremenom „pomeraju“ od negativnijih prema pozitivnijim vrednostima, a za pH-vrednost 2 od pozitivnijih prema negativnijim vrednostima (slika 7.7.). Za pH-vrednosti 2 i 5.5 i najveću koncentraciju hloridnih jona od 1.0M , potencijali elektrode CuZn-28(60%) se sa vremenom „pomeraju“ od pozitivnijih prema negativnijim vrednostima (slika 7.8.).



Slika 7.7. Uspostavljanje korozivnih potencijala za CuZn-28(60%)-elektrodu, u rastvoru $5 \cdot 10^{-4}$ M Cl⁻-jona, za obe pH-vrednosti



Slika 7.8. Uspostavljanje korozivnih potencijala za CuZn-28(60%)-elektrodu, u rastvoru 1.0 M Cl⁻-jona, za obe pH-vrednosti

Oblik polarizacionih krivi za mesing CuZn-28, pri nižim koncentracijama hloridnih jona ($5 \cdot 10^{-4}$ M i $5 \cdot 10^{-3}$ M) i za pH-vrednost rastvora 5.5, isti je kao za i mesing CuZn-42, dok se pri većim koncentracijama hloridnih jona ($5 \cdot 10^{-2}$ M, $1 \cdot 10^{-1}$ M, $5 \cdot 10^{-1}$ M i 1.0 M), za obe pH-vrednosti rastvora, polarizacione krive istog su oblika kao i za bakarnu elektrodu, što se može objasniti povećanim sadržajem bakra u datoj leguri. Vrednosti za korozivne potencijale, za sve ispitivane rastvore i elektrode i obe pH-vrednosti, date su u tabelama (7.7. i 7.8.).

Tabela (7.7.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-42 u rastvorima hloridnih jona, za dve pH-vrednosti

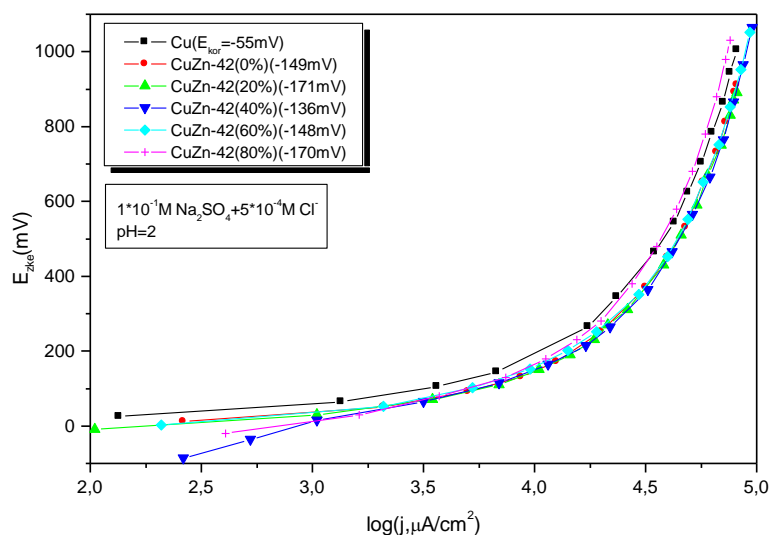
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻⁴ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-55	-149	-171	-136	-148	-170
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-55	-155	-150	-160	-150	-165
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻³ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-61	-195	-188	-160	-170	-220
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-60	-160	-175	-163	-158	-173
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 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
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-108	-210	-190	-234	-184	-237
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-150	-244	-233	-235	-245	-246
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-160	-202	-190	-198	-196	-195
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-243	-310	-305	-305	-302	-304
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-250	-300	-290	-293	-304	-288
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0 M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-273	-335	-330	-330	-330	-333
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-283	-320	-340	-345	-340	-322

Tabela (7.8.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 u rastvorima hloridnih jona, za dve pH-vrednosti

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻⁴ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-55	-100	-100	-98	-105	-116
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-55	-78	-85	-88	-88	-78
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻³ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-61	-135	-115	-115	-137	-144
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-60	-125	-115	-122	-100	-117
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻² M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-145	-175	-170	-155	-178	-190
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-108	-195	-200	-185	-200	-210
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1·10 ⁻¹ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-150	-202	-200	-170	-220	-222
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-160	-202	-220	-215	-240	-200
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻¹ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-243	-280	-266	-278	-283	-287
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-250	-287	-290	-270	-282	-276
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-273	-305	-300	-293	-320	-320
pH=5.5	E _{kor} (mV)	-283	-302	-307	-310	-312	-310

Dobijene vrednosti za korozione potencijale, za koncentracije hloridnih jona: 5·10⁻²M, 1·10⁻¹M i 1.0M, u potpunosti se podudaraju sa rezultatima prikazanim u radu [El-Sherif,R.M. i ostali, 2004]. Korozioni potencijali za mesing CuZn-42 imaju negativnije vrednosti za sve koncentracije hloridnih jona i obe pH-

vrednosti rastvora, od mesinga CuZn-28. U 0.6M rastvoru NaCl, povećanje koncentracije cinka u mesingu, dovodi do „pomeranja“ korozionih potencijala u negativniju oblast, što je u saglasnosti sa ovde dobijenim rezultatima [L'Hostis, V. i ostali, 2003; Chen, Z.Y. i ostali, 2008, Aabd El Aal, E.E, 2008]. Za polarizacione krive na slici (7.9.) karakteristično je da najmanje vrednosti gustina korozionih struja ima Cu-elektroda (tabela 7.9.). Sa povećanjem stepena deformacije rastu i vrednosti gustina korozionih struja mesinga, pri čemu su najveće kod mesinga CuZn-42(60%). Od ispitivanih mesinganih elektroda najmanje vrednosti za j_{kor} , pri pH-vrednostima rastvora 2 i 5.5, ima mesingana elektroda CuZn-42(80%) [Avramović, Z., Antonijević M., 2004, Antonijević, M., Avramović, Z., 2012].



Slika 7.9. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-42 u rastvoru $5 \cdot 10^{-4}$ M Cl⁻-jona, pri pH-vrednosti 2

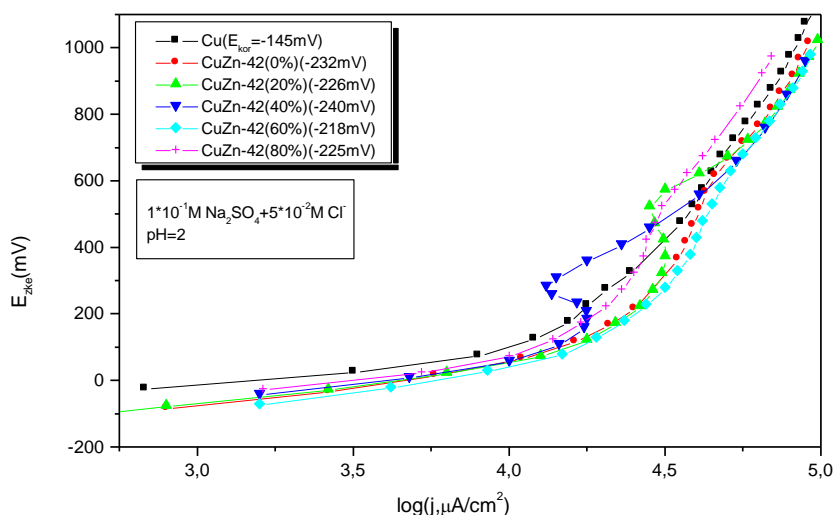
Tabela (7.9.) Vrednosti gustina korozionih struja za mesing CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracija $5 \cdot 10^{-4}$ M i $5 \cdot 10^{-3}$ M Cl⁻-jona

1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻⁴ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	j_{kor} (mA/cm ²)	0.727	1.04	1.108	1.166	1.42	1.035
pH=5.5	j_{kor} (mA/cm ²)	0.682	0.748	0.761	0.794	0.951	0.731
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻³ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	j_{kor} (mA/cm ²)	0.988	1.298	1.585	1.688	1.721	1.278
pH=5.5	j_{kor} (mA/cm ²)	0.818	1.003	1.076	1.292	1.343	0.994

Na kraju procesa polarizacije na ispitivanim elektrodama uočen je beli talog ispod koga su tamna zatamnjenja, ali ne u obliku taloga.

Prilikom ispitivanja korozionog ponašanja ispitivanih uzoraka mesinga u rastvoru sa koncentracijom hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-2}$ M, uočeno je postojanje strujnih vrhova na anodnim polarizacionim krivama

(slika 7.10.). Najizraženiji strujni vrh je kod elektrode CuZn-42(40%), dok kod drugih ispitivanih elektroda strujni vrhovi su „razvučeni“ i više imaju oblik „platoa“ [Flatt,R.K., Brook,P.A., 1971]. Koncentracija Cl^- -jona od $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ i niska pH-vrednost rastvora, predstavljaju kritične vrednosti za nastanak strujnih vrhova, odnosno dolazi do formiranja filma bakar-oksida i hlora-kompleksa na površinama ispitivanih uzoraka: CuO , Cu_2O , CuCl , CuOCl [Nunez,L. I ostali, 2005]. Na kraju polarizacije, na svim elektrodama, uočeno je postojanje belog taloga, kao pokazatelja procesa decinkacije [El-Mahdy,G.A., 2005A, Marshakov,I.K, 2005].



Slika 7.10. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-42 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cl^- -jona, pri pH- vrednosti 2

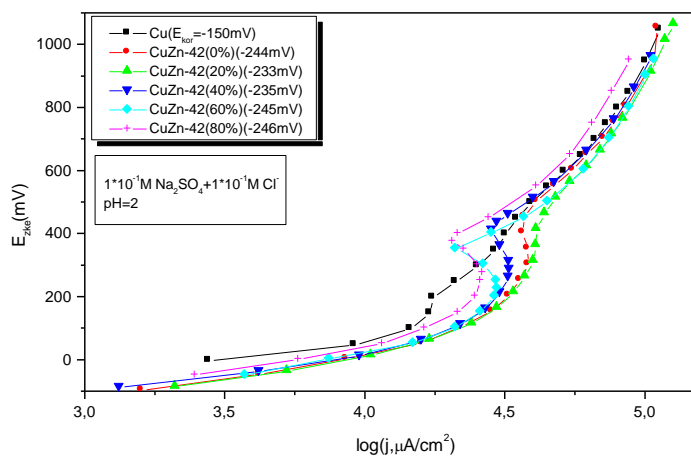
Najmanja vrednost gustine korozione struje (tabela 7.10.) je kod Cu-elektrode, pri čemu, kod mesinganih elektroda vrednosti za j_{kor} rastu sa povećanjem stepena deformacije do 60%, dok najmanju vrednost za j_{kor} ima CuZn-42(80%), što se objašnjava inhibitorskim efektom povećanog stepena deformacije. Sa smanjenjem pH-vrednosti rastvora, vrednosti za j_{kor} se povećavaju.

Tabela (7.10.). Vrednosti gustina korozionih struja za mesing CuZn-42, u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cl^- jona, za dve pH-vrednosti

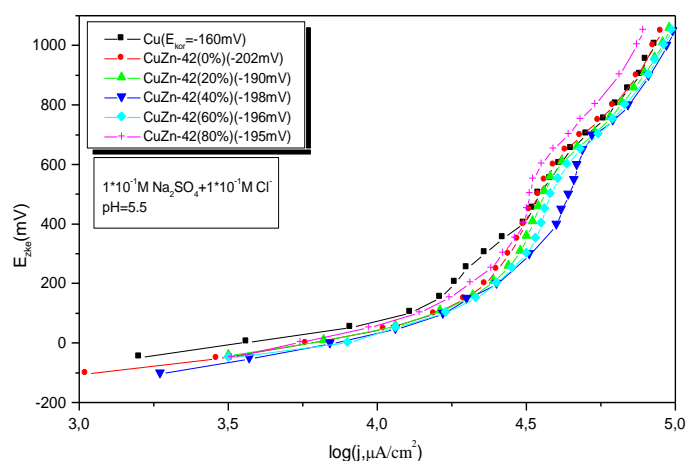
		$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{M Cl}^-$					
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.678	1.083	1.122	1.182	1.197	1.008
pH=5.5	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.598	0.744	0.866	0.912	0.942	0.624

Za koncentraciju Cl^- -jona od $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, pri pH-vrednosti 2, vrednosti za gustine korozionih struja su manje od nižih koncentracija hloridnih jona ($5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ i $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$). Ovde se radi o inhibitorskom efektu većih koncentracija hloridnih jona na proces korozije mesinga.

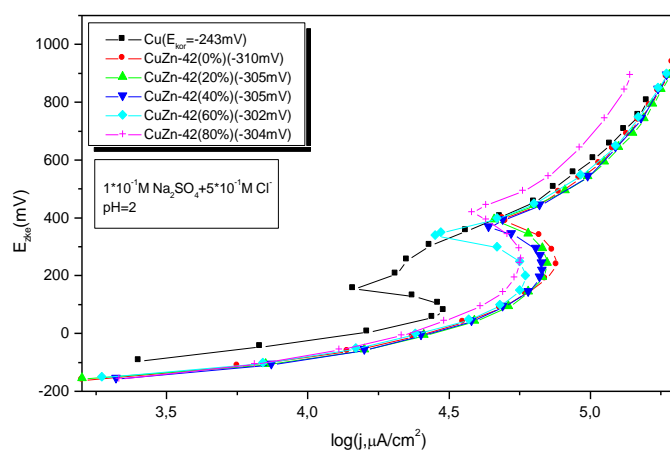
Dalje povećanje koncentracija hloridnih jona na $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$, $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ i 1.0M , za obe pH-vrednosti rastvora (slike: 7.11, 7.12, 7.13 i 7.14) dovodi do povećanja vrednosti gustina struje u odnosu na niže koncentracije ($5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$). Strujni vrhovi na anodnim polarizacionim krivama postaju izraženiji, što je uzorkovano formiranjem filma oksida bakra i bakar hloridnog kompleksa na površini ispitivanih uzoraka.



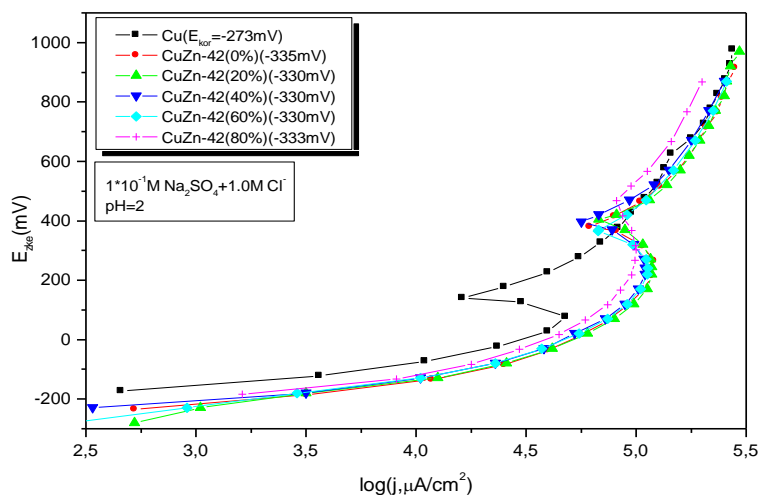
Slika 7.11. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-42 u rastvoru $1 \cdot 10^{-1}$ M Cl⁻-jona, pri pH-vrednosti 2



Slika 7.12. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-42 u rastvoru $1 \cdot 10^{-1}$ M Cl⁻-jona, pri pH-vrednosti 5.5



Slika 7.13. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-42 u rastvoru $5 \cdot 10^{-1}$ M Cl⁻-jona, pri pH-vrednosti 2



Slika 7.14. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-42 u rastvoru 1.0M Cl⁻-jona, pri pH-vrednosti 2

Za sve ispitivane koncentracije hloridnih jona, takođe, karakteristično je da sa njenim povećanjem i povećanjem stepena deformacije ispitivanih uzoraka mesinga, povećavaju se i vrednosti gustina korozionih struja (tabele: 7.11, 7.12 i 7.13).

Tabela (7.11.). Vrednosti gustina korozionih struja za mesing CuZn-42, u rastvoru 1·10⁻¹M Cl⁻-jona

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1·10 ⁻¹ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	j _{kor} (mA/cm ²)	0.921	1.485	1.56	1.604	1.662	1.475
pH=5.5	j _{kor} (mA/cm ²)	0.76	1.226	1.258	1.297	1.315	1.169

Tabela (7.12.). Vrednosti gustina korozionih struja za mesing CuZn-42, u rastvoru 5·10⁻¹M Cl⁻ jona

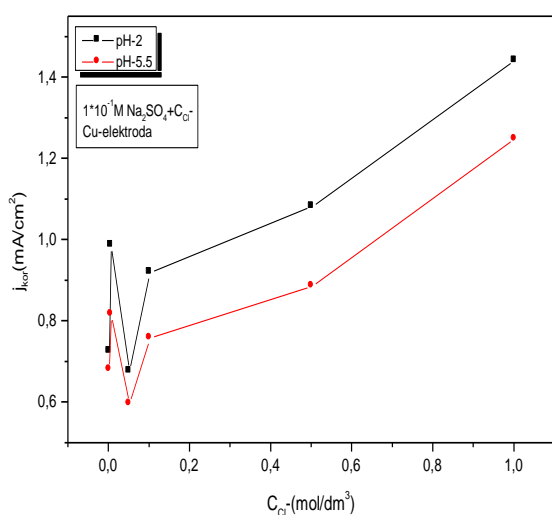
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻¹ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	j _{kor} (mA/cm ²)	1.083	1.553	1.598	1.878	2.269	1.488
pH=5.5	j _{kor} (mA/cm ²)	0.887	1.293	1.415	1.834	1.987	1.264

Tabela (7.13.). Vrednosti gustina korozionih struja za mesing CuZn-42, u rastvoru 1.0M Cl⁻-jona

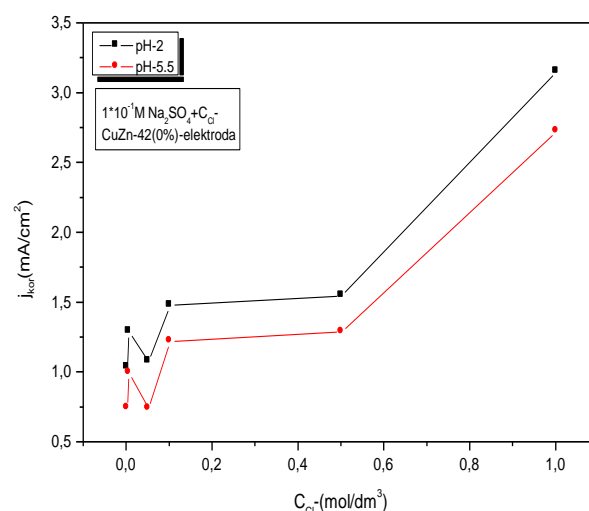
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	j _{kor} (mA/cm ²)	1.442	3.158	3.49	3.752	4.11	3.005
pH=5.5	j _{kor} (mA/cm ²)	1.25	2.729	3.251	3.427	3.788	2.665

Najveća vrednost gustine korozijske struje je kod mesinga sa stepenom deformacije od 60%, u svim ispitivanim koncentracijama hloridnih jona, za obe pH-vrednosti. Najmanje vrednosti gustina korozijskih struja imaju mesing sa stepenom deformacije od 80% i bakarna elektroda. U odnosu na rastvor sa koncentracijom hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (tabela 7.9.), u rastvoru sa koncentracijom hloridnog jona od $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ (tabela 7.11.), veće vrednosti za j_{kor} imaju sledeće elektrode mesinga CuZn-42: 0% i 80%, dok manje vrednosti za j_{kor} imaju bakarna elektroda i elektrode mesinga CuZn-42: 20%, 40% i 60%, što znači da su ove četiri elektrode inhibirane čak i sa koncentracijom hloridnih jona od $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.

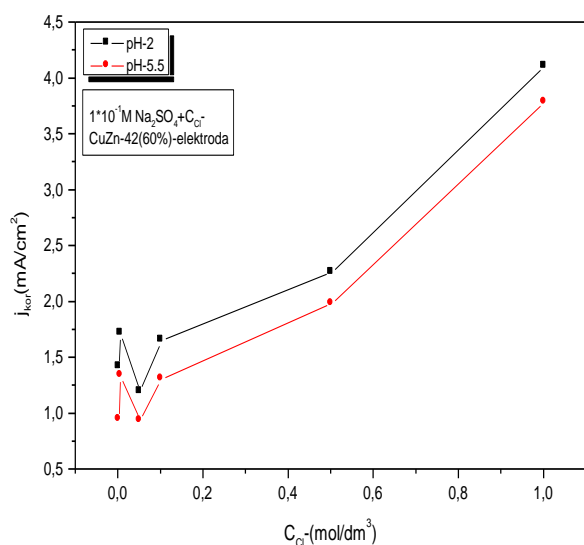
Na slikama (7.15, 7.16, 7.17 i 7.18.) date su zavisnosti gustina korozijskih struja od koncentracije hloridnih jona ($5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-1}$ i 1.0 M), za bakarnu i elektrode mesinga CuZn-42(0%, 60% i 80%).



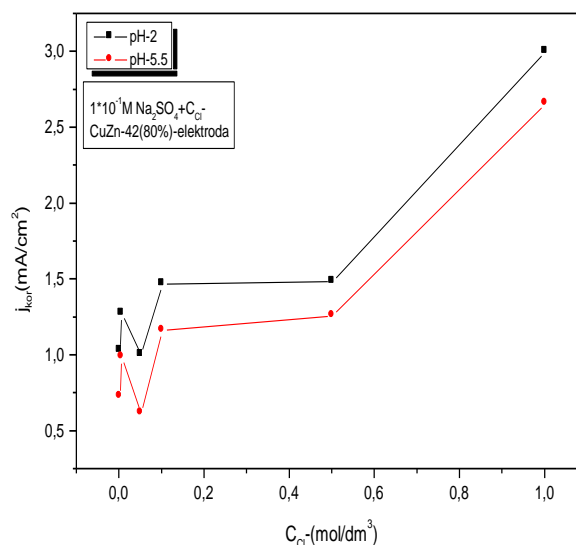
Slika 7.15. Zavisnost gustine korozijske struje od koncentracije hloridnih jona, za Cu-elektrodu



Slika 7.16. Zavisnost gustine korozijske struje od koncentracije hloridnih jona, za mesing CuZn-42(0%)



Slika 7.17. Zavisnost gustine korozijske struje od koncentracije hloridnih jona, za mesing CuZn-42(60%)



Slika 7.18. Zavisnost gustine korozijske struje od koncentracije hloridnih jona, za mesing CuZn-42(80%)

Sa prikazanih grafika uočava se inhibitorski efekat hloridnih jona u koncentracijama $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ i $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$, u odnosu na rastvore sa koncentracijom hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, a delom i u odnosu na rastvor sa koncentracijom hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$. Takođe, pH-vrednost 2, daje veće vrednosti gustina korozionih struja za sve ispitivane elektrode, u odnosu na pH-vrednost 5.5.

Zaključak:

-Najmanje vrednosti za j_{kor} , u svim ispitivanim rastvorima ima bakarna elektroda.

-Postoji velika sličnost između polarizacionih krivi bakra, mesinga CuZn-42 i mesinga CuZn-28, što su u svojim istraživanjima ustanovili i Wilde i Teterin [Wilde,B., Teterin,G.A., 1967], pri čemu se razlikuju vrednosti gustina struja.

-Proces decinkacije prisutan je na svim ispitivanim koncentracijama hloridnih jona, na obe pH-vrednosti. Postojanje belog taloga (ZnO) kao i tamnih zatamnjenja na površini mesinga, sigurni su pokazatelji procesa decinkacije. Cink-oksidi nastaje oksidacijom cinka koji je napustio površinu mesinga, dok su tamna zatamnjenja rezultat formiranja Cu_2O -CuCl filma [L'Hostis,V.L. i ostali, 2003; El-Sherif,R.M. i ostali, 2004; Kear,G. i ostali, 2004; Nunez,L. i ostali, 2005]. Tok anodnih polarizacionih krivi pokazuje da anodno rastvaranje mesinga počinje inicijalnim rastvaranjem prvenstveno cinka, a zatim i bakra, zavisno od potencijala. Ova zapažanja u skladu su sa rezultatima autora [Sieradzki,K., Kim,J.S., 1987; Newman,R.C., Shahrabi,T., 1988; El-Rehim,S.S.A. i ostali, 1995], da se proces decinkacije mesinga u rastvorima sa hloridnim jonima odvija selektivnim rastvaranjem reaktivnije komponente (cinka), na šta se nadovezuje površinska difuzija stabilnije komponente (bakra). U radu [De Sanchez,S.R., Schiffrin,D.J., 1988] naznačeno je da je formiranje zaštitnih filmova na mesingu u rastvorima hlorida zavisno od ravnoteže difuzije Cu(I)-hloro kompleksa nastalog primarnom anodnom reakcijom: $\text{Cu} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_2^- + e^-$, i reakcijom taloženja: $2\text{CuCl}_2^- + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl}^-$. Izrazita rastvorljivost Cu(I)-hloro kompleksa stvara uslove za odvijanje procesa decinkacije mesinga u rastvorima hlorida.

-Nagli pad vrednosti gustina struje, odmah nakon strujnog vrha, objašnjava se postojanjem Cu_2O /CuCl filma i prevođenjem elektrode u pasivnu oblast.

-Od mesinganih elektroda, najmanju vrednost za j_{kor} , u svim rastvorima ima mesing CuZn-42 sa stepenom deformacije od 80%. Stepem deformacije od 80% ima inhibitorski efekat na procese korozije i decinkacije mesinga CuZn-42 [Avramović,Z., Antonijević,M., 2004]. Rothenbecher [Rothenbecher,P., 1970] je uočio inhibitorski efekat stepena deformacije od 50% hladno-deformisanih mesinga 70Cu-30Zn i 63Cu-37Zn, u odnosu na nedeformisane uzorke mesinga. Mayanna i Setty [Mayanna,S.M., Setty,T.H.V., 1974] su ekstrapolacijom Tafelovih pravi ustanovili da nedeformisani mesing 60Cu-40Zn ima veću brzinu korozije ($155 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) od mesinga 60Cu-40Zn sa stepenom deformacije od 50% ($50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

-Povećanje stepena deformacije dovodi do porasta vrednosti gustina korozionih struja.

-Najveću vrednost za j_{kor} ima mesing CuZn-42 sa stepenom deformacije od 60%.

-Inhibitorski efekat hloridnih jona uočen je za koncentracije od $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ i $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$. Uhlig i saradnici [Uhlig,H. i ostali, 1975], našli su da je koncentracija hloridnih jona od $4 \cdot 10^{-2} \text{N}$ optimalna za inhibiranje procesa korozije mesinga 63Cu-37Zn. Hloridni joni mogu uticati na stabilnost Cu_2O filma, pri čemu može doći do promene zaštitne karakteristike termodinamički stabilnog Cu_2O filma, najverovatnije ulaskom hloridnog jona u kristalnu rešetku Cu_2O filma [Nunez,L. i ostali, 2005]. U radu [Dinnappa,R.K., Mayanna,S.M., 1987] pokazano je da koncentracija hloridnih jona od $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ima inhibitorski efekat na proces korozije mesinga 60Cu-40Zn, u odnosu na koncentraciju hloridnih jona od $1 \cdot 10^{-6} \text{M}$.

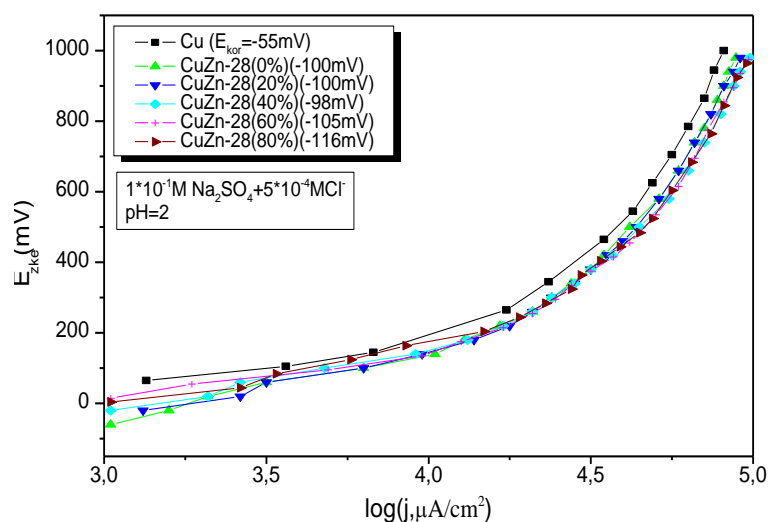
-Povećane koncentracije hloridnih jona uzrokuju stvaranje strujnog vrha, što rezultuje procesom pasivacije mesinga [Flatt,R.K., Brook,P.A., 1971]. Film formiran na površini mesinga sastoji se od bakar-oksida, bakar-hlorida i cink-oksida [Kunze,J. i ostali, 2004], pri čemu bazni metal (bakar) ostaje na površini mesinga [Park,H.G. i ostali, 2005].

Polarizacione krive na slici (7.19.), date su za bakarnu elektrodu i za deformisane uzorke mesinga CuZn-28, u $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, pri pH-vrednosti rastvora 2. Polarizacione krive sličnog oblika dobijene su i za koncentraciju hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Na osnovu vrednosti za j_{kor} iz tabele (7.14.) može se zaključiti da najmanju vrednost imaju Cu-elektroda i

mesing CuZn-28(0%). Povećanje stepena deformacije mesinga dovodi do povećanja vrednosti za gustine korozionih struja. Najveću vrednost za j_{kor} ima mesing CuZn-28(60%).

Tabela (7.14.). Vrednosti korozionih potencijala i gustina korozionih struja za mesing CuZn-28, u rastvorima $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ i $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Cl^- -jona, za dve pH-vrednosti

$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{M Cl}^-$							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$j_{kor}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.727	0.903	1.082	1.15	1.357	0.992
pH=5.5	$j_{kor}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.682	0.778	0.945	1.093	1.188	0.92
$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-3} \text{M Cl}^-$							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$j_{kor}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.988	1.182	1.547	1.638	1.695	1.244
pH=5.5	$j_{kor}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.818	1.082	1.261	1.367	1.509	1.215

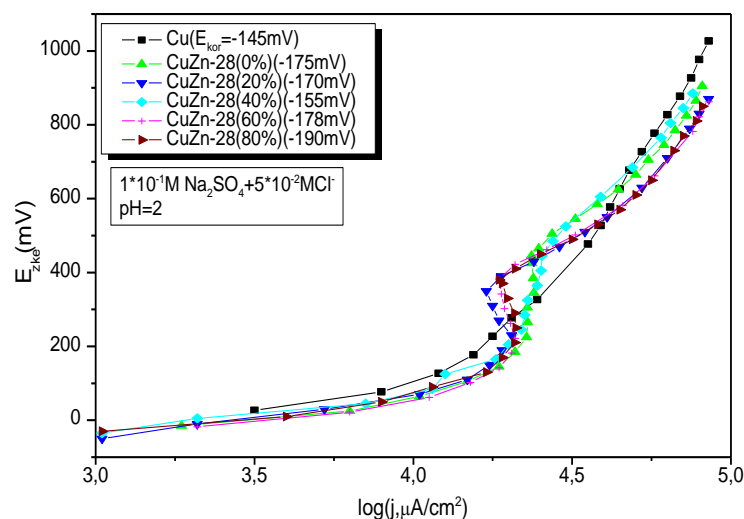


Slika 7.19. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Cl^- -jona, pri pH-vrednosti 2

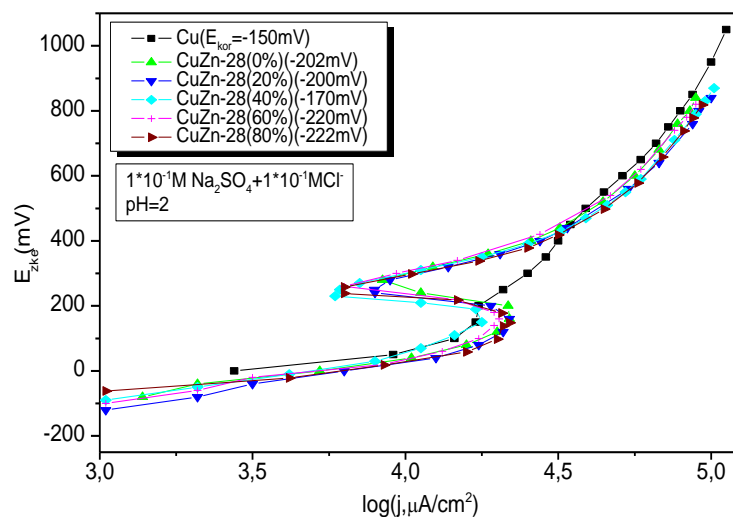
Na kraju polarizacionih merenja na elektrodama je uočeno postojanje belog taloga, ispod koga su zatamnjene površine. Sa povećanjem koncentracije hloridnih jona rastu i vrednosti za j_{kor} .

Upoređujući vrednosti za ispitivane uzorke bakra i deformisanih mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u ispitivanom rastvoru, uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, pri pH-vrednosti 2 (tabele 7.9. i 7.14.), može se zaključiti da mesing CuZn-42 ima veće vrednosti za j_{kor} od mesinga CuZn-28, za sve stepene deformacije, dok kod pH-vrednosti 5.5 to nije slučaj.

Na slikama (7.20, 7.21, 7.22 i 7.23) date su polarizacione krive za mesing CuZn-28, na kojima se može uočiti postojanje strujnih vrhova.



Slika 7.20. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cl-jona, pri pH-vrednosti 2



Slika 7.21. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-28 u rastvoru $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ Cl-jona, pri pH-vrednosti 2

Porast vrednosti potencijala iznad $+100 \text{mV}$ (ZKE) dovodi do sniženja vrednosti gustina struja, nakon čega, sa daljim povećanjem vrednosti potencijala, povećavaju se vrednosti gustina struja i dolazi do preklapanja krivih za sve ispitivane elektrode. Pad vrednosti gustina struje objašnjava se procesom formiranja bakar-hloridnog filma na površini elektrode i njenom pasivacijom [Milošev, I., 2007]. Na osnovu vrednosti datih u tabelama (7.16, 7.17 i 7.18), može se zaključiti da najmanju vrednost za gustinu korozione struje ima mesing CuZn-28(80%). Koncentracija hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (tabela 7.15), koja kao i kod mesinga CuZn-42 (tabela 7.10), pokazuje inhibitorski efekat. Povećanje stepena deformacije ispitivanog mesinga dovodi do porasta vrednosti gustina korozionih struja, pri čemu najveću vrednost ima mesing CuZn-28(60%).

Tabela (7.15.). Vrednosti korozionih potencijala i gustina korozionih struja za mesing CuZn-28, u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M Cl}^-$ -jona, za dve pH-vrednosti

$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{M Cl}^-$							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.678	0.95	1.055	1.126	1.178	0.97
pH=5.5	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.598	0.757	0.912	1.014	1.028	0.851

Tabela (7.16.). Vrednosti korozionih gustina korozionih struja za mesing CuZn-28, u rastvoru $1 \cdot 10^{-1} \text{M Cl}^-$ -jona, za dve pH-vrednosti

$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-1} \text{M Cl}^-$							
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.921	1.089	1.103	1.17	1.271	1.029
pH=5.5	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.76	1.013	1.079	1.137	1.253	0.972

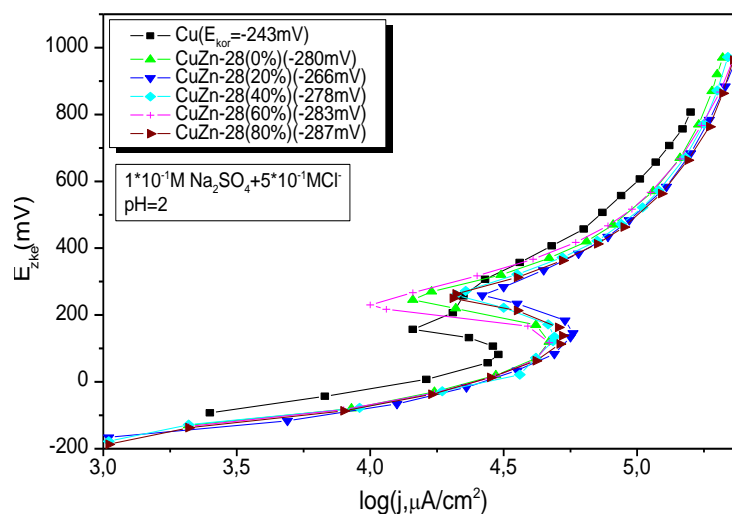
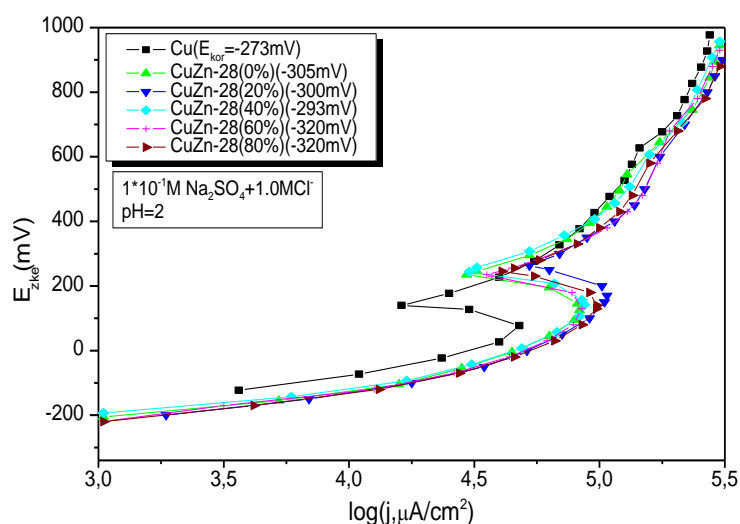
Slika 7.22. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-1} \text{M Cl}^-$ -jona, pri pH-vrednosti 2

Tabela (7.17.). Vrednosti gustina korozionih struja za mesing CuZn-28, u rastvoru $5 \cdot 10^{-1} \text{M Cl}^-$ jona, za dve pH-vrednosti

		$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-1} \text{M Cl}^-$					
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	1.083	1.346	1.434	1.579	1.679	1.251
pH=5.5	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.887	1.223	1.322	1.474	1.587	1.142

Slika 7.23. Polarizacione krive za deformisani mesing CuZn-28 u rastvoru 1.0M Cl^- jona, pri pH-vrednosti 2Tabela (7.18.). Vrednosti gustina korozionih struja za mesing CuZn-28, u rastvoru 1.0M Cl^- jona, za dve pH-vrednosti

		$1 \cdot 10^{-1} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{M Cl}^-$					
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	1.442	2.879	3.04	3.12	3.323	2.616
pH=5.5	$j_{\text{kor}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	1.25	2.227	2.455	2.611	2.955	2.098

Upoređujući vrednosti za gustine korozionih struja iz tabela (7.14 i 7.16) može se zaključiti da i koncentracija hloridnih jona od $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ ima inhibitorški efekat na koroziju bakra i mesinga CuZn-28, obzirom da su vrednosti za j_{kor} , za tu koncentraciju hloridnih jona, niže od istih za koncentracije hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ i $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (u pojedinim slučajevima). Na slici (7.21.) mogu se uočiti strujni vrhovi koji su za mesing CuZn-28 izraženiji nego za mesing CuZn-42 (slika 7.11.), što se objašnjava većim sadržajem bakra u mesingu CuZn-28 i lakšim formiranjem bakar-hloro kompleksa na površini mesinga [Kabasakaloglu, M. i ostali, 2002; El-Mahdya, G.A., 2005A, 2005B].

Tokom procesa korozije mesinga u $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru NaCl, na površini uzorka formiraju se depoziti: Cu_2O , CuO i $\text{Cu}(\text{OH})_2$, što se može uočiti po različitim bojama koje formiraju [El-Sherbini, E.E.F., El-Rehim, S.S.A., 2000; Bertrand, G. i ostali, 2000; Kabasakaloglu, M. i ostali, 2002]. Ako je korozioni

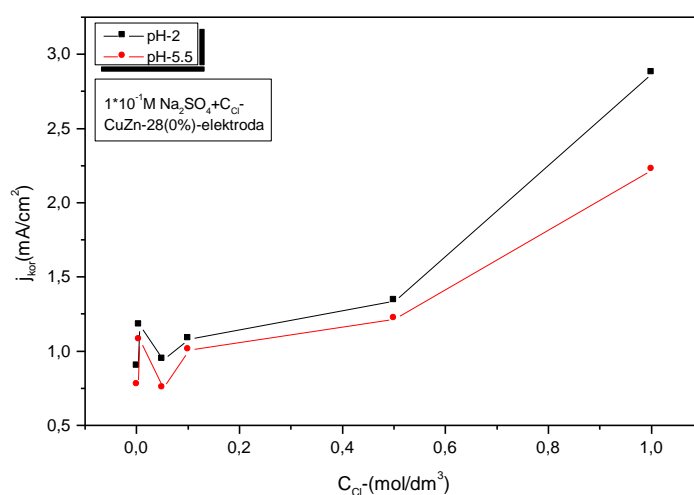
potencijal metala približan potencijalu na kome se formiraju oksidi bakra, korozioni produkti će biti oksidi bakra. Kada rastvor sadrži hloridne jone, tada je jedinjenje CuCl na površini uzorka, a CuCl_2^- u rastvoru. Pretpostavka za ovu hipotezu je da je potencijal u opsegu $-0.6 \div 1.0\text{V}$, inicijalni za prelazak bakra u rastvor, odnosno, na onim potencijalima na kojima je cink već prešao u rastvor.

Upoređujući vrednosti za j_{kor} iz tabela (7.9-7.18) može se zaključiti da su vrednosti za j_{kor} mesinga CuZn-28 niže od istih za mesing CuZn-42, za sve stepene deformacije, što se objašnjava povećanim sadržajem bakra.

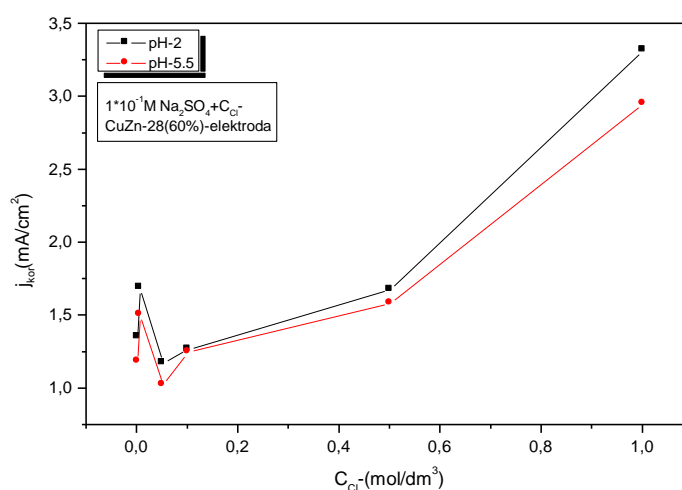
Na osnovu prikazanih vrednosti može se zaključiti da od svih koncentracija hloridnih jona, najveći uticaj na koroziju bakra i mesinga CuZn-28 ima koncentracija hloridnih jona od 1.0M .

Na slikama (7.24, 7.25 i 7.26) date su zavisnosti gustina korozionih struja od koncentracija hloridnih jona, u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , pri pH-vrednostima 2 i 5.5

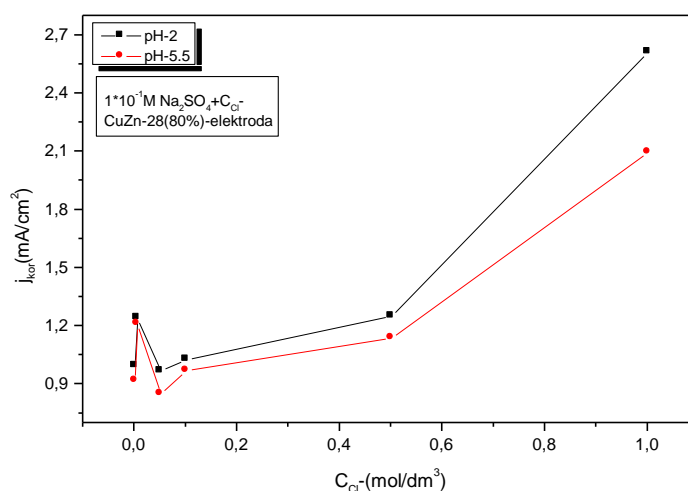
Sa prikazanih slika uočava se inhibitorski efekat hloridnih jona u koncentracijama od: $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ i $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$, za obe pH-vrednosti ispitivanih rastvora, za sve elektrode mesinga CuZn-28.



Slika 7.24. Zavisnost gustine korozione struje od koncentracije hloridnih jona, za CuZn-28(0%)-elektrodu



Slika 7.25. Zavisnost gustine korozione struje od koncentracije hloridnih jona, za CuZn-28(60%)-elektrodu



Slika 7.26. Zavisnost gustine korozione struje od koncentracije hloridnih jona, za CuZn-28(80%)-elektrodu

Na osnovu svega napred iznetog može se zaključiti sledeće:

- Pojava belog taloga na površini ispitivanih uzoraka mesinga, ispod koga su crno-sive naslage (mrlje), jasno ukazuje na proces decinkacije ispitivanih uzoraka mesinga. Proces decinkacije mesinga zasniva se na odlasku cinka u rastvor u jonskom obliku i formiranje ZnO, dok na površini ostaje porozni ostatak bogat metalnim bakrom, koji se oksidiše do CuO/Cu₂O, pri čemu dolazi i do formiranja Cu-hloro kompleksa [Gupta,P. i ostali, 1982; Dinnappa,R.K., Mayanna,S.M., 1987; L'Hostis,V. i ostali, 2003; Marshakov,I.K., 2005; Nunez,L. i ostali, 2005; Park,H.G. i ostali, 2005]. U preoksidacionom stanju na površini elektrode prisutan je Cu₂O-film [Buselmen,J.P. i ostali, 2002].
- Pri koncentracijama hloridnih jona od: $5 \cdot 10^{-4}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M i $5 \cdot 10^{-2}$ M, od mesinganih elektroda, najmanje vrednosti za j_{kor} , za obe pH-vrednosti, ima elektroda CuZn-28(0%).
- Sa povećanjem pH-vrednosti svih ispitivanih rastvora, opadaju vrednosti za j_{kor} , za sve ispitivane elektrode. U kiselom rastvoru NaCl, pri pH-vrednosti 4, na površini mesinga analizom sa X-zracima, uočeno je postojanje filmova Cu₂O, Cu i Cu₂Cl(OH)₃ [El-Mahdya,G.A., 2005A]. Veća brzina korozije mesinga, u kiselom rastvoru nego u neutralnom rastvoru, objašnjava se većom rastvorljivošću ZnO-filma u kiseloj sredini [Rehan,H.H. i ostali, 2001].
- Pri koncentracijama hloridnih jona od: $1 \cdot 10^{-1}$ M, $5 \cdot 10^{-1}$ M i 1.0M najmanje vrednosti za j_{kor} ima mesing CuZn-28(80%), za obe pH-vrednosti. Najveće vrednosti za j_{kor} ima mesing CuZn-28(60%).
- Mesing CuZn-28, sa svih pet stepeni deformacije, ima niže vrednosti gustina korozionih struja od mesinga CuZn-42, što se objašnjava većim sadržajem bakra [El-Sherif,R.M. i ostali, 2004]. Eksperimentalni rezultati u radu [Kleber,C., Schreiner,M., 2003] pokazuju da povećanje sadržaja cinka u leguri mesinga dovodi do dimenzionalnog rasta korozionog filma formiranog na površini legure u toku izlaganja mesinga atmosferskim uslovima.
- Inhibitorski efekat hloridnih jona prisutan je za obe pH-vrednosti i sve ispitivane elektrode, u koncentracijama od $5 \cdot 10^{-2}$ M i $1 \cdot 10^{-1}$ M.
- Najveće brzine korozije mesinga CuZn-28 su u rastvoru hloridnih jona koncentracije 1.0M.

8. UTICAJ INHIBITORA KOROZIJE NA KOROZIONO PONAŠANJE MESINGA CuZn-42 I CuZn-28 U ISPITIVANIM RASTVORIMA

Cilj ovih istraživanja je ispitivanje ponašanja bakra i legura bakra (mesinga), u rastvorima inhibitora korozije, u korozionim uslovima i u rastvorima bakar-jona i hloridnih jona. Usled uticaja korozione sredine na koroziona oštećenja bakra i mesinga, prikazani rezultati istraživanja će, osim doprinosa poznavanju korozionih mehanizama i brzine reakcije, biti od znatnog interesa za zaštitu materijala u

praksi. Efekat površinski aktivnih supstanci, kao što su tiourea (TU), benzotriazol (BTA), etilen-diamin-tetrasirćetna kiselina (EDTA), hidrazin-sulfat (HS) i 2-butin-1,4 diol (DS-3), na koroziono ponašanje ispitivanih uzoraka mesinga, diskutovano je na osnovu vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja.

Na osnovu polarizacionih krivi određene su vrednosti gustina korozionih struja, za sve ispitivane elektrode, u tri ispitivana rastvora, 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. 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-28 i CuZn-42, sa pet stepeni deformacije, dovela su do zaključka da su najveće brzine korozije u rastvorima: $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cu^{2+} -jona, $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ i 1.0M hloridnih jona, u osnovnom $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , pri pH-vrednosti rastvora 2. Upravo iz ovog razloga vršena su ispitivanja inhibitorskog dejstva, u navedenim rastvorima, 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 koncentracijama od $1 \cdot 10^{-2} \%$ i $1 \cdot 10^{-1} \%$ (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-28 i 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.

8.1. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \%$ na koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28, u $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , uz dodatak jona bakra

Nakon ispitivanja korozionog ponašanja mesinga CuZn-28 i CuZn-42, u $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , uz dodatak Cu^{2+} -jona, pri pH-vrednostima 2 i 5.5, najveće vrednosti gustina korozionih struja bile su kod koncentracije Cu^{2+} -jona od $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, pri pH-vrednosti 2. Iz tog razloga, u ovom delu rada dati su rezultati ispitivanja uticaja inhibitora korozije na proces korozije mesinga u navedenom rastvoru.

8.1.1. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \%$ na korozione potencijale mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ rastvoru Cu^{2+} -jona

U tabeli (8.1.) date su vrednosti korozionih potencijala za $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvor Na_2SO_4 uz dodatak Cu^{2+} -jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, pri pH-vrednosti 2, bez inhibitora korozije, za bakar i mesinge CuZn-42 i CuZn-28.

Najpozitivniju vrednost za korozioni potencijal ima bakarna elektroda. Mesing CuZn-28, za svih pet stepeni deformacije, ima pozitivnije vrednosti za E_{kor} od mesinga CuZn-42, koji u ispitivanom rastvoru ima najnegativnije vrednosti za E_{kor} , što se objašnjava nižim sadržajem bakra u leguri.

Tabela (8.1.). Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesinge CuZn-42 i CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cu^{2+} -jona

		$1 \cdot 10^{-1} \text{M} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{M} \text{Cu}^{2+}$					
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	31	-16	10	10	-10	10
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	31	20	20	13	24	24

U tabelama (8.2, 8.3, 8.4, 8.5 i 8.6) date su vrednosti korozionih potencijala za uzorke mesinga CuZn-28 i 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_{kor} ima Cu-elektroda. Mesing CuZn-28 ima pozitivnije vrednosti za E_{kor} od mesinga CuZn-42, u svim ispitivanim rastvorima.

Tabela (8.2.). Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesinge CuZn-42 i CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2}M Cu^{2+}$ -jona uz dodatak inhibitora korozije BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻² M Cu ²⁺ + 1·10 ⁻² % BTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	86	-215	-170	-132	-230	-190
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	86	-80	-49	-7	-52	-86

Upoređujući vrednosti iz tabela (8.1. i 8.2.) može se uočiti da su vrednosti za E_{kor} u rastvoru bez inhibitora korozije, pozitivnije od vrednosti za E_{kor} 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 [Mountassir,Z., Sshiri,A., 2007, Ashour,E.A.A. i ostali, 1995B, Guilminot,E i ostali, 2000].

U odnosu na osnovni rastvor sa inhibitorom BTA, rastvor sa tioureom (tabela 8.3.) ima pozitivnije vrednosti korozionih potencijala ispitivanih elektroda, za sve uzorke mesinga CuZn-42 i uglavnom sve uzorke mesinga CuZn-28.

Tabela (8.3.). Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesinge CuZn-42 i CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2}M Cu^{2+}$ -jona uz dodatak inhibitora korozije TU u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻² M Cu ²⁺ + 1·10 ⁻² % TU							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	-33	-48	-42	-40	-48	-50
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	-33	-40	-40	-33	-38	-38

Tabela (8.4.). Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesinge CuZn-42 i CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2}M Cu^{2+}$ -jona uz dodatak inhibitora korozije DS-3 u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻² M Cu ²⁺ + 1·10 ⁻² % DS-3							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	29	3	-10	-10	-15	-40
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	29	20	13	16	20	20

Rastvor sa inhibitorom korozije DS-3 (tabela 8.4.), za sve ispitivane elektrode, ima pozitivnije vrednosti za E_{kor} , od rastvora u kojima su prisutni inhibitori korozije BTA i TU. U odnosu na rastvor bez inhibitora korozije (tabela 8.1.), vrednosti za E_{kor} rastvora sa inhibitorom DS-3, nešto su negativnije.

Tabela (8.5.). Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesinge CuZn-42 i CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M Cu}^{2+}$ -jona uz dodatak inhibitora korozije EDTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻² M Cu ²⁺ + 1·10 ⁻² % EDTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	30	10	20	18	-10	-21
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	30	23	16	20	25	25

Vrednosti za korozione potencijale u osnovnom rastvoru uz dodatak inhibitora korozije EDTA (tabela 8.5.), slične su vrednostima iz tabele (8.1.), kada su ispitivanja vršena bez prisustva inhibitora korozije.

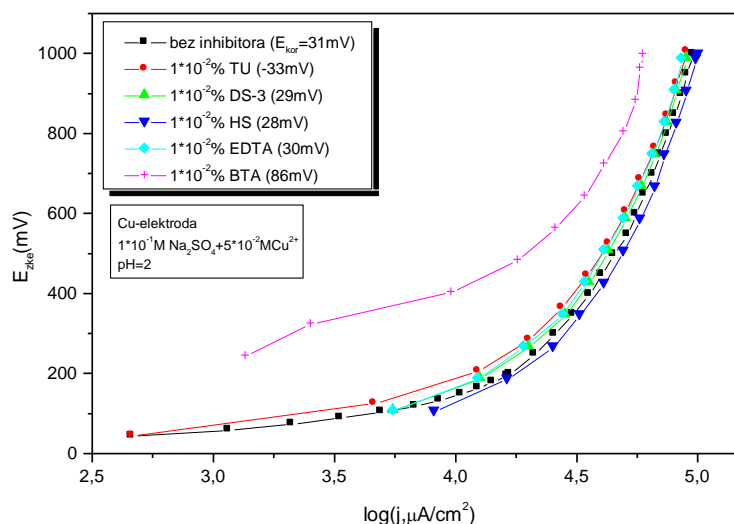
Tabela (8.6.). Vrednosti korozionih potencijala za bakar i mesinge CuZn-42 i CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M Cu}^{2+}$ -jona uz dodatak inhibitora korozije HS u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻² M Cu ²⁺ + 1·10 ⁻² % HS							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	28	-4	12	12	-12	-22
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	28	22	17	18	25	24

Vrednosti korozionih potencijala za sve ispitivane mesinge u rastvoru sa hidrazin-sulfatom (tabela 8.6.), 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 8.1.).

8.1.2. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42 i CuZn-28, u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M Cu}^{2+}$ -jona

Sa prikazanih polarizacionih krivi na slici (8.1) 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 i CuZn-28, sa svih pet stepeni deformacije, u ispitivanom rastvoru Cu^{2+} -jona. Najmanju vrednost gustine korozione struje ima Cu-elektroda u osnovnom rastvoru uz dodatak inhibitora korozije BTA (0.032mA/cm^2) i najveći stepen inhibiranja (96.62%), (tabela 8.7.).



Slika 8.1. Polarizacione krive za bakarnu elektrodu u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{ M Cu}^{2+}$ -jona, pri pH-vrednosti 2, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \%$

Tabela (8.7.). 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 $1 \cdot 10^{-2} \%$

Parametar	Cu-elektroda					
	Bez inhibitora	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)				
		BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
j_{kor} (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: $\text{BTA} > \text{TU} > \text{DS-3} > \text{EDTA}$. Najveći stepen inhibiranja BTA, objašnjava se procesom formiranja Cu-BTA filma na površini uzorka bakra, što dovodi do mehaničke pasivnosti [Mayanna, S.M., Setty, T.H.V., 1975; Villamil, R.F.V i ostali, 2002; Zhang, D.Q. i ostali, 2004B]. Formiranje Cu-BTA filma na površini elektrode može biti kontrolišući faktor korozije koji zavisi od različitih oblika Cu^+ -jona u blizini površine i prisustva inhibitora BTA u difuzionom sloju [Poling, G.W., 1970].

Na osnovu podataka iz tabele (8.8.) 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%).

Najveći stepen inhibiranja ima inhibitor BTA. U odnosu na mesing CuZn-42, mesing CuZn-28 (tabela 8.9.) ima niže vrednosti gustina korozionih struja i više vrednosti stepena inhibiranja, što se objašnjava većom efikasnošću svih ispitivanih inhibitora korozije i većim sadržajem bakra.

Tabela (8.8.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-42 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M Cu}^{2+}$ -jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \%$

CuZn-42(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
j_{kor} (mA/cm ²)	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 ²)	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 ²)	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 ²)	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 ²)	1.211	0.098	0.65	0.952	1.047	1.08
P (%)	/	91.90	46.30	21.32	13.47	10.74

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

U tabeli (8.9.) date su vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja mesinga CuZn-28, pri čemu se može zaključiti da svi primenjeni inhibitori korozije imaju inhibitorско dejstvo, pri čemu su vrednosti za gustine korozivnih struja niže od istih za rastvor bez prisustva inhibitora korozije.

U rastvoru sa inhibitorom korozije BTA, najmanju vrednost za j_{kor} i najveću vrednost za P, ima mesing CuZn-28(80%), dok u rastvorima sa inhibitorima korozije TU, DS-3, EDTA i HS, najmanju vrednost za j_{kor} i najveću vrednost za P, ima mesing CuZn-28(0%).

Najveću vrednost gustine korozivne struje i najmanju vrednost stepena inhibiranja, u svim rastvorima ispitivanih inhibitora korozije, ima mesing CuZn-28(60%).

Tabela (8.9.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-28 u rastvoru $5 \cdot 10^{-2} \text{M Cu}^{2+}$ -jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \%$

CuZn-28(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
j_{kor} (mA/cm ²)	1.152	0.073	0.25	0.63	0.71	0.87
P (%)	/	93.66	78.30	45.31	38.36	24.48
CuZn-28(20%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
j_{kor} (mA/cm ²)	1.246	0.10	0.32	0.794	0.92	1.02
P (%)	/	91.97	74.32	36.28	26.16	18.14
CuZn-28(40%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
j_{kor} (mA/cm ²)	1.299	0.126	0.398	0.94	1.01	1.195
P (%)	/	90.30	69.36	27.64	22.30	8.00
CuZn-28(60%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
j_{kor} (mA/cm ²)	1.394	0.158	0.50	1.02	1.12	1.45
P (%)	/	88.67	64.13	26.83	19.70	/
CuZn-28(80%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	BTA	TU	DS-3	EDTA	HS
j_{kor} (mA/cm ²)	1.231	0.068	0.30	0.676	0.89	1.15
P (%)	/	94.47	75.63	45.10	27.70	6.58

Zaključak:

-u ispitivanim rastvorima inhibitora korozije, BTA, TU, DS-3, EDTA i HS, ispitivani uzorci bakra, mesinga CuZn-42 i mesinga CuZn-28, sa pet stepeni deformacije, podložni su procesu inhibiranja;

-u rastvoru inhibitora korozije benzotriazola (BTA) i tiouree (TU), prilikom uspostavljanja E_{kor} , kod mesinga CuZn-28 i CuZn-42 potencijali se „pomeraju“ sa vremenom od pozitivnijih prema negativnijim vrednostima; najpozitivniju vrednost za korozioni potencijal ima bakarna elektroda, dok mesing CuZn-28, sa svih pet stepeni deformacije ima pozitivnije vrednosti za E_{kor} od mesinga CuZn-42;

-u rastvoru inhibitora korozije 2-butin-1,4-diola (DS-3) i etilen-diamin-tetrasirćetne kiseline EDTA, prilikom uspostavljanja korozionih potencijala, potencijali se sa vremenom „pomeraju“ od negativnijih prema pozitivnijim vrednostima, gde se i ustaljuju;

-u rastvoru inhibitora korozije hidrazin-sulfata (HS), prilikom uspostavljanja korozionih potencijala, potencijali se sa vremenom „pomeraju“ od negativnijih prema pozitivnijim vrednostima, za bakarnu elektrodu i elektrode mesinga CuZn-28, dok se kod mesinga CuZn-42 vrednosti potencijala sa vremenom „pomeraju“ od pozitivnijih prema negativnijim vrednostima;

-najmanje vrednosti gustina korozionih struja prisutne su u rastvoru inhibitora korozije BTA, čije se dejstvo zasniva na hemisorbciji sa bakarnom površinom [Altura,D., Nobe,K., 1972; Stupnišek-Lisac,E i ostali, 1999; Zhang,D.Q. i ostali, 2003; Ravichandran,R., Rajendran,N., 2005A, Avramović,Z., Antonijević,M., Petrović,N., 2012] pri čemu se smanjuje broj elektrohemijskih mesta na površini uzorka [Mayanna,S.M., Setty,T.H.V., 1975; Huynh,N. i ostali, 2002B]; 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 [Poling, G.W., 1970; Zhang, D.Q. i ostali, 2004B; Mamas, S. i ostali, 2005]; u radu [Gupta, P. i ostali, 1983] 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 0.066mA/cm^2 , dok u prisustvu inhibitora BTA, gustina korozione struje iznosi 0.033mA/cm^2 . Film formiran na površini mesinga je u obliku kompleksa Cu(I)-BTA, koji se oksidiše do Cu(II)-BTA [Chadwick, D., Hashemi, T., 1978; Yu, P. i ostali, 2003; Ravichandran, R. i ostali, 2004];

-najveće vrednosti za stepene inhibiranja su u rastvoru inhibitora korozije BTA, za sve ispitivane elektrode;

-vrednosti za stepene inhibiranja opadaju u nizu: BTA>TU>DS-3>EDTA>HS;

-sa povećanjem stepena deformacije rastu i vrednosti gustina korozionih struja, pri čemu su najveće kod mesinga CuZn-28 i CuZn-42 sa stepenom deformacije od 60%;

-najbolji inhibitori korozije bakra i mesinga CuZn-28 i CuZn-42, za svih pet stepeni deformacije, su BTA i TU; u određenim slučajevima mogu se primeniti i inhibitori korozije DS-3, EDTA i HS.

8.2. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$

Na osnovu prikazanih rezultata ponašanja ispitivanih uzoraka bakra, mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvorima hloridnih jona (poglavlje 7.3), zaključeno je da je najveća korozija mesinga u rastvorima sa koncentracijama hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ i 1.0M , pri pH-vrednosti rastvora 2. Iz tog razloga u ovom delu rada biće dati rezultati ispitivanja uticaja inhibitora korozije na koroziono ponašanje ispitivanih uzoraka bakra i obe vrste mesinga, sa pet stepeni deformacije, u rastvorima koji sadrže hloridne jone u koncentracijama od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ i 1.0M , pri pH-vrednosti rastvora 2, uz prisustvo inhibitora korozije BTA, TU, EDTA, HS i DS-3, u koncentracijama od $1 \cdot 10^{-2}\%$.

8.2.1. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na korozione potencijale mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru hloridnih jona

U tabeli (8.10.) date su vrednosti korozionih potencijala za bakar, mesinge CuZn-28 i CuZn-42, u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$, pri pH-vrednosti 2. Najpozitivniju vrednost za E_{kor} ima bakarna elektroda, a zatim mesing CuZn-28 i mesing CuZn-42.

Tabela (8.10). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracije $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$

1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	-243	-310	-305	-305	-302	-304
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	-243	-280	-266	-278	-283	-287

U odnosu na vrednosti za E_{kor} za ispitivane uzorke u rastvoru Cu^{2+} -jona (tabela 8.1.), može se zaključiti da su vrednosti korozionih potencijala u hloridnom rastvoru negativnije.

Tabela (8.11.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracije $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$, uz dodatak ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \%$

1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻² % BTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-250	-309	-318	-317	-323	-299
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-250	-280	-247	-257	-285	-280
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻² % TU							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-328	-365	-342	-370	-367	-350
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-328	-350	-342	-340	-345	-357
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻² % DS-3							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-258	-310	-308	-317	-314	-309
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-258	-286	-264	-270	-283	-290
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻² % EDTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-276	-324	-320	-330	-312	-286
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-276	-301	-258	-250	-300	-297
1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻² % HS							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-260	-316	-320	-320	-328	-320
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-260	-292	-250	-257	-296	-296

Na osnovu dobijenih vrednosti za korozione potencijala za rastvor bez inhibitora korozije (tabela 8.10.) i sa inhibitorom BTA (tabela 8.11.), može se zaključiti da su vrednosti za E_{kor} za rastvor sa inhibitorom BTA nešto negativnije za bakar i mesing CuZn-42, odnosno, pozitivnije za elektrode mesinga CuZn-28, što je u saglasnosti sa rezultatima prikazanim u radovima [Nagiub,A., Mansfeld,F., 2001; Zhang,D.Q. i ostali, 2004B].

Vrednosti iz tabela (8.2-8.6 i 8.11.) ukazuju da su vrednosti korozionih potencijala u rastvoru sa hloridnim jonima negativnije od istih za rastvor u kome su prisutni joni bakra, za sve ispitivane inhibitore korozije.

Vrednosti korozionih potencijala u rastvoru inhibitora HS približnih su vrednosti za rastvore u kojima su prisutni inhibitori EDTA, DS-3 i BTA i pozitivnije od rastvora inhibitora TU.

8.2.2. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na korozione potencijale mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u 1.0M rastvoru hloridnih jona

U tabeli (8.12.) prikazane su vrednosti korozionih potencijala za bakar, mesing CuZn-28 i mesing CuZn-42, u rastvoru hloridnih jona u koncentraciji od 1.0M, pri pH-vrednosti 2.

Tabela (8.12.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracije 1.0M

		1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻					
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	-273	-335	-330	-330	-330	-333
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	-273	-305	-300	-293	-320	-320

Vrednosti za E_{kor} , pri koncentraciji hloridnih jona 1.0M, negativnije su od istih za koncentracije hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-1}$ M (tabele 8.10 i 8.12).

Na osnovu vrednosti iz tabele (8.13.) može se zaključiti da mesing CuZn-28, ima pozitivnije vrednosti za E_{kor} od mesinga CuZn-42, za sve stepene deformacije, osim za stepen deformacije od 80%.

Vrednosti korozionih potencijala u rastvoru sa koncentracijom hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-1}$ M, u odnosu na rastvor hloridnih jona koncentracije 1.0M, pozitivnije su (tabele 8.11. i 8.13.), kao i vrednosti E_{kor} za mesing CuZn-28 u odnosu na mesing CuZn-42, što se objašnjava povećanim sadržajem bakra u leguri.

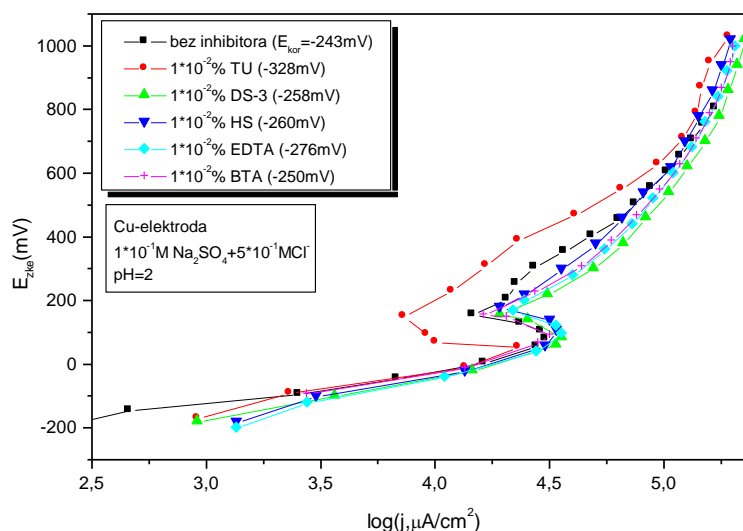
Tabela (8.13.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracije 1.0M, uz dodatak ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻ + 1·10 ⁻² % BTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-302	-350	-350	-348	-354	-315
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-302	-328	-306	-297	-330	-327
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻ + 1·10 ⁻² % TU							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-355	-393	-392	-395	-395	-373
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-355	-384	-367	-372	-376	-375
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻ + 1·10 ⁻² % DS-3							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-300	-356	-334	-343	-343	-336
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-300	-328	-303	-305	-334	-335
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻ + 1·10 ⁻² % EDTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-307	-329	-358	-357	-358	-328
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-307	-342	-290	-302	-338	-340
1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻ + 1·10 ⁻² % HS							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-302	-350	-345	-354	-353	-329
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-302	-338	-306	-297	-333	-333

8.2.3. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru hloridnih jona

Brzine korozije, ispitivanih uzoraka mesinga CuZn-42 i CuZn-28, u rastvoru hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$, određivane su gustinama korozionih struja i stepenima inhibiranja.

Tipična anodna polarizaciona kriva (slika 8.2.) za bakarnu elektrodu u hloridnom rastvoru, prikazana je za tri oblasti: oblast aktivnog rastvaranja (Tafelov region), aktivno-pasivni prelazni region i region ograničene gustine struje [Zhang,D.Q. i ostali, 2004B].



Slika 8.2. Polarizacione krive za bakarnu elektrodu u rastvoru $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ Cl⁻-jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

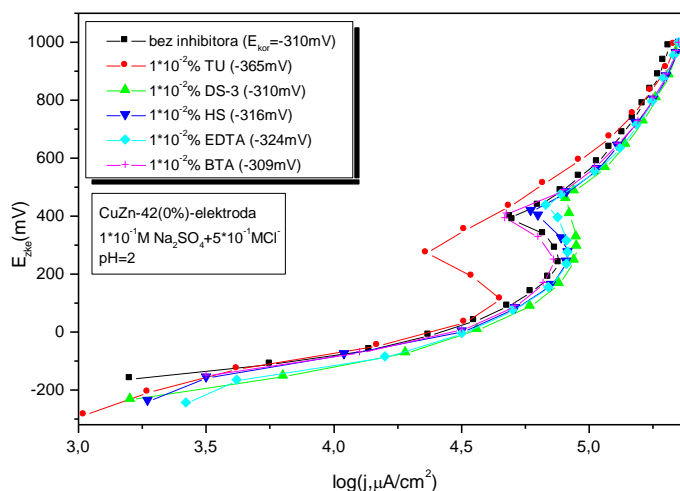
Za sve ispitivane inhibitore korozije na polarizacionim krivama prisutni su strujni vrhovi pri potencijalima od $50 \div 100\text{mV}$ (ZKE), što je u saglasnosti sa rezultatima u radu [Ma,H. i ostali, 2002]. Anodno rastvaranje bakra nije potpuno aktivaciono kontrolisano, ali je pod mešovitom kontrolom elektrorastvaranja bakra i difuzije rastvorljivog CuCl_2^- -jona iz spoljnog Helmholtzovog sloja u unutrašnjost rastvora. Od potencijala od $\sim 50\text{mV}$ do $\sim 100\text{mV}$, gustina struje se rapidno smanjuje sa povećanjem potencijala, što je rezultat formiranja $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuCl}$ -filma. Cu_2O -film ima korozivne zaštitne osobine i uključen je u elektrohemijski proces na elektrodi [Huynh,N. i ostali, 2000]. Na potencijalima pozitivnijim od $\sim 100\text{mV}$, vrednosti gustina struje ponovo rastu sa povećanjem vrednosti potencijala.

Iz tabele (8.14.) i grafika sa slike (8.2.) može se zaključiti da samo inhibitor tiourea ima inhibitorski efekat na proces korozije bakra, dok se kod ostalih inhibitora korozije može govoriti o njihovom aktivatorskom efektu na proces korozije bakra. Ovo se objašnjava niskim koncentracijama inhibitora korozije koje nisu dovoljne da izazovu inhibiciju ispitivanog uzorka.

Tabela (8.14). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za Cu-elektrodu u ispitivanom rastvoru, uz dodatak inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

Parametar	Cu-elektroda					
	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.083	0.562	1.24	1.325	1.46	1.67
P (%)	/	48.11	/	/	/	/

Vrednosti iz tabele (8.15.) i grafici sa slike (8.3.) takođe ukazuju na to da samo inhibitor tiourea ima inhibitorski efekat na proces korozije mesinga CuZn-42(0%), pri čemu stepen inhibiranja iznosi 50.42%.



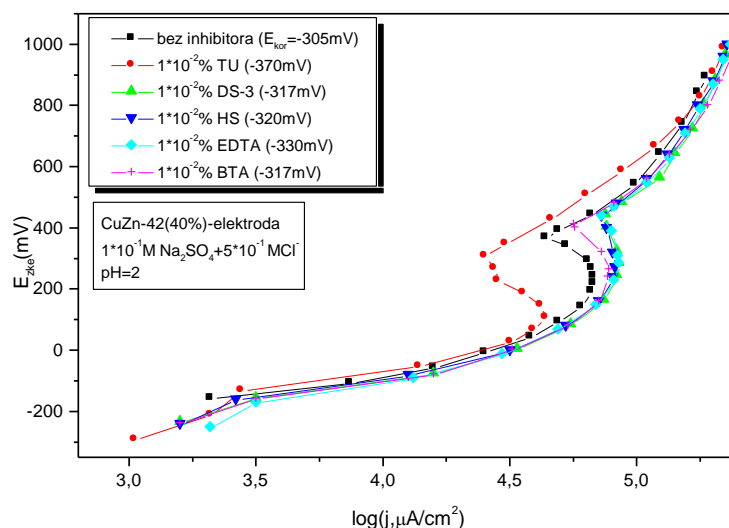
Slika 8.3. Polarizacione krive za mesing CuZn-42(0%) u rastvoru $5 \cdot 10^{-1} \text{M Cl}^-$ -jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \%$

Tabela (8.15.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-42 u rastvoru $5 \cdot 10^{-1} \text{M Cl}^-$, uz dodatak inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \%$

CuZn-42(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.553	0.77	1.81	1.915	2.04	2.28
P (%)	/	50.42	/	/	/	/
CuZn-42(20%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.598	0.794	1.836	1.93	2.14	2.33
P (%)	/	50.31	/	/	/	/
CuZn-42(40%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.878	0.87	2.24	2.45	2.58	2.66
P (%)	/	53.67	/	/	/	/
CuZn-42(60%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	2.269	1.20	2.66	2.88	2.95	3.09
P (%)	/	47.11	/	/	/	/
CuZn-42(80%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2} \%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.488	0.758	1.819	1.877	1.905	1.927
P (%)	/	49.10	/	/	/	/

Na elektrodi CuZn-42(0%), nakon procesa polarizacije, u prisustvu inhibitora korozije DS-3, HS, EDTA i BTA, uočeno je postojanje belog taloga ispod koga su bakarne naslage. Izostanak inhibitoranskog efekta jedinjenja EDTA objašnjava se njegovom sposobnošću da u rastvorima suzbija formiranje filma oksida (hidroksida) na površini metala ili odstranjuje već formirani film, tako što ga peptizira i prevodi u rastvor u obliku koloidnih čestica [Stanković,S., Vojnović,M., 2005].

Polarizacione krive na slici (8.4.) prikazuju zavisnost gustine struje od potencijala za mesing CuZn-42, sa stepenom deformacije od 40%, u prisustvu ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$.



Slika 8.4. Polarizacione krive za mesing CuZn-42(40%) u rastvoru $5 \cdot 10^{-1} \text{ M Cl}^-$ -jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

I u ovom slučaju može se zaključiti da samo inhibitor tiourea ima inhibitoranski efekat na proces korozije mesinga CuZn-42 (tabela 8.15.). U odnosu na elektrode mesinga CuZn-42(0%), CuZn-42(20%), CuZn-42(40%) i CuZn-42(60%), mesing CuZn-42(80%) ima najmanje vrednosti gustina korozionih struja, što se objašnjava inhibitoranskim efektom povećanog stepena deformisanosti.

U tabeli (8.16.) date su vrednosti gustina korozionih struja i vrednost stepena inhibiranja za mesing CuZn-28, za sve ispitivane inhibitore korozije, u rastvoru $5 \cdot 10^{-1} \text{ M Cl}^-$ -jona.

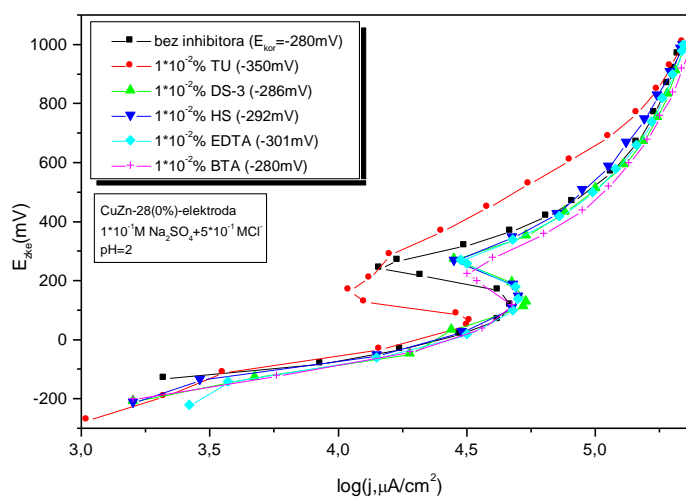
Polarizacione krive na slici (8.5.) pokazuju da mesing CuZn-28(0%), ima najveći stepen inhibiranja u prisustvu tiouree.

U odnosu na elektrode mesinga CuZn-28(0%), CuZn-28(20%) i CuZn-28(40%), vrednosti gustina korozionih struja mesinga CuZn-28(60%) veće su, dok su stepeni inhibiranja niži, na osnovu čega se može zaključiti da povećanje stepena deformacije dovodi do aktiviranja procesa korozije i smanjenja vrednosti stepena inhibiranja. Vrednosti gustina korozionih struja kod mesinga CuZn-28(60%) niže su, za skoro sve inhibitore korozije, u odnosu na mesing CuZn-42(60%) (tabele 8.15 i 8.16).

Na ispitivanoj elektrodi, nakon procesa polarizacije, u svim inhibitorima korozije, uočeno je postojanje belog taloga i bakarnih naslaga.

Tabela (8.16.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-28, u rastvoru $5 \cdot 10^{-1} \text{M Cl}^-$ -jona, uz dodatak inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

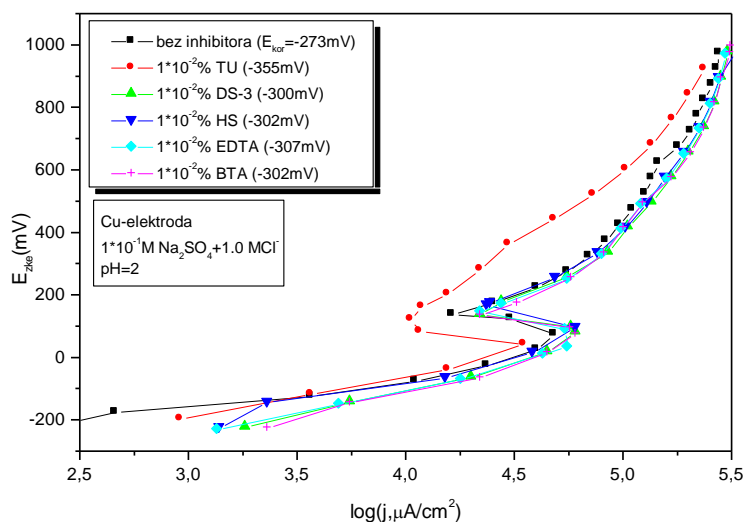
CuZn-28(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.346	0.50	1.45	1.58	1.78	1.84
P (%)	/	62.85	/	/	/	/
CuZn-28(20%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.434	0.63	1.54	1.61	1.80	1.88
P (%)	/	56.07	/	/	/	/
CuZn-28(40%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.579	0.70	1.585	1.95	2.01	2.07
P (%)	/	55.67	/	/	/	/
CuZn-28(60%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.679	0.79	1.995	2.91	2.96	2.99
P (%)	/	52.95	/	/	/	/
CuZn-28(80%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-2}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.251	0.526	1.62	1.87	1.89	1.90
P (%)	/	57.96	/	/	/	/

Slika 8.5. Polarizacione krive za mesing CuZn-28(0%) u rastvoru $5 \cdot 10^{-1} \text{M Cl}^-$ -jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

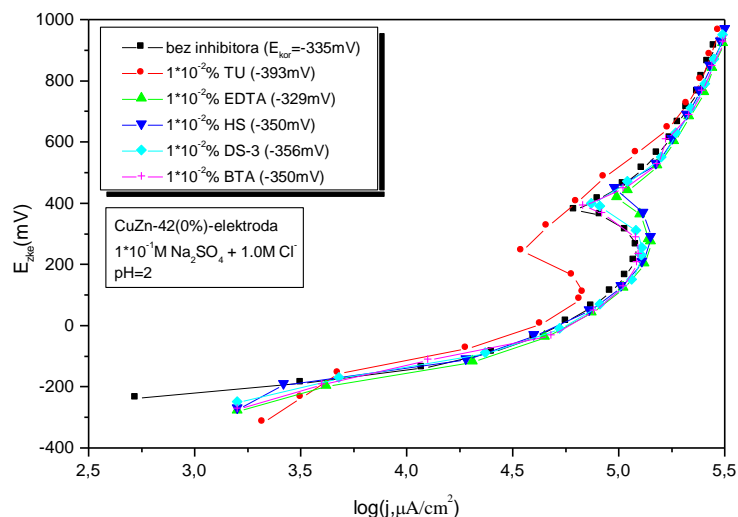
8.2.4. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u 1.0M rastvoru hloridnih jona

Polarizacione krive date na slikama (8.6.-8.8.) prikazuju zavisnost gustine struje od potencijala za bakarnu elektrodu i elektrode mesinga CuZn-42, u $1 \cdot 10^{-1}M$ rastvoru Na_2SO_4 , uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od 1.0M, pri pH-vrednosti 2, u prisustvu ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$. Za sve polarizacione krive, karakteristično je sledeće:

1. Oblik svih polarizacionih krivi je sličan.
2. Odmah nakon uspostavljanja korozionih potencijala, ispitivani uzorci prelaze u aktivno stanje, gde ostaju do kraja procesa polarizacije, pri čemu sa povećanjem vrednosti potencijala rastu i vrednosti gustina struje.
3. Za sve ispitivane inhibitore korozije, na polarizacionim krivama, prisutni su strujni vrhovi.
4. Inhibitor korozije tiourea jedini pokazuje inhibitori efekat za sve ispitivane uzorke bakra i mesinga.
5. Kod svih ispitivanih elektroda, nakon strujnog vrha, dalje povećanje vrednosti potencijala dovodi do smanjenja vrednosti gustina struje, za sve ispitivane inhibitore korozije i elektrode, što se objašnjava nastankom $Cu_2O/CuCl$ filma na površini uzorka.
6. Sa daljim povećanjem vrednosti potencijala, nastaje ponovna aktivacija procesa korozije ispitivanih uzoraka.
7. Po završetku procesa polarizacije na ispitivanim uzorcima bakra i mesinga CuZn-42 uočeno je postojanje belog taloga i naslaga bakra.
8. Za mesing CuZn-42, u rastvoru koji sadrži hloridne jone u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}M$ (tabela 8.15.), vrednosti gustina korozionih struja su manje, a stepeni inhibiranja sličnih vrednosti, u odnosu na rastvor sa koncentracijom hloridnih jona od 1.0M (tabela 8.17.).



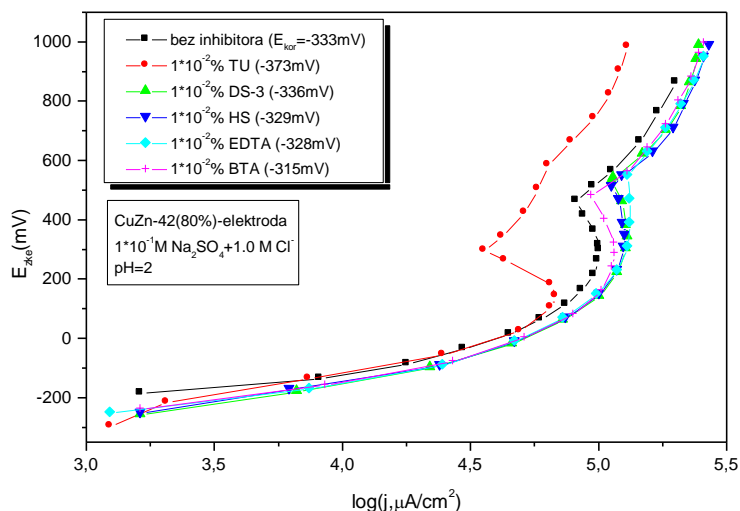
Slika 8.6. Polarizacione krive za bakarnu elektrodu u rastvoru 1.0M Cl-jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$



Slika 8.7. Polarizacione krive za mesing CuZn-42(0%) u rastvoru 1.0M Cl⁻-jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od 1·10⁻²%

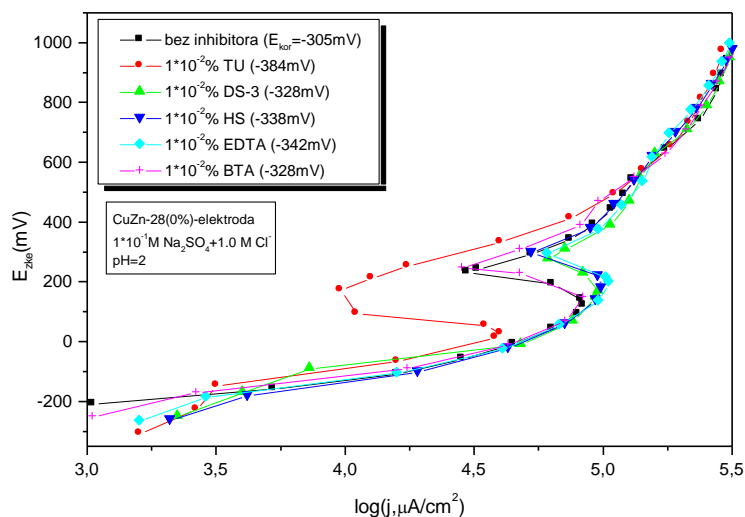
Tabela (8.17.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-42 u rastvoru 1.0M Cl⁻-jona, uz dodatak inhibitora korozije u koncentraciji od 1·10⁻²%

CuZn-42(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻² %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.158	1.55	3.53	3.41	3.575	3.872
P (%)	/	50.90	/	/	/	/
CuZn-42(20%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻² %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.492	1.695	3.68	3.79	3.955	4.03
P (%)	/	51.46	/	/	/	/
CuZn-42(40%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻² %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.752	1.995	3.97	4.03	4.06	4.72
P (%)	/	46.80	/	/	/	/
CuZn-42(60%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻² %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	4.11	2.24	4.27	4.47	4.79	4.86
P (%)	/	45.50	/	/	/	/
CuZn-42(80%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻² %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.005	1.51	3.61	3.70	3.74	3.80
P (%)	/	49.75	/	/	/	/

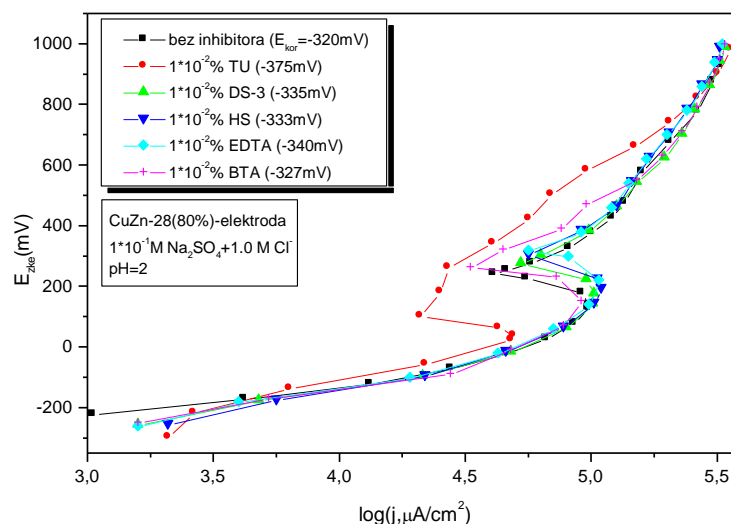


Slika 8.8. Polarizacione krive za mesing CuZn-42(80%) u rastvoru 1.0M Cl⁻-jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$

Na osnovu slika (8.9. i 8.10.) i vrednosti iz tabele (8.18.), može se zaključiti da inhibitor tiourea ima inhibitorski efekat na proces korozije mesinga CuZn-28. U odnosu na mesing CuZn-42 u istom rastvoru (tabela 8.17.), vrednosti za gustine korozionih struja mesinga CuZn-28 niže su, dok su stepeni inhibiranja veći. Ovo se objašnjava većim sadržajem bakra u mesingu CuZn-28.



Slika 8.9. Polarizacione krive za mesing CuZn-28(0%) u rastvoru 1.0M Cl⁻-jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$



Slika 8.10. Polarizacione krive za mesing CuZn-28(80%) u rastvoru 1.0M Cl⁻-jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od 1·10⁻²%

Tabela (8.18.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-28 u rastvoru 1.0M Cl⁻-jona, uz dodatak inhibitora korozije u koncentraciji od 1·10⁻²%

CuZn-28(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻² %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	2.879	1.00	2.98	3.37	3.51	3.67
P (%)	/	65.30	/	/	/	/
CuZn-28(20%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻² %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.04	1.26	3.32	3.54	3.62	3.73
P (%)	/	58.55	/	/	/	/
CuZn-28(40%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻² %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.12	1.58	3.48	3.65	3.78	3.86
P (%)	/	49.36	/	/	/	/
CuZn-28(60%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻² %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.323	1.87	3.70	3.78	3.91	3.94
P (%)	/	43.73	/	/	/	/
CuZn-28(80%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻² %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	2.616	1.258	3.30	3.46	3.54	3.70
P (%)	/	52.00	/	/	/	/

Na osnovu vrednosti iz tabele (8.18.) i grafika sa slike (8.10.) može se zaključiti da su vrednosti gustina korozionih struja kod mesinga CuZn-28(80%) niže od istih kod mesinga CuZn-28(20%), CuZn-28(40%) i CuZn-28(60%), u svim ispitivanim inhibitorima korozije. I ovde je prisutan inhibitorski efekat stepena deformacije mesinga od 0% i 80%, kao i izražena korozija mesinga sa stepenom deformacije od 60%.

Vrednosti gustina korozionih struja mesinga CuZn-42 (tabela 8.17.) veće su od vrednosti za j_{kor} mesinga CuZn-28, što se može objasniti nižim sadržajem bakra, dok su vrednosti stepena inhibiranja niži. U odnosu na mesing CuZn-28 u $5 \cdot 10^{-1}M$ rastvoru hloridnih jona (tabela 8.16.), vrednosti gustina korozionih struja mesinga CuZn-28 u 1.0M rastvoru hloridnih jona su veće, dok su stepeni inhibiranja niži, za mesinge CuZn-28(40, 60 i 80%).

Zaključak:

- u $5 \cdot 10^{-1}M$ rastvoru hloridnih jona, uz dodatak ispitivanih inhibitora u koncentraciji $1 \cdot 10^{-2}\%$, mesing CuZn-28 ima pozitivnije vrednosti korozionih potencijala od mesinga CuZn-42;
- u 1.0M rastvoru hloridnih jona, uz dodatak inhibitora u koncentraciji $1 \cdot 10^{-2}\%$, mesing CuZn-28, za sve stepene deformacije, ima pozitivnije vrednosti korozionih potencijala od mesinga CuZn-42; u odnosu na vrednosti korozionih potencijala u rastvoru bez inhibitora korozije i $5 \cdot 10^{-1}M$ rastvoru hloridnih jona, u 1.0M rastvoru hloridnih jona one su negativnije;
- legure sa povećanim sadržajem cinka (mesing CuZn-42) imaju negativnije korozione potencijale u odnosu na legure sa manjim sadržajem cinka (mesing CuZn-28), što potvrđuju i rezultati prikazani u radu [El-Rehim,S.S.A. i ostali, 1995];
- u rastvorima hloridnih jona u koncentracijama $5 \cdot 10^{-1}M$ i 1.0M, jedino inhibitor TU u koncentraciji $1 \cdot 10^{-2}\%$ pokazuje inhibitorsko dejstvo, pri čemu molekuli inhibitora teže da zamene adsorbovane anjone i time omogućavaju ko-adsorbciju molekula inhibitora i anjona [Dinnappa,R.K., Mayanna,S.M., 1987; Stupnišek-Lisac,E i ostali, 1999, Avramović, Z., Antonijević,M., 2011];
- gustine korozionih struja najmanje su u rastvoru inhibitora tiouree;
- na svim polarizacionim krivama prisutni su strujni vrhovi; u radovima [De Sanchez,S.R., Schiffrin,D.J., 1988; Nunez,L. i ostali, 2005] naznačena je važnost nastajanja Cu(I)-hloro-kompleksnog jona u hloridnom rastvoru, za proces selektivnog rastvaranja mesinga, pri čemu je formiranje filma na mesingu zavisno od ravnoteže difuzije Cu(I)-hloro-kompleksa; efekat izazvan povećanom koncentracijom hloridnih jona rezultuje formiranje strujnog „platoa“, što je rezultat pasivizacije mesinga [Flatt,R.K., Brook,P.A., 1971; Nagiub,A., Mansfeld,F., 2001; Kunze,J. i ostali, 2004; Ramesh,S., Rajeswari,S., 2005];
- inhibitori korozije BTA, EDTA, HS i DS-3, u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$, nemaju ni u jednom slučaju inhibitorski efekat na proces korozije ispitivanih mesinga;
- kod mesinga CuZn-42, u $5 \cdot 10^{-1}M$ rastvoru hloridnih jona, uz prisustvo inhibitora korozije TU, EDTA, HS i DS-3, najmanje vrednosti za j_{kor} su kod stepena deformacije od 80%; stepen deformacije od 80% ima inhibitorski efekat na procese korozije i decinkacije mesinga CuZn-42;
- kod mesinga CuZn-28, u $5 \cdot 10^{-1}M$ rastvoru hloridnih jona, uz prisustvo inhibitora korozije TU, BTA, EDTA, HS i DS-3, najmanje vrednosti za j_{kor} su kod stepena deformacije od 0%, a zatim sledi stepen deformacije od 80%;
- kod mesinga CuZn-42, u 1.0M rastvoru hloridnih jona, uz prisustvo inhibitora korozije TU i DS-3, najmanje vrednosti za j_{kor} su kod stepena deformacije od 80%; u ostalim rastvorima inhibitora korozije najmanje vrednosti za j_{kor} ima stepen deformacije od 0%;
- kod mesinga CuZn-28, u 1.0M rastvoru hloridnih jona, uz prisustvo inhibitora korozije TU, BTA, EDTA, HS i DS-3, najmanje vrednosti za j_{kor} su kod stepena deformacije od 0%, a zatim sledi stepen deformacije od 80%;
- vrednosti gustina korozionih struja za mesing CuZn-28 niže su od istih za mesing CuZn-42, za sve stepene deformacije;
- pojava belog taloga na površini ispitivanih uzoraka mesinga, jasno ukazuje na proces decinkacije ispitivanih uzoraka mesinga [Avramović,Z., Antonijević,M., 2004, Heidersbach,R.H.,

Verink,E.D., 1972; Namboodhiri,T.K.G. i ostali, 1982; Dinnappa,R.K., Mayanna,S.M., 1987; Nunez,L. i ostali, 2005; Park,C.G. i ostali, 2005]; prema radovima [Sieradzki,K., Kim,J.S., 1987; Newman,R.C., Shahrabi,T., 1988; Burzynska,L., Zembura,Z., 1992; El-Rehim,S.S.A.i ostali, 1995; Lu,H. i ostali, 1998; Gao,K.W. i ostali, 2004] decinkacija se odvija tako što cink uzrokuje defekte u kristalnoj rešetki i destabilizaciju atoma bakra, dok u sledećem stadijumu elektrohemijским procesom prelazi u rastvor.

8.3. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ na koroziono ponašanje mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$

Prikazani rezultati u predhodnom poglavlju (8.2.), pokazuju da jedino inhibitor tiourea u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ ima inhibitorsku efekat na proces korozije mesinga u rastvorima hloridnih jona. Ostali ispitivani inhibitori korozije nemaju inhibitorski efekat na proces korozije i iz tog razloga povećana je koncentracija ispitivanih inhibitora korozije na $1 \cdot 10^{-1}\%$.

8.3.1. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ na korozione potencijale mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$

Iz tabela (8.19.-8.23.) može se zaključiti da su vrednosti za E_{kor} za rastvor sa inhibitorima nešto negativnije za mesing CuZn-42, od elektroda mesinga CuZn-28, što je u saglasnosti sa prikazanim rezultatima u radovima [Ravichandran,R. i ostali, 2004; 2005A].

Tabela (8.19.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracije $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$, uz dodatak inhibitora korozije BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻¹ M Cl ⁻ + 1·10 ⁻¹ % BTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	-256	-328	-313	-316	-333	-298
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	-256	-270	-258	-255	-287	-278

Tabela (8.20.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracije $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$, uz dodatak inhibitora korozije TU u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5·10 ⁻¹ M Cl ⁻ + 1·10 ⁻¹ % TU							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	-436	-472	-475	-476	-469	-460
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E_{kor} (mV)	-436	-460	-464	-447	-470	-470

Negativnije vrednosti korozionih potencijala u rastvoru inhibitora TU, u odnosu na rastvor bez inhibitora korozije (tabela 8.10.), u saglasnosti je sa rezultatima prikazanim u radovima [Kertit,S. i ostali, 1998; Moretti,G, Guidi,F., 2002; Mihit,M. i ostali, 2006], što se objašnjava prisustvom azotovih atoma u molekularnoj strukturi tiouree.

Vrednosti korozionih potencijala kod rastvora sa koncentracijom inhibitora EDTA, HS i DS-3 od $1 \cdot 10^{-2}$ % (tabela 8.11.) i sa koncentracijom od $1 \cdot 10^{-1}$ % (tabele 8.21., 8.22. i 8.23.), približnih su vrednosti.

Tabela (8.21.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracije $5 \cdot 10^{-1}$ M, uz dodatak inhibitora korozije EDTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}$ %

1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻¹ % EDTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-243	-323	-323	-330	-313	-280
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-243	-270	-238	-234	-288	-286

Tabela (8.22.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracije $5 \cdot 10^{-1}$ M, uz dodatak inhibitora korozije HS u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}$ %

1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻¹ % HS							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-230	-320	-322	-323	-324	-260
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-230	-272	-228	-225	-272	-278

Tabela (8.23.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracije $5 \cdot 10^{-1}$ M, uz dodatak inhibitora korozije DS-3 u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}$ %

1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 5 · 10 ⁻¹ M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻¹ % DS-3							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-245	-330	-332	-328	-332	-275
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-245	-280	-241	-238	-280	-288

Vrednosti za E_{kor} pozitivnije su za mesing CuZn-28, odnosno, negativnije za mesing CuZn-42, za sve stepene deformacije i sve ispitivane inhibitore korozije (tabela 8.23.).

8.3.2. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ na korozione potencijale mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od 1.0M

U tabeli (8.24.) date su vrednosti korozionih potencijala za bakar, mesing CuZn-28 i mesing CuZn-42, u prisustvu inhibitora korozije BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$. Mesing CuZn-28 ima pozitivnije vrednosti od mesinga CuZn-42, za sve stepene deformacije, osim za stepen deformacije od 80%.

Tabela (8.24.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru hloridnih jona koncentracije 1.0M, uz dodatak inhibitora korozije BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻ + 1·10 ⁻¹ % BTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-270	-348	-355	-348	-355	-320
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-270	-330	-300	-288	-328	-332

U odnosu na rastvor u kome je koncentracija hloridnih jona $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ (tabela 8.19.), vrednosti za korozione potencijale u 1.0M rastvoru hloridnih jona negativnije su, za obe vrste mesinga, za sve stepene deformisanosti. Isto važi i za rastvor bez inhibitora korozije (tabela 8.12.).

U odnosu na rastvor inhibitora TU u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ (tabela 8.13.), vrednosti korozionih potencijala u rastvoru inhibitora TU u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$, negativnije su, za sve ispitivane uzorke mesinga (tabela 8.25.).

Tabela (8.25.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru inhibitora korozije TU u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

1·10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻ + 1·10 ⁻¹ % TU							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-445	-472	-476	-473	-474	-458
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-445	-468	-460	-462	-470	-463

Vrednosti za korozione potencijale u $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ i 1.0M rastvorima hloridnih jona za koncentraciju inhibitora TU od $1 \cdot 10^{-1}\%$, slične su (tabele 8.20. i 8.25.).

Korozioni potencijali u rastvoru inhibitora EDTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ (tabela 8.13.) negativniji su od korozionih potencijala u rastvoru inhibitora EDTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ (tabela 8.26.), za sve ispitivane uzorke mesinga.

Tabela (8.26.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru inhibitora korozije EDTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻¹ % EDTA							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-297	-350	-350	-350	-340	-316
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-297	-320	-280	-280	-320	-318

U rastvoru inhibitora HS u koncentraciji $1 \cdot 10^{-2}\%$ (tabela 8.13.), vrednosti za E_{kor} slične su vrednostima korozionih potencijala u rastvoru inhibitora HS koncentracije $1 \cdot 10^{-1}\%$ (tabela 8.27.).

Tabela (8.27.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru inhibitora korozije HS u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻¹ % HS							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-280	-352	-344	-348	-353	-303
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-280	-308	-269	-256	-306	-310

Tabela (8.28.). Vrednosti korozionih potencijala mesinga CuZn-28 i CuZn-42 u rastvoru inhibitora korozije DS-3 u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

1 · 10 ⁻¹ M Na ₂ SO ₄ + 1.0M Cl ⁻ + 1 · 10 ⁻¹ % DS-3							
Uzorak		Cu	CuZn-42 (0%)	CuZn-42 (20%)	CuZn-42 (40%)	CuZn-42 (60%)	CuZn-42 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-306	-353	-354	-345	-352	-317
Uzorak		Cu	CuZn-28 (0%)	CuZn-28 (20%)	CuZn-28 (40%)	CuZn-28 (60%)	CuZn-28 (80%)
pH=2	E _{kor} (mV)	-306	-322	-286	-285	-329	-330

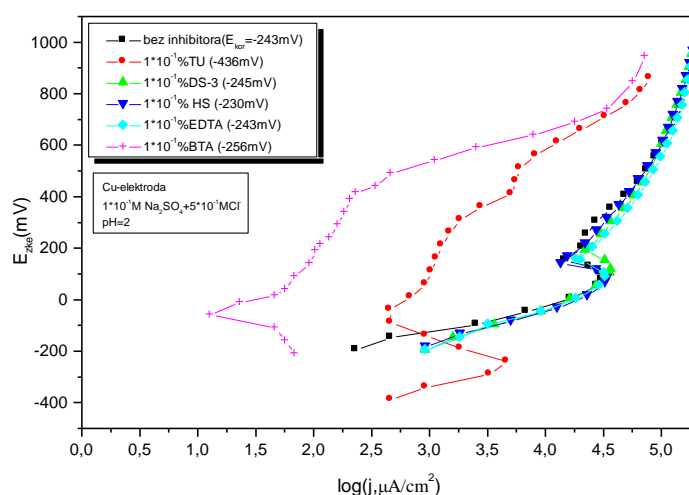
Vrednosti korozionih potencijala za mesing CuZn-42, u rastvoru inhibitora DS-3 u koncentraciji $1 \cdot 10^{-2}\%$ (tabela 8.13.), pozitivnije su od vrednosti korozionih potencijala u rastvoru inhibitora DS-3 koncentracije $1 \cdot 10^{-1}\%$ (tabela 8.28.), dok su za mesing CuZn-28 negativnije.

8.3.3. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1}$ M rastvoru Na₂SO₄ uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}$ M

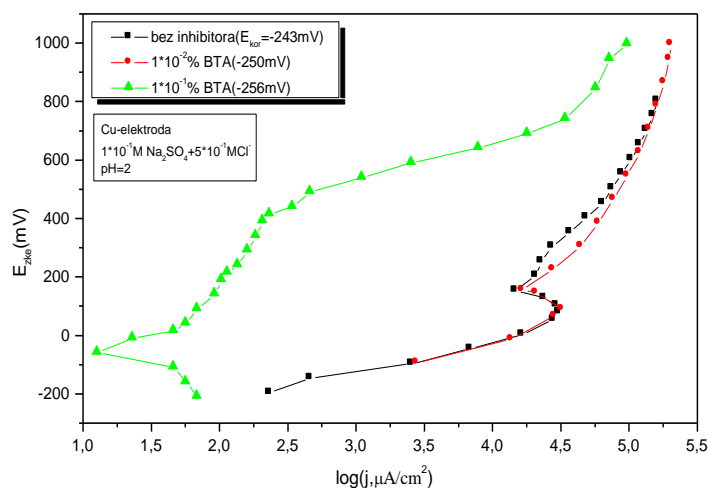
Polarizacione krive date na slikama (8.11.-8.18.) daju zavisnost gustina struje od potencijala za bakarnu elektrodu i elektrode mesinga CuZn-42 i CuZn-28, u rastvoru hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}$ M,

pri pH-vrednosti 2, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$, kao i međusobnu zavisnost različitih koncentracija inhibitora BTA. Za sve polarizacione krive i vrednosti iz tabela (8.29. i 8.31.), karakteristično je sledeće:

1. Odmah nakon uspostavljanja korozionih potencijala, ispitivani uzorci prelaze u aktivnu oblast, gde ostaju do kraja procesa polarizacije.
2. Za ispitivane inhibitore korozije, TU, DS-3, HS i EDTA, na polarizacionim krivama, prisutni su strujni vrhovi, pri čemu su na krivama polarizacije za inhibitor TU prisutna uvek dva strujna vrha. Polarizacione krive za inhibitor korozije BTA ne pokazuju strujne vrhove, već se može govoriti o strujnim „platoima“. Strujni „platoi“ predstavljaju proces formiranja CuCl/Cu₂O-filma na površini mesinga [Mamas,S. i ostali, 2005, Antonijević,M., Avramović,Z., 2012]. Na višim potencijalima, strujni vrhovi-„platoi“ su formirani Cu(I)-BTA kompleksi.
3. Inhibitori korozije TU i BTA, u koncentracijama od $1 \cdot 10^{-1}\%$, jedini pokazuju inhibitorski efekat (slika 8.11.). Posle tretmana u rastvoru koji sadrži BTA, na elektrodama bakra i obe vrste mesinga, došlo je do pojave tamno-braon taloga, odnosno formiranja kompleksa Cu-BTA na površini uzorka [Pavlović,M.G. i ostali, 2001; 2004].



Slika 8.11. Polarizacione krive za bakarnu elektrodu u rastvoru $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ Cl⁻-jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$



Slika 8.12. Polarizacione krive za bakarnu elektrodu u rastvoru Cl⁻-jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$, bez i uz dodatak inhibitora BTA u koncentracijama od $1 \cdot 10^{-2}\%$ i $1 \cdot 10^{-1}\%$

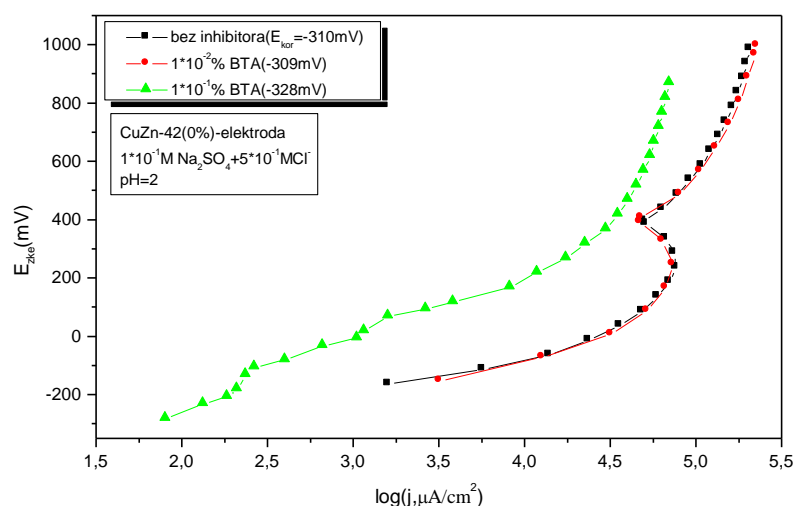
U $1 \cdot 10^{-1}$ M rastvoru Na_2SO_4 , pri pH-vrednosti ~ 1 , stepen inhibiranja za inhibitor BTA za bakarnu elektrodu, iznosi 58% [Huynh,N., 2000; 2002A], što je manje od ovde prikazanih vrednosti, kao posledica izuzetno niske pH-vrednosti. U $5 \cdot 10^{-1}$ M rastvoru H_2SO_4 , mesing 60/40, u prisustvu inhibitora BTA u koncentraciji $5 \cdot 10^{-4}$ M, ima stepen inhibiranja 63.1% [Otieno-Alego,V. i ostali, 1996].

Grafici na slikama (8.12. i 8.13.) pokazuju da inhibitor BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}$ % ima izrazit inhibitorski efekat, dok u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}$ % taj efekat ne postoji (tabele 8.14. i 8.15.), što je u saglasnosti sa rezultatima prikazanim u radu [Tamil Selvi,S i ostali, 2003; Ravichandran,R. i ostali, 2004; 2005B].

Tabela (8.29.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja ispitivanih elektroda mesinga CuZn-42, u $5 \cdot 10^{-1}$ M rastvoru Cl^- -jona, uz dodatak inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}$ %

Cu-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}$ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.083	0.10	0.0032	1.20	1.31	1.71
P (%)	/	90.77	99.70	/	/	/
CuZn-42(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}$ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.553	0.79	0.04	1.60	1.75	1.90
P (%)	/	49.13	97.42	/	/	/
CuZn-42(20%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}$ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.598	1.0	0.044	1.87	1.92	2.15
P (%)	/	37.42	97.25	/	/	/
CuZn-42(40%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}$ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.878	1.19	0.056	1.995	2.45	1.88
P (%)	/	36.63	97.02	/	/	/
CuZn-42(60%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}$ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	2.269	1.51	0.063	2.51	2.86	3.02
P (%)	/	33.45	97.22	/	/	/
CuZn-42(80%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}$ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.488	1.41	0.0398	1.70	1.90	1.91
P (%)	/	5.24	97.33	/	/	/

Da povećanje koncentracije inhibitora korozije ne dovodi uvek i do smanjenja brzine korozije (gustine korozione struje), može se videti iz tabele (8.30.), gde su dati korozioni parametri za inhibitore BTA, BTMA (N-[1-(BTA-1-yl)metil]anilin) i HBTA (1-hidroksimetilBTA), [Tamil Selvi,S. i ostali, 2003; Ravichandran,R. Rajendran,N., 2004; 2005B].



Slika 8.13. Polarizacione krive za mesing CuZn-42(0%) u rastvoru Cl^- -jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$, bez i uz dodatak inhibitora BTA u koncentracijama od $1 \cdot 10^{-2}\%$ i $1 \cdot 10^{-1}\%$

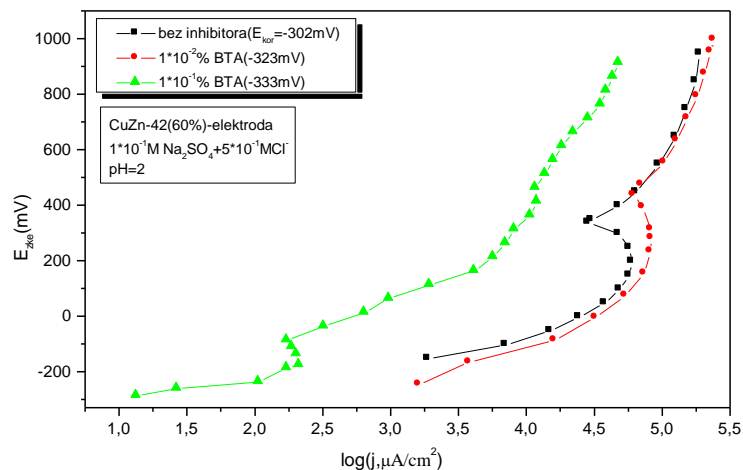
Tabela (8.30.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing u 3% rastvoru NaCl, u prisustvu inhibitora BTA, BTMA i HBTA

Koncentracija inhibitora, (ppm)	Gustina korozione struje, ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Stepen inhibiranja, (%)
-Bez inhibitora	8.61	/
-BTA		
-50	3.83	55.52
-100	3.09	64.11
-150	1.95	77.35
-200	2.00	76.77
-BTMA		
-50	3.46	59.81
-100	2.69	68.76
-150	1.11	87.11
-200	1.12	86.99
-HBTA		
-50	2.52	70.73
-100	2.00	76.77
-150	0.57	93.38
-200	0.65	92.45

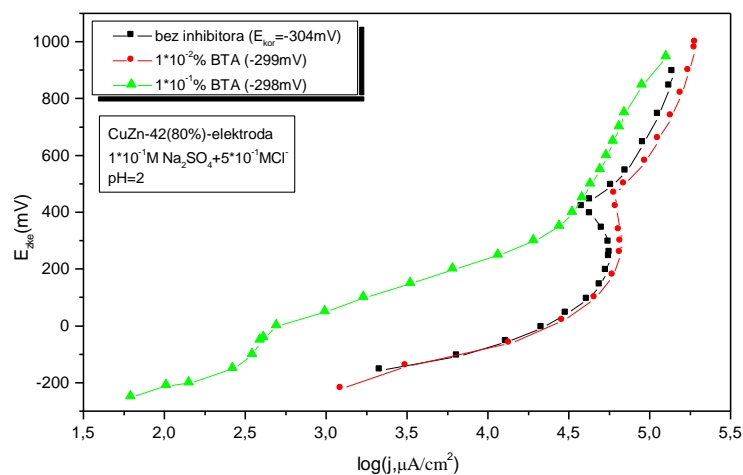
Iz navedene tabele može se videti da koncentracija sva tri inhibitora od 150 ppm-a, ima najmanje vrednosti gustina korozionih struja i najveće vrednosti stepena inhibiranja.

Sa slika (8.14. i 8.15.) uočljivo je da inhibitor BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ ima izrazit inhibitorski efekat na proces korozije mesinga CuZn-42 i sa povećanim stepenima deformacije, dok u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ taj efekat ne postoji.

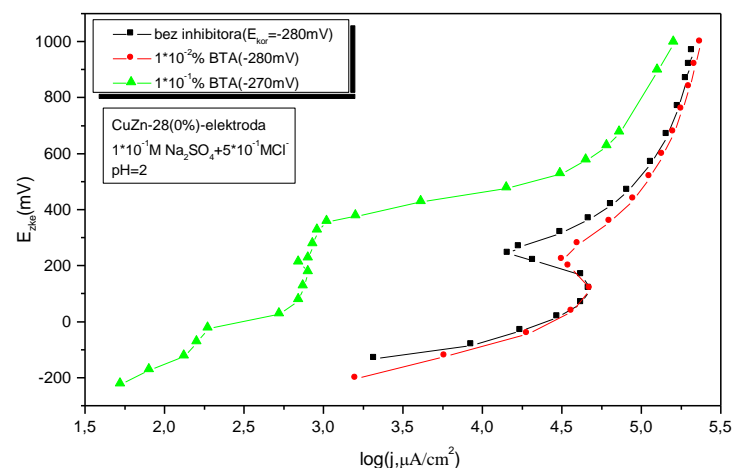
Na slici (8.16.) i u tabeli (8.31.) prikazani su rezultati korozionog ponašanja mesinga CuZn-28 u prisustvu ispitivanih inhibitora korozije, pri koncentraciji hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$.



Slika 8.14. Polarizacione krive za mesing CuZn-42(60%) u prisustvu Cl^- -jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$, bez i uz dodatak inhibitora BTA u koncentracijama od $1 \cdot 10^{-2}\%$ i $1 \cdot 10^{-1}\%$



Slika 8.15. Polarizacione krive za mesing CuZn-42(80%) u prisustvu Cl^- -jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$, bez i uz dodatak inhibitora BTA u koncentracijama od $1 \cdot 10^{-2}\%$ i $1 \cdot 10^{-1}\%$



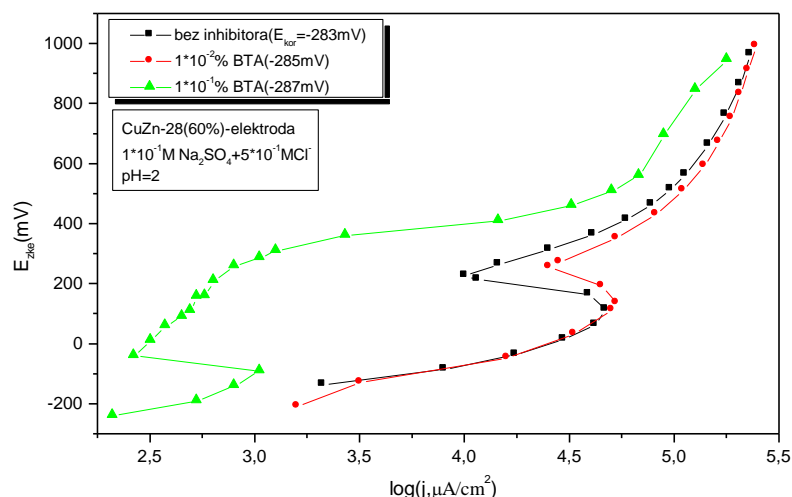
Slika 8.16. Polarizacione krive za mesing CuZn-28(0%) u rastvoru Cl^- -jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$, bez i uz dodatak inhibitora BTA u koncentracijama od $1 \cdot 10^{-2}\%$ i $1 \cdot 10^{-1}\%$

Tabela (8.31.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-28 sa različitim stepenima deformacije u rastvoru $5 \cdot 10^{-1} \text{M Cl}^-$ -jona, uz dodatak inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1} \%$

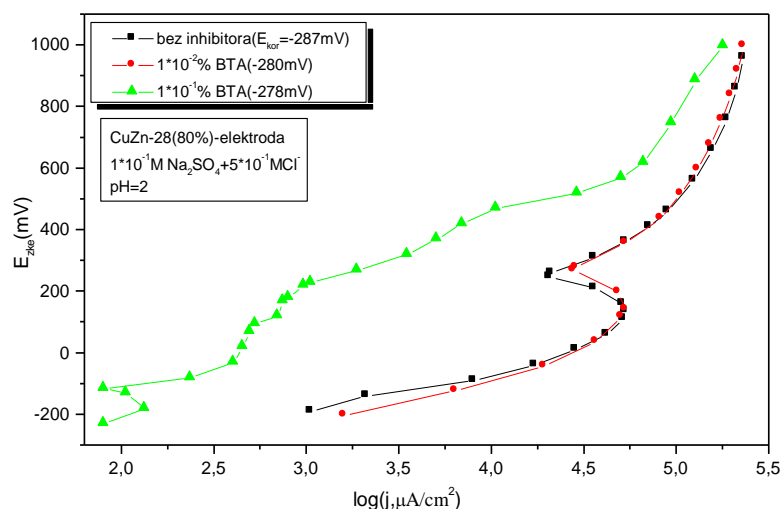
CuZn-28(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1} \%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.346	0.458	0.0316	1.485	1.51	1.62
P (%)	/	65.97	97.65	/	/	/
CuZn-28(20%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1} \%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.434	0.497	0.079	1.58	1.77	1.79
P (%)	/	65.34	94.49	/	/	/
CuZn-28(40%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1} \%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.579	0.62	0.094	1.82	1.87	1.90
P (%)	/	60.73	94.04	/	/	/
CuZn-28(60%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1} \%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.679	0.64	0.10	2.19	2.24	2.88
P (%)	/	61.88	94.04	/	/	/
CuZn-28(80%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1} \%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	1.251	0.346	0.021	1.44	1.76	1.58
P (%)	/	72.34	98.32	/	/	/

I u ovom slučaju inhibitorski efekat, na proces korozije mesinga CuZn-28 imaju inhibitori TU i BTA (tabela 8.31. i slike 8.16. i 8.17.).

Inhibitor BTA (tabela 8.31. i slika 8.18.) i kod stepena deformacije od 80%, u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1} \%$ ima izrazit inhibitorski efekat, dok u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2} \%$ ne postoji inhibitorski efekat (tabela 8.16.), pri čemu se strujni vrh za inhibitor BTA pojavljuje na potencijalu od -180mV(ZKE) .



Slika 8.17. Polarizacione krive za mesing CuZn-28(60%) u rastvoru Cl⁻-jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$, bez i uz dodatak inhibitora BTA u koncentracijama od $1 \cdot 10^{-2}\%$ i $1 \cdot 10^{-1}\%$



Slika 8.18. Polarizacione krive za mesing CuZn-28(80%) u prisustvu Cl⁻-jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$, bez i uz dodatak inhibitora BTA

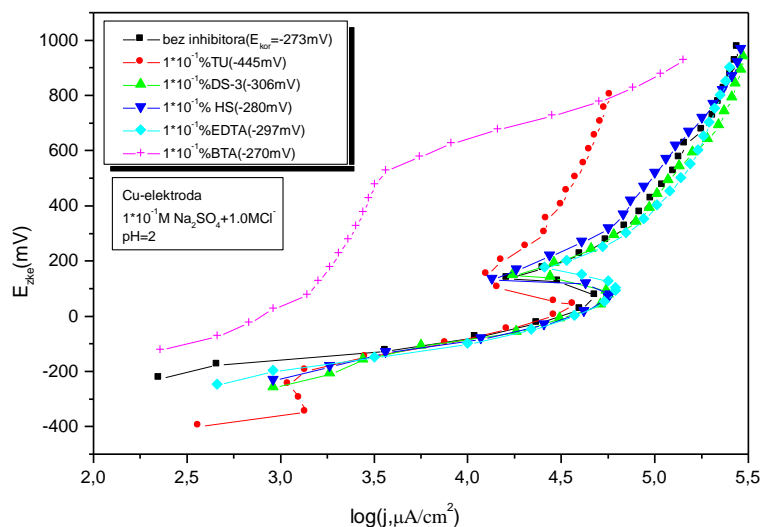
8.3.4. Uticaj ispitivanih inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ na brzinu korozije i stepen inhibiranja mesinga CuZn-42 i CuZn-28 u $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od 1.0M

Za sve polarizacione krive, na slikama (8.19.-8.22.) i za podatke iz tabele (8.32.), karakteristično je sledeće:

1. Za ispitivane inhibitore korozije prisutni su strujni vrhovi, pri čemu su na krivama polarizacije za inhibitor TU prisutna uvek dva strujna vrha. Polarizacione krive za inhibitor BTA u pojedinim slučajevima, pokazuju strujne vrhove, ali se može govoriti i o postojanju strujnih „platoa“.
2. Inhibitori korozije tiourea i benzotriazol, u koncentracijama od $1 \cdot 10^{-1}\%$, jedini pokazuju inhibitorski efekat ispitivanih uzoraka bakra i mesinga.
3. Po završetku procesa polarizacije, u rastvorima inhibitora korozije BTA i TU, na površini elektroda nije prisutan beli talog, već zatamnjenje površine. U nekoliko slučajeva u rastvoru inhibitora korozije TU uočeno je jedva vidljivo postojanje belog taloga.

U rastvorima inhibitora EDTA, HS i DS-3, po završetku procesa polarizacije na elektrodama je prisutan beli talog (u malim količinama), ispod koga su tamna zatamnjenja.

U rastvoru inhibitora TU odmah nakon početka polarizacije (slika 8.19.) dolazi do formiranja prvog strujnog vrha, na potencijalu od -320mV (ZKE). Kod ostalih inhibitora korozije, osim inhibitora BTA, strujni vrhovi se formiraju na potencijalima od $+80\text{mV}$ (ZKE). Takođe, dolazi do formiranja i drugog strujnog vrha za inhibitor TU.



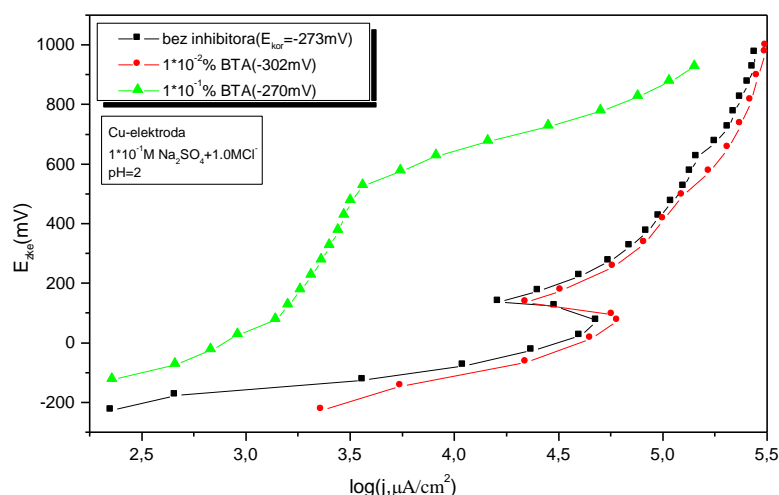
Slika 8.19. Polarizacione krive za bakarnu elektrodu u rastvoru 1.0M Cl^- -jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

Iz tabele (8.32.) može se zaključiti da inhibitorski efekat, na proces korozije bakra imaju inhibitori TU i BTA.

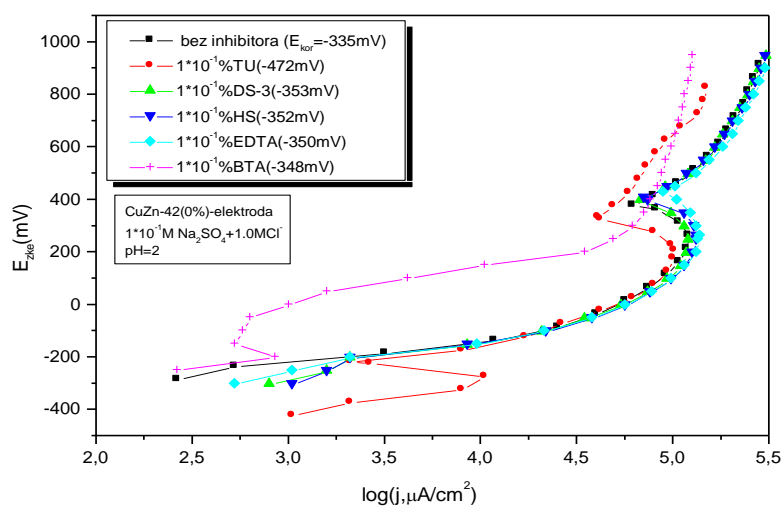
Tabela (8.32.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za Cu-elektrodu u 1.0M rastvoru hloridnih jona, uz dodatak inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

Parametar	Cu-elektroda					
	Bez inhibitora	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}\%$)				
		TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm^2)	1.442	0.78	0.04	2.13	1.585	1.87
P (%)	/	46.0	97.22	/	/	/

Grafici na slici (8.20.) upućuju na zaključak da inhibitor BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ ima izrazit inhibitorski efekat, dok u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ ne postoji inhibitorski efekat.



Slika 8.20. Polarizacione krive za bakarnu elektrodu u prisustvo Cl^- -jona u koncentraciji od 1.0M, bez i uz dodatak inhibitora BTA u koncentracijama od $1 \cdot 10^{-2}\%$ i $1 \cdot 10^{-1}\%$



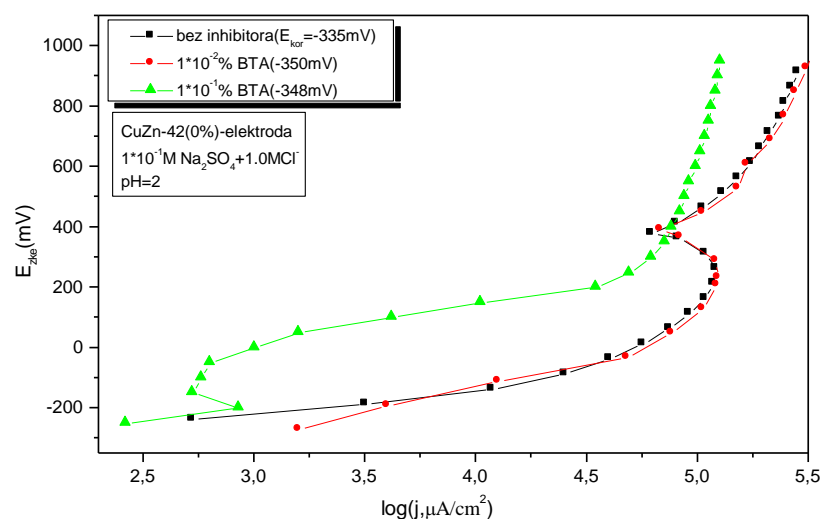
Slika 8.21. Polarizacione krive za mesing CuZn-42(0%) uz dodatak 1.0M Cl^- -jona, u prisustvu inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

Na slici (8.21.) strujni vrh u rastvoru inhibitora TU formira se na potencijalu od -280mV (ZKE), dok je u rastvoru inhibitora BTA taj potencijal -200mV (ZKE). Kod ostalih inhibitora korozije strujni vrhovi se formiraju, kao i drugi strujni vrh za inhibitor TU, na potencijalu od $+200\text{mV}$ (ZKE). Polarizacione krive i za ostale vrste mesinga imaju slične oblike.

U tabeli (8.33.) date su vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-42, sa različitim stepenima deformacije.

Tabela (8.33.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-42 u rastvoru 1.0M Cl⁻-jona, uz dodatak inhibitora korozije u koncentraciji od 1·10⁻¹%

CuZn-42(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻¹ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.158	1.78	0.14	3.45	3.487	3.66
P (%)	/	43.64	95.57	/	/	/
CuZn-42(20%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻¹ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.492	1.89	0.15	3.92	3.94	3.992
P (%)	/	45.87	95.70	/	/	/
CuZn-42(40%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻¹ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.752	2.16	0.20	4.10	3.92	4.23
P (%)	/	42.43	94.67	/	/	/
CuZn-42(60%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻¹ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	4.11	2.51	0.225	4.50	4.70	4.556
P (%)	/	38.93	94.53	/	/	/
CuZn-42(80%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor (1·10 ⁻¹ %)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.005	1.77	0.125	3.38	3.57	3.62
P (%)	/	41.10	95.84	/	/	/



Slika 8.22. Polarizacione krive za mesing CuZn-42(0%) u rastvoru Cl⁻-jona u koncentraciji od 1.0M, bez i uz dodatak inhibitora BTA u koncentracijama od 1·10⁻²% i 1·10⁻¹%

Inhibitor BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ ima izrazit inhibitorski efekat na koroziju mesinga CuZn-42(0%), dok u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ ne postoji inhibitorski efekat (slika 8.22.).

Kod inhibitora TU u koncentraciji $1 \cdot 10^{-2}\%$ (tabela 8.17.), vrednosti gustine korozione struje su niže, a veći je stepen inhibiranja, od rastvora u kome koncentracija inhibitora TU iznosi $1 \cdot 10^{-1}\%$, tabela (8.33.).

Opseg anodnog strujnog „platoa“ (bez strujnih vrhova) povećava se sa povećanjem koncentracije inhibitora BTA [Guilminot, E. i ostali, 2000], što je uočljivo i na slici (8.22.).

Povećanje stepena deformacije (60%) dovodi do povećanja vrednosti gustina korozine struje (tabela 8.33.), dok stepen deformacije od 80% pokazuje inhibitorski efekat, uz smanjenje gustina korozionih struja.

Slična razmatranja važe i za mesing CuZn-28. Iz tabele (8.34.) može se videti da inhibitorski efekat, na proces korozije mesinga CuZn-28, imaju inhibitori TU i BTA. Vrednosti gustina korozionih struja rastu u nizu: BTA < TU < bez inhibitora < EDTA < HS < DS-3.

Tabela (8.34.). Vrednosti gustina korozionih struja i stepena inhibiranja za mesing CuZn-28 u rastvoru 1.0M Cl⁻-jona, uz dodatak inhibitora korozije u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$

CuZn-28(0%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	2.879	1.07	0.043	3.39	3.495	3.52
P (%)	/	62.83	98.51	/	/	/
CuZn-28(20%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.04	1.28	0.056	3.72	3.585	3.64
P (%)	/	57.89	98.15	/	/	/
CuZn-28(40%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.12	1.675	0.063	3.81	3.672	3.765
P (%)	/	46.31	97.98	/	/	/
CuZn-28(60%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	3.323	1.99	0.10	4.08	3.795	3.857
P (%)	/	40.11	96.99	/	/	/
CuZn-28(80%)-elektroda						
Parametar	Inhibitor ($1 \cdot 10^{-1}\%$)					
	Bez inhibitora	TU	BTA	EDTA	HS	DS-3
j_{kor} (mA/cm ²)	2.616	1.29	0.034	3.21	3.515	3.51
P (%)	/	50.68	98.70	/	/	/

I u slučaju mesinga CuZn-28, inhibitor BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$ ima izrazit inhibitorski efekat, dok u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$ taj efekat izostaje (tabela 8.18.).

U rastvoru inhibitora BTA najmanje vrednosti za gustine korozionih struja ima mesing CuZn-28(80%), pri čemu je stepen inhibiranja najveći kod istog mesinga. Ovo se objašnjava inhibitorskim efektom povećanog stepena deformisanosti. Najveće vrednosti za gustine korozionih struja u rastvorima inhibitora TU i BTA ima mesing CuZn-28(60%).

U rastvoru inhibitora BTA, stepeni inhibiranja mesinga CuZn-28 kreću se u granici od 97-99%.

U rastvoru inhibitora TU, stepeni inhibiranja mesinga CuZn-28 kreću se u granici od 40-63%.

Zaključak

1. U $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru hloridnih jona, uz dodatak inhibitora korozije BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1} \%$, najpozitivniju vrednost korozionog potencijala ima bakarna elektroda; mesing CuZn-28 ima pozitivnije vrednosti korozionih potencijala od mesinga CuZn-42, za sve stepene deformisanosti, što se objašnjava nižim sadržajem cinka [El-Rehim,S.S.A. i ostali, 1995].
2. U istom rastvoru, uz dodatak inhibitora korozije TU u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1} \%$, mesing CuZn-28 ima pozitivnije vrednosti korozionih potencijala od mesinga CuZn-42, za stepene deformisanosti od 0%, 20% i 40%.
3. Inhibitor korozije EDTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1} \%$, u $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ rastvoru hloridnih jona, ima najpozitivnije vrednosti korozionih potencijala za mesing CuZn-28(40%) i bakarnu elektrodu.
4. Rastvor hloridnih jona, koncentracije $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ uz dodatak inhibitora korozije HS i DS-3 u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1} \%$, ukazuje da najpozitivnije vrednosti za korozione potencijale imaju mesing CuZn-28(20%), mesing CuZn-28(40%) i bakarna elektroda; mesing CuZn-28 ima pozitivnije vrednosti korozionih potencijala od mesinga CuZn-42, za sve stepene deformisanosti.
5. Za 1.0M rastvor Cl^- -jona, uz dodatak inhibitora korozije BTA i TU u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1} \%$, najpozitivniju vrednost korozionog potencijala ima bakarna elektroda; mesing CuZn-28 ima pozitivnije vrednosti korozionih potencijala od mesinga CuZn-42, za sve stepene deformisanosti, osim za stepen deformacije od 80%.
6. U istom rastvoru, uz dodatak inhibitora korozije EDTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1} \%$, najpozitivnije vrednosti korozionih potencijala ima mesing CuZn-28(20%, 40%), a zatim bakarna elektroda; mesing CuZn-28 ima pozitivnije vrednosti korozionih potencijala od mesinga CuZn-42, za sve stepene deformisanosti;
7. U 1.0M rastvoru Cl^- -jona, uz dodatak inhibitora korozije HS i DS-3 u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1} \%$, najpozitivniju vrednost za korozioni potencijal ima mesing CuZn-28(40%);
8. U rastvorima sa koncentracijom hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ i 1.0M, jedino inhibitori TU i BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1} \%$, imaju inhibitorско dejstvo na proces korozije svih ispitivanih uzoraka mesinga.
9. Gustine korozionih struja najmanje su u rastvoru inhibitora BTA. Dejstvo inhibitora BTA zasniva se na hemisorpciji sa bakarnom površinom [Altura,D., Nobe,K., 1972; Ashour,E.A.A. i ostali, 1995B; Walker,R., 2000; Tamil Selvi,S. i ostali, 2003, Ravichandran,R. i ostali, 2004; 2005B]. Adsorpcijom inhibitora BTA smanjuje se broj elektrohemijskih mesta na površini uzorka [Mayanna,S.M., Setty,T.H.V., 1975; Yu,P. i ostali, 2003; Zhang,D.Q. i ostali, 2004A]. 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 [Poling,G.W., 1970; Huynh,N. i ostali, 2000]. Inhibitor BTA se u niskim koncentracijama ponaša kao katodni inhibitor, a pri višim koncentracijama kao anodni inhibitor. U radu [Gupta,P. i ostali, 1983] vršena su ispitivanja procesa korozije i decinkacije mesinga 70Cu-30Zn, uz prisustvo inhibitora korozije BTA. Sa povećanjem koncentracije inhibitora BTA, korozioni potencijali se „pomeraju“ u plemenitiju (pozitivniju) oblast, što je u izvedenim eksperimentima slučaj sa bakarnom elektrodom i pojedinim elektrodama obe vrste mesinga. Takođe, nađeno je da inhibitor BTA formira uglavnom kompleks sa bakarnim jonima i takav kompleks onemogućava rastvaranje cinka sa površine metala. Film formiran na površini mesinga je u obliku kompleksa Cu(I)-BTA, koji oksidiše do Cu(II)-BTA [Chadwick,D., Hashemi,T., 1978; Papanaytou,D. i ostali, 1998; Polo,J.L. i ostali, 2003; Bartley,J. i ostali, 2003]. Pri povećanju koncentracije inhibitora, molekuli inhibitora teže da zamene adsorbovane anjone i time pokazuju mogućnost ko-adsorpcije molekula inhibitora i anjona [Dinnappa,R.K., Mayanna,S.M., 1987; Otieno-Alego,V. i ostali, 1996; El-Naggar,M.M., 2000; Fenelon,A.M., Breslin,C.B., 2001].
10. Za skoro sve ispitivane uzorke, osim pojedinačnih slučajeva, vrednosti gustina korozionih struja rastu u nizu: BTA<TU<bez inhibitora<EDTA<HS<DS-3.

11. Inhibitori korozije EDTA, HS i DS-3, u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$, ni u jednom slučaju ne pokazuju inhibitorski efekat, već se može govoriti o njihovom aktivatorskom dejstvu, što se objašnjava njihovom nedovoljnom koncentracijom u ispitivanim rastvorima, kao i povećanim stepenom zaštite Cu_2O -filma na površini metala.
12. Sa povećanjem vrednosti koncentracije hloridnih jona, rastu vrednosti gustina korozionih struja i opadaju vrednosti stepena inhibiranja, kod svih ispitivanih uzoraka mesinga.
13. U rastvoru sa koncentracijom hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ i koncentracijom inhibitora od $1 \cdot 10^{-1}\%$, vrednosti gustina korozionih struja za mesing CuZn-42(80%):
 - niže su od svih stepeni deformacije u rastvorima bez inhibitora korozije
 - u rastvoru inhibitora TU niže su samo od stepena deformacije od 60%
 - u rastvoru inhibitora BTA niže su od svih ostalih vrednosti gustina korozione struje, uz prisustvo inhibitora korozije
14. U rastvoru sa koncentracijom hloridnih jona od 1.0M, uz prisustvo inhibitora TU i BTA u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$, mesing CuZn-42(80%) ima manje vrednosti gustina korozionih struja u odnosu na stepene deformacije od 0%, 20%, 40% i 60%.
15. Vrednosti stepena inhibiranja u rastvorima inhibitora BTA, u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$, kreću se u granici od 94%-99%.
16. U rastvorima inhibitora TU u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$, vrednosti stepena inhibiranja se kreću u granici od 40-63%.
17. U odnosu na rastvor sa koncentracijom hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$, vrednosti za gustine korozionih struja u 1.0M rastvoru hloridnih jona su veće za mesing CuZn-28 i mesing CuZn-42, za sve stepene deformacije, dok su vrednosti stepena inhibiranja niže.

9. ZAKLJUČAK

Na osnovu postavljenog zadatka i izvršenih ispitivanja, za koroziono ponašanje bakra i mesinga CuZn-42 i CuZn-28, sa različitim stepenima deformacija, mogu se izvesti sledeći zaključci:

1. $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvor Na_2SO_4 je slabo koroziona sredina.
2. 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
 - povećanje pH-vrednosti rastvora dovodi do smanjenja vrednosti za gustine korozionih struja, za sve ispitivane elektrode
 - najveće vrednosti gustina korozionih struja su pri koncentraciji Cu^{2+} -jona od $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$
 - mesing CuZn-28 ima manje vrednosti gustina korozionih struja od mesinga CuZn-42 za sve stepene deformacije, pri pH-vrednosti 2
3. u rastvorima hloridnih jona:
 - kod mesinga CuZn-42, stepen deformacije od 80% ima najmanje vrednosti gustina korozionih struja za sve koncentracije hloridnih jona, dok najveće vrednosti gustina korozionih struja ima mesing CuZn-42(60%)
 - za mesing CuZn-42, inhibitorski efekat na proces korozije ima koncentracija hloridnih jona od $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ i delimično koncentracija $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$
 - kod mesinga CuZn-28, stepeni deformacije od 0% i 80%, imaju najmanje vrednosti gustina korozionih struja, a najveće za stepen deformacije od 60%
 - pri koncentracijama hloridnih jona od $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$, $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ i 1.0M, kod mesinga CuZn-28 najmanje vrednosti gustina korozionih struja ima mesing sa stepenom deformacije od 80%, za obe pH-vrednosti
 - inhibitorski efekat hloridnih jona, za mesing CuZn-28, prisutan je za obe pH-vrednosti i sve ispitivane stepene deformacije, pri koncentraciji hlorida od $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ i $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$
 - najveće brzine korozije su u rastvoru hloridnih jona koncentracije 1.0M
 - na svim elektrodama, na kraju polarizacionih merenja, uočeno je postojanje belog taloga (ZnO), što ukazuje na prisutan proces decinkacije mesinga

4. u rastvorima ispitivanih inhibitora korozije, koncentracije $1 \cdot 10^{-2}\%$:
 - a. 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
 - najveće vrednosti gustina korozionih struja, mesinga CuZn-28 i CuZn-42, su kod stepena deformacije od 60%
 - najbolji inhibitori korozije bakra i mesinga CuZn-28 i CuZn-42, sa svih pet stepeni deformacije, su inhibitori BTA i TU
 - b. u rastvoru hloridnih jona, u koncentracijama od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ i 1.0M i inhibitora korozije u koncentraciji $1 \cdot 10^{-2}\%$:
 - jedino inhibitor TU, u koncentraciji $1 \cdot 10^{-2}\%$, ima inhibitorski efekat, za sve ispitivane uzorke mesinga CuZn-42 i CuZn-28
 - inhibitori korozije BTA, EDTA, HS i DS-3, u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}\%$, nemaju ni u jednom slučaju inhibitorski efekat na proces korozije ispitivanih mesinga
 - sa povećanjem stepena deformacije rastu i vrednosti gustina korozionih struja, pri čemu su najveće za stepen deformacije od 60%, u svim rastvorima
 - vrednosti gustina korozionih struja za mesing CuZn-28 manje su od istih za mesing CuZn-42, za sve stepene deformacije
5. u rastvorima hloridnih jona koncentracija $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ i 1.0M i ispitivanih inhibitora korozije koncentracije $1 \cdot 10^{-1}\%$:
 - jedino inhibitori TU i BTA imaju inhibitorsko dejstvo na proces korozije mesinga
 - u rastvorima inhibitora BTA i TU, najveće vrednosti gustina korozionih struja imaju mesing CuZn-28(60%) i CuZn-42(60%)
 - u rastvoru inhibitora BTA, u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-1}\%$, stepen inhibiranja je u granici od 94%-99%, a u rastvoru inhibitora TU u granici od 40-63%
 - u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$, za mesing CuZn-42, koncentracija inhibitora TU od $1 \cdot 10^{-2}\%$, ima veći inhibitorski efekat od koncentracije inhibitora od $1 \cdot 10^{-1}\%$
 - u ispitivanom rastvoru Na_2SO_4 , uz dodatak hloridnih jona u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$, za mesing CuZn-28, koncentracija inhibitora TU od $1 \cdot 10^{-1}\%$ ima veći inhibitorski efekat od koncentracije inhibitora od $1 \cdot 10^{-2}\%$
 - u prisustvu hloridnih jona u koncentraciji od 1.0M , u $1 \cdot 10^{-1}\text{M}$ rastvoru Na_2SO_4 , za mesinge CuZn-28 i CuZn-42, koncentracija inhibitora TU od $1 \cdot 10^{-2}\%$ ima veći inhibitorski efekat od koncentracije inhibitora od $1 \cdot 10^{-1}\%$

Koroziono ponašanje ispitivanih vrsta mesinga, CuZn-42 i CuZn-28, sa pet stepeni deformacije, zavisi od: koncentracija bakra i cinka u mesingu, stepenu deformacije mesinga, koncentracijama Cu^{2+} -jona i Cl^- -jona, pH-vrednosti rastvora i vrsti i koncentraciji korišćenih inhibitora korozije.

10. LITERATURA

- Aabd El Aal,E.E., "Limits determination of toleration of aggressive anions by a certain passivator on zinc surface", *Corrosion Science* 50 (2008) 47
- Abed,Y., Kissi,M., Hammouti,B., Taleb,M., Kertit,S., "Peptidic compound as corrosion inhibitor for brass in nitric acid solution", *Progress in organic Coatings* 50 (2004) 144
- Acciari,H.A., Guastaldi,A.C., Brett,C.M.A., "Corrosion of the component phases presents in high copper dental amalgams. Application of electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise analysis", *Corrosion Science* 47 (2005) 635
- Akid,R., Dmytrakh,I., *Fatigue Fract.Eng.Mater.Struct.* 21 (1998) 903
- Altura,D., Nobe,K., "Hydrogen evolution on copper in H₂SO₄ containing benzotriazole", *Corrosion* 28 (9) (1972) 345
- Alvarez,M.G., Manfredi,C., Giordano,M., Galvele,J.R., "Anodic rate-controlling steps in transgranular stress corrosion cracking of α -brass in NaNO₂ solutions", *Corrosion Science* 24(9) (1984) 769
- Antonijević,M., Pavlović,M., Lačnjevac,Č., Mladenović,S., "Korozija i zaštita čelika", Beograd, (1998)
- Antonijević,M., Avramović,Z., Gulišija,Z., Lačnjevac,Č., Monografija: "Korozija i zaštita materijala", Beograd (2012)159
- Asan,A., Kabasakaloglu,M., Isiklan,M., Kilic,Z., "Corrosion inhibition of brass in presence of terdentate ligands in chloride solution", *Corrosion Science* 47, 6 (2005) 1534
- Asan,A., Soyly,S., Kiyak,T., Yildirim,F., Oztas,S.G., Ancin,N., Kabasakaloglu,M., "Investigation on some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel", *Corrosion Science* 48 (2006) 3933
- Ashour,E.A., Ateya,B.G., "The effect of phosphates on the susceptibility of α -brass to stress corrosion cracking in sodium nitrate", *Corrosion Science* 37(3) (1995A) 371
- Ashour,E.A., Sayed,S.M., Ateya,B.G., "Inhibiting effects of benzotriazole on the corrosion of α -Al-bronze in saline water", *J.Appl.Electrochem.* 25 (1995B) 137
- Avramović,Z., Antonijević,M., "Corrosion of cold deformed brass in acid sulphate solution", *Corrosion Science* 46 (2004) 2793-2802
- Avramović, Z., Antonijević, M., "Electrochemical behaviour of brass in acidic chloride solutions: effect of organic inhibitors", *Zaštita materijala* 52 (2011) 4
- Avramović, Z., Antonijević, M., Petrović,N., "Electrochemical behaviour of cold-deformed brass in the presence of corrosion inhibitors", *Metalurgia International*, Vol.XVII No.1 (2012) 59
- Babić,R., Metikoš-Huković,M., Lončar,M., "Impedance and photoelectrochemical study of surface layers on Cu and Cu-10Ni in acetate solution containing BTA", *Electrochim.Acta.* 44 (1999) 2413
- Bag,S.K., Chakraborty,S.B., Roy,A., Chaudhuri,S.R., *Br.Corros.J.* 31 (1996) 207
- Bartley,J., Huynh,N., Bottle,S.E., Flitt,H., Notoya,T., Schweinsberg,D.P., "Computer simulations of the corrosion inhibition of copper in acid solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole", *Corrosion Science* 45 (2003) 81
- Bastidas,J.M., Pinilla,P., Cano,E., "Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media", *Corrosion Science* 45 (2) (2003) 427
- Beccaria,A.M., Mor,E.D., Poggi,G., Mazza,F., "A study of the corrosion products of aluminium brass formed in sodium sulfate solution in the presence of chloride", *Corrosion Science* 27 (4) (1987) 363
- Benmessaoud,M., Es-salah,K., Hajjaji,N., Takenouti,H., Srhiri,A., "Inhibiting effect of 2-mercaptobenzimidazole on the corrosion of Cu-30Ni alloy in aerated 3% NaCl in presence of ammonia", *Corrosion Science* 49 (2007) 3880
- Bertrand,G., Rocca,E., Savall,C., Rapin,C., Labrune, J.C., Steimetz,P., "In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper", *J. Electroanal. Chem.* 489 (2000) 38
- Bockris,J.O'M., Conway,B.E., Yeager,E., White,R.E., "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Plenum press, New York, 4 (1981) 307
- Bogatkov L.G., Bulatov A.S., "Konservacija hemičeskoga oborudovanja", Moskva, (1981)

- Bouayed,M., Rabaa,H., Schiri,A., Saillard,J.Y., Ben Bachir,A., Le Beuze,A., "Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium", *Corrosion Science* 41 (1999) 501
- Boulay,N., Edwards,M., "Role of temperature, chlorine, and organic matter in copper corrosion by-product release in soft water", *Wat.Res.* 35 (2001) 683
- Burzynska,L., Stoch,J., Zembura,Z., "Kinetics of spontaneous dissolution of Cu-47.3 atom Zn brass with hydrogen depolarization. An XPS study of the surface composition", *Solid State Ionics* 38 (1990) 179
- Burzynska,L., Zembura,Z., "Dezincification of γ -brass during spontaneous dissolution with hydrogen depolarization. Part I. Kinetics", *Polish Journal of Chemistry* 66 (1992) 503
- Burzynska,L., Maraszewska,A., Zembura,Z., "The corrosion of Cu-47.3at% Zn brass in aerated 1.0M HCl", *Corrosion Science* 38 (1996) 337
- Buselmen,J.P., Vazquez,M., De Sanchez,S.R., "New evidences on the catalase mechanism of microbial corrosion", *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1857
- Chadwick,D., Hashemi,T., "Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: BTA on copper and copper alloys", *Corrosion Science* 18 (1978) 39
- Chen,Z.Y., Persson,D., Leygraf,C., "Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc-Effect of CO₂ and SO₂", *Corrosion Science* 50 (2008) 111
- Cheng,X.L., Ma,H.Y., Chen,S.H., Ye,R., Chen,X., Yao,Z.M., "Corrosion of stainless steel in acid solutions with organic sulfur-containing compounds", *Corrosion Science* 41 (1998) 321
- Chernov,B.B., Kuzovleva,K.T., Ovsyannikova,A.A., *Protection of Metals* 21 (1985) 42
- Chmielova,M., Seidlerova,J., Weiss,Z., "X-ray diffraction phase analysis of crystalline copper corrosion products after treatment in different chloride solutions", *Corrosion Science* 45(5) (2003) 883
- Chou,T.C., "Stress corrosion cracking of leaded brass in a sulphuric acid environment", *Journal of Materials Science* (1998) 3585
- Dafali,A., Hammouti,B., Touzani,R., Kertit,S., Ramdani,A., El Kacemi,K., *Anti-Corros.Meth.Mater.* 49 (2002) 96
- Dafali,A., Hammouti,B., Mokhlisse,R., Kertit,S., "Substituted uracils as corrosion inhibitors for copper in 3% NaCl solution", *Corrosion Science* 45 (2003) 1619
- Desai,M.N., Rana,S.S., "Inhibition of the corrosion of copper in nitric acid. Amines." *Anti-corrosion* 20 (2) (1973A) 8
- Desai,M.N., Rana,S.S., "Inhibition of the corrosion of copper in nitric acid. Thiourea and related compounds.", *Anti-corrosion* 20 (5) (1973B) 16
- Desai,M.N., Rana,S.S., "Inhibition of the corrosion of copper in nitric acid. Aniline and other substituted aromatic amines.", *Anti-corrosion* 20 (6) (1973C) 16
- De Sanchez,S.R., Schiffrin,D.J., "The use of high speed rotating disc electrodes for the study of erosion-corrosion of copper base alloys in sea water", *Corrosion Science* 28 (1988) 141
- Despić,A., Dražić,D., Tatić-Janjić,O., "Osnovi elektrohemije", Beograd, (1970)
- Dhar,H.P., White,R.E., Burnell,G., Cornwell,L.R., Griffin,R.B., Darby,R., *Corrosion-NACE* 41 (1985) 317
- Dinnappa,R.K., Mayanna,S.M., "The dezincification of brass and its inhibition in acid chloride and sulphate solutions", *Corrosion Science* 27 (4) (1987) 349
- Dmytrakh,I.M., *Fiz.-Khim.Mekh.Mater.* 26 (1990) 22 (Ruski)
- El-Mahdy,G.A., "Electrochemical impedance study on brass corrosion in NaCl and (NH₄)₂SO₄ solutions during cyclic wet-dry conditions", *Journal of Applied Electrochemistry* 3 (2005A) 347
- El-Mahdy,G.A., "Atmospheric corrosion of copper under wet/dry cyclic conditions", *Corrosion Science* 47 (2005B) 1370
- El-Naggar,M.M., "Bis-triazole as a new corrosion inhibitor for copper in sulfate solution. A model for synergistic inhibition action", *J.Mater.Sci.* 35 (2000) 6189

- El-Rehim,S.S.A., Assaf,F.H., El Sayed,A., "Anodic and cathodic behaviour of α -brass in Na_2SO_4 solutions", Mat. Trans., JIM Vol.36, No 6 (1995) pp.770
- El-Sherbini,E.E.F., El-Rehim,S.S.A., "Pitting corrosion of zinc in Na_2SO_4 solutions and the effect of some inorganic inhibitors", Corrosion Science 42 (2000) 785
- El-Sherif,R.M., Ismail,K.M., Badawy,W.A., "Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions", Electrochimica Acta 49 (2004) 5139
- Evans,U.R., "The corrosion and oxidation of metals", First sup.Vol.St.Martine, New York, (1968)
- Fenelon,A.M., Breslin,C.B., "An electrochemical study of the formation of benzotriazole surface films on copper zinc and a copper-zinc alloy", J.Appl.Electrochem. 31 (2001) 509
- Fiuad,C., Ghimouz,N., British Corrosion Journal 24 (1989) 279
- Flatt,R.K., Brook,P.A., "The effect of anion concentration on the anodic polarization of copper, zinc and brass", Corrosion Science 11 (1971) 185
- Fonsati,M., Zucchi,F., Trabanelli,G., "Study of corrosion inhibition of copper in 0.1M NaCl using the EQCM technique", Electrochim.Acta 44 (1998) 311
- Free,M.L., "Development and application of useful equations to predict corrosion inhibition by different surfactants in various aqueous environments", Corrosion 58 (2002A) 1025
- Free,M.L., "Understanding the effect of surfactants aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium", Corrosion Science 44 (2002B) 2865
- Frignani,A., Tommesani,L., Brunero,G., Monticelli,C., Foganolo,M., "Influence of the alkyl chain on the protective effect of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion: Part I: Inhibition of the anodic and cathodic reactions", Corrosion Science 41 (1999) 1205
- Fuchs-Godec,R., Doleček,V., "A effect of sodium dodecylsulfate on the corrosion of copper in sulfuric acid media", Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspect 244 (2004) 73
- Gao,K.W., Chu,W.Y., Li,L.H., Liu,Y.P., Qiao,L.J., "Correspondence between hydrogen enhancing dezincification layer-induced stress and susceptibility to SCC of brass", Materials Science and Engineering 371 (2004) 51
- Gašparac,R., Martin,C.R., Stupnišek-Lisac,E., Mandić,Z., "In Situ and Ex Situ Studies of Imidazole and Its Derivatives as Copper Corrosion Inhibitors. II. AC Impedance, XPS, and SIMS Studies", J.Electrochem.Soc. 147 (2000) 991
- Gilbert,P.I., "Metal Environmental reactions", Oxford, 3rd Edn. Chapter 42, (1992)
- Giordano,C.M., Duffo,G.S., Galvele,J.R., "The effect of Cu^{2+} concentration on the stress corrosion cracking susceptibility of α -brass in cupric nitrate solutions", Corr.Sci. Vol.39, No.10-11, (1997) 1915
- Gou-Ding,Z., Notoya,T., Corros. Eng. 39 (1990) 361
- Grupa autora, "Econometric of environmental regulation of the U.S. copper industry", Washington, (1978)
- Guilminot,E., Rameau,J.J., Dalard,F., Degrigny,C., Hiron,X., "Benzotriazole as inhibitor for copper with and without corrosion products in aqueous polyethylene glycol", Journal of App. Electrochemistry 30 (2000) 21
- Gulišija,Z., Lačnjevac,Č., Korozija i zaštita materijala-Monografija, Beograd, (2012)
- Guo,G., Liang,H.C., "1,3-bis-dietilamino-propan-2 as volatile corrosion inhibitor for brass", Corrosion Science 49 (2007) 3479
- Guo,X.J., Gao,K.W., Qiao,L.J., "The correspondence between susceptibility to SCC of brass and corrosion-induced tensile stress with various pH values", Corrosion Science 44 (2002) 2367
- Gupta,P., Chaudhary,R.S., Namboodhiri,T.K.G., Prakash,B., Br. Corros. J. 17 (1982) 136
- Gupta,P., Chaudhary,R.S., Namboodhiri,T.K.G., Prakash,B., "The inhibitive action of some azoles towards the corrosion and dezincification of 70Cu-30Zn brass in ammonia solution", Corr. Sci. 23 (12) (1983) 136

- Hari,P., "Volume diffusion and stress corrosion cracking", Corrosion Science 15 (1975) 123
- Heidersbach,R.H., Verink,E.D., "The dezincification of alpha and beta brasses", Corrosion-NACE 28(11) (1972) 397
- Hoar,T.P., Booker,C.J.L., "The electrochemistry of the stress corrosion cracking of alpha brass", Corrosion Science 5 (1965) 821
- Holze,R., "The electrosorption of imidazole on a gold electrode as studied with spectroelectrochemical methods", Electrochim.Acta 38 (1993) 947
- Houyi,M., Shenhao,C., Bingsheng,Y., Shiyong,Z., "Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acid solutions", Corrosion Science 45 (2003) 867
- Hur,D.H., Choi,M.S., Lee,E.H., Kim,U.C., "Copper dissolution and electrochemical behavior in EDTA- and EDTA-based solutions for steam generator chemical cleaning", Nuclear Eng. and design 224 (2003) 207
- Huynh,N., Bottle,S.E., Schweinsberg,D.P., "Inhibitive action of the octyl esters of 4- and 5-carboxybenzotriazole for copper corrosion in sulphate solutions", Corrosion Science 42(2) (2000) 259
- Huynh,N., Bottle,S.E., Notoya,T., Trueman,A., Hinton,B., Schweinsberg,D.P., "Studies on alkyl esters of carboxybenzotriazole as inhibitors for copper corrosion", Corrosion Science 44 (2002A) 1257
- Huynh,N., Bottle,S.E., Notoya,T., Schweinsberg,D.P., "Inhibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole", Corrosion Science 44 (2002B) 2583
- Jinturkar,P., Guan,Y.C., Han,K.N., "Dissolution and corrosion inhibition of copper, zinc and their alloys", Corrosion 54 (1998) 106
- Joep,D., Sell,J., Pickering,H.W., Weil,K.G., J.Phys.Chem. 142 (1995) 2170
- Jugoslovenski standard "Legure bakra sa cinkom i legure bakra sa cinkom i olovom", JUS C.D2.100, (1967)
- Kabasakaloglu,M., Kiyak,T., Sendil,O., Asan,A., "Electrochemical behavior of brass in 0.1M NaCl", Applied Surface Science 193 (2002) 167
- Karpenko,H.V., Fiz.-Khim. Mekh. Mater. 5 (1969) 635 (Ruski)
- Kear, G., Barker,B.D., Walsh,F.C., "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media-a critical review", Corrosion Science 46 (2004) 109
- Kermani,M., Scully,J.C., "Stress corrosion crack propagation in α -brass in 15N ammoniacal solutions", Corrosion Science 18 (1978) 883
- Kermani,M., Scully,J.C., "The effect of strain-rate upon stress corrosion crack velocity in α -brass in ammoniacal solutions", Corrosion Science 19 (1979A) 89
- Kermani,M., Scully,J.C., "The role of the tarnish film in the stress corrosion crack propagation process in α -brass in neutral ammoniacal solutions", Corrosion Science 19 (1979B) 111
- Kertit,S., Essoufi,H., Hammouti,B., Benkaddour,M., J.Chim.Phy. 95 (1998) 2072
- Kim,B.S., Piao,T., Hoier,S.N., Park,S.M., "In situ spectro-electrochemical studies on the oxidation mechanism of brass", Corrosion Science vol.37, No.4, (1995) 557
- Kleber,C., Schreiner,M., "Multianalytical in-situ investigations of the early stages of corrosion of copper, zinc and binary copper/zinc alloys", Corrosion Science 45 (2003) 2851
- Kleber,C., Schreiner,M., "In situ TM-AFM investigations of the influence of zinc and tin as alloy constituents of copper to the early stages of corrosion", Applied Surface Science, 217 (2003) 294
- Kočovski,B., "Bakar i bakarne legure", Bor, (1991)
- Kosec-Mikić,T., Milošev,I., Pihlar,B., "Passivity and Corrosion of C_xZn ($x = 10-40$ wt%) Alloys in Borate Buffer Containing Chloride Ions", J.Appl.Electrochem. 35 (2005) 975
- Krstulović,Lj., Kulušić,B., "Procesi korozije α -mjedi u otopini natrij-klorida i morskoj vodi", Kemijska industrija 45(5) (1996) 177
- Kulušić,B., Krstulović,Lj., Ivić,J., "Utjecaj povišene temperature na koroziju mjedi u moru", Kemijska industrija 39(7) (1990) 315
- Kunze,J., Maurice,V., Klein,L.H., Strehblow,H.H., Marcus,P., "In situ STM study of the duplex passive films formed on Cu(111) and Cu(001) in 0.1M NaOH", Corrosion Science 46 (2004) 245

- Lalitha,A., Ramesh,S., Rajeswari,S., "Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants", *Electrochimica Acta* 51 (2005) 47
- Lapitz,P., Ruzzante,J., Alvarez,M.G., "AE response of α -brass during stress corrosion crack propagation", *Corrosion Science* 49 (2007) 3812
- Lee,H.P., Nobe,K., "Kinetics and mechanism of Cu electrodisolution in chloride media", *J.Electrochem.Soc.* 133 (1986) 2035
- L'Hostis,V., Dagbert,C., Feron,D., "Electrochemical behavior of metallic materials used in seawater interactions between glucose oxidase and passive layers", *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1451
- Li,W., Li,D.Y., "Variations of work function and corrosion behaviors of deformed copper surface", *Applied Surface Science* 240 (2005) 388
- Ling,Y., Guan,Y., Khan,K.N., "Corrosion inhibition of copper with BTA and other organic surfactants", *Corrosion* 51 (1995) 367
- Lu,H., Gao,K., Chu,W., "Determination of tensile stress induced by dezincification layer during corrosion for brass", *Corrosion Science* Vol.40, No.10, (1998) 1663
- Ma,H., Chen,S., Niu,L., Zhao,S., Li,S., Li,D., "Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases aerated halide solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 65
- Mamas,S., Kryak,T., Kabasakaloglu,M., Koc,A., "The effect of benzotriazole on brass corrosion", *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 41
- Marshakov,I.K., "Corrosion resistance and dezincing of brasses", *Protection of Metals* Vol.41, No.3, (2005) 205
- Mattsson,E., "Stress corrosion in brass considered against the background of potential/pH diagrams", *Electrochim. Acta* 3 (1961) 279
- Mattsson,E., "Elektrohimičeskaja korrozija", Izd. Metallurgija, Moskva, (1991)
- Mayanna,S.M., Setty,T.H.V., "Effect of halide ions on the dissolution of copper single crystal planes in dilute sulphuric acid", *Corrosion Science* 14 (1974) 691
- Mayanna,S.M., Setty,T.H.V., "Effect of benzotriazole on the dissolution of copper single crystal planes in dilute sulphuric acid", *Corrosion Science* 15 (1975) 627
- Mihit,M., El Issami,S., Bouklah,M., Bazzi,L., Hammouti,B., "The inhibited effect of some tetrazolic compounds towards the corrosion of brass in nitric acid solution", *Applied Surface Science* 252 (2006) 2389
- Milošev,I., "The effect of various halide ions on the passivity of Cu, Zn and Cu-xZn alloys in borate buffer", *Corrosion Science* 49 (2007) 637
- Milošev,I., Strehlow, H.H., "Electrochemical Behavior of Cu-xZn Alloys in Borate Buffer Solution at pH 9.2", *J.Electrochem.Soc.* 150 (2003) 517
- Mladenović,S., Petrović,M., Rikovski,G., "Korozija i zaštita materijala", Beograd, (1985)
- Montero-Ocampo,C., Veleza,L., "Effect of cold reduction on corrosion of carbon steel in aerated 3% sodium chloride", *Corrosion* 58 (2002) 601
- Mora,E.M., Pinilla,P., Miguel,S., Polo,J.L., "Inhibition of copper corrosion in a hydrochloric acid solution using Fuchsin acid", 14th ICC, Cape Town, South Africa, (1999)
- Morales,J., Fernandez,G.T., Esparza,P., Gonzales,S., Salvarezza,R.C., Arvia,A.J., "A comparative study on the passivation and localized corrosion of α , β , and $\alpha + \beta$ brass in borate buffer solutions containing sodium chloride: I. Electrochemical data", *Corrosion Science* 37 (1995) 221
- Morales,J., Fernandez,G.T., Gonzales,S., Esparza,P., Salvarezza,R.C., Arvia,A.J., "A comparative study of the passivation and localized corrosion of α -brass and β -brass in borate buffer solutions containing sodium chloride: III. The effect of temperature", *Corrosion Science* 40 (1998) 177
- Moreira,A.H., Benedetti,A.V., Cabot,P.L., Sumodjo,P.T.A., "Electrochemical behaviour of copper electrode in concentrated sulfuric acid solutions", *Electrochim.Acta* 38 (1993) 981
- Moretti,G., Guidi,F., "Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5M aerated sulfuric acid", *Corrosion Science* 44 (2002) 1995
- Mountassir,Z., Srhiri,A., "Electrochemical behaviour of Cu-40Zn in 3% NaCl solution polluted by sulphides: Effect of aminotriazole", *Corrosion Science* 49, 3 (2007) 1350

- Nagiub,A., Mansfeld,F., "Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA", Corrosion Science 43 (2001) 2147
- Namboodhiri,T.K.G., Chaudhary,R.S., Prakash,B., "The dezincification of brasses in concentrated ammonia", Corrosion Science 22 (11) (1982) 1037
- Nairn,J.D., Skennerton,S.G., Atrens,A., "Comparative atmospheric corrosion of primary and cold rolled copper in Australia", J.Mater.Sci. 38 (2003) 995
- Newman,R.C., Shahrabi,T., "Direct electrochemical measurement of dezincification including the effect of alloyed arsenic", Corrosion Science 28 (1988) 873
- Nunez,L., Reguera,E., Corvo,F., Gonzales,E., Vasquez,C., "Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island", Corrosion Science 47 (2005) 461
- Opila,R.L., Krautter,H.W., Zagarski,B.R., Dubois,L.H., Wegner,G., "Thermal stability ofazole-coated copper surfaces", J.Electrochem.Soc. 142 (1995) 4074
- Otieno-Alego, V., Hope,G.A., Natoya,T., Schweinsberg,D.P., "An electrochemical and SERS study of the effect of 1-[N,N-bis-(hydroxiethyl)aminomethyl]-benzotriazole on the acid corrosion and dezincification of 60/40 brass", Corrosion Science Vol.38., No.2 (1996) 213
- Otieno-Alego,V., Huynh,N., Natoya,T., "Inhibitive effect of 4-and 5-carboxybenzotriazole on copper corrosion in acidic sulphate and hydrogen sulphide solutions", Corr. Science 41 (1999) 685
- Otmačić,H., Stupnišek-Lisac,E., "Copper corrosion inhibitors in near neutral media" Electrochimica Acta 48 (2003) 985
- Patel,N.K., Franco,J., Patel,I.S., J.Ind.Chem.Soc. 54 (1997) 815
- Pavlović,M.G., Pavlović,Lj.J., Ivanović,E.R., Radmilović,V., Popov,K.I., "The effect of particle structure on apparent density of electrolytic copper powder", J.Serb.Chem. Soc. 66 (2001) 923
- Pavlović,M.G., Pavlović,Lj.J., Doroslovački,I.D., Nikolić.N.D., "The effect of benzoic acid on the corrosion and stabilisation of electrodeposited copper powder", Hydrometallurgy 73 (2004) 155
- Papanayotov,D., Deligianni,H., Alkire,R.C., J.Electrochem.Soc. 145 (1998) 3016
- Park,H.G., Jung-Gu Kim, Yun-Mo Chung, Han,J.G., Ahn,S.H., Lee,C.H., "A study on corrosion characterization of plasma oxidized 65/35 brass with various frequencies", Surface and Coatings Technology 200 (2005) 77
- Pickering,H.W., Byrne,P.J., Corrosion 29 (1973)
- Petrov,L.N., "Corrosion Under Stress", Kiev (1986) (Ruski)
- Poling,G.W., "Reflection infra-red studies of films formed by BTA on Cu", Corr. Science 10 (1970) 359
- Polo,J.L., Pinilla,P., Cano,E., Bastidas,J.M., "Trifenylnmethane compounds as copper corrosion inhibitors in hydrochloric acid solution", Corrosion 59,5 (2003) 414
- Pourbaix,M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, (1996)
- Ramesh,S., Rajeswari,S., "Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment", Corrosion Science 47 (2005) 151
- Randell,D.R., Cox,E.A., United States Patent 3720616 (1967)
- Račev,H., Stefanova,S., "Spravočnik po koroziji", Moskva, (1982)
- Ravichandran,R., Nanjundan,S., Rajendran,N., "Effect of benzotriazole derivates on the corrosion of brass in NaCl solutions", Applied Surface Science 236 (2004) 241
- Ravichandran,R., Rajendran,N., "Influence of benzotriazole derivates on the dezincification of 65/35 brass in sodium chloride", Applied Surface Science 239 (2005A) 182
- Ravichandran,R., Rajendran,N., "Electrochemical behavior of brass in artificial seawater: effect of organic inhibitors", Applied Surface Science 241 (2005B) 449
- Rehan,H.H., Al-Moubarak,N.A., Al-Rafai,H.A., Mater.Corros. 52 (2001) 677
- Rothenbacher,P., "Zur entzinkung von rekristallisierten undstatisch belasteten kupfer-zink-legierungen mit 30at%-zink", Corrosion Science 10 (1970) 391
- Rozenfeld,I., Persianceva,V., "Ingibitori atmosfernoj korroziji", Izd. Nauka, Moskva, (1985)

- Saenz De Santa Maria, M., Scully, J., "The stress corrosion cracking of 70Cu-30Zn brass in chlorate solutions", *Corrosion Science* 23(7) (1983) 753
- Sayed, S.M., Ashour, E.A., Ateya, B.G., "Inhibitive effect of BTA on the stress corrosion cracking of α -brass in nitrite solutions", *Corrosion Science* 36 (1994) 221
- Scendo, M., "Potassium ethyl-xanthate as corrosion inhibitor for copper in acidic chloride solutions", *Corrosion Science* 47 (2005) 1738
- Scendo, M., "The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solution", *Corrosion Science* 49 (2007) 373
- Scendo, M., Hepel, M., "Inhibiting properties of benzimidazole films for Cu(II)/Cu(I) reduction in chloride media studied by RDE and EQCN technique", *Corrosion Science* 49 (2007) 3381
- Schweinsberg, D.P., Bottle, S.E., Otieno-Alego, V., "A near-infrared FT-Raman (SERS) and electrochemical study of the synergistic effect of 1-[(1,2'-dicarboxy)ethyl]BTA and KI on the dissolution of copper in aerated sulphuric acid", *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 161
- Sedlaček, V., "Non-ferrous metals and alloys", Elsevier, (1986)
- Sedlaček, V., "Kovove Materialy", 16 (1978) No.5, p.80
- Shih, H.C., Tzou, R., J., "Studies of the inhibiting effect of 1,2,3-benzotriazole on the stress-corrosion cracking of 70/30 brass in fluoride environments", *Corrosion Science* 35 (1993) 479
- Shukla, J., Pitre, K.S., *Corrosion Rev.* 20 (2000) 217
- Sidot, E., Souissi, N., Bousselmi, L., Triki, E., Robbiola, L., "Study of the corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution", *Corrosion Science* 48 (2006) 2241
- Sieradzki, K., Kim, J.S., "The relationship between dealloying and transgranular stress-corrosion cracking of Cu-Zn and Cu-Al alloys", *J. Electrochem Soc.* 134 (1987) 1635
- Sitnikov, A.B., Pchelnekov, A.P., Marshakov, I.K., *Z. Metallov*, 14 (1978) 258, 15 (1979) 34
- Srinivasan, R., Sougandi, I., Venkatesan, R., Sambasiva Rao, P., *Chem. Sci.* 115 (2003) 91
- Stanković, S., Vojnović, M., "Korozija cinka u blisko neutralnim rastvorima", *Zaštita materijala*, 46(2) (2005) 35
- Stupnišek-Lisac, E., Lončarić-Božić, A., Cafuk, I., "Low-toxicity copper corrosion inhibitors", *Corrosion* 54 (1998) 713
- Stupnišek-Lisac, E., Cinotti, V., Reichenbach, D., "Atmospheric corrosion inhibitors for copper in the electronics industry", *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 117
- Stupnišek-Lisac, E., Galić, N., Gašparac, R., "Corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid under flow conditions", *Corrosion* 56 (2000) 1105
- Stupnišek-Lisac, E., Gazivoda, A., Madžarac, M., "Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulfuric acid", *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4189
- Tamil Selvi, S., Raman, V., Rajendran, N., "Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium", *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 1175
- Tamura, H., Ito, N., Takasaki, S., Furuichi, R., *Corros. Eng.*, 49 (2000) 22
- Tamura, H., Ito, N., Kitano, M., "A kinetic model of the dissolution of copper(II) oxide in EDTA solutions considering the coupling of metal and oxide ion transfer", *Corrosion Science* 43 (2001) 1675
- Tan, Y.S., Srinivasan, M.P., Pehkonen, S.O., Chooi, S.Y.M., "Effect of ring substituents on the protective properties of self-assembled benzenethiols on copper", *Corrosion Science* 48 (2006) 840
- Telegdi, J., Rigo, T., Kalman, E., "Molecular layers of hydroxamic acids in copper corrosion inhibition", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 582 (2005) 191
- Torchio, S., "Stress corrosion cracking of aluminium brass in acid chloride solutions", *Corrosion Science* 21 (1981) 59
- Torchio, S., "The stress corrosion cracking of admiralty brass in sulphate solutions", *Corrosion Science* 26(2) (1986) 133
- Torchio, S., Mazza, F., "The influence of chloride ions on the stress corrosion cracking of Al-brass in acidic sulphate solutions", *Corrosion Science* 26(10) (1986) 813
- Touhami, F., Aouniti, A., Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S., Ramdani, A., "Corrosion inhibition of armco iron in 1M HCl media by new bipyrazolic derivatives", *Corrosion Science* 42 (2000) 929

- Tromans,D., Silva,J.C., "Copper and zinc equilibria in concentrated ammonia solutions. Relevance to stress corrosion cracking of alpha brass", *Corrosion* 53 (1997) 16
- Tromans,D., Ahmed,T., "Active/Passive Behavior of Copper in Strong Sulfuric Acid", *J.Electrochem.Soc.* 145 (1998) 601
- Uhlig,H., Gupta,K., Liang,W., *J.Electrochem., Soc.* 122 (1975) 343
- Valcarce,M.B., De Sanchez,S.R., Vazquez,M., "Localized attack of copper and brass in tap water: the effect of Pseudomonas", *Corrosion Science* 47 (2005) 795
- Villamil,R.F.V., Cordeiro,G.G.O., Matos,J., Elia,E.D., Agostinho,S.M.L., "Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H₂SO₄", *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 448
- Vorošnin,L.G., "Antikorrozionne diffuzionne pokriti", Minsk, (1981)
- Walker,R., "Aqueous corrosion of tin-bronze and inhibition by BTA", *Corrosion*, 56 (2000) 1211
- Warraky,A.A., *Br.Corros.J.* 32 (1997) 57
- Wilde,B., Teterin,G.A., *British Corrosion Journal* 2 (1967) 125
- Wu,Z.C., Zang,P., Pickering,H.W., Allara,D.L., "Effect of KI on improving copper corrosion inhibition efficiency of BTA in sulfuric acid electrolytes", *J.Electrochem.Soc.* 140 (1993) 2791
- Xue,G., Ding,J., Lu,P., Dong,J., "SERS, XPS and electroanalytical studies of the chemisorption of benzotriazole on a freshly etched surface and an oxidized surface of copper", *J.Phys.Chem.* 95 (1991) 7380
- Youda,R., Nishihara,H., Aramaki,K., "A SERS study on inhibition mechanism of benzotriazole and its derivatives for copper corrosion in sulphate solutions", *Corrosion Science* 28 (1) (1988) 87
- Yu,P., Liao,D.M., Luo,Y.B., Chen,Z.G., "Studies of benzotriazole and tolytriazole as inhibitors for copper corrosion in deionized water", *Corrosion* 59(4) (2003) 314
- Zaretski,E.M., *Zh. Prikl. Khim.* 6 (1951) 614 (Ruski)
- Zhang,D.Q., Gao,L.X., Zhou,G.D., *J.Appl.Chem.* 19 (2002) 538
- Zhang,D.Q., Gao,L.X., Zhou,G.D., "Synergistic effect of 2-merkapto benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution", *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 361
- Zhang,D.Q., Gao,L.X., Zhou,G.D., "Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media", *Applied Surface Science* 225 (2004A) 287
- Zhang,D.Q., Gao,L.X., Zhou,G.D., "Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group", *Corrosion Science* 46 (2004B) 3031
- Zou,J.Y., Wang,D.H., Qiu,W., "Solid-state diffusion during the selective dissolution of brass: chronoamperometry and positron annihilation study", *Electrochimica Acta* Vol.42, No.11, (1997) 1733
- Zucchi,F., Trabanelli,G., Monticelli,C., "The inhibition of copper corrosion in 0.1M NaCl under heat exchange conditions", *Corrosion Science* 38 (1996) 147
- Zucchi,F., Fonsati,M., Trabanelli,G., "Influence of the heat exchange on the inhibiting efficiency of some heterocyclic derivate against copper corrosion in 3.5% NaCl solutions", *Corrosion Science* 40 (1998) 1927

Biografija

Zoran Avramović rođen je 30. juna 1963. godine u Boru, gde je završio osnovnu i srednju školu. Tehnički fakultet, odsek Neorganska hemijska tehnologija, upisao je 1982. godine, studije je započeo 1983. godine, a završio 1989. godine, sa prosekom ocena 7.71 i ocenom 10 na diplomskom ispitu. U toku studija bio je stipendista Instituta za bakar-Bor (sada Institut za rudarstvo i metalurgiju). Nakon diplomiranja zaposlio se u Institutu za bakar-Bor, u Zavodu za metalurgiju, kao pripravnik. Pripravnički staž završava 1990. godine, polaganjem pripravničkog ispita.

Od 1990.-1992. godine radio je u međunarodnom timu za primenu jon-selektivnih elektroda u medicini, na poslovima proučavanja elektrohemijskog ponašanja ispitivanih elektroda u humanim serumima. Od 1992.-1999. godine radi kao stručni saradnik, na poslovima stručnog nadzora antikorozijske zaštite u pogonima RTB-a i TiR-a Bor i projektovanja tehnoloških procesa u hemijskoj industriji. Na postdiplomskim studijama ostvario je prosek ocena 9.17 i 1999. godine uspešno odbranio, na Tehničkom fakultetu u Boru, magistarsku tezu: "Koroziono ponašanje hrom-nikal čelika u kiselom rastvoru bakar(II)-sulfata". Stručni ispit iz oblasti Projektovanje tehnoloških procesa, položio je 2003. godine. U periodu 1999.-2006. godine, radi kao Istraživač saradnik u Institutu za bakar-Bor. 2006. godine prelazi da radi u RTB, TiR-Bor, gde i danas radi, na poslovima vodećeg inženjera za zaštitu materijala, pod čijim je rukovođenjem zaštićeno i sanirano više desetina objekata i postrojenja.

2009. godine dobija diplomu Zaslužnog člana od strane Saveza inženjera Srbije.

U dosadašnjem radu, u Institutu za bakar i TiR-u-Bor, radio je na većem broju projekata iz oblasti tehnologije, elektrohemije i galvanizacije, zaštite životne sredine i zaštite materijala. Dve godine bio je angažovan na projektu Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine R.Srbije.

Ima više desetina objavljenih radova, kao autor i koautor i više izloženih radova na skupovima nacionalnog i međunarodnog značaja.