

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Vojka R.Gardić

ISPITIVANJE 1 – FENIL – 5 – MERKAPTO –
TETRAZOLA KAO INHIBITORA KOROZIJE
CuZn24Al5 LEGURE U VODENIM
SREDINAMA

Doktorska disertacija

Bor, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Vojka R.Gardić

INVESTIGATION OF 1 - PHENYL - 5 -
MERCAPTO - TETRAZOLE AS A
CORROSION INHIBITOR OF CuZn24Al5
ALLOY IN AQUEOUS ENVIRONMENTS

Doctoral Dissertation

Bor,2024

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor: dr Milan Antonijević, redovni profesor u penziji
Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: dr Snežana Milić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru

dr Milan Radovanović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru

dr Đeđi Vaštag, redovni profesor
Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad

Datum odbrane:

Zahvalnost

Veliku zahvalnost na korisnim savetima, pomoći i vođenju tokom izrade doktorske disertacije dugujem svom mentoru, dr Milanu Antonijeviću.

Posebnu zahvalnost dugujem članovima komisije dr Snežani Milić, dr Đendi Vaštag i dr Milanu Radovanoviću na korisnim savetima.

Najtoplije se zahvaljujem svojoj porodici na razumevanju, strpljenju i nesebičnoj podršci koju su mi pružali tokom izrade disertacije. Takođe se zahvaljujem prijateljima na podršci tokom mog celokupnog dosadašnjeg školovanja.

Ispitivanje 1-fenil-5-merkaptotetrazola kao inhibitora korozije CuZn24Al5 legure u vodenim sredinama

Sažetak:

U radu je ispitivano elektrohemijsko ponašanje CuZn24Al5 legure u alkalnom vodenom rastvoru natrijum-tetraborata, neutralnom vodenom rastvoru natrijum-sulfata i kiselom vodenom rastvoru sumporne kiseline, uticaj 1-fenil-5-merkaptotetrazola na elektrohemijsku oksidaciju CuZn24Al5 legure. U istraživanjima su korišćene elektrohemijske metode: merenje potencijala otvorenog kola i potenciodinamička polarizacija. Površina CuZn24Al5 legure je analizirana polarizacionim mikroskopom, kako bi se dobio uvid u kompoziciju nagrađenih produkata oksidacije i formiranih zaštitnih filmova u slučajevima kada se ispitivala korozija u alkalnom vodenom rastvoru natrijum-tetraborata.

Elektrohemijska ispitivanja su pokazala da prisustvo 1-fenil-5-merkaptotetrazola dovodi do smanjenja gustine struje, odnosno da ispitivano jedinjenje ima inhibitorsko dejstvo. Takođe, ispitivan je uticaj koncentracije 1-fenil-5-merkaptotetrazola u svim navedenim korozionim sredinama. Povećanje koncentracije inhibitora uticalo je na smanjenje gustine struje, odnosno povećanje efikasnosti inhibicije. Uticaj hloridnih jona je ispitivan u svim pomenutim sredinama. Povećanjem koncentracije hlorida u svim vodenim sredinama dovodi do povećanja korozione struje.

Uticaj vremena stajanja ispitivan je u svim pomenutim korozionim sredinama. Sa povećanjem vremena stajanja do optimalnog, dolazi do smanjenja korozione struje.

Na osnovu promena vrednosti OCP-a i korozionog potencijala, može se reći da je 1-fenil-5-merkaptotetrazol inhibitor mešovitog tipa.

Na površini CuZn24Al5 legure dolazi do adsorpcije molekula inhibitora ili formiranja kompleksa u reakciji između inhibitora i jona bakra, što predstavlja osnovu inhibitorskog dejstva ispitivanog jedinjenja. Za opisivanje adsorpcije ispitivanog inhibitora korišćena je Lengmirova adsorpciona izoterma na osnovu koje su izračunavane vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije, koje su pokazale da dolazi do spontane hemisorpcije inhibitora na površinu CuZn24Al5 legure u svim ispitivanim korozionim sredinama.

Ključne reči: CuZn24Al5, polarizacija, korozija, inhibitori, 1-fenil-5-merkaptotetrazol

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

UDK broj:

Investigation of 1-phenyl-5-mercapto-tetrazole as a corrosion inhibitor of CuZn24Al5 alloy in aqueous environments

Summary:

The paper examined the electrochemical behavior of CuZn24Al5 alloy in the alkaline aqueous solution of sodium tetraborate, the neutral aqueous solution of sodium sulfate, and the acidic aqueous solution of sulfuric acid, the influence of 1-phenyl-5-mercapto-tetrazole on the electrochemical oxidation of CuZn24Al5 alloy. Electrochemical methods were used in the research: open circuit potential measurement and potentiodynamic polarization. The surface of the CuZn24Al5 alloy was analyzed with a polarizing microscope, to gain an insight into the composition of the awarded oxidation products and formed protective films in cases where corrosion was investigated in an alkaline aqueous solution of sodium tetraborate. Electro-chemical tests showed that the presence of 1-phenyl-5-mercapto-tetrazole leads to a decrease in current density, that is, that the tested compound has an inhibitory effect. Also, the influence of the concentration of 1-phenyl-5-mercapto-tetrazole in all mentioned corrosion environments was investigated. An increase in the concentration of the inhibitor affected a decrease in the current density, i.e. an increase in the inhibition efficiency. The influence of chloride ions was investigated in all mentioned environments. An increase in the concentration of chloride in all water environments leads to an increase in the corrosion current. The influence of standing time was investigated in all mentioned corrosion environments. As the dwell time increases to the optimum, the corrosion current decreases. Based on the changes in OCP values and corrosion potential, it can be said that 1-phenyl-5-mercapto-tetrazole is a mixed-type inhibitor. On the surface of the CuZn24Al5 alloy, inhibitor molecules are adsorbed or a complex is formed in the reaction between the inhibitor and copper ions, which is the basis of the inhibitory effect of the tested compound. The Langmire adsorption isotherm was used to describe the adsorption of the tested inhibitor, based on which the values of the Gibbs free energy of adsorption were calculated, which showed that spontaneous chemisorption of the inhibitor occurs on the surface of the CuZn24Al5 alloy in all tested corrosion environments.

Key words: CuZn24Al5, polarization, corrosion, inhibitors, 1-phenyl-5-mercapto-tetrazole

Scientific field: Technological engineering

Narrower scientific field: Chemistry, chemical technology and chemical engineering

UDC number:

Sadržaj

1. LITERATURNI PREGLED I TEORIJSKE OSNOVE	1
1.1 UVOD	1
1.2 Mehanizam korozije bakra i legura bakra u alkalnoj sredini	2
1.3 Mehanizam korozije bakra i legura bakra u neutralnoj sredini, u rastvoru natrijum-sulfata	4
1.4 Mehanizam korozije bakra i legura bakra u kiseloj sredini, u rastvoru sumporne kiseline	5
1.5 Mehanizam korozije bakra i legura bakra u prisustvu hloridnih jona	6
1.6 Inhibitori korozije bakra i legura bakra, mehanizam inhibicije u različitim korozionim sredinama	8
1.7 Zaključak	11
1.8 Literatura	11
2. CILJ RADA	15
3. KOROZIONO PONAŠANJE LEGURE CuZn24Al5 U RASTVORU NATRIJUM-TETRABORATA U PRISUSTVU 1-FENIL-5-MERKAPTO-TETRAZOLA	16
3.1 Uvod	16
3.2 Eksperimentalni deo	17
3.2.1 Materijal	17
3.2.2 Metode rada	18
3.2.3 Rezultati i diskusija	19
3.3 Zaključak	33
3.4 Literatura	34
4. KOROZIONO PONAŠANJE LEGURE CuZn24Al5 U RASTVORU NATRIJUM-SULFATA U PRISUSTVU 1-FENIL-5-MERKAPTO-TETRAZOLA	36
4.1 Uvod	36
4.2 Eksperimentalni deo	37
4.2.1 Materijal	37
4.2.2 Metode rada	38
4.2.3 Rezultati i diskusija	38
4.3 Zaključak	51
4.4 Literatura	51
5. KOROZIONO PONAŠANJE LEGURE CuZn24Al5 U RASTVORU SUMPORNE KISELINE U PRISUSTVU 1-FENIL-5-MERKAPTO-TETRAZOLA	56
5.1 Uvod	56
5.2 Eksperimentalni deo	56
5.2.1. Materijal	56
5.2.2 Metode rada	57
5.2.3 Rezultati i diskusija	58
5.3 Zaključak	69
5.4 Literatura	69
6. ZAKLJUČAK	73
7. BIOGRAFIJA	74

8. SPISAK NAUČNIH RADOVA PROISTEKLIH IZ DOKTORSKE DISERTACIJE	75
Prilog 1.	76
Prilog 2.	77
Prilog 3.	78

1. LITERATURNI PREGLED I TEORIJSKE OSNOVE

1.1 UVOD

Legura bakara sa cinkom i aluminijumom spada u prve legure na bazi bakra koje pamte oblik (Shape Memory Alloys - SMA) i koje su našle komercijalnu primenu (*Fateh i ostali, 2020*). SMA legure karakteriše osobina visoke elastičnosti, koja se manifestuje prilikom zagrevanja, kada dolazi do potpunog ili skoro potpunog iščezavanja prisutnih deformacija. Zahvaljujući memorijskoj osobini, legure bakra sa cinkom i aluminijumom našle su primenu koja ih čini jedinstvenim i nezamenljivim u tom smislu, na primer, kod uređaja protivpožarnih sistema u podzemnim jamama, prigušivača za smanjenje vibracija (*Liu i ostali, 2006*), sistema za ugradnju fluida (*Guerioune i ostali, 2008*), u automobilskoj industriji (*Jani i ostali, 2014*) i drugim različitim oblastima inženjeringa (*De Filippo i ostali, 2020; Cubela, 2002; Huang, 1998*). Svojstva koja proističu iz osobine visoke elastičnosti SMA legura omogućavaju njihovu primenu u različitim sferama života. Neke od efekata i posledične primene SMA legura nabrojane su u nastavku, kako sledi:

Efekat slobodnog oporavljanja - pojava koja se može objasniti na primeru žice napravljene od SMA legura i koja je fiksirana na jednom kraju, a primenom sile se isteže drugi kraj žice. Žica ostaje u takvoj istegnutoj formi i dužini i nakon uklanjanja sile koja je dovela do istezanja žice. Međutim, zagrevanjem žice dolazi do njenog vraćanja u prvobitnu formu i dužinu i ova pojava je poznata pod nazivom efekat slobodnog oporavljanja (effect of free recovery).

Efekat prisilnog oporavljanja - pojava koja se može objasniti transformacijama, koje se odvijaju u SMA legurama, tačnije, odvijaju se austenitno - martenzitne transformacije u strukturi homogene legure. Legure su deformabilne u martenzitnoj strukturi, dok pri hlađenju prelaze u austenitnu, s tim da je ovaj ciklus zagrevanja i hlađenja beskonačno ponovljiv, tj. na ovaj način se "trenira" materijal. Legure pamte oblik u austenitnom stanju. Zahvaljujući ovoj osobini SMA legure nalaze primenu kod povezivanja dve cevi.

Na mestu povezivanja postavlja se legura u martenzitnom stanju, koja prilikom hlađenja prelazi u austenitno stanje i obavija čvrsto mesto spajanja dve cevi. Navedeni efekat omogućio je primenu legura u dizajniranju uređaja poput aktuatora i senzora.

Efekat prisilne pobude - pojava se može objasniti na način da transformacija SMA legure usled zagrevanja proizvede silu koja se koristi u određene svrhe. Primer primene SMA legura su električni konektorski sistemi. SMA komponenta se koristi kao opruga. Kada se konektor zagreva, to generiše silu koja oprugu drži otvorenom. Nakon hlađenja SMA komponenta postaje slabija i opruga se lako deformiše sve dok ne zatvori kolo i ne formira vezu. Još jedan primer su požarni siguronosni ventili koji sadrže CuZnAl pobuđivač, dizajniran tako da zaustavi protok toksičnih ili zapaljivih materijala kada se pojavi požar.

Efekat delimičnog oporavljanja - osobina delimičnog oporavljanja SMA legura moguća je usled širokog temperaturnog područja u kome je moguća transformacija SMA legura. U ovom slučaju se koristi precizno samo jedan određeni opseg temperaturnog područja, usled čega dolazi do delimičnog oporavljanja. Primena efekata delimičnog oporavljanja može se opisati na primeru primene ventila koji kontroliše brzinu toka fluida, kada se pažljivim zagrevanjem SMA komponente ventil dovede u oblik koji omogućava delimično zatvaranje protoka fluida, odnosno, dolazi do delimične promene oblika ventila, usled delimičnog oporavljanja, a koristi se opseg temperature, tako da efekat omogući postizanje željenog protoka.

Efekat superelastičnosti ili pseudoelastičnosti - ova pojava se može objasniti akumulacijom potencijalne energije usled izotermalne deformacije. Najveću primenu zbog navedene osobine SMA legure nalaze u biomedicini. Najpoznatiji primer su visokofleksibilni okviri za naočare, koji mogu apsorbovati veliku količinu deformacije bez oštećenja. Drugo veliko polje primene su: žica-vodič za katetere, žice za zubne korekcije i ortodontske implatante i sl.

Pouzdanost uređaja sa SMA komponentama zavisi od unutrašnjih i spoljašnjih parametara. Važni spoljašnji parametri su: vreme, temperatura, napon, deformacija, način deformacije i broj ciklusa. Unutrašnji parametri koji mogu imati veliki uticaj na radni vek uređaja sa SMA komponentama su: vrsta legure, njen hemijski sastav, termički tretman i obrada i dr.

Modifikacijom hemijskog sastava legure i/ili podvrgavanje legure posebnim tretmanima mogu se dobiti legure koje mogu imati mnogo veće vrednosti za maksimalne deformacije i napon od početne/poznate SMA legure (*Subramaniam, 1998; Duerig i Melton, 1989; Ivanić i ostali, 2014*).

Kombinacija ovih legura sa drugim materijalima vodi u nove mogućnosti dobijanja inteligentnih materijala, pobuđivača (senzora), sa potpuno novim osobinama (veći efekat pamćenja, manja osetljivost na degradaciju i drugo) (*Ćubela, 2002*).

Za razliku od legura na bazi Ni-Ti, koje zbog visoke cene proizvodnje i teške fabrikacije ograničavaju njihovu primenu, legure bakra sa cinkom i aluminijumom su jeftinije i mogu se lakše proizvesti, te iz tih razloga nalaze širu primenu u tehnici, energetici, kosmičkoj tehnologiji. Ostale osobine ovih legura su: visoka termička provodljivost, razumno opterećenje za povratni oblik, krtost (*Al-Humairi, 2018*). Ostale grane industrije, kod kojih bakar i legure bakra nalaze značajnu primenu su: elektronika, građevinarstvo, tretman voda i druge.

Mnogobrojna su istraživanja o korozijski bakra u različitim korozijskim sredinama. Takođe, istraživani su i mnogobrojni inhibitori korozijski bakara u različitim korozijskim sredinama.

Mnoga ispitivana organska jedinjenja pokazala su se kao odlični inhibitori korozijski bakra, sa visokom efikasnošću inhibicije korozijski i velikim stepenom pokrivenosti površine. Međutim, u novije vreme postavlja se pitanje opravdanosti primene takvih inhibitora, jer većina njih pripada grupama toksičnih organskih jedinjenja.

1.2 Mehanizam korozijski bakra i legura bakra u alkalnoj sredini

Mehanizmi korozijski bakra i legura bakra u alkalnoj sredini, pri različitim pH vrednostima prikazani su putem velikog broja hemijskih jednačina u radovima mnogih istraživača.

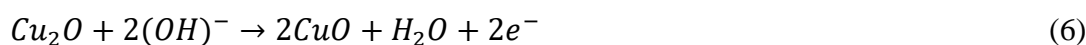
Subramaniam i Lakshminarayanan, 2002, ispitivali su ponašanje bakra u alkalnoj sredini. Istraživanja su pokazala da na potencijalu od -0,8 V (Hg/Hg₂SO₄) dolazi do oksidacije bakra prema sledećim jednačinama:



dok na potencijalu od -0,53 V (Hg/Hg₂SO₄) dolazi do oksidacije bakra prema sledećim jednačinama:



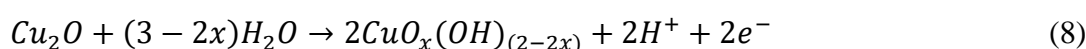
Na potencijalu od -0,4 V (Hg/Hg₂SO₄) dolazi do oksidacije formiranog Cu₂O filma na površini bakra prema jednačini:



Prema Huković i ostalima, 2000, u alkalnoj sredini pri pH 8, na površini bakra se odigrava sledeća reakcija, pri potencijalu od 0,46 V (SHE):



Pri većim potencijalima dolazi do dalje reakcije formiranog Cu₂O iz spoljašnjeg dela filma sa vodom, prema sledećoj jednačini:

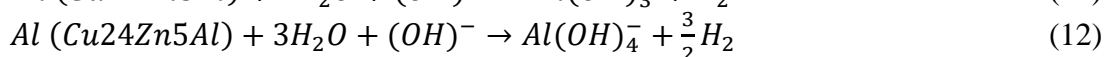
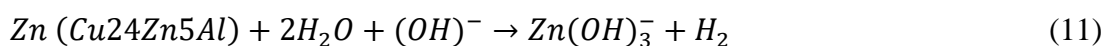


Na većoj pH vrednosti (pH 10), na graficima dobijenih cikličnom voltametrijom, pored pikova koji odgovaraju formiranju Cu₂O i CuO, može se uočiti još jedan pik koji, prema Huković i ostalima, 2000, odgovara formiranju jedinjenja Cu₂O₃.

I drugi istraživači su ispitivali ponašanje bakra u alkalnoj sredini i oksidaciju nastalog Cu₂O filma na površini bakra predstavili sličnim jednačinama (Feng i ostali, 1996; Milić i ostali, 2008; Radovanović, 2012; Nady i ostali, 2014; Nady i ostali, 2016; Shaik i ostali, 2019; Yin i ostali, 2021; Gudić i ostali, 2021):



Ponašanje legure bakra CuZnAl u alkalnoj sredini ispitivano je od strane autora Milić i ostali, 2008; Antonijević, Milić, 2009., gde je rastvaranje cinka i aluminijuma prikazano sledećim jednačinama:



Sa dužim vremenom izloženosti alkalnoj sredini, dolazi do većeg rastvaranja cinka i aluminijuma sa površine legure, čime legura postaje bogatija na bakru. Nakon određenog vremena izloženosti legura se ponaša veoma slično čistom bakru.

Takođe, Milić i ostali, 2008, ispitivali su ponašanje legure CuAlNiSi u alkalnoj sredini pri pH 10, gde takođe dolazi do obogaćivanja površine na bakru usled rastvaranja elektronegativnijeg aluminijuma i nikla. Površina obogaćena Cu₂O filmom može reagovati dalje sa elektronegativnijim aluminijumom sa površine prema jednačinama:



Na osnovu istraživanja može se zaključiti da se legure bakra i bakar u alkalnim sredinama, ponašaju veoma slično.

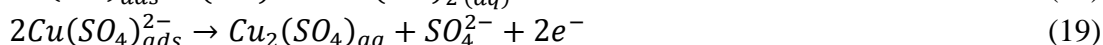
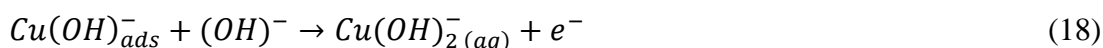
1.3 Mehanizam korozije bakra i legura bakra u neutralnoj sredini, u rastvoru natrijum-sulfata

Ponašanje bakra i legura bakra u neutralnoj sredini, u rastvoru natrijum-sulfata, opisano je od strane velikog broja istraživača (*Ismail i ostali, 2004; Radovanović, 2012; Ochoa i ostali, 2015; Nady i ostali, 2020*).

Radovanović, 2012, je ispitivao ponašanje legure Cu-Zn u rastvoru natrijum-sulfata, gde je rastvaranje legure opisao putem sledećih jednačina:



Prisustvo $\text{Cu}(\text{SO}_4)_{ads}^{2-}$ i $\text{Cu}(\text{OH})_{ads}^-$ na površini metala ili legure metala, dovodi do rastvaranja adsorbovanog sloja na površini prema sledećim jednačinama (*Ismail i ostali, 2004; Nady i ostali, 2020*):



Nady i saradnici, 2020, zaključili su, da u neutralnom rastvoru natrijum-sulfata, na površini legure bakra sa aluminijumom, dolazi do formiranja sloja koga sačinjava stabilni Al_2O_3 . Oni smatraju da se unutrašnji sloj formiranog filma na površini legure dominantno sastoji od Al_2O_3 , koji je nepropustljiv za Cu(I) jone, čime se sprečava rastvaranje bakra sa površine legure. Spoljašnji sloj se dominantno sastoji od poroznog Cu_2O , koji nastaje od intermedijera iz jednačina (16) i (17), a prema sledećoj jednačini:



Kada je kao legirni element prisutan cink, u prisustvu OH^- jona, reakcije na anodi se mogu predstaviti i narednim jednačinama:



U neutralnim rastvorima dominantan oblik cinka je Zn^{2+} u odnosu na $\text{Zn}(\text{OH})_{ads}$ formu. U toku rastvaranja cinka, sa površine legure bakra mogu nastati i druge forme cinka, kao što je $\text{Zn}(\text{OH})^+$, ali su i one podložne daljem rastvaranju, što dovodi do obogaćivanja površine legure bakrom.

U sulfatnim rastvorima nije primećena piting korozija, koja je uobičajna za koroziju u hloridnim rastvorima (*Ochoa i ostali, 2015*). Takođe, legiranje bakra aluminijumom i cinkom smanjuje brzinu korozije u sulfatnim rastvorima (*Zhao, 2017*).

1.4 Mehanizam korozije bakra i legura bakra u kiseloj sredini, u rastvoru sumporne kiseline

U rastvoru sumporne kiseline kao dominantni korozioni produkti bakra pojavljuju se Cu^{2+} joni. Brzina korozije se u rastvoru sumporne kiseline znatno povećava sa povećanjem koncentracije kiseonika u rastvoru, što može dovesti do formiranja H_2O_2 kao sporednog produkta, kako je i prikazano jednačinom (26). S obzirom na veliki broj istraživača koji su se bavili mehanizmom korozije u rastvoru sumporne kiseline, reakcije na katodi mogu se prikazati sledećim reakcijama redukcije kiseonika (*Al-Dokheily, 2014; Jomy i ostali, 2023; Dahmani i ostali, 2023; Rechad i ostali, 2024*):



Na anodi se paralelno odvija korozija bakra u rastvoru sumporne kiseline, koja se može prikazati sledećim jednačinama (*Vrsalović i ostali, 2020*):



Korozija bakra u rastvoru sumporne kiseline prikazana je i od strane drugih autora sledećim jednačinama (*Sameh i ostali, 2009; Rached i ostali, 2024*):



Prema *Yoo i ostali, 2020*, u sumpornoj kiselini se dešava i sledeća reakcija:



Prema nekim autorima, reakcija koja se odvija prema jednačini (32) je brza, dok je reakcija koja se odvija prema jednačini (33) spora (*Tan i ostali, 2019; Dahmani i ostali, 2023; El Harrari i ostali, 2023*), dok reakcija (34) nema uticaja na koroziono ponašanje bakra u sumpornoj jer iako Cu^{2+} mogu da izvrše oksidaciju bakra do Cu^+ , isti se odmah transformišu u metalni bakar i Cu^{2+} jone (*Yoo i ostali, 2020*).

Prema gore navedenim jednačinama, u ravnotežnom stanju, egzistiraju sledeće tri forme bakra: Cu^0 i Cu^+ i Cu^{2+} . Takođe su istraživači (*Kanzaki i Bruckenstein, 2013*) dokazali da u odsustvu kiseonika, u azotom zasićenom rastvoru sumporne kiseline, egzistira samo Cu^+ jon, što dovodi do zaključka, da se u prisustvu kiseonika smanjuje aktivnost Cu^+ jona, a povećava anodno rastvaranje bakra.

1.5 Mehanizam korozije bakra i legura bakra u prisustvu hloridnih jona

Ponašanje bakra i legure bakra sa cinkom u hloridnim rastvorima ispitivali su mnogi istraživači (*Fenelon i Breslin, 2001; Khaled, 2011; Antonijević, Milić, 2009; Radovanović, 2012*).

Rastvaranje bakra u hloridnim rastvorima, u neutralnoj sredini, može se opisati sledećim jednačinama (*Khaled, 2011; Nady i ostali, 2014; Feng i ostali, 1996; Nady i ostali, 2016; Brotzu i ostali, 2022; Privitera i ostali, 2023*):



Prema *Khaled, 2011*, dalje slede jednačine:

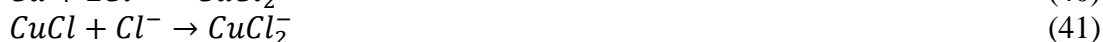


U međuvremenu, prema autorima (*Fateh i ostali, 2020; Rao i Reddy, 2017; Yin i ostali, 2021; Gudić i ostali, 2021; Privitera i ostali, 2023*), mogu se formirati i bakar-oksidi i bakar-hidroksidi, dok se kao katodna reakcija odigrava redukcija kiseonika, prema sledećoj jednačini:



Korozija bakra u hloridnim rastvorima je usporena usled formiranja produkata korozije prema reakcijama (36), (37) i (38), ali nije u potpunosti zaustavljena i proporcionalna je difuziji CuCl_2^- u rastvor. U rastvorima sa niskim sadržajem hlorida dolazi do formiranja CuCl filma i tek nakon toga do formiranja CuCl_2^- , čime se potvrđuje, da se i formiranjem nerastvornih produkata korozije na površini bakra ne može sprečiti redukcija kiseonika.

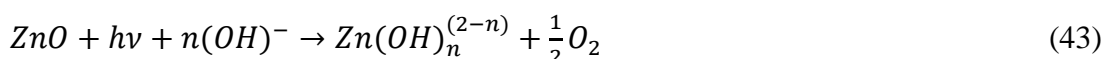
U hloridnim rastvorima u kiseljoj sredini, pri pH 3,5, ravnotežno stanje može se opisati sledećim reakcijama (*Fenelon i Breslin, 2001*):



Na osnovu reakcija (40), (41) i (42) i primenom termodinamičkih podataka, autori su izračunali stabilnost pojedinih prisutnih vrsta jedinjenja na površini bakra i Cu-Zn legure (CuCl , CuCl_2 , CuO i Cu_2O) u funkciji od pH vrednosti i aktivnosti prisutnih Cl^- jona. Pri ispitivanoj koncentraciji od $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaCl , pri pH vrednostima manjim od 5 i pri primenjenom potencijalu od $0,18 \text{ V}$ (SHE), predviđa se da je stabilna CuCl vrsta na površini bakra i Cu-Zn legura, dok je u neutralnim i slabo alkalnim sredinama i pri potencijalima koji dostižu $-0,1 \text{ V}$ (ZKE), stabilna CuCl_2^- vrsta.

Pomenute vrste dokazane su i u ispitivanjima primenom ciklične voltametrije, gde dolazi do formiranja karakterističnih pikova za pomenuta jedinjenja, s tim što pikovi nisu značajno izraženi kada je u pitanju Cu-Zn legura. Kod Cu-Zn legure formiranje CuCl korozivnih produkata je još izraženije usled procesa decinkovanja površine legure. Kada su ispitivanja ponovljena u prisustvu inhibitora bakra (benzotriazola (BTA)), prisustvo CuCl korozivnih produkata na površini bakra i Cu-Zn legure nisu detektovani, kao ni pikovi tokom ispitivanja primenom ciklične voltametrije. Dokazano je da se na površini bakra formira film višeslojne strukture Cu/Cu₂O/Cu-BTA, a sličan Cu-BTA film se formira i na Cu-Zn leguri. Na površini cinka se takođe formira zaštitni film u prisustvu inhibitora (*Fenelon i Breslin, 2001*).

Rudd and Breslin, 2000, ispitivali su ponašanje Cu, Cu-Zn i Zn u alkalnim uslovima, u prisustvu svetlosti (rastvora borata pri pH 9) i u prisustvu hlorida. U alkalnim uslovima, zaključeno je da na površini Zn dolazi do formiranja ZnO filma, a da na površini Cu-Zn legure dolazi do formiranja ZnOxH₂O/Cu₂O/CuO filma i posledično, do procesa decinkovanja površine Cu-Zn legure, što je dokazano ispitivanjem različitih vrsta mesinga. Na pH vrednostima od 9 do 13, pasivni sloj se obogaćuje na sadržaj Zn, što dokazuje da se u prvoj fazi formiranja filma on sastoji od ZnO, tj. da prilikom uranjanja u alkalne rastvore prvo dolazi do formiranja ZnO obogaćenog pasivnog filma, koji na pH 13 nije tako stabilan, kada dolazi do njegove dekompozicije prema sledećoj reakciji:

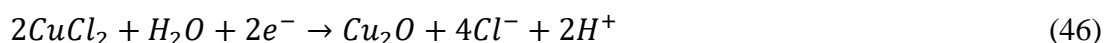


Pri alkalnim uslovima (pH 13) $\text{Zn}(\text{OH})_n^{(2-n)}$ će biti zapravo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, odnosno $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, čijim formiranjem dolazi do dekompozicije ZnO filma, porasta pitinga i posledično do formiranja CuO/Cu₂O zaštitnog filma, što je u prisustvu svetlosti još naglašenije. Pri pozitivnijim potencijalima (0,3 V) formiranje Cu₂O i CuO je favorizovano, što je direktno povezano sa povećanjem procesa decinkovanja i povećanog sadržaja bakra u pasivnom filmu.

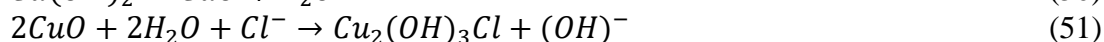
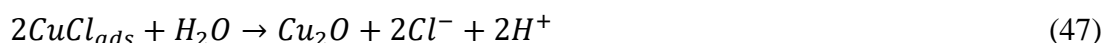
Cu-Zn legure, u hloridnim rastvorima se ponašaju u skladu sa reakcijama prikazanih jednačinama (35), (37) i (38) i sledećim reakcijama, koje se odigravaju paralelno (*Yin i ostali, 2021; Nady i ostali, 2014; Nady i ostali, 2016; Milošev i ostali, 2006*):



Ponašanje čistog bakra u hloridnim rastvorima osim jednačinom (41) može se prikazati i narednom jednačinom (*Shaik i ostali, 2019; Nady i ostali, 2014; Feng i ostali, 1996; Nady i ostali, 2016; Brotzu i ostali, 2022*):

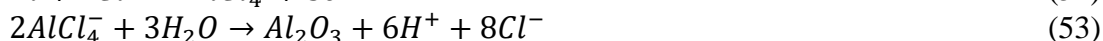


Prema *Privitera i ostali, 2023*, moguće su i sledeće jednačine:



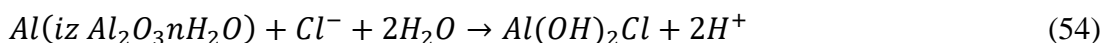
gde $CuCl_2^-$, koji nastaje prema jednačini (41), predstavlja intermedijer, dok se CuO , $Cu(OH)_2$ i $Cu_2(OH)_3Cl$ mogu detektovati na formiranom površinskom sloju. Smatra se da se dalje rastvaranje odvija u pravcu formiranja $CuCl_3^{2-}$ i $CuCl_4^{3-}$ pri koncentracijama hlorida većim od 1 mol/dm^3 .

Ponašanje Cu-Al legure u hloridnim rastvorima opisano je preko mogućeg formiranja različitih produkata na površini (Cu_2O , $CuCl_2$, Al_2O_3 , $AlCl_3$ i drugih), gde je korozija bakra već objašnjena reakcijama (40) i (46), dok se korozija aluminijuma može prikazati narednim jednačinama (Yin i ostali, 2021; Nady i ostali, 2014; Gudić i ostali, 2021; Nady i ostali, 2016; Shaik i ostali, 2019):

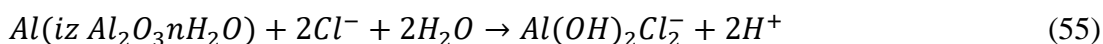


Stabilnost formiranog Cu_2O je u direktnoj vezi sa koncentracijom hloridnih jona.

Međutim, Suad i ostali, 2015, su pokazali da dolazi do povećanog rastvaranja formiranog Al_2O_3 u hloridnim rastvorima i da se korozioni produkti u hloridnim rastvorima formiraju prema sledećim jednačinama:



ili



Takođe, tokom odvijanja reakcija (54) ili (55) dolazi do lokalnog pada pH vrednosti i ubrzavanja procesa dealuminizacije površine legure.

Na osnovu rezultata i iznetih zaključaka mnogobrojnih istraživanja, mehanizam korozije legura bakra, prvenstveno CuZnAl, odvija se na taj način, da sa povećanjem vremena izloženosti legure korozionoj sredini, površina legure postaje bogatija na bakru i ista se ponaša slično kao i čist bakar.

1.6 Inhibitori korozije bakra i legura bakra, mehanizam inhibicije u različitim korozionim sredinama

Istovremeno sa ispitivanjem korozionog ponašanja bakra i legura bakra, ispitivana je i primena različitih grupa jedinjenja i pojedinačnih jedinjenja u cilju inhibiranja korozije bakra u različitim korozionim sredinama.

Mehanizam stvaranja zaštitnog filma je, prema literaturi, predstavljen najčešće prema sledećim jednačinama (Guo i ostali, 2014; Zhou i ostali, 2020; Fateh i ostali, 2020; Mzioud i ostali, 2020):



Ili



Rekcija prikazana jednačinom (56) se odigrava u kiselim sredinama i pri katodnim vrednostima potencijala, gde se inhibitor adsorbuje na površinu metala, dok se reakcija prikazana jednačinom (57) dešava u slabo kiselim sredinama, pri višim anodnim vrednostima potencijala (Guo i ostali, 2014).

Neka od ispitivanih jedinjenja korišćena u cilju inhibiranja korozije bakra i legura bakra u alkalnoj sredini i njihova efikasnost inhibicije, prikazana su u Tabeli 1.

Tabela 1. Inhibitori korozije bakra i legura bakra sa pripadajućim stepenom efikasnosti inhibicije u različitim korozionim sredinama

Osnova	Inhibitor	Koroziona sredina	Efikasnost inhibicije (%)	Koncentracija inhibitora	Literatura
Cu	5 IPBDT ((5-(4'-izopropilbenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol)	0,1M Na ₂ SO ₄ +H ₂ SO ₄ , pH 2,95	96	1x10 ⁻² mol/dm ³	<i>Shaban i ostali, 2016</i>
	(2E,5E)-2,5-dibenzilideneciklopentanon (M1)	0,1 M H ₂ SO ₄	14,1		<i>Tachi i ostali, 2020</i>
	2E,5E)-bis[(4-dimetilamino)benzilidin] ciklopentanon (M2)		60,8		
	Difurfurildisulfid (DFD)	0,5 M H ₂ SO ₄	97,5	0,005 mol/dm ³	<i>Tan i ostali, 2019</i>
	Furfurilmerkaptan (FFM)		98,9	0,005 mol/dm ³	
	cistein (cys)	1 M H ₂ SO ₄	10 puta smanjenje korozione struje	0,01 mol/dm ³	<i>Matos i ostali, 2004</i>
	Menta Pulegium L	0,5 M H ₂ SO ₄	91	1 g/L	<i>Rached i ostali, 2024</i>
	Terbinafin (C ₂₁ H ₂₅ N)	0,5 M H ₂ SO ₄	95,20	0,005 mol/dm ³	<i>El Harrari i ostali, 2023</i>
ekstrakt cupressus sempervirens	0,5 M H ₂ SO ₄	94,1	2 g/L	<i>Dahmani i ostali, 2023</i>	
Cu	2-merkpto-4-amino-5-nitrozo-6-hidroksipirimidin (MAP)	3,5%NaCl	91,6	0,001 mol/dm ³	<i>Khaled, 2011</i>
	Fitinska kiselina (inozitol-heksafosfat)	3% NaCl	76,9	0,0001 mol/dm ³	<i>Peca i ostali, 2014</i>
	3-amino 1,2,4-triazol (ATA)	Kisela	60,5	200 ppm	<i>Lalitha i ostali, 2005</i>
	3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazol (AMT)	pH 2	68,91	100 ppm	
	3-amino 5-metiltio-1,2,4-triazol (AMTT)		78,4	100 ppm	
	Cetil-trimetil-amonium-bromid (CTAB)		61,22	10 ppm	
Natrijum-dodecil-sulfat (SDS)	66,35		2500 ppm		

Nastavak Tabele 1.

Osnova	Inhibitor	Koroziona sredina	Efikasnost inhibicije (%)	Koncentracija inhibitora	Literatura
	Alanin	0,5 M HCl	42,7	1×10^{-5} mol/dm ³	<i>Zhang i ostali, 2005</i>
	Cistein		58,7	1×10^{-5} mol/dm ³	
	BTA		36,2	1×10^{-5} mol/dm ³	
	Imidazol (Inh1)	3% NaCl	51,21	1×10^{-4} mol/dm ³	<i>Otmacic i ostali, 2003</i>
	4-metilimidazol (Inh2)		63,41	1×10^{-4} mol/dm ³	
	4-metil-5-imidazol karbaldehid (Inh3)		66,03	3×10^{-4} mol/dm ³	
	etil-4-metil-imidazol karboksilat (Inh4)		69,56	1×10^{-3} mol/dm ³	
	1-fenil-4-metilimidazol (Inh5)		91,13	5×10^{-3} mol/dm ³	
	1-(p-tolil)-4-metilimidazol (Inh6)		87,40	7×10^{-4} mol/dm ³	
	4-metil-1-(4-metoksifenil)imidazol (Inh7)		77,32	2×10^{-4} mol/dm ³	
2-merkpto-4-amino-5-nitrozo-6-hidroksi pirimidin (MAP)	3,5%NaCl	91,6	0,001 mol/dm ³	<i>Khaled, 2011</i>	
Cu70Zn30	2-[(E)-piridin-2-ilimino)metil]fenol	0,1 mol/dm ³ NaCl	96	200 ppm	<i>Asan i ostali, 2005</i>
	2- [(piridin-2-ilamino)metil]fenol		94,5	200 ppm	
Cu6.3Zn34.44	N,N-dibenzotriazol-1-ilmetilaminometan (DBMM)	Morska voda	89,20	150 ppm	<i>Ravichandra n i ostali, 2005</i>
	3-hidroksipropil benzotriazol (HPBT)		92,09	150 ppm	
B14 bronz (CuSn14)	5-Fenil-1H-tetrazol (PT)	3% NaCl	94,7	1×10^{-3} mol/dm ³	<i>Privitera i ostali, 2023</i>

1.7 Zaključak

Na osnovu pregledane literature o dosadašnjim ispitivanja, može se zaključiti da CuZn24Al5 legura ima veliku mogućnost primene u različitim granama industrije. U cilju njene primene, neophodno je poznavanje ponašanja CuZn24Al5 legure u različitim korozionim sredinama, koje je veliki broj istraživača i ispitivao.

Istovremeno, izučavan je i veliki broj jedinjenja koja mogu učestvovati u sprečavanju rastvaranja metala i legura. Rezultati istraživanja u punoj meri opravdavaju interesovanje za ispitivanjima organskih jedinjenja sa benzenovim prstenom i prisutnim N i S atomima.

Tetrazoli su jedinjenja koja imaju značajan uticaj na elektrohemijsko ponašanje legura bakra. Rezultati dosadašnjih ispitivanja su pokazali da PMT poseduje najbolje inhibitorske osobine od svih ispitivanih tetrazola i da zaslužuje dalja istraživanja. Takođe, pregledom rezultata, zapaženo je da se PMT hemisorbuje na površini metala, preko atoma azota i sumpora, uz građenje Cu-PMT kompleksa. Dalja ispitivanja bi trebalo usmeriti ka istraživanjima PMT inhibitora kao mogućeg inhibitora korozije CuZn24Al5 legure, kao jedne od najkomercijalnijih SMA legura bakra, analizom korozionog ponašanja CuZn24Al5 legure u različitim sredinama, uključujući alkalne, neutralne i kisele vodene rastvore, kao i analizom uticaja prisustva hloridnih jona, kao jednih od najagresivnijih jona, kada su bakar i legure bakra u pitanju.

1.8 Literatura

Al-Dokheily M.E., Kredy H.M., Al-Jabery R.N., Inhibition of Copper Corrosion in H₂SO₄, NaCl and NaOH Solutions by Citrullus colocynthis Fruits Extract, *Journal of Natural Sciences Research*, 2014, 4 (17), 60-73.

Al-Humairi S.N.S., Cu-Based Shape Memory Alloys, Modified Structures and Their Related Properties, *Recent Advancements in the Metallurgical Engineering and Electrodeposition*, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.86193.

Antonijevic M.M., Milic S.M., Electrochemical behavior of Cu₂₄Zn₅Al alloy in alkaline medium in the presence of chloride ions and benzotriazole, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 118 (2-3) 385-391. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.004>.

Brotzu A., Filippo B.D., Natali S., Zortea L., Corrosion behavior of Shape Memory Alloy in NaCl environment and deformation recovery maintenance in Cu-Zn-Al system, *Frat. Ed Integrità Strutt.*, 2022, 62, 64-74. <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.62.05>.

Cubela, D., Shape Memory Alloys, *Masinstvo*, 2002, 2, 83-92.

De Filippo B., Brotzu A., Natali S., Corrosion Behavior of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy in Controlled Environments, *AIP Conf. Proc.*, 2020, 2257, 020013. <https://doi.org/10.1063/5.0024692>.

Duerig T.W., Melton K.N., Designing With The Shape Memory Effect, *MRS Inri. Mtg. on Adv. Mats.*, 1989, 9, Materials Research Society, 581-597.

Fateh A., Aliofkhaezai M., Rezvanian A.R., Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arab. J. Chem.*, 2020, 13, 481-544. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>.

Fenelon A.M., Breslin C.B., An electrochemical study of the formation Benzotriazole surface film on Copper, Zinc and Copper-Zinc alloy, *Jurnal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31, 509-516.

Feng Y., Teo W.K., Siow K.S., Tag K.L., Hsieh A.K., The Corrosion Behaviour of Copper in Neutral Tap Water, Part I: Corrosion Mechanisms, *Corros. Sci.*, 1996, 38, 369-385.

Gudić S., Vrsalović L., Radeljić A., Oguzie E.E., Ivanić I., Kožuh S., Gojić M., Comparison of Corrosion Behavior of Copper and Copper Alloys in Aqueous Chloride Solution, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 2021, 27, 383-394. <https://doi.org/10.2298/CICEQ200701007G>.

Guerioune M., Amiour Y., Bounour W., Guellati O., Benaldjia A., Amara A., Chakri N.E., Ali-Rachedi M., Vrel D., SHS of Shape Memory CuZnAl Alloys. *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.*, 2008, 17, 41-48. <https://doi.org/10.3103/S1061386208010044>.

Guo L., Dong W., Zhang S., Theoretical challenges in understanding the inhibition mechanism of copper corrosion in acid media in the presence of three triazole derivatives, *The Royal Society of Chemistry Adv.*, 2014, 4, 41956-41967, DOI: 10.1039/c4ra04931d.

Huang, W., Shape Memory Alloys and their Application to Actuators for Deployable Structures, Ph.D. Dissertation, Department of Engineering University of Cambridge, Cambridge, MA, USA, 1998.

Huković M.M., Babić R., Paić I., Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30, 617-624.

Ivanić I, Gojić M., Kožuh S., Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kem. Ind.*, 2014, 63, 9-10, 323-330.

Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A., A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.*, 2014, 56, 1078-1113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>.

Jomy J., Sharma S., Prabhu P.R., Prabhu D., Corrosion Behavior of EN18 Steel and Copper in the Sulfuric Acid Medium for As-Bought and Annealed Materials, *JMEPEG*, 2023, 32, 8247-8261. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07698-0>.

Kanzaki Y., Bruckenstein S., Anodic Dissolution of Copper in Oxygenated Sulfuric Acid Solution as Examined by Rotating Ring-Disk Electrode, *Electrochemistry*, 2013, 81, 7, 547552. <http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.81.547>.

Khaled K.F, Studies of the corrosion inhibition of copper in sodium chloride solutions using chemical and electrochemical measurements, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 125, 427-433. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.10.037.

Lalitha A., Ramesh S., Rajeswari S., Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochimica Acta*, 2005, 51, 47-55. doi:10.1016/j.electacta.2005.04.003.

Liu H.X., Si N.C., Xu G.F., Influence of process factors on shape memory effect of CuZnAl alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2006, 16, 1402-1409.

Matos J.B., Pereira L.P., Agostinho S.M.L, Barcia O.E., Cordeiro G.G.O., D'Elia E., Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 570, 91-94. doi:10.1016/j.jelechem.2004.03.020.

Milić S.M., Antonijević M.M., Šerbula S.M., Bogdanovic G.D., Influence of benzotriazole on corrosion behaviour of CuAlNiSi alloy in alkaline medium, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2008, 43, 1, 30-38. DOI 10.1179/174327808X286329.

Milošev I., Mikić T.K., Gaberšček M., The effect of Cu-rich sub-layer on the increased corrosion resistance of Cu-xZn alloys in chloride containing borate buffer, *Electrochimica Acta*, 2006, 52, 415-426. doi:10.1016/j.electacta.2006.05.024.

Mzioud K., Habsaoui A., Ouakki M., Galai M., El Fartah S., Ebn Touhami M., Inhibition of copper corrosion by the essential oil of *Allium sativum* in 0.5M H₂SO₄ solutions, *Applied Sciences*, 2020, 2, 1611. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03393-8>.

Nady H., El-Rabiei M.M., Samy M., Badawy V.A., The Influence of Alloying Elements (Al, Ni and Zn) on the Corrosion Resistance of Some Cu-Ternary Alloys in Na₂SO₄ Solutions, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2020, 6, 22. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0318-5>.

Nady H.M., El-Rabiei M.M., Badawy W.A., Stability of Some Copper Ternary Alloys in Chloride Solutions Polluted by Sulfide Ions, *Chem. Process Eng. Res.*, 2014, 20, 35-44.

Nady K., El-Rabiei M.M., El-Hafez G.M.A., Tribo J.B., Electrochemical Stability of Cu-10Al-10Zn, Cu-10Al-10Ni, and Cu-10Ni-10Zn Ternary Alloys in Simulated Physiological Solutions, *J. Bio Tribo-Corros.*, 2016, 2, 28. <https://doi.org/10.1007/s40735-016-0058-8>.

Ochoa M., Rodríguez M.A., Farina S.B., Corrosion of high purity copper in solutions containing NaCl, Na₂SO₄ and NaHCO₃ at different temperatures, *Procedia Materials Science*, 2015, 9, 460-468, doi: 10.1016/j.mspro.2015.05.017.

Peca D., Pihlar B., Milošev I., Protection of Copper Surface With Phytic Acid Against Corrosion in Chloride Solution, *Acta Chim. Slov.*, 2014, 61, 457-467.

Privitera A., Porcelli F., Paoloni D., Persichetti L., Sotgiu G., Ruocco A., Capellini G., Sodo A., Chemical-physical characterisation of 5-Phenyl-1H-tetrazole inhibitive behaviour: a new non-toxic compound for a sustainable protection of Cu-alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2023, 53, 2375-2395. <https://doi.org/10.1007/s10800-023-01936-6>.

Rached, S., Mzioud K., Habsaoui A., Galai M., Dahmani K., Ouakki M., EL Fartah S., Dkhireche N., Ebn Touhami M., Inhibition of Copper Corrosion in Sulfuric Acid by *Mentha Pulegium L.*, *Portugaliae*, *Electrochimica Acta*, 2024, 42, 137-153.

Radovanović M., Influence of Organic Inhibitors on Corrosion Behavior of Brass in Sodium Sulfate Solution, Ph.D. Thesis, University of Belgrade - Technical Faculty Bor, Bor, Serbia, 2012.

Rao B.V.A., Reddy M.N., Formation, characterization and corrosion protection efficiency of self-assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection, *Arab. J. Chem.*, 2017, 10, S3270-S3283. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.026>.

Rudd A., Breslin C., The electrochemical behaviour of CuZn under conditions of illumination, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 4015-4023.

Sameh S.A., Salih I.K., Alwash S.H., AL-Waisty A., Corrosion of Copper in Deaerated and Oxygenated 0,1M H₂SO₄ Solutions under Controlled Conditions of Mass Transfer, *Eng. And Tech Journal*, 2009, 27, 5, 993-1007.

Saud S.N., Hamzah E., Abubakar T., Bakhsheshi-Rad H.R., Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys CuAl Ni X (X=Mn or Ti), *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2015, 25, 1158-1170. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63711-6.

Shaik M.A., Syed K.H., Golla B.R., Electrochemical behavior of mechanically alloyed hard Cu-Al alloys in marine environment, *Corrosion Science*, 2019, 153, 249-257. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.043>.

Subramanian A., Fatigue Behavior of Copper Zinc Aluminum Shape Memory Alloys, Master's Thesis, The Faculty of Graduate Studies, University of Manitoba, Winnipeg, MB, Canada, 1998.

Subramanian R., Lakshminarayanan V., Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium, *Corros. Sci.*, 2002, 44, 535-554.

Vrsalović L., Gudić S., Terzić L., Ivanić I., Kožuh S., Gojić M., Oguziec E.E., Intergranular Corrosion of Cu-Al-Ni Alloy in 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ Solution, *Kem. Ind.*, 2020, 69, 9-10, 457-464. <https://doi.org/10.15255/KUI.2020.022>.

Yin M., Li Z., Xiao Z., Pang Y., Li Y., Shen Z., Corrosion behavior of Cu-Al-Mn-Zn-Zr shape memory alloy in NaCl solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2021, 31, 1012-1022. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65557-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65557-7).

Yoo K., Park Y., Choi S., Park I., Improvement of Copper Metal Leaching in Sulfuric Acid Solution by Simultaneous Use of Oxygen and Cupric Ions, *Metals*, 2020, 10, 721. doi:10.3390/met10060721.

Zhang D., Gao L., Zhou, G. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid compounds, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35, 1081-1085.

Zhao W., Corrosion initiation induced by sodium sulphate and sodium chloride particles on Cu and the golden alloy Cu₅Al₅Zn at simulated atmospheric conditions, Degree project in Material Science and Engineering, Second Cycles, 2017, Stockholm, Sweden.

Zhou J., Niu X., Cui Y., Wang Z., Wang J., & Wang, R., Study on the film forming mechanism, corrosion inhibition effect and synergistic action of two different inhibitors on copper surface chemical mechanical polishing for GLSI, *Applied Surface Science*, 2020, 505, 144507. doi:10.1016/j.apsusc.2019.144507.

2. CILJ RADA

Pregledom literature ustanovljeno je da je elektrohemijsko ponašanje CuZn24Al5 legure i uticaj PMT kao inhibitora na elektrohemijsko rastvaranje CuZn24Al5 legure u alkalnoj sredini (0,1 mol/dm³ vodeni rastvor natrijum-tetraborata), neutralnoj sredini (0,1 mol/dm³ vodeni rastvor natrijum-sulfata) i kiseloj sredini (0,1 mol/dm³ vodeni rastvor sumporne kiseline) nedovoljno ispitivano. Međutim, na osnovu dostupnih istraživanja koja su uključivala PMT kao inhibitor korozije bakra ili nekih legura bakra u agresivnim korozionim sredinama, može se pretpostaviti da PMT može dati zadovoljavajuće rezultate kao inhibitor korozije CuZn24Al5 legure.

Istraživanja će se sprovesti primenom sledećih elektrohemijskih metoda: određivanja potencijala otvorenog kola i potenciodinamičke polarizacije. Kako je u pojedinim slučajevima neophodno i snimanje površine, za snimanje površine uzoraka koristiće se polarizacioni mikroskop sa odbojnom svetlošću.

Cilj ispitivanja u disertaciji biće određivanje stepena pokrivenosti i efikasnost dejstva inhibitora pri datim uslovima, pri čemu će se izračunavati slobodna energija adsorpcije. Na bazi polarizacionih merenja i dodatnih metoda karakterizacije, utvrdiće se koji korozioni produkti se dobijaju na površini legure. Dobijeni podaci elektrohemijskih merenja upoređivaće se sa rezultatima koji će se dobijati merenjem gubitka mase. Na osnovu dobijenih podataka predložiće se mehanizam rastvaranja ispitivane legure, kao i mehanizam interakcije između 1-fenil-5-merkpto-tetrazola i površine legure, što će predstavljati poseban doprinos ove doktorske disertacije. Rezultati koji budu dobijeni u toku izrade ove doktorske disertacije biće publikovani u formi naučnih radova u časopisima sa SCI liste.

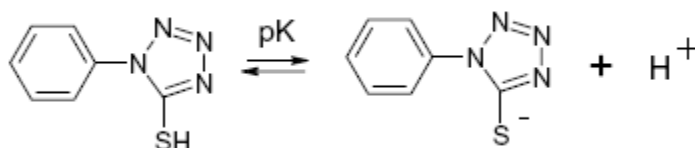
3. KOROZIONO PONAŠANJE LEGURE CuZn24Al5 U RASTVORU NATRIJUM-TETRABORATA U PRISUSTVU 1-FENIL-5-MERKAPTO-TETRAZOLA

3.1 Uvod

Mogućnost inhibicije procesa korozije bakra predmet je istraživanja velikog broja istraživača. Inhibicija procesa korozije u prisustvu nekih organskih jedinjenja koja sadrže N i/ili S atome objašnjava se činjenicom da se preko pomenutih atoma lako formira veza sa prelaznim metalima kao što je bakar (*Gomma, 1998; Qafsaou i ostali, 2000; El Warrakym, 2003; Lalitha i ostali, 2005*). Efikasnost inhibicije se može povezati sa procesom adsorpcije, tj. formiranjem tankog filma kompleksa na površini bakra, koji se predstavlja kao veza inhibitor-bakar (*Stupnišek-Lisac i ostali, 2000; Ma i ostali, 2002; Ehteshamzade i ostali, 2006; Sherif i ostali, 2006*). Iz navedenih razloga, može se reći, da egzistira veliki broj inhibitora bakra i legura bakra iz grupe azola (*Gomma, 1998; Qafsaou i ostali, 2000; Lalitha i ostali, 2005*), amina (*Stupnišek-Lisac i ostali 2000; Ma i ostali, 2002; El Warrakym, 2003; Ehteshamzade i ostali, 2006; Sherif i ostali, 2006*), amino kiselina (*Mato i ostali, 2004; Zhang i ostali, 2005; Scendo, 2007*) i drugih. Atom bakra ima nepopunjenu d orbitalu, što mu omogućava formiranje koordinativnih veza sa atomima koji su donori elektrona (*Subramanian i ostali, 2002*).

Istraživanja *Ye i ostali, 1998*, pokazala su da koordinativno jedinjenje koje se formira na površini bakra u prisustvu 1-fenil-5-merkaptotetrazola (PMT) predstavlja efikasniju inhibiciju korozije bakra u poređenju sa filmom koji se formira u prisustvu tetrazola (TTA), benzotriazola (BTA), hidroksi-benzotriazola (HBTA), 2-merkaptobenzotriazola (MBT), 2-merkaptobenzimidazola (MBI), 2-amino-pirimidina (2-AP), imidazola (IBM) i hromata. U prisustvu PMT-a, na površini bakra formira se film koji se najbolje može opisati kao kompozitna struktura Cu-PMT/Cu₂O/Cu. Merenjem gubitka mase u rastvoru 1 mmol/dm³ H₂SO₄, u prisustvu PMT-a kao inhibitora i bez prisustva inhibitora, ustanovljeno je da je u rastvoru sa inhibitorom gubitak mase zaustavljen, što se povezuje sa jakom hemijskom vezom PMT-a za površinu bakra (*Szocs i ostali, 2005*).

Struktura PMT-a prikazana je na Slici 1 (*Szocs i ostali, 2005*).



Slika 1. Struktura PMT-a

Atom azota kao donor elektrona i protonisana svojstva -SH grupe imaju važnu ulogu u adsorpcionim procesima. PMT molekul se verovatno adsorbuje preko -S ili preko koordinativne veze -N atoma iz tetrazola. *Szocs i ostali, 1999*, istražili su inhibitora svojstva PMT-a u kiselim sulfatnim rastvorima, u kojima se PMT pokazao kao odličan inhibitor.

Ponašanje bakra u rastvorima natrijum-tetraborata, bez i u prisustvu hlorida, istraživano je od strane autora (*Milić i Antonijević, 2007*) u prisustvu benzotriazola kao inhibitora. Prema autorima, na površini bakra formira se film koji se može opisati kao [Cu(I)BTA]. Prema vrednosti slobodne adsorpcione energije ustanovljeno je da se radi o procesu hemisorpcije BTA na površinu bakra.

Takođe je istraženo ponašanje BTA kao inhibitora legura bakra (Cu10Zn i Cu40Zn) u hloridnim rastvorima i u prisustvu BTA, gde je ustanovljen veći stepen inhibicije kod legure Cu10Zn (*Kosec i ostali, 2007*).

Prisustvo hloridnih jona u rastvoru narušava površinu legure bakra Cu37Zn, ali se u prisustvu inhibitora BTA na površini formira zaštitni film Cu-BTA koji štiti leguru od delovanja hloridnih jona (*Antonijević i ostali, 2005*).

Predmet prvog dela istraživanja u disertaciji je ponašanje legure bakra CuZn24Al5 u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-teraborata, bez i u prisustvu PMT-a kao inhibitora korozije. Takođe je istraživano i ponašanje CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-tetraborata, u prisustvu različitih koncentracija hlorida.

3.2 Eksperimentalni deo

3.2.1 Materijal

Za eksperimentalna istraživanja gubitka mase korišćeni su uzorci CuZn24Al5 legure. Dimenzije uzoraka su bile: 3,0cmx3,0cmx0,5 cm.

Pri izvođenju elektrohemijskih merenja, kao radna elektroda korišćena je elektroda CuZn24Al5 legure, koja je dobijena zatapanjem CuZn24Al5 legure u obliku žice u masu na bazi metilmetakrilata. Površina elektroda je iznosila 0,5 cm².

Hemijski sastav uzoraka i elektrode određen je merenjima na optičkom emisionom spektrometru, Spektro 20, Nemačka (Tabela 1).

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivane legure (%)

Cu	Zn	Al	Fe	ostalo
70,91	24,00	5,02	0,05	0,02

Korišćeni reagensi

Svi rastvori su pripremani od hemikalija p.a. kvaliteta.

Rastvori za ispitivanje gubitka mase i elektrohemijska merenja pripremani su na sledeći način:

Rastvor 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata pripremljen je rastvaranjem 76,274 g natrijum-tetraborata dekahidrata u 2 dm³ destilovane vode.

Rastvori različitih koncentracija 1-fenil-5-merkpto-tetrazola (PMT) pripremani su sukcesivno. Prvo je pripremljen rastvor 1x10⁻² mol/dm³ PMT-a, rastvaranjem 0,8911g PMT-a u 0,1 mol/dm³ rastvor natrijum-tetraborata, u normalnom sudu zapremine 500 cm³. Od dobijenog rastvora PMT-a pripremani su rastvori PMT-a koncentracija: 1x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³ i 1x10⁻⁵ mol/dm³, razblaživanjem.

Rastvori različitih koncentracija hlorida pripremani su rastvaranjem 1,4625g NaCl u 500 cm³ rastvoru natrijum-tetraborata koncentracije 0,1 mol/dm³, čime je dobijen rastvor hloridnih jona koncentracije 5x10⁻² mol/dm³.

Ostali rastvori hloridnih jona (koncentracije 1×10^{-2} mol/dm³, 1×10^{-3} mol/dm³ i 1×10^{-4} mol/dm³) pripremani su razblaživanjem u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-tetraborata. Za ispitivanje uticaja stajanja elektrode uzoraka CuZn24Al5 legure u rastvoru inhibitora korišćen je rastvor PMT-a koncentracije 0,017 mol/dm³, koji je dobijen rastvaranjem 3,0298 g PMT-a u 1 dm³ rastvora natrijum-tetraborata koncentracije 0,1 mol/dm³.

3.2.2 Metode rada

Merenje gubitka mase

Uzorci ispitivane legure su polirani glicom (Al_2O_3) krupnoće 1 μm , ispirani destilovanom vodom, sušeni, mereni i potapani u odgovarajuće rastvore.

Gubitak mase CuZn24Al5 legure u rastvoru natrijum-tetraborata sa dodatkom PMT inhibitora i hlorida, ispitivani su u četiri serije, i to na sledeći način:

- A) Merenje gubitka mase uzoraka u rastvoru natrijum-tetraborata koncentracije 0,1 mol/dm³ i u rastvoru natrijum-tetraborata koncentracije 0,1 mol/dm³ koji je sadržavao različite koncentracije PMT inhibitora (1×10^{-2} mol/dm³, 1×10^{-3} mol/dm³, 1×10^{-4} mol/dm³, 1×10^{-5} mol/dm³) ispitivano je potapanjem pripremljenih i izmerenih uzoraka u pomenute rastvore, u trajanju od 72 h, 144 h, 216 h i 288 h.
- B) Merenje gubitka mase uzoraka u rastvoru natrijum-tetraborata koncentracije 0,1 mol/dm³, koji je sadržavao različite koncentracije hloridnih jona (5×10^{-2} mol/dm³, 1×10^{-2} mol/dm³, 1×10^{-3} mol/dm³, 1×10^{-4} mol/dm³) ispitivano je potapanjem pripremljenih i izmerenih uzoraka u pomenute rastvore, u trajanju od 72 h, 144 h, 216 h i 288 h.
- C) Merenje gubitka mase izvršeno je na uzorcima CuZn24Al5 legure koji su stajali 60 minuta u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a, a zatim su ispirani destilovanom vodom i unošeni u rastvor natrijum-tetraborata koncentracije 0,1 mol/dm³, u trajanju od 72 h, 144h, 216 h i 288 h.
- D) Merenje gubitka mase uzoraka u rastvoru natrijum-tetraborata koji je sadržavao različite koncentracije hloridnih jona (5×10^{-2} mol/dm³, 1×10^{-2} mol/dm³, 1×10^{-3} mol/dm³, 1×10^{-4} mol/dm³) ispitivan je tako sto su uzorci CuZn24Al5 legure potapani u 0,017 mol/dm³ rastvor PMT-a u trajanju od 60 minuta, zatim su ispirani destilovanom vodom i unošeni u pomenute rastvore u trajanju od 72 h, 144 h, 216 h i 288 h.

Nakon vremena predviđenog za ispitivanje gubitka mase (72 h, 144 h, 216, 288 h) uzorci su ispirani i sušeni. Tvrdom gumicom skidan je formirani film sa površine uzoraka, zatim su mekom četkicom uklonjeni eventualni ostaci, nakon čega su uzorci mereni na analitičkoj vagi PIONEER, Ohaus, USA, sa tačnošću merenja 0,0001 g.

Sva merenja gubitka mase ispitivana su u triplikatu. Ceo tok ispitivanja sproveden je na sobnoj temperaturi.

Površina uzorka CuZn24Al5 legure snimana je pre i nakon ispitivanja gubitka mase u pomenutim rastvorima. Za snimanje površine uzoraka korišćen je mikroskop Axioskop 40 pol Polarizing Microscope, Carl Zeiss Light Microscopy, Gottingen, Germany. Snimanje je sprovedeno u odbojnoj svetlosti, a mikroskop je spojen sa mikrokamerom i računaram.

Elektrohemijska ispitivanja

Elektrohemijska merenja su vršena na potenciostatu koji je bio direktno povezan na kompjuter preko AD kartice, sa klasičnom troelektrodnom ćelijom. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE), dok je platinska elektroda korišćena kao pomoćna.

Potencijal otvorenog kola (OCP) je određivan tokom 30 min, a nakon toga snimane su anodne polarizacione krive, od OCP-a do približno 1,0 V vs. ZKE. Merenja su vršena pri brzini promene potencijala od 1 mV/s. Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

Elektrohemijske karakteristike CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-tetraborata sa dodatkom PMT inhibitora i hlorida, ispitivane su na sledeći način:

- A) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru natrijum-tetraborata koncentracije 0,1 mol/dm³ i u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-tetraborata koji je sadržavao različite koncentracije inhibitora (1x10⁻² mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³, 1x10⁻⁵ mol/dm³).
- B) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru natrijum-tetraborata, koncentracije 0,1 mol/dm³ koji je sadržavao različite koncentracije hlorida (5x10⁻² mol/dm³, 1x10⁻² mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³).
- C) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru natrijum-tetraborata, koncentracije 0,1 mol/dm³ na elektrodi od CuZn24Al5 legure, koja je prethodno stajala 60 minuta u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a, ispirana destilovanom vodom i unošena u pomenuti radni rastvor.
- D) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru natrijum-tetraborata, koncentracije 0,1 mol/dm³ koji je sadržavao različite koncentracija hloridnih jona (5x10⁻² mol/dm³, 1x10⁻² mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³) tako što je elektroda od CuZn24Al5 legure, prethodno stajala 60 minuta u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a, ispirana destilovanom vodom i unošena u radni rastvor.

3.2.3 Rezultati i diskusija

3.2.3.1 Gubitak mase

Uticaj koncentracije inhibitora

Rezultati koji su dobijeni u toku ispitivanja spontanog rastvaranja CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-tetraborata, u prisustvu različitih koncentracija PMT inhibitora i pri različitim vremenima izloženosti, prikazani su u Tabeli 2.

Brzina korozije je izračunavana iz gubitka mase legure, prema sledećoj jednačini (Zarrouk i ostali, 2012; Rahman i ostali, 2022; Malaret i ostali, 2022; Salem i Al-Sharif, 2023):

$$CR = \frac{(m_1 - m_2)}{A \cdot t} \quad (1)$$

gde je:

m_1 - masa uzorka legure pre tretiranja (g),

m_2 - masa uzorka legure nakon tretiranja (g),

A - ukupna površina uzorka (cm²),

t - vreme izloženosti (h),
CR - brzina korozije ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$).

Iz podataka za brzinu korozije izračunavana je efikasnost inhibicije primenom sledeće jednačine (Zarrouk i ostali, 2012; Salem i Al-Sharif, 2023):

$$IE = \frac{((CR)_0 - (CR))}{(CR)_0} \cdot 100 \quad (2)$$

gde je:

IE - efikasnost inhibicije (%),

$(CR)_0$ - brzina korozije ispitivane legure bez prisustva inhibitora ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$),

(CR) - brzina korozije ispitivane legure u prisustvu inhibitora ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$).

Stepen pokrivenosti (θ) se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$\theta = \frac{((CR)_0 - (CR))}{(CR)_0} \quad (3)$$

Uticaj koncentracije PMT inhibitora i vremena izloženosti na brzinu korozije (CR), efikasnost inhibicije (IE) i stepen pokrivenosti (θ) prikazani su u Tabeli 2.

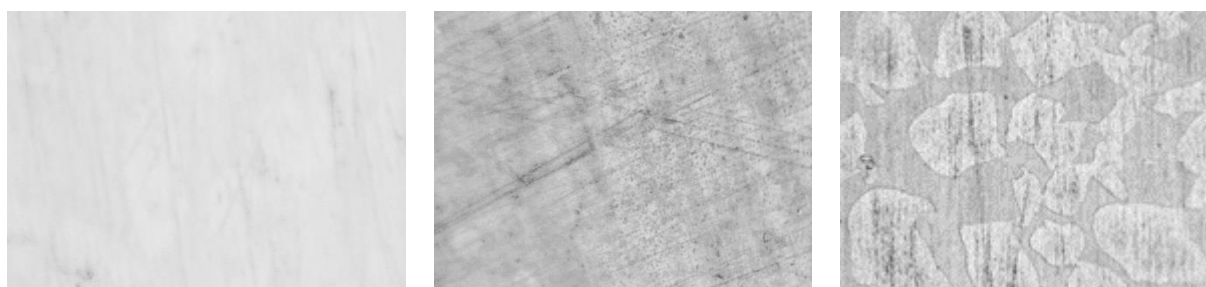
Tabela 2. Uticaj koncentracije inhibitora PMT-a i vremena izloženosti na brzinu korozije (CR), efikasnost inhibicije (IE) i stepen pokrivenosti (θ)

Rastvori	Vreme ekspozicije (h)	Brzina korozije, CR ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Efikasnost inhibicije, IE (%)	Stepen pokrivenosti, θ (%)
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇	72	8,10x10 ⁻⁷	-	-
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻⁵ mol/dm ³ PMT		6,94x10 ⁻⁷	14,29	0,14
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻⁴ M PMT		3,47x10 ⁻⁷	57,14	0,57
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻³ mol/dm ³ PMT		5,79x10 ⁻⁸	92,86	0,93
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻² mol/dm ³ PMT		5,79x10 ⁻⁸	92,86	0,93
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇	144	5,50x10 ⁻⁷	-	-
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻⁵ mol/dm ³ PMT		4,63x10 ⁻⁷	15,80	0,16
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻⁴ mol/dm ³ PMT		2,02x10 ⁻⁷	63,16	0,63
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻³ mol/dm ³ PMT		8,68x10 ⁻⁸	84,21	0,84
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻² mol/dm ³ PMT		5,79x10 ⁻⁸	89,47	0,89

Nastavak Tabele 2

Rastvori	Vreme ekspozicije (h)	Brzina korozije, CR ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Efikasnost inhibicije, IE (%)	Stepen pokrivenosti, θ (%)
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇	216	4,82x10 ⁻⁷	-	-
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻⁵ mol/dm ³ PMT		3,47x10 ⁻⁷	28,00	0,28
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻⁴ mol/dm ³ PMT		1,35x10 ⁻⁷	72,00	0,72
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻³ mol/dm ³ PMT		7,72x10 ⁻⁸	84,00	0,84
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻² mol/dm ³ PMT		3,86x10 ⁻⁸	92,00	0,92
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇	288	4,05x10 ⁻⁷	-	-
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻⁵ mol/dm ³ PMT		2,89x10 ⁻⁷	28,57	0,28
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻⁴ mol/dm ³ PMT		1,16x10 ⁻⁷	71,43	0,71
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻³ mol/dm ³ PMT		7,23x10 ⁻⁸	82,14	0,82
0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻² mol/dm ³ PMT		4,34x10 ⁻⁸	89,29	0,89

Iz Tabele 2 se može videti da sa porastom koncentracije PMT-a, pri svim vremenskim intervalima izloženosti, dolazi do rasta efikasnosti inhibicije. Najbolja zaštita legure se postiže u rastvorima u kojima je koncentracija inhibitora iznosila 1x10⁻² mol/dm³. Takođe, efikasnost inhibicije je zadovoljavajuća i u rastvoru inhibitora koncentracije 1x10⁻³ mol/dm³, pri najmanjem vremenu izloženosti (72h).



a) b) c)
Slika 2. Uticaj PMT inhibitora na koroziju CuZn24Al5 legure (uvećanje 500 puta)

a) čista površina legure; b) 3 dana; PMT 10⁻³ mol/dm³+ 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata; c) 3 dana; 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata

Sa Slike 2 može se videti da posle 72 h stajanja legure u rastvoru PMT inhibitora koncentracije 1x10⁻³ mol/dm³, na površini CuZn24Al5 legure nema značajnih promena koje bi ukazivale na formiranje korozivnih produkata, dok u rastvoru bez inhibitora postoje koroziona oštećenja ispitivane legure. Iz navedenog se može zaključiti da ispitivani PMT inhibitor efikasno štiti CuZn24Al5 leguru od korozije.

Dejstvo ispitivanog inhibitora se najverovatnije zasniva na građenju filma Cu-PMT. Usled oksidacije bakra prisutnim kiseonikom koji se nalazi u rastvoru, oslobađa se Cu(I) jon koji sa PMT-om može graditi Cu-PMT sloj.

Interakciju između bakra i PMT-a, primenom X-ray fotoelektron spektroskopije (XPS), ispitivao je *Ye i ostali, 1998*. Našao je da se na površini bakra nalazi kiseonik, što je ukazivalo na oksidaciju bakra. Pored kiseonika, nađeni su i azot i sumpor, što je nedvosmisleno ukazivalo na to da se na površini bakra stvara Cu-PMT sloj.

Prisustvo polarne -SH grupe zajedno sa atomom azota i fenilnom grupom utiče na sposobnost adsorpcije PMT inhibitora (*Bauchart i ostali, 2019*). Rezultati dobijeni u radu su u saglasnosti sa rezultatima drugih istraživača. Takođe je od strane drugih autora ispitivan uticaj inhibitora PMT-a na koroziju bakra u sulfatnom rastvoru gravimetrijskom metodom i zaključeno je da se postiže visok stepen inhibicije, što je u saglasnosti sa rezultatima koji su prikazani u disertaciji (*Scocs i ostali, 1999; Scocs i ostali, 2005*).

Uticaj koncentracije hloridnih jona

Uticaj hloridnih jona na koroziju CuZn24Al5 legure je ispitivan tako što su uzorci legure potapani u rastvor natrijum-tetraborata koji je sadržavao različite koncentracije hloridnih jona (1×10^{-4} mol/dm³, 1×10^{-3} mol/dm³, 1×10^{-2} mol/dm³ i $2,5 \times 10^{-2}$ mol/dm³ Cl⁻ jona). Nakon stajanja CuZn24Al5 legure od 72 h, 144 h, 216 h i 288 h u pomenutim rastvorima, uzorci su vađeni i skidani su korozioni produkti, a zatim su sušeni i mereni. Rezultati ispitivanja prikazani su u Tabeli 3 i na Slici 3. Iz Tabele 3 može se videti da skoro u svim slučajevima dolazi do povećanja brzine korozije legure sa porastom vremena ekspozicije. Što se tiče uticaja koncentracije hloridnih jona, može se reći da ne utiču značajno na brzinu korozije ispitivane legure pri svim vremenima ekspozicije. Takođe, poredeći brzine korozije CuZn24Al5 legure koje su dobijene u rastvorima natrijum-tetraborata i u rastvorima natrijum-tetraborata koji je sadržavao hloridne jone, može se zaključiti da između njih nema velikih razlika, mada u velikom broju slučajeva su dobijene nešto niže vrednosti za brzine korozije u rastvorima u kojima su prisutni hloridni joni. Na Slici 3 su prikazane površine legure koje su dobijene snimanjem legure nakon stajanja od 12 dana u rastvorima natrijum-tetraborata koji su sadržavali hloridne jone. Sa Slike 3 se može primetiti, da se pri većim koncentracijama Cl⁻ jona zapažaju veća oštećenja na površini, ali detaljnim pregledom tih površina nađeno je da su ta oštećenja lokalnog karaktera. Brzina korozije se izračunava po celokupnoj površini legure, pa je to razlog što se vrednosti brzine korozije nisu mnogo razlikovale po svojim vrednostima za sve ispitivane koncentracije hloridnih jona. Osim navedenog, u prisustvu hloridnih jona, može doći do prekrivanja legure korozionim produktima (Cu₂O, ZnO, Al₂O₃), koji mogu sprečavati dalju oksidaciju legure.

Ispitivanje bakra u rastvorima sa hloridnim jonima je sprovedeno od strane mnogih autora (*El-Warraky i ostali, 2004; Sherif i ostali, 2006*), gde je primenom X-ray fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) i energo-disperzivnom spektroskopijom (EDX) detektovano, da se na površini bakra, u rastvorima sa hloridnim jonima, nalaze Cu, Cl i O vrste.

Pošto se u CuZn24Al5 leguri nalazi 71% bakra, onda se može pretpostaviti, da korozioni produkti koji se grade na površini te legure u rastvorima sa prisutnim hloridnim jonima, mogu biti: CuCl i Cu₂O (*Zhou i ostali, 1997*). U alkalnoj sredini u prisustvu hloridnih jona moguće su sledeće reakcije (*Khaled, 2011; Nady i ostali, 2014; Feng i ostali, 1996; Nady i ostali, 2016; Brotzu i ostali, 2022; Privitera i ostali, 2023*):

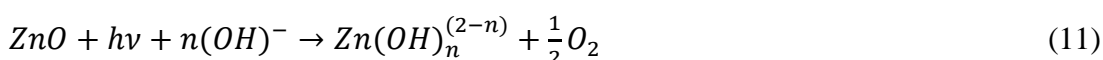




Na površini legure bakra sa cinkom, u alkalnim rastvorima se formira film ZnO (Wang i ostali 2018), prema sledećoj jednačini:

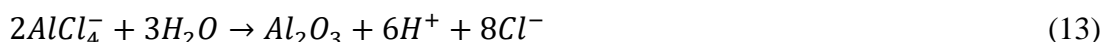


Koji prema Ruddu i Breslinu, 2000, dalje reaguje prema sledećoj jednačini:



Gde je jednačinom (11) prikazan fotoaktivacioni efekat koji potiče od uticaja svetlosti, jer su istraživači ustanovili da je selektivno rastvaranje cinka pod uticajem svetlosti veće.

Prema autorima (Yin i ostali, 2021; Nady i ostali, 2014; Gudić i ostali, 2021; Nady i ostali, 2016; Shaik i ostali, 2019) na površini legure u prisustvu hloridnih jona, dolazi do rastvaranja aluminijuma, prema sledećim jednačinama:



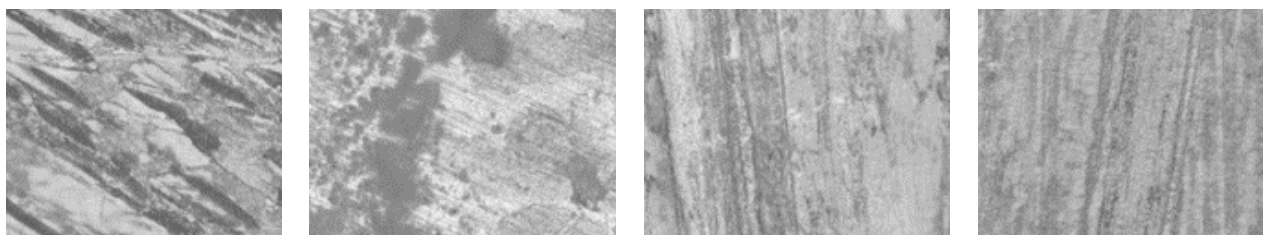
Na osnovu prikazanih jednačina, jasno je, da sa vremenom dolazi do obogaćivanja površine na bakru i da se može se očekivati, da se CuZn24Al5 legura ponaša slično čistom bakru, u alkalnim sredinama u prisustvu hloridnih jona.

Kosec i ostali, 2007, ispitujući koroziorno ponašanje mesinga u hloridnim rastvorima, ustanovili su da se na površini mesinga nalazi Cu₂O. Verovatno je prisustvo korozionih produkata razlog, što se brzina koroziije sa porastom koncentracije hloridnih jona nije mnogo menjala. Brzina koroziije CuZn24Al5 legure u rastvoru 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata i u rastvoru 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata sa različitim koncentrijama jona Cl⁻, prikazana je u Tabeli 3.

Tabela 3. Brzina koroziije CuZn24Al5 legure u rastvoru 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata i u rastvoru 0,1 mol/dm³ natrijum-tetraborata sa različitim koncentrijama Cl⁻ jona

Vreme ekspozicije (h)	0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇	0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻⁴ mol/dm ³ Cl ⁻	0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻³ mol/dm ³ Cl ⁻	0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 1x10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	0,1 mol/dm ³ Na ₂ B ₄ O ₇ + 5x10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻
	Brzina koroziije (g/cm ² h)				
72	8,10x10 ⁻⁷	1,04x10 ⁻⁶	1,04x10 ⁻⁶	9,26x10 ⁻⁷	9,26x10 ⁻⁷
144	5,50x10 ⁻⁷	5,21x10 ⁻⁷	4,34x10 ⁻⁷	4,63x10 ⁻⁷	2,90x10 ⁻⁷
216	4,82x10 ⁻⁷	4,44x10 ⁻⁷	4,24x10 ⁻⁷	4,15x10 ⁻⁷	4,63x10 ⁻⁷
288	4,05x10 ⁻⁷	3,33x10 ⁻⁷	4,05x10 ⁻⁷	5,06x10 ⁻⁷	3,76x10 ⁻⁷

Uticaj koncentracije hloridnih jona na koroziju CuZn24Al5 legure, nakon stajanja od 12 dana, prikazan je na Slici 3.



a) b) c) d)

Slika 3. Uticaj koncentracije hloridnih jona na koroziju CuZn24Al5 legure nakon stajanja od 12 dana (uvećanje 500 puta)

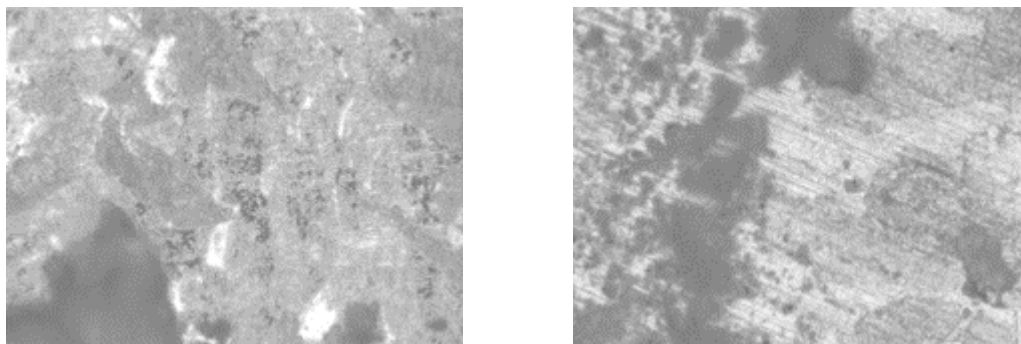
a) $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$; b) $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$; c) $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$; d) $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$

Uticaj predtretmana

Pored navedih ispitivanja, sprovedeno je i ispitivanje korozionog ponašanja CuZn24Al5 legure koja je prethodno tretirana sa PMT inhibitorom koncentracije $0,017 \text{ mol/dm}^3$. Uzorci, koji su prethodno izmereni, stajali su 1 h u rastvoru inhibitora, zatim su oprani destilovanom vodom i preneti u rastvor natrijum-tetraborata koji je sadržavao hloridne jone. Uzorci su vađeni iz rastvora nakon odgovarajućeg vremena, sušeni i mereni nakon skidanja korozionih produkata. Rezultati tih ispitivanja su prikazani u Tabeli 4 i na Slici 4.

Tabela 4. Brzina korozije CuZn24Al5 legure u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ natrijm- tetraborata i u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ natrijm-tetraborata sa različitim koncentracijama Cl^- jona, nakon različitih vremena stajanja u rastvoru PMT inhibitora

Vreme potapanja (h)	$0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	$0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	$0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	$0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$
	Brzina korozije ($\text{g/cm}^2\text{h}$)				
72	$7,52 \times 10^{-7}$	$4,34 \times 10^{-7}$	$6,75 \times 10^{-7}$	$4,63 \times 10^{-7}$	$8,10 \times 10^{-7}$
144	$5,11 \times 10^{-7}$	$8,33 \times 10^{-8}$	$3,33 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-7}$
216	$3,76 \times 10^{-7}$	$4,24 \times 10^{-7}$	$6,56 \times 10^{-7}$	$4,24 \times 10^{-7}$	$4,24 \times 10^{-7}$
288	$2,89 \times 10^{-7}$	$4,20 \times 10^{-7}$	$1,056 \times 10^{-6}$	$6,66 \times 10^{-7}$	$8,10 \times 10^{-7}$



Slika 4. Korozija CuZn24Al5 legure nakon stajanja od 288 h u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-tetraborata i 1x10⁻² mol/dm³ hloridnih jona (uvećanje 500 puta)
a) nakon 1 h stajanja; b) bez stajanja

Upoređivanjem brzina korozijske CuZn24Al5 legure prikazanih u Tabelama 3 i 4, može se zaključiti da nema nekih velikih razlika i da je na osnovu toga teško proceniti da li je stajanje imalo uticaja na brzinu korozijske i u kojoj meri. Sa Slike 4 može se videti da, nakon 288 h, površina CuZn24Al5 legure koja je bila podvrgnuta predtretmanu ima nešto manja oštećenja nego CuZn24Al5 legura koja nije prethodno tretirana PMT inhibitorom. Tamne mrlje na fotografijama predstavljaju okside bakra koji su u mikroskopskoj svetlosti svetlo, do mrko žute boje.

3.2.3.2 Elektrohemijska merenja

Uticaj koncentracije 1-fenil-5-merkpto-tetrazola

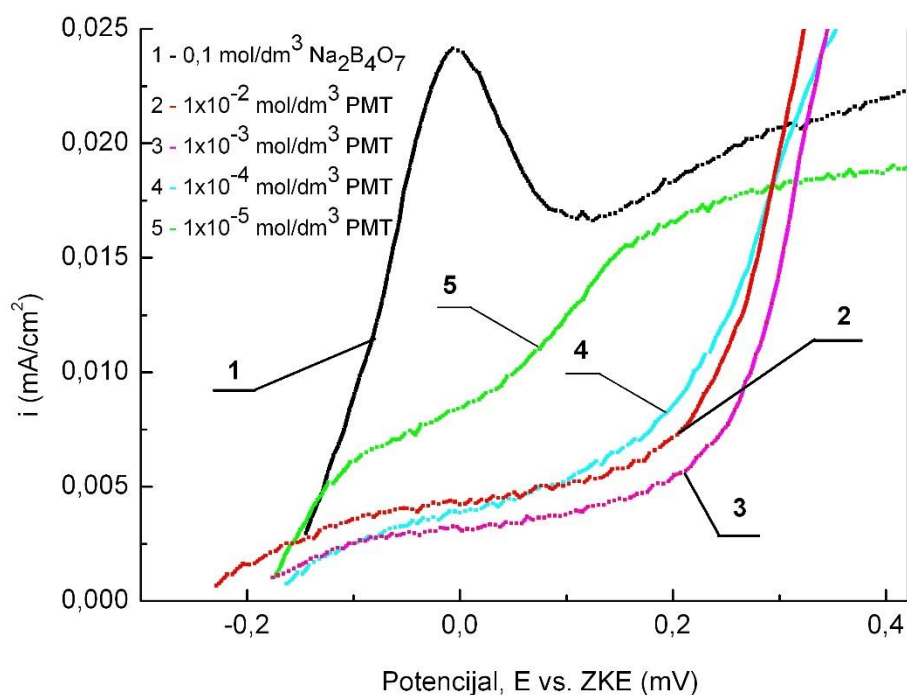
Elektrohemijsko ponašanje CuZn24Al5 legure ispitivano je u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-tetraborata koji je sadržavao različite koncentracije PMT inhibitora (1x10⁻⁵ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³ i 1x10⁻² mol/dm³). Dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 5 i na Slici 5.

Iz Tabele 5 može se videti da OCP, koji se uspostavlja na CuZn24Al5 leguri, u rastvoru natrijum-tetraborata koji sadrži različite koncentracije ispitivanog inhibitora, zavisi od koncentracije ovog inhibitora.

Nađeno je da OCP CuZn24Al5 legure za koncentracije PMT od 1x10⁻⁵ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³ i 1x10⁻² mol/dm³ iznose -0,186 V; -0,177 V; -0,194 V i -0,242 V, respektivno. Svi registrovani potencijali otvorenog kola na CuZn24Al5 leguri su negativniji od potencijala otvorenog kola koji se uspostavlja na ispitivanoj leguri u rastvoru natrijum-tetraborata koji ne sadrži PMT inhibitor (-0,167 V). Na osnovu navedenog može se zaključiti da jedinjenje 1-fenil-5-merkpto-tetrazol ima redukcionu osobinu, jer se sa porastom koncentracije PMT-a, potencijal otvorenog kola pomera u negativnom smeru. Poredeći potencijale otvorenog kola koji su registrovani na Pt elektrodi u istim rastvorima, dolazi se do istog zaključka, jer su svi registrovani potencijali otvorenog kola na Pt elektrodi u rastvorima natrijum-tetraborata koji sadrži PMT inhibitor negativniji od OCP koji je uspostavljen na Pt u rastvorima bez inhibitora, što potvrđuje redukcionu osobinu PMT-a u 0,1 mol/dm³ alkalnom vodenom rastvoru natrijum-tetraborata.

Tabela 5. Potencijal otvorenog kola (OCP) CuZn24Al5 legure i Pt elektrode u rastvorima natrijum-tetraborata sa različitim koncentracijama PMT i Cl⁻ jona

Sredina	Elektroda	OCP (V vs. ZKE)
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat	Platina	0,139
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻² mol/dm ³ PMT	Platina	0,067
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻³ mol/dm ³ PMT	Platina	0,115
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻⁴ mol/dm ³ PMT	Platina	0,110
0,1 mol/dm ³ natrijum tetraborat + 1x10 ⁻⁵ mol/dm ³ PMT	Platina	0,122
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat	CuZn24Al5	-0,167
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻² mol/dm ³ PMT	CuZn24Al5	-0,242
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻³ mol/dm ³ PMT	CuZn24Al5	-0,194
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻⁴ mol/dm ³ PMT	CuZn24Al5	-0,177
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻⁵ mol/dm ³ PMT	CuZn24Al5	-0,186
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 5x10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	CuZn24Al5	-0,186
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	CuZn24Al5	-0,178
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻³ mol/dm ³ Cl ⁻	CuZn24Al5	-0,173
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻⁴ mol/dm ³ Cl ⁻	CuZn24Al5	-0,176
60 minuta predtretman elektrode u 0,017 mol/dm ³ PMT		
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat	CuZn24Al5	-0,149
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 5x10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	CuZn24Al5	-0,110
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	CuZn24Al5	-0,107
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻³ mol/dm ³ Cl ⁻	CuZn24Al5	-0,105
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat + 1x10 ⁻⁴ mol/dm ³ Cl ⁻	CuZn24Al5	-0,118
240 minuta predtretman elektrode u 0,017 mol/dm ³ PMT		
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat	CuZn24Al5	-0,166
48 h predtretman elektrode u 0,017 mol/dm ³ PMT		
0,1 mol/dm ³ natrijum-tetraborat	CuZn24Al5	-0,129



Slika 5. Polризacione krive CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-tetraborata sa dodatkom različitih koncentracija PMT inhibitora ($v = 1$ mV/s)

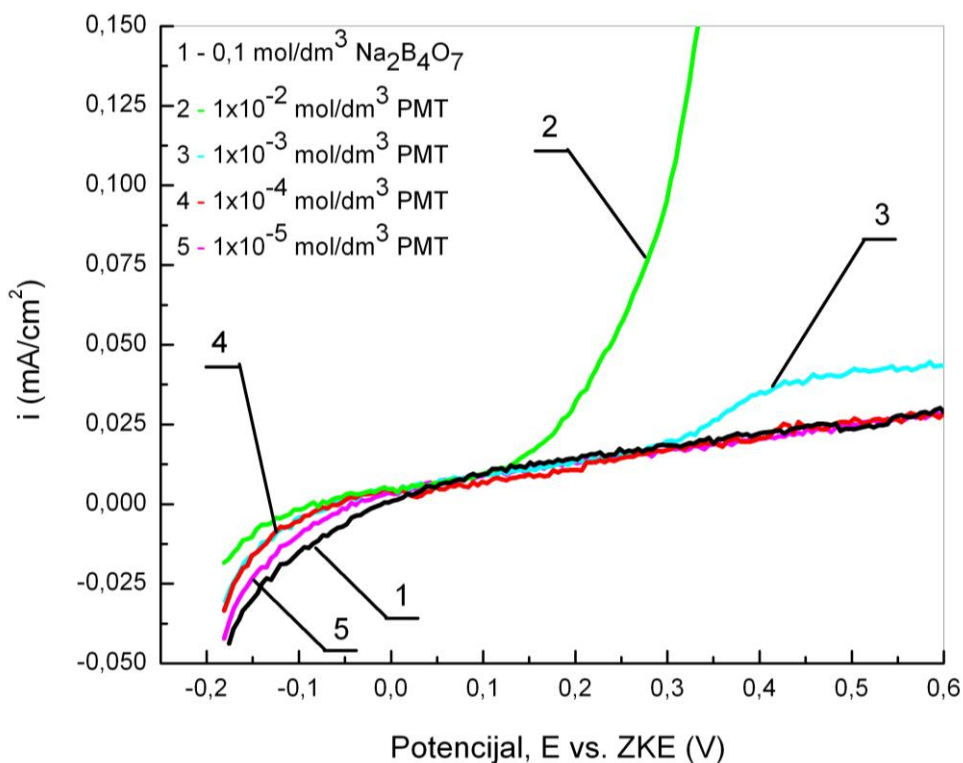
Sa Slike 5 se vidi da sve zabeležene gustine struja dobijene polarizacijom legure u rastvorima sa PMT inhibitorom (krive od 2 do 5) imaju manje vrednosti od gustine struje koje su dobije pri polarizaciji CuZn24Al5 legure u rastvoru bez PMT inhibitora (kriva 1). Na osnovu navedenog može se zaključiti, da u okolini korozionog potencijala, ispitivana supstanca (PMT) ima inhibitorско dejstvo. Mehanizam inhibicije se zasniva na građenju polimernog filma Cu-PMT (Ye i ostali, 1998). Rastvaranjem elektronegativnijih komponenti, cinka i aluminijuma, površina legure se obogaćuje na bakar, pa inhibitor može reagovati sa jonima Cu⁺ gradeći zaštitni film. Pik na polarizacionoj krivoj (kriva 1) potiče od građenja Cu₂O (Antonijević i Milić, 2009) i taj pik se ne javlja na polarizacionim krivama registrovanim u rastvorima sa PMT inhibitorom.

Takođe, sa Slike 5 se primećuje da se najmanje gustine struja dobijaju pri koncentraciji PMT-a od 1x10⁻³ mol/dm³. Mihit i ostali, 2006, su sprovedli polarizaciona merenja mesinga u 0,2 mol/dm³ HNO₃ sa i bez dodatka PMT-a kao inhibitora i došli do zaključka, da sa povećanjem koncentracije PMT-a opada anodna gustina struje, a kao optimalna koncentracija inhibitora zabeležena je koncentracija od 1x10⁻³ mol/dm³ PMT-a.

Pri najnižoj koncentraciji PMT-a, do potencijala 0,3 V, gustine struja su najveće u odnosu na polarizacione krive snimljene u rastvorima sa PMT-om kao inhibitorom, što se može objasniti time da se građenje zaštitnog filma na površini legure odvija sporo (Ye i ostali, 1998).

Sa Slike 5 se takođe vidi, da sa porastom potencijala, većim od 0,2 V, pri većim koncentracijama inhibitora (1x10⁻⁴, 1x10⁻³ i 1x10⁻² mol/dm³), počinje veći rast gustine struje, koje su veće od vrednosti gustine struja koje su zabeležene u rastvoru bez inhibitora. Pošto se na površini legure gradi zaštitni film koji štiti leguru od oksidacije, navedeno povećanje gustine struje može se tumačiti oksidacijom PMT inhibitora.

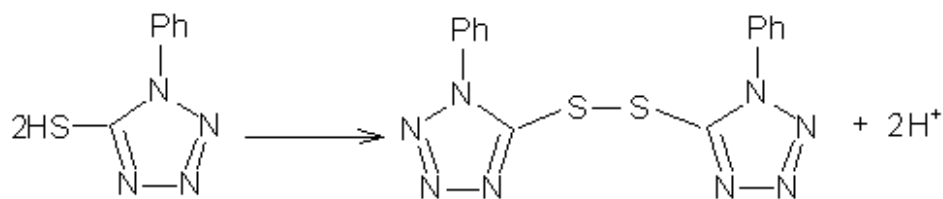
Radi toga, snimljene su polarizacione krive u rastvorima različitih koncentracija PMT-a kao inhibitora, ali je umesto ispitivane legure kao elektroda korišćena platininska elektroda. Rezultati su prikazani na Slici 6.



Slika 6. Polarizacione krive Pt elektrode u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru natrijum-tetraborata sa dodatkom različitih koncentracija PMT inhibitora ($v = 1 \text{ mV/s}$)

Sa Slike 6 se može uočiti da se pri niskim koncentracijama PMT-a (1×10^{-5} , $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) (krive 4 i 5), kao i u rastvoru bez inhibitora (kriva 1) gustine struja međusobno malo razlikuju i da su jako male, za razliku od gustina struja uočenih na krivama 2 i 3 koje su dobijene pri većim koncentracijama PMT-a (1×10^{-3} , $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$).

Porast anodnih struja može se tumačiti oksidacijom PMT-a. *Nesmerak i ostali, 2000*, su ispitivali sastav produkata koji nastaju elektrohemijском oksidacijom PMT-a i ustanovili su, koristeći HPLC metodu za identifikaciju produkata, da se kao glavni produkt oksidacije PMT-a dobija 5-Bis-(1-feniltetrazolil)disulfid. Reakcija oksidacije PMT-a se može prikazati sledećom jednačinom:



(14)

Imajući u vidu da se PMT elektrohemijски oksidiše, onda se i porast gustina struja koji se javlja na potencijalima većim od $0,2 \text{ V}$ može ovim i objasniti.

Adsorpcione izoterme

Mehanizam adsorpcije PMT na površini CuZn24Al5 legure ispitivan je korišćenjem Lengmirove adsorpcione izoterme. Lengmirova adsorpciona izoterma, prikazana jednačinom (17), dobija se primenom jednačina (15) i (16):

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A \cdot c \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} = KC \quad (15)$$

gde je:

K - konstanta adsorpcionog procesa,

ΔG - adsorpciona slobodna energija (J/mol),

θ - stepen pokrivenosti,

C - koncentracija PMT inhibitora (mol/dm³),

R - univerzalna gasna konstanta (8,314 J/molK),

T - temperatura (293 K).

Osnovna jednačina se transformiše u:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (16)$$

Konstanta adsorpcionog procesa se određuje iz izraza:

$$K = \frac{1}{55,55} e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad (17)$$

Kako se sa polarizacionih krivih nisu sa sigurnošću mogle odrediti korozione struje, na osnovu kojih bi se odredio stepen pokrivenosti, kada su u pitanju elektrohemijaska merenja, stepen pokrivenosti (Tabela 6) je određivan na potencijalu 0,0 V prema jednačini (18):

$$\theta = \frac{(j_0 - j)}{j_0} \quad (18)$$

gde su:

j_0 - gustina struje zabeležene u rastvoru bez inhibitora,

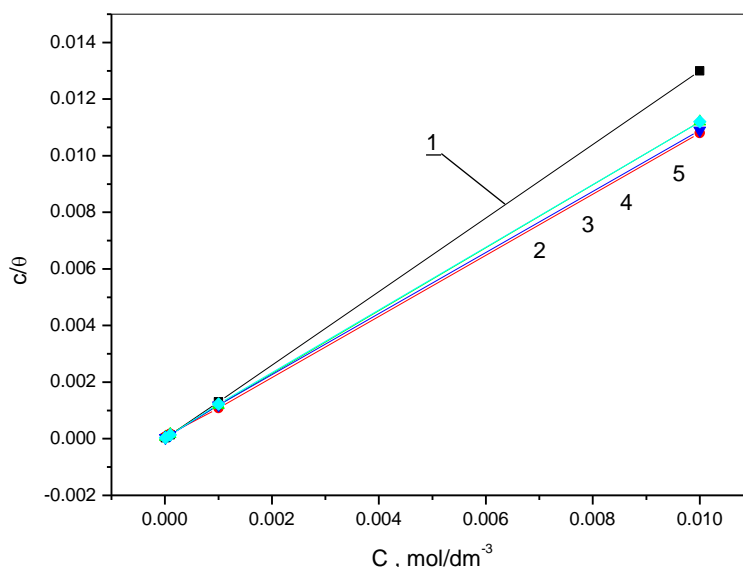
j - gustina struje zabeležena u rastvoru koji je sadržavao inhibitor PMT.

Tabela 6. Stepen pokrivenosti na bazi elektrohemijskih merenja *

Koncentracija PMT (mol/dm ³)	Stepen pokrivenosti (%)
1x10 ⁻⁵	29,33
1x10 ⁻⁴	70,42
1x10 ⁻³	76,92
1x10 ⁻²	76,92

*Podaci su dobijeni koristeći polarizacione krive sa Slike 5.

Na Slici 7 prikazana je zavisnost C/θ i koncentracije inhibitora PMT koja je dobijena na osnovu stepena pokrivenosti (Tabele 2 i 6).



Slika 7. Adsorpcione izoterme: podaci korišćeni iz elektrohemijjskih merenja (kriva 1); podaci korišćeni iz merenja gubitka mase, nakon stajanja uzoraka u rastvoru natrijum-tetraborata od 3 dana, 6 dana, 9 dana i 12 dana, respektivno (krive 2, 3, 4 i 5)

Adsorpciona slobodna energija u rastvoru natrijum-tetraborata, koja je određena na bazi gubitka mase, ima vrednosti od -34,4; -33,8; -34,1 i -33,9 kJ/mol za vremena stajanja u rastvoru natrijum-tetraborata od 3 dana, 6 dana, 9 dana i 12 dana, respektivno. Sve to ukazuje da se PMT spontano adsorbuje na površini bakra.

Adsorpciona slobodna energija dobijena na osnovu elektrohemijjskih merenja (-37,7 kJ/mol) ne razlikuje se značajno od onih koje su dobijene na osnovu merenja gubitka mase. Na osnovu vrednosti adsorpcione slobodne energije, može se reći da se radi o hemisorpciji inhibitora PMT-a na površinu ispitivane elektrode koju prati formiranje polimernog zaštitnog filma (*Mihit i ostali, 2006; Faiz i drugi, 2020*). Dobijeni rezultati i izvedeni zaključci saglasni su sa opštim zaključcima istraživača, da se organska jedinjenja koja sadrže najmanje jednu grupu donora elektrona smatraju organskim inhibitorima, a da se funkcionalna grupa koja sadrži donore elektrona smatra centrom reakcije za hemisorpciju (*Martinez, 2002*). Takođe su *Yu i ostali, 2003*, ispitivali mehanizam adsorpcije i došli do rezultata, da se adsorpcija odvija po Lengmirovoj izotermi, kao i to, da je u pitanju hemijska adsorpcija. *Mihit i ostali, 2006; Subramanian i ostali, 2002*, su pokazali da se mehanizam adsorpcije pokorava Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Rezultati istraživača koji su se bavili analizom formiranja zaštitnog sloja hemisorpcijom i njihova tvrdnja, da se formiranje sloja dešava sporo, u saglasnosti su sa istraživanjima *Papavinasam-a, 1999*, koji naglašava da je proces formiranja zaštitnog filma hemisorpcijom, spor proces.

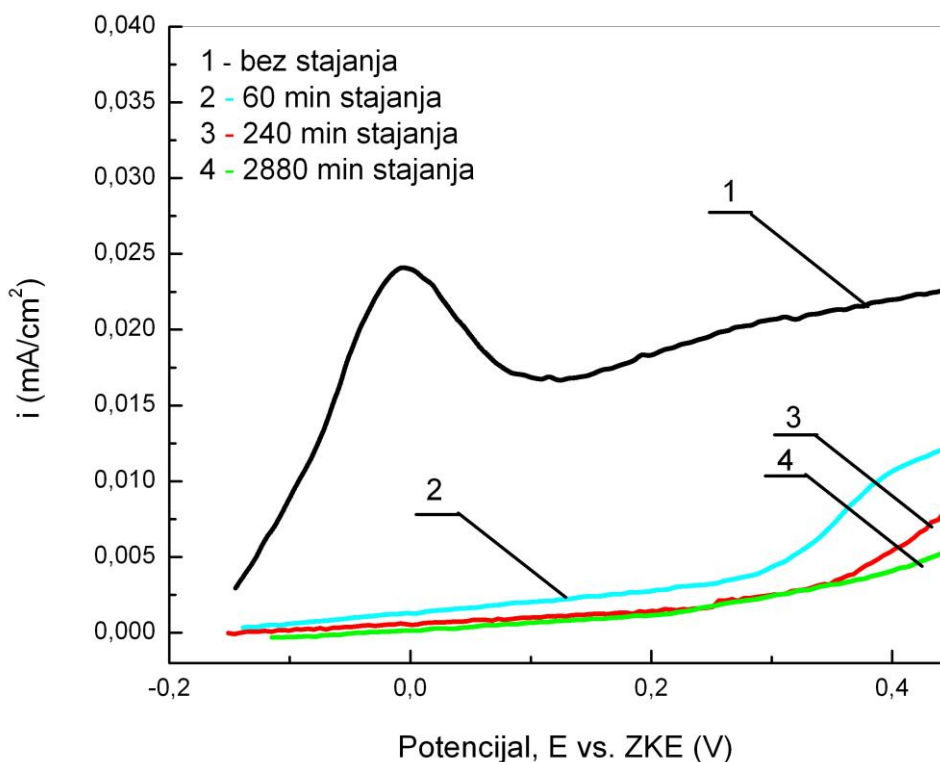
Uticaj vremena stajanja

Uticaj vremena ekspozicije je ispitivan tako što je elektroda od CuZn24Al5 legure potapana u rastvor PMT-a koncentracije 0,017 mol/dm³ i držana odgovarajuće vreme u tom rastvoru (60 min, 240 min i 2880 min), a zatim je vađena, ispirana destilovanom vodom i alkoholom i odmah zatim su na njoj vršena elektrohemijjska ispitivanja (merenje potencijala otvorenog kola i polarizacija u rastvoru natrijum-tetraborata, koncentracije 0,1 mol/dm³).

Rezultati ispitivanja su prikazani na Slici 8 i Tabeli 5. Na osnovu zabeleženih potencijala otvorenog kola može se reći da su, nakon predtretmana u rastvoru PMT inhibitora, OCP (-0,149 V; -0,166 V; -0,129 V) neznatno pozitivniji od potencijala otvorenog kola koji je uspostavljen na ispitivanoj leguri koja nije prethodno tretirana (-0,167 V).

Dobijeni rezultati ukazuju na to da se u toku predtretmana na površini legure stvara polimerni zaštitni sloj (Cu-PMT) čiji je OCP neznatno pozitivniji od OCPa koji ima CuZn24Al5 legure.

Sa Slike 8 može se videti, da su najmanje gustine struja dobijene kada je CuZn24Al5 legura stajala 2880 minuta (48 h) u rastvoru inhibitora. Poredeći rezultate koji su prikazani na Slikama 5 i 8, može se zaključiti da se javljaju manje gustine struja u slučaju kada se ispitivana elektroda prethodno tretira u rastvoru inhibitora, nego kada se CuZn24Al5 legura nalazi u rastvoru PMT-a. U prethodnim ispitivanjima je nađeno da se ova pojava javlja i kada se kao inhibitor koristi benzotriazol (*Antonijević i Milić, 2009*), a znajući da je jedinjenje PMT iz grupe azola, može se reći da su prezentovani rezultati logični.



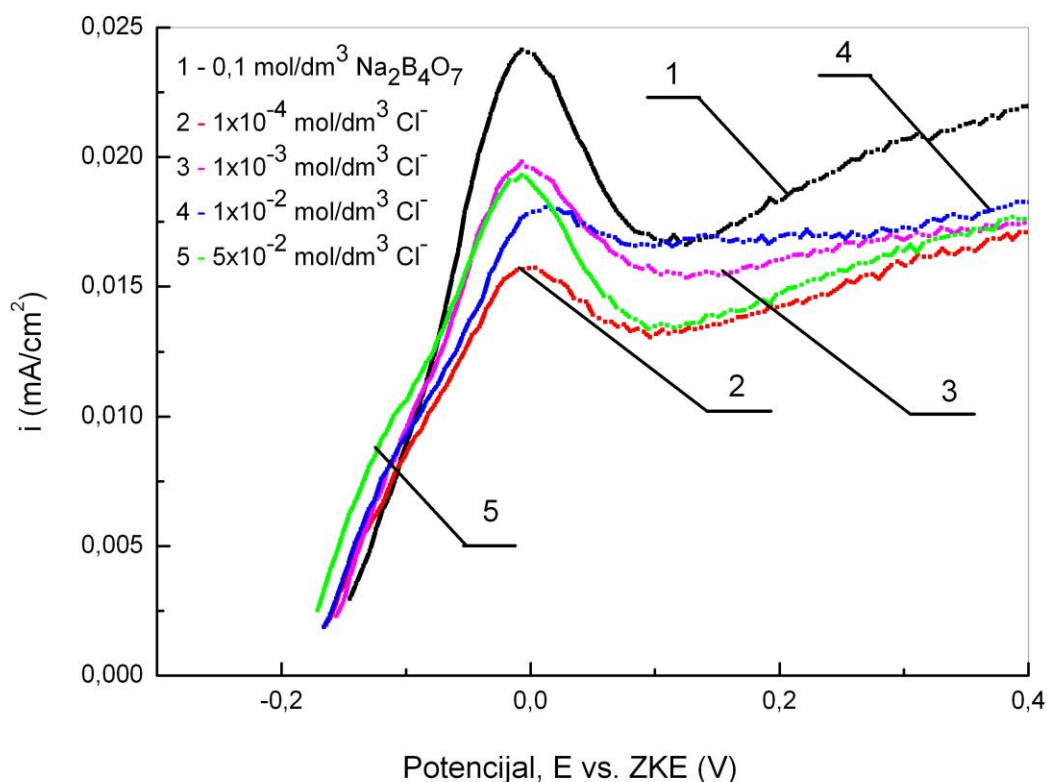
Slika 8. Polarizacione krive CuZn24Al5 legure u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru natrijum-tetraborata sa i bez predtretmana

Uticao koncentracije hloridnih jona

Elektrohemijsko ponašanje legure CuZn24Al5 je ispitivano i u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru natrijum-tetraborata koji je sadržavao različite koncentracije hloridnih jona (1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} i $5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$). Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 5 i na Slici 9.

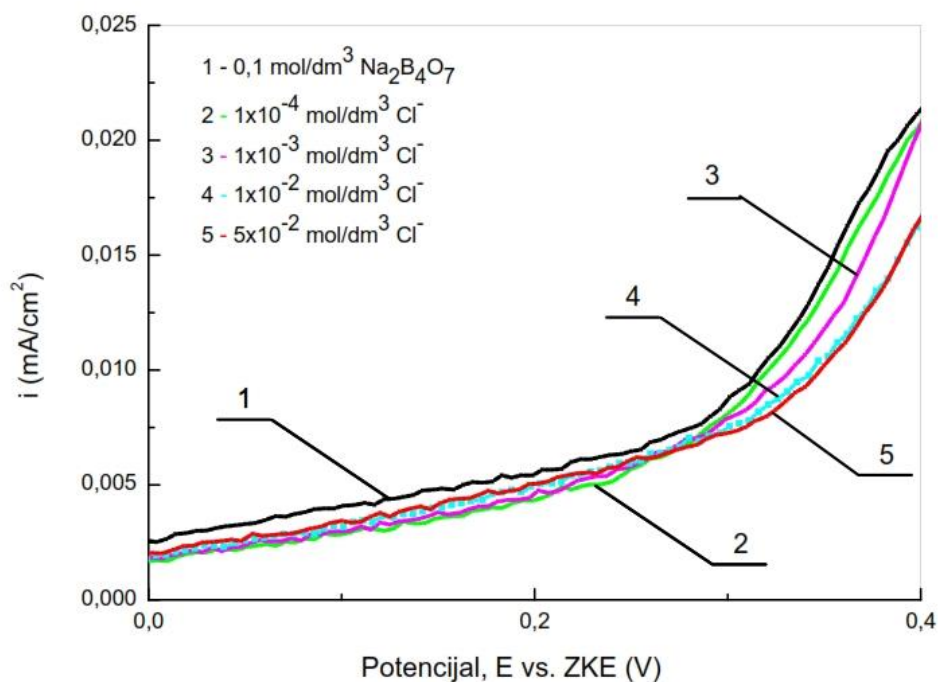
Sa Slike 9 se vidi da su sve zabeležene struje anodnih pikova koji se javljaju na krivama u toku polarizacije CuZn24Al5 legure u rastvorima koji sadrže hloridne jone, manje od struje anodnog pika koji je uočen u toku polarizacije iste legure u rastvoru natrijum-tetraborata u kome nema Cl^- jona.

Navedeno ukazuje na to, da hloridni joni imaju blagi inhibitorski efekat koji se može objasniti formiranjem zaštitnih CuCl i Cu_2O slojeva, na površini legure (El Warraky, 2004; Sherif i ostali, 2006; Kosec i ostali, 2007). Slični su se rezultati dobili prilikom merenja gubitka mase u hloridnim rastvorima koji su prethodno prezentovani.



Slika 9. Polarizacione krive CuZn24Al5 legure u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru natrijum-tetraborata sa dodatkom različitih koncentracija hloridnih jona ($v = 1 \text{ mV/s}$)

Na Slici 10, gde su prikazane polarizacione krive dobijene polarizacijom legure CuZn24Al5 koja je prethodno stajala 60 min u rastvoru PMT koncentracije $0,017 \text{ mol/dm}^3$, može se videti da ispitivani PMT inhibitor pokazuje dobra svojstva u rastvorima sa prisutnim hloridnim jonima i da na negativnijim potencijalima od $0,3 \text{ V}$, na polarizacionim krivama ne postoje pikovi koji bi ukazivali na rastvaranje legure. Sve zabeležene anodne struje u toj oblasti potencijala su manje od $0,010 \text{ mA/cm}^2$. Sa Slike 10 se takođe može videti, da sa porastom koncentracije hloridnih jona na potencijalima većim od $0,3 \text{ V}$, anodne struje počinju da rastu, ali sa porastom koncentracije hloridnih jona te struje se smanjuju, što može ukazivati na to, da na ovim potencijalima hloridni joni imaju blagi inhibitorski efekat. Navedeno bi se moglo objasniti činjenicom da se na višim potencijalima legura rastvara, pri čemu se oslobađaju joni bakra koji mogu na površini legure reagovati sa prisutnim Cl^- jonima, gradeći nerastvorna jedinjenja na površini legure.



Slika 10. Polarizacione krive CuZn24Al5 legure u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru natrijum-tetraborata sa dodatkom različitih koncentracija hloridnih jona, zabeležene posle predtretmana ($v = 1 \text{ mV/s}$)

3.3 Zaključak

Merenjem gubitka mase je ustanovljeno inhibitorsko svojstvo 1-fenil-5-merkpto-tertažola. Najbolja zaštita legure se postiže u rastvorima u kojima je koncentracija inhibitora bila $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

Polarizacionim merenjima je nađeno, da sa porastom koncentracije PMT opada gustina anodne struje u okolini korozionog potencijala, što je ukazalo na to da se PMT ponaša kao inhibitor korozije CuZn24Al5 legure.

Na osnovu vrednosti slobodne adsorpcione energije može se reći, da se radi o hemisorpciji PMT na površini ispitivane elektrode, koju prati formiranje zaštitnog filma.

Nađeno je i da se adsorpcija inhibitora odvija po Lengmirovoj izotermi. Adsorpciona energija za PMT u rastvoru natrijum-tetraborata ima vrednosti od $-33,8$ do $-37,7 \text{ kJ/mol}$, što ukazuje na činjenicu da se PMT spontano adsorbuje na površini CuZn24Al5 legure.

Ispitivanje koje je uključilo predtretman površine legure u $0,017 \text{ mol/dm}^3$ inhibitora, ukazuje na stvaranje zaštitnog sloja (Cu-PMT), jer su gustine struja u slučaju kada se ispitivana elektroda prethodno tretira u rastvoru inhibitora manje u odnosu na gustine struja kada se CuZn24Al5 legura nalazi u rastvoru PMT-a.

Hloridni joni nisu imali veliki uticaj na koroziju CuZn24Al5 legure u ispitivanim rastvorima.

3.4 Literatura

Antonijević M.M., Milic S.M., Serbula S.M., Bogdanovic G.D., The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu₃Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 3693-3701, doi:10.1016/j.electacta.2005.01.023

Ehteshamzade M., Shahrabi T., Hosseini M.G., Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252, 2949-2959.

Gomma G.K., Effect of azole compounds on corrosion of copper in acid medium *Materials Chemistry and Physics*, 1998, 56, 27-34.

Kosec T., Milosev I., Pihlar B., Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution, *Applied Surface Science*, 2007, 253, 8863-8873.

Lalitha A., Ramesh S., Rajeswari, S., Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochimica Acta*, 2005, 51, 47-55, doi:10.1016/j.electacta.2005.04.003,

Ma H., Chen S., Niu L., Zhao S., Li S., Li D. J., Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions, *Appl. Electrochem.*, 2002, 32, 65-72.

Malaret F., Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method, *Experimental Results*, 2022, 3 (e13) 1-12, doi:10.1017/exp.2022.5.

Martinez S., Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms, *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 77, 97-102, doi:10.1016/s0254-0584(01)00569-7.

Faiz M., Zahari A., Awang K., Hussin H., Corrosion inhibition on mild steel in 1 M HCl solution by *Cryptocarya nigra* extracts and three of its constituents (alkaloids), *RSC Adv.*, 2020, 10, 6547-6562.

Matos J.B., Pereira L.P., Agostinho S.M.L., Barcia O.E., Cordeiro G.G.O., D'Elia E., Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 570, 91-94.

Mihit M., Salghi R., Issami S.E., Bazzi E., Hammouti B., Addi E.A., Kertit S., A study of tetrazoles derivatives as corrosion inhibitors of copper in nitric acid, *Pigment & Resin Technology*, 2006, 35/3, 151-157.

Mihit M., Issami S.E., Bouklah M., Bazzi L., Hammouti B., Addi E.A., Salghi R., Kertit S., The inhibited effect of some tetrazolic compounds towards the corrosion of brass in nitric acid solution, *Applied Surface Science*, 2006, 252, 2389-2395.

Nesmerak K., Pospisek M., Nemeč I., Waisser K., Gabriel J., Antifungal Properties of Substituted 1-Phenyl-5-mercaptotetrazoles and Their Oxidation Product, 5-Bis-(1-phenyltetrazolyl)disulfide, *Folia Microbiol.*, 2000, 45/2, 138-142.

Papavinasam S., Canmet Materials Technology Laboratory, Ottawa, Ontario, Canada, 59 Corrosion Inhibitors, Minister of Natural Resources, Canada, 1999, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie. ISBN 0-471-15777-5 © 2000 John Wiley & Sons, Inc.

Qafsaou W, Blanc Ch., Peabeare N., Srhiri A., Mankowski G., Study of different triazole derivative inhibitors to protect copper against pitting corrosion, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30, 959-966.

Rahman M.M., Ahmed S.R., Kaiser, M.S., Corrosion Behavior of Work Hardened SnPb-Solder Affected Copper in the Bay of Bengal Water Environment, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, Article ID 2513391, 14, <https://doi.org/10.1155/2022/2513391>.

Rudd A., Breslin C., The electrochemical behaviour of CuZn under conditions of illumination, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 4015-4023.

Salem A.M., Al-Sharif M.S., Corrosion Prevention of Copper in 2.0M Sulfamic Acid Using Novel Plant Extract: Chemical, Electrochemical, and Theoretical Studies, *CS Omega*, 2023, <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08211>.

Scendo M., The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science*, 2007, 48, 373-390.

Sherif E.M., Park S.M., Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine, *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 4665-4673.

Stupnišek-Lisac E., Brnada A., Mance A.D., Secondary amines as copper corrosion inhibitors in acid media, *Corrosion Science*, 2000, 42, 243-257.

Subramanian R., Lakshminarayanan V., Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium, *Corros. Sci.*, 2002, 44, 535-554.

Szocs E., Vastag Gy., Shaban A., Kalman E., Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Science*, 2005, 47, 893-908.

Wang L, Kong D., Dong C., Zhao B., He C., Wan Y., Man C., Li X., Systematic Insight into Chloride Concentration, Applied Potential and Time Effect on the Passive Film of Cu-Zn-Ni Ternary Alloy in Alkaline Solution, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27 (8), 4280-4290, <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3449-9>.

Warraky A.A.E., The effect of sulphide ions on the corrosion inhibition of copper in acidic chloride solutions, *Anti-corros. Methods Mater.*, 2003, 50, 40-46.

Warraky A.A.E., Shayeb H.A.E., Sherif E.M., Pitting corrosion of copper in chloride solutions, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2004, 51, 52-61.

Ye X.R., Xin X.Q., Zhu J.J., Xue Z.L., Coordination compound films of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole on copper surface, *Applied Surface Science*, 1998, 135, 307-317.

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*, 2003, 59, 314-318.

Zarrouk A., Hammouti B., Zarrok H., Salghi R., Dafali A., Bazzi Lh., Bammou L., Al-Deyab S.S., Electrochemical impedance spectroscopy and weight loss study for new pyridazine derivative as inhibitor for copper in nitric acid, *Der Pharma Chemica*, 2012, 4 (1) 337-346.

Zhang D., Gao L., Zhou G., Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid compounds, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35, 1081-1085.

Zhou G.D, Shao H., Loo B.H., A study of the copper electrode behavior in borax buffer solutions containing chloride ions and benzotriazole-type inhibitors by voltammetry and the photocurrent response method, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 21, 129-135, [doi:10.1016/s0022-0728\(96\)04838-3](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(96)04838-3).

4. KOROZIONO PONAŠANJE LEGURE $\text{CuZn}_{24}\text{Al}_{15}$ U RASTVORU NATRIJUM-SULFATA U PRISUSTVU 1-FENIL-5-MERKAPTO-TETRAZOLA

4.1 Uvod

CuZnAl je jedna od prvih legura sa memorijom oblika (SMA) na bazi bakra, koja je našla svoju komercijalnu primenu (Fateh i ostali, 2020). Neki od primera primene CuZnAl kao SMA legure su: u uređajima protivpožarnih sistema u podzemnim jamama, za prigušivače za smanjenje vibracija (Liu i ostali, 2006), u sistemima za transport fluida (Guerioune i ostali, 2008), u automobilske industriji (Jani i ostali, 2014) i mnogo drugih primena u oblasti inženjeringa (De Filippo i ostali, 2020; Cubela, 2002; Huang, 1998). Primarna prednost CuZnAl legura je u tome što se mogu proizvesti konvencionalnim metalurškim metodama, od relativno jeftinih metala, što ih čini pristupačnijim u poređenju sa komercijalnim legurama sa memorijom oblika (SMA) (Subramanian, 1998; Agnihotri i ostali, 2016; Wang i ostali, 2022; Alaneme i ostali, 2019). Temperatura transformacije binarne legure je obično značajno povišena za praktične primene, a treći element (Zn) se obično ugrađuje kako bi se stvorila korisna legura (Sampath, 2006). Takođe, povećanje koncentracije cinka u legurama, povećava otpornost legura na koroziju. SMA na bazi CuAlNi su takođe pokazale određene prednosti, ali je njihova primena u biomedicini problematična, zbog činjenice da je nikel alergen, kao i zbog sklonosti ovih legura ka piting koroziji (Sathish i ostali, 2013).

Upravo iz razloga moguće primene CuZnAl legura u sistemu za transport fluida (Guerioune i ostali, 2008), neophodno je ispitivanje korozionog ponašanja ove legure u različitim sredinama.

Ponašanje legura na bazi bakra u rastvorima natrijum-sulfata u prisustvu halogenida bilo je predmet istraživanja nekih istraživača. Majed i ostali, 2010, istraživali su ponašanje mesinga u rastvoru natrijum-sulfata, sa i bez prisustva halogenida. Uočeno je da se korozioni potencijal pomera ka nižim vrednostima u rastvoru natrijum-sulfata uz prisustvo halogenih jona, u poređenju sa potencijalom korozije mesinga u rastvoru natrijum-sulfata. Takođe, utvrđeno je da je prisustvo jodidnih jona imalo najveći uticaj na povećanje brzine korozije mesinga.

Vrsalović i ostali, 2017, su istraživali ponašanje CuAlNi (SMA) legure u rastvorima natrijum-hlorida. Uočeno je pomeranje korozionog potencijala ka negativnijim vrednostima, sa povećanjem koncentracije hloridnih jona. Na površini elektrode nije identifikovana piting korozija, što su pokazali rezultati dobijeni korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM/EDS) u 0,1 % rastvoru natrijum-hlorida (NaCl). Međutim, piting korozija je identifikovana u rastvorima NaCl većih koncentracija. EDS analiza je pokazala prisustvo oksida bakra na površini elektrode, sa malim udelom aluminijuma u obliku aluminijum-oksida.

Značajan broj istraživača je ispitivao mogućnost inhibicije korozije bakra i legura bakra. Inhibicija procesa korozije korišćenjem nekih organskih jedinjenja koja sadrže N i/ili S atome posebno je proučavana i objašnjena činjenicom, da se preko ovih atoma lako formira veza sa prelaznim metalima, kao što je bakar (Qafsaou i ostali, 2000; Lalitha i ostali, 2005; Gomma, 1998; Warraky, 2003). Efikasnost inhibicije se može pripisati procesu adsorpcije, odnosno formiranju tankog filma kompleksa na površini bakra, koji je predstavljen kao veza inhibitor-bakar (Ehteshamzade i ostali, 2006; Ma i ostali, 2002; Sherif i Park, 2006; Lisac i ostali, 2000). Iz ovih razloga je istražen veliki broj inhibitora korozije bakra i legura bakra iz grupe azola (Qafsaou i ostali, 2000; Lalitha i ostali, 2005; Gomma, 1998; Warraky, 2003), amina (Ehteshamzade i ostali, 2006; Ma i ostali, 2002; Sherif i Park, 2006; Lisac i ostali, 2000; Warraky, 2003), aminokiselina (Matos i ostali, 2004; Zhang i ostali, 2005; Scendo, 2007) i drugih. Atom bakra ima slobodnu „d“ orbitalu, što mu omogućava da formira koordinativne veze sa atomima koji doniraju elektrone (Subramanian i Lakshminarayanan, 2002).

Zbog primene CuZnAl legura u sistemu za transport fluida (*Guerioune i ostali, 2008*), kao i različitih primena u oblastima inženjeringa, gde legura CuZnAl može biti izložena različitim korozionim sredinama, neophodno je ispitati primenu i efikasnost različitih inhibitora korozije. U svom istraživanju, *Ye i ostali, 1998*, pokazali su da koordinativno jedinjenje formirano na površini bakra, u prisustvu PMT-a efikasnije inhibira proces korozije bakra u poređenju sa filmovima formiranim u prisustvu tetrazola (TTA), benzotriazola (BTA), hidroksi-benzotriazola (HBTA), 2-merkpto-benzotriazola (MBT), 2-merkpto-benzimidazola (MBI), 2-amino-pirimidina (2-AP), imidazola (IBM) i hromata.

U prisustvu PMT-a, na površini bakra se formira film koji se najbolje može opisati kao kompozitna struktura Cu-PMT/Cu₂O/Cu. Merenjima gubitka mase u rastvoru 1 mmol/dm³ sumporne kiseline (H₂SO₄), u prisustvu PMT-a i bez prisustva PMT-a kao inhibitora, utvrđeno je da je gubitak mase smanjen u rastvoru sa PMT-om kao inhibitorom. Ovo se može dovesti u vezu sa jakom hemijskom vezom PMT-a za površinu bakra (*Szocs i ostali, 2005*).

Važnu ulogu u procesu adsorpcije ima i atom azota koji ima ulogu donora elektrona, kao i svojstva -SH grupe (*Fateh i ostali, 2020*). PMT molekul se verovatno adsorbuje preko -S ili koordinativne veze -N atoma iz tetrazola. *Szocs i ostali, 1999*, analizirali su inhibitorska svojstva PMT-a u kiselim sulfatnim rastvorima, u kojima je PMT pokazao dobre inhibitorske osobine.

Predmet drugog dela istraživanja u disertaciji je ponašanje legure bakra CuZn24Al5 u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata i u prisustvu PMT kao inhibitora korozije. Dodatno, ispitivano je i elektrohemijsko ponašanje CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ natrijum-sulfata u prisustvu različitih koncentracija hlorida.

4.2 Eksperimentalni deo

4.2.1 Materijal

Za elektrohemijska ispitivanja, kao radna elektroda korišćena je elektroda CuZn24Al5, koja je dobijena zatapanjem CuZn24Al5 žice u masu na bazi metilmetakrilata. Površina elektrode je iznosila 0,5 cm².

Hemijski sastav uzoraka i elektrode određen je merenjima na optičkom emisionom spektrometru Spektro 20, Nemačka (Tabela 1).

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivane legure (%)

Cu	Zn	Al	Fe	ostalo
70,91	24,00	5,02	0,05	0,02

Korišćeni reagensi

Svi rastvori su pripremani od hemikalija p.a. čistoće.

Rastvor za ispitivanje bio je rastvor 0,1 mol/dm³ natrijum-sulfata.

Uticao inhibitora na koroziono ponašanje CuZn24Al5 legure sprovedeno je primenom različitih koncentracije PMT-a (2,5x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³, 5x10⁻⁴ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³ i 1x10⁻⁵ mol/dm³) u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata.

Uticao hloridnih jona na koroziono ponašanje CuZn24Al5 legure bakra ispitivan je u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata sa sledećim koncentracijama Cl⁻ jona: 5x10⁻² mol/dm³, 1x10⁻² mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³ i 1x10⁻⁴ mol/dm³.

Za ispitivanje uticaja stajanja elektrode u rastvoru inhibitora korišćen je rastvor PMT-a koncentracije $0,017 \text{ mol/dm}^3$, koji je pripremljen rastvaranjem $3,0298 \text{ g}$ PMT u 1 dm^3 destilovane vode.

4.2.2 Metode rada

Uzorci ispitivane legure su polirani glicom (Al_2O_3) krupnoće $1 \text{ }\mu\text{m}$, ispirani destilovanom vodom, sušeni i potopljeni u odgovarajuće rastvore.

Elektrohemijska merenja su vršena potenciostatom koji je direktno povezan sa računarom preko AD kartice, sa ćelijom od tri elektrode. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelna elektroda (ZKE), dok je kao pomoćna elektroda korišćena platinska elektroda.

Potencijal otvorenog kola je određivan 30 min, nakon čega su snimljene krive anodne polarizacije, od potencijala otvorenog kola do približno $1,0 \text{ V}$ u odnosu na ZKE. Merenja su obavljena pri brzini skeniranja od 1 mV/s . Ciklični voltamogrami su snimljeni od korozionog potencijala do $1,0 \text{ V}$ u odnosu na ZKE, kao i od $-1,0 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$ u odnosu na ZKE, sa brzinama skeniranja od 10 mV/s . Sva merenja su obavljena na sobnoj temperaturi.

Elektrohemijske karakteristike legure CuZn24Al5 u rastvoru natrijum-sulfata sa dodatkom ispitivanog inhibitora PMT-a i hlorida, ispitivane su na sledeći način:

A) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru natrijum-sulfata koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i u rastvoru natrijum-sulfata koji je sadržavao različite koncentracije inhibitora ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).

B) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru natrijum-sulfata, koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koji je sadržavao različite koncentracije hlorida ($5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$).

C) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru natrijum-sulfata, koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ na elektrodi CuZn24Al5 , koja je prethodno stajala 60 minuta u $0,017 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru PMT-a, ispirana destilovanom vodom i unošena u pomenuti radni rastvor.

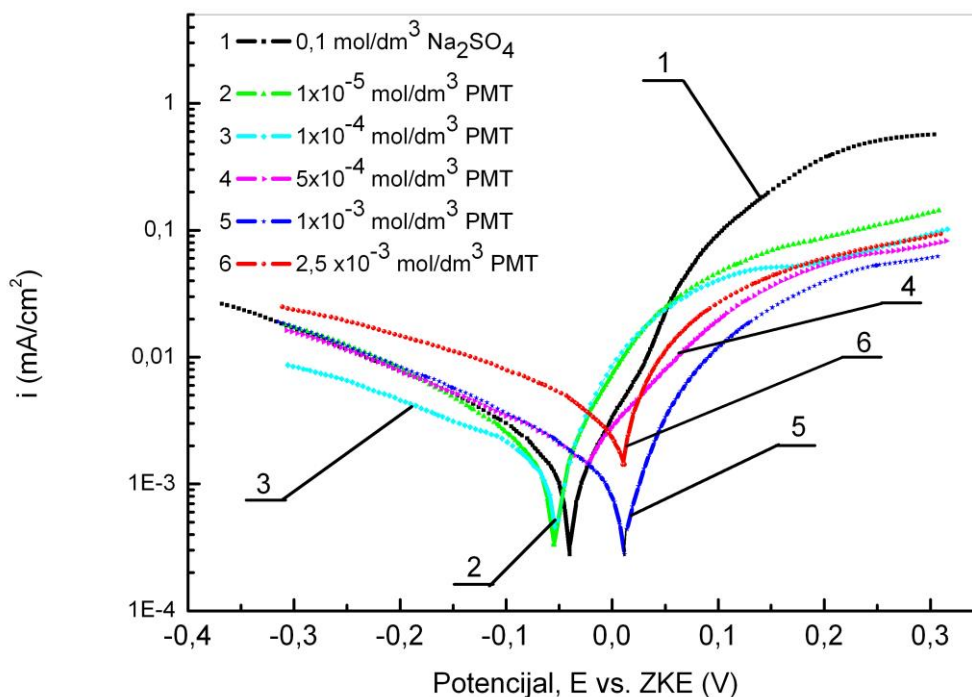
D) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru natrijum-sulfata, koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koji je sadržavao različite koncentracije hloridnih jona ($5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) tako što je elektroda CuZn24Al5 prethodno stajala 60 minuta u $0,017 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru PMT-a, zatim ispirana destilovanom vodom i unošena u radni rastvor.

4.2.3 Rezultati i diskusija

4.2.3.1 Elektrohemijska merenja

Uticaj koncentracije inhibitora

Ispitvan je uticaj koncentracije inhibitora na ponašanje CuZn24Al5 legure u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ natrijum-sulfata u prisustvu različitih koncentracija PMT inhibitora ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$). Dobijeni rezultati ispitivanja prikazani su na Slici 1 i u Tabeli 2.



Slika 1. Potenciodinamičke polarizacijske krive CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata, sa i bez dodavanja različitih koncentracija PMT-a ($v = 1 \text{ mV/s}$)

Sa Slike 1 se može uočiti da se korozioni potencijal pomera ka pozitivnijim vrednostima sa povećanjem koncentracije PMT u rastvoru (*Pi i ostali, 2023*). Pored toga, sve gustine struje, dobijene polarizacijom legure CuZn24Al5 u rastvoru natrijum-sulfata u prisustvu različitih koncentracija PMT inhibitora, imaju niže vrednosti (krive 2, 3, 4, 5 i 6) od gustine struje dobijene polarizacijom legure CuZn24Al5 u rastvoru natrijum-sulfata bez inhibitora (kriva 1) (*Fateh i ostali, 2020; Pi i ostali, 2023; Altaf, 2013; Wang i ostali, 2013*). Ova činjenica ukazuje da ispitivani PMT ima inhibitorski efekat u blizini korozionog potencijala (*Pi i ostali, 2023*).

Iz Tabele 2 se može videti da OCP uspostavljen na leguri CuZn24Al5 u rastvoru natrijum-sulfata, u prisustvu različitih koncentracija PMT inhibitora, zavisi od koncentracije inhibitora. Dobijeni OCP CuZn24Al5 legure sa koncentracijama PMT od $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, bili su pozitivniji od OCP legure u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru natrijum-sulfata. U prisustvu nižih koncentracija PMT, vrednosti OCP su bile bliske OCP u rastvoru bez inhibitora (Tabela 2). Upoređivanjem ovih vrednosti, može se reći da postoji pomeranje OCP u pozitivnom smeru, što je u skladu sa literaturom (*Matos i ostali, 2004*).

Međutim, pomeranje OCP je bilo manje od 85 mV, što ukazuje da se PMT ponaša kao mešoviti tip inhibitora (*Fateh i ostali, 2020; Pi i ostali, 2023; Al-Otaibi i ostali, 2014*). Mehanizam inhibicije se objašnjava stvaranjem polimernog filma koji se sastoji od Cu-PMT (*Ye i ostali, 1998; Hrimla i ostali, 2022*). Rastvaranjem relativno više elektronegativnih cinka i aluminijuma, sadržaj bakra na površini legure se povećava, omogućavajući inhibitoru da formira zaštitni film, koji se snažno vezuje za površinu reagujući sa Cu^+ jonima (*Szocs i ostali, 2005; Mihit i ostali, 2010*).

Efikasnost inhibicije (IE) se izračunava prema sledećoj jednačini (Fateh i ostali, 2020; Rao i ostali, 2017):

$$IE (\%) = \frac{(j_{corr} - j_{corr(inh)})}{j_{corr}} \times 100 \quad (1)$$

gde su:

j_{corr} - gustina struje korozije u rastvoru natrijum-sulfata bez inhibitora ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);

$j_{corr(inh)}$ - gustina korozione struje u rastvoru natrijum-sulfata sa PMT-om ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

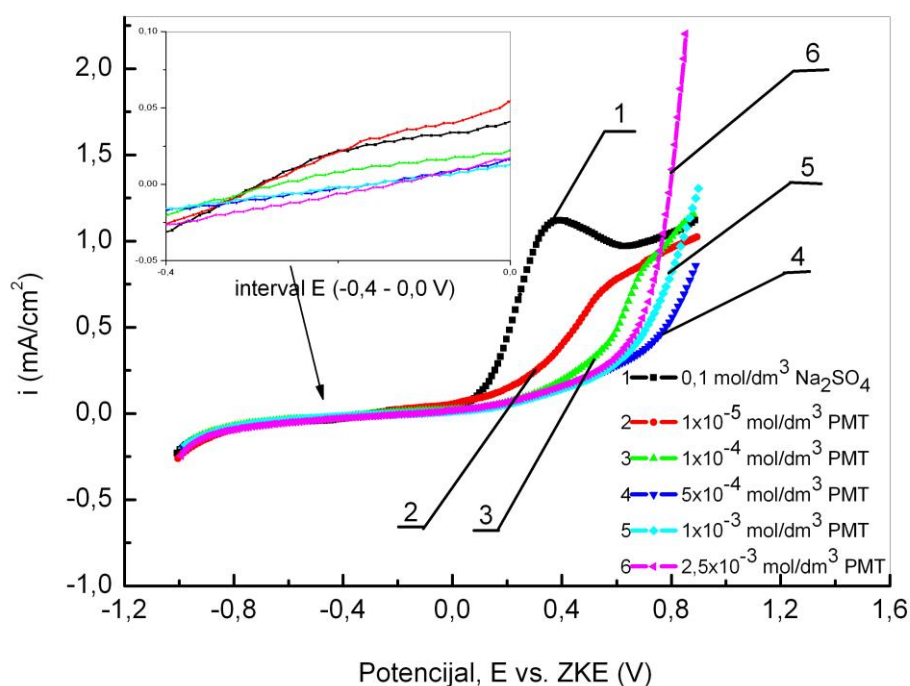
Parametri elektrohemijske korozije CuZn24Al5 legure, kao što su potencijal otvorenog kola (OCP), korozioni potencijal (E_{corr}), gustina korozione struje (j_{corr}), katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a), efikasnost inhibicije (IE), sumirani su u Tabeli 2. Vrednosti za E_{corr} , j_{corr} , β_c i β_a su dobijene na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na Slici 1.

Tabela 2. Parametri korozije CuZn24Al5 legure u $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ bez i sa dodatkom PMT inhibitora

Koncentracija inhibitora (mol/dm^3)	OCP (V vs. ZKE)	E_{corr} (V vs. ZKE)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	IE (%)
/	-0,030	-0,040	4,7	-0,292	0,148	/
1×10^{-5}	-0,040	-0,054	2,1	-0,238	0,087	54,9
1×10^{-4}	-0,035	-0,054	1,9	-0,379	0,084	58,4
5×10^{-4}	-0,022	-0,020	2,0	-0,302	0,120	56,4
1×10^{-3}	0,012	0,018	1,6	-0,299	0,091	66,1
$2,5 \times 10^{-3}$	0,010	0,011	2,4	-0,440	0,110	48,5

Najveća efikasnost inhibicije korozije za CuZn24Al5 leguru u $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ rastvoru natrijum-sulfata postignuta je pri koncentraciji PMT-a od $1 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ (Szocs i ostali, 1999; Szocs i ostali, 2005). Takođe, dalje povećanje koncentracije PMT-a dovelo je do smanjenja efikasnosti inhibicije, što se može objasniti činjenicom da se sa povećanjem koncentracije inhibitora brže formira zaštitni sloj na površini legure, koji je porozniji, manje kompaktan i sa smanjenim zaštitnim efektom (Szocs i ostali, 1999; Szocs i ostali, 2005).

Na Slici 2 su prikazani rezultati dobijeni cikličnom voltametrijom od -1 V do 1 V u odnosu na ZKE, za CuZn24Al5 leguru u $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ rastvoru natrijum-sulfata u prisustvu različitih koncentracija PMT inhibitora (brzina skeniranja $10 \text{ mV}/\text{s}$).



Slika 2. Anodne krive CuZn24Al5 legure u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru natrijum-sulfata bez i sa dodatkom PMT-a ($v = 10 \text{ mV/s}$)

Na krivama polarizacije (krive 1 i 2) na Slici 2 može se uočiti pik koji potiče od formiranja Cu_2O (Antonijević i Milić, 2009). Ovaj pik nije prisutan na polarizacionim krivama 4, 5 i 6 (Radovanović, 2012; Antonijević, Milić, 2009), zbog bržeg formiranja stabilnog zaštitnog filma Cu-PMT pri većim koncentracijama inhibitora, koji u potpunosti sprečava stvaranje Cu_2O . Stvaranje Cu_2O zaštitnog filma u neutralnim sredinama potvrđuju i drugi autori (Huković i ostali, 2000; Benzbiria i ostali, 2020).

Blago povećanje korozivne struje se takođe može primetiti na polarizacionim krivama dobijenim u rastvorima koji sadrže inhibitor na potencijalima pozitivnijim od $0,4 \text{ V}$, u poređenju sa povećanjem korozivne struje dobijene u rastvoru bez inhibitora, kao što se vidi na Slici 2. Ova pojava se dešava i objašnjava se narušavanjem kompaktnosti Cu-PMT zaštitnog filma i njegovog oštećenja (Szocs i ostali, 2005). Pri većim potencijalima, većim od $0,5 \text{ V}$, kriva postaje strmija, što se slaže sa istraživanjem Ye i ostali, 1998, gde je utvrđeno da do potpunog uništenja Cu-PMT zaštitnog filma dolazi pri potencijalima većim od $0,6 \text{ V}$. Pri potencijalu od $0,8 \text{ V}$ dolazi do naglog povećanja gustine struje, što ukazuje na početak oksidacije PMT u rastvoru (Gardić i ostali, 2014; Kozlica i ostali, 2022). Takođe, Slika 1 pokazuje da je najniža vrednost gustine struje dobijena pri koncentraciji PMT od $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Mihit i ostali, 2006, izvršili su merenja polarizacije mesinga u $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$, sa i bez dodatka PMT i zaključili, da se gustina anodne struje smanjuje sa povećanjem koncentracije PMT. Optimalna koncentracija inhibitora bila je $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Pri najnižoj koncentraciji PMT i do potencijala od $0,3 \text{ V}$, gustina struje je bila najveća u poređenju sa gustom struje na krivama polarizacije zabeleženim u rastvorima sa većim koncentracijama inhibitora, što ukazuje na to da je formiranje zaštitnog filma na površini legure u rastvoru natrijum-sulfata pri neutralnom pH relativno sporo (Ye i ostali, 1998; Kozlica i ostali, 2021; Kozlica i ostali, 2021a).

Adsorpciona izoterma

Merenja potenciodinamičke polarizacije dala su rezultate za određivanje mehanizama adsorpcije. Određena je izoterma adsorpcije koja najbolje odgovara dobijenim podacima. Rezultati istraživanja su pokazali da se adsorpcija PMT-a na površini legure CuZn24Al5 najbolje može opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom (*Yu i ostali, 2003*). Lengmirova adsorpciona izoterma je formulisana korišćenjem sledećih jednačina (*Mihit i ostali, 2006; Radovanović, 2012; Fateh i ostali, 2020*):

$$\frac{IE}{1-IE} = A \cdot c \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} = K \cdot C \quad (2)$$

gde su:

K - adsorpciona konstanta ravnoteže,
 ΔG - Gibsova slobodna energija adsorpcije (J/mol),
 C - koncentracija PMT (mol/dm³),
 IE - efikasnost inhibicije (%).

Jednačina (2) se može predstaviti na sledeći način:

$$\frac{c}{IE} = \frac{1}{K} + c \quad (3)$$

Adsorpciona konstanta K se može izraziti kao:

$$K = \frac{1}{55.55} e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad (4)$$

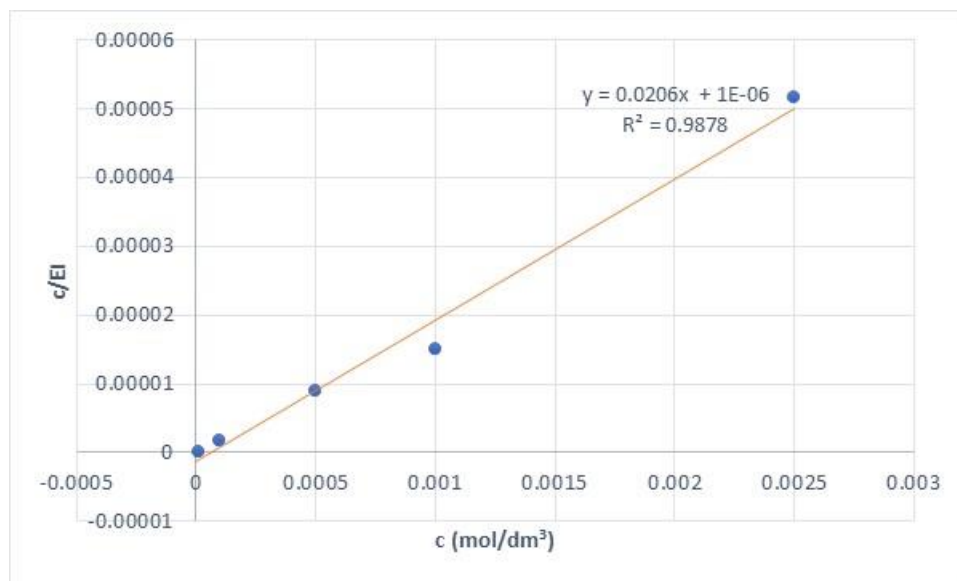
$$\ln K - \ln\left(\frac{1}{55.55}\right) = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (5)$$

$$-\Delta G = \left(\ln K - \ln\left(\frac{1}{55.55}\right)\right) \times RT \quad (6)$$

gde su:

R - univerzalna gasna konstanta (J/molK),
 T - temperatura (293 K).

Na osnovu jednačine (2) i Slike 3 izračunata je adsorpciona konstanta K. Gibsova slobodna energija adsorpcije PMT-a u rastvoru natrijum-sulfata se izračunava na osnovu jednačine (6). Izračunata vrednost Gibsove slobodne energije adsorpcije PMT-a u rastvoru natrijum-sulfata iznosila je $\Delta G = -43,44$ kJ/mol. Dobijena vrednost za ΔG ukazuje na spontanu adsorpciju PMT-a na površini CuZn24Al5 legure. Takođe, na osnovu vrednosti Gibsove slobodne energije, može se zaključiti, da se na površini CuZn24Al5 legure u neutralnom rastvoru Na₂SO₄ odigrava hemisorpcija inhibitora (*Fateh i ostali, 2021; Yin i ostali, 2021; Yu i ostali, 2003; Wang i ostali, 2023*).



Slika 3. Lengmirova adsorpciona izoterma

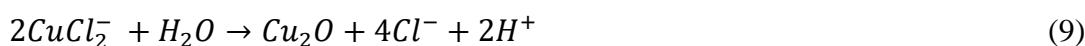
Uticaj koncentracije hloridnih jona

Elektrohemijsko ponašanje CuZn24Al5 legure ispitivano je u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata koji je sadržavao različite koncentracije hloridnih jona (1x10⁻⁴, 1x10⁻³, 1x10⁻² i 5x10⁻² mol /dm³), a dobijeni rezultati su prikazani na Slici 4 i u Tabeli 3. Slika 4 pokazuje da su sve vrednosti zabeleženih anodnih struja CuZn24Al5 legure u rastvorima koji sadrže hloridne jone veće od anodne struje u rastvoru natrijum-sulfata bez Cl⁻ jona. Takođe, primećeno je da se OCP pomera u negativnom smeru sa povećanjem koncentracije hloridnih jona. Ponašanje CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ Na₂SO₄ koja sadrži hloridne jone može se objasniti reakcijama od (7) do (19) koje se dešavaju na katodi i anodi.

Katodna reakcija predstavlja redukciju rastvorenog kiseonika prema sledećoj jednačini (Feng i ostali, 1996; Nady i ostali, 2014; Rao i ostali, 2017; Fateh i ostali, 2021; Gudić i ostali, 2021; Wang i ostali, 2023):



Glavna anodna reakcija CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ Na₂SO₄ koja sadrži hloridne jone, može se predstaviti sledećim jednačinama (Fateh i ostali, 2021; Radovanović, 2012; Feng i ostali, 1996; Nady i ostali, 2014; Nady i ostali, 2016; Shaik i ostali, 2019; Gudić i ostali, 2021; Brotzu i ostali, 2022; Wang i ostali, 2023):



Uz duže vreme potapanja u rastvor koji sadrži rastvoreni kiseonik, bakar sa površine CuZn24Al5 legure, oksiduje prema sledećim jednačinama (Yin i ostali, 2021; Feng i ostali, 1996; Nady i ostali, 2014; Nady i ostali, 2016; Shaik i ostali, 2019; Gudić i ostali, 2021; Wang i ostali, 2023):



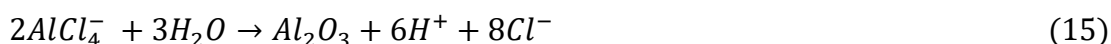
Istovremeno, proces decinkovanja se odvija prema sledećoj jednačini (*Nady i ostali, 2014; Nady i ostali, 2016; Yin i ostali, 2021*):



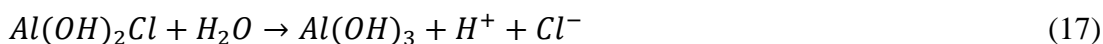
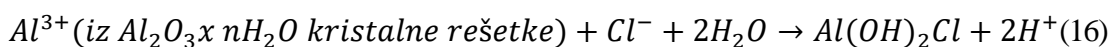
kao i oksidacija cinka, koja može dovesti do pasivizacije formiranjem sloja cink-oksida na površini legure, prema sledećoj jednačini (*Nady i ostali, 2014; Nady i ostali, 2016; Yin i ostali, 2021*):



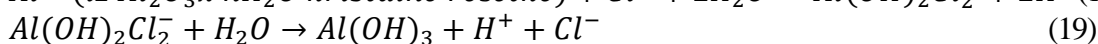
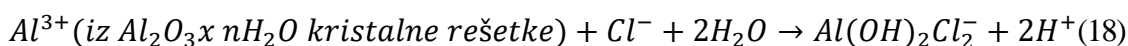
Zbog prisustva aluminijuma kao legirajućeg elementa dolazi do dodatne pasivizacije usled rastvaranja aluminijuma i formiranja sloja aluminijum-oksida na površini legure, prema sledećim jednačinama (*Nady i ostali, 2014; Nady i ostali, 2016; Shaik i ostali, 2019; Yin i ostali, 2021; Gudić i ostali, 2021*):



Film aluminijum-oksida može zaštititi površinu legure od jake korozije, ali se takođe rastvara u hloridnim rastvorima, prema sledećim jednačinama (*Nady i ostali, 2014*):

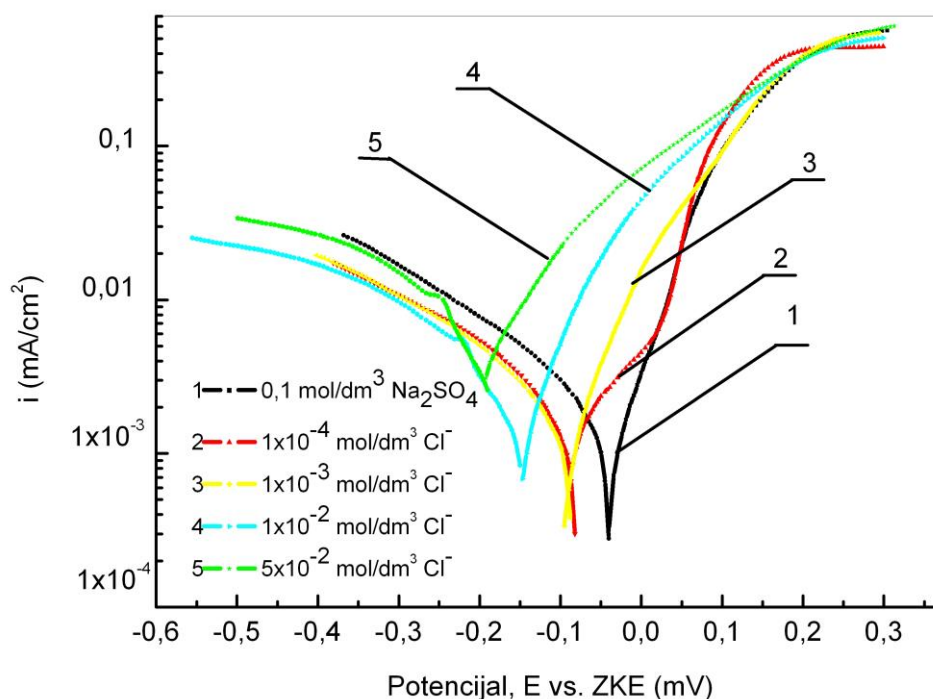


Ili



Anodne reakcije, prema jednačinama (9), (13), (15), (16), (17) ili (18) i (19), rezultiraju oslobađanjem vodonikovih jona, što uzrokuje lokalnu kiselost i dalje podstiče decinkovanje površine (*Mihit i ostali, 2010*) i reakciju dealuminizacije, što dovodi do pomeranja potencijala u negativnom pravcu i povećanje korozione struje u poređenju sa rastvorom bez prisutnih hloridnih jona (*Mihit i ostali, 2010*). Shodno tome, površina postaje obogaćena sadržajem bakra i jednačine (8) i (9) postaju dominantne.

Parametri elektrohemijske korozije legure CuZn24Al5 u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata koji sadrži različite koncentracije Cl⁻ jona prikazani su u Tabeli 3. Vrednosti E_{corr}, j_{corr}, β_c i β_a su dobijene na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na Slici. 4.



Slika 4. Potenciodinamičke polarizacione krive CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata uz dodatak različitih koncentracija hloridnih jona ($v = 1 \text{ mV/s}$)

Tabela 3. Parametri korozije CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru Na₂SO₄ u prisustvu različitih koncentracija hloridnih jona

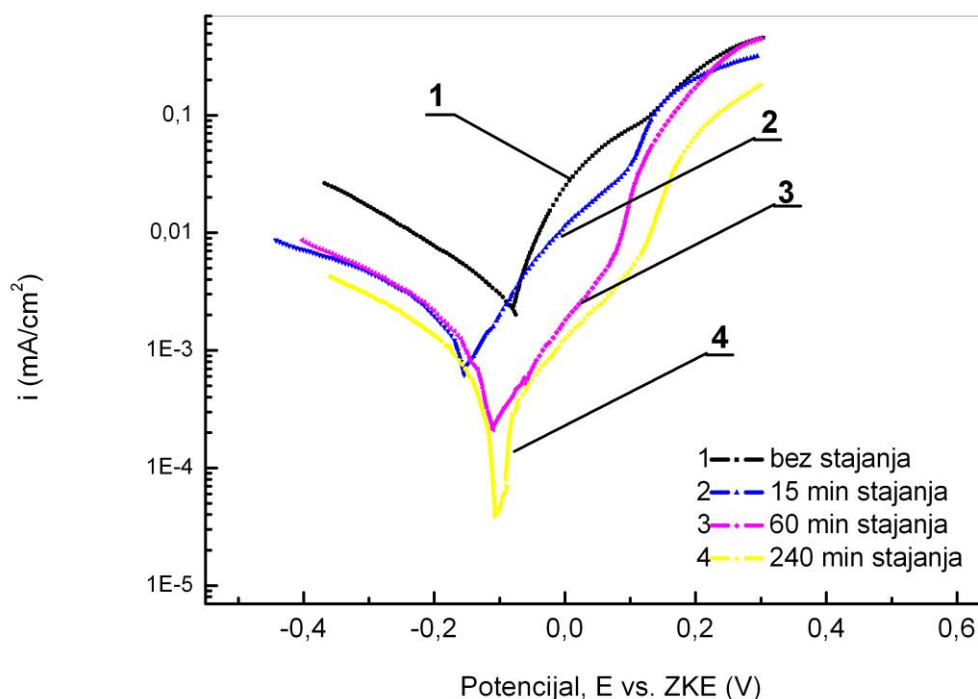
Koncentracija hloridnih jona (mol/dm ³ Cl ⁻)	OCP (V vs. ZKE)	E _{corr} (V vs. ZKE)	j _{corr} (μA/cm ²)	β _c (V/dec)	β _a (V/dec)
/	-0,030	-0,040	4,7	-0,292	0,148
1x10 ⁻⁴	-0,198	-0,082	2,9	-0,388	0,108
1x10 ⁻³	-0,144	-0,090	3,5	-0,413	0,130
1x10 ⁻²	-0,094	-0,144	4,5	-0,432	0,137
5x10 ⁻²	-0,077	-0,200	11,8	-0,552	0,255

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 3, može se zaključiti da prisustvo hloridnih jona u koncentracijama od: 1x10⁻⁴ mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³ i 1x10⁻² mol/dm³ ima inhibitorški efekat, jer je koroziona struja dobijena u ovim rastvorima manja od one dobijene u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata, dok koncentracija hloridnih jona od 5x10⁻² mol/dm³ ima značajan uticaj na povećanje korozivne struje CuZn24Al5 legure (Vrsalović i ostali, 2017). Inhibitorski efekat prisutnih hloridnih jona potvrdili su i drugi autori (Mihit i ostali, 2010; Vrsalović i ostali, 2017; Ding i ostali, 2019; Brotzu i ostali, 2022).

Uticaj predtretmana

Uticaj vremena predtretmana ispitivan je potapanjem CuZn24Al5 elektrode u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a određeno vreme (15 min, 60 min i 240 min). Nakon toga, elektroda je izvađena, isprana destilovanom vodom i alkoholom i premeštena u elektrohemijsku ćeliju, gde je određen potencijal otvorenog kola (OCP), nakon čega je usledilo ispitivanje polarizacije u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata. Rezultati ovih eksperimenata su prikazani na Slici 5 i u Tabeli 4.

Na osnovu zabeleženih vrednosti može se reći da su OCP nakon potapanja u rastvor PMT inhibitora tokom 15 min, 60 min i 240 min (-0,035 V, -0,045 V i -0,035 V) bili blizu vrednosti OCP elektrode dobijene bez prethodnog tretmana (-0,030 V). Navedeno potvrđuje tvrdnju da je na površini legure bakra u neutralnoj sredini nastao Cu₂O film (*Benzbiria i ostali, 2020*), koji ima sličnu ulogu kao i film koji nastaje prilikom potapanja u rastvor PMT-a (*Al-Mobarak i ostali, 2011*). Sa Slike 5 se može videti da su najniže gustine struje dobijene kada je CuZn24Al5 legura bila potopljena u rastvor PMT inhibitora u toku 240 min. Analizom rezultata prikazanih na Slikama 1 i 5, može se zaključiti da se gustine struje u slučaju kada je elektroda prethodno tretirana u rastvoru inhibitora u trajanju od 15 min ne razlikuju značajno od gustine struje kada je CuZn24Al5 legura bila u rastvoru PMT-a. Navedeno takođe podržava tvrdnju da se Cu-PMT zaštitni sloj formira sporije u neutralnim rastvorima natrijum-sulfata (*Ye i ostali, 1998; Kozlica i ostali, 2021; Kozlica i ostali, 2021a*). U prilog ovoj tvrdnji je i činjenica da se radi o hemisorpciji PMT-a na površini CuZn24Al5 legure, a koji se smatra sporim procesom (*Papavinasam, 1999; Popoola, 2018; Kokalj, 2022*). Međutim, efikasnost inhibicije je bila veća sa vremenima stajanja od 60 min i 240 min u poređenju sa maksimalnom vrednošću efikasnosti inhibicije zabeleženom u rastvorima sa prisutnim inhibitorom. Ovo zapažanje podržava činjenicu da se debljina Cu-PMT zaštitnog filma formiranog na površini legure vremenom povećava (*Szocs i ostali, 1999; Khatia i ostali, 2011; Yin i ostali, 2021*).



Slika 5. Potenciodinamičke polarizacione krive CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru Na₂SO₄, bez i sa predtretmanom

OCP CuZn24Al5 legure nakon 15 min, 60 min i 240 min potapanja u 0,1 mol/dm³ rastvor natrijum-sulfata varira od -0,045 V do -0,035 V, što je blizu vrednosti OCP CuZn24Al5 legure bez potapanja u rastvor natrijum-sulfata (-0,030 V), što dalje upućuje na to da je OCP Cu-PMT zaštitnog filma sličan OCP-u CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata.

Efikasnost inhibicije (IE) se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$IE (\%) = \frac{(j_{corr} - j_{corr(stajanje)})}{j_{corr}} \times 100 \quad (20)$$

gde su:

j_{corr} - gustina korozijske struje dobijena u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata bez prethodnog tretmana ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);

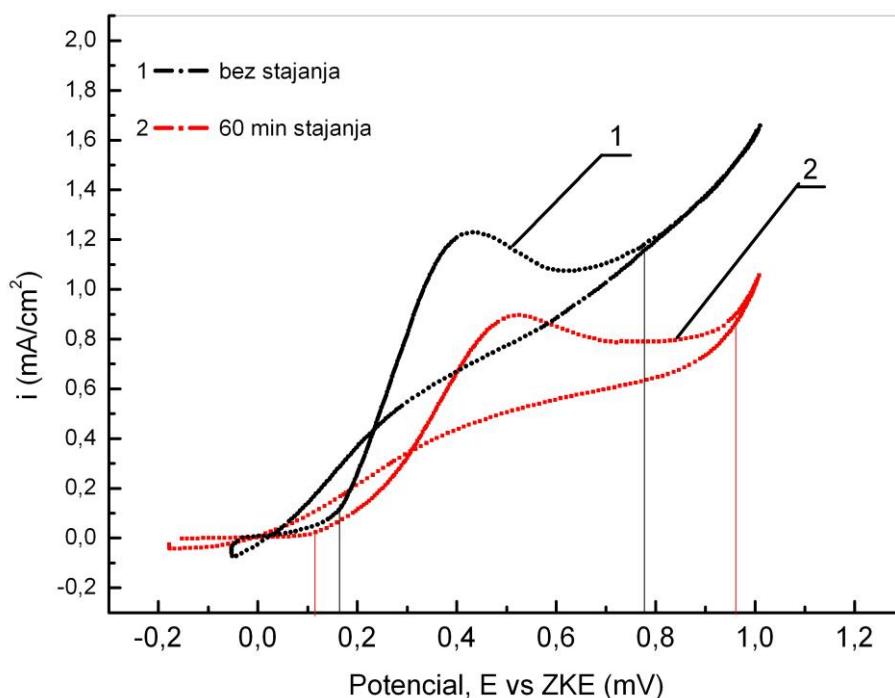
$j_{corr(stajanje)}$ - gustina korozijske struje dobijena u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata nakon prethodnog tretmana u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Parametri elektrohemijske korozijske CuZn24Al5 legure, kao što su potencijal otvorenog kola (OCP), korozijski potencijal (E_{corr}), gustina korozijske struje (j_{corr}), katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a) i efikasnost inhibicije (IE), prikazani su u Tabeli 4. Vrednosti za E_{corr} , j_{corr} , β_c i β_a su dobijene na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na Slici 5.

Tabela 4. Elektrohemijski parametri CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ Na₂SO₄ bez i posle predtretmana

Vreme trajanja predtretmana elektrode (min)	OCP (V vs. ZKE)	V vs. ZKE	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	IE (%)
0	-0,030	-0,040	4,7	-0,292	0,148	/
15	-0,035	-0,157	1,9	-0,390	0,196	59,6
60	-0,045	-0,113	1,3	-0,341	0,144	72,3
240	-0,035	-0,105	0,9	-0,344	0,159	80,8

Efekat predtretmana CuZn24Al5 legure u rastvoru 0,017 mol/dm³ PMT-a se takođe može videti na Slici 6., a koja prikazuje rezultate dobijene cikličnom voltametrijom od potencijala od -1 V do 1 V (u odnosu na ZKE).

**Slika 6.** Krive ciklične voltametrije CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata bez i sa predtretmanom ($v = 10 \text{ mV/s}$)

Slika 6 jasno pokazuje pomeranje pika koji potiče od formiranja Cu₂O ka pozitivnijim potencijalima, kao i smanjenje gustine anodne struje dobijeno ispitivanjem CuZn24Al5 legure koja je prethodno ostavljena da stoji 60 min u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a, što jasno ukazuje na formiranje zaštitnog Cu-PMT filma na površini legure tokom njenog stajanja u rastvoru PMT-a koncentracije 0,017 mol/dm³ (Al-Mobarak i ostali, 2011).

Efikasnost inhibicije (IE) se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$IE (\%) = \frac{(A_{corr} - A_{corr(stajanje)})}{A_{corr}} \times 100 \quad (21)$$

gde su:

A_{corr} - površina određena integraljenjem krive dobijene merenjem u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata bez prethodnog tretmana (μVA/cm²),

$A_{(corr(stajanje))}$ - površina određena integraljenjem krive dobijene merenjem u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata nakon prethodnog tretmana u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a (μVA/cm²).

Vrednosti za površinu ispod svakog pika su dobijene integraljenjem krivih na Slici 6, u opsegu potencijala od 0 mV do 1 mV i od 0 mV do 0,3 mV. Rezultati su prikazani u Tabeli 5.

Tabela 5. Efikasnost inhibicije CuZn24Al5 legure bez i sa predtretmanom u različitom opsegu potencijala

Vreme trajanja predtretmana (min)	Opseg potencijala (V vs. ZKE)	Površina dobijena integraljenjem (μVA/cm ²)	IE (%)
0	0 - 1	0,911	/
15	0 - 1	0,576	36,77
60	0 - 0,3	0,069	/
240	0 - 0,3	0,027	60,87

Dobijene vrednosti efikasnost inhibicije integraljenjem krivih na Slici 6 u opsegu potencijala od 0 mV do 0,3 mV potvrđuju podatke dobijene za efikasnost inhibicije date u Tabeli 4 i na Slici 5.

Uticaj koncentracije hloridnih jona

Elektrohemijsko ponašanje CuZn24Al5 legure ispitano je i u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata koji sadrži različite koncentracije hloridnih jona (1x10⁻⁴, 1x10⁻³, 1x10⁻² i 5x10⁻² mol/dm³), a nakon 60 min stajanja u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a. Dobijeni rezultati su prikazani na Slici 7 i Tabeli 6. Sa Slike 7 može se videti da povećanje koncentracije hloridnih jona dovodi do pomeranja potencijala CuZn24Al5 legure u negativnom smeru (Altaf, 2013; Yanga i ostali, 2023) nakon 60 minuta stajanja u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a.

Gustina struje je veća u svim rastvorima koji sadrže hloridne jone u poređenju sa gustinom struje u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata merenom pod istim uslovima, ali znatno niža od gustine struje dobijene polarizacijom u rastvorima sa istom koncentracijom hloridnih jona bez stajanja u 0,017 mol/dm³ rastvor PMT-a. Ovako dobijeni rezultati ukazuju na uticaj i značaj procesa predtretmana CuZn24Al5 legure u rastvoru inhibitora.

Stepen smanjenja gustine korozijske struje (%) se izračunava prema sledećim jednačinama:

$$S_{j_{\text{corr}}} (\%) = \frac{j_{\text{corr}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) - j_{\text{corr}}(\text{stajanje})}{j_{\text{corr}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)} \times 100 \quad (22)$$

gde su:

$S_{j_{\text{corr}}}$ - stepen smanjenja korozijske struje (%),

$j_{\text{corr}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ - gustina korozijske struje dobijena u rastvoru natrijum sulfata ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$),

$j_{\text{corr}}(\text{stajanje})$ - gustina korozijske struje dobijena u $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ rastvoru natrijum-sulfata bez i uz prisustvo različitih koncentracija hloridnih jona, nakon vremena stajanja od 60 min u $0,017 \text{ mol}/\text{dm}^3$ rastvoru PMT-a ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

i

$$S_{j_{\text{corr}}} (\%) = \frac{j_{\text{corr}}(\text{Cl}) - j_{\text{corr}}(\text{stajanje})(\text{Cl})}{j_{\text{corr}}(\text{Cl})} \times 100 \quad (23)$$

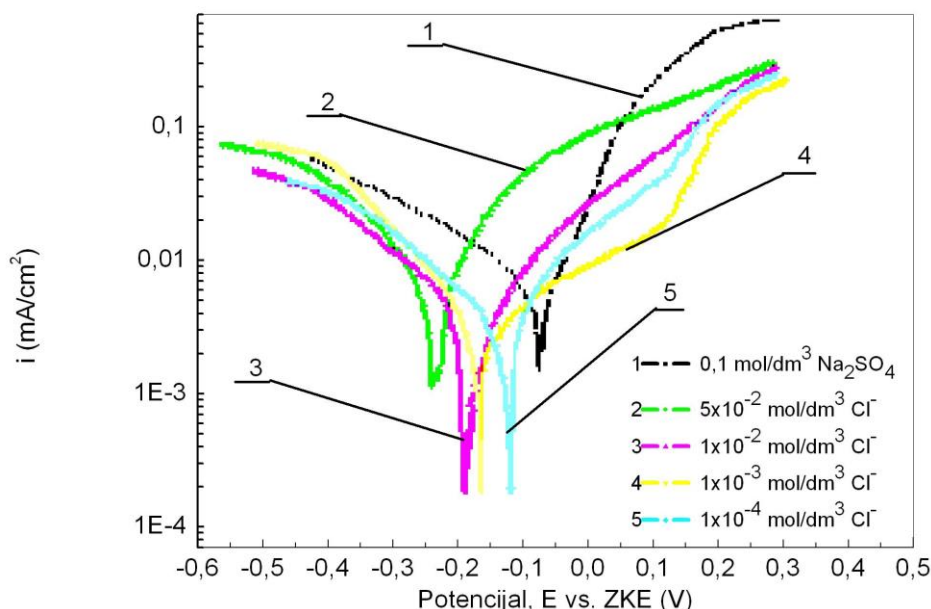
gde su:

$S_{j_{\text{corr}}}$ - stepen smanjenja korozijske struje (%),

$j_{\text{corr}}(\text{Cl})$ - gustina korozijske struje dobijena u $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ rastvoru natrijum-sulfata sa različitim koncentracijama hloridnih jona ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$),

$j_{\text{corr}}(\text{stajanje})(\text{Cl})$ - gustina korozijske struje dobijena u $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ rastvoru natrijum-sulfata sa različitim koncentracijama hloridnih jona, a nakon vremena stajanja od 60 min u $0,017 \text{ mol}/\text{dm}^3$ rastvoru PMT-a ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Parametri elektrohemijske korozijske CuZn24Al5 legure, kao što su potencijal otvorenog kola (OCP), korozijski potencijal (E_{corr}), gustina korozijske struje (j_{corr}), katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a) i efikasnost smanjenja korozijske struje (S) su predstavljene u Tabeli 6. Vrednosti za E_{corr} , j_{corr} , β_c i β_a su dobijene na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na Slici 7.



Slika 7. Potenciodinamičke polarizacione krive CuZn24Al5 legure u $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ rastvoru Na_2SO_4 u prisustvu različitih koncentracija hloridnih jona, nakon predtretmana ($v = 1 \text{ mV}/\text{s}$)

Tabela 6. Parametri elektrohemijske korozije CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru Na₂SO₄ bez i u prisustvu hloridnih jona, bez i sa predtretmanom

Koncentracija hloridnih jona (mol/dm ³)	OCP (V vs. ZKE)	E _{corr} (V vs. ZKE)	j _{corr} (μA/cm ²)	β _c (V/dec)	β _a (V/dec)	IE* (%)	IE** (%)
bez predtretmana							
/	-0,030	-0,040	4,7	-0,292	0,148	/	/
Sa predtretmanom							
/	-0,045	-0,113	1,3	-0,341	0,144	72,3	/
1x10 ⁻⁴	-0,082	-0,128	2,7	-0,234	0,116	42,6	6,90
1x10 ⁻³	-0,076	-0,181	3,3	-0,207	0,249	29,8	7,14
1x10 ⁻²	-0,077	-0,198	4,1	-0,255	0,268	12,8	7,87
5x10 ⁻²	-0,073	-0,248	9,8	-0,275	0,219	n/a	16,95

* u poređenju sa ponašanjem u 0,1 mol/dm³ rastvoru Na₂SO₄ bez predtretmana** u poređenju sa ponašanjem u 0,1 mol/dm³ rastvoru Na₂SO₄ u prisustvu hlorida, bez predtretmana

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 6, može se zaključiti, da stajanje CuZn24Al5 legure u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a ima dodatni uticaj na smanjenje gustine korozione struje u odnosu na dobijene rezultate CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru natrijum-sulfata sa promenljivom koncentracijom hloridnih jona, a bez prethodnog predtretmana (Tabela 3).

4.3 Zaključak

Polarizaciona merenja su pokazala, da sa povećanjem koncentracije PMT, gustina anodne struje oko korozionog potencijala opada, što ukazuje na to da se PMT ponaša kao dobar inhibitor korozije CuZn24Al5 legure u neutralnoj sredini.

Prisustvo hloridnih jona u ispitivanim rastvorima utiče na koroziono ponašanje CuZn24Al5 legure, izazivajući pomeranje korozionog potencijala u negativnom smeru i povećanje gustine struja sa porastom koncentracije hloridnih jona.

Ispitivanje koje je uključivalo predtretman legure u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT inhibitora i ispitivanje u rastvorima natrijum-sulfata sa različitim koncentracijama hloridnih jona, ukazuje na formiranje zaštitnog sloja Cu-PMT na površini CuZn24Al5 legure, jer je dolazilo do smanjenja gustine korozionih struja merenih u rastvorima sa prisutnim hloridnim jonima i predtretmanom legure u rastvoru inhibitora, u odnosu na izmerene gustine korozionih struja u rastvorima sa sadržajem hloridnih jona istih koncentracija bez predtretmana.

4.4 Literatura

Agnihotri R., Bhardwaj S., Synthesis and Characterization of CuZnAl Based Shape Memory Alloys and to Optimize Behavior on Different Properties by Varying Weight Percentage, *Int. J. Mater. Sci. Eng.*, 2016, 4, 229-234. <https://doi.org/10.17706/ijmse.2016.4.4.229-234>.

Alaneme K.K., Okotete E.A., Oluwafemi A., Inyang U., Assessment of the mechanical behaviour of thermally aged B and Fe modified CuZnAl shape memory alloys. *Rev. De Metal.* 2019, 55, 1-8. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.151>.

Al-Mobarak N.A., Khaled K.F., Hamed M.N.H., Abdel-Azim K.M., Employing electrochemical frequency modulation for studying corrosion and corrosion inhibition of copper in sodium chloride solutions, *Arab. J. Chem.*, 2011, 4, 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.036>.

Al-Otaibi M.S., Al-Mayouf A.M. Khan M., Mousa A.A., Al-Mazroa S.A., Alkathlan H.Z., Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media *Arab. J. Chem.*, 2014, 7, 340-346. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.01.015>.

Altaf F., Effect of Inhibitors on the Corrosion of Copper and its Alloys by Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry, Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, Quaid-i-Azam University, Islamabad, Pakistan, 2013.

Antonijevic M.M., Milic S.M., Electrochemical behavior of Cu₂₄Zn₅₂Al alloy in alkaline medium in the presence of chloride ions and benzotriazole, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 118 (2-3) 385-391. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.004>.

Benzbiria N., Zertoubi M., Azzi M., Oxygen reduction reaction kinetics on pure copper in neutral sodium sulfate solution, *SN Appl. Sci.*, 2020, 2, 2101. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03957-8>.

Brotzu A., Filippo B.D., Natali S., Zortea L., Corrosion behavior of Shape Memory Alloy in NaCl environment and deformation recovery maintenance in Cu-Zn-Al system, *Frat. Ed Integrità Strutt.*, 2022, 62, 64-74. <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.62.05>.

Cubela D., Shape Memory Alloys, *Masinstvo*, 2002, 2, 83-92.

De Filippo B. Brotzu A., Natali S., Corrosion Behavior of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy in Controlled Environments, *AIP Conf. Proc.*, 2020, 2257, 020013. <https://doi.org/10.1063/5.0024692>.

Ding Y., Zhao R., Qin Z., Wu Z. Wang L., Liu L., Lu W., Evolution of the Corrosion Product Film on Nickel-Aluminum Bronze and Its Corrosion Behavior in 3.5 wt. % NaCl Solution, *Materials*, 2019, 12, 209. <https://doi.org/10.3390/ma12020209>.

Ehteshamzade M., Shahrabi T., Hosseini M.G., Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252, 2949-2959. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.003>.

Fateh A., Aliofkhaezai M., Rezvanian A.R., Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arab. J. Chem.*, 2020, 13, 481-544. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>.

Feng Y., Teo W.K., Siow K.S., Tag K.L. Hsieh A.K., The Corrosion Behaviour of Copper in Neutral Tap Water. Part I: Corrosion Mechanisms, *Corros. Sci.*, 1996, 38, 369-385.

Gardic V., Gupta V., Antonijevic M., Corrosion behaviour of Cu₂₄Zn₅Al alloy in a sodium tetraborate solution in the presence of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole, *Indian J. Chem. Technol.*, 2014, 21, 350-358. <https://doi.org/10.56042/ijct.v21i5-6.6473>.

Gomma G.K., Effect of azole compounds on corrosion of copper in acid medium, *Mater. Chem. Phys.*, 1998, 56, 27-34.

Gudić S., Vrsalović L., Radeljić A., Oguzie E.E., Ivanić I., Kožuh S., Gojić M., Comparison of Corrosion Behavior of Copper and Copper Alloys in Aqueous Chloride Solution, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 2021, 27, 383-394. <https://doi.org/10.2298/CICEQ200701007G>.

Guerioune M., Amiour Y., Bounour W., Guellati O., Benaldjia A., Amara A., Chakri N.E., Ali-Rachedi M., Vrel D., SHS of Shape Memory CuZnAl Alloys, *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.*, 2008, 17, 41-48. <https://doi.org/10.3103/S1061386208010044>.

Hrimla M., Bahsis L., Laamari M.R., Julve M., Stiriba S.E., An Overview on the Performance of 1,2,3-Triazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Metal Surfaces, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23, 16. <https://doi.org/10.3390/ijms23010016>.

Huang W., Shape Memory Alloys and their Application to Actuators for Deployable Structures, Ph.D. Dissertation, Department of Engineering University of Cambridge, Cambridge, MA, USA, 1998.

Huković M.M., Babić R., Paić I., Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30, 617-624.

Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A., A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.*, 2014, 56, 1078-1113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>.

Khiatia Z., Othmanc A.A., Morenoa M.S., Bernarda M.C., Joireta, S., Suttera E.M.M., Viviera V., Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole, *Corros. Sci.*, 2011, 53, 3092-3099. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042>.

Kokalj A., Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed?, *Corrosion Science*, 2022, 196, 109939. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109939>.

Kokalj A., On the use of the Langmuir and other adsorption isotherms in corrosion inhibition, *Corros. Sci.*, 2023, 2017, 111112. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111112>.

Kozlica D.K., Ekar J., Kovač J., Milošev I., Roles of Chloride Ions in the Formation of Corrosion Protective Films on Copper, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, 168, 031504.

Kozlica D.K., Kokalj A., Milosev I., Synergistic effect of 2-mercaptobenzimidazole and octylphosphonic acid as corrosion inhibitors for copper and aluminium - An electrochemical, XPS, FTIR and DFT study, *Corros. Sci.*, 2021a, 182, 109082. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109082>.

Kozlica D.K., Kokalj A., Milosev I., Corrosion inhibition of copper and aluminium by 2-mercaptobenzimidazole and octylphosphonic acid - Surface pre-treatment and method of film preparation, *Electrochim. Acta*, 2022, 431, 141154. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141154>.

Lalitha A., Ramesh S., Rajeswari S., Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochim. Acta*, 2005, 51, 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.003>.

Lisac E.S., Brnada A., Mance A.D., Secondary amines as copper corrosion inhibitors in acid media, *Corros. Sci.*, 2000, 42, 243-257.

Liu H.X., Si N.C., Xu G.F., Influence of process factors on shape memory effect of CuZnAl alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2006, 16, 1402-1409.

Ma H., Chen S., Niu L., Zhao S., Li S., Li D., Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions, *Appl. Electrochem.*, 2002, 32, 65-72.

Majed R.A., Elia, S.M., Fadhel Z., Mohamed D., Effect of Halogen Ions on the Corrosion of Brass in Na₂SO₄ Solution, *Eng. Technol. J.*, 2010, 28, 1386-1395.

Matos J.B., Pereira L.P., Agostinho S.M.L., Barcia O.E., Cordeiro G.G.O., D'Elia E., Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 570, 91-94. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.03.020>.

Mihit M., ElIssami S., Bouklah M., Bazz L., Hammouti B., AitAddi E., Salghi R., Kertit S., The inhibited effect of some tetrazolic compounds towards the corrosion of brass in nitric acid solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252, 2389-2395. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.009>.

Mihit M., Laarej K., El Makarim H.A., Bazzi L., Salghi R., Hammouti B., Study of the inhibition of the corrosion of copper and zinc in HNO₃ solution by electrochemical technique and quantum chemical calculations, *Arab. J. Chem.*, 2010, 3, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2009.12.009>.

Nady H.M., El-Rabiei M.M., Badawy W.A., Stability of Some Copper Ternary Alloys in Chloride Solutions Polluted by Sulfide Ions, *Chem. Process Eng. Res.*, 2014, 20, 35-44.

Nady K., El-Rabiei M.M., El-Hafez G.M.A., Tribo J.B., Electrochemical Stability of Cu-10Al-10Zn, Cu-10Al-10Ni, and Cu-10Ni-10Zn Ternary Alloys in Simulated Physiological Solutions, *J. Bio Tribo-Corros.*, 2016, 2, 28. <https://doi.org/10.1007/s40735-016-0058-8>.

Papavinasam S., Canmet Materials Technology Laboratory, Ottawa, Ontario, Canada, 59 Corrosion Inhibitors, Minister of Natural Resources, Canada, 1999, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie. ISBN 0-471-15777-5 © 2000 John Wiley & Sons, Inc.

Pi J., Chen M., Chen T., Wang Q., Cheng S., Fu C., Corrosion inhibition effect of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole on nick-el-aluminum bronze in seawater: A combined experimental and theoretical study, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2023, 666, 131354. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131354>.

Popoola L.T., Progress on pharmaceutical drugs, plant extracts and ionic liquids as corrosion inhibitors, *Helyon*, 2018, Article Nowe01143. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01143>.

Qafsaou W., Blanc C., Peabeare N., Srhiri A., Mankowski G., Study of different triazole derivative inhibitors to protect copper against pitting corrosion, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 8, 959-966.

Radovanović M., Influence of Organic Inhibitors on Corrosion Behavior of Brass in Sodium Sulfate Solution, Ph.D. Thesis, University of Belgrade - Technical Faculty Bor, Bor, Serbia, 2012.

Rao B.V.A., Reddy M.N., Formation, characterization and corrosion protection efficiency of self-assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection, *Arab. J. Chem.*, 2017, 10, S3270-S3283. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.026>.

Sampath V., Improvement of Shape-Memory Characteristics and Mechanical Properties of Copper-Zinc-Aluminum Shape-Memory Alloy with Low Aluminum Content by Grain Refinement, *Mater. Manuf. Process.*, 2006, 21, 789-795. <https://doi.org/10.1080/10426910600837756>.

Sathish S., Mallik U.S., Raju T.N., Corrosion Behavior of Cu-Zn-Ni Shape Memory Alloys, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, 2013, 1, 49-54. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2013.12010>.

Scendo M., The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corros. Sci.*, 2007, 49, 373-390. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.022>.

Shaik M.A., Syed K.H., Golla B.R., Electrochemical behavior of mechanically alloyed hard Cu-Al alloys in marine environment, *Corros. Sci.*, 2019, 153, 249-257. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.043>.

Sherif E.M., Park S.M., Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine, *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 4665-4673. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.007>.

Subramanian A., Fatigue Behavior of Copper Zinc Aluminum Shape Memory Alloys, Master's Thesis, The Faculty of Graduate Studies, University of Manitoba, Winnipeg, MB, Canada, 1998.

Subramanian R., Lakshminarayanan V., Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium, *Corros. Sci.*, 2002, 44, 535-554.

Szocs E., Vastag G., Shaban A., Kalman E., Electrochemical behavior of an inhibitor film formed on copper surface, *Corros. Sci.*, 2005, 47, 893-908. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.029>.

Szocs E., Vastag G., Shaban A., Konczos G., Kalman E., Investigation of copper corrosion inhibition by STM and EQCM techniques, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, 29, 1339-1345.

Vrsalović L., Ivanić I., Čudina D., Lokas L., Kožuh S., Gojić M., The Influence of Chloride Ion Concentration on the Corrosion Behavior of the CuAlNi Alloy, *Tech. Bull.*, 2017, 11, 67-72.

Wang J.L., Wu Y.G., Liu J., Effectiveness of Corrosion Inhibitors on Bronze and Cast Iron with Prefilming Treatment, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 4631-4640.

Wang X., Li W., Tan B., Wang F., Du H., Liu R., Han X., Zhang S., Corrosion inhibition effect of benzimidazole and two derivatives on copper in alkaline environments: Experimental and theoretical analyses, *J. Mol. Liq.* 2023, 390, 122985. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122985>.

Wang Y., Jing T., Peng H., He W., Yan J., Wang S., Li N., Wen Y., Re-examination of martensitic stabilization in Cu-based shape memory alloys Part I. Identification of occurrence stage and degree of martensitic stabilization in CuZnAl alloys, *J. Alloys Compd.*, 2022, 913, 165276. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165276>.

Warraky A.A.E., The effect of sulphide ions on the corrosion inhibition of copper in acidic chloride solutions, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2003, 50, 40-46. <https://doi.org/10.1108/00035590310456289>.

Yanga J., Zenga Y., Zhua M., Liub L., Mengc Y., Chena Y., Maod, S., Study on effect of chloride and temperature on corrosion behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2023, 18, 100132. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100132>.

Ye X.R., Xin X.Q., Zhu J.J., Xue Z.L., Coordination compound films of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole on copper surface, *Appl. Surf. Sci.*, 1998, 135, 307-317.

Yin M., Li Z., Xiao Z., Pang Y., Li Y., Shen Z., Corrosion behavior of Cu-Al-Mn-Zn-Zr shape memory alloy in NaCl solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2021, 31, 1012-1022. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65557-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65557-7).

Yu P., Liao D.M., Luo Y.B., Chen Z.G., Studies of Benzotriazole and Tolytriazole as Inhibitors for Copper Corrosion in De-ionized Water, *Corrosion*, 2003, 59, 314-318.

Zhang D., Gao L., Zhou G., Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid Compounds, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, 35, 1081-1085. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9009-7>.

5. KOROZIONO PONAŠANJE LEGURE CuZn24Al5 U RASTVORU SUMPORNE KISELINE U PRISUSTVU 1-FENIL-5-MERKAPTO-TETRAZOLA

5.1 Uvod

Zaštita bakra i legura bakra u kiselim sredinama predmet je istraživanja mnogih istraživača, zbog činjenice da je bakar, zajedno sa svojim legurama, treći obojeni metal sa najširoom primenom (*El Harrari i ostali, 2023*), kao i činjenice da spada u grupu metala koji čine 80% otpada (*Pietrzykowski i Krzaklewski, 2018*). Primenom inhibitora u kiselim sredinama sprečava se korozija bakra i legura bakra i uklanjanje formiranog oksidnog filma sa površine, čime se produžava životni ciklus materijala (*Yoo i ostali, 2020; Munawaroh i ostali, 2022*). Primena organskih jedinjenja koja sadrže N i/ili S atom je takođe objašnjena od strane mnogih istraživača (*Gomma, 1998; Qafsaou i ostali, 2000; El Warrakym, 2003; Matos i ostali, 2004; Lalitha i ostali, 2005*), kao i primena istih u kiseloj sredini, odnosno u rastvorima sumporne kiseline (*Tan i ostali, 2019; Thaci i ostali, 2020; Dahmani i ostali, 2023*). Jedinjenja iz grupe azola su ispitivana kao mogući inhibitori bakra i legura bakra u različitim sredinama (*Ye i ostali, 1998; Gomma, 1998; Qafsaou i ostali, 2000; 2003, Antonijević i ostali, 2005; Lalitha i ostali, 2005; Antonijević i Milić, 2009; Shaban i ostali, 2016*). Takođe, ispitivano je i ponašanje bakra (*Sameh i ostali, 2009; Jomy i ostali, 2023*) i njegovih SMA legura, CuAlZn (*De Filippo i ostali, 2019*) i CuZnNi legura (*Sathish i ostali, 2013*) u kiselim sredinama. Mehanizam korozije bakra u rastvoru sumporne kiseline prikazan je od strane više autora sledećim jednačinama (*Sameh i ostali, 2009; Rached i ostali, 2024*):



Prema autorima, reakcija koja se odvija prema jednačini (3) je brza, dok je reakcija koja se odvija prema jednačini (4) spora (*Tan i ostali, 2019; Dahmani i ostali, 2023; El Harrari i ostali, 2023*). Takođe, istraživači (*Kanzaki i Bruckenstein, 2013*) su dokazali da se u prisustvu kiseonika smanjuje aktivnost Cu^+ jona, a povećava anodno rastvaranje bakra. Predmet ovog, trećeg dela istraživanja u disertaciji, je ispitivanje ponašanja legure bakra CuZn24Al5 u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline, bez i u prisustvu 1-fenil-5-merkaptotetrazola (PMT) kao inhibitora. Takođe, ispitivan je i uticaj vremena stajanja CuZn24Al5 legure u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a na ponašanje iste u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline, bez i u prisustvu različitih koncentracija hlorida.

5.2 Eksperimentalni deo

5.2.1. Materijal

Za eksperimentalna istraživanja elektrohemijjskih merenja, kao radna elektroda korišćena je elektroda CuZn24Al5, koja je dobijena zatapanjem CuZn24Al5 žice u masu na bazi metilmetakrilata. Površina elektrode je iznosila 0,5 cm².

Hemijjski sastav uzoraka i elektrode određen merenjem na optičkom emisionom spektrometru Spektro 20, Nemačka (Tabela 1).

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivane legure (%)

Cu	Zn	Al	Fe	ostalo
70,91	24,00	5,02	0,05	0,02

Korišćeni reagensi

Svi rastvori su pripremani od hemikalija p.a. kvaliteta.

Rastvor za ispitivanje je bio rastvor 0,1 mol/dm³ sumporne kiseline.

Uticao inhibitora na koroziono ponašanje CuZn24Al5 legure bakra ispitivano je u rastvorima PMT-a sledećih koncentracija: 2,5x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³ i 1x10⁻⁵ mol/dm³ PMT-a u 0,1 mol/dm³ sumporne kiseline.

Za ispitivanje uticaja vremena stajanja elektrode CuZn24Al5 legure u rastvoru inhibitora, korišćen je rastvor PMT-a, koncentracije 0,017 mol/dm³, koji je dobijen rastvaranjem 3,0298 g PMT u 1 dm³ destilovane vode.

5.2.2 Metode rada*Elektrohemijska ispitivanja*

Elektrohemijska merenja su vršena na potenciostatu koji je bio direktno povezan na kompjuter preko AD kartice, sa klasičnom troelektrodnom ćelijom. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE), dok je platinska elektroda korišćena kao pomoćna.

Potencijal otvorenog kola određivan je u toku 30 min, a nakon toga su snimane anodne polarizacione krive, od potencijala otvorenog kola, do približno 1,0 V vs. ZKE. Merenja su vršena pri brzini promene potencijala od 1 mV/s. Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

Elektrohemijske karakteristike legure CuZn24Al5 u rastvoru sumporne kiseline, sa dodatkom ispitivanog inhibitora 1-fenil-5-merkaptotetrazola, ispitivane su na sledeći način:

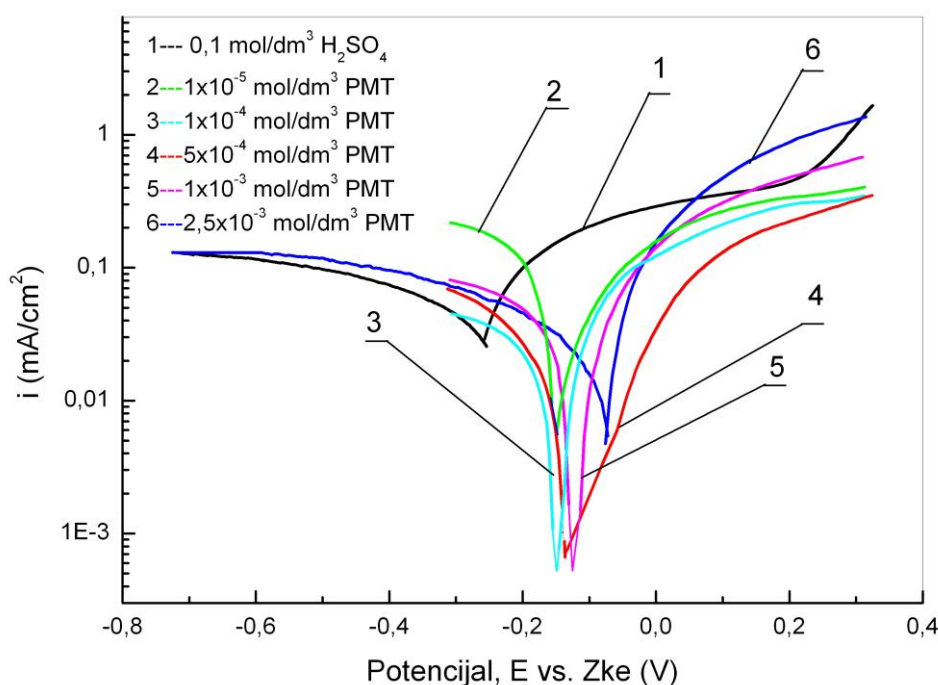
- A) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru sumporne kiseline koncentracije 0,1 mol/dm³ i u rastvoru sumporne kiseline koji je sadržavao različite koncentracije inhibitora (2,5x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³, 5x10⁻⁴ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³, 1x10⁻⁵ mol/dm³).
- B) Polarizaciona merenja (ciklična voltometrija) su vršena u rastvoru sumporne kiseline koncentracije 0,1 mol/dm³ i u rastvoru sumporne kiseline koji je sadržavao različite koncentracije inhibitora (2,5x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³, 1x10⁻⁵ mol/dm³).
- C) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru sumporne kiseline koncentracije 0,1 mol/dm³ koji je prethodno stajao: 15 minuta, 60 minuta i 240 minuta u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a, ispirana elektroda destilovanom vodom i unošena u pomenuti radni rastvor.
- D) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru sumporne kiseline koncentracije 0,1 mol/dm³, na elektrodi CuZn24Al5 koja je prethodno stajala 60 minuta u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a, ispirana destilovanom vodom i unošena u radni rastvor.
- E) Polarizaciona merenja su vršena u rastvoru sumporne kiseline koncentracije 0,1 mol/dm³, koji je sadržavao različite koncentracije hloridnih jona (5x10⁻² mol/dm³, 1x10⁻² mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻⁴ mol/dm³), tako što je elektroda CuZn24Al5 prethodno stajala 60 minuta u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a, zatim ispirana destilovanom vodom i unošena u radni rastvor.

5.2.3 Rezultati i diskusija

5.2.3.1. Elektrohemijska merenja

Uticaj koncentracije inhibitora

Uticaj koncentracije inhibitora na ponašanje CuZn24Al5 legure ispitivan je u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ sumporne kiseline, u prisustvu različitih koncentracija PMT-a kao inhibitora ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$). Dobijeni rezultati ispitivanja prikazani su na Slici 1 i u Tabeli 2.



Slika 1. Potenciodinamičke polarizacione krive CuZn24Al5 legure u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline, bez i sa dodavanjem različitih koncentracija PMT-a ($v = 1 \text{ mV/s}$)

Sa Slike 1 uočava se pomeranje korozionog potencijala ka pozitivnijim vrednostima sa povećanjem koncentracije PMT u rastvoru (*Pi i ostali, 2023*). Pomeranje potencijala veće je od 85 mV i upućuje na to, da se PMT u kiseloj sredini ponaša kao anodni inhibitor (*El Harrari i ostali, 2023*). Pored toga, sve gustine struja, dobijene polarizacijom legure CuZn24Al5 u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline, u prisustvu različitih koncentracija PMT inhibitora, imaju niže vrednosti (krive 2, 3, 4, 5 i 6) od gustine struje dobijene polarizacijom legure CuZn24Al5 u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline bez inhibitora (kriva 1) (*Fateh i ostali, 2020; Pi i ostali, 2023; Altaf, 2013; Wang i ostali, 2013*).

Iz Tabele 2 jasna je zavisnost OCP koji se uspostavlja na leguri CuZn24Al5 u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline i u prisustvu različitih koncentracija PMT inhibitora. Dobile vrednosti OCP-a CuZn24Al5 legure sa PMT-om, bile su pozitivnije od OCP legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline. Upoređivanjem ovih vrednosti, može se reći, da postoji pomeranje OCP u pozitivnom smeru, što je u skladu sa literaturom (*Matos i ostali, 2004*).

Mehanizam inhibicije se objašnjava stvaranjem polimernog filma, a koji se sastoji od Cu-PMT (*Ye i ostali, 1998; Hrimla i ostali, 2022*).

Rastvaranjem relativno elektronegativnijih cinka i aluminijuma, sadržaj bakra na površini legure se povećava. Anodna reakcija se odigrava prvenstveno prema jednačinama (1) i (3), omogućavajući inhibitoru da formira zaštitni film koji se snažno vezuje za površinu, reagujući sa Cu⁺ jonima, prema sledećoj jednačini (*Szocs i ostali, 2005; Mihit i ostali, 2010; Dahmani i ostali, 2023*):



Mehanizam inhibicije detaljnije je opisan od strane *Dahmani i ostali, 2023*. Oni kažu da se u kiseloj sredini, zbog agresivnosti sredine, površina bakra brzo oksidiše i na taj način postaje pozitivno naelektrisana, što posledično dovodi do privlačenja negativno naelektrisanih sulfatnih jona, rezultirajući negativnim naelektrisanjem površine. Organska jedinjenja mogu biti u kiselim sredinama protonisana, prema sledećoj jednačini:



Protonisani molekuli inhibitora bivaju privučeni negativno naelektrisanom površinom, stvarajući zaštitni sloj na površini materijala, kada dolazi do smanjenja korozione struje, odnosno inhibiranja korozije CuZn24Al5 legure.

Efikasnost inhibicije (IE) se izračunava prema sledećoj jednačini (*Rao i ostali, 2017; Fateh i ostali, 2020; Dahmani i ostali, 2023*):

$$IE (\%) = \frac{(j_{corr} - j_{corr(inh)})}{j_{corr}} \times 100 \quad (7)$$

gde su:

j_{corr} - gustina korozione struje u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline (μA/cm²);

$j_{corr(inh)}$ - gustina korozione struje u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline sa PMT-om (μA/cm²).

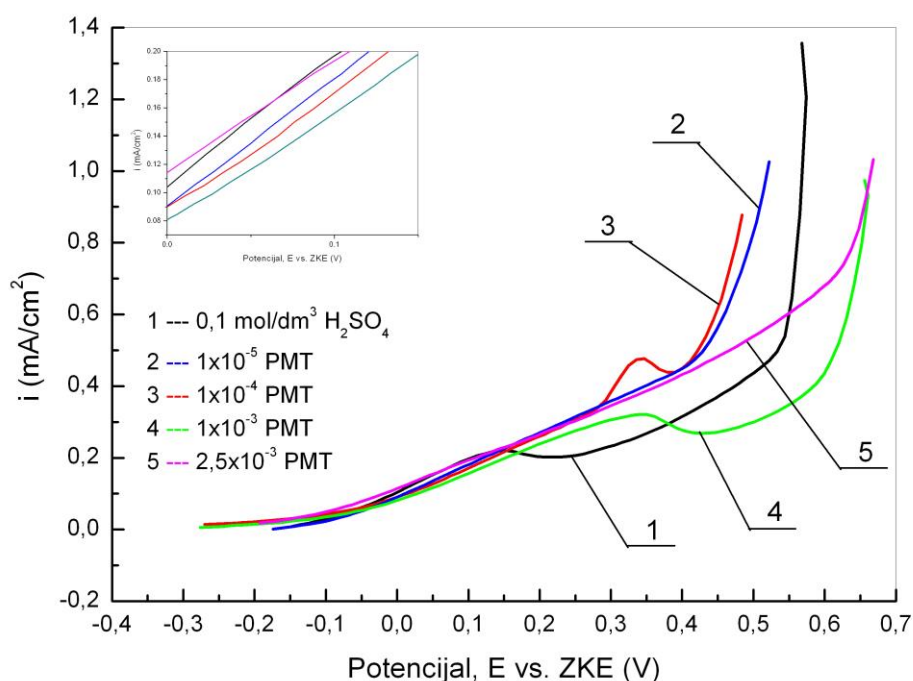
Parametri elektrohemijske korozije CuZn24Al5 legure, kao što su potencijal otvorenog kola (OCP), korozionog potencijal (E_{corr}), gustina korozione struje (j_{corr}), katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a), efikasnost inhibicije (IE), sumirani su u Tabeli 2. Vrednosti za E_{corr} , j_{corr} , β_c i β_a dobijene su na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na Slici 1.

Tabela 2. Parametri korozije CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline bez i sa dodatkom PMT

Koncentracija inhibitora (mol/dm ³)	OCP (V vs. ZKE)	E _{corr} (V vs. ZKE)	j _{corr} (μA/cm ²)	β _c (V/dec)	β _a (V/dec)	IE (%)
/	-0,284	-0,261	55,4	-1,051	0,230	/
1x10 ⁻⁵	-0,185	-0,147	110,0	-0,492	0,664	/
1x10 ⁻⁴	-0,163	-0,150	46,7	-0,503	0,367	15,70
5x10 ⁻⁴	-0,143	-0,134	27,7	-0,408	0,342	50,00
1x10 ⁻³	-0,137	-0,126	24,4	-0,253	0,165	56,00
2,5x10 ⁻³	-0,109	-0,075	30,0	-0,630	0,100	45,80

Najveća efikasnost inhibicije korozije za CuZn24Al5 leguru u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline, postignuta je pri koncentraciji PMT od 1x10⁻³ mol/dm³ (Szocs i ostali, 1999; Bensajjay i ostali, 2003; Szocs i ostali, 2005). Takođe, povećanje koncentracije PMT-a, dovodi do smanjenja efikasnosti inhibicije (Bensajjay i ostali, 2003), što se može objasniti činjenicom, da sa povećanjem koncentracije inhibitora dolazi do bržeg formiranja zaštitnog sloja na površini legure, koji je porozniji, manje kompaktan i sa smanjenim zaštitnim efektom.

Na Slici 2 su prikazani rezultati dobijeni cikličnom voltametrijom, od OCP-a do 1 V u odnosu na ZKE, za CuZn24Al5 leguru u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline u prisustvu različitih koncentracija PMT inhibitora.

**Slika 2.** Anodne polarizacione krive CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline bez i sa dodatkom PMT-a ($v = 10$ mV/s).

Na polarizacionoj krivoj 3, na Slici 2, može se uočiti pik koji potiče od formiranog Cu_2O (Antonijević i Milić, 2009). Ovaj pik nije prisutan na ostalim polarizacionim krivama (Radovanović, 2012; Antonijević i Milić, 2009), zbog relativno brzog formiranja stabilnog zaštitnog filma Cu-PMT pri većim koncentracijama inhibitora (Shaban i ostali, 2016). Takođe, produkti korozije koji se formiraju na površini legure u rastvorima sumporne kiseline veće koncentracije od $0,1 \text{ mol/dm}^3$, ne predstavljaju zaštitni film, već barijeru za difuziju jona i na taj način utiču na smanjenje brzine korozije. Ali u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline ne dolazi do pojave ove vrste barijere, već je površina pod stalnim uticajem korozione sredine, te se zato na krivoj 1, ne može uočiti karakterističan pik od formiranih produkta (De Filippo i ostali, 2019).

Blago povećanje korozione struje se takođe može primetiti na Slici 2, na polarizacionim krivama dobijenim u rastvorima koji sadrže inhibitore, na potencijalima pozitivnijim od $0,4 \text{ V}$, u poređenju sa povećanjem korozione struje dobijene u rastvoru bez inhibitora. Ova pojava se dešava i objašnjava se narušavanjem kompaktnosti Cu-PMT zaštitnog filma i njegovim oštećenjem (Szocs i ostali, 2005). U $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline, u prisustvu inhibitora manjih koncentracija ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) dolazi do narušavanja kompaktnosti zaštitnog filma pri potencijalima većim od $0,4 \text{ V}$, jer je debljina i kompaktnost filma manja (Matos i ostali, 2004; Lalitha i ostali, 2005). Do narušavanja kompaktnosti zaštitnog filma u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline, u prisustvu inhibitora većih koncentracija ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) dolazi pri pozitivnijim potencijalima (većim od $0,6 \text{ V}$), što može da se objasni prirodom nastalog zaštitnog filma na površini CuZn24Al5 legure u prisustvu većih koncentracija PMT, odnosno film je kompaktniji od istog dobijenog u prisustvu manjih koncentracija PMT-a (Matos i ostali, 2004). Pri većim potencijalima (većim od $0,6 \text{ V}$), kriva postaje strmija, što se slaže sa istraživanjem Ye i ostalih, 1998, gde je utvrđeno, da do potpunog uništenja Cu-PMT zaštitnog filma dolazi pri potencijalima većim od $0,6 \text{ V}$, što ukazuje na početak oksidacije PMT-a u rastvoru (Gardić i ostali, 2014; Kozlica i ostali, 2022). Takođe, Slika 1 pokazuje da je najniža vrednost gustine struje dobijena pri koncentraciji PMT od $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (Bensajjay i ostali, 2003; Mihit i ostali, 2006). Pri najnižoj koncentraciji PMT-a, do potencijala od $0,3 \text{ V}$, gustina struje je bila najveća u poređenju sa gustinom struje na krivama polarizacije zabeleženim u rastvorima sa većim koncentracijama inhibitora, što ukazuje na to, da je formiranje zaštitnog filma na površini CuZn24Al5 legure u rastvoru sumporne kiseline relativno sporo, odnosno da je koncentracija inhibitora nedovoljna za inhibiranje korozije (Ye i ostali, 1998; Matos i ostali, 2004; Lalitha i ostali, 2005; Kozlica i ostali, 2021, Kozlica i ostali, 2021a).

Efikasnost inhibicije CuZn24Al5 legure u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline može se izračunati i prema jednačini:

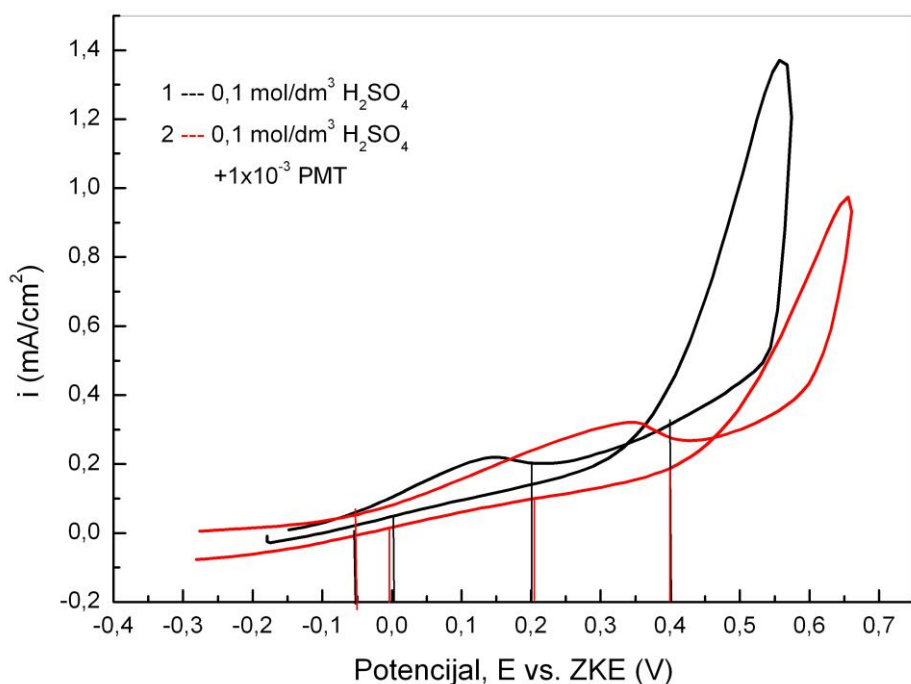
$$IE (\%) = \frac{(A_{corr} - A_{corr(stajanje)})}{A_{corr}} \times 100 \quad (8)$$

gde su:

A_{corr} - površina određena integraljenjem krive dobijene merenjem u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline ($\mu\text{VA/cm}^2$);

$A_{(corr(inh))}$ - površina određena integraljenjem krive dobijene merenjem u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline u prisustvu $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ PMT ($\mu\text{VA/cm}^2$).

Vrednosti za površinu ispod svake krive, dobijene su integraljenjem krivih na Slici 3., u opsegu potencijala od $-0,05 \text{ mV}$ do $0,2 \text{ mV}$ i od 0 mV do $0,4 \text{ mV}$. Rezultati su prikazani u Tabeli 3.



Slika 3. Krive CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline i u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline u prisustvu 1x10⁻³ mol/dm³ PMT ($v = 10 \text{ mV/s}$)

Tabela 3. Efikasnost inhibicije (IE) CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline i u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline u prisustvu 1x10⁻³ mol/dm³ PMT u različitom opsegu potencijala

Vreme trajanja predtretmana (min)	Opseg potencijala (V vs. ZKE)	Površina dobijena integraljenjem ($\mu\text{VA}/\text{cm}^2$)	Efikasnost inhibicije (%)
0	-0,05 - 0,2	0,03433	/
60	-0,05 - 0,2	0,028378	17,34
0	0 - 0,4	0,078587	/
60	0 - 0,4	0,067553	14,04

Dobijene vrednosti efikasnosti inhibicije (IE) dobijene integraljenjem krivih na Slici 3., u opsegu potencijala od -0,05 mV do 0,2 mV i u opsegu od 0 do 0,4 V i upoređivanjem sa vrednostima dobijenim u Tabeli 2, ukazuju na činjenicu da je PMT najefikasniji kao inhibitor u blizini korozionog potencijala.

Adsorpciona izoterma

Merenja potenciodinamičke polarizacije dala su rezultate za određivanje mehanizama adsorpcije. Određena je izoterma adsorpcije koja najbolje odgovara dobijenim podacima. Rezultati istraživanja su pokazali, da se adsorpcija inhibitora na površini CuZn24Al5 legure najbolje može opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom (*Yu i ostali, 2003; Dahmani i ostali, 2023*). Lengmirova adsorpciona izoterma je formulisana korišćenjem sledećih odnosa (*Mihit i ostali, 2006; Radovanović, 2012; Fateh i ostali, 2020; Dahmani i ostali, 2023*):

$$\frac{IE}{1-IE} = A \cdot c \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} = K \cdot C \quad (9)$$

gde su:

K - adsorpciona konstanta ravnoteže,

ΔG - Gibsova slobodna energija adsorpcije (J/mol),

c - koncentracija PMT (mol/dm³),

IE - efikasnost inhibicije (%).

Jednačina (9) se može predstaviti na sledeći način:

$$\frac{c}{IE} = \frac{1}{K} + c \quad (10)$$

Adsorpciona konstanta K se može izraziti sledećom jednačinom:

$$K = \frac{1}{55.55} e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad (11)$$

$$\ln K - \ln\left(\frac{1}{55.55}\right) = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (12)$$

$$-\Delta G = \left(\ln K - \ln\left(\frac{1}{55.55}\right)\right) \times RT \quad (13)$$

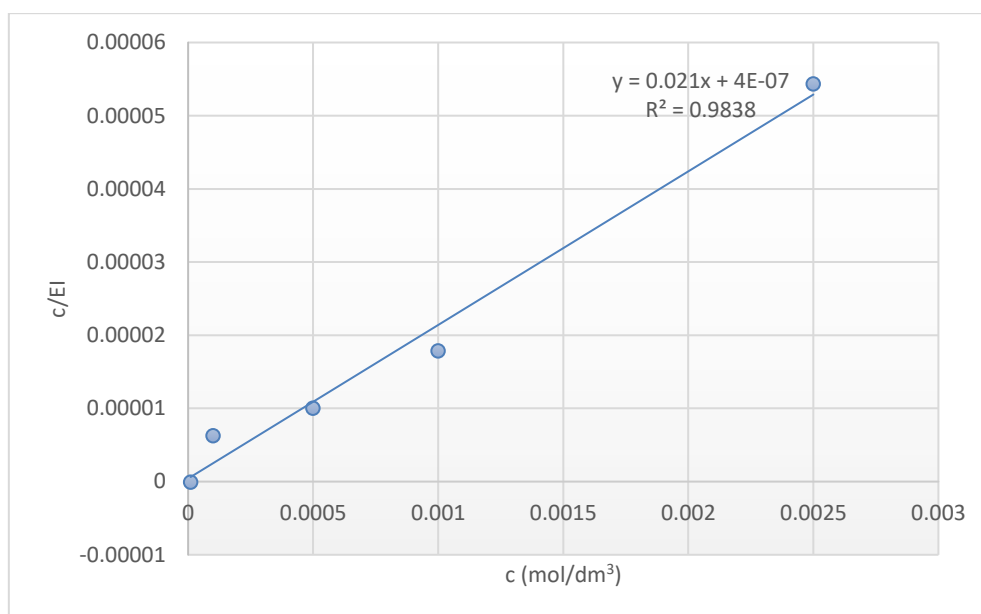
gde su:

R - univerzalna gasna konstanta (J/molK),

T - temperatura (293 K).

Na osnovu jednačine (10) i Slike 4 izračunata je adsorpciona konstanta K. Gibsova slobodna energija adsorpcije PMT u u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline izračunava se na osnovu jednačine (13). Izračunata vrednost Gibsove slobodne energije adsorpcije PMT-a u rastvoru natrijum-sulfata bila je $\Delta G = -45,67$ kJ/mol. Dobijena vrednost ΔG ukazuje na spontanu adsorpciju PMT na površinu CuZn24Al5 legure. Takođe, na osnovu vrednosti Gibsove slobodne energije, može se zaključiti, da se na površini CuZn24Al5 legure u kiselom 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline, odigrava hemisorpcija PMT inhibitora (*Bensajjay i ostali, 2003; Fateh i ostali, 2021; Yin i ostali, 2021; Yu i ostali, 2003; Wang i ostali, 2023; Dahmani i ostali, 2023*). *Dahmani i ostali, 2023*, dodatno objašnjavaju fenomen hemisorpcije u slučajevima kada inhibitor sadrži atom kiseonika i benzenov prsten, što je slučaj kod PMT-a. U slučaju PMT-a kao inhibitora se osim mehanizma stvaranja zaštitnog filma na površini legure, a usled veze između negativno naelektrisane površine i pozitivno (protonisanog) atoma inhibitora, dodatno vezuje inhibitor preko „usamljenog“ elektronskog para koji potiče od atoma kiseonika i π elektona iz benzenovog prstena, koji mogu da popune vakansije u „d“ orbitali atoma bakra, što dovodi do fenomena hemisorpcije.

Takođe, može doći i do transfera elektrona iz „d“ orbitale metala bakra u orbitale inhibitora koje su nesparene, što još dodatno ojačava adsorpcionu vezu.



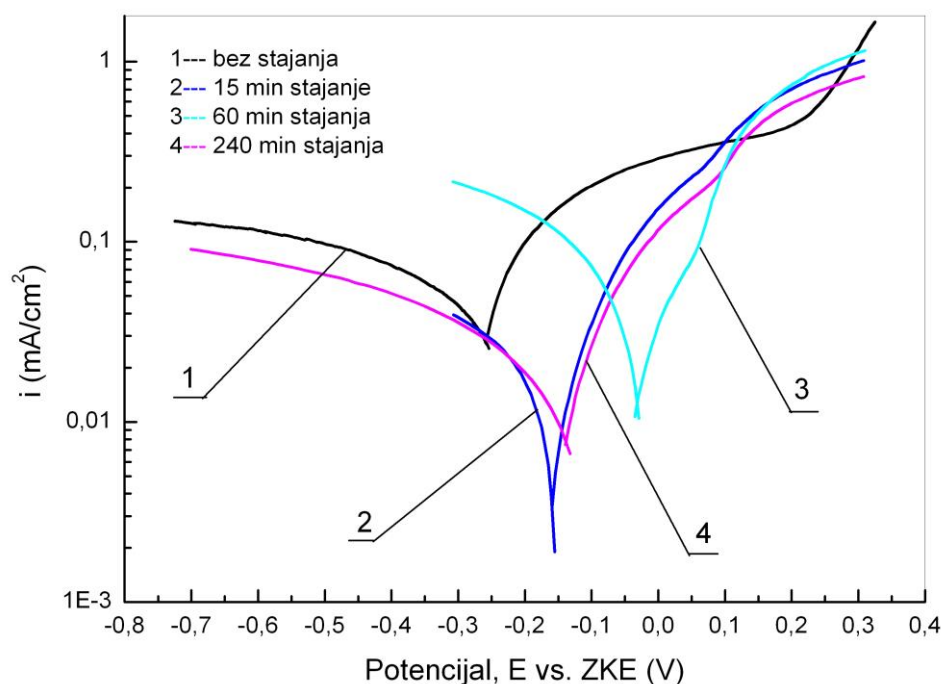
Slika 4. Lengmirova adsorpciona izoterma

Uticaj predtretmana

Uticaj predtretmana, odnosno vremena stajanja, ispitivan je potapanjem CuZn24Al5 elektrode u 0,017 mol/dm³ rastvor PMT-a određeno vreme (15 min, 60 min i 240 min). Nakon toga, elektroda je izvađena, isprana destilovanom vodom i alkoholom i premeštena u elektrohemijsku ćeliju gde je određen OCP, nakon čega je usledilo ispitivanje polarizacije u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline. Rezultati ovih eksperimenata su prikazani na Slici 5 i u Tabeli 4. Na osnovu zabeleženih vrednosti, može se reći da su OCP nakon potapanja u rastvor inhibitora tokom 15 min, 60 min i 240 min (-0,162 V, -0,054 V, -0,153 V) znatno pozitivniji u odnosu na vrednosti OCP-a dobijene bez predtretmana, odnosno, da formirani film Cu-PMT ima pozitivnije potencijale u odnosu na CuZn24Al5 leguru u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline. Sa Slike 5 se može videti da su najniže gustine struje dobijene kada je CuZn24Al5 legura bila potopljena u rastvor inhibitora u trajanju od 60 min. Ovo zapažanje podržava činjenicu, da se debljina Cu-PMT zaštitnog filma formiranog na površini legure povećava sa vremenom (*Szocs i ostali, 1999; Khatia i ostali, 2011; Yin i ostali, 2021*), ali i da je primetno smanjenje efikasnosti inhibicije formiranog zaštitnog filma sa vremenom stajanja većim od optimalnog (*Sisso i ostali, 2020*).

Analizom rezultata prikazanih na Slikama 1 i 5, može se zaključiti, da se gustine struje u slučaju kada je elektroda prethodno tretirana u rastvoru inhibitora u trajanju od 15 minuta ne razlikuju značajno od gustine struje kada je CuZn24Al5 legura je bila u rastvoru PMT-a. Navedeno takođe podržava tvrdnju da se Cu-PMT zaštitni sloj formira sporije u kiselim rastvorima (*Kozlica i ostali, 2021*) iz razloga što je proces inhibicije definisan procesom hemisorpcije, koji je sporiji (*Papavinasam, 1999; Popoola, 2018; Kokalj, 2022*).

Međutim, efikasnost inhibicije je bila veća sa vremenima stajanja od 60 min i 240 min, u poređenju sa maksimalnom vrednošću efikasnosti inhibicije zabeleženom u rastvorima sa prisutnim inhibitorom. Ovo zapažanje podržava činjenicu, da se debljina Cu-PMT zaštitnog filma formiranog na površini legure, vremenom povećava (*Matos i ostali, 2004; Lalitha i ostali, 2005; Khatia i ostali, 2011; Yin i ostali, 2021*).



Slika 5. Potenciodinamičke polarizacione krive CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline: bez i sa različitim vremenom predtretmana

Efikasnost inhibicije (IE) se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$IE (\%) = \frac{(j_{corr} - j_{corr(stajanje)})}{j_{corr}} \times 100 \quad (14)$$

gde su:

j_{corr} - gustina korozijske struje dobijena u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline bez predtretmana ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$),

$j_{corr(stajanje)}$ - gustina korozijske struje dobijena u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline nakon predtretmana u 0,017 mol/dm³ PMT rastvoru ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Parametri elektrohemijske korozijske CuZn24Al5 legure, kao što su potencijal otvorenog kola (OCP), korozijski potencijal (E_{corr}), gustina korozijske struje (j_{corr}), katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a) i efikasnost inhibicije (IE), takođe su prikazani u Tabeli 4. Vrednosti za E_{corr} , j_{corr} , β_c i β_a , dobijene su na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na Slici 5.

Tabela 4. Elektrohemijski parametri CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline, bez i sa predtretmanom

Vreme trajanja predtretmana (min)	OCP (V vs. ZKE)	E _{corr} (V vs. ZKE)	j _{corr} (μA/cm ²)	β _c (V/dec)	β _a (V/dec)	IE (%)
0	-0,284	-0,261	55,4	-1,0511	0,2299	/
15	-0,162	-0,200	20,4	-0,5524	0,1681	63,18
60	-0,054	-0,032	19,6	-0,0945	0,1146	64,62
240	-0,30	-0,134	20,2	-0,6462	0,2023	63,54

Uticao koncentracije hloridnih jona

Elektrohemijsko ponašanje CuZn24Al5 legure ispitano je u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline koji je sadržavao različite koncentracije hloridnih jona (1x10⁻⁴ mol/dm³, 1x10⁻³ mol/dm³, 1x10⁻² mol/dm³ i 5x10⁻² mol/dm³), a nakon 60 min stajanja u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a. Dobijeni rezultati su prikazani na Slici 6 i u Tabeli 5.

Sa Slike 6 može se videti, da povećanje koncentracije hloridnih jona dovodi do pomeranja potencijala CuZn24Al5 legure u negativnom smeru (Altaf, 2013; Yanga i ostali, 2023) nakon 60 minuta stajanja u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT-a. Gustine struja su veće u rastvorima sa većom koncentracijom hloridnih jona (1x10⁻² mol/dm³ Cl⁻ i 5x10⁻² mol/dm³ Cl⁻) u poređenju sa gustinom struje u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline merenom pod istim uslovima, što je u saglasnosti sa literaturom, gde se navodi, da se kisela sredina i sredina sa prisustvom hloridnih jona smatraju najagresivnijim korozionom sredinama za bakar (Fateh i ostali, 2020; Yang i ostali, 2023). Međutim, značaj procesa predtretmana legure u rastvoru PMT inhibitora, može se jasno videti poređenjem rezultatima dobijenih elektrohemijskim merenjema CuZn24Al5 legure u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline bez predtretmana i nakon 60 minuta predtretmana.

Efikasnost inhibicije (IE) (%), primenom predtretmana, izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$IE_{j_{corr}} (\%) = \frac{(j_{corr(H_2SO_4)} - j_{corr(stajanje)})}{j_{corr(H_2SO_4)}} \times 100 \quad (15)$$

gde su:

IE_{j_{corr}} - efikasnost inhibicije primenom predtretmana (%),

j_{corr(H₂SO₄)} - gustina korozione struje dobijena u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline (μA/cm²),

j_{corr(stajanje)} - gustina korozione struje dobijena u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline bez i u prisustvu različitih koncentracija hloridnih jona, nakon vremena stajanja od 60 min u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT (μA/cm²).

Efikasnost inhibicije stajanjem (IE), uzimajući u obzir uticaj prisustva hloridnih jona, izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$IE_{j_{corr}} (\%) = \frac{(j_{corr(stajanje)(H_2SO_4)} - j_{corr(stajanje)(Cl)})}{j_{corr(stajanje)(H_2SO_4)}} \times 100 \quad (16)$$

gde su:

$IE_{j_{corr}}$ - efikasnost inhibicije stajanjem, uzimajući u obzir uticaj prisustva hloridnih jona (%),

$j_{corr(stajanje)(H_2SO_4)}$ - gustina korozijske struje dobijena u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline, nakon vremena stajanja od 60 min u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT ($\mu A/cm^2$),

$j_{corr(stajanje)(Cl)}$ - gustina korozijske struje dobijena u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline bez i u prisustvu različitih koncentracija hloridnih jona, nakon vremena stajanja od 60 min u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT ($\mu A/cm^2$).

Takođe, prikazan je i kumulativni efekat predtretmana i hloridnih jona, u vidu stepena smanjenja efikasnosti inhibicije/stepen dodatne inhibicije, usled prisustva hloridnih jona, koji se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$S_{j_{corr}} (\%) = IE_{j_{corr}} (\%) - \frac{(j_{corr(H_2SO_4)} - j_{corr(stajanje)(Cl)})}{j_{corr(H_2SO_4)}} \times 100 \quad (17)$$

gde su:

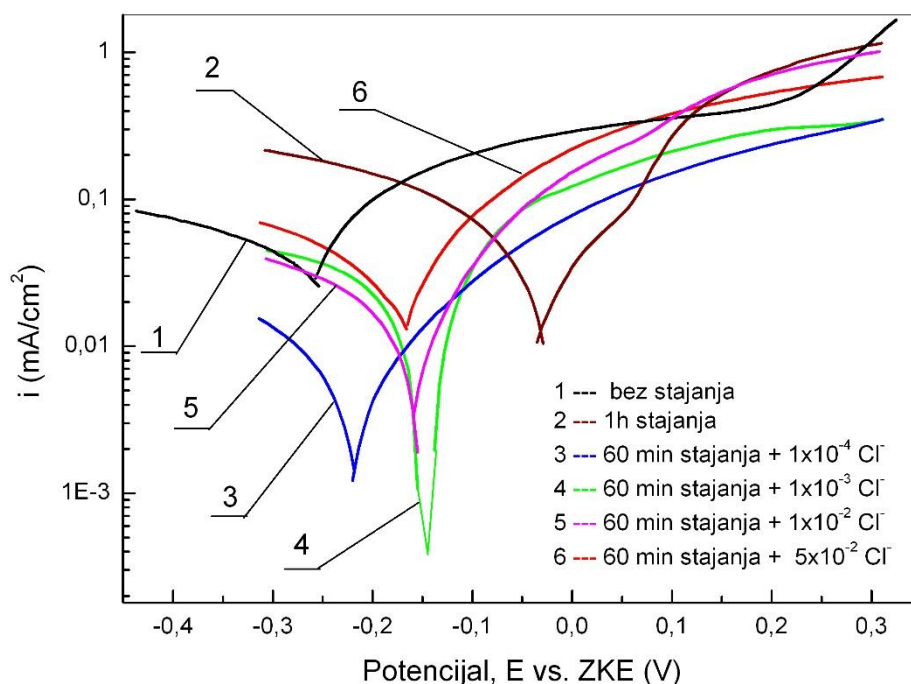
$S_{(j_{corr})}$ - stepen smanjenja efikasnosti inhibicije/stepen dodatne inhibicije zbog prisustva hloridnih jona (%),

$IE_{j_{corr}}$ - efikasnost inhibicije prema jednačini (16), koji se izračunava u odnosu na korozijsku struju dobijenu u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline bez prisustva hloridnih jona (%),

$j_{corr(H_2SO_4)}$ - gustina korozijske struje dobijena u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline bez predtretmana ($\mu A/cm^2$),

$j_{(corr(stajanje)(Cl))}$ - gustina korozijske struje dobijena u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline sa različitim koncentracijama hloridnih jona, a nakon vremena stajanja od 60 min u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT ($\mu A/cm^2$).

Parametri elektrohemijske korozijske CuZn24Al5 legure, kao što su potencijal otvorenog kola (OCP), korozijski potencijal (E_{corr}), gustina korozijske struje (j_{corr}), katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a) i stepen smanjenja efikasnosti inhibicije/stepen dodatne inhibicije zbog prisustva hloridnih jona (S), predstavljeni su u Tabeli 5. Vrednosti za E_{corr} , j_{corr} , β_c i β_a dobijene su na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na Slici 6.



Slika 6. Potenciodinamičke polarizacione krive CuZn24Al5 legure u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline u prisustvu različitih koncentracija hloridnih jona, nakon predtretmana ($v = 1 \text{ mV/s}$)

Tabela 5. Parametri elektrohemijske korozije CuZn24Al5 legure u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru sumporne kiseline bez i u prisustvu hloridnih jona, bez i sa predtretmanom

Konc. hloridnih jona (mol/dm^3)	OCP (V vs. ZKE)	E_{corr} (V vs. ZKE)	j_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	IE* (%)	IE** (%)	S (%)
bez predtretmana								
/	-0,284	-0,261	55,4	-1,051	0,2299	/	/	/
Sa predtretmanom								
/	-0,054	-0,032	19,6	-0,094	0,115	64,62	/	/
1×10^{-4}	-0,211	-0,216	5,70	-0,217	0,168	89,71	70,92	25,09
1×10^{-3}	-0,152	-0,149	17,6	-0,306	0,148	68,23	10,20	3,61
1×10^{-2}	-0,160	-0,155	20,0	-0,481	0,168	63,90	n.p.	-0,72
5×10^{-2}	-0,175	-0,168	34,0	-0,448	0,186	38,63	n.p.	-25,99

n.p.-nije primenljivo

* IE prema jednačini (15); ** IE prema jednačini (16)

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 5, može se zaključiti da prisustvo hloridnih jona ima uticaj na smanjenje efikasnosti inhibicije primenom predtretmana stajanjem CuZn24Al5 legure u 0,017 mol/dm³ rastvoru PMT za koncentracije hloridnih jona koje su veće od 1x10⁻² mol/dm³, zbog postojanja najagresivnije korozione sredine za bakar, dok kod manjih koncentracija dolazi do pojave inhibitorskog svojstva hloridnih jona, a usled moguće interakcije hloridnih jona sa molekulima inhibitora (Alonso i ostali, 2016).

5.3 Zaključak

Polarizaciona merenja su pokazala, da sa povećanjem koncentracije PMT-a, gustina anodne struje oko korozionog potencijala opada, što ukazuje da se PMT ponaša kao dobar inhibitor korozije CuZn24Al5 legure u kiseloj sredini.

Pomeranje OCP je veće od -85 mV, što upućuje na činjenicu da je PMT u kiseloj sredini inhibitor anodnog tipa.

Izračunata vrednost Gibsove slobodne energije adsorpcije PMT-a u rastvoru natrijum-sulfata bila je -45,67 kJ/mol, što ukazuje na spontanu adsorpciju PMT na površini CuZn24Al5 legure i može se reći, da se na površini CuZn24Al5 legure u kiselom 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline odigrava hemisorpcija PMT inhibitora.

Predtretman stajanjem CuZn24Al5 legure u 0,017 mol/dm³ rastvor inhibitora, pokazalo je da ima uticaj na smanjenje gustine korozione struje, jer su vrednosti korozionih struja bile manje nego korozione struje dobijene u rastvorima sa prisutnim inhibitorom, osim za vreme predtretmana od 15 minuta kada su vrednosti gustina korozionih struja bile slične. Navedeno upućuje na činjenicu da se debljina Cu-PMT zaštitnog filma formiranog na površini legure povećava sa vremenom.

Efikasnost inhibicije formiranog filma se smanjuje u agresivnoj korozionoj sredini, 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline i prisutnim koncentracijama hloridnih jona većim od 1x10⁻² mol/dm³, dok u 0,1 mol/dm³ rastvoru sumporne kiseline i prisutnim koncentracijama hloridnih jona manjim od 1x10⁻² mol/dm³, dolazi do pojave inhibitorskog svojstva hloridnih jona, a usled moguće interakcije sa molekulima inhibitora PMT-a.

5.4 Literatura

Alonso C., Caserob E., Romanc E., Camposa S.F.P., De Meled M.F.L., Effective inhibition of the early copper ion burst release by purine adsorption in simulated uterine fluids, *Electrochimica Acta*, 2016, 189 54-63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.093>.

Altaf F., Effect of Inhibitors on the Corrosion of Copper and its Alloys by Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry, Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, Quaid-i-Azam University, Islamabad, Pakistan, 2013.

Antonijevic M.M., Milic S.M., Electrochemical behavior of Cu₂₄Zn₅Al alloy in alkaline medium in the presence of chloride ions and benzotriazole, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 118, 2-3, 385-391. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.004>.

Antonijevic M.M., Milic S.M., Serbula S.M., Bogdanovic G.D., The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu₃₇Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 3693-3701. doi:10.1016/j.electacta.2005.01.023

Bensajjay F., Alehyen S., El Achouri M., Kertit S., Corrosion inhibition of steel by 1-phenyl 5-mercapto 1,2,3,4- tetrazole in acidic environments (0.5M H₂SO₄ and 1/3M H₃PO₄), *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2003, 50 (6), 402-409. DOI 10.1108/00035590310501558.

Dahmani K., Galai M., Ech-Chebab A., Al-Zaqri N., Ouakki M., Elgendy A., Ez-Zriouli R., Kim S.C., Touhami M.E., Cherkaoui M., Investigating the Inhibitory Properties of Cupressus sempervirens Extract against Copper Corrosion in 0.5 M H₂SO₄: Combining Quantum (Density Functional Theory Calculation-Monte Carlo Simulation) and Electrochemical-Surface Studies, *ACS Omega*, 2023, 8, 24218-24232. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00589>.

De Filippo B., Brotzu A., Natali S., Corrosion Behavior of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy in Controlled Environments, *NANOINNOVATION*, 2019, AIP Conf. Proc. 2257, 020013-1-020013-7. <https://doi.org/10.1063/5.0024692>.

El Harrari S., Ayoub S., Takky, D., Naimi Y., Electrochemical Investigation of Terbinafine (C₂₁H₂₅N) as a Corrosion Inhibitor for Copper in a Molar Sulfuric Acid Solution, *Egypt. J. Chem.*, 2023, 66, 6, 487 – 492. DOI: 10.21608/EJCHEM.2023.204665.7835.

El-Warraky A.A., The effect of sulphide ions on the corrosion inhibition of copper in acidic chloride solutions, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2003, 50, 40-46. <https://doi.org/10.1108/00035590310456289>.

Fateh A., Aliofkhaezai M., Rezvanian A.R., Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arab. J. Chem.*, 2020, 13, 481-544. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>.

Gardić V., Gupta V., Antonijević M., Corrosion behaviour of Cu₂₄Zn₅Al alloy in a sodium tetraborate solution in the presence of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole, *Indian J. Chem. Technol.*, 2014, 21, 350-358. <https://doi.org/10.56042/ijct.v21i5-6.6473>.

Gomma G.K., Effect of azole compounds on corrosion of copper in acid medium, *Mater. Chem. Phys.*, 1998, 56, 27-34.

Hrimla M., Bahsis L., Laamari M.R., Julve M., Stiriba S.E., An Overview on the Performance of 1,2,3-Triazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Metal Surfaces, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23, 16. <https://doi.org/10.3390/ijms23010016>.

Hussein W.A., Ahmed A.S.I., Ghanem W.A., Gaber G.A., Studies of Corrosion and Electrochemical Behavior of Cu-Zn Alloys in H₂SO₄ and HNO₃ Acid Solutions, *Journal of Metallurgical Engineering (ME)*, 2015, 5, 27-37. doi: 10.14355/me.2016.05.003.

Jomy J., Sharma S., Prabhu P.R., Prabhu D., Corrosion Behavior of EN18 Steel and Copper in the Sulfuric Acid Medium for As-Bought and Annealed Materials, *JMEPEG*, 2023, 32, 8247-8261. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07698-0>.

Kanzaki Y., Bruckenstein S., Anodic Dissolution of Copper in Oxygenated Sulfuric Acid Solution as Examined by Rotating Ring-Disk Electrode, *Electrochemistry*, 2013, 81 (7) 547552, <http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.81.547>

Khiatia Z., Othmanc A.A., Morenoa M.S., Bernarda M.C., Joireta S., Suttera E.M.M., Viviera V., Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole, *Corros. Sci.*, 2011, 53, 3092-3099. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042>.

Kokalj A., Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed?, *Corrosion Science*, 2022, 196, 109939. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109939>.

Kozlica D.K., Ekar J., Kovač J., Milošev I., Roles of Chloride Ions in the Formation of Corrosion Protective Films on Copper, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, 168, 031504.

Kozlica D.K., Kokalj A., Milosev I., Synergistic effect of 2-mercaptobenzimidazole and octylphosphonic acid as corrosion inhibitors for copper and aluminium - An electrochemical, XPS, FTIR and DFT study, *Corros. Sci.*, 2021a, 182, 109082. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109082>.

Kozlica D.K., Kokalj A., Milosev I., Corrosion inhibition of copper and aluminium by 2-mercaptobenzimidazole and octylphosphonic acid - Surface pre-treatment and method of film preparation, *Electrochim. Acta*, 2022, 431, 141154. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141154>.

Lalitha A., Ramesh S., Rajeswari S., Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochim. Acta*, 2005, 51, 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.003>.

Matos J.B., Pereira L.P., Agostinho S.M.L., Barcia O.E., Cordeiro G.G.O., D'Elia E., Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 570, 91-94. doi:10.1016/j.jelechem.2004.03.020.

Mihit M., Laarej K., El Makarim H.A., Bazzi L., Salghi R., Hammouti B., Study of the inhibition of the corrosion of copper and zinc in HNO₃ solution by electrochemical technique and quantum chemical calculations, *Arab. J. Chem.*, 2010, 3, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2009.12.009>.

Munawaroh H.S.H., Sunarya Y., Anwar B., Priatna E., Risa H., Koyande A.K., Show P.L., Protoporphyrin Extracted from Biomass Waste as Sustainable Corrosion Inhibitors of T22 Carbon Steel in Acidic Environments, *Sustainability*, 2022, 14, 3622. <https://doi.org/10.3390/su14063622>.

Papavinasam S., Canmet Materials Technology Laboratory, Ottawa, Ontario, Canada, 59 Corrosion Inhibitors, Minister of Natural Resources, Canada, 1999, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie. ISBN 0-471-15777-5 © 2000 John Wiley & Sons, Inc.

Pi J., Chen M., Chen T., Wang Q., Cheng S., Fu C., Corrosion inhibition effect of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole on nickel-aluminum bronze in seawater: A combined experimental and theoretical study, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2023, 666, 131354. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131354>.

Pietrzykowski M., Krzaklewski W., Chapter 27 - Reclamation of Mine Lands in Poland, *Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation*, 2018, 493-513. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812986-9.00027-0>.

Popoola L.T., Progress on pharmaceutical drugs, plant extracts and ionic liquids as corrosion inhibitors, *Helyon*, 2018, Article Nowe 01143. <https://doi.org/10.1016/j.helyon.2019.e01143>.

Qafsaou W., Blanc C., Peabeare N., Srhiri A., Mankowski G., Study of different triazole derivative inhibitors to protect copper against pitting corrosion, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 8, 959-966.

Rached S., Mzioud K., Habsaoui A., Galai M., Dahmani K., Ouakki M., EL Fartah S., Dkhireche N., Ebn Touhami M., Inhibition of Copper Corrosion in Sulfuric Acid by Mentha Pulegium L, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2024, 42, 137-153.

Radovanović M., Influence of Organic Inhibitors on Corrosion Behavior of Brass in Sodium Sulfate Solution, Ph.D. Thesis, University of Belgrade - Technical Faculty Bor, Bor, Serbia, 2012.

Rao B.V.A., Reddy M.N., Formation, characterization and corrosion protection efficiency of self-assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection, *Arab. J. Chem.*, 2017, 10, S3270-S3283. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.026>.

Sameh S.A., Salih I.K., Alwash S.H., Al-Waisty A., Corrosion of Copper in Deaerated and Oxygenated 0.1M H₂SO₄ Solutions under Controlled Conditions of Mass Transfer, *Eng. & Tech. Journal*, 2009, 27, 5. <https://doi.org/10.30684/etj.27.5.13>.

Sathish S., Mallik U.S., Raju T.N., Corrosion Behavior of Cu-Zn-Ni Shape Memory Alloys, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2013, 1, 49-54. <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2013.12010>.

Shaban A., Vastag G., Pilbáth A., Kék I., Nyikos L., Electrochemical study of copper corrosion inhibition in acidic environment by 5-(4'-isopropylbenzylidene)-2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2016, 7, 7. 2572-2582.

Sisso O., Dor S., Eliyahu D., Sabatani E., Eliaz N., Corrosion inhibition of copper in ferric chloride solutions with organic inhibitors, *Materials Degradation*, 2020, 4, 38. <https://doi.org/10.1038/s41529-020-00139-0>.

Szocs E., Vastag G., Shaban A., Kalman E., Electrochemical behavior of an inhibitor film formed on copper surface, *Corros. Sci.*, 2005, 47, 893-908. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.029>.

Szocs E., Vastag G., Shaban A., Konczos G., Kalman E., Investigation of copper corrosion inhibition by STM and EQCM techniques, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, 29, 1339-1345.

Tan B., Zhang S., Qiang Y., Li W., Liu, H., Xu C., Chen S., Insight into the corrosion inhibition of copper in sulfuric acid via two environmentally friendly food spices: Combining experimental and theoretical methods, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 286, 110891. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110891>.

Thaci V., Hoti R., Berisha A., Bogdanov J., Corrosion study of copper in aqueous sulfuric acid solution in the presence of (2E,5E)-2,5-dibenzylidenecyclopentanone and (2E,5E)-bis[(4-dimethylamino)benzylidene]cyclopentanone: Experimental and theoretical study, *Open Chemistry*, 2020, 18, 1412-1420. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0172>.

Wang J.L., Wu Y.G., Liu J., Effectiveness of Corrosion Inhibitors on Bronze and Cast Iron with Prefilming Treatment, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 4631-4640.

Yanga J., Zenga Y., Zhua, M. Liub, L., Mengc Y., Chena Y., Maod S., Study on effect of chloride and temperature on corrosion behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2023, 18, 100132. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100132>.

Ye X.R., Xin X.Q., Zhu J.J., Xue Z.L., Coordination compound films of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole on copper surface, *Appl. Surf. Sci.*, 1998, 135, 307-317.

Yin M., Li Z., Xiao Z., Pang Y., Li Y., Shen Z., Corrosion behavior of Cu-Al-Mn-Zn-Zr shape memory alloy in NaCl solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2021, 31, 1012-1022. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65557-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65557-7).

Yoo K., Park Y., Choi S., Park I., Improvement of Copper Metal Leaching in Sulfuric Acid Solution by Simultaneous Use of Oxygen and Cupric Ions, *Metals*, 2020, 10, 721. doi:10.3390/met10060721.

Yu P., Liao D.M., Luo Y.B., Chen Z.G., Studies of Benzotriazole and Tolytriazole as Inhibitors for Copper Corrosion in De-ionized Water, *Corrosion*, 2003, 59, 314-318.

6. ZAKLJUČAK

Ispitivanje 1 – fenil – 5 – merkpto – tetrazola kao mogućeg inhibitora korozije CuZn24Al5 legure u tri različite korozivne sredine (alkalnoj sredini, odnosno vodenom rastvoru natrijum-tetraborata, neutralnoj sredini, odnosno vodenom rastvoru natrijum-sulfata i kiseloj sredini, odnosno vodenom rastvoru sumporne kiseline) dalo je pozitivne rezultate, odnosno ispitivano organsko jedinjenje se ponaša kao inhibitor ispitivane legure u sve tri korozivne sredine.

Najveći stepen inhibicije u sve tri sredine postignut je pri koncentraciji PMT inhibitora od 1×10^{-3} mol/dm³.

Efikasnost inhibicije iznosila je 76,92 %, 66,10 % i 56,00 % u alkalnoj, neutralnoj i kiseloj sredini, respektivno.

PMT se u alkalnoj i neutralnoj sredini ponaša kao mešoviti tip inhibitora, dok se u kiseloj sredini, zbog pomeranje OCP-a u anodnom smeru bilo veće od 85 mV, inhibitor ponaša kao anodni tip.

Prisustvo hloridnih jona u svim ispitivanim korozivnim sredinama pokazalo je inhibitorski efekat za niže koncentracije.

Rezultati istraživanja su pokazali da se adsorpcija inhibitora na površini CuZn24Al5 legure najbolje može opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom u svim ispitivanim korozivnim sredinama.

Dobijene vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije PMT-a za sve ispitivane korozivne sredine ukazuju na spontanu adsorpciju PMT na površinu CuZn24Al5 legure gde se odigrava hemisorpcija PMT inhibitora.

Stajanjem CuZn24Al5 legure u rastvoru inhibitora (predtretman) dovodi do smanjenja korozivne struje u ispitivanim rastvorima. Stepenn inhibicije dobijen predtremanom je veći u poređenju sa stepenom inhibicije dobijen u rastvorima gde je PMT-a bio prisutan u optimalnoj koncentraciji (1×10^{-3} mol/dm³).

Na osnovu svih prikazanih rezultata može se doći do zaključka da se ispitivano jedinjenje može upotrebiti kao inhibitor korozije CuZn24Al5 legure u alkalnoj, neutralnoj i kiseloj sredini.

7. BIOGRAFIJA

Vojka R. Gardić (devojačko Andrejević) rođena je 03.11.1971. godine u Negotinu. Osnovnu i srednju školu završila je u Negotinu. Osnovne akademske studije upisala je 1990. godine na Univerzitetu u Beogradu- Tehnički fakultet u Boru, smer: neorganska hemijska tehnologija, gde je i diplomirala 1996. godine sa prosečnom ocenom 8,03 i ocenom 10 na diplomskom radu.

U Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, radi od 2000 godine, na poslovima istraživanja, razvoja i primene novih tehnologija u procesima: galvanska zaštita materijala, tretmana čvrstih i tečnih otpadnih materijala, ispitivanja i projektovanja u oblasti zaštite životne sredine.

Angažovana je kao odgovorno lice dela projekta međunarodne saradnje: "Introduction of an integrated system of environmental analysis and advanced utilization of metal to secure the sustainable use of mineral resources in the Republic of Serbia (E-Cube)" sa The Japan International Cooperation Agency (JICA), implementiran u periodu od 2015. do 2020. godine.

Vojka R. Gardić aktivno učestvuje kao član tima na više projekata međunarodne saradnje i projektima na teritoriji Republike Srbije:

1. "Romania Serbia NETwork for assessing and disseminating the impact of copper mining activities on water quality in the cross-border area" through Interreg - IPA CBC Program, 2019. - 2021. godina.
2. "Cadastre of Mining Waste" in Republic of Serbia, 2017. - 2020. godina.
3. Mining and Metallurgy Institute Bor contracted with DMT GmbH & Co. KG as lead partner and seven other partners from EU on realization of Project "Calcification and Sorting of Radium-Rich Phosphogypsum Tailings" through EIT RAW MATERIALS, 2018. - 2019. godina.
4. „The Impact of Mining Waste from RTB Bor on the Pollution of Surrounding Water Systems with the Proposal of Measures and Procedures for Reduction the Harmful Effects on Environment". Projekat tehnološkog razvoja (MNTR.37001), 2011. - 2019. godina.
5. "Management of Mining Waste - Tailing Dump at the Region of Bor" with the Japan International Cooperation Agency (JICA). Partner: Akita University Japan, 2010. - 2012. godina.

8. SPISAK NAUČNIH RADOVA PROISTEKLIH IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

1. **Gardić V.**, Gupta V., Antonijević, M., Corrosion behaviour of Cu₂₄Zn₅Al alloy in a sodium tetraborate solution in the presence of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole, *Indian J. Chem. Technol.*, 2014, 21, 350-358. <https://doi.org/10.56042/ijct.v21i5-6.6473>.
2. **Gardić V.**, Tasić Ž.Z., Petrović M.B., Mihajlović, Radovanović M.B., Antonijević M.M., Corrosion Behavior of the Cu₂₄Zn₅Al Alloy in Sodium Sulfate Solution in the Presence of 1-Phenyl-5-mercaptotetrazole, *Metals*, 2023, 13 (11) 1863. <https://doi.org/10.3390/met13111863>.

Prilog 1.

Izjava o autrostvu

Ime i prezime autora: Vojka Gardić

Broj indeksa: 14/14

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

**ISPITIVANJE 1 – FENIL – 5 – MERKAPTO – TETRAZOLA KAO INHIBITORA
KOROZIJE CuZn24Al5 U VODENIM SREDINAMA**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

U Boru _____

Potpis autora

Prilog 2.

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije
doktorskog rada**

Ime i prezime autora: Vojka Gardić

Broj indeksa: 14/14

Studijski program: Tehnološko inženjerstvo

Naslov rada: ISPITIVANJE 1 – FENIL – 5 – MERKAPTO – TETRAZOLA KAO
INHIBITORA KOROZIJE CuZn24Al5 U VODENIM SREDINAMA

Mentor: Prof.dr Milan Antonijević, redovni profesor, u penziji
Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet Bor

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Boru, _____

Prilog 3.**Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

**ISPITIVANJE 1 – FENIL – 5 – MERKAPTO – TETRAZOLA KAO
INHIBITORA KOROZIJE CuZn24Al5 U VODENIM SREDINAMA**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerade (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

U Boru, _____

Potpis autora

- 1. Autorstvo** - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
- 2. Autorstvo** – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
- 3. Autorstvo** - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
- 4. Autorstvo** - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
- 5. Autorstvo** – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
- 6. Autorstvo** - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.