

KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK BENZOTRIAZOL⁺

Selman DİNÇER, Abdurrahman ASAN, Tülin KIYAK* ve Melike KABASAKALOĞLU
Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, TÜRKİYE,
tulinkiyak@gazi.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada %70 Cu %30 Zn içeren pirinç alaşımının 0,1 M NaCl çözeltisi içindeki korozyonu üzerine Benzotriazol(BTA)'ün etkisi elektrokimyasal polarizasyon ve çözelti analizleri ile incelenmiştir. Karşılaştırma amacıyla bakır ve çinko elektrotlarla da elektrokimyasal polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. BTA içeren 0,1 M NaCl çözeltilerinde bakır ve pirinç benzer elektrokimyasal özellik göstermiştir. BTA pirinçte iki ayrı potansiyel bölgesinde iki farklı şekilde etkili olur. -1,0 V ile 0,0 V arası birinci bölgede elektron transferi ile Cu-BTA filmi meydana gelir. 0,0 V ile 0,8 V aralığındaki ikinci bölgede bu film bakır oksitlerinin ve CuCl filmi üzerinde pasifliği sağlar.

Anahtar kelimeler: Korozyon, pirinç, bakır, çinko, inhibisyon, benzotriazole, sodyum klorür.

BENZOTRIAZOLE AS CORROSION INHIBITOR

ABSTRACT

Corrosion inhibition of benzotriazole (BTA) for 70/30 brass in 0.1 M NaCl has been evaluated by means of electrochemical polarization and solution analysis. For comparison electrochemical polarization curves were also obtained with zinc and copper electrode. Brass and copper have the same electrochemical properties in BTA containing 0,1M NaCl solution. The anodic responses of the brass in 0.1 M. NaCl containing benzotriazole displays two potential regions. At the first anodic region between -1.0 and 0.0V (SCE), benzotriazole addition Cu(I)BTA film is formed by electron transfer. At the second region between 0.0 V and 0,8 V (SCE) copper is oxidized to Cu(I) oxide and Cu(II) hydroxide with the formation of CuCl film. Insoluble Cu(I)BTA film complex is also formed on these oxide/hydroxide films.

Key Words: Corrosion, brass, copper, zinc, inhibition, benzotriazole, sodium chloride.

1. GİRİŞ

Pirinç teknolojik açıdan önemli bir metal olduğundan korozyon mekanizmasının aydınlatılması önemlidir. Demir ve alüminyumdan sonra korozyon mekanizması en çok merak edilen metallere biridir. Yapılan çalışmalar pirincin düşük potansiyellerde dezinkifikasyona uğradığını göstermiştir (1-8). Yüzey filmi ZnO ve Cu₂O dan oluşur. Bu arada CuCl' de pasifliğe katkıda bulunur. 1,0 V ta kadar yapılan anodik polarizasyon, bütün potansiyellerde çinkonun çözeltiye geçtiğini göstermiştir(7).

* Bu çalışma G.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Fonunca desteklenmiştir.

Çinko, bakır ve pirinçle yapılan ve benzo triazolün (BTA)inhibitör etkinliğini araştıran çalışma sayısı çinko ile yok denecek kadar az (9), pirinçle birkaç tane(8, 10) ve bakırla oldukça fazladır(11-19).

Bu çalışmada klorürlü ortamda bakır için iyi bir korozyon inhibitörü olan BTA'nın bir bakır çinko alaşımı olan pirinç içinde uygun bir korozyon inhibitörü olup olamayacağı araştırılmıştır.

2. DENEYSSEL KISIM

Deneylerde 500 mL hacminde üç ağızlı bir elektroliz hücresi kullanılmıştır. Çözeltiler iletkenlik suyu ve Analar NaCl kullanılarak hazırlanmıştır. Hücrenin ortasındaki ağızdan çalışma elektrotları, pirinç (% 30 Zn, %70 Cu), bakır (%99,999) veya çinko (99,99) elektrotlar daldırılmıştır. Kullanılan elektrotların çözeltiliye açık yüzey alanları sırasıyla bakır için 0,6 çinko için 0,6 ve pirinç için 0,1 cm² dir. Şerit biçimindeki elektrotlar dış bağlantı ucuna lehimlendikten sonra dış çap 1cm olan silindirik şekilde poliestere reçinesi içine gömülmüştür. Her deneyden önce elektrotların yüzeyi su altında en kalından başlamak üzere en son 1200 incelikteki zımpara kağıdı ile parlatılmıştır. İletkenlik suyu ile çalkalanarak yıkanan elektrotlar deney ortamına alınmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE), karşı elektrot olarak 1 cm² yüzey alanına sahip platin elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot bir Luggin kapiler ucu yardımıyla elektrot yüzeyine çapı kadar bir mesafede yaklaştırılmıştır. Voltametrik ölçmeler ev yapımı bir potansiyostat aracılığı ile gerçekleştirilmiştir.

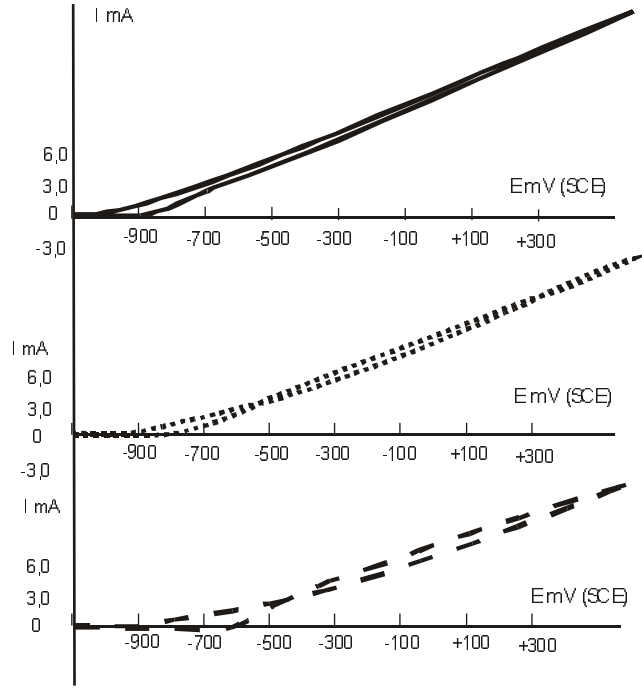
Değişik sabit potansiyelerde ve değişik sürelerde elektroliz sonucu çözeltiliye geçen bakır ve çinko iyonları miktarı Philips PU 9200 atomik absorpsiyon spektrometresi yardımıyla bulunmuştur.

3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

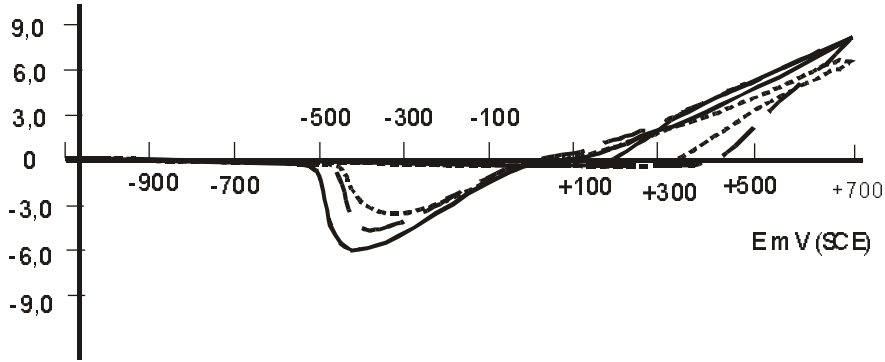
Benzotriazolün pirincin korozyonuna etkisini araştırmak için önce değişik konsantrasyonda BTA içeren çözeltilerde sırasıyla çinko bakır ve pirincin anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir(Şekil 1-3).

Şekil 1. üç farklı konsantrasyonda BTA içeren 0,1 M NaCl çözeltisinde çinko elektrot ile elde edilmiştir. Potansiyel taramaya Zn/Zn²⁺ denge potansiyeli civarından (-1,0V SCE) başlanmıştır. Şekil1a da görüleceği üzere düşük BTA konsantrasyonu için çinkonun aktif çözünmesi bu potansiyelden başlar. BTA konsantrasyonu arttıkça anodik çözünme potansiyeli pozitif potansiyellere kayma göstermiştir. BTA anodik inhibitör gibi davranmasına rağmen çinkonun anodik çözünme hızına çok fazla etki etmediği, artan polarizasyonla çinko çözünmesi başladığı anda yüzeyden kolayca desorbe olduğu, Şekil 1b ve 1c deki anodik akımın hızlı yükselmesinden anlaşılabilir.

Şekil 2 ve 3 aynı koşullarda fakat daha yüksek BTA konsantrasyonlarına kadar bakır elektrotla elde edilen eğrileri göstermektedir. Yüzeyde oluşan filmlerin indirgenme potansiyel aralığını görmek üzere katodik bölgede geçen akımlar da kaydedilmiştir.

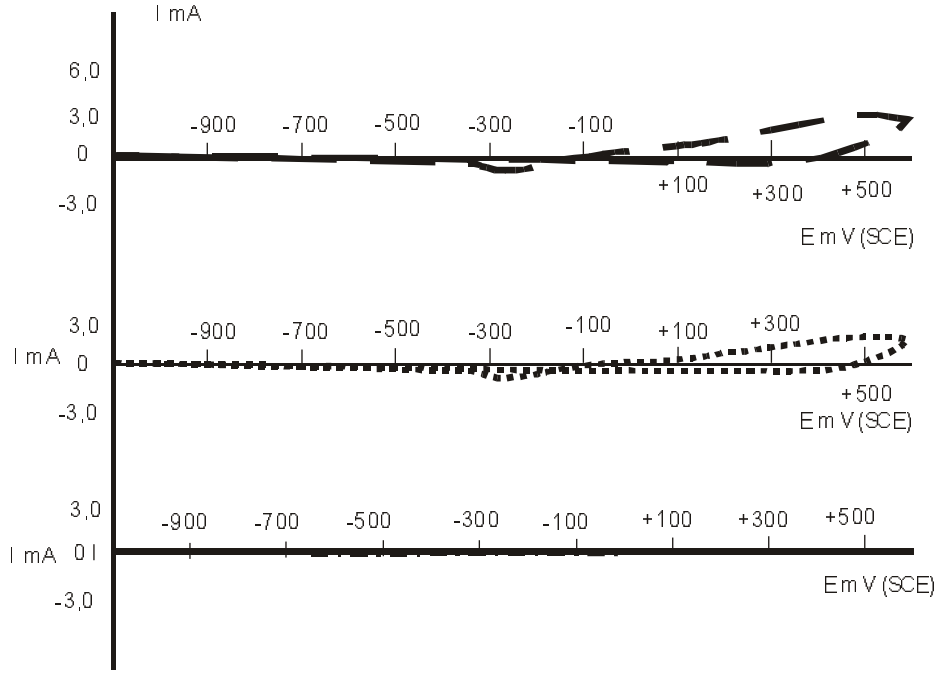


Şekil 1. (a-c) 0,1 M NaCl çözeltisine çeşitli derişimlerde BTA ilavesi sonrası, 2,0 mV/s tarama hızıyla çinko ile elde edilen anodik polarizasyon eğrileri. — $3,75 \times 10^{-3}$ M BTA, - - - - - $1,8 \times 10^{-2}$ M BTA, — — — — 3×10^{-2} M BTA.



Şekil 2. 0,1 M NaCl çözeltisine çeşitli derişimlerde BTA ilavesi sonrası 2,0 mV/s tarama hızıyla bakır elektrot ile elde edilen anodik ve katodik polarizasyon eğrileri. — $1,2 \times 10^{-3}$ M BTA, - - - - - $3,75 \times 10^{-3}$ M BTA — — — — $6,25 \times 10^{-3}$ M BTA.

Şekil 2 ve 3 BTA derişimi arttıkça bakırın kritik çukur oluşum potansiyelinin pozitifte kaydığını, $2,3 \times 10^{-2}$ M BTA derişiminden sonra yüzeyin tamamen kapanabileceğini göstermektedir. Çizelge 1 çukur oluşum potansiyelinin BTA derişimi ile nasıl değiştiğini gösteriyor

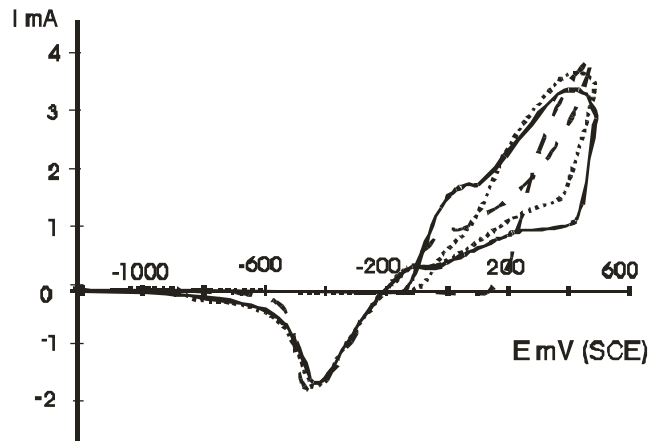


Şekil 3. 0,1 M NaCl çözeltisinde bakır elektrot ile çeşitli derişimlerde BTA ilave sonrası 2,0 mV/s tarama hızıyla elde edilen anodik ve katodik polarizasyon eğrileri. --- $1,2 \times 10^{-2}$ M BTA, $1,8 \times 10^{-2}$ M BTA, - . - . $2,3 \times 10^{-2}$ M BTA.

Çizelge 1. Bakır elektrotta çukur oluşum potansiyelinin BTA derişimi ile değişimi.

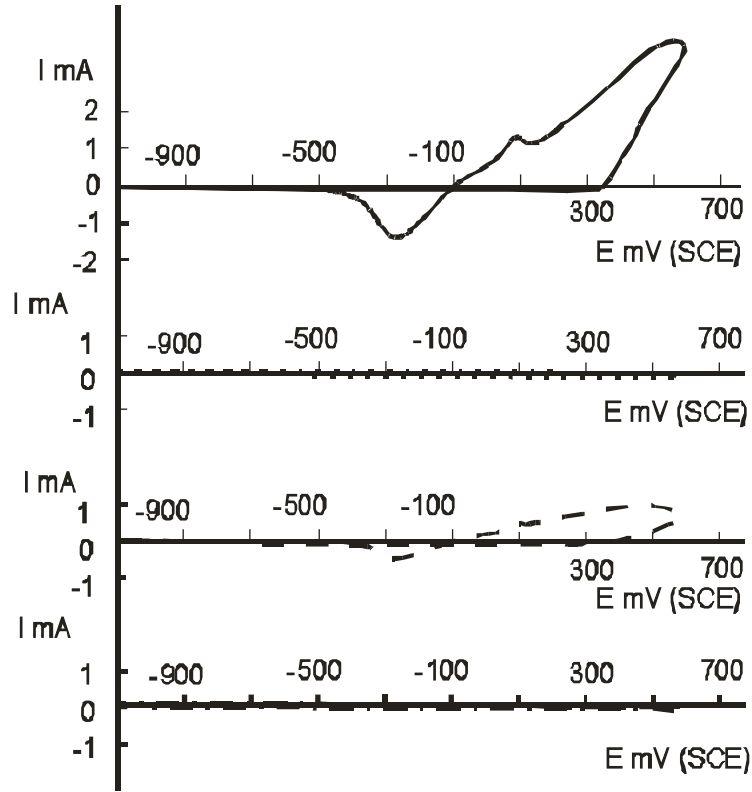
BTA Konsantrasyonu	$1,2 \cdot 10^{-3}$ M	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$ sonrası
E mV (SCE)	80	200	300	330	350	400	500	Tamamen pasif

Şekil 4 ve 5, bakır elektrotla polarizasyon eğrilerinin elde edildiği koşullarda pirinç elektrotla elde edilmiştir.



Şekil 4. 0,1 M NaCl çözeltisine çeşitli derişimler de BTA ilavesinden sonra pirinç elektrotla 2,0 mV/s tarama hızıyla elde edilen anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.

— $1,2 \times 10^{-3}$ M BTA, · · · · · $3,75 \times 10^{-3}$ M BTA, - . - . $6,25 \times 10^{-3}$ M



Şekil 5. 0,1 M NaCl çözeltisine çeşitli derişimler de BTA ilavesinden sonra pirinç elektrotla 2,0 mV/s tarama hızıyla elde edilen anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.

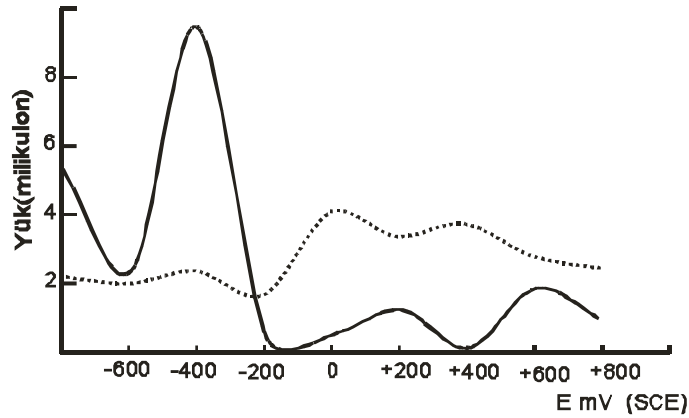
— $1,2 \times 10^{-2}$ M BTA, · · · $1,8 \times 10^{-2}$ M BTA,
 - - - $2,1 \times 10^{-2}$ M BTA, - - - $2,7 \times 10^{-2}$ M BTA.

Şekil 4 ve 5, Şekil 2 ve 3 ile birlikte incelendiğinde, pirincin BTA inhibitörüne karşı davranışının tamamen bakıra benzediği görülür. Aralarındaki fark şudur: BTA $8,75 \cdot 10^{-3}$ M'a kadar bakırda daha etkili olurken, daha büyük derişimlerde pirinç bakıra göre daha erken pasifleşmiştir. Bunun nedeni, BTA'nın bu konsantrasyondan sonra çinko da da etkili olmasından kaynaklanabilir. Çizelge 2'de pirincin çukur oluşum potansiyelinin BTA ile değişimi gösterilmiştir.

Çizelge 2. Pirinç elektrotta Eçukur potansiyelinin BTA konsantrasyonu ile değişimi.

BTA Konsantrasyonu	$1,2 \times 10^{-3}$ M	$3,75 \times 10^{-3}$	$6,25 \times 10^{-3}$	$8,75 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$ sonrası
E mV (SCE)	80	200	300	330	350	400	500	Tamamen pasif

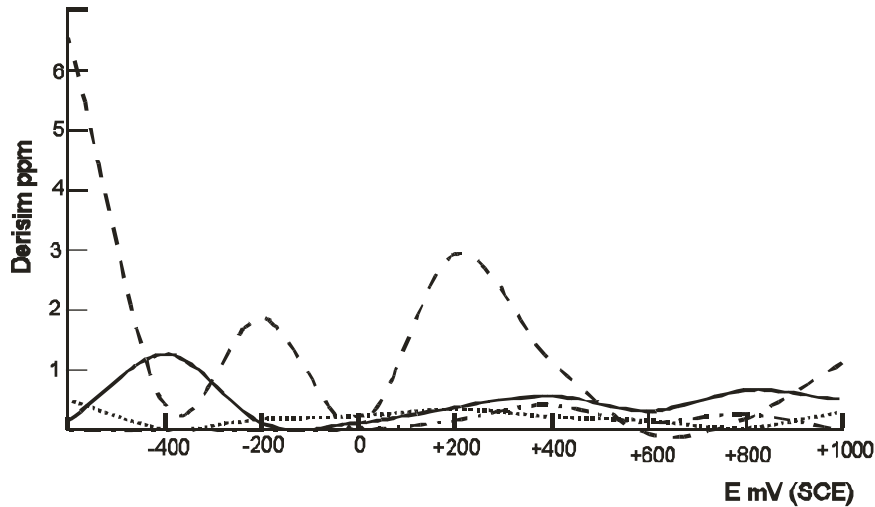
Polarizasyon eğrileri BTA inhibitörünün pirinç için de etkili olabileceğini göstermiştir. Ancak alaşım elementi olan çinko varlığının BTA etki mekanizmasındaki rolü bu eğrilerde açıkça görülemez. Bunu aydınlatmak amacı ile değişik sabit potansiyellerde BTA içeren çözeltide elektroliz yapılarak çözeltiliye geçen bakır ve çinko derişimleri Philips PU 92 85 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir.



Şekil 6. Pirinç elektrotla 2,0 dakika elektroliz süresinde . . . 0,1 M NaCl ve ——— 0,1 M NaCl + 3 g BTA/0,5 L içinde geçen yük-potansiyel ilişkisi.

Şekil 6 da inhibitörsüz ve inhibitörlü 0,1 M NaCl ortamlarında 20 dakikalık elektroliz süresinde devreden geçen yükün potansiyelle değişimi gösterilmiştir. Her iki ortamda -200 mV ta kadar geçen yük katodik bu potansiyelden sonra anodiktir. BTA ilavesi -400mV ta geçen katodik yükü maksimum yapmıştır. Şekil 7, bu 20 dakikalık elektroliz süresinde çözeltiye geçen Cu ve Zn iyonları miktarını potansiyelle bağlı olarak göstermektedir. Devreden geçen yük miktarı bu sürede kaydedilen akım-zaman eğrilerinden bulunmuştur.

Şekil 6 ve 7 deki eğriler bakır ve pirinç ile elde edilen polarizasyon eğrileri ile karşılaştırılırsa aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir.



Şekil 7. 0,1 M NaCl içinde, 20 dakika elektroliz süresinde çözeltiye geçen Cu(——— 0,1M NaCl, - - - 0,1M NaCl+3g BTA içeren çözeltilerde) ve Zn(— - - 0,1M NaCl, . . . 0,1M NaCl+3g BTA içeren çözeltilerde) iyonları miktarı.

0,1 M NaCl çözeltisine BTA eklenmesi - 600 mV ile -200 mV arasında geçen katodik yükü artırırken 0 mV tan sonra geçen anodik yükte önemli azalmalara neden olmuştur. Çözeltiye geçen çinko ve bakır miktarında da önemli ölçüde azalmalar vardır. BTA içeren çözeltide pirinç ile elde edilen polarizasyon eğrisinde (Şekil 5-6) bu potansiyel aralığında önemli bir akım artışı yokken geçen yük miktarındaki artış, BTA ile yüzey arasında yüzeyi hızla pasifleştiren bir reaksiyonun cereyan etmesi ile açıklanabilir. Cu iyonları ile BTA az çözünen bir kompleks oluştururlar. Ayrıca 0,0 V ta kadar 20 dakikalık elektroliz süresinde çözeltiye bakır iyonlarının geçmediğini, çözeltiye sadece 0,5 ppm den daha az ölçüde çinko iyonlarının geçtiğini göstermiştir. Pasifleşme reaksiyonu yüzeydeki

bakır atomları ile BTA arasında kompleks yapılı çözünmeyen bir filmin meydana gelmesidir. Bakır ile BTA ortamlarında yapılan bir çalışma nötral elektrolitler içinde bakır yüzeyinde Cu-BTA oluşum kinetiğinin, yüzeyin oksitle kaplı olup olmamasına bağlı olarak iki türlü olduğunu göstermiştir(18).

0,0 mV ta kadar yüzeydeki çinko atomlarının galvanik etkisi nedeniyle bakır oksitleri oluşmadığından Cu-BTA filmi yüzeyi korur. Sıfır mV tan sonra BTA içeren ortamda devreden geçen yükte değişik potansiyellerde az ölçüde de olsa, BTA içermeyen ortamdaki değişmelere uygun, bir dalgalanma gözlenir. Bu bölgede çinko ile aynı ölçüde olmak üzere çözeltiye bakır iyonu difüzyonu olmuştur. Bu bölgede bakır oksitlerinin oluşabildiği düşük konsantrasyonda BTA içeren anodik polarizasyon eğrilerinden görülebilir. Bu oksitler klorürlü ortamda dayanıksız olup 0,1 M NaCl ortamında daha kararlı olan CuCl az çözünen tuza dönüşürler (20). Bu faz dönüşümü sırasında yüzeyden bir miktar (0,5 ppm) bakır iyonları çözelti içine kaçabilir. Bu arada ikinci pasiflik reaksiyonu olur. CuCl filmi üzerinde Cu-BTA polimerik filmi oluşarak yüzeyi kapatır(12-19).

4. SONUÇ

1 BTA pirinç içinde iyi bir inhibitördür. Koruma mekanizması bakırdakine benzer.

2. Bakırda olduğu gibi pirinç yüzeyinde de iki farklı potansiyel bölgesinde iki farklı yapıda koruyucu film oluşur.

Teşekkür- Yazarlar çözelti analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Olcay Şendil'e teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

1. A.G.Gad-Allah, M.M. Abou-Romia, M.W. Badawy, H.H. Rehan, "Passivity of α - brass (Cu:Zn/67:33) and its breakdown in neutral and alkaline solutions containing halide ions" *J. Appl. Electrochem.*, 21: 829 (1991).
2. Romia, M.W. Badawy, S.S. El-Egamy and El-Azap "The Electrochemical Behaviour of leaded Brass in Neutral Cl- and SO₄²⁻ media" *Corros. Sci.*, 37: 1969 (1995).
3. Abd El-Rehim, S.S. Assaf, El Sayed A. Krisha, M.M. Abou, A.M. Zaky, "Anodic and cathodic behavior of α -brass in Na₂SO₄ solutions" *Materials Transation*, 36: 770 (1995).
4. B.S. Kim, T. Piao, S.N. Hoier, S.-N. Park, "In situ spectro-electrochemical studies on the oxidation mechanism of brass" *Corros. Sci.*, 37: 577 (1995).
5. J. Morales, G.T. Fernandez, P. Esparza, S. Gonzales, J.E. Garcia, J. Caceres, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, "Comparative study on the passivation and localized corrosion of α , β and $\alpha+\beta$ brass in borate buffer solutions containing sodium chloride- II. X- ray photoelectron and auger electron spectroscopy data" *Corros. Sci.*, 37: 231 (1995).
6. J. Morales, P. Esparza, G.T. Fernandez, S. Gonzales, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, "Comparative study on the passivation and localized corrosion of α , β and $\alpha+\beta$ brass in borate buffer solutions containing sodium chloride" *Corros. Sci.*, 37: 211 (1995).
7. M. Kabasakaloğlu, T. Kiyak, O. Şendil, A. Asan, "Electrochemical Behaviour of Brass in 0,1 M NaCl solution" *Appl. Surf. Sci.*, 193: 167 (2002).
8. M. Sayed Sayed, A. Ashour Elsayed, G. Ateya Badr, "Inhibitive effects of benzotriazole on the stress of α brass in nitrite solution". *Corros. Sci.*, 36: 211 (1994).
9. K. Wipperman, J.W. Schultze, R. Kessel and J. Penninger. "The Inhibition of zinc Corrosion by Bisaminotriazole and other triazole derivatives" *Corros. Sci.*, 32: 230 (1991).
10. V. Otieno-Alego, G.A. Hope, T. Notoya and D.P. Schweinsberg, "An Electrochemical and SERS study of the effect of 1-N,N-Bis-(hydroxyethyl)aminomethyl-benzotriazole on the acide corrosion and dezincification of 60/40 brass" *Corros. Sci.*, 38: 213 (1996).
11. G.P. Poling, "Reflection infrared studies of films formed by benzotriazole on Cu" *Corros. Sci.*, 10 (1970) 359.
12. M. Fleischmann, I.R. Hill, G. Mengoli and M.M. Musiani "The synergetic effect of benzylamine on the corrosion inhibition of copper by benzotriazole" *Electrochim. Acta*, 28: 1325 (1983).
13. L. Ying, Y. Guan and K. N. Khan, "Corrosion inhibition of copper with Benzotriazole and Other Organic Surfactants" *Corrosion*, 51: 367 (1995).

- 14.V. Brusic, M. A. Frisch, B. N. Eldridge, F.P. Novak, F.B. Kaufman,B.M. Rush and G.S. Frankel , "Copper corrosion with and without inhibitors" *J. Electrochem. Soc.*, 138: 2253 (1991).
- 15.A. Srhiri, B. Trachli, N. Hajjaji, M. Keddami, H. Takenouti , A. Frignani , F. Zucchi, Proceedings of 9th European Symposium on Corrosion inhibitors (9SEIC) *Ann. Univ. Ferrara, N.S.*, sez V., Suppl. N 11 (2000).
- 16.A. Modestov , G-D. Zhou, Y-P. Wu, T. Notoya and D.P. Schweinsberg, " A Study of the electrochemical formation of Cu(I)-BTA films on copper electrodes and the mechanism of copper corrosion inhibition in aqueous chloride/ Benzotriazole solutions " *Corros. Sci.*, 36: 1931 (1994).
- 17.M.M.El-Naggar, "Bis triazole as a new corrosion inhibitor for copper in sulphate solution. A model for synergistic inhibition action " *J. Material Sci.*, 35: 6189 (2000).
- 18.L. Tommessani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli and M. Dal Colle "On the protective action of 1,2,3 Benzotriazole derivative films against copper corrosion", *Corros. Sci.*, 39,1221 (1997).
19. D.Tromans and Ru-Hong Sun "Anodic Polarization Behaviour of copper in Aqueous Chloride/benzotriazole solution.", *J. Electrochem. Soc.*, 138: 3235 (1991).
- 20.M.J.N.Pourbaix, Thermodynamics of dilute aqueous solutions, *Edwards-Arnold Publication*, London, 53,(1949).

Geliş Tarihi: 18.04.2002

Kabul Tarihi:02.01.2003