

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Vesna J. Grekulović

**UTICAJ HLORIDNIH JONA I
BENZOTRIAZOLA NA
ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE
LEGURE AgCu50 U ALKALNOJ SREDINI**

doktorska disertacija

BOR, 2012.

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Vesna J. Grekulović

**THE INFLUENCE OF CHLORIDE IONS
AND BENZOTRIAZOLE ON
ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF
AgCu50 ALLOY IN ALKALINE MEDIUM**

Doctoral Dissertation

BOR, 2012.

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor: redovni profesor, dr Mirjana Rajčić-Vujasinović,
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: vanredni profesor, dr Zoran Stević,
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

naučni savetnik, dr Vladimir Panić, IHTM Beograd

naučni savetnik, dr Jasmina Stevanović, IHTM Beograd

redovni profesor, dr Zvonimir Stanković,
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Datum odbrane:

Zahvalnost

Ovom prilikom srdačno se zahvaljujem svima onima koji su mi pomogli svojim znanjem, savetima i podrškom u izradi doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem profesoru dr Mirjani Rajčić-Vujasinović za svu dragocenu pomoć prilikom izvođenja eksperimenata, tumačenja rezultata i na savetima i sugestijama prilikom pisanja doktorske disertacije.

Takođe se zahvaljujem profesoru dr Zoranu Steviću na pomoći prilikom izvođenja eksperimenata i na korisnim sugestijama.

Zahvaljujem se profesoru dr Zvonimiru Stankoviću sa Tehničkog fakulteta u Boru, profesoru dr Batriću Pešiću sa Univerziteta Ajdaho, dr Jasmini Stevanović, naučnom savetniku, iz Instituta za elektrohemiju IHTM i dr Vladimiru Paniću, naučnom savetniku, iz Instituta za elektrohemiju IHTM u Beogradu na korisnim sugestijama.

Zahvalnost dugujem i kolegi mr Bati Marjanoviću za pomoć oko pripreme uzoraka za metalografska ispitivanja.

Zahvaljujem se firmi Ekogal iz Bora koja je obezbedila deo potrebnih hemikalija za izvođenje eksperimenata.

Najtoplije se zahvaljujem svojoj deci Aleksandru i Mariji, suprugu Radojici i svojim roditeljima na neizmernoj podršci i razumevanju.

Vesna Grekulović

Uticaj hloridnih jona i benzotriazola na elektrohemijsko ponašanje legure AgCu50 u alkalnoj sredini

Rezime

Elektrohemijsko ponašanje legure AgCu50 ispitivano je u alkalnoj sredini u odsustvu i prisustvu hloridnih jona. Takođe, ispitivan je uticaj prisustva i koncentracije benzotriazola i uticaj vremena stajanja legure AgCu50 u rastvoru benzotriazola na njenu korozionu postojanost. Uporedno sa ispitivanjem legure ispitivano je elektrohemijsko ponašanje čistog srebra i čistog bakra pri istim uslovima kao legura AgCu50 radi uporedne analize i tumačenja dobijenih rezultata. Ispitivanja su vršena sledećim metodama: merenjem potencijala otvorenog kola, metodom ciklične voltametrije, potenciostatskom metodom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom, optičkom mikroskopijom i EDS analizom. Ciklični voltamogrami su snimani u oblasti od potencijala izdvajanja vodonika do potencijala izdvajanja kiseonika i u suprotnom smeru pri različitim brzinama promene potencijala. Potenciostatska ispitivanja su vršena na potencijalima anodnih strujnih pikova. Analiza površine vršena je nakon odabranih potenciostatskih merenja.

Na cikličnim voltamogramima snimljenim za leguru AgCu50 u alkalnom rastvoru bez prisustva hlorida uočeno je šest strujnih pikova u anodnom delu voltamograma, dok je u katodnom delu registrovano šest katodnih strujnih pikova i jedan dodatni anodni strujni pik. Strujni pikovi na anodnom delu pripisani su adsorpciji OH^- jona, formiranju oksida bakra Cu_2O i CuO i formiranju oksida srebra Ag_2O tipa I, Ag_2O tipa II i AgO . U katodnom delu strujni pikovi predstavljaju redukciju oksida bakra i srebra, a dodatni anodni strujni pik na katodnom delu povezuje sa naknadnom oksidacijom srebra.

U prisustvu hloridnih jona pri koncentraciji Cl^- većoj od $0,001 \text{ mol/dm}^3$ pojavljuje se jedan dodatni strujni pik koji je pripisan formiranju hlorida srebra, dok su strujni talasi formiranih hlorida bakra vrlo bliski onima za okside tako da se uočavaju samo preko porasta visine tih pikova. Linearna zavisnost gustine struje pikova od kvadratnog korena brzine promene potencijala ukazuje na to da su procesi koji se odvijaju difuziono kontrolisani. Na osnovu potenciostatskih krivih snimljenih na potencijalima pikova utvrđeno je da sa porastom koncentracije Cl^- jona u rastvoru vrednost stacionarne

gustine struje raste neuniformno tako da se na krivoj $\log j = f(\log C_{Cl^-})$ pojavljuju tri oblasti sa različitim vrednostima $\frac{\partial \log j}{\partial \log C_{Cl^-}}$.

U prisustvu benzotriazola (BTA) se na voltamogramima u anodnom smeru pojavljuje šest anodnih strujnih pikova, a u katodnom delu šest katodnih strujnih pikova na istim potencijalima kao na voltamogramima dobijenim bez prisustva BTA tako da im se pripisuju i iste reakcije. Sa povećanjem koncentracije BTA dolazi do smanjenja vrednosti gustine struje strujnih pikova. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da benzotriazol ima inhibirajući efekat usled građenja CuBTA i AgBTA filma na površini legure AgCu50. Vrednost za Gibsovu energiju adsorpcije od -27 kJ/mol dobijena na osnovu Langmuir-ove adsorpcione izoterme ukazuje na to da je hemisorpcija zastupljena u interakciji benzotriazola i legure Ag-Cu. Potenciostatska oksidacija u prisustvu BTA vršena je na -100 mV, 300 mV i 580 mV vs. ZKE (što odgovara trećem, petom i šestom anodnom strujnom pikom, respektivno) u trajanju od 100 s i na temperaturi od 25°C. Zavisnosti $\log j = f(\log C_{BTA})$ pokazuju da se mehanizam inhibirajućeg delovanja BTA razlikuje u zavisnosti od opsega njegove koncentracije u elektrolitu. Naime, postoji nagli pad gustine struje pri porastu koncentracije BTA od 0,00005 mol/dm³ do 0,0001 mol/dm³. Na koncentracijama od oko 0,0001 mol/dm³ do oko 0,0005 mol/dm³ BTA vrednosti gustine struje su približno iste, dok pri koncentraciji većoj od 0,0005 mol/dm³ BTA logaritam vrednosti gustine struje linearno opada sa logaritmom koncentracije BTA.

Sa povećanjem vremena stajanja elektrode u rastvoru BTA vrednost gustine struje anodnih strujnih pikova se smanjuje, i za sve anodne strujne pikove gustina struje je manja u odnosu na gustinu struje bez prethodnog stajanja elektrode u rastvoru benzotriazola.

SEM i EDS analizama utvrđeno je da leguru čine primarna zrna α kristala bogatih bakrom unutar kojih egzistiraju tačke u kojima je izlučeno elementarno srebro (deo koji prilikom hlađenja nije izlučen po granicama zrna) i eutektička smeša srebra i bakra. Na osnovu SE snimka urađenog posle potenciostatske oksidacije bez prisustva hlorida vidi se da su oksidi najvećim delom formirani u području eutektičke smeše. BSE snimak površine legure nakon potenciostatskog tretiranja u prisustvu hloridnih jona na potencijalu koji odgovara formiranju oksida bakra, pokazuje da postoji bitna razlika u

odnosu na BSE snimak pri istim uslovima bez prisustva hloridnih jona. Grupisani štapičasti kristali imaju specifičan oblik kakav se ne pojavljuje na snimku površine dobijene posle oksidacije bez prisustva hlorida. U prisustvu hlorida EDS analizom je utvrđena dvostruko veća koncentracija kiseonika nego posle istog eksperimenta bez prisustva hloridnih jona što navodi na zaključak da prisustvo hlorida remeti zaštitno dejstvo oksida bakra.

Na BSE i na SE snimku nakon potenciostatskog tretiranja legure na potencijalu na kome se formiraju hloridi jasno se uočava voluminozan talog koji pokriva celo područje eutektikuma i širi se prema sredini primarnih kristala. EDS analiza pokazuje da se na ovom potencijalu paralelno odigravaju i reakcija formiranja hlorida i oksida srebra.

Ključne reči: srebro, bakar, legura AgCu50, ciklična voltametrij, potenciostatska merenja, BTA, SEM, optička mikroskopija, EDS analiza

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Uža naučna oblast: Ekstraktivna metalurgija

UDK broj: 620.193.4:669.225'3(043.3)

The influence of chloride ions and benzotriazole on electrochemical behaviour of AgCu50 alloy in alkaline medium

Abstract

Electrochemical behaviour of AgCu50 alloy has been investigated in an alkaline solution in the absence and presence of chlorides. Also, influence of the presence of benzotriazole and effect of time exposing of AgCu50 alloy in the benzotriazole solution on its corrosive resistivity has been studied. Parallely, with the study of AgCu50 alloy, electrochemical behaviour of pure silver and pure copper at the same conditions has been investigated for the sake of comparative analysis and interpretation of obtained results. In these investigations, the following set of methods has been used: the open circuit potential measurements, cyclic voltammetry method, potentiostatic method, scanning electron microscopy, optical microscopy and EDS analysis. Cyclic voltammograms are scanned in wide potential range – starting from the potential of hydrogen evolution reaction to the reaction of oxygen evolution – and, in the opposite direction at various scanning rates. Potentiostatic investigations were carried out on the potentials of anodic current peaks. Finally, the surface analysis was done after selected potentiostatic measurements.

On the cyclic voltammograms recorded in alkaline solution without the presence of chlorides six anodic current peaks can be noticed at the anodic part, while there are six cathodic and one additional anodic current peak at the cathodic part. The anodic current peaks are attributed to the adsorption of OH^- ions, to the formation of two copper oxides (Cu_2O and CuO), and to the formation of three silver oxides: Ag_2O of type I, Ag_2O of type II and AgO . In the cathodic part of these voltammograms, the current peaks correspond to the reactions of reduction of copper and silver; at last, the additional anodic current peak on the cathodic branch of voltammograms is attributed to the postponed oxidation of silver.

In the presence of chloride ions at concentrations higher than 0.001 mol/dm^3 appears one additional peak that is attributed to formation of chloride of silver; while the current waves of formed of copper chlorides are very close to those for oxides, they can be noticed only due to an increase in height of these peaks. A linear dependence of current density of the peaks on square root of the scan rate implies that these processes occur

under diffusion control. On the basis of potentiostatic curves recorded at the potentials of peaks, it is established that with the increasing of concentration of chloride ions in the solution, the stationary current density value raises uniformly; so, on the curve, described by the equation: $\log j = f(\log C_{Cl^-})$, three areas at various values $\frac{\partial \log j}{\partial \log C_{Cl^-}}$ appear.

In the presence of benzotriazole (BTA), on obtained voltammograms in the anodic direction six anodic current peaks appear, while in the cathodic part appear six current peaks at the same potentials as was the case with voltammograms obtained in the absence of BTA; therefore, the same reactions may be attributed to these peaks. An increase in BTA concentration leads to decrease in current density values of peaks. On the bases of obtained results, it can be concluded that benzotriazole has an inhibitory effect due to its capability to create protective films (CuBTA and AgBTA) on the surface of AgCu50. The value for the Gibbs adsorption energy of -27 kJ/mol obtained from the Langmuir adsorption isotherm implies the fact that the hemisorption is involved in the interaction between benzotriazole and Ag-Cu alloy. Potentiostatic oxidation in the $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH solution containing BTA was conducted at the potentials of: -100 mV , 300 mV and 580 mV vs. SCE (which correspond to anodic current peaks A_3 , A_5 and A_6 , respectively); the oxidation lasted 100 s at the temperature of 25°C . The dependencies $\log j = f(\log C_{BTA})$ indicate that the mechanism of inhibitory effect of BTA differs, depending on the concentration range of BTA in an electrolyte. Namely, there is a sharp decrease of current density as the concentration of BTA becomes higher – from 0.00005 mol/dm^3 up to 0.0001 mol/dm^3 . At the BTA concentrations of nearly 0.0001 mol/dm^3 up to 0.0005 mol/dm^3 , the values of current densities are almost the same. At the BTA concentrations higher than 0.0005 mol/dm^3 , the logarithmic value for current density linearly falls with the logarithm of BTA concentration.

With increasing of time of the electrode exposing in the of BTA solution, the values of current density of anodic current peaks decrease; currents of all anodic current peaks are smaller compared to these noticed without exposing of electrode in solution of benzotriazole.

On the basis of results of SEM and EDS methods of surface characterization, it was proved that the alloy is composed of primary grains of α crystals rich in copper, inside of which points of precipitated silver appear (a part of silver except the amount precipitated on grain boundaries during cooling), and eutectic mixture of silver and copper grains.

On the basis of SE images obtained after potentiostatic oxidation without the presence of chlorides, it could be seen that the oxides were mostly formed in the area of eutectic. The BSE image of alloy surface after potentiostatic treatments in the presence of chloride ions at the potential that corresponds to the formation of copper oxide, indicates that there is a significant difference in relation to the BSE image at the same conditions without presence of chloride ions. Grouped sticked crystals have a specific shape which does not appear on the other images of surface obtained after oxidation without presence of chloride ions. The EDS analysis of surface in the presence of chloride ions revealed a two-fold higher concentration of oxygen; it is obvious that the presence of chloride ions diminish protective action of copper oxides.

On the BSE as well as SE image taken after potentiostatic treatment of AgCu50 alloy at the potential that corresponds to the reaction of chlorides formation, clearly was noticed a voluminous product that covers the whole area of eutecticum, which spreads to the central zone of primary crystals. EDS analysis shows that at this potential, two reactions – formation of chlorides and silver oxides parallelly occur.

Key words: silver, copper, alloy AgCu50, cyclic voltammetry, potentiostic measurements, BTA, SEM, optical microscopy, EDS analysis

Scientific field: Metallurgical Engineering

Narrow scientific field: Extractive Metallurgy

UDK number: 620.193.4:669.225'3(043.3)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Literaturni pregled i analiza dosadašnjih istraživanja	1
1.1.1. Elektrohemijsko ponašanje srebra	1
1.1.2. Elektrohemijsko ponašanje bakra	3
1.1.3. Elektrohemijsko ponašanje legura Ag-Cu	9
1.2. Predmet istraživanja	11
2. TEORIJSKE OSNOVE	12
2.1. Legure Ag-Cu	12
2.1.1. Korozijsko ponašanje bakar – srebro legura	14
2.2. E-pH dijagrami ili Pourbaixovi dijagrami	14
3. EKSPERIMENTALNA TEHNIKA	17
3.1. Izrada i priprema radnih elektroda	21
3.2. Priprema radnih rastvora	22
3.3. Eksperimentalne metode	23
3.3.1. Elektrohemijske metode	23
3.3.1.1. Merenje potencijala otvorenog kola	23
3.3.1.2. Potenciostatska metoda	23
3.3.1.3. Metoda ciklične voltametrije	24
3.3.2. Metode za karakterizaciju površine elektrode	26
3.3.2.1. Optički mikroskop	26
3.3.2.2. SEM i EDS analiza	27
4. CILJEVI ISTRAŽIVANJA	31
5. REZULTATI I DISKUSIJA	31
5.1. Merenja u 0,1 mol/dm³ NaOH	31
5.1.1. Elektrohemijsko ponašanje srebra u 0,1 M NaOH	31
5.1.2. Elektrohemijsko ponašanje bakra u 0,1 M NaOH	33
5.1.3. Elektrohemijsko ponašanje legure AgCu50 u 0,1 M NaOH	35

5.1.3.1. Metoda ciklične voltametrije	35
5.1.3.2. Potenciostatska merenja	40
5.1.3.3. Karakterizacija površine legure AgCu50 SEM i EDS analizom nakon potenciostatskog tretiranja elektrode u 0,1 M NaOH.....	41
5.2. Uticaj hloridnih jona na elektrohemijsko ponašanje srebra, bakra i legure AgCu50 u alkalnoj sredini	52
5.2.1. Uticaj hloridnih jona na elektrohemijsko ponašanje srebra u 0,1 M NaOH.	52
5.2.2. Uticaj hloridnih jona na elektrohemijsko ponašanje bakra u 0,1 M NaOH..	55
5.2.3. Uticaj hloridnih jona na elektrohemijsko ponašanje legure AgCu50 u 0,1 M NaOH.....	58
5.2.3.1. Metoda ciklične voltametrije	58
5.2.3.2. Potenciostatska merenja	64
5.2.3.3. Karakterizacija površine legure AgCu50 SEM i EDS analizama nakon potenciostatskog tretiranja	67
5.2.3.4. Karakterizacija površine legure AgCu50 optičkom mikroskopijom nakon potenciostatskog tretiranja.....	76
5.3. Uticaj BTA na elektrohemijsko ponašanje srebra, bakra i legure AgCu50 u alkalnoj sredini.....	79
5.3.1. Uticaj BTA na elektrohemijsko ponašanje srebra u 0,1 mol/dm ³ NaOH	79
5.3.2. Uticaj BTA na elektrohemijsko ponašanje bakra u 0,1 mol/dm ³ NaOH.....	80
5.3.3. Uticaj BTA na elektrohemijsko ponašanje legure AgCu50 u 0,1 mol/dm ³ NaOH.....	82
5.3.3.1. Metoda ciklične voltametrije	82
5.3.3.2. Potenciostatska merenja	86
5.4. Uticaj vremena stajanja legure AgCu50 i čistih metala Ag i Cu u 0,01 mol/dm³ benzotriazola na njihovu korozionu postojanost	94
5. 5. Ciklična voltametrija i promena sastava legure AgCu50 duž prečnika žice	98
6. ZAKLJUČAK	101
LITERATURA.....	106
BIOGRAFIJA	112

RADOVI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE	114
PRILOG 1	117
PRILOG 2	118
PRILOG 3	119

1. UVOD

1.1. Literaturni pregled i analiza dosadašnjih istraživanja

Ispitivanje elektrohemijskog ponašanja bakra i njegovih legura je od velikog interesa zbog njihove široke primene u industriji. Veći broj radova starijeg i novijeg datuma se bavi istraživanjem elektrohemijske oksidacije čistog bakra ili njegovih legura u alkalnoj sredini. Čisto srebro je takođe dosta ispitivano sa elektrohemijske tačke gledišta. U manjem broju radova predmet ove vrste istraživanja je legura srebro – bakar sa korozione tačke gledišta.

1.1.1. Elektrohemijsko ponašanje srebra

Elektrohemijsko ponašanje srebra u alkalnim rastvorima ispitivano je ekstenzivno na polikristalnim srebrnim elektrodama različitim tehnikama u oblasti formiranja srebro oksida (Sato N. i Shimizu Y., 1973; Ambrose J. i Barradas R. G., 1974; Pound B. G. i dr., 1980; Teijelo M. L. i dr., 1984; Hapel M. i Tomkiewicz M., 1986; Teijelo M. L. i dr., 1988; Iwasaki N. i dr., 1988; Hecht D. i dr., 1996; Jović B. M. i Staford G. R., 1999; Kunze J. i dr., 2004). Cilj je bio da se postigne bolje razumevanje procesa formiranja Ag_2O i AgO , što je posebno značajno za primenu srebra u srebro-cink i srebro-aluminijum baterijama.

Elektrohemijsko formiranje srebro (I) oksida u alkalnom rastvoru je kompleksan proces koji uključuje fenomene fazne transformacije. Voltamogram sadrži dva mala pika (A_1 i A_2) pre glavnog anodnog pika (A_3), što ukazuje na to da su u mehanizmu oksidacije prisutna bar tri stupnja. Prvi stupanj koji odgovara strujnom piku A_1 , pripisan je formiranju monosloja, bilo Ag_2O ili AgOH (Droog J. M. M. i dr., 1979; Becerra J. G. i dr., 1988; Alonso C. i dr., 1990; Jović B. M. i Staford G. R., 1999), ili rastvaranju čestica srebra (Ambrose J. i Barradas R. G., 1974). Ali identifikacija i direktna evidencija o tome su retki. Takođe, glavno neslaganje je o tome da li je prisutno rastvaranje srebra. Drugi stupanj je pripisan ili elektroformiranju osnovnog sloja Ag_2O (Droog J. M. M. i dr., 1979; Becerra J. G. i dr., 1988; 1979; Jović B. M. i Staford G. R.,

1999), ili elektrorastvaranju srebra u obliku $\text{Ag}(\text{OH})_2$ (Tilak B. V., 1972), ili formiranju monosloja O atoma zarobljenih na površini srebra (Ambrose J. i Barradas R. G., 1974). Treći stupanj elektroformiranja Ag_2O pripisan je nukleaciji i 3D rastu faze Ag_2O na osnovnom sloju Ag_2O . Beccera J. G. sa saradnicima (1988) je pokazao da sekundarni sloj srebro (I) oksida može biti formiran na primarnom sloju srebro (I) oksida trenutnom nukleacijom i mehanizmom 3D rasta pod difuzionom kontrolom.

Štaviše, struktura formiranih slojeva Ag_2O je različita u različitim stupnjevima oksidacije. Kompaktni slojevi Ag_2O nastaju u prva dva stupnja, dok je Ag_2O formiran u trećem stupnju porozan (Chen S. L. i dr., 1996). Potencijostatska ispitivanja formiranja Ag_2O su pokazala da se prvi kompaktni slojevi Ag_2O talože pod difuzionom kontrolom, ukazujući na to da je difuzija Ag^+ u čvrstoj fazi kroz sloj oksida proces koji kontroliše brzinu reakcije (Ambrose J. i Barradas R. G., 1974; Droog J. M. M. i Huisman F., 1980; Hepel M. i dr., 1986; Becerra J. G. i dr., 1988). Alonso i saradnici (1990) su pokazali da porozni sloj Ag_2O raste u obliku 3D ostrva na vrhu primarnog oksidnog sloja, te da je i taj proces kontrolisan difuzijom Ag^+ kroz oksidni sloj. Mayer S. i Muller R. H. (1988) su pokazali da je debljina prvog kompaktnog sloja Ag_2O ograničena do debljine od oko 150 nm pre nukleacije sekundarnog poroznog sloja na površini $\text{Ag}(111)$ u rastvoru 1M NaOH i da debljina prvog sloja formiranjem sekundarnog opada na nulu što pokazuje da u početku drugi sloj raste na račun oksida iz prvog sloja.

Beccera J. G. sa saradnicima (1988) sugerira da koncentracija natrijum hidroksida ne utiče na process formiranja Ag_2O , ali Jović B. M. i Staford G. R. (1999) smatraju da koncentracija natrijum hidroksida igra važnu ulogu u procesu formiranja Ag_2O .

Uk Hur T. i Sub Chung W. (2005) su ispitivali mehanizam formiranja srebro(I) oksida na polikristalnim srebrnim elektrodama u 8M KOH rastvoru cikličnom voltametrijom, potencijostatskim i galvanostatskim tehnikama, kao i morfologiju strukture srebro (I) oksida skeniranjem elektronskom mikroskopijom. Potencijostatska ispitivanja su nesumnjivo pokazala da do nukleacije srebro (I) oksida može da dođe u drugom stupnju isto kao i u prvom stupnju formiranja ovog oksida. Ciklični voltamogrami su pokazali da drugi strujni pik može biti veći od trećeg strujnog pika pri ponavljanom cikliranju. Mikroskopska ispitivanja su dala nesumnjiv dokaz da su elektro-rastvaranje, nukleacija, trodimenzionalni (3D) rast uključeni u početni stupanj formiranja srebro (I) oksida. Takođe je nađeno da su formirana dva tipa morfologije srebro(I) oksida progresivnom

nukleacijom i procesom trenutne nukleacije. Na osnovu eksperimentalnih rezultata predložen je model formiranja srebro (I) oksida koji uključuje elektrolitičko rastvaranje, progresivnu nukleaciju, trenutnu nukleaciju i 3D rast.

Oksidacija Ag u rastvoru koji sadrži hloride dovodi do formiranja AgCl (Burstein G.T. i Misra R.D.K., 1983; Birss V.I. i Smith C.K., 1987; Hecht D. i Strehblow H.-H., 1997; Jin X. i dr., 2003; Brolo A.G. i Sharma S.D., 2003; Bozzini B. i dr., 2007; Ha H. i Payer J., 2011). Reakcija formiranja AgCl se može prikazati kao:



Formiranju monosloja AgCl prethodi adsorpcija Cl^- jona (Jović B.M. i dr., 1995; Hecht D. i dr., 1996; Keith J. i dr., 1998; Ha H. i Payer J., 2011), a zatim sledi trodimenzionalni rast AgCl koji dovodi do formiranja kompaktnog sloja. Da bi se podržalo kontinualno stvaranje sloja AgCl mora postojati difuzija Ag^+ jona od površine elektrode prema elektrolitu, a i difuzija Cl^- jona iz elektrolita ka srebrnoj elektrodi. U početku se difuzija jona odvija kroz pore između čestica AgCl, a kasnije kad se oformi deblji sloj srebro hlorida, difuzija se odvija kroz mikrokanele.

U dostupnoj literaturi je nađen manji broj radova gde je predmet istraživanja bio zaštita srebra od korozije. Hope G.A. sa saradnicima (2001) je ispitivao ponašanje srebra u cijanidnom rastvoru u prisustvu 2-merkaptobenzotiazola, pri čemu su ustanovili da dolazi do formiranja kompleksa AgMBT. Rajeswaran M. i saradnici (2006) su ispitivali prirodu površine kompleksa koji se gradi na srebrnim nanočesticama u vodenom rastvoru u prisustvu benzotriazola, i ustanovili da se molekul benzotriazola vezuje za srebrne nanočestice gradeći kompleks Ag(I)-BTA.

1.1.2. Elektrohemijsko ponašanje bakra

Elektrohemijskim ispitivanjem bakra u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$, Kunze J. i saradnici (2003a), (2004) uočili su da se na površini bakra gradi pasivni film Cu(I)/Cu(II) kristalne strukture. Formiranje anodnog zaštitnog filma i njegova struktura zavise od pH rastvora, potencijala i vremena polarizacije.

Strehblow H-H. sa saradnicima (2001) je ispitivanjem bakra u 0,1M NaOH metodom ciklične voltametrije i STM metodom uočio da pri $E > -0,57$ V vs. SHE dolazi do formiranja OH adsorbovanih slojeva, a do formiranja oksida bakra na $E > -0,22$ V vs. SHE potom dolazi do formiranja najpre oksida Cu_2O , a zatim CuO .

Mehanizam elektrorastvaranja bakra u prisustvu hloridnih jona ispitivan je od strane mnogih istraživača (Tromans D. i Sun R., 1991; Zhou G-D. i dr., 1997; Otmačić H. i Stupnišek-Lisac E., 2003; Sherif E. M. i dr., 2007; Milić S. M. i M. M. Antonijević M. M., 2009). Uglavnom je prihvaćeno da je anodno rastvaranje bakra pod uticajem hlorida nezavisno od pH (Bacarella A. L i Griess J. C., 1973; Tromans D. i Sun R., 1991; Kear G. i dr., 2004).

Pri koncentracijama hlorida manjim od 1M mehanizam rastvaranja bakra se može predstaviti sledećim reakcijama (Otmačić H. i Stupnišek-Lisac E., 2003; Sherif E. M. i dr., 2007; Milić S. M. i M. M. Antonijević M. M., 2009):



Veliki broj istraživača (Bacarella A. L. i Griess J. C., 1973; Zhou G. D. i dr., 1997; Villamil R. F. V. i dr., 2002; El Sherif R. M. i dr., 2004; Mamas S. i dr., 2005) ispitivao je mehanizam rastvaranja bakra u rastvorima hlorida. Neki autori su došli do zaključka da hloridni joni imaju pasivaciono dejstvo (M. Kabasakaloglu i dr., 2002; El Sherif R. M. i dr., 2004; Mamas S. i dr., 2005), a drugi ukazuju na aktivatorsko dejstvo ovih jona (Bacarella A. L. i Griess J. C., 1973; Villamil R. F. V. i dr., 2002).

U alkalnoj sredini formiranje Cu_2O je favorizovano u odnosu na formiranje CuCl sloja (Azzaroni O. i dr., 2001; Kear G. i dr., 2004). Isto se zaključuje iz E-pH dijagrama za sistem $\text{Cu-Cl-H}_2\text{O}$ koje su prikazali Tromans D. i Sun R. (1991), (1992) i Tromans D., (1998), tako da se u rastvoru koji sadrži hloridne jone elektrohemijsko ponašanje bakra posmatra kao takmičenje između formiranja Cu_2O filma, koji dovodi do pasivnosti i nukleacije i rasta CuCl sloja koji rezultira pitingom (Modestov A. D. i dr., 1995; Zhou G. D i dr., 1997). Modestov A. D. i saradnici (1995) su došli do zaključka

da u baznoj sredini u prisustvu hloridnih jona najpre dolazi do formiranja Cu_2O , a zatim CuCl i CuO na pozitivnijim potencijalima.

Kunze i saradnici (2003b) su *In situ* skenirajuću tunelujuću mikroskopiju (STM) primenili za ispitivanje mehanizma rasta pasivnih slojeva na Cu (111) u rastvorima NaOH u prisustvu hlorida. Ispitivanjem uticaja hlorida na početne stadijume anodne oksidacije Cu (111) u alkalnim rastvorima zapazili da pri odnosu $[(\text{Cl}^-)/(\text{OH}^-)] = 0,01$ nastaje ista uređena faza prekursora adsorbovanih OH čestica u oblasti potpotencijala oksidacije, kao i bez prisustva Cl^- jona. Kada je $[(\text{Cl}^-)/(\text{OH}^-)] = 0,1$, formiraju se perlaste nanostrukture kao rezultat reakcije između Cu atoma i hlorida, a potom dolazi do njihove aglomeracije sa 2D Cu ad-ostrvima nastalim u završnoj fazi procesa adsorpcije hidroksida. Pri odnosu $[(\text{Cl}^-)/(\text{OH}^-)] = 10$, stepenaste ivice koje su normalno preferencijalna mesta za reakciju sa hidroksidom, blokirane su stvaranjem hloridnih kompleksa koji imaju neuređenu površinu.

Jedna od najvažnijih metoda u zaštiti bakra od korozije je upotreba organskih inhibitora. Mnogi od poznatih inhibitora su organska jedinjenja koja sadrže azot, sumpor i atome kiseonika. Primećeno je da mnogi organski inhibitori deluju na taj način što se adsorbuju preko negativno naelektrisanog centra pri čemu se smatra da je zaštitni efekat povezan sa polarnim grupama ili π -elektronima. Ova pojava zavisi od prirode i naelektrisanja površine metala, vrste agresivne sredine i hemijske strukture inhibitora. Delimičan prenos elektrona od atoma donora do površinskih atoma metala može se smatrati kao koordinativni tip veze. Dakle, u slučaju heterocikličnog molekula koji sadrži atom kiseonika donacija se očekuje od polarnog kiseonika ili π -elektrona. Prazne d-orbitale atoma bakra obrazuju koordinativnu vezu sa atomima koji su u stanju da doniraju elektrone. Takođe se očekuje interakcija praznih d-orbitala i π -elektrona u prstenovima koji sadrže konjugovane veze. Na osnovu ovih rezultata sve više jedinjenja koja sadrže brojne hetero atome i funkcionalne grupe su sintetizovana pošto su zapažena njihova dobra svojstva u pogledu inhibicije korozije, jer omogućavaju hemisorpciju. Četiri tipa adsorpcije se mogu odvijati koja obuhvataju organske molekule na graničnoj površini metal-rastvor: a) elektrostatičko privlačenje između naelektrisanih molekula i naelektrisanog metala, b) interakcija π -elektrona sa metalom, c) interakcija slobodnih elektronskih parova u molekulu sa metalom, d) kombinacija prethodno navedenih načina.

Hemisorpcija obuhvata formiranje zajedničkog elektronskog para ili prenos naelektrisanja sa molekula inhibitora do površine metala formirajući koordinativni tip veze. Zapravo, prenos elektrona je tipičan za prelazne metale koji imaju upražnjene elektronske orbitale na nižim energetske nivoima. Prenos elektrona može biti očekivan kod jedinjenja koja imaju labavo povezane elektrone. Većina organskih inhibitora sadrži najmanje jednu polarnu grupu sa jednim atomom azota, sumpora ili kiseonika; svaki od njih može biti hemisorpcioni centar. Inhibitivne osobine ovakvih jedinjenja zavise od gustine elektrona oko hemisorpcionog centra; veća gustina elektrona u centru, znači da će biti veći zaštitni efekat. Efikasnost inhibicije zavisi od nekoliko faktora, kao što su broj adsorpcionih mesta i njihova gustina naelektrisanja, veličina molekula, toplota hidrogenizacije, način interakcije sa površinom metala i formiranje metalnih kompleksa. Među organskim inhibitorima dosta je ispitivana efikasnost azola za zaštitu bakra i bakarnih legura od korozije (Antonijević M. M. i Petrović M. B., 2008). Najpoznatiji inhibitor korozije bakra i bakarnih legura iz grupe azola je benzotriazol (BTA). Za njega se može reći da je anodni inhibitor korozije bakra čiji mehanizam dejstva podrazumeva hemisorpciju na površini bakra koja sledi model Lengmirove izoterme (Loo B.H. i dr., 1998; Subramanian R. i Lakshminarayanan V., 2002; Bartley J. i dr., 2003; Yu P. i dr., 2003; Arancibia A. i dr., 2006) nakon čega dolazi do formiranja kompleksa Cu(I)BTA (Tromans D. i Sun R., 1991; Modestov A. D. i dr. 1994; Zhou G-D. i dr., 1997; Tromans D., 1998; Matos J.B. i dr., 2001; Villamil R.F.V. i dr. 2002; Zhang D-Q. i dr., 2003; Mamas S. i dr., 2005; Abdullah A. M. i dr., 2006).

Benzotriazol je organsko jedinjenje iz grupe azola koje se sastoji iz benzenovog i triazolnog prstena, formule $C_6H_5N_3$.

Benzotriazol je beo kristalan prah. Dobro se rastvara u vodi i brojnim organskim rastvaračima. Ima malu vrednost napona pare, pa je stoga moguće njegovo prisustvo u radnoj sredini. Sa vazduhom pri određenim uslovima može da izazove eksploziju. Koncentracija benzotriazola se može odrediti analitički, hemijskim metodama, posle ekstrakcije u podesnom rastvaraču. Visoku detekciju benzotriazola omogućavaju UV-spektrofotometrija, masena spektrometrija, tečna i gasna hromatografija.

Na osnovu karakteristika samog BTA može se objasniti efikasnost inhibicije u određenoj sredini. BTA se može naći u tri forme zavisno od pH vrednosti rastvora

(Tromans D. i Sun R., 1991). U jako kiseljoj sredini je u protonisanom obliku BTAH_2^+ , neutralnoj i slabo alkalnoj u obliku BTAH , dok je u jako alkalnoj sredini u obliku BTA^- . Adsorpcija benzotriazola na površini bakra odvija se po sledećim reakcijama (Cano E., 2004; Bastidas D. M., 2006):



Abdullah i saradnici (2006) su pretpostavili da se mehanizam formiranja kompleksa Cu(I)BTA na površini bakra sastoji od sledećih reakcija:



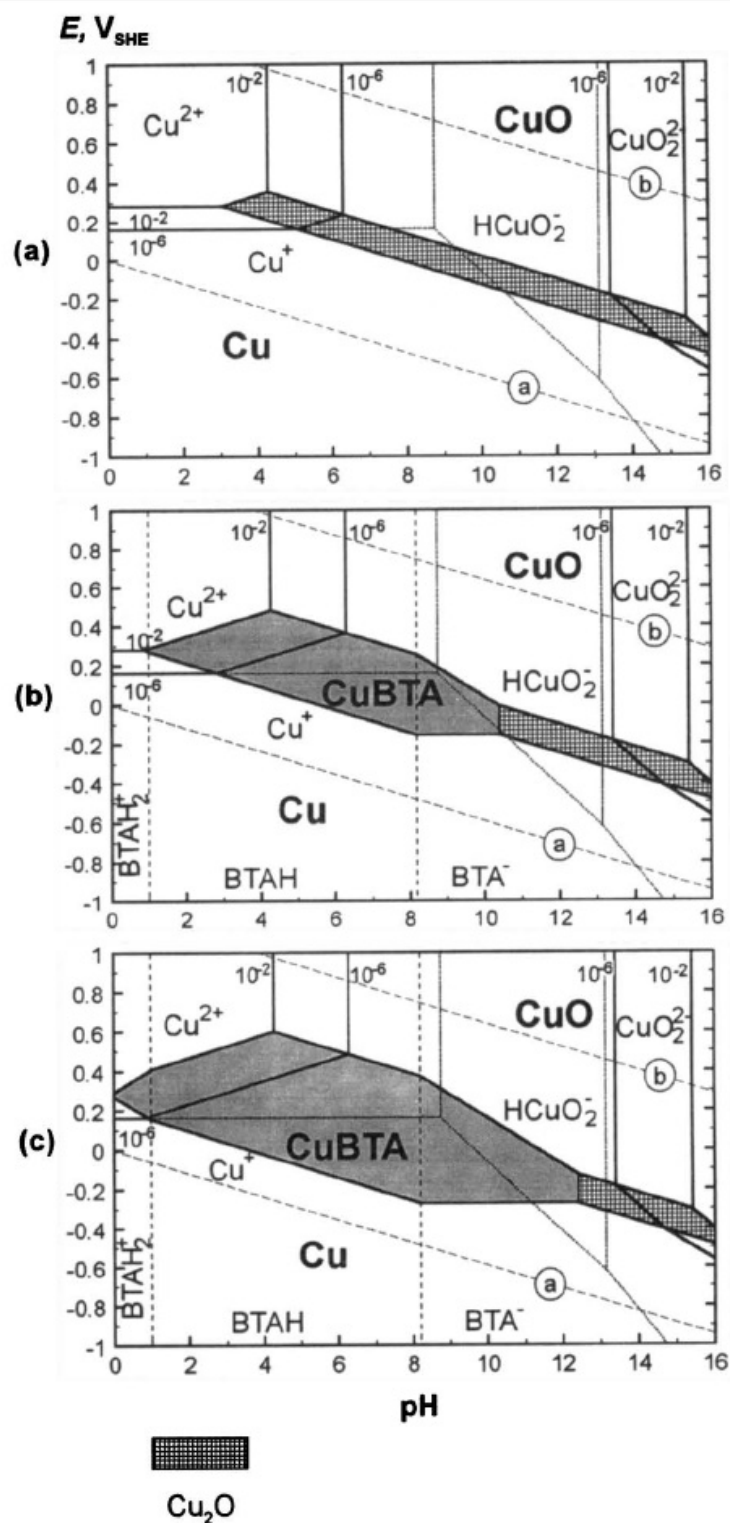
gde se $\text{Cu:BTAH}_{(\text{ads})}$ odnosi na BTAH adsorbovan na površini bakra. Anodnom polarizacijom Cu:BTAH se može oksidovati do kompleksa koji ima zaštitna svojstva, po reakciji:



Modestov i saradnici (1994) smatraju da uz formiranje CuBTA filma dolazi i do formiranja Cu_2O i CuO ispod CuBTA filma.

Autori Antonijević M. M. (2005; 2008; 2009) i Milić S. M. (2008a; 2008b; 2009) sa saradnicima ispitivali su elektrohemijsko ponašanje bakra i legura bakra u rastvorima natrijum-tetraborata i benzotriazola, u prisustvu i odsustvu hloridnih jona. Oni su došli do zaključka da BTA u baznoj sredini pokazuje inhibitorsko dejstvo usled stvaranja filma Cu(I)BTA , a da hloridni joni razaraju površinu ispitivanih elektroda u odsustvu inhibitora.

Tromans D. (1998) je konstruisao E-pH dijagrame za sisteme koji sadrže Cu i BTA i na osnovu njih može se videti kada se zaštitno dejstvo može očekivati zavisno od pH vrednosti, potencijala i koncentracije BTA . Na slici 1 je prikazan ravnotežni E-pH dijagram za sistem $\text{Cu-BTAH-H}_2\text{O}$ na 25°C koji je konstruisao Tromans D. (1998).



Slika 1. E-pH dijagram za sistem Cu-BTAH-H₂O; (a) bez prisustva BTAH, (b) u prisustvu BTAH aktivnosti 10^{-4} , (c) u prisustvu BTAH aktivnosti 10^{-2}

Slika 1a prikazuje jednostavan Cu-H₂O sistem, a slike 1b i 1c obuhvataju prisustvo rastvorljivih BTAH vrsta čija je ukupna aktivnost $[\text{BTAH}_2^+] + [\text{BTAH}] + [\text{BTA}^-]$ od 10^{-4} i 10^{-2} respektivno. Pune linije na E-pH dijagramu ograničavaju područje stabilnosti čvrstih faza u ravnoteži pri aktivnosti 10^{-6} i 10^{-2} rastvorljivih bakarnih vrsta. Tanke isprekidane linije prikazuju ravnotežu između rastvorljivih bakarnih vrsta. Dve vertikalne isprekidane linije na pH = 1 i pH = 8,2 određuju granicu između BTAH_2^+ i BTAH, i BTAH i BTA^- , respektivno. Kose isprekidane linije označene sa a i b odgovaraju potencijalu kiseonične i vodonične electrode pri jediničnoj fugacitivnosti gasova. Sa slike 1a koja se može smatrati predstavnikom vodenog sistema gde nisu prisutni drugi kompleksirajući ligandi, glavni efekat dodavanja BTAH je da se gradi područje stabilnosti CuBTA centralno blizu pH od 5 do 6 i + 0,15 V vs. SHE. U tom području CuBTA je termodinamički stabilniji od Cu₂O i u ovom opsegu pH i E stabilnost CuBTA raste sve više dodavanjem BTAH. Pri ukupnoj aktivnosti BTAH od 10^{-4} ne očekuje se formiranje CuBTA pri pH manjoj od 1 (sl. 1b), i pri aktivnosti 10^{-2} ne očekuje se CuBTA pri pH ispod 0 (sl. 1c). U skladu sa opsegom stabilnosti za CuBTA na sl. 1c, su ispitivanja koja su izveli Brusić V. i saradnici (1991) ispitivanjem korozije bakra u sulfatnom rastvoru koji sadrži 0,01 M BTAH (ukupna aktivnost 10^{-2}) u opsegu pH od 2 do 13. Oni su pokazali da BTAH inhibira koroziju u opsegu pH od 2 do 12, pri čemu je posebno efikasan u opsegu pH od 4 do 10, sa značajnim poboljšanjem zaštite od korozije u odnosu na onu koju obezbeđuju pasivirajući oksidi bakra u rastvorima koji ne sadrže BTAH na pH 10. Takođe, gubitak stabilnosti CuBTA pri niskim vrednostima pH (sl. 1b i 1c), je u skladu sa ograničenom efikasnošću BTAH kao inhibitora korozije pri niskim pH u rastvoru sumporne kiseline.

1.1.3. Elektrohemijsko ponašanje legura Ag-Cu

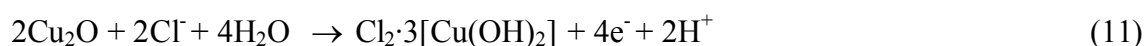
Assaf F. H. i saradnici (2002) ispitivali su elektrohemijsko ponašanje dve bakar- srebro legure, jednu sa 20 % mas. Ag i drugu sa 80 % mas. Ag u 0,1 M NaOH metodom ciklične voltametrije i X-ray analizom. Oni su došli do zaključka da je legura koroziono postojanija od čistog bakra i čistog srebra. U anodnom delu voltamograma se pojavljuje šest anodnih strujnih pikova koji odgovaraju nastajanju Cu₂O, Cu(OH)₂, CuO, AgO[•], Ag₂O i AgO, dok se u katodnoj oblasti pojavljuje šest katodnih strujnih pikova koji

odgovaraju redukciji nastalih oksida, i jedan anodni koji odgovara dodatnoj oksidaciji elementarnog srebra. Vrednost gustine struje strujnih pikova raste sa povećanjem koncentracije NaOH, brzine promene potencijala i ponavljanjem ciklusa.

Hazzazi O.A. i saradnici (2008) su ispitivali dve AgCu legure sastava 20% mas. Ag i drugu sa 80% mas. Ag u puferskom rastvoru borata korišćenjem metode ciklične voltametrije, potenciodinamičke anodne polarizacije, SEM mikroskopije i X-ray analize. Ustanovili su da je anodni deo voltamograma okarakterisan postojanjem dve oblasti potencijala, I i II. U prvoj oblasti se uočavaju tri anodna strujna pika A_1 , A_2 i A_3 . Anodni strujni pik A_1 povezan je sa formiranjem Cu_2O , dok su anodni pikovi A_2 i A_3 povezani sa oksidacijom Cu i Cu_2O do CuO i $Cu(OH)_2$, respektivno. Oblast potencijala II je okarakterisana postojanjem četiri anodna strujna pika A_5 , A_6 , A_7 i A_8 povezanih sa formiranjem jednoslojnih i višeslojnih Ag_2O , AgO i Ag_2O_3 , respektivno. Katodni deo voltamograma okarakterisan je postojanjem šest katodnih strujnih pikova. Dodavanje male količine Cl^- jona ima za posledicu pojavljivanje dva anodna strujna pika A' i A'' kojima je pripisano formiranje $CuCl \cdot H_2O$ i $AgCl$ na površini elektrode. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom potvrđeno je u prisustvu Cl^- jona postojanje rupica na površini elektrode.

Zaky A. M. (2006) je ispitivao elektrohemijsko ponašanje dve legure AgCu (Ag 80 % mas. + 20 % mas. Cu i Ag 20 % mas. + Cu 80 % mas.) metodom ciklične voltametrije i potenciostatskom metodom u karbonatnom rastvoru koji sadrži različite koncentracije Cl^- jona. U rastvoru koji ne sadrži Cl^- jone, anodni deo voltamograma se sastoji od dva područja potencijala. U prvom području potencijala pojavljuju se tri anodna strujna pika A_1 , A_2 i A_3 kojima odgovara formiranje Cu_2O , $Cu(OH)_2$ i CuO , respektivno. U drugom području potencijala pojavljuju se četiri strujna pika A_4 , A_5 , A_6 i A_7 koje ovi autori povezuju sa formiranjem AgO^- , Ag_2O , Ag_2CO_3 i Ag_2O_2 . U prisustvu Cl^- jona anodni voltamogrami značajno zavise od koncentracije Cl^- jona. Povećanjem koncentracije Cl^- jona do 0,02 M (legura I) ili 0,006 M (legura II) visine anodnih pikova se smanjuju i njihov potencijal pomera ka negativnijim vrednostima. Ovo ponašanje može biti vezano za smanjeno selektivno rastvaranje bakra u blizini tri anodna pika, što se može pripisati konkurentnoj adsorpciji između Cl^- i OH^- jona na površini legure. Postojanje pitinga je potvrđeno SEM-om. Piting potencijal se pomera prema pozitivnijem potencijalu kada se povećava koncentracija Cl^- jona u rastvoru.

Kada je brzina polarizacije visoka, pokretanje pitinga može biti primećeno samo na pozitivnijim potencijalima, koji odgovaraju dovoljno kratkom vremenu inkubacije. Potenciostatska zavisnost struja – vreme pokazuje da vreme inkubacije opada sa porastom anodnog potencijala i koncentracijom Cl^- jona, i piting korozija se može opisati preko trenutnog trodimenzionalnog rasta pod kontrolom difuzije. Zaky A. M. (2006) je pretpostavio da se sa povećanjem koncentracije Cl^- jona u rastvoru formiraju na površini legure $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 3[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ i AgCl putem sledećih reakcija:



Rajčić-Vujasinović M. (2007, 2009, 2010a, 2010b, 2011) i Grekulović V. (2009, 2010a, 2010b, 2012,) sa saradnicima su ispitivale elektrohemijsko ponašanje legure AgCu u alkalnoj sredini u prisustvu i odsustvu hloridnih jona, kao i u prisustvu benzotriazola. Pri tome je utvrđeno da se u prisustvu hloridnih jona pored oksida bakra i srebra formiraju i hloridi srebra i bakra, a da BTA u baznoj sredini pokazuje inhibitorsko dejstvo usled stvaranja filma Cu(I)BTA .

1.2. Predmet istraživanja

Predmet istraživanja ove disertacije je elektrohemijsko ponašanje legure iz sistema srebro-bakar u alkalnoj sredini. Sistem AgCu je karakterističan primer dvokomponentne legure eutektičkog tipa. Ovaj sistem pripada tipu sa potpunom rastvorljivošću u tečnom stanju i međusobno ograničenom rastvorljivošću u čvrstom stanju. Legure ovog sistema imaju široku primenu pri izradi nakita, pribora za jelo, ukrasnih proizvoda, kovanog novca i medalja, kao i za kontakte i lemове u industriji.

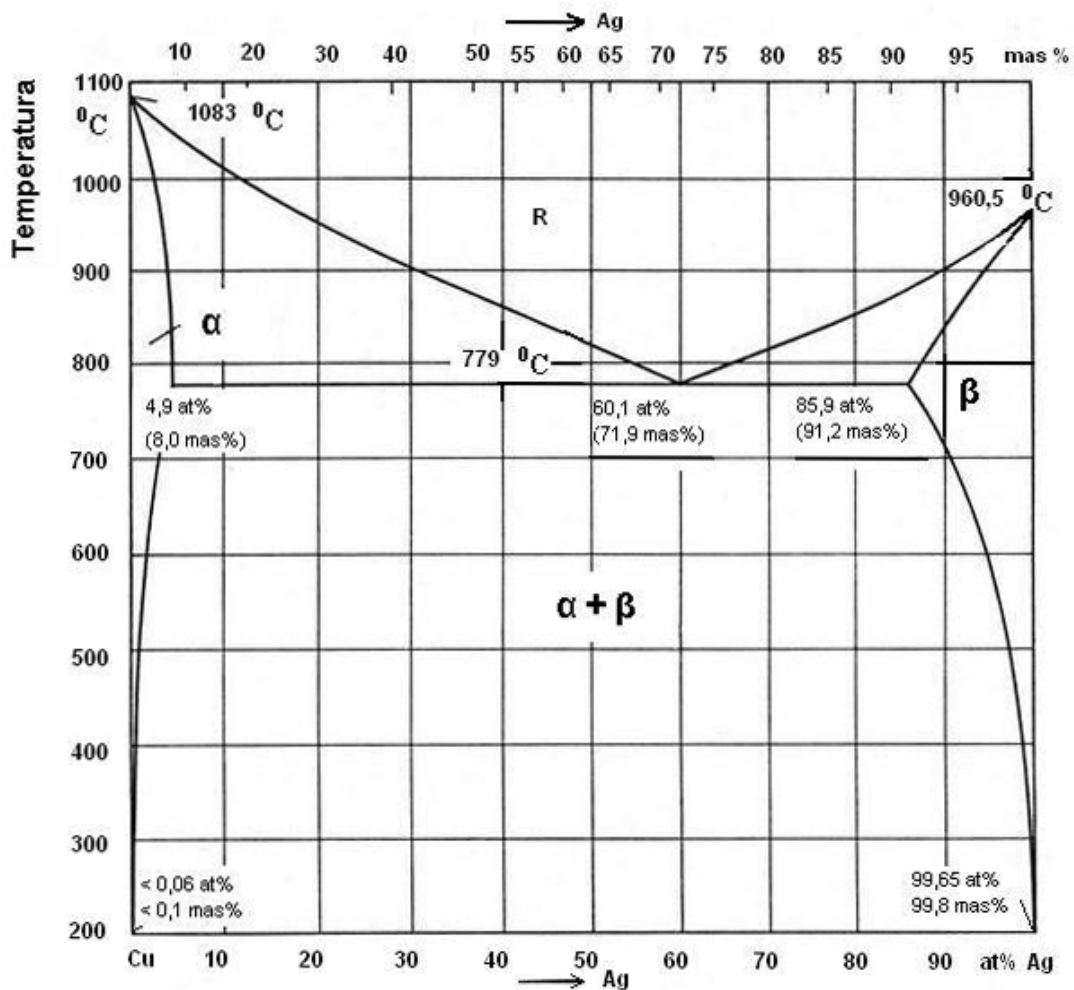
Elektrohemijsko ponašanje čistog srebra i čistog bakra u raznim sredinama predmet je istraživanja u velikom broju radova koji su štampani i citirani u elektrohemijskoj literaturi, dok je legura AgCu istraživana u mnogo manjem obimu. Stoga je za predmet istraživanja u okviru ove doktorske disertacije odabrano elektrohemijsko ponašanje legure AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH, u prisustvu hloridnih jona različitih koncentracija, kao i u prisustvu benzotriazola različitih koncentracija. Uporedno sa ispitivanjem legure AgCu50 ispitivano je i elektrohemijsko ponašanje čistog srebra i čistog bakra pri istim uslovima kao legura AgCu50 radi uporedne analize i tumačenja dobijenih rezultata. Uticaj inhibitora posmatran je preko njegovog neposrednog prisustva u elektrolitu, kao i preko vremena prethodnog izlaganja legure i čistih metala uticaju BTA.

2. TEORIJSKE OSNOVE

2.1. Legure Ag-Cu

Metali koji u čvrstom stanju ne mogu da hemijski reaguju, grade legure eutektičkog tipa. Osobine legura eutektičkog tipa (fizičke, hemijske i mehaničke) zavise od kvantitativnog odnosa komponenata, oblika i veličine kristalnih zrna. Karakterističan primer dvokomponentne legure eutektičkog tipa predstavlja sistem srebro-bakar, čiji je dijagram stanja dat na slici 2.

Sa ovog dijagrama se može videti da ovaj sistem pripada tipu sa potpunom rastvorljivošću u tečnom stanju i međusobnom ograničenom rastvorljivošću u čvrstom stanju. Sa dijagrama se još vidi da se rastvorljivost elemenata, počev od maksimalne, smanjuje sa sniženjem temperature. Maksimalna rastvorljivost bakra u srebru na eutektičkoj temperaturi (779°C) iznosi 8,8 mas%. Rastvorljivost srebra u bakru na istoj temperaturi je 8 mas%. Rastvorljivost bakra u srebru na sobnoj temperaturi je 0,2 mas% odnosno, rastvorljivost srebra u bakru je manja od 0,1 mas%. Eutektička tačka odgovara koncentraciji 28,1 mas % Cu i 71,9 mas % Ag. Legure ovog sistema imaju široku primenu pri izradi nakita, pribora za jelo, ukrasnih proizvoda, kovanja novca i medalja, za kontakte i lemове. Legura Ag-Cu sastava 50 % Ag + 50 % Cu se koristi za lemове u industriji (Gertik P.,1997).



Slika 2. Dijagram stanja legure Cu-Ag, (Dies K., 1967)

Legure sistema Cu – Ag se mogu uslovno podeliti u tri velike grupe:

- ◆ Legure sa velikim sadržajem bakra sadrže maksimalno 0,5% Ag i odlikuju se visokom električnom provodnošću, visokom temperaturom rekristalizacije i dobrom zateznom čvrstoćom.
- ◆ Legure sa srednjim sadržajem bakra sadrže 0,5 – 16% Ag. Uglavnom se koriste kao materijali za zavarivanje i lemljenje, pri čemu im se dodaju i drugi elementi radi snižavanja temperature topljenja.
- ◆ Legure sa velikim sadržajem srebra sadrže 16 – 50% Ag. Uglavnom se koriste kao dvokomponentne ili višekomponentne legure za izradu kovanica, zbog sjaja sličnog srebru i dobre korozijske postojanosti.

2.1.1. Koroziorno ponašanje bakar – srebro legura

U suvom vodonik-sulfidu korozijska Ag – Cu legura je neznatna. Znatna korozijska ovih legura dešava se, kao i kod čistog srebra, u prisustvu vlage. Pri zagrevanju legura srebra dolazi do njihove korozijske, pri čemu se stvaraju sulfidi. Kod legure sa 83,3% Ag pri temperaturi ispod 373 K, kao produkt korozijske, javlja se bakar-sulfid. Iznad temperature 373, a do 460 K, stvorena prevlaka se sastoji od sulfida bakra i srebra, s tim što je bakar-sulfid više zastupljen. Sastav sulfida odgovara empirijskoj formuli $\text{Ag}_{0,93}\text{Cu}_{1,07}\text{S}$. Iznad temperature od 460 K stvara se sulfid $\text{Ag}_{1,55}\text{Cu}_{0,45}\text{S}$ sa većim sadržajem srebro-sulfida. Pri povišenim temperaturama, osim sulfida, dolazi do stvaranja oksida uz prisustvo jednovalentnog Cu. Otklanjanje sulfida i oksida sa površine legura Ag – Cu vrši se pomoću rastvora 30 g/l KCN + 1 g/l $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ili koncentrovanog rastvora natrijum-tiosulfata (Gertik P., 1997).

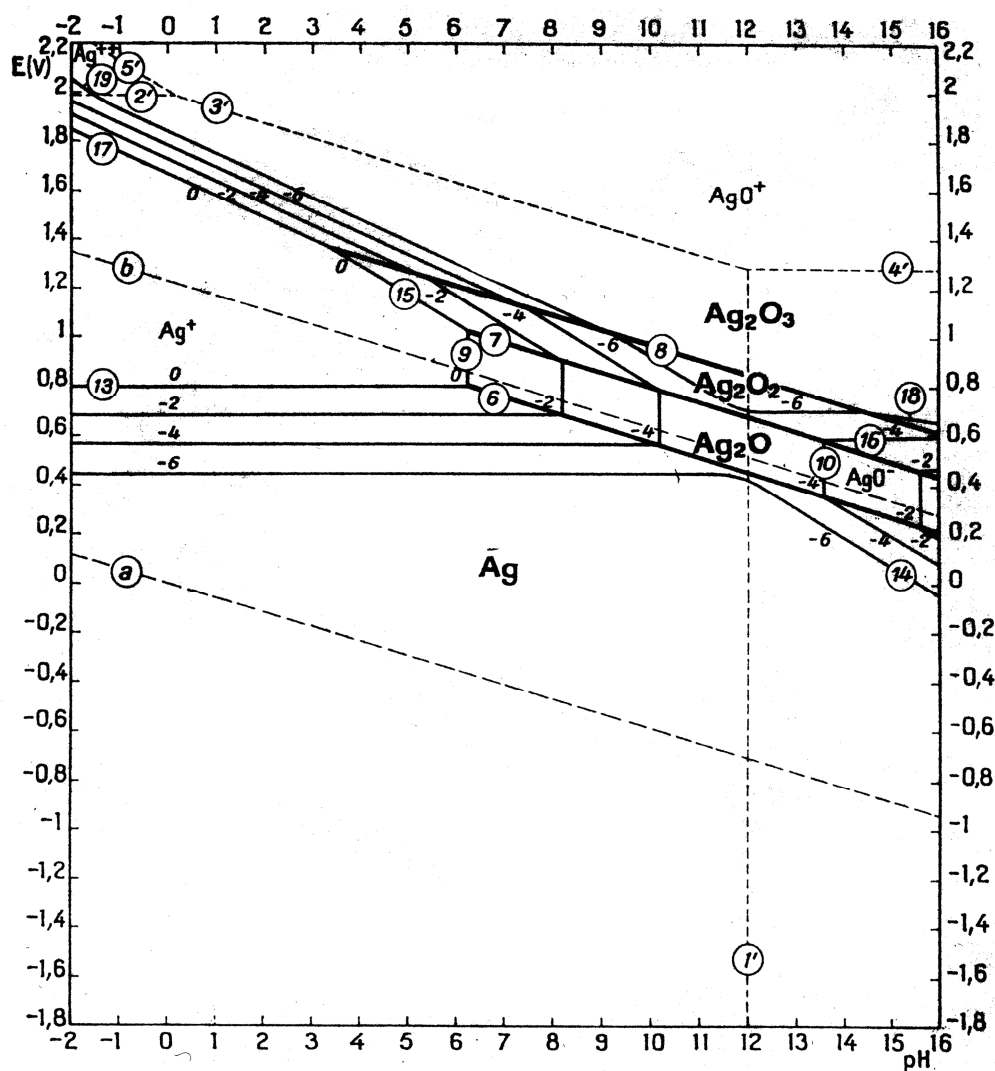
Posle oksidacionog žarenja iznad 873 K oksid može da se skine 10% rastvorom vruće sumporne kiseline ili 44% rastvorom hladne azotne kiseline.

2.2. E-pH dijagrami ili Pourbeovi dijagrami

Kako će se metal ponašati pri anodnom rastvaranju zavisi od prirode metala, sastava rastvora, pH vrednosti rastvora, gustine struje i temperature. Do zaključka u ovom pogledu može se doći na osnovu iz elektrohemijske termodinamike poznatih dijagrama ravnotežni potencijal elektrode – pH vrednost. Ovi dijagrami poznati su još i pod imenom Pourbeovi (Pourbaix) dijagrami. Pourbeovi dijagrami omogućuju da se na osnovu ravnotežnih potencijala metala, pH vrednosti rastvora i koncentracije katjona u rastvoru odrede najverovatnije oblasti koje odgovaraju različitom elektrohemijomskom ponašanju metala.

Konstrukcija ovih dijagrama zahteva poznavanje vrsta čestica koje se u jednom sistemu mogu pojaviti, mogućih hemijskih i elektrohemijskih reakcija između njih i osnovnih termodinamičkih podataka (Minić D., 1996).

Na slici 3 prikazan je E-pH dijagram za sistem Ag-H₂O.



Slika 3. E-pH dijagram za sistem Ag-H₂O na 25⁰C, (Pourbaix M., 1963)

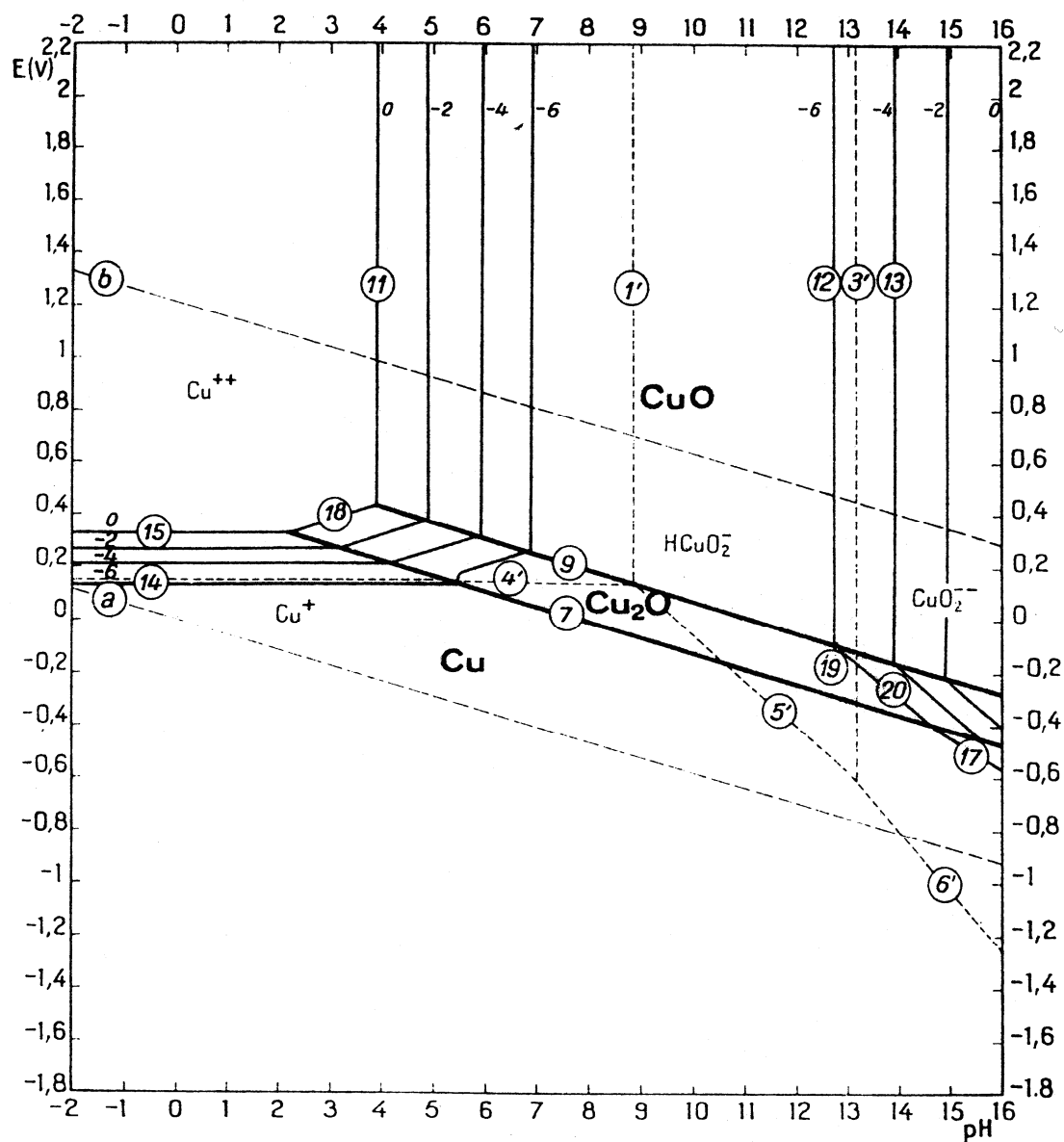
Sa E-pH dijagrama za sistem Ag-H₂O se može videti da je srebro pri svim pH vrednostima i na negativnijim potencijalima od oko 0,8 V termodinamički stabilno. Pri višim potencijalima od 0,8 V i pri nižim pH vrednostima od 6 srebro je u obliku Ag⁺ jona. Na pH većim od 14 i pri pozitivnijim potencijalima srebro je u obliku AgO⁺. U obliku oksida srebro je na pozitivnijim potencijalima i pri pH od 6 do 14.

Na pH= 12 mogu da se odvijaju sledeće reakcije:





Na slici 4 prikazan je E-pH dijagram za sistem Cu-H₂O.



Slika 4. E-pH dijagram za sistem Cu-H₂O na 25⁰C, (Pourbaix M., 1963)

Sa E-pH dijagrama se može videti da je Cu relativno stabilan metal. Pri potencijalima manjim od oko 0,1 V ne korodira već je termodinamički stabilan. Takođe se vidi da se na pozitivnijim potencijalima pri pH od 7 do 13 bakar pasivira, to jest na površini metala se stvaraju jedinjenja (nerastvorni korozioni produkti) koji su u ovoj oblasti potencijala i pH stabilni. Pri pozitivnijim potencijalima od 0,1 V i pH manjim od 7 dolazi do korozije i bakar je u obliku Cu^{2+} . Takođe, na pozitivnijim potencijalima od – 0,6 V i pri većim vrednostima pH od 13 dolazi do korozije, i bakar je u obliku anjona HCuO^- ili CuO_2^{2-} .

Na pH = 12 odvijaju se sledeće reakcije.



3. EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije obuhvataju sledeća ispitivanja:

- merenje potencijala otvorenog kola legure AgCu50 kao i čistih metala Ag i Cu u 0,1 mol/dm³ NaOH,
- snimanje cikličnih voltamograma za leguru AgCu50 kao i za čiste metale Ag i Cu u 0,1 mol/dm³ NaOH pri različitim brzinama promene potencijala,
- snimanje potenciostatskih krivih na potencijalima strujnih pikova dobijenih na cikličnim voltamogramima za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH u trajanju od 100 s,
- merenje potencijala otvorenog kola legure AgCu50% kao i čistih metala Ag i Cu u 0,1 mol/dm³ NaOH u prisustvu (0,001 - 0,5 mol/dm³) hloridnih jona,

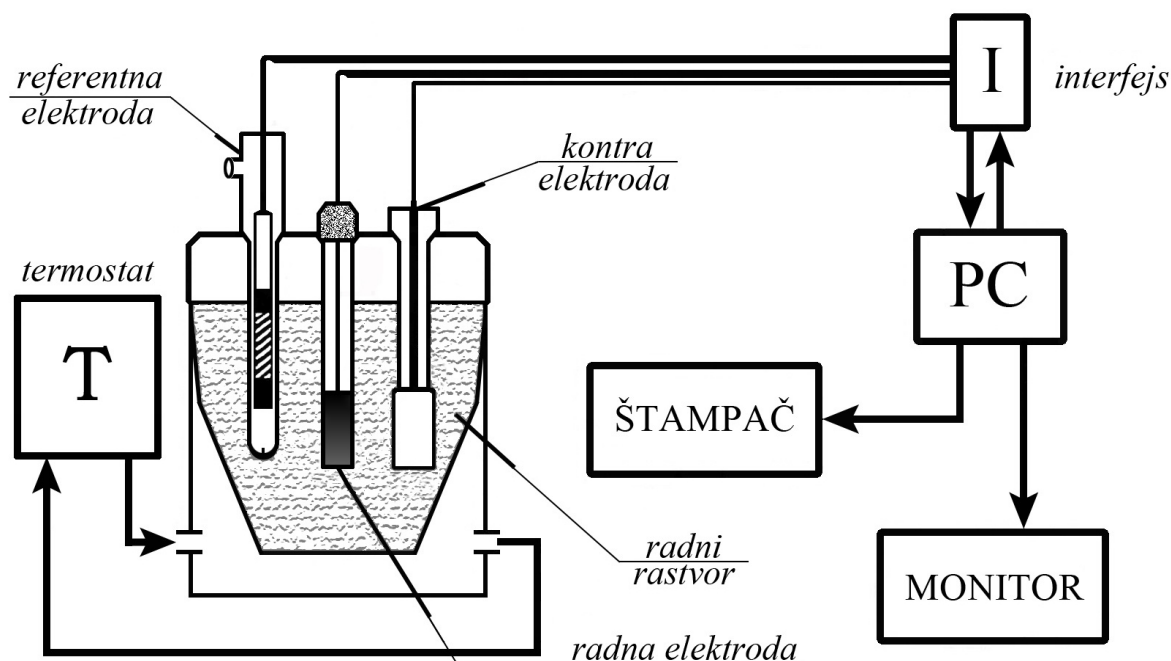
- snimanje cikličnih voltamograma za leguru AgCu50 kao i za čiste metale Ag i Cu u 0,1 mol/dm³ NaOH u prisustvu hloridnih jona pri različitim brzinama promene potencijala,
- snimanje potenciostatskih krivih na potencijalima strujnih pikova dobijenih na cikličnim voltamogramima za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH u prisustvu hloridnih jona u trajanju od 100 s,
- merenje potencijala otvorenog kola legure AgCu50 kao i čistih metala Ag i Cu u 0,1 mol/dm³ NaOH u prisustvu (0,00005 – 0,01 mol/dm³) benzotriazola,
- snimanje cikličnih voltamograma legure AgCu50 kao i čistih metala Ag i Cu u 0,1 mol/dm³ NaOH u prisustvu (0,00005 – 0,01) mol/dm³ benzotriazola pri različitim brzinama promene potencijala,
- snimanje potenciostatskih krivih na potencijalima strujnih pikova dobijenih na cikličnim voltamogramima za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH u prisustvu (0,00005 – 0,01 mol/dm³) benzotriazola u trajanju od 100 s,
- ispitivanje uticaja vremena stajanja legure AgCu50 i čistih metala Ag i Cu u 0,01 mol/dm³ benzotriazola u trajanju od 15, 30, 60, 360, 720 i 1440 minuta na njihovu korozionu postojanost,
- određivanje stepena pokrivenosti pri različitim koncentracijama benzotrizola,
- izračunavanje Gibsove slobodne energije adsorpcije,
- analiza površine legure nakon potenciostatskog tretiranja u 0,1 mol/dm³ NaOH, zatim u 0,1 mol/dm³ NaOH u prisustvu hloridnih jona, kao i u 0,1 mol/dm³ NaOH u prisustvu benzotriazola optičkim metalografskim mikroskopom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom i EDS metodom.

Ciklični voltamogrami su snimani u oblasti potencijala od -1,6 V do 1 V u odnosu na ZKE pri brzini promene potencijala od 10, 20, 50 i 100 mV/s. Potenciostatske krive su snimane na potencijalima anodnih strujnih pikova. Sva merenja su vršena na 25° C.

Eksperimenti su izvedeni na sistemu koji se sastoji od:

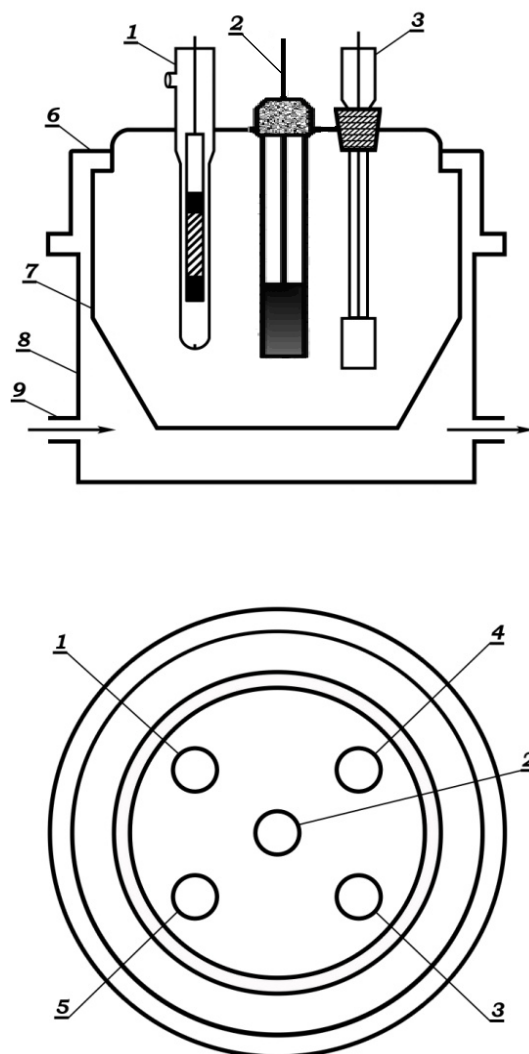
- elektrohemijske ćelije sa tri elektrode (radna, referentna i pomoćna),
- hardvera (PC, AD/DA konvertor PCI-20428 W proizveden od strane Burr-Brown-a i analogni interfejs razvijen na Tehničkom fakultetu u Boru) (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007),

- softvera za merenje i upravljanje (LabVIEW 6 platforma i specijalno razvijena aplikacija za elektrohemijska merenja). Šematski prikaz aparature za elektrohemijska merenja prikazan je slici 5.



Slika 5. Šematski prikaz aparature

Pre početka eksperimenta, na ekranu se podešavaju i zadaju radni parametri. Sva merenja i rezultati snimani su na personalnom računaru, korišćenjem interfejsa. Dobijeni rezultati prikazivani su na ekranu u vidu grafika. Elektrohemijska ćelija, korišćena za elektrohemijska ispitivanja, prikazana je na slici 6.



Slika 6. Elektrohemijska ćelija

- | | |
|-------------------------|---|
| 1. referentna elektroda | 6. poklopac ćelije |
| 2. radna elektoda | 7. telo elektrohemijske ćelije |
| 3. kontra elektroda | 8. termostatska obloga |
| 4. termometar | 9. priključci za regulaciju temperature |
| 5. dovod i odvod gasova | |

Telo elektrohemijske ćelije je od vatrostalnog pireks stakla, oblika zarubljene kupe. Između zidova cirkuliše tečnost za termostatiranje. Na gornjem delu nalaze se navoji za spajanje poklopca i tela ćelije.

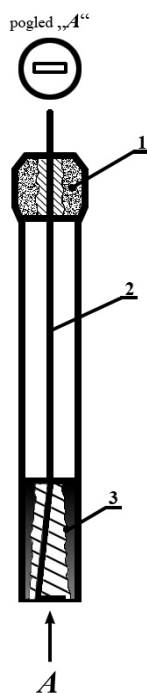
Na poklopcu ćelije nalazi se pet otvora, kroz koje se u ćeliju postavljaju elektrode, termometar i cevčica za uvođenje gasova. Eksperimenti opisani u ovom radu izvedeni su na temperaturi od $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ i bez uvođenja azota.

U elektrohemijsku ćeliju ispunjenu radnim rastvorom uronjene su:

a) referentna elektroda – zasićena kalomelska elektroda (ZKE); b) radna elektroda (Ag, Cu i Ag-Cu); c) pomoćna elektroda – platinska elektroda (platinski lim dimenzija 1x2 cm).

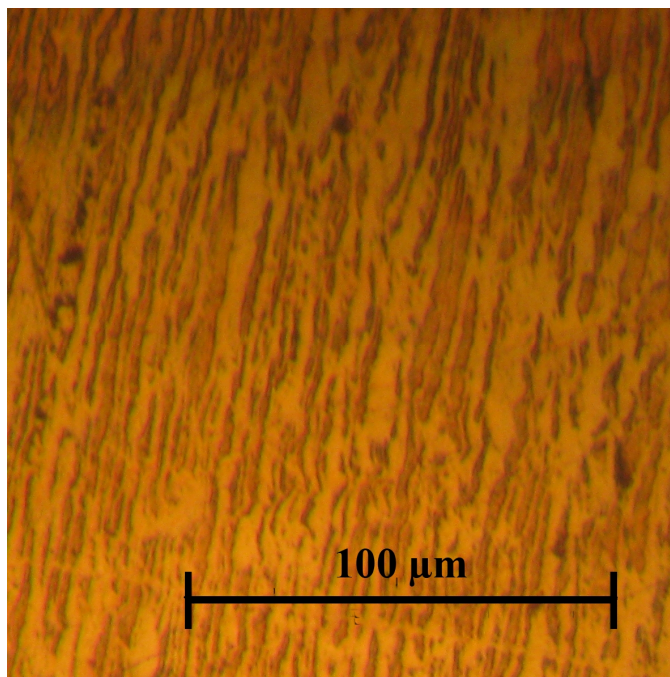
3.1. Izrada i priprema radnih elektroda

Radne elektrode su dobijene od rafiniranih metala (Ag i Cu) čistoće 99,99 % i njihove legure sastava 50 % mas. Ag + 50 % mas. Cu topljenjem u kvarcnoj peći na temperaturi od 1250°C , zatim livenjem i naknadnim hlađenjem. Dobijeni odlivci su zatim tretirani vodenim rastvorom HNO_3 (1:1) radi uklanjanja oksida formiranih pri hlađenju, a nakon toga su podvrgnuti postupcima valjanja i izvlačenja, pri čemu su dobijene žice dimenzija $\varnothing = 1 \text{ mm}$ i $h = 150 \text{ mm}$. Nakon toga žice su žarene na 600°C u trajanju od 30 minuta. Radnu površinu elektroda predstavlja uzdužni presek žice dužine 1 cm i širine 1 mm. Na slici 7 prikazan je izgled radne elektrode.



Slika 7. Radna elektroda: 1) gumeni čep, 2) žica, 3) akrilna masa

Na slici 8 je dat prikaz mikrostrukture površine radne elektrode gde se vidi svetlija faza bogata srebrom i tamnija faza bogata bakrom.



Slika 8. Mikrofotografija legure Ag-Cu (50 mass. % Ag)

Pre svakog eksperimenta elektrodu je potrebno mehanički polirati na abrazivnom papiru, a zatim pomoću filca natopljenog suspenzijom destilovane vode i glinice (0,5 μm). Nakon poliranja radna površina elektrode se ispira destilovanom vodom.

3.2. Priprema radnih rastvora

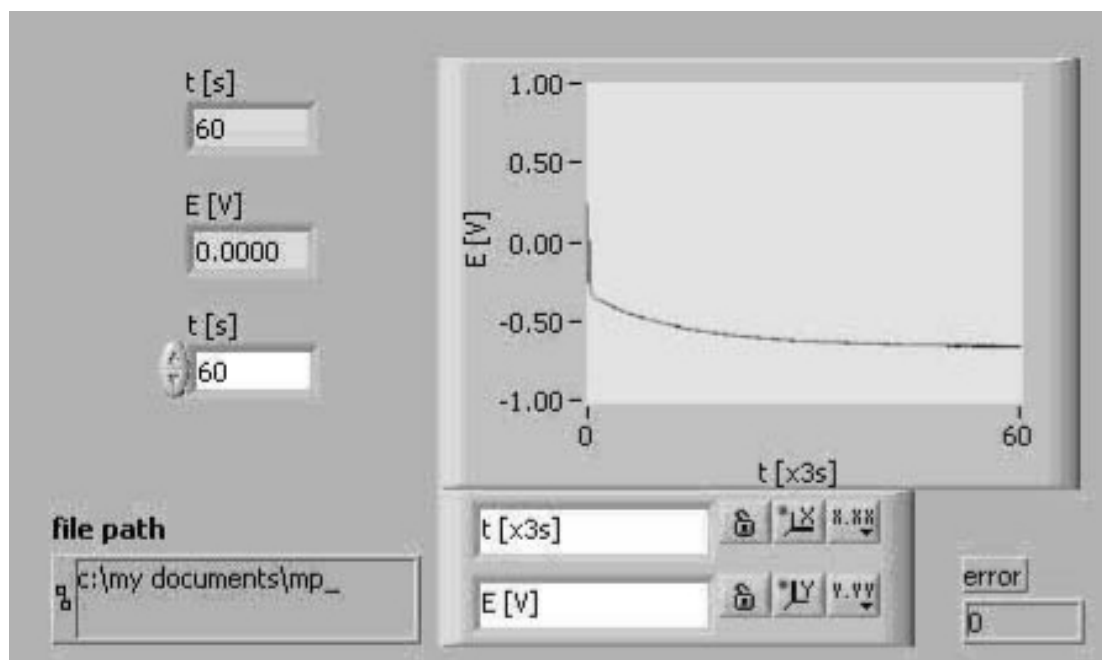
Supstance korišćene za pripremu rastvora su NaOH proizvođača d.d. „Zorka Pharma“ Šabac, NaCl d.d. proizvođača „Zorka Pharma“ Šabac i benzotriazol ($C_6H_5N_3$) proizvođača „Kraemer i Marker GMBH“ Duizdorf, Nemačka. Rastvori su pripremani od hemikalija p.a. čistoće i destilovane vode u količinama od po 500 ml, kako bi se koristio uvek svež rastvor.

3.3. Eksperimentalne metode

3.3.1. Elektrohemijske metode

3.3.1.1. Merenje potencijala otvorenog kola

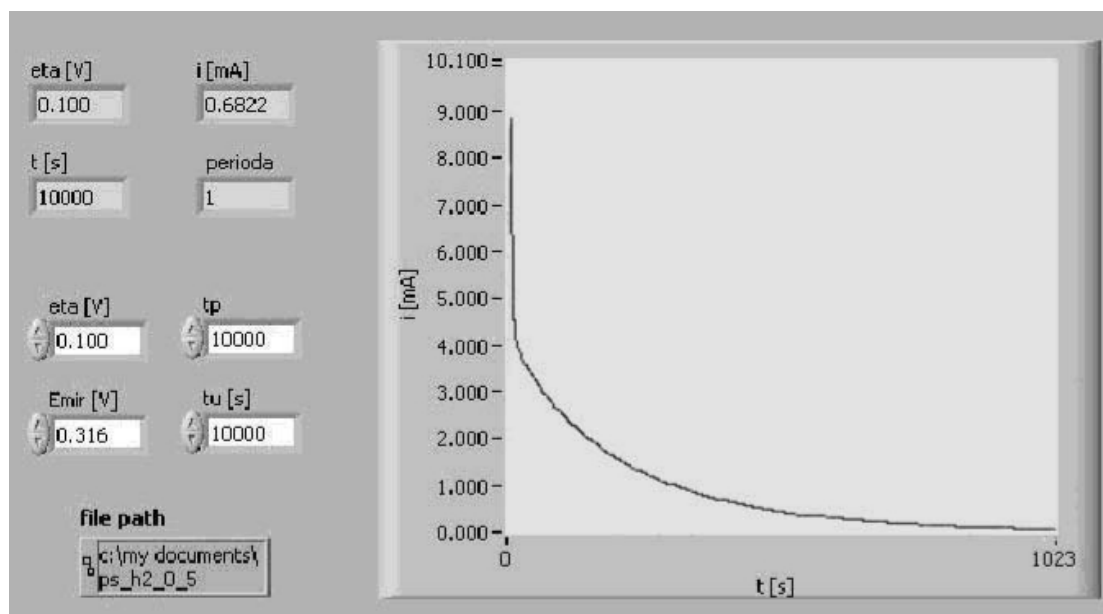
Na slici 9 prikazan je izgled kontrolnog panela kada se vrši merenje potencijala radne elektrode u odnosu na referentnu elektrodu (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007). Jedini parametar koji se zadaje je trajanje merenja. U toku merenja na cifarskom displeju prikazuje se potencijal, E [V], a trenutna vrednost napona transformiše se u niz i prikazuje kao grafik $E = f(t)$. Po završenom merenju dobijeni podaci se snimaju na definisanu adresu.



Slika 9. Kontrolni panel za merenje potencijala otvorenog kola, (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007)

3.3.1.2. Potenciostatska metoda

Na slici 10 prikazan je kontrolni panel za potenciostatsku metodu sa poljima za zadavanje intenziteta i trajanja naponskog impulsa, potencijala otvorenog kola i ukupnog vremena, kao i indikatorima aktuelnih veličina, uz grafički prikaz $I = f(t)$ (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007).



Slika 10. Kontrolni panel za potenciostatsku metodu (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007)

Pošto se radi sa dužim vremenima, prihvatljivo je jedno očitavanje u sekundi što dozvoljava veće usrednjavanje a time i tačnije merenje. Trajanje pulsa definiše se zadatim t_p , a ukupno vreme eksperimenta zadatim t_u .

3.3.1.3. Metoda ciklične voltametrije

Metoda ciklične voltametrije se koristi za proučavanje složenih reakcija, naročito onih kod kojih dolazi do obrazovanja oksidnih filmova i pojave pasivizacije elektrode. Koristi se i za određivanje broja stupnjeva preko kojih se odvijaju određene reakcije. Ciklična voltametrija je u stvari jedna vrsta poteciodinamičke metode (Despić A., 2000). Njena odlika je što se na radnoj elektrodi zadaje potencijal koji se menja linearno sa vremenom između dve izabrane granične vrednosti u oba smera. To znači da se potencijal menja od početne do završne vrednosti i obrnuto. Za ovo su ustaljeni izrazi: u anodnom a zatim u katodnom smeru. U toku promene potencijala beleže se vrednosti struja. Sam potencijal se menja određenom brzinom. Brzina promene potencijala se nalazi u intervalu 10^{-3} V/s (približno odgovara kvazistacionarnim merenjima) do 10 V/s.

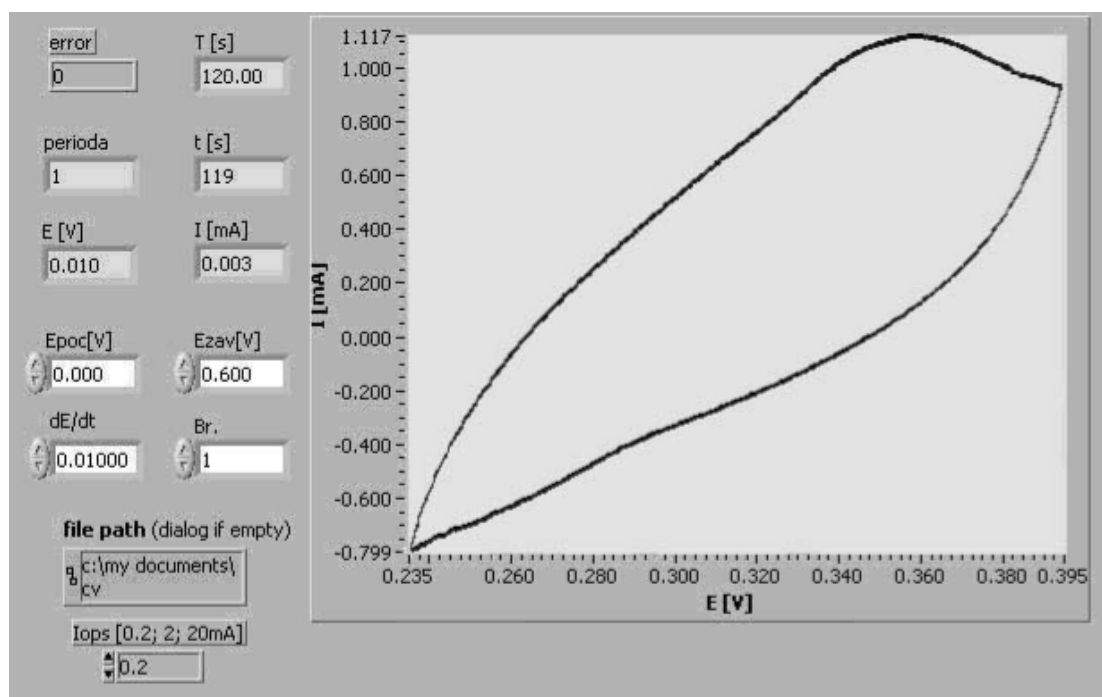
Kod ove metode merenje struje i zadavanje izlaznog napona su slični kao kod potenciostatske metode, s tim što se trenutna vrednost napona izračunava kao:

$$E = k \cdot t + E_{\text{poč}} \text{ za } t \leq t_1 \quad (20)$$

$$E = -k \cdot t + 2E_{\text{zav}} \text{ za } t > t_1 \quad (21)$$

gde su: E - trenutna vrednost napona; t - vreme, $k = dE/dt$ - zadata brzina promene napona, t_1 - trajanje porasta napona, $E_{\text{poč}}$ - početna vrednost napona, E_{zav} - završna vrednost napona.

Na slici 11 prikazan je panel sa kontrolama za zadavanje mernog opsega struje, brzine promene napona, početne i krajnje vrednosti napona, kao i indikacijom aktuelnih vrednosti i grafičkim prikazom $i = f(E)$ (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007).



Slika 11. Kontrolni panel za metodu ciklične voltametrije (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007)

3.3.2. Metode za karakterizaciju površine elektrode

3.3.2.1. Optički mikroskop



Slika 12. Optički metalografski mikroskop EPY TIP 2

Metalografija površina elektroda urađena je pri uvećanju od 500 puta na mikroskopu EPY TIP 2, prikazanom na slici 12. Površina elektroda je snimana nakon potencioastaskog tretiranja elektroda.

3.3.2.2. SEM i EDS analiza

U radu je korišćen skenirajući elektronski mikroskop SEM model: JOEL JSM-6610LV proizvođača JOEL USA (prikazan na slici 13). U tabeli 1 prikazane su osnovne karakteristike mikroskopa. Ovaj skenirajući elektronski mikroskop postiže visoku rezoluciju slike sa uvećanjima do 100 000x, može da radi u uslovima niskog i visokog vakuuma, a kao izvor elektrona (katode) koristi volframsko vlakno ili kristal LaB₆. Pored detektora za sekundarne elektrone (SE) i povratno-rasute elektrone (BSE), kojim su opremljeni uglavnom svi elektronski mikroskopi, ovaj mikroskop je opremljen i savremenim energetsko-disperzivnim spektrometrom (EDS), kao i detektorom za katodoluminesenciju (CL) , (SEM LAB- Upustvo za rad , 2011).



Slika 13. SEM model: JOEL JSM-6610LV (1-jonska pumpa, 2-elektronski top, 3-kolona, 4-EDS detektor, 5- CL detektor, 6-komora za uzorke

Tabela 1. Osnovne karakteristike SEM-a model: JOEL JSM-6610LV

Uvećanje	x 5-30 000
Elektronski snop	Izvor elektrona: W žica, LaB ₆ Napon: 0,3-30 kV
Vakuum sistem	Rotaciona pumpa+turbomolekularna pumpa (uključene u osnovnu konfiguraciju mikroskopa) Jonska pumpa (koristi se za LaB ₆) Rotaciona pumpa za rad u niskom vakuumu (10-270 Pa)
Detektori	SE detektor; BSE detektor; CL detektor EDS detektor (model: X-Max Large Area Analytical Silicon Drift connected with INCAEnergy 350 Microanalysis System); detekcija elemenata Z>5; granica detekcije ~ 0,1 mas %, rezolucija 126 eV
Komora za uzorke	Pomeranje uzorka: 5-osa (X,Y,Z,T-nagib, R-rotacija) Maksimalna veličina uzorka: 20 cm (širina), 8 cm (visina), 1 kg (masa) Dve infracrvene kamere

S obzirom na to da se analiza materijala vrši pod elektronskim snopom, potrebno je da je ispitivani materijal provodan kako ne bi došlo do nagomilavanja naelektrisanja (charging) i zagrevanja uzoraka. Kako većina materijala slabo provodi ili ne provodi struju, uzorak je potrebno prethodno napariti, tj. prekriti tankim slojem (15-25 nm) elektroprovodnog materijala. Prekrivanje uzoraka ugljenikom se uglavnom koristi za polirane površine, kada gotovo ne postoji morfologija uzoraka, a ispitivanje ima za cilj hemijsku analizu. Naparavanje uzoraka ugljenikom u struji argona vrši se u mašini za naparavanje uzoraka LEICA EM SC2005 (proizvođača Leica Microsystems – Nemačka) prikazanoj na slici 14.



Slika 14. Mašina za naparavanje uzoraka

SEM metoda je uglavnom nedestruktivna. Do delimične promene na površini uzoraka može doći usled naparavanja uzoraka ugljenikom, s obzirom na to da ovaj elektroprovodan sloj nije moguće u potpunosti ukloniti sa neravnih površina nakon analize. Za pouzdanu kvantitativnu hemijsku analizu neophodno je dobijanje visokopoliranih površina uzoraka, što podrazumeva delimičnu destrukciju materijala.

Uzorke za SEM treba najpre očistiti od čestica prašine, vlakana papira, nevezanih ili slabo vezanih čestica u uzorku, zamašćenih delova, otisaka prstiju i slično. Uzorci se čiste uranjanjem u etanol ili petrol-benzin u ultrazvučnoj kadi Bandelin Sonorex u trajanju od tri minuta. Nakon ultrazvučnog čišćenja uzorci se suše pod običnom lampom. Nakon čišćenja uzorci ne smeju biti dodirivani golim rukama, to jest obavezno je korišćenje rukavica. Čišćenje uzoraka je neophodno da ne bi došlo do kontaminacije mikroskopa zamašćenim delovima ili nevezanim česticama uzorka, s obzirom na to da mikroskop radi u visokom vakuumu koji može da "usisa" nevezane čestice ili da uzrokuje evaporaciju masti. Signali sa uzorka se, preko detektora koji su postavljeni u komori za uzorke, prenose elektronskim putem na dva računara.



Slika 15. Sistem za EDS analize

Monitor sa leve strane (slika 15 – levo) prenosi snimak sekundarnih elektrona (SE), povratno rasutih elektrona (BSE) i katodoluminiscencije (CL), pri čemu je moguće istovremeno posmatranje dva snimka. Na slici su na tom monitoru istovremeno prikazani BSE snimak (levo) na kojem se vide različite faze koje se razlikuju po hemijskom sastavu i hemijska zonalnost kristala, kao i SE snimak (desno) na kojem se vidi morfologija uzorka, na primer žuta strelica pokazuje pukotinu oko koje se nagomolavaju sekundarni elektroni (charging efekat), što se zapaža na BSE snimku. Računar na desnoj strani koristi se samo za EDS analize i predstavlja deo energetsko-disperzivnog sistema. Snimak BSE ili SE elektrona takođe može biti prenet na računar za EDS analize i na taj način moguće je birati mesta za analizu direktno na snimku, a analize se mogu raditi u jednoj tački, na odabranoj površini (četvorougao ili nepravilni oblik) ili duž odabrane linije – profilna analiza. U donjem delu monitora prikazan je EDS spektar. Apscisa na spektru predstavlja energiju rendgenskog zračenja izraženu u kiloelektronvoltima (keV), a na osnovu položaja pikova utvrđuje se prisustvo hemijskih elemenata, to jest dobija se kvalitativna hemijska analiza. Ordinata na spektru predstavlja intenzitet nekog pika izražen u brojevima impulsa (counts), koji zavisi od

koncentracije elemenata, što predstavlja osnovu za dobijanje kvantitativne hemijske analize.

4. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Osnovni cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje elektrohemijskog ponašanja legure AgCu50 u baznoj sredini, u prisustvu jedne supstance koja je poznati aktivator korozije i jednog poznatog inhibitora, kao i bez njihovog prisustva. Kao potencijalni aktivator korozije ispitano je prisustvo hloridnih jona u širokom opsegu koncentracija. Pored toga cilj je i da se ispita mogućnost primene benzotriazola kao inhibitora korozije za leguru AgCu50, i uticaj vremena stajanja legure AgCu50 i čistih metala Ag i Cu u 0,01 mol/dm³ benzotriazola u trajanju od 15, 30, 60, 360, 720 i 1440 minuta na njihovo elektrohemijsko ponašanje. Cilj je bio i određivanje je stepena pokrivenosti kao i vrednosti Gibsove energije adsorpcije kao indikatora tipa adsorpcionih veza. Optička mikroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija i EDS analiza korišćene su za kvalitativnu i kvantitativnu analizu površine legure nakon potenciostatskog tretiranja elektrode radi doprinosa boljem razumevanju mehanizma procesa oksidacije ovog tipa legura.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

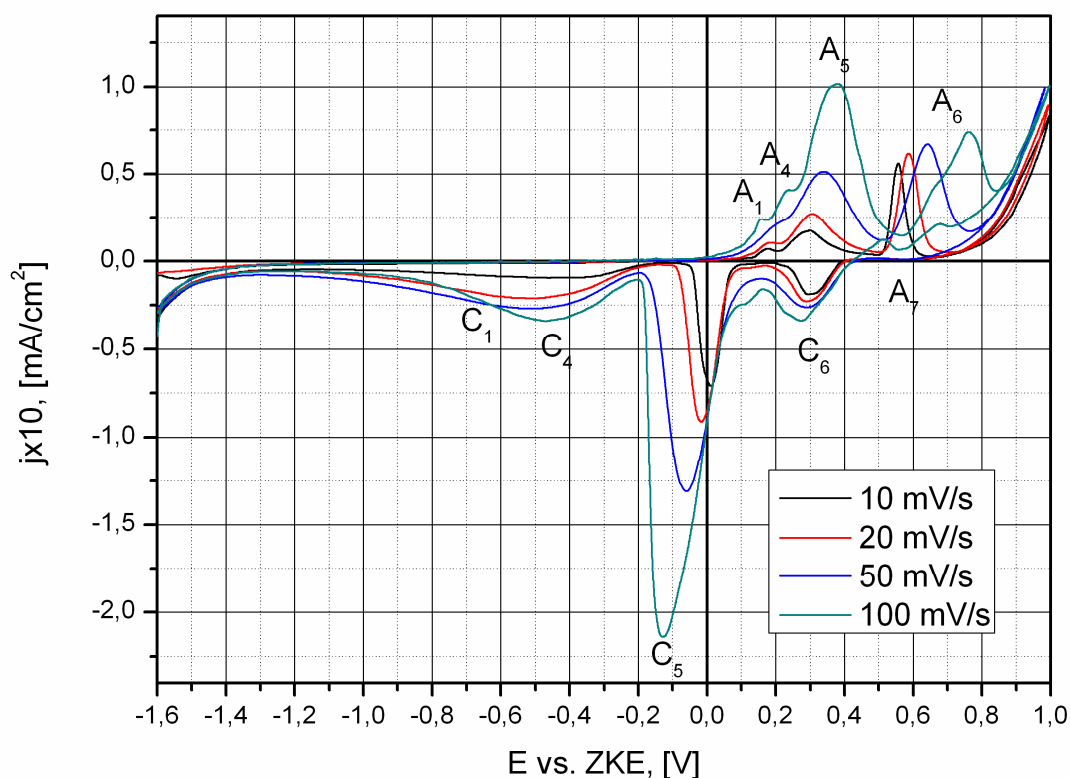
Da bi rezultati dobijeni na leguri mogli da budu uspešno protumačeni, merenja su u svim sistemima pod istim uslovima izvedena na čistim komponentama legure – srebru i bakru, a tek potom i na samoj leguri AgCu50.

5.1. Merenja u 0,1 mol/dm³ NaOH

5.1.1. Elektrohemisko ponašanje srebra u 0,1 mol/dm³ NaOH

Merenjem potencijala otvorenog kola za čisto srebro u 0,1 mol/dm³ NaOH u trajanju od 30 s utvrđeno je da se on stabilizuje već nakon 10 s i iznosi – 0,017 V vs. ZKE.

Na slici 16 su prikazani voltamogrami prvog ciklusa snimljeni za čisto srebro u 0,1 mol/dm³ NaOH pri brzini promene potencijala od 10, 20, 50 i 100 mV/s na 25° C u oblasti potencijala od -1,6 V vs. ZKE do 1 V vs. ZKE, izabrane granice potencijala su uslovljene početkom izdvajanja gasovitog vodonika (donja) i gasovitog kiseonika (gornja granica).



Slika 16. Ciklični voltamogrami snimljeni za čisto srebro u 0,1 mol/dm³ NaOH pri različitim brzinama promene potencijala.

Na cikličnim voltamogramima uočavaju se četiri strujna pika u anodnom delu koji su označeni sa A₁, A₄, A₅ i A₆, a u katodnom delu četiri strujna pika označena sa C₁, C₄, C₅ i C₆ i jedan anodni strujni pik označen kao A₇. Ovakvo označavanje je usvojeno da bi se oznake A₂, A₃ i A₄ rezervisale za odgovarajuće strujne talase koji se pojavljuju na bakru između potencijala pikova A₁ i A₄. Sa povećanjem brzine promene potencijala anodni strujni pikovi se pomeraju ka pozitivnijim potencijalima, a katodni ka negativnijim potencijalima. Svakom strujnom piku se može pripisati odgovarajuća elektrohemijska reakcija. Mnogobrojna ispitivanja mehanizma oksidacije čistog srebra su pokazala da se OH⁻ čestice pojavljuju adsorbovane na površini metala u alkalnim

rastvorima (Iwasaki N. i dr., 1988; Hecht D. i dr., 1996; Keith J. i dr., 1998; Jović B. M. i dr., 1999; J. Kunze i dr., 2004; Bozzini B. i dr., 2007), tako da se strujnom piku A_1 pripisuje adsorpcija OH^- jona po reakciji:



Potom najpre biva formiran prvi monosloj nižeg oksida Ag_2O po reakciji:



O mehanizmu daljeg rasta sloja oksida postoje različite pretpostavke, ali su sve saglasne u tome da se radi o difuziji u čvrstoj fazi.

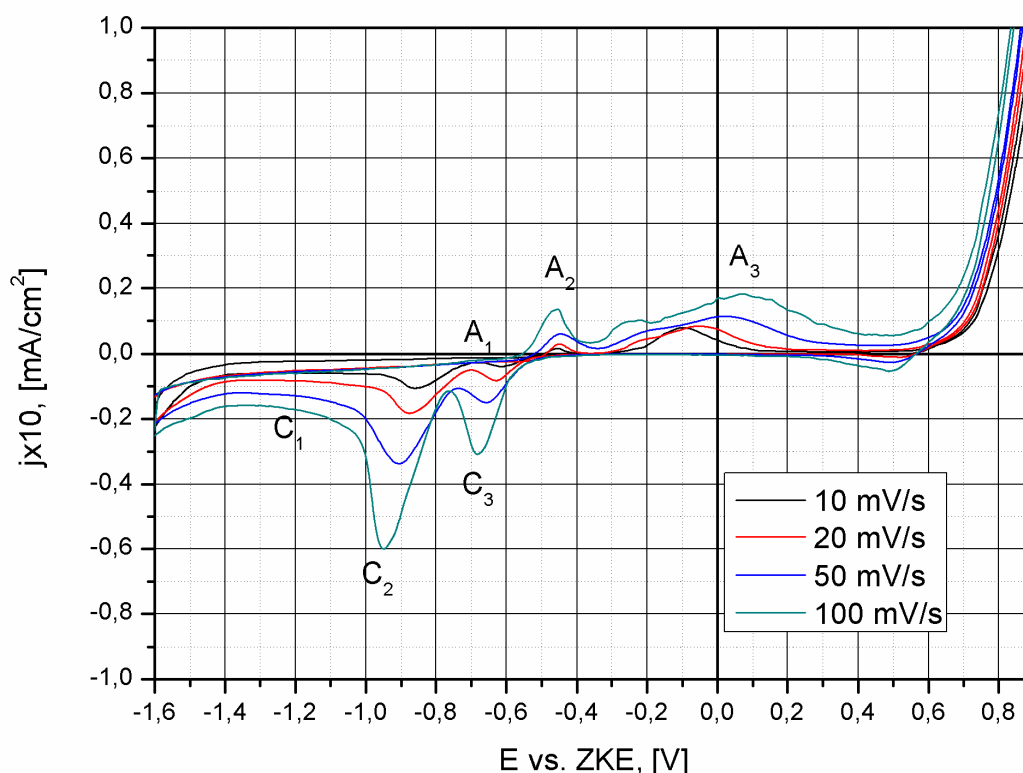
Strujni pikovi A_4 , A_5 i A_6 odgovaraju formiranju oksida srebra. Najpre dolazi do formiranja oksida Ag_2O tipa jedan, a zatim oksida Ag_2O tipa dva što odgovara strujnim pikovima A_4 i A_5 , respektivno (Abd El Rehim S. S. i dr., 1998; Zaky A. M. i dr., 2004; Jović B. M. i Jović V.D., 2004; T. Uk Hur i W. Sub Chung, 2005; Rajčić-Vujasinović M. i dr., 2010a). Strujnom piku A_6 odgovara formiranje oksida AgO po reakciji 14.

Katodni strujni pik C_1 koji je jedva primetan predstavlja desorpciju OH^- jona. Katodni strujni pikovi C_4 i C_5 predstavljaju redukciju Ag_2O do Ag , a strujni pik C_6 redukciju AgO do Ag_2O . Anodni strujni pik A_7 koji se pojavljuje u katodnom delu voltamograma Stonehart P. (1968) kao i Assaf F. H. i saradnici (2002) pripisuju dodatnoj oksidaciji elementarnog srebra do Ag_2O .

5.1.2. Elektrohemijsko ponašanje bakra u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$

Merenjem potencijala otvorenog kola čistog bakra u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ utvrđeno je da on iznosi $-0,3 \text{ V}$ vs. ZKE.

Na slici 17 su prikazani voltamogrami prvog ciklusa snimljeni za čist bakar u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ pri brzini promene potencijala od 10, 20, 50 i 100 mV/s na 25° C u oblasti potencijala od $-1,6 \text{ V}$ vs. ZKE do 1 V vs. ZKE.



Slika 17. Ciklični voltamogrami snimljeni za čist bakar u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ pri različitim brzinama promene potencijala.

Na prikazanim voltamogramima uočavaju se tri strujna pika u anodnom delu i tri strujna pika u katodnom delu voltamograma. Sa povećanjem brzine promene potencijala anodni strujni pikovi se pomeraju ka pozitivnijim potencijalima, a katodni ka negativnijim potencijalima. Strujnom piku A_1 koji je na prikazanim voltamogramima jedva primetan pripisuje se adsorpcija OH^- jona. Na voltamogramima snimljenim do potencijala pre nego što odgovara početku formiranja oksida, jasnije se vidi strujni pik kome odgovara adsorpcija OH^- jona, što su pokazali Strehblow H. H. i Titze B. (1980) u svom radu. Nakon adsorpcije OH^- jona dolazi do formiranja prvog monosloja nižeg oksida Cu_2O po reakciji:

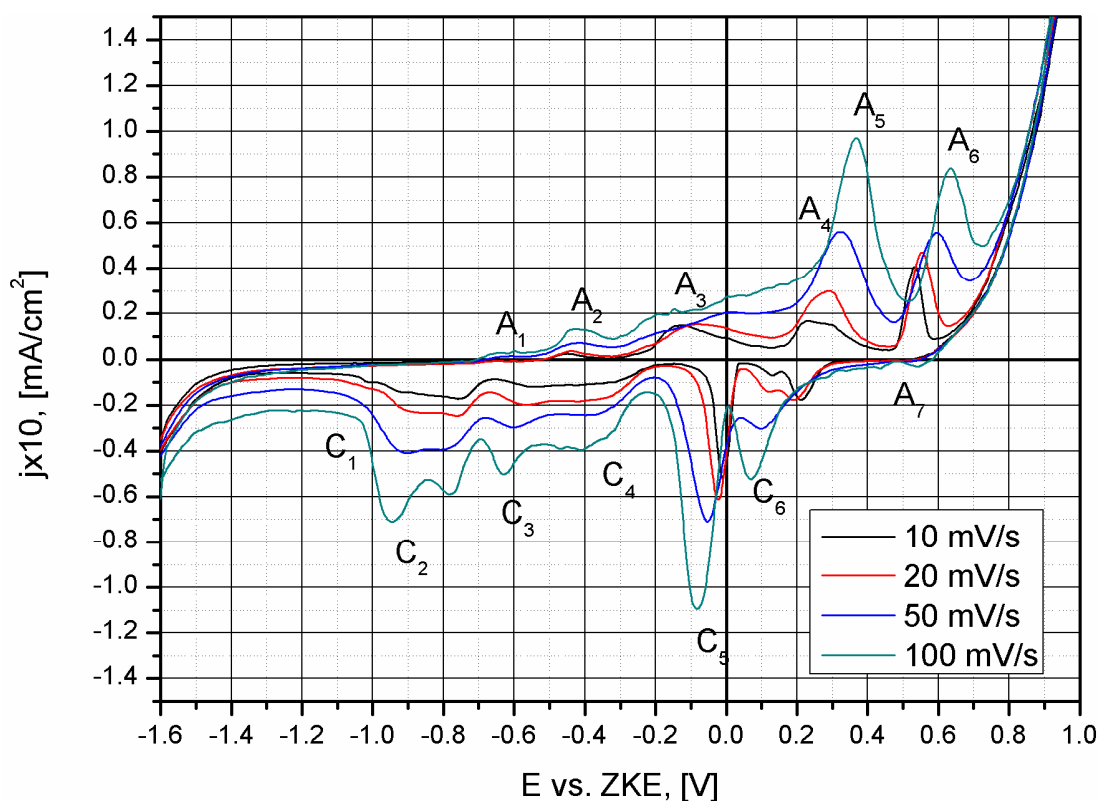


Formiranju oksida bakra odgovaraju strujni talasi označeni kao A_2 i A_3 . Mnogobrojna istraživanja procesa oksidacije bakra u alkalnim rastvorima primenom ciklične voltametrije (Strehblow H. H. i B. Titze B., 1980; Kunze J. i dr., 2003b, 2004) dokazuju da se ova reakcija odvija u dve faze. Strujni pik A_2 odgovara formiranju Cu_2O oksida po reakciji 17, dok se strujnom pikom A_3 pripisuje dalja oksidacija već stvorenog oksida i formiranje CuO po reakciji 19. Strujni pik C_1 predstavlja desorpciju OH^- jona, dok strujni pikovi C_2 i C_3 predstavljaju redukciju Cu_2O do Cu i CuO do Cu_2O , respektivno.

5.1.3. Elektrohemijsko ponašanje legure AgCu50 u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$

5.1.3.1. Metoda ciklične voltametrije

Merenjem potencijala otvorenog kola legure AgCu50 u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ utvrđeno je da on iznosi $-0,2 \text{ V}$ vs. ZKE. Na slici 18 su prikazani voltamogrami snimljeni za leguru AgCu50 u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ pri brzini promene potencijala od 10, 20, 50 i 100 mV/s na 25°C .

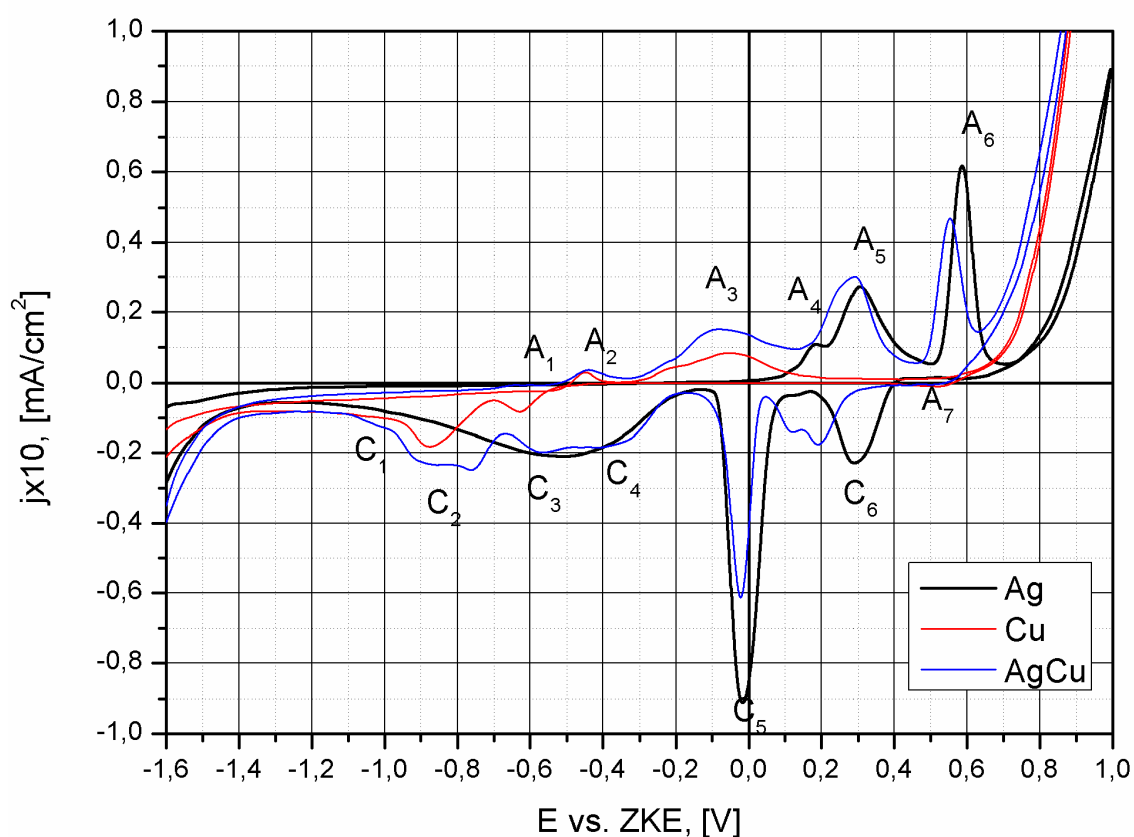


Slika 18. Ciklični voltamogrami snimljeni za leguru AgCu50 u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ pri različitim brzinama promene potencijala

Na cikličnim voltamogramima uočava se šest anodnih strujnih pikova u anodnom delu, a u katodnom šest katodnih strujnih pikova i jedan anodni strujni pik.

Sa povećanjem brzine promene potencijala anodni strujni pikovi se pomeraju ka pozitivnijim potencijalima, a katodni ka negativnijim.

Radi lakšeg prepoznavanja elektrohemijskih reakcija koje odgovaraju strujnim pikovima, voltamogram za leguru je upoređivan sa voltamogramima snimljenim za čisto srebro i čist bakar pri brzini promene potencijala od 20 mV/s, što je prikazano na slici 19.

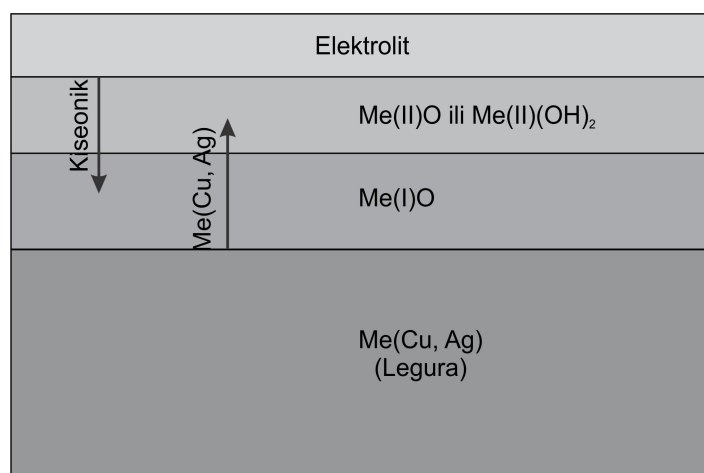


Slika 19. Ciklični voltamogrami za čisto srebro, čist bakar i leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH pri brzini promene potencijala od 20 mV/s

Opsežna ispitivanja mehanizma oksidacije čistog Cu i čistog Ag su pokazala da se OH⁻ čestice uvek pojavljuju adsorbovane na površinama ovih metala u alkalnim rastvorima. Nakon toga formira se prvi monosloj nižih oksida Cu₂O u slučaju bakra, a u slučaju srebra Ag₂O po reakcijama 23 i 24.

O mehanizmu daljeg rasta sloja oksida postoje različite pretpostavke, ali su sve saglasne u tome da se radi o difuziji u čvrstoj fazi. Pri tome, kada se radi o srebru, mnogi autori (Droog J. M.M., 1980; Becerra J. G. i Salvarezza R. C., 1998; Uk Hur T. i Sub Chung W, 2005) pretpostavljaju da se radi o difuziji jona srebra i to argumentuju činjenicom da prvobitno formirani sloj Ag_2O sa odigravanjem reakcije postaje sve manji i potpuno nestaje.

Najlogičnija pretpostavka bila bi da se iznad prvog kompaktnog sloja nižeg oksida najpre formira sloj višeg oksida, a potom dolazi do difuzije kiseonika ka mestima njegove manje koncentracije sve do površine metala na kojoj se formira novi sloj nižeg oksida. Paralelno (istovremeno), odigrava se difuzija i jona metala sa granice oksid/metal, gde je njihova koncentracija najveća, ka površini oksid-elektrolit, gde je njihova koncentracija najmanja, kao što je to prikazano na slici 20. Imajući u vidu činjenicu da su čestice kiseonika manjih dimenzija u odnosu na čestice (bilo atome ili jone) oba prisutna metala, treba očekivati i bržu difuziju kiseonika, te njegov veći udeo u ukupnom prenosu mase kroz čvrste produkte. Po ovom mehanizmu, treba očekivati da su fazne transformacije u osnovi mehanizma formiranja debljih slojeva oksida. Njih bi činili sukcesivno poređani slojevi od onog sa najmanje kiseonika uz samu površinu metala, do sloja najbogatijeg kiseonikom na granici elektroda-elektrolit (Rajčić-Vujasinović M. i dr., 2010b).



Slika 20. Difuzija kiseonika i jona metala u čvrstom stanju

Različitim tehnikama kao što je elektronska mikroskopija i druge metode utvrđeno je u alkalnim rastvorima prisustvo adsorbovanih hidroksilnih jona na površini elektroda i od srebra i od bakra (Burstein G. T. i Newman R. C., 1980; Burstein G.T. i Misra R.D.K.,

1983; Hecht D. i dr., 1996; Strehblow H.-H. i dr., 2001; Kunze J. i dr., 2003b; Bozzini B. i dr., 2007; Nakayama S. i dr., 2008). Zato se adsorpcija hidroksilnih jona mora uzeti u obzir kao prva reakcija koja se može odvijati pri anodnoj polarizaciji legure Ag-Cu:



što odgovara strujnom piku A_1 .

Strujni pikovi A_2 i A_3 odgovaraju formiranju oksida bakra. U skladu sa pregledanom literaturom (Strehblow H. H. i B. Titze B., 1980; Shirkhanzadeh M. i dr., 1990; Feng Y. i dr., 1997; Strehblow H. H. i dr., 2001; Kunze J. i dr., 2003; Abd El Haleem S. M. i E. E. Abd El Aal E. E., 2006; Eskhult J. i dr., 2008; Rajčić-Vujasinović M. i dr., 2010b), pik A_2 odgovara formiranju Cu_2O po reakciji 17, a strujni pik A_3 koji je dosta širok odgovara formiranju oksida CuO po reakciji 19 i u tom delu već počinje i oksidacija srebra.

Strujni pikovi A_4 , A_5 i A_6 odgovaraju formiranju oksida srebra. Najpre dolazi do formiranja oksida Ag_2O tipa jedan, a zatim oksida Ag_2O tipa dva, što odgovara strujnim pikovima A_4 i A_5 (Zaky A. M. i dr., 2004; Uk Hur T. i Sub Chung W., 2005; Zaky A. M. i dr., 2006; Bozzini B. i dr., 2007; Rajčić-Vujasinović M. i dr., 2010ab). Strujnom pikom A_6 odgovara formiranje oksida AgO po reakciji 14.

Katodni pik C_1 koji predstavlja desorpciju OH^- jona je jedva primetan jer su adsorbovane OH^- čestice ugrađene u druge reakcione produkte nastale na pozitivnijim potencijalima pa samim tim prestaju da postoje u obliku OH^-_{ads} . Vrlo mali talas koji ipak postoji potiče od desorpcije novoadsorbovanih jona OH^- koji su stalno prisutni u blizini elektrodne površine.

Strujni pik C_2 predstavlja redukciju sloja Cu_2O do Cu , a katodni pik C_3 redukciju CuO do Cu_2O . Katodni pikovi C_4 i C_5 predstavljaju redukciju Ag_2O do Ag , a strujni pik C_6 redukciju AgO do Ag_2O .

Na katodnom delu voltamograma pojavljuje se i jedan anodni strujni pik. Stonehart P. (1968) kao i Assaf F. H. i saradnici (2002) ovaj strujni pik pripisuju dodatnoj oksidaciji elementarnog srebra do Ag_2O .

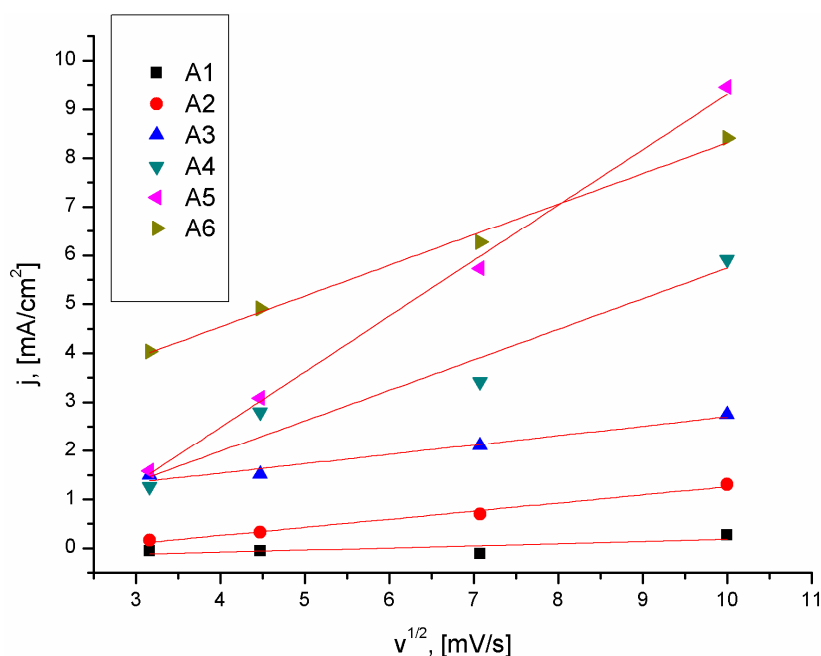
Upoređivanjem voltamograma dobijenog za leguru sa voltamogramom za čisto srebro vidi se da je strujni pik A_4 izraženiji na voltamogramu za čisto srebro dok je na voltamogramu za leguru Ag-Cu jedva primetan. Anodni i katodni pikovi na

voltamogramu za leguru koji odgovaraju reakcijama na srebru pojavljuju se na negativnijem potencijalu u odnosu na strujne pikove koji se pojavljuju na voltamogramu za čisto srebro što je posledica prisustva bakra u leguri. Strujni pikovi koji odgovaraju bakru na voltamogramu za leguru pojavljuju se približno na istom potencijalu kao i na voltamogramu za čisto bakar. Anodni strujni pik A_7 na katodnom delu voltamograma koji se pojavljuje kod čistog srebra, na voltamogramu legure je mnogo manje izražen. Ovo je svakako posledica prisustva oksida bakra na površini koji usporava dodatnu oksidaciju srebra. Reakcija izdvajanja kiseonika počinje na negativnijim potencijalima kod legure nego kod čistog srebra, što je posledica prisustva bakra, koji je aktivniji od srebra za ovu reakciju.

Zavisnosti gustine struje pika od kvadratnog korena brzine promene potencijala za leguru u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ prikazane su na slici 21. Dobijena linearna zavisnost znači da se procesi odvijaju pod difuzionom kontrolom u skladu sa jednačinom Delahay-a (P. Delahay, 1954):

$$j_p(A_x) = abCz^{3/2}D^{1/2}v^{1/2} \quad (26)$$

gde je D koeficijent difuzije, C koncentracija, z broj razmenjenih elektrona, dok su a i b konstante.

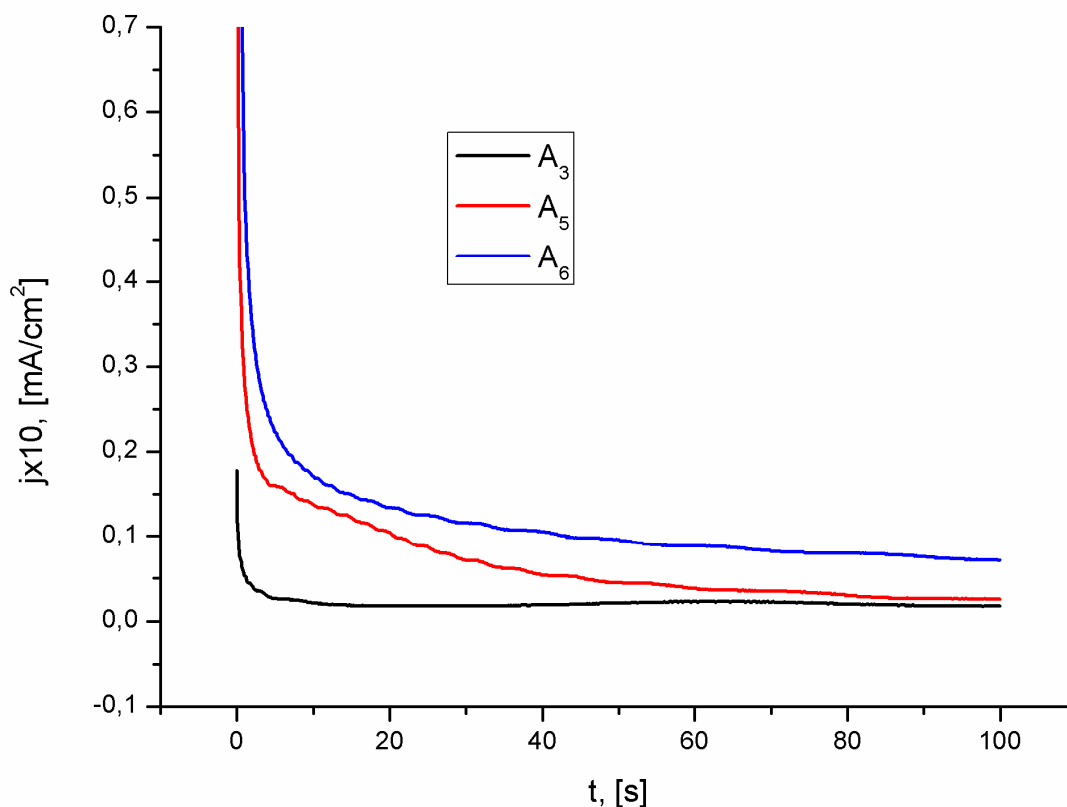


Slika 21. Zavisnost gustine struje pikova od kvadratnog korena brzine promene potencijala za leguru AgCu50 u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$

Nagibi linija koje odgovaraju reakcijama na bakru su znatno manji od onih koji su dobijeni za strujne talase koji odgovaraju reakcijama u kojima učestvuju atomi srebra. Ovo se može povezati sa većom brzinom difuzije jona srebra kroz kristalnu rešetku legure, kao i sa poznatom činjenicom da srebro ima vrlo veliku vrednost gustine struje izmene.

5.1.3.2. Potenciostatska merenja

Potenciostatska merenja su izvedena na potencijalima anodnih strujnih pikova (A_3 , A_5 i A_6) u trajanju od 100 s i na temperaturi od 25°C . Dobijene potenciostatske krive prikazane su na slici 22.



Slika 22. Potenciostatske krive za leguru AgCu50 u $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH na potencijalima strujnih pikova A_3 , A_5 i A_6 u trajanju od 100 s na 25°C

Sa slike 22 se vidi na potencijalu pika A_3 u čistom rastvoru natrijum-hidroksida koncentracije $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ legura vrlo brzo pasivira i struja opada skoro na nulu, što

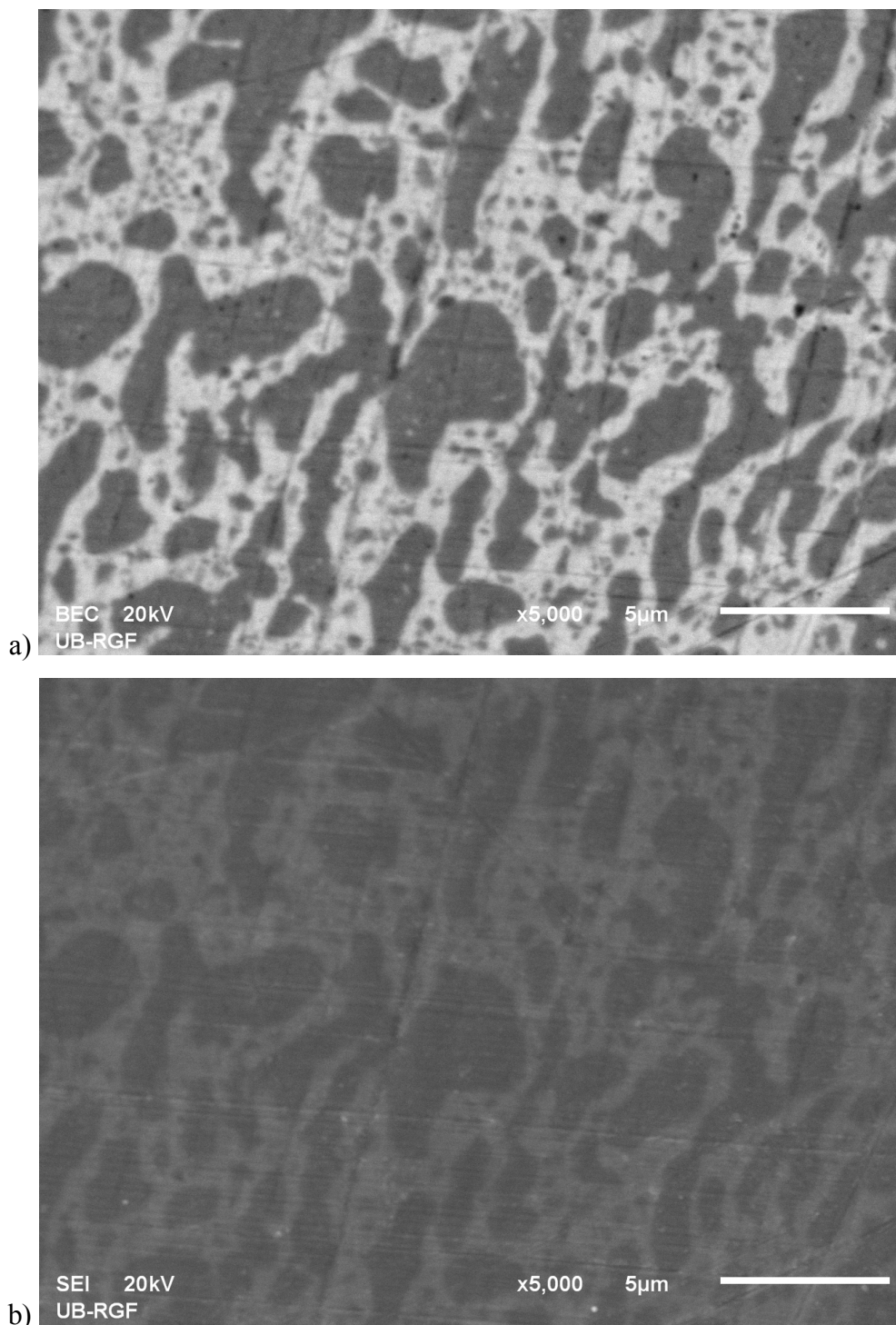
znači da nagrađeni produkt (CuO) potpuno štiti leguru od dalje oksidacije na ovom potencijalu. Na potencijalu pika A_5 legura brzo skoro potpuno pasivira i na ovom potencijalu na 100 s zabeležena je gustina struje od $0,24 \text{ mA/cm}^2$. Potenciostatska kriva na potencijalu pika A_6 koja je prikazana na slici 22 pokazuje da posle uključenja gustina struje naglo opada i već u prvih nekoliko sekundi dostiže stabilnu vrednost. Ova vrednost je, međutim mnogo viša nego na potencijalu pikova A_3 i A_5 i posle 100 s iznosi $0,6 \text{ mA/cm}^2$.

5.1.3.3. Karakterizacija površine legure AgCu50 SEM i EDS analizom nakon potenciostatskog tretiranja elektrode u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$

SEM i EDS analize urađene su nakon potenciostatskog tretiranja legure na potencijalima -100 mV , 380 mV i 620 mV vs. ZKE to jest na potencijalima strujnih pikova A_3 , A_5 i A_6 . SEM i EDS analiza urađena je najpre nakon potenciostatskog tretiranja legure na potencijalu od -100 mV vs. ZKE koji odgovara reakciji formiranja bakar(II)oksida, to jest strujnom talasu A_3 na voltamogramu (odgovarajuća potenciostatska kriva prikazana je na slici 22). Na slici 23 prikazane su dobijene SEM mikrofotografije površine legure AgCu50 dobijene posle navedene potenciostatske oksidacije u trajanju od 100 s, i to na slici 23a takozvani BSE (back-scattered electrons) snimak, to jest slika dobijena na osnovu intenziteta povratno rasutih elektrona. Ovi elektroni se dobijaju kao rezultat elastičnih sudara snopa visokoenergetskih elektrona sa atomima na samoj površini uzorka mete ili blizu nje. Druga vrsta rezultata koja se dobija SEM analizom je takozvana SE ili SEI (secondary electrons image) slika koja potiče od neelastičnih sudara elektrona kojima se uzorak bombarduje i elektrona uzorka-mete. Ova slika odražava hemijski sastav uzorka, dok BSE snimak ukazuje na topografiju (morfologiju) površine. SE slika istog mesta na površini elektrode kao na slici 23a prikazana je na slici 23b. Da bi se pravilno protumačili dobijeni rezultati SEM analize potrebno je poznavati fazni dijagram sistema Ag-Cu.

Binarna legura srebro-bakar je tipičan primer eutektičkog sistema sa malom uzajamnom rastvorljivošću komponenata u čvrstom stanju (Dies K., 1967). Eutektički sastav ove legure sadrži 71,9 mass% Ag (60,1 at.%), dok eutektička temperatura (najniža temperatura na kojoj može postojati tečna faza u ovom sistemu) iznosi 779°C .

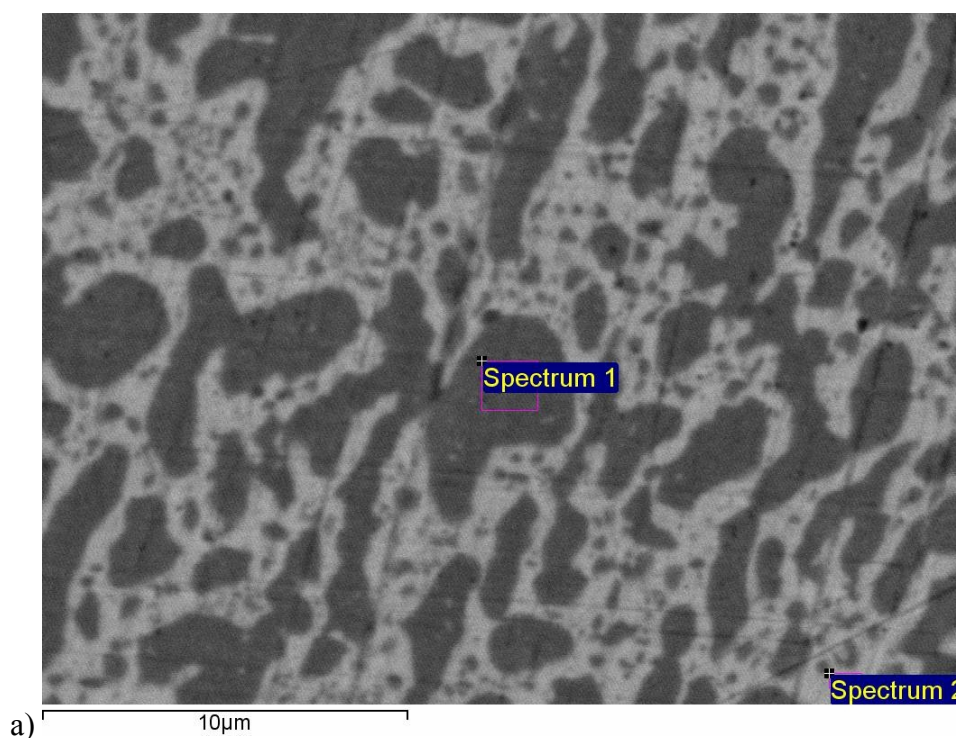
Legura AgCu50, prema tome, sadrži više bakra nego što odgovara eutektičkom sastavu. Prilikom hlađenja rastopa legure AgCu50 dolazi do pojave prvih kristala na temperaturi od oko 860 °C. Ovi kristali sadrže oko 92 mas. % Cu i oko 8 mas. % Ag i označeni su kao α faza. Na slici 23a ovi kristali se jasno uočavaju kao velika tamna zrna. Sa daljim snižavanjem temperature kristali α faze rastu sve dok se ne dostigne eutektička temperatura. Na ovoj temperaturi počinje istovremeno formiranje i α i β kristala koji formiraju eutektičku smešu koja se na BSE snimku vidi kao svetlija faza bogata srebrom u kojoj su ravnomerno rasuti sitniji kristali tamnije faze bogate bakrom. Kristali β faze nastali na eutektičkoj temperaturi sadrže 91,2 mas. % Ag i 8,8 mas. % Cu. Rastvorljivost srebra u bakru kao i bakra u srebru je maksimalna baš na eutektičkoj temperaturi koja ostaje konstantna sve dok potpuno ne iščezne tečna faza i celokupna legura pređe u čvrsto stanje. Sa daljim snižavanjem temperature uzajamna rastvorljivost komponenata legure naglo opada. Ako se prate ravnotežne linije na faznom dijagramu, videće se da se iz α i β kristala izlučuju čisto srebro i čist bakar i da na sobnoj temperaturi u ravnotežnim uslovima uzajamna rastvorljivost opada na manje od 0,1 mas. %. S obzirom na to da se ove ravnoteže uspostavljaju procesima difuzije u čvrstoj fazi, one bi se uspostavile vrlo sporo ako bi se procesi odigravali na sobnoj temperaturi. Zbog toga je legura pre formiranja uzoraka za elektrode dodatno žarena 30 minuta na 600 °C tako da se pretpostavlja da su ostvareni uslovi da se dobije ravnotežni sastav koji odgovara sobnoj temperaturi.

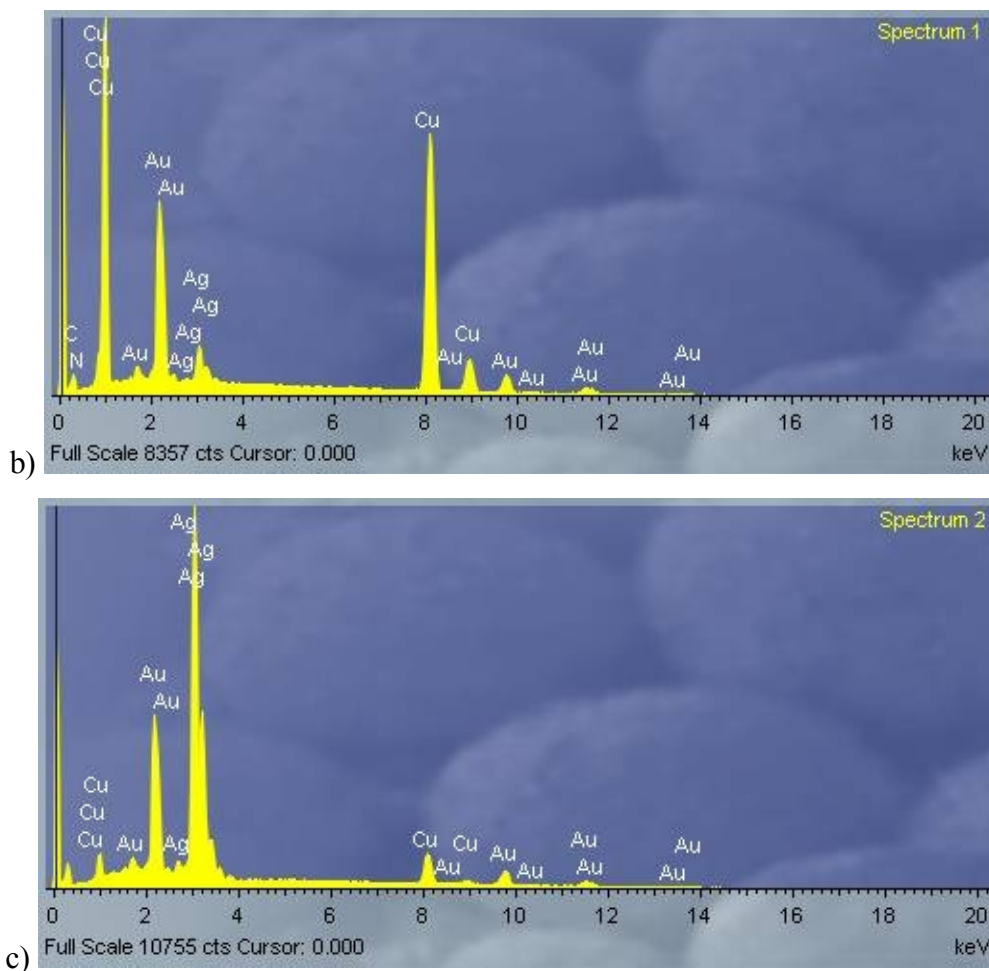


Slika 23. Snimak površine legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu -100 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH : a) BSE snimak, b) SE snimak

Sa slike 23a vidi se da površinu legure čine velika tamna zrna primarno kristalisale α faze i eutektička smeša sitnijih tamnih kristala bogatih bakrom u svetloj matrici bogatoj srebrom. Ako se ima u vidu postupak pripreme elektrode čija je površina snimana,

očekuje se da su ostvareni uslovi da se dobije ravnotežna struktura koju za sobnu temperaturu predviđa fazni dijagram legure Ag-Cu. To znači da bi tamna polja trebalo da budu skoro čist bakar (sa sadržajem srebra manjim od 0,1 %), dok bi svetla faza trebalo da bude skoro potpuno čisto srebro. Podaci o stvarnom hemijskom sastavu polja označenih na slici 24a kao *spectrum 1* i *spectrum 2* dobijeni su EDS analizom. EDS ili EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) se zasniva na stimulisanoj emisiji karakterističnog X-zračenja iz uzorka pomoću visokoenergetskog snopa naelektrisanih čestica (elektrona, kao u ovom slučaju, ili protona) ili snopa X-zraka fokusiranih na deo uzorka. Prvi EDS snimak urađen je na delu površine gde izlazi jedan primarni bakrom bogati kristal. Taj EDS spektar prikazan je na slici 24b, dok je na slici 24c prikazan EDS spektar dobijen na mestu gde na SEM mikrofotografijama 23a, 23b i 24a dominira eutektička struktura. Hemijski sastav delova površine uzorka dobijen na osnovu spektara sa slike 24, prikazan je u tabeli 2. Spektar 1 ukazuje na znatno veće prisustvo srebra u α kristalima u odnosu na koncentraciju koja se očekuje na osnovu ravnotežnog faznog dijagrama. Ovo može biti posledica nedovoljno dugog vremena rekristalizacionog žarenja, brzog hlađenja sa temperature od 600 °C na kojoj još uvek postoji značajna rastvorljivost srebra u bakru (oko 2 %), ili činjenice da se višak rastvorenog srebra ne izdvaja samo po granicama zrna, već i unutar primarnog α kristala u obliku mikro kristala srebra.





Slika 24. Snimak površine legure sa EDS spektrima površine legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu -100 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/ dm³ NaOH : a) BSE snimak, b) EDS spektar 1, c) EDS spektar 2

Tabela 2. Hemijski sastav dobijen EDS analizom legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu -100 mV u trajanju od 100 s u 0,1 mol/ dm³ NaOH

Spektar	O	Cu	Ag	Ukupno	Jedinice
Spektar 1	1,08	92,10	6,81	100,00	mas. %
Spektar 2	3,12	14,55	82,33	100,00	mas. %

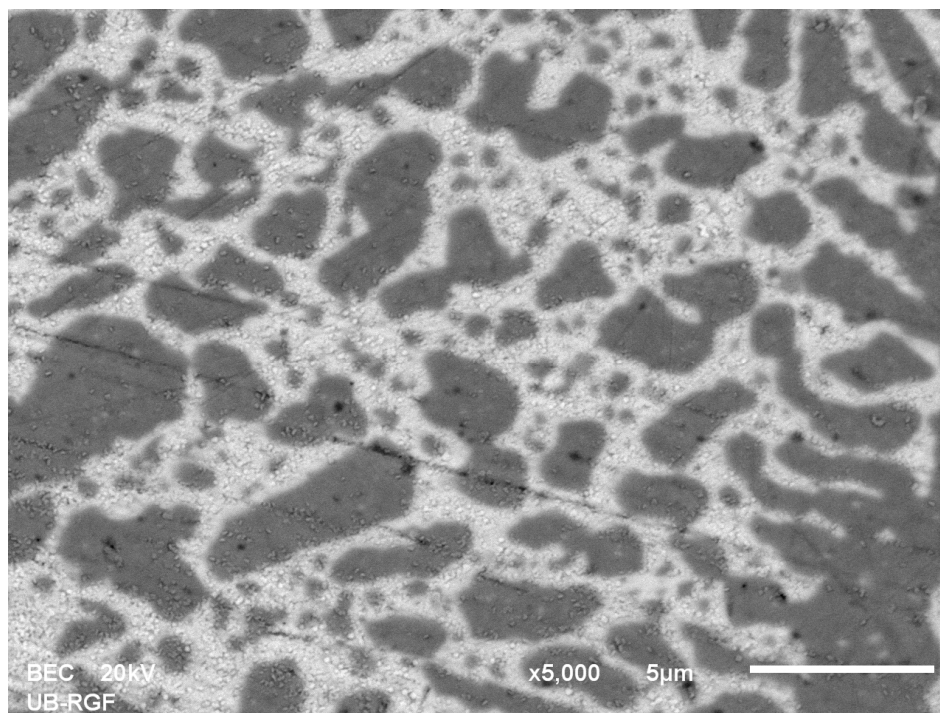
Koncentracija srebra je i u eutektičkoj smeši (spektar 2) nešto veća od one koju predviđa dijagram stanja. To je, verovatno, posledica toga što je deo bakra koji kristališe na eutektičkoj temperaturi vezan za primarne α kristale koji su nastavili da rastu uz

istovremenu nukleaciju novih sitnih α kristala i β kristala bogatih srebrom koji grade svetlu fazu na slikama 23a, 23b i 24a.

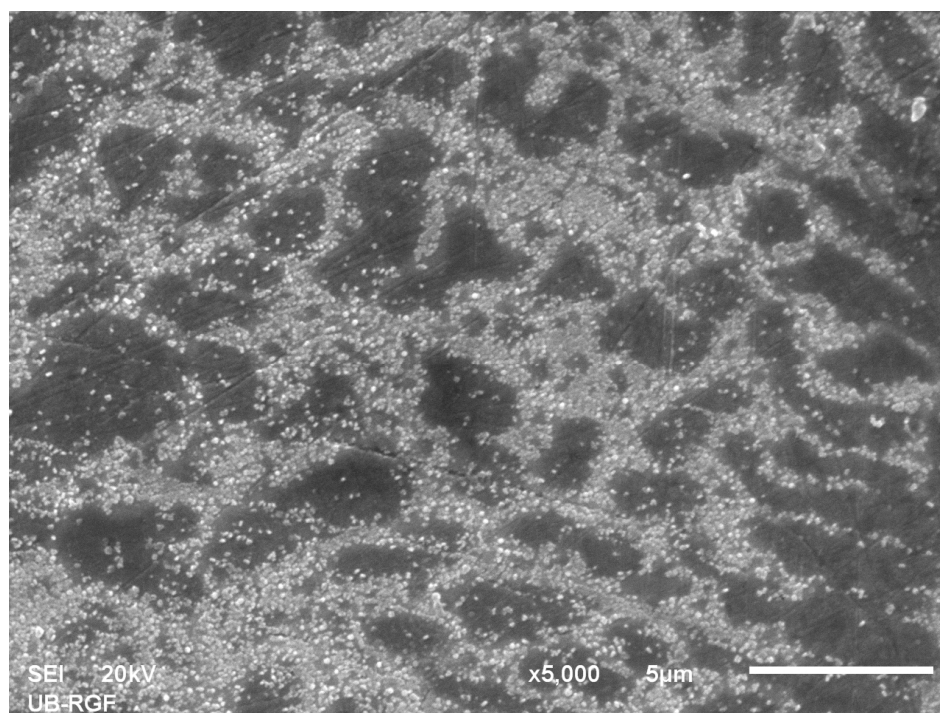
Poređenje sadržaja kiseonika u spektrima 1 i 2 ukazuje na njegovu znatno veću koncentraciju na delu koji pokriva eutektička smeša (spektar 2). Odnos koncentracije bakra i kiseonika na ovom delu površine (14,55:3,12) približava se stehiometrijskom odnosu ovih elemenata u jedinjenju CuO (oko 4). S obzirom na to da na potencijalu od -100 mV vs. ZKE još ne postoje uslovi za oksidaciju srebra, jasno je da je za 100 s površina koju zauzima eutektička smeša u potpunosti pokrivena smešom oksida bakra, pri čemu je najveći deo u obliku CuO. Spektar 1 pokazuje da je deo površine koju zauzimaju primarni α kristali znatno manje oksidisan. Koncentracija kiseonika na ovom delu površine iznosi tek nešto više od 1 %.

BSE snimak površine legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu 380 mV (odgovara strujnom piku A_5) u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH prikazan je na slici 25a, dok je odgovarajući SE snimak prikazan na slici 25b. Izgled BSE slike koja prikazuje raspored primarnih kristala i eutektičke smeše nije značajno izmenjen formiranjem oksida srebra na ovom potencijalu. SE snimak, međutim, jasno ukazuje na prisustvo nove faze koja menja morfologiju površine. Sa SE slike potpuno je jasno da se oksidi srebra formiraju i u primarnim kristalima ukazujući na mehanizam izlučivanja srebra iz α faze u toku hlađenja legure.

Na slici 26a označena su mesta na kojima su snimljeni EDS spektri. Ti spektri prikazani su na slici 26b,c, a dobijen elementarni sastav dat je u tabeli 3.

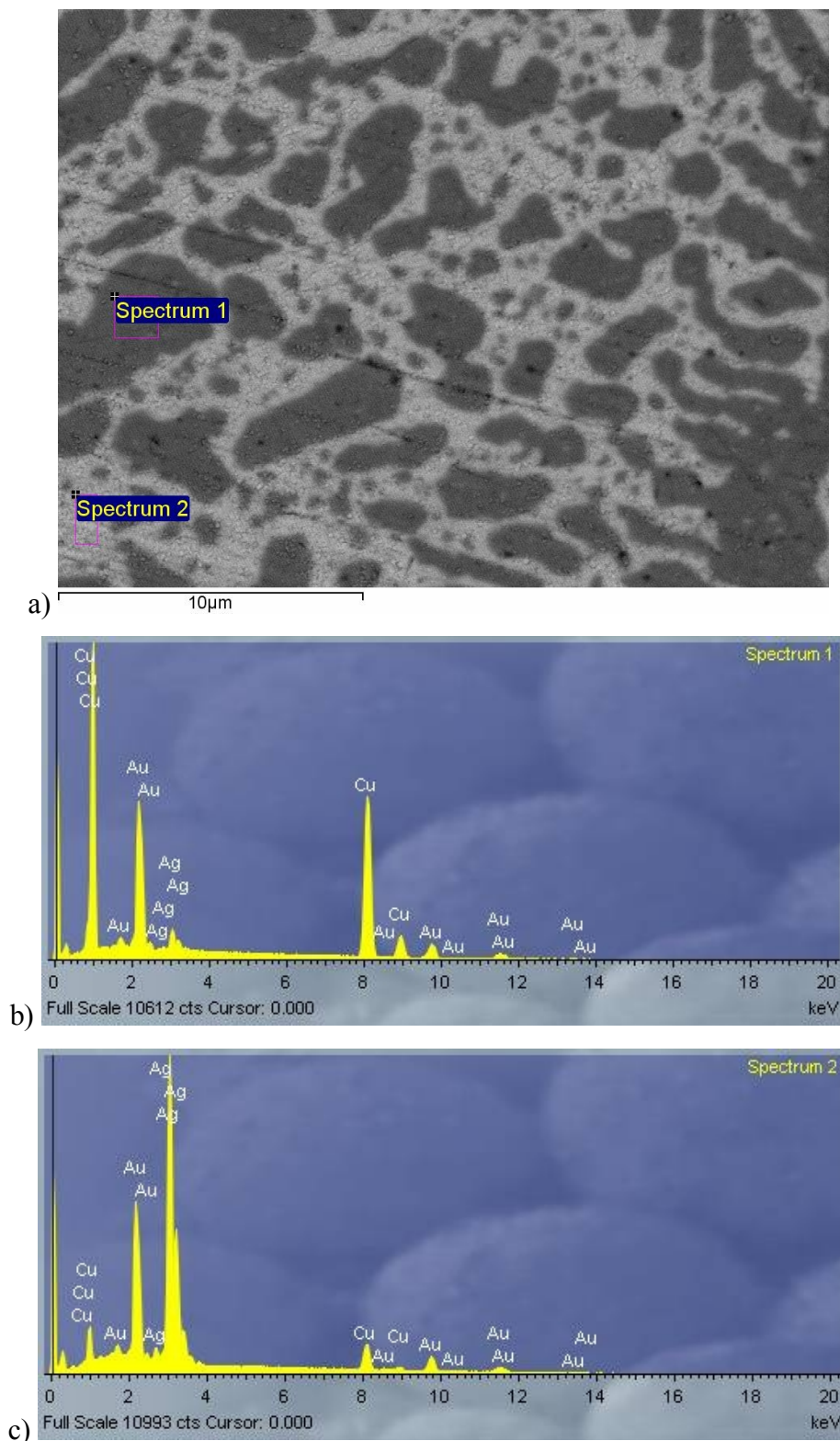


a)



b)

slika 25. Snimak površine legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu 380 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH : a) BSE snimak, b) SE snimak



Slika 26. Snimak površine legure sa EDS spektrima legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu 380 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/ dm³ NaOH : a) BSE snimak, b) EDS spektar 1, c) EDS spektar 2

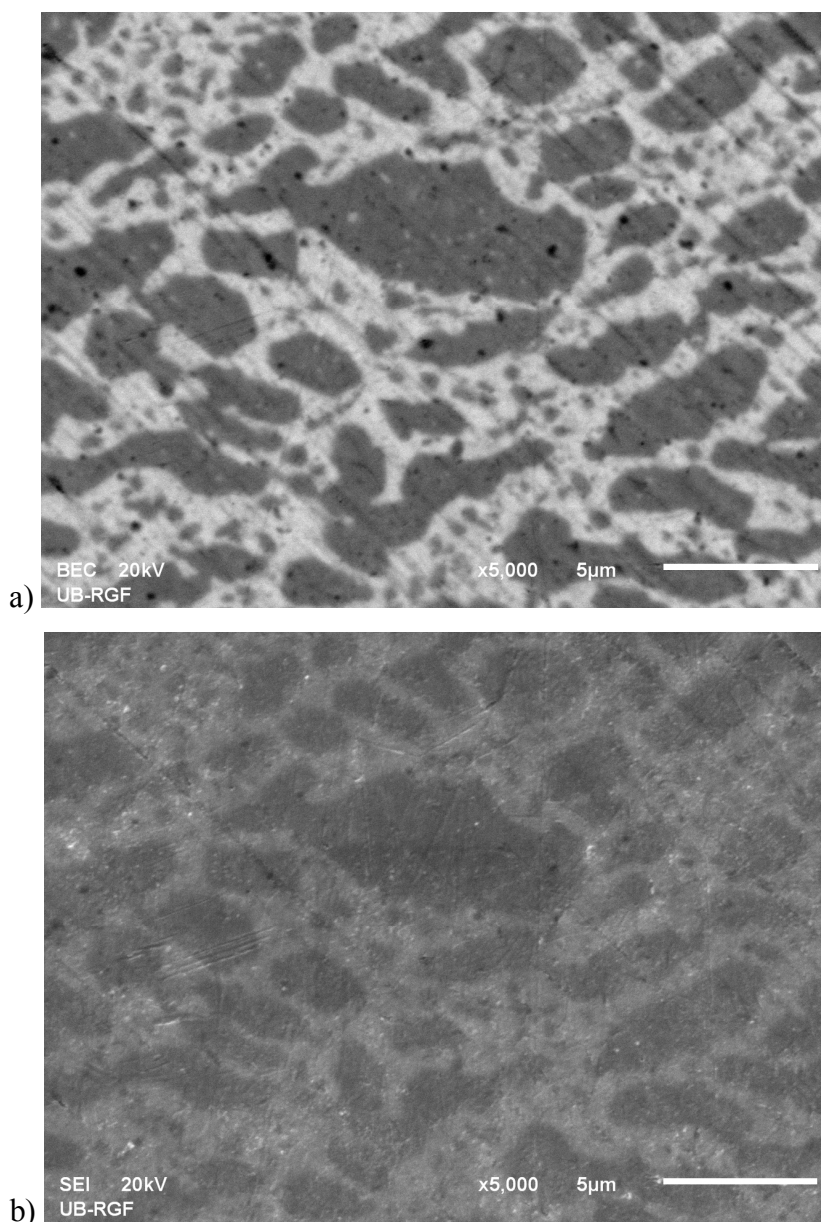
Tabela 3. Hemijski sastav dobijen EDS analizom legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu 380 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/ dm³ NaOH

Spektar	O	Cu	Ag	Ukupno	Jedinice
Spektar 1	1,26	92,30	6,44	100,00	mas. %
Spektar 2	3,83	14,62	81,54	100,00	mas. %

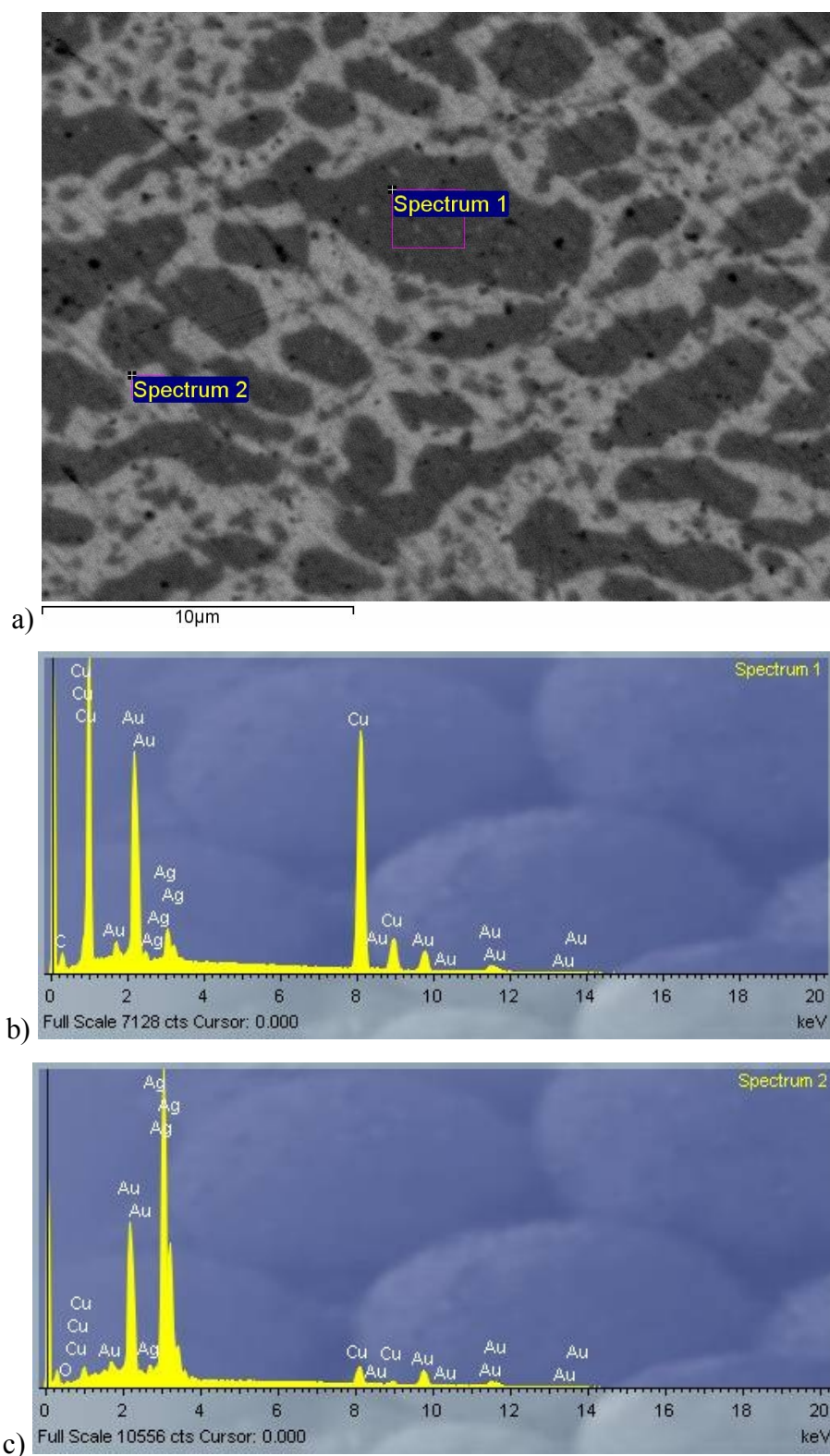
Spektri sa slike 26b,c potvrđuju da u primarnim kristalima još uvek i na sobnoj temperaturi postoji značajna koncentracija srebra, kao i to da eutektička smeša sadrži više srebra od teoretski očekivanog. Na osnovu podataka iz tabele 3 ne može se, međutim, utvrditi koji oksidi su prisutni. Na osnovu potencijala na kojem je izvođena oksidacija može se pretpostaviti da se radi o oksidima srebra, a na osnovu SE snimka vidi se da su oni najvećim delom formirani u području eutektičke smeše, što ide u prilog pretpostavljenom zaključku. Koncentracija kiseonika od 1,26 %, koju pokazuje spektar 1, prevazilazi vrednost koja bi odgovarala stehiometrijskom odnosu u jedinjenju Ag₂O, koji iznosi oko 13,5, i svedoči o tome da je i deo bakra podlegao oksidaciji. Sa druge strane, koncentracija kiseonika na mestu gde je snimljen spektar 2 je nedovoljna za potpunu oksidaciju prisutnog srebra. Imajući u vidu činjenicu da je i ovde najverovatnije delimično okidisan i prisutni bakar, jasno je da nije potrebno da postoji potpuna pokrivenost oksidom da bi došlo do pasivizacije. Postignuti nivo pasivnosti je niži nego kod prethodnog potencijala jer je na 100 s (slika 22) zabeležena vrednost gustine struje od $j = 0,24 \text{ mA/cm}^2$ (na potencijalu -100 mV vs. ZKE ta vrednost je iznosila $j = 0,06 \text{ mA/cm}^2$).

BSE i SE snimak površine legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu 620 mV vs. ZKE (odgovara piku A₆) u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH prikazani su na slici 27. SE snimak pokazuje da je površina posle ovog eksperimenta ravnija i homogenija nego ona dobijena posle oksidacije na potencijalu pika A₅. Na BSE snimku (slika 28a) označena su mesta na kojima su snimljeni EDS spektri. I ovde je EDS spektar snimljen najpre na primarnom kristalu, a potom na mestu eutektikuma. Dobijeni spektri prikazani su na slici 28b,c, a očitani hemijski sastav u tabeli 4. Unekoliko iznenađuje podatak da je koncentracija kiseonika na delu koji pripada primarnom kristalu, manja nego ona dobijena na potencijalu pika A₅.

Koncentracija kiseonika dobijena sa spektra 2 je znatno veća i potvrđuje pretpostavku o formiranju višeg oksida srebra, AgO. Struja na kvazistacionarnom delu na stotom sekundu (slika 22) iznosi $j = 0,6 \text{ mA/cm}^2$, što je desetostruko veća vrednost nego na potencijalu pika A₃, i oko 2,5 puta veća vrednost nego na potencijalu pika A₅. Znači da oksid srebra formiran na potencijalu pika A₆ ispoljava najslabije zaštitno dejstvo od dalje oksidacije.



Slika 27. Snimak površine legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu 620 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH : a) BSE snimak, b) SE snimak



Slika 28. Snimak površine legure sa EDS spektrima legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu 620 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/ dm³ NaOH : a) BSE snimak, b) EDS spektar 1, c) EDS spektar 2

Tabela 4. Hemijski sastav dobijen EDS analizom legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu 620 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/ dm³ NaOH

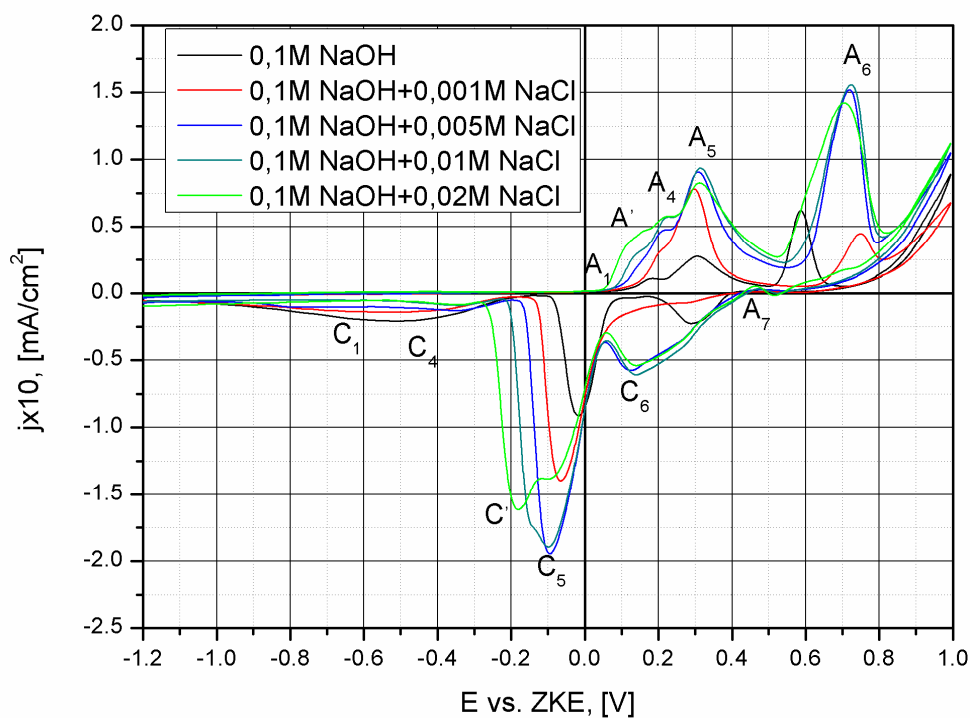
Spektar	O	Cu	Ag	Ukupno	Jedinice
Spektar 1	0,77	92,59	6,64	100,00	mas. %
Spektar 2	5,14	10,25	84,61	100,00	mas. %

5.2. Uticaj hloridnih jona na elektrohemijsko ponašanje srebra, bakra i legure AgCu50 u alkalnoj sredini

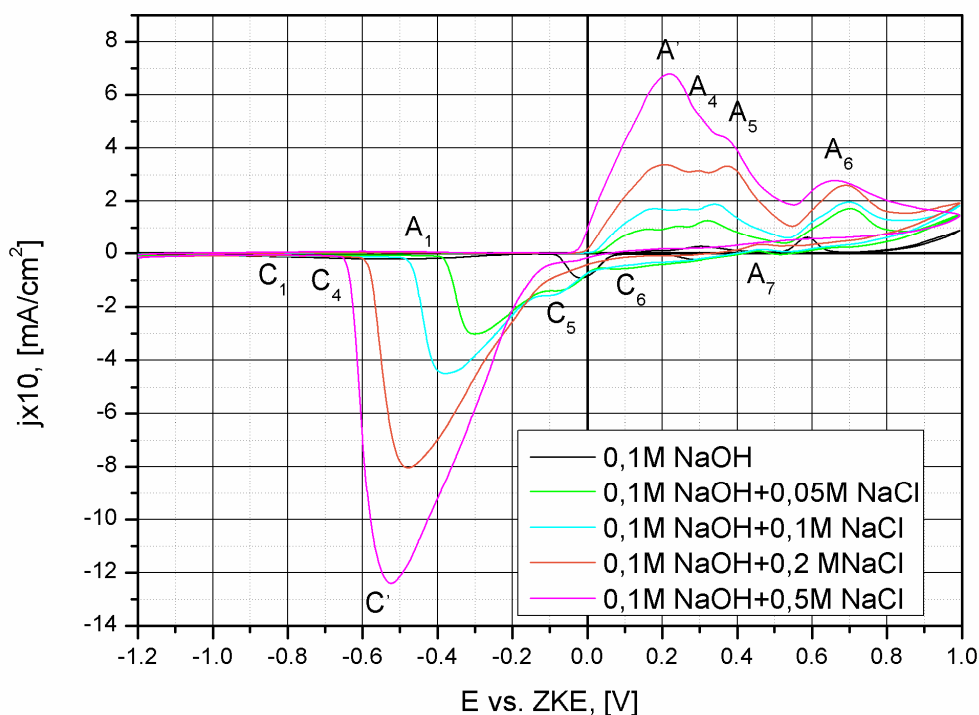
Voltamogrami su snimani na potencijalu od -1,6 V vs. ZKE do 1 V vs. ZKE pri brzini promene potencijala od 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s i 100 mV/s u 0,1 mol/dm³ NaOH uz dodatak NaCl (0,001-0,5 mol/dm³) na 25⁰C.

5.2.1. Uticaj hloridnih jona na elektrohemijsko ponašanje srebra u 0,1 mol/dm³ NaOH

Na slikama 29 i 30 su prikazani ciklični voltamogrami prvog ciklusa snimljeni na čistom srebru pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u rastvoru 0,1 mol/dm³ NaOH sa i bez dodatka hloridnih jona. Radi bolje preglednosti na slici 29 su prikazani voltamogrami dobijeni pri koncentraciji hloridnih jona do 0,02 mol/dm³ NaCl a na slici 30 sa koncentracijom hloridnih jona od 0,05 mol/dm³ do 0,5 mol/dm³ NaCl.



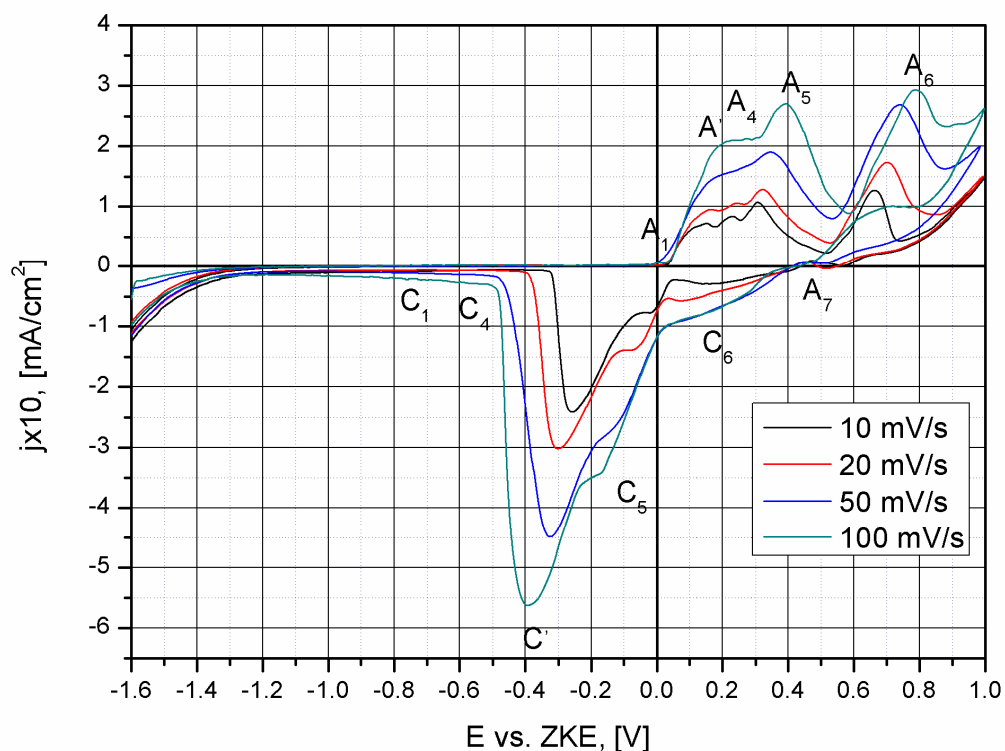
Slika 29. Ciklični voltamogrami snimljeni za čisto srebro u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH bez i sa dodatkom ($0,001\text{-}0,02 \text{ mol/dm}^3$) NaCl pri brzini promene potencijala od 20 mV/s



Slika 30. Ciklični voltamogrami snimljeni za čisto srebro u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH bez i sa dodatkom ($0,05\text{-}0,5 \text{ mol/dm}^3$) NaCl pri brzini promene potencijala od 20 mV/s

Sa prikazanih voltamograma se vidi da se strujni pikovi A_4 , A_5 i A_6 pojavljuju na nešto pozitivnijim potencijalima, ali sa znatno većim vrednostima gustine struje u odnosu na strujne pikove na voltamogramu bez prisustva Cl^- jona što znači da Cl^- joni imaju aktivatorsko dejstvo. Pri koncentracijama Cl^- jona većim od $0,001 \text{ mol/dm}^3$ u oblasti potencijala gde se pojavljuje strujni pik A_4 , pojavljuje se novi strujni pik A' koji se pripisuje formiranju $AgCl$ po reakciji (1). Strujni pikovi A_4 , A_5 i A_6 pri koncentracijama Cl^- većim od $0,02 \text{ mol/dm}^3$ su slabije izraženi dok je strujni pik A' jako izražen, što potvrđuje zaključak da on potiče od reakcije u kojoj učestvuju joni hlora. U katodnom delu voltamograma pojavljuju se katodni strujni pokovi C_1 , C_4 , C' , C_5 i C_6 koji odgovaraju redukciji formiranih jedinjenja u anodnom delu voltamograma i anodni strujni pik A_7 koji se povezuje sa dodatnom oksidacijom elementarnog srebra (Stonehart P., 1968; Assaf F. H. i dr., 2002).

Na slici 31 prikazani su ciklični voltamogrami snimljeni za čisto srebro u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH sa dodatkom $0,05 \text{ mol/dm}^3$ NaCl pri različitim brzinama promene potencijala na 25°C .

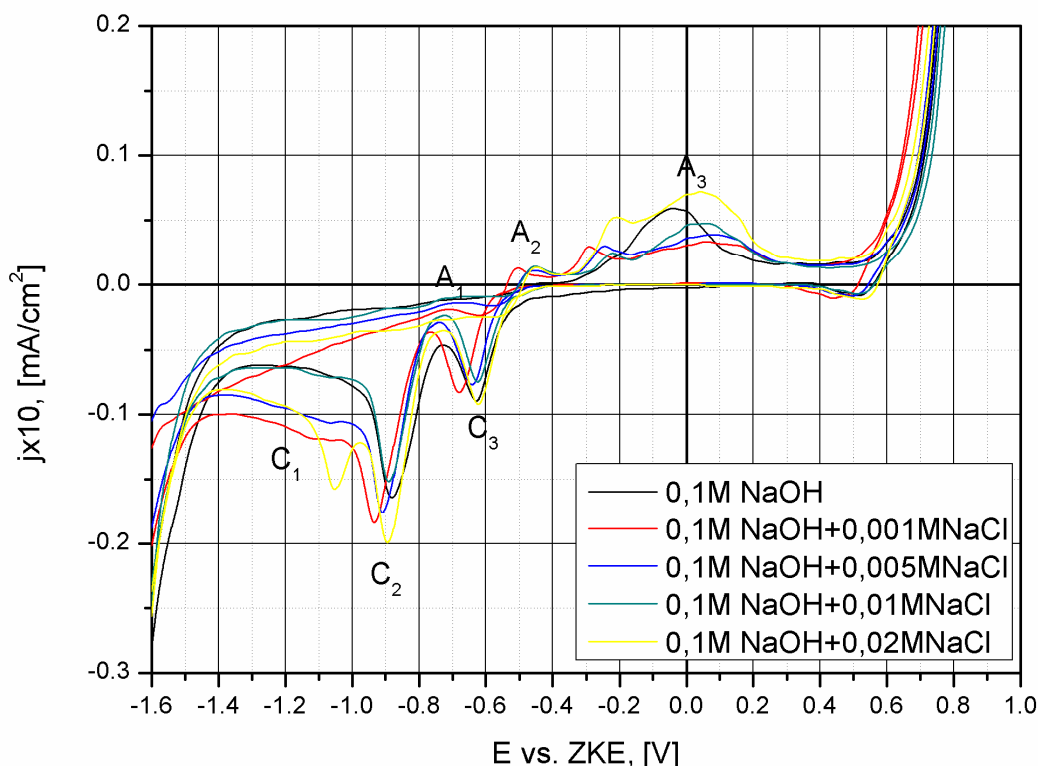


Slika 31. Ciklični voltamogrami snimljeni za čisto srebro u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH + $0,05 \text{ mol/dm}^3$ NaCl pri različitim brzinama promene potencijala

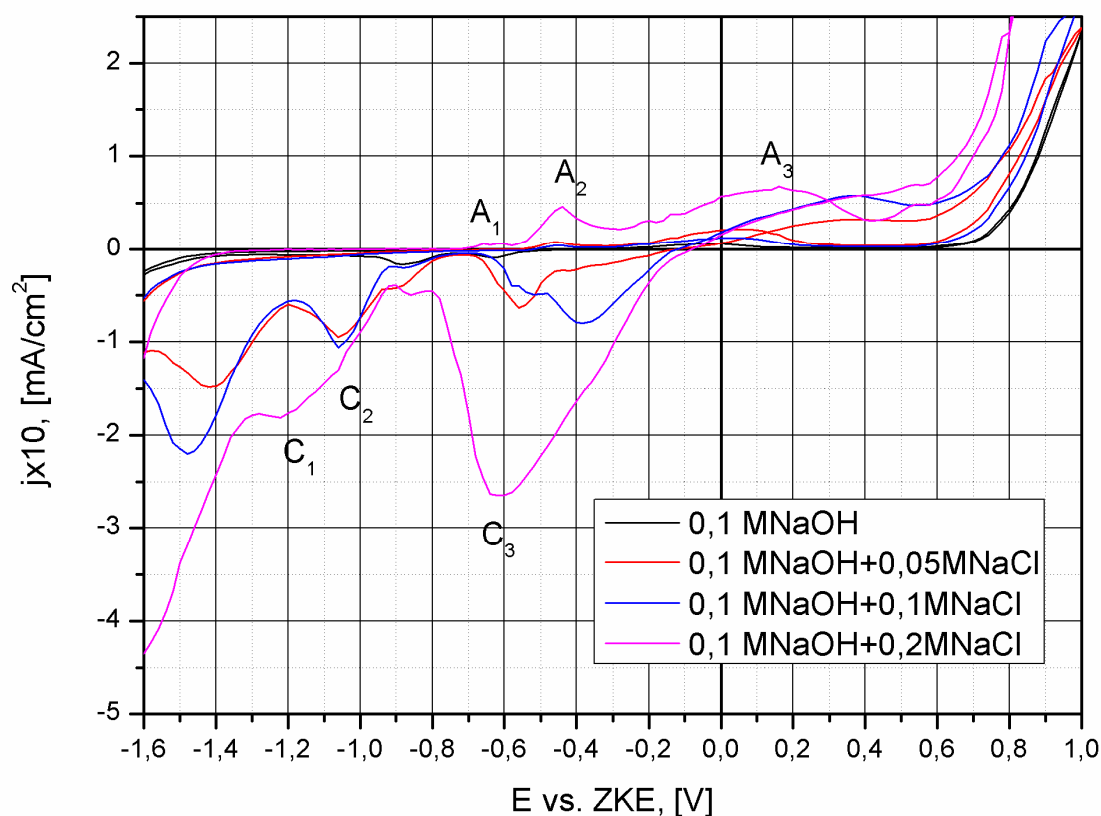
Sa slike 31 se vidi da se sa povećanjem brzine promene potencijala anodni strujni pikovi A_1 i A_4 spajaju i da se samo pri malim brzinama promene potencijala vidi da se radi o dva nezavisna strujna talasa. Već pri ovoj koncentraciji Cl^- jona ($0,05 \text{ mol/dm}^3$), reakcija formiranja hlorida postaje skoro ravnopravna sa reakcijama formiranja oksida jer joj odgovaraju približno iste gustine struje.

5.2.2. Uticaj hloridnih jona na elektrohemijsko ponašanje bakra u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH

Na slikama 32 i 33 su prikazani ciklični voltamogrami prvog ciklusa snimljeni za čist bakar pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH sa i bez dodatka hloridnih jona. Radi bolje preglednosti na slici 32 su prikazani voltamogrami dobijeni pri koncentraciji hloridnih jona od $0,001 \text{ mol/dm}^3$ do $0,02 \text{ mol/dm}^3$ NaCl a na slici 33 sa koncentracijom hloridnih jona od $0,05 \text{ mol/dm}^3$ do $0,5 \text{ mol/dm}^3$ NaCl.



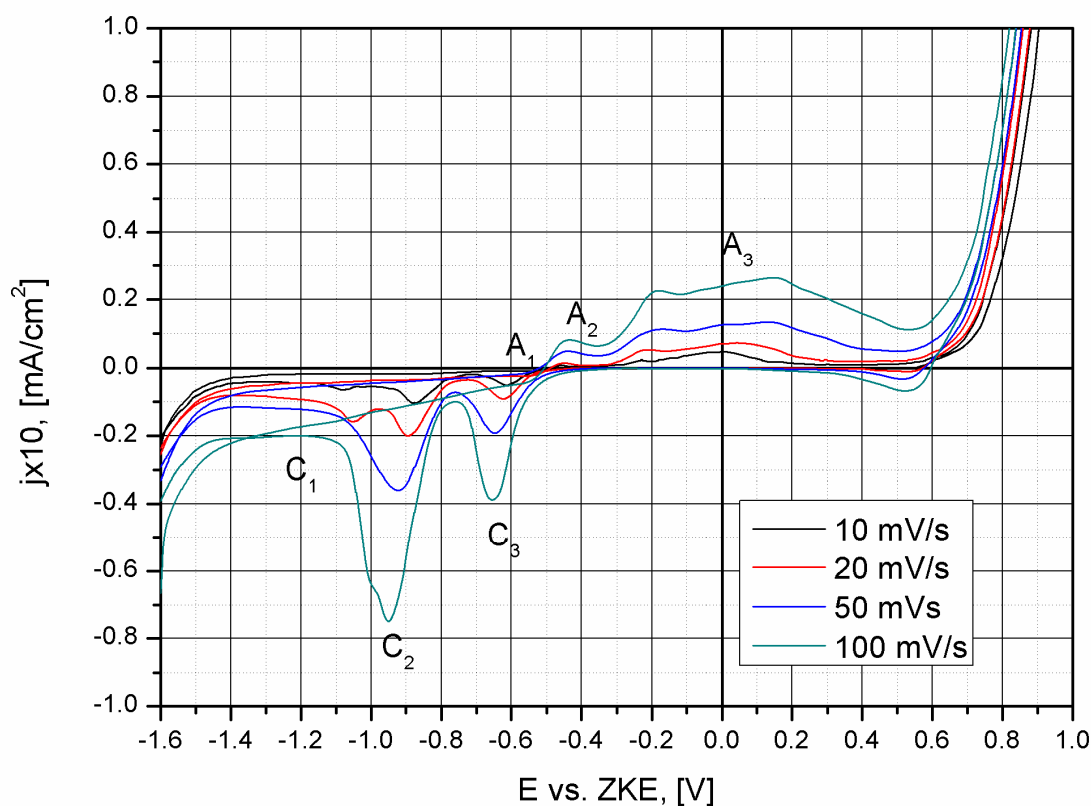
Slika 32. Ciklični voltamogrami snimljeni za čist bakar u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH bez i sa dodatkom ($0,001$ - $0,02 \text{ mol/dm}^3$) NaCl pri brzini promene potencijala od 20 mV/s



Slika 33. Ciklični voltamogrami snimljeni za čist bakar u 0,1 mol/dm³ NaOH bez i sa dodatkom NaCl (0,05-0,2 mol/dm³) pri brzini promene potencijala od 20 mV/s

Na cikličnim voltamogramima prikazanim na slikama 32 i 33 uočavaju se tri strujna pika u anodnom delu voltamograma i tri strujna pika u katodnom delu voltamograma. Vidi se da sa porastom koncentracije Cl⁻ jona raste vrednost gustine struje strujnog pika A₂, i u svim slučajevima je veća u odnosu na vrednost gustine struje bez prisustva Cl⁻ jona. U tom opsegu potencijala dolazi do formiranja pored oksida Cu₂O i do formiranja hlorida bakra po reakcijama (2) i (3) (Otmačić H. i Stupnišek-Lisac E., 2003; Sherif E. M. i dr., 2007; Milić S. M. i M. M. Antonijević M. M., 2009). U oblasti potencijala strujnog pika A₃ do koncentracije Cl⁻ jona od 0,02 mol/dm³ vrednost gustine struje je manja u odnosu na vrednost gustine struje bez dodatka Cl⁻ jona, a pri većim koncentracijama Cl⁻ jona vrednost gustine struje je veća u odnosu na vrednost gustine struje bez dodatka Cl⁻ jona.

Na slici 34 prikazani su ciklični voltamogrami snimljeni za čist bakar pri različitim brzinama promene potencijala.



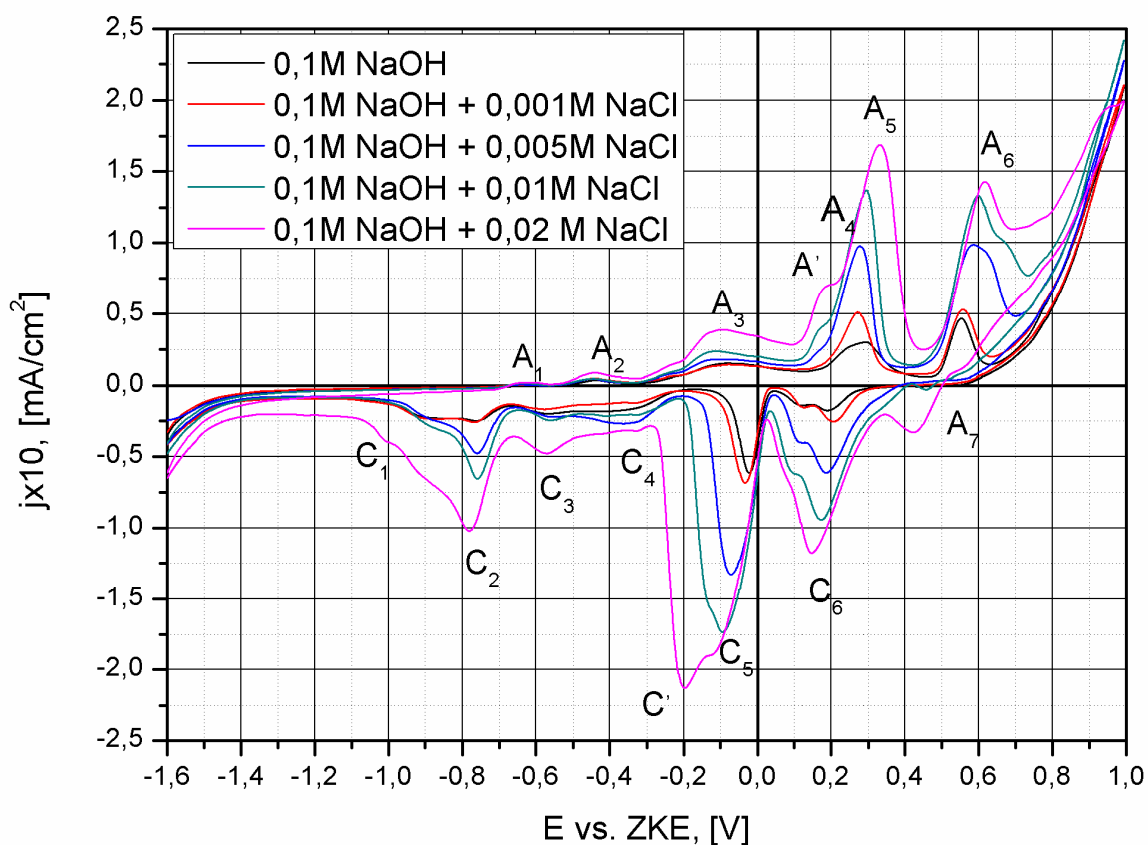
Slika 34. Ciklični voltamogrami snimljeni za čist bakar u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,01 mol/dm³ NaCl pri različitim brzinama promene potencijala

Na cikličnim voltamogramima se uočavaju tri anodna strujna pika A₁, A₂ i A₃ u anodnom pravcu, a u katodnom tri katodna strujna pika C₁, C₂ i C₃ koji odgovaraju strujnim pikovima u anodnom delu voltamograma i jedan katodni strujni pik na oko 0,5 V vs. ZKE koji najverovatnije potiče od zaostalog kiseonika na površini bakra koji se intenzivno izdvaja u anodnom delu voltamograma, i koji se redukuje u katodnom delu. Ovaj pik je izraženiji pri većim brzinama promene potencijala.

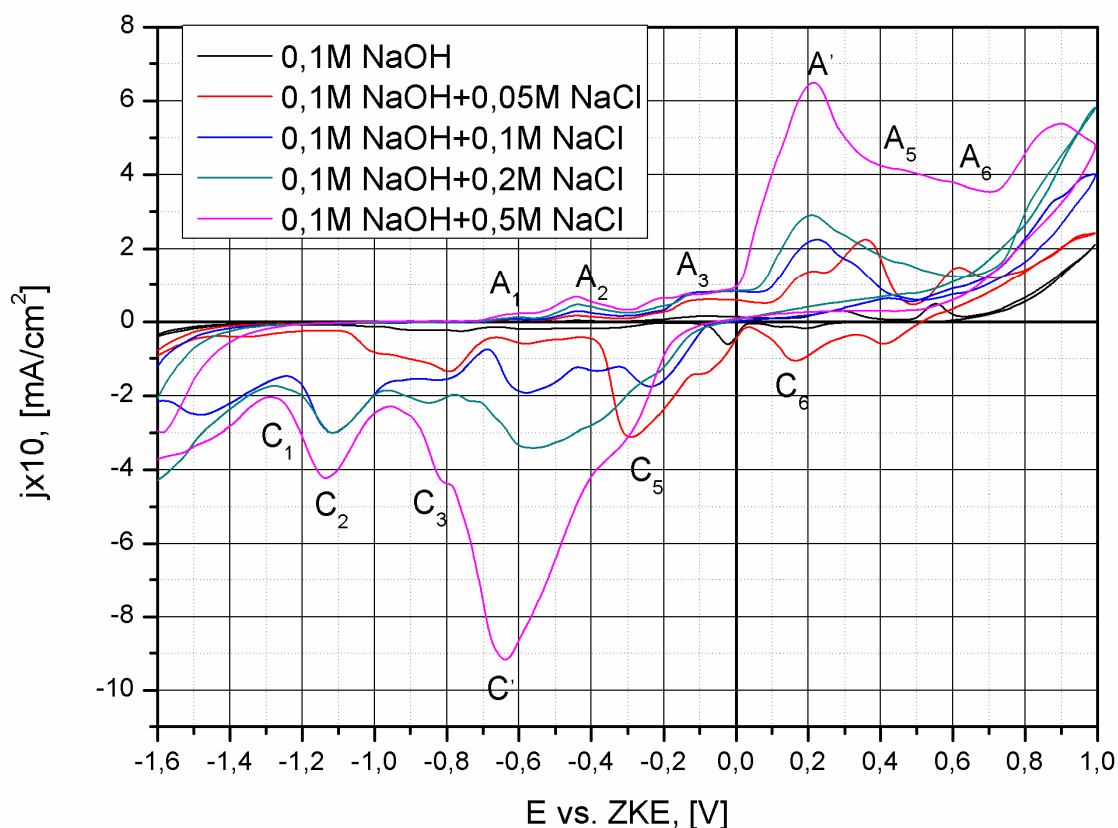
5.2.3. Uticaj hloridnih jona na elektrohemijsko ponašanje legure AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH

5.2.3.1. Metoda ciklične voltametrije

Voltamogrami su snimani na potencijalu od -1.6 V do 1V u odnosu na ZKE pri brzini promene potencijala od 10, 20, 50 i 100 mV/s u 0,1 M NaOH uz dodatak NaCl (0,001-0,5 mol/dm³). Na slikama 35 i 36 su prikazani ciklični voltamogrami prvog ciklusa snimljeni pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u rastvoru 0,1 mol/dm³ NaOH sa i bez dodatka hloridnih jona. Radi bolje preglednosti na slici 35 prikazani su voltamogrami dobijeni pri koncentraciji hloridnih jona do 0,02 mol/dm³ NaCl a na slici 36 sa koncentracijom hloridnih jona od 0,05 mol/dm³ do 0,5 mol/dm³ NaCl.



Slika 35. Ciklični voltamogrami snimljeni za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH bez i sa dodatkom (0,001-0,02 mol/dm³) NaCl pri brzini promene potencijala od 20 mV/s



Slika 36. Ciklični voltamogrami snimljeni za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH bez i sa dodatkom (0,05-0,5 mol/dm³) NaCl pri brzini promene potencijala od 20 mV/s

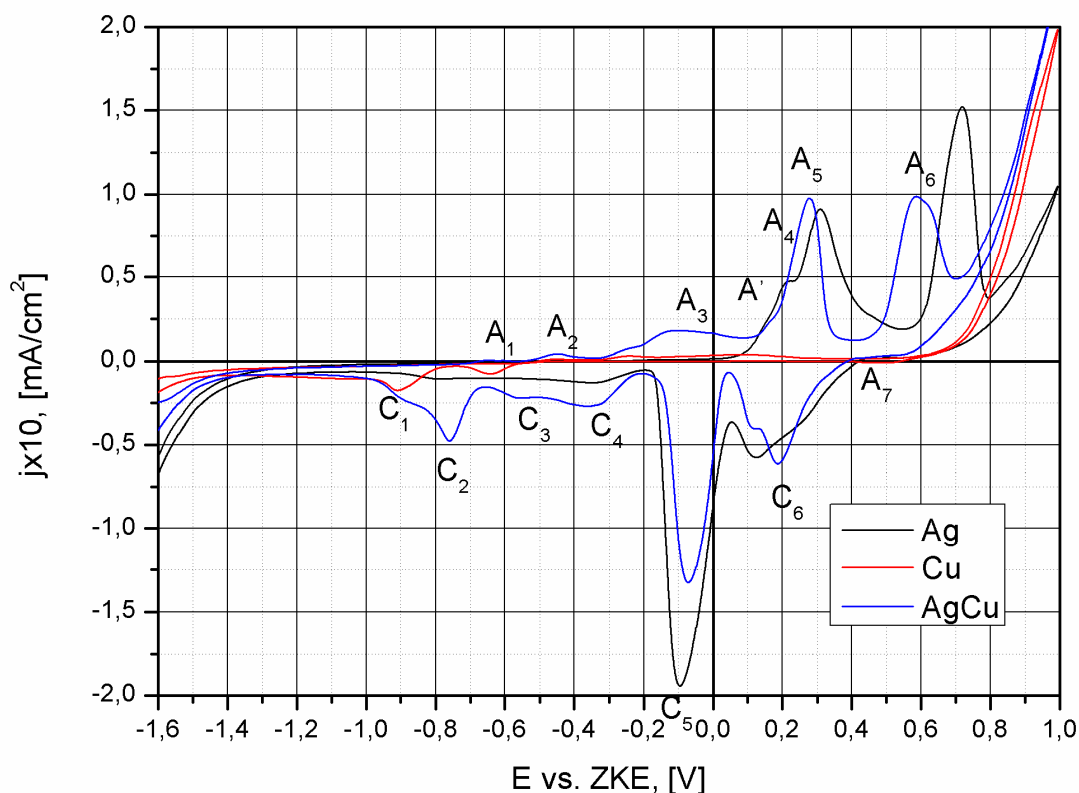
Do koncentracije Cl⁻ jona u rastvoru od 0,01 mol/dm³ prva tri strujna pika A_1, A_2 i A_3 se pojavljuju približno pri istim vrednostima potencijala i pri istoj vrednosti gustine struje kao i u rastvoru bez prisustva Cl⁻ jona. Strujni pikovi A_4, A_5 i A_6 su znatno viši, što znači da Cl⁻ joni imaju aktivatorsko dejstvo. Pik A_1 je izraženiji na voltamogramima snimljenim u rastvoru sa prisustvom Cl⁻ jona, što znači da dolazi do adsorpcije pored OH⁻ jona, i jona Cl⁻.

Pri koncentracijama većim od 0,001 mol/dm³ Cl⁻ u oblasti potencijala gde se pojavljuje strujni pik A_4 , pojavljuje se novi strujni pik A' koji odgovara formiranju AgCl po reakciji (1), tako da je strujni pik A_4 na voltaogramima snimljenim u prisustvu Cl⁻ jona do koncentracije od 0,05 mol/dm³ jedva primetan, a pri većim koncentracijama Cl⁻ jona potpuno izostaje. Strujni pikovi A_5 i A_6 pri koncentracijama Cl⁻ jona većim od 0,05 mol/dm³ su manje primetni, dok je strujni pik A' jako izražen, što potvrđuje zaključak da on potiče od reakcije u kojoj učestvuju joni hlora.

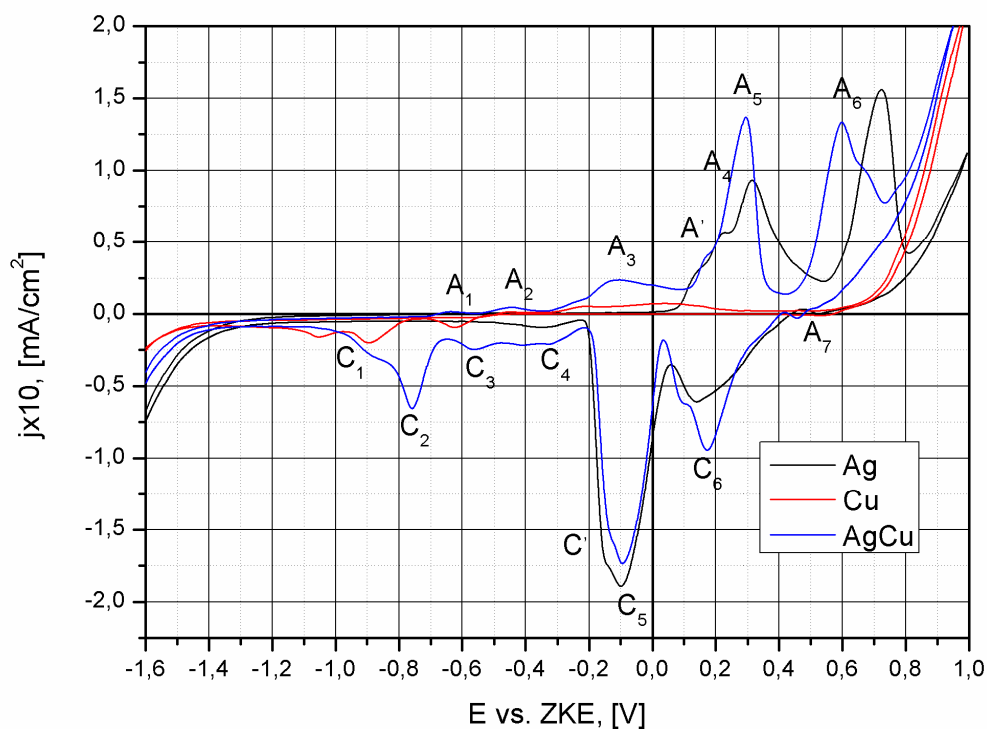
Povećanje gustine struje anodnih pikova A_1 , A_2 i A_3 , pri koncentracijama Cl^- jona u rastvoru većim od $0,001 \text{ mol/dm}^3$ se može pripisati reakcijama (9), (10) i (11) (Zaky A. M. (2006).

S obzirom na to da su potencijali na kojima dolazi do formiranja oksida i hlorida bakra približno na istim vrednostima, na voltamogramima snimljenim u prisustvu Cl^- jona ne pojavljuju se novi strujni talasi, već samo dolazi do porasta gustine struje u celoj toj oblasti potencijala.

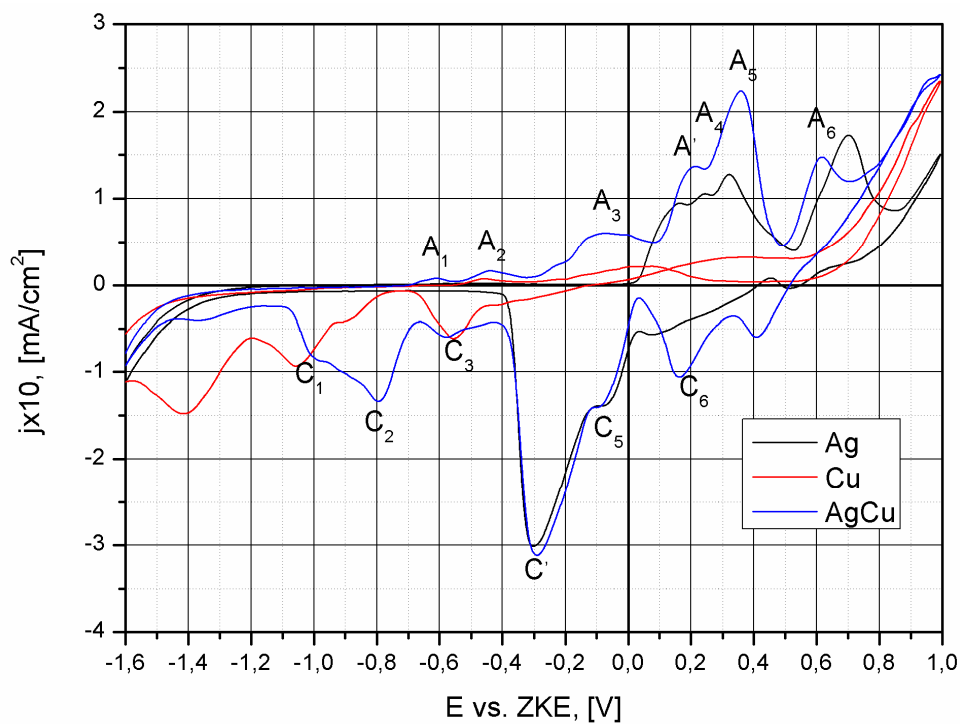
Na slikama 37, 38, 39 i 40 voltamogram za leguru je upoređivan sa voltamogramima dobijenim za čisto srebro i čist bakar pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ sa dodatkom $0,005$, $0,01$, $0,05$ i $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, respektivno.



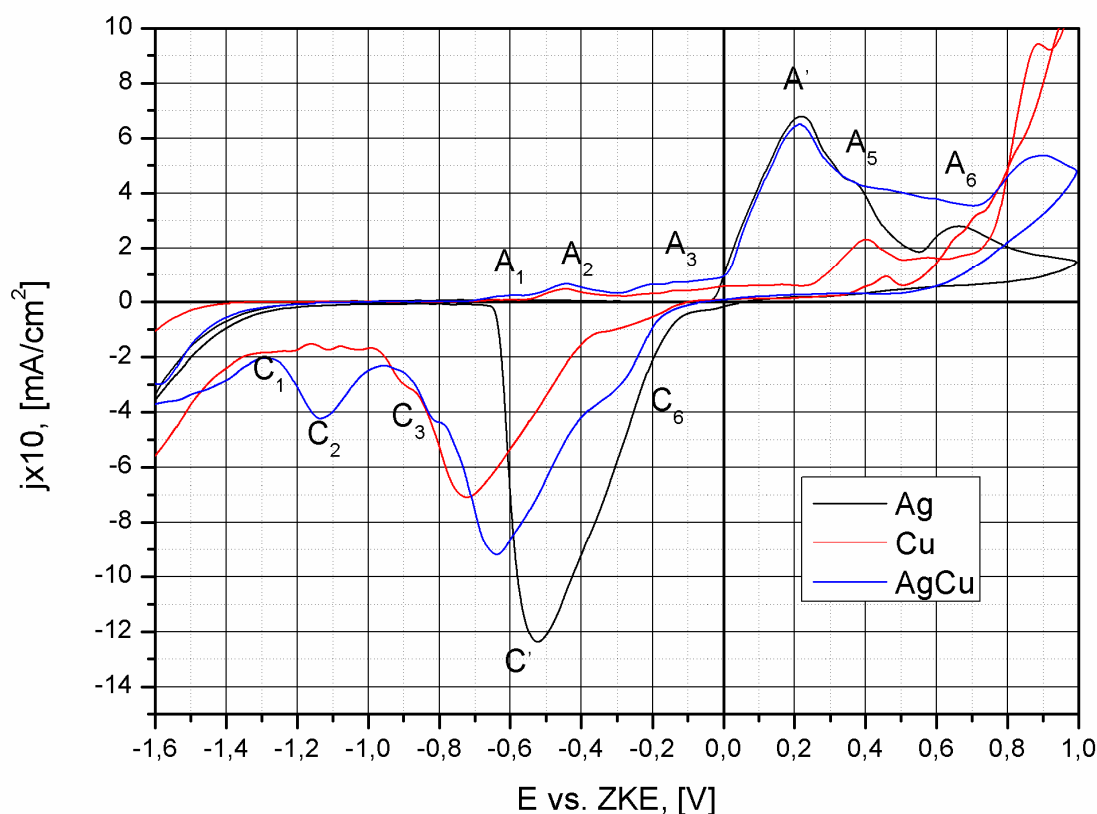
Slika 37. Ciklični voltamogrami za čisto srebro, čist bakar i leguru AgCu50 u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH} + 0,005 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ pri brzini promene potencijala od 20 mV/s



Slika 38. Ciklični voltamogrami za čisto srebro, čist bakar i leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,01 mol/dm³ NaCl pri brzini promene potencijala od 20 mV/s



Slika 39. Ciklični voltamogrami za čisto srebro, čist bakar i leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,05 mol/dm³ NaCl pri brzini promene potencijala od 20 mV/s

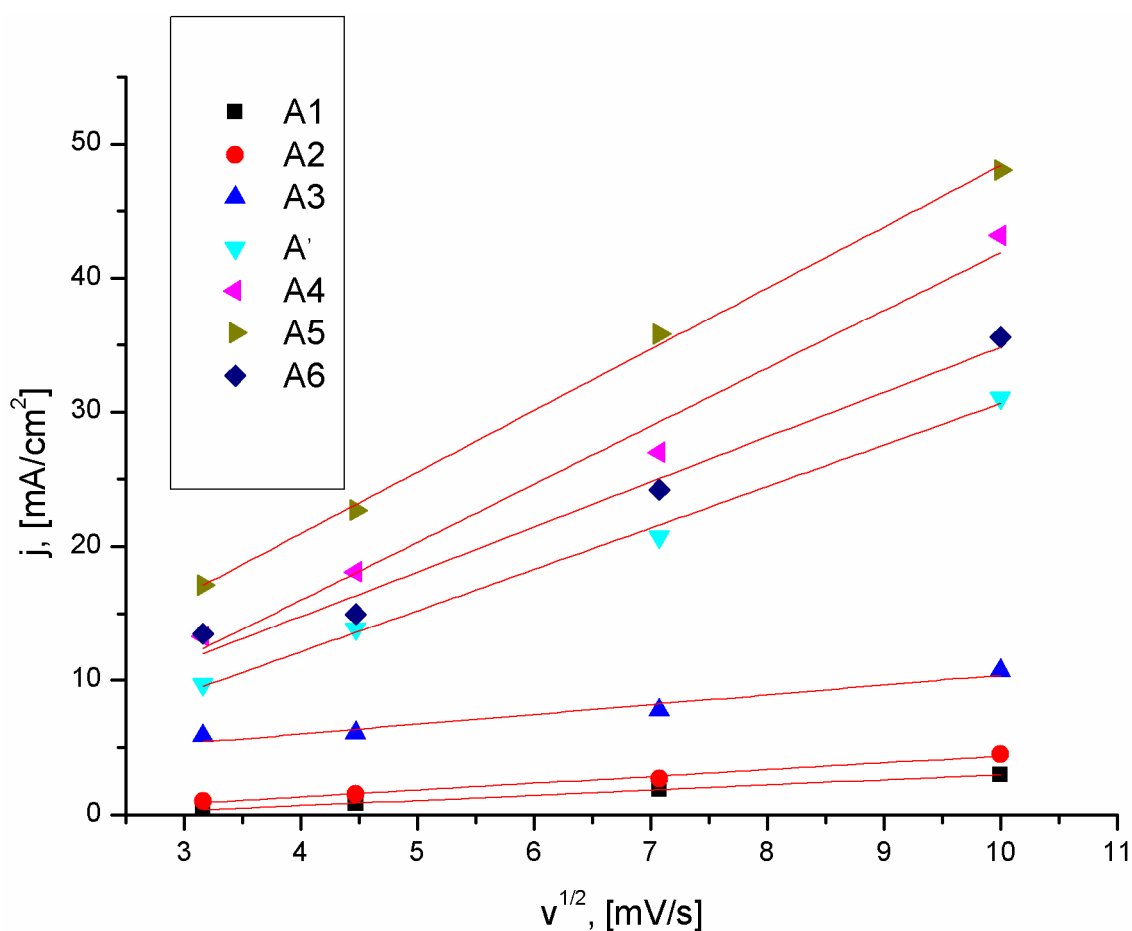


Slika 40. Ciklični voltamogrami za čisto srebro, čist bakar i leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,5 mol/dm³ NaCl pri brzini promene potencijala od 20 mV/s

Sa prikazanih voltamograma se vidi da pri koncentraciji od 0,005 mol/dm³ Cl⁻ na nešto negativnijem potencijalu od potencijala strujnog pika A₄ pojavljuje se jedva primetan strujni talas A' i na voltamogramu za čisto srebro i na voltamogramu za leguru Ag-Cu koji odgovara formiranju AgCl. Pri koncentracijama Cl⁻ od 0,01 mol/dm³ i 0,05 mol/dm³ se na voltamogramu za čisto srebro jasno vide strujni pikovi A₄ i A' dok je na voltamogramu za leguru strujni pik A₄ skoro neprimetan a strujni pik A' koji odgovara reakciji u kojoj učestvuju joni Cl⁻ postaje izraženiji. Na voltamogramu dobijenom pri koncentraciji Cl⁻ jona od 0,5 mol/dm³ strujni pik A₄ se ne pojavljuje ni na voltamogramu za čisto srebro ni na voltamogramu za leguru. Strujni pikovi A₅ i A₆ se na voltamogramu za čisto srebro još uvek vide dok su na voltamogramu za leguru jedva primetni jer je površina elektrode prekrivena hloridom. Do koncentracije Cl⁻ od 0,5 mol/dm³ strujni pik koji odgovara formiranju AgCl se pojavljuje na pozitivnijem potencijalu na voltamogramu dobijenom za leguru nego na voltamogramu dobijenom za čisto srebro a počinje u oblasti potencijala formiranja oksida i hlorida bakra. Strujni

pikovi koji odgovaraju formiranju oksida i hlorida bakra pojavljuju se na voltamogramu za leguru približno na istom potencijalu kao i na voltamogramu za čist metal. Dokaz da se hloridi bakra formiraju uprkos tome što nema novih strujnih talasa na voltamogramima za bakar dobijen je vizuelnim pregledom površine elektrode i optičkom mikroskopijom (slike 51b, c,d, e i f)

Zavisnosti gustine struje pika od kvadratnog korena brzine promene potencijala za leguru u 0,1 M NaOH + 0,05 M NaCl prikazane su na slici 41. Dobijena linearna zavisnost znači da se procesi odvijaju pod difuzionom kontrolom u skladu sa jednačinom Delahay-a (26) (P. Delahay, 1954).



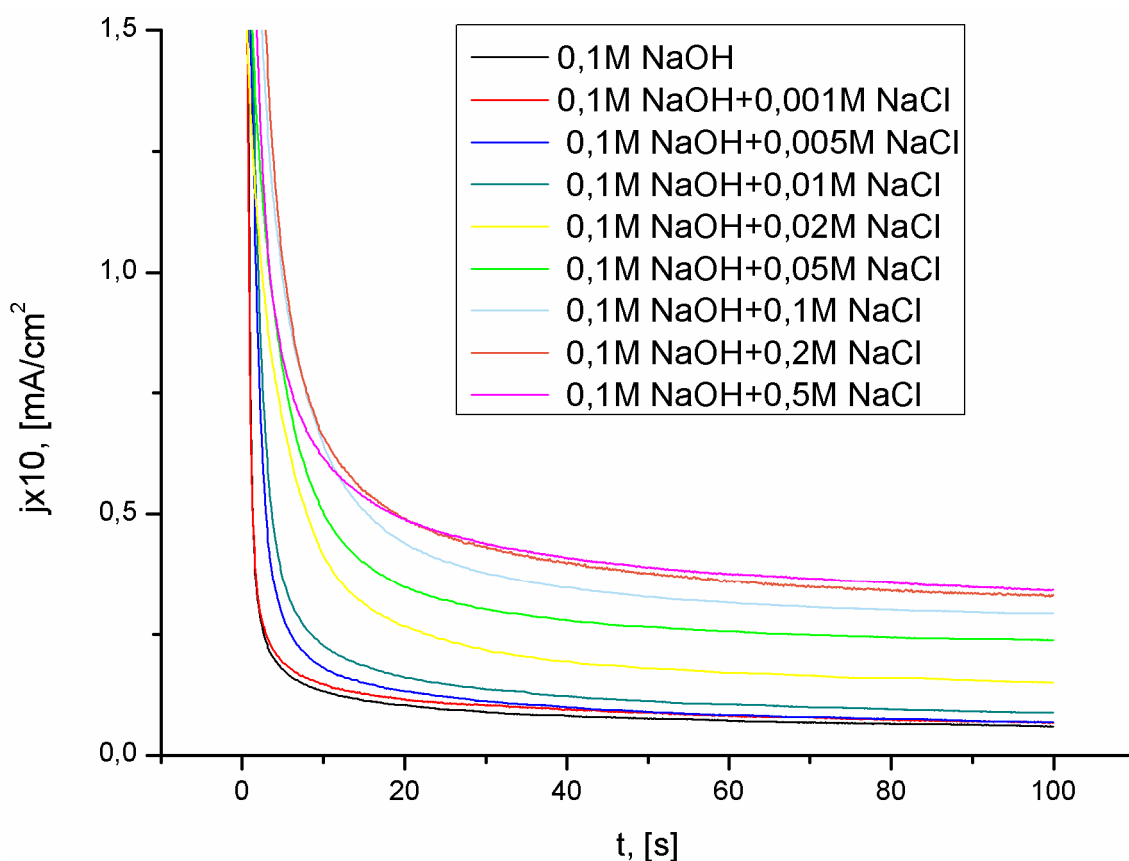
Slika 41. Zavisnost gustine struje pikova od kvadratnog korena brzine promene potencijala za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,05 mol/dm³ NaCl

Nagibi linija koje odgovaraju reakcijama na bakru su znatno manji od onih koji su dobijeni za strujne talase koji odgovaraju reakcijama u kojima učestvuju atomi srebra.

Ovo se može povezati sa većom brzinom difuzije jona srebra kroz kristalnu rešetku legure, kao i sa poznatom činjenicom da srebro ima vrlo veliku vrednost gustine struje izmene.

5.2.3.2. Potenciostatska merenja

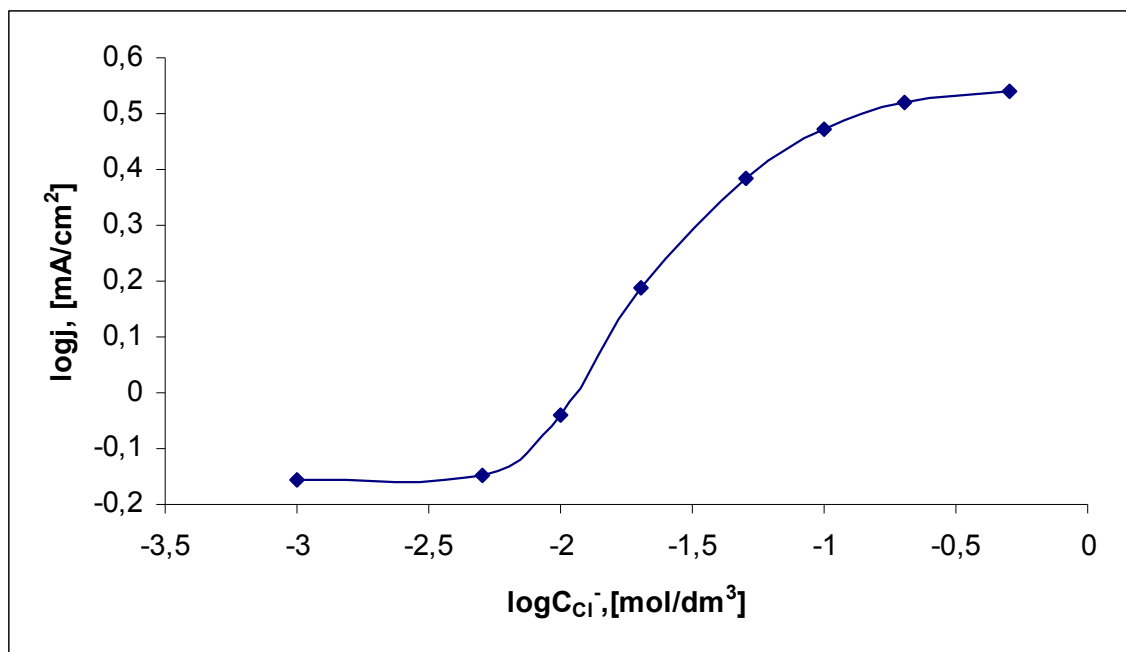
Na slici 42 prikazane su potenciostatske krive dobijene za leguru u 0,1 M NaOH pri različitim koncentracijama NaCl na 25⁰ C i 620 mV vs. SCE, što odgovara potencijalu strujnog pika A₆.



Slika 42. Potenciostatske krive za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH bez i sa dodatkom (0,001-0,5 mol/dm³) NaCl na E = 620 mV vs. ZKE

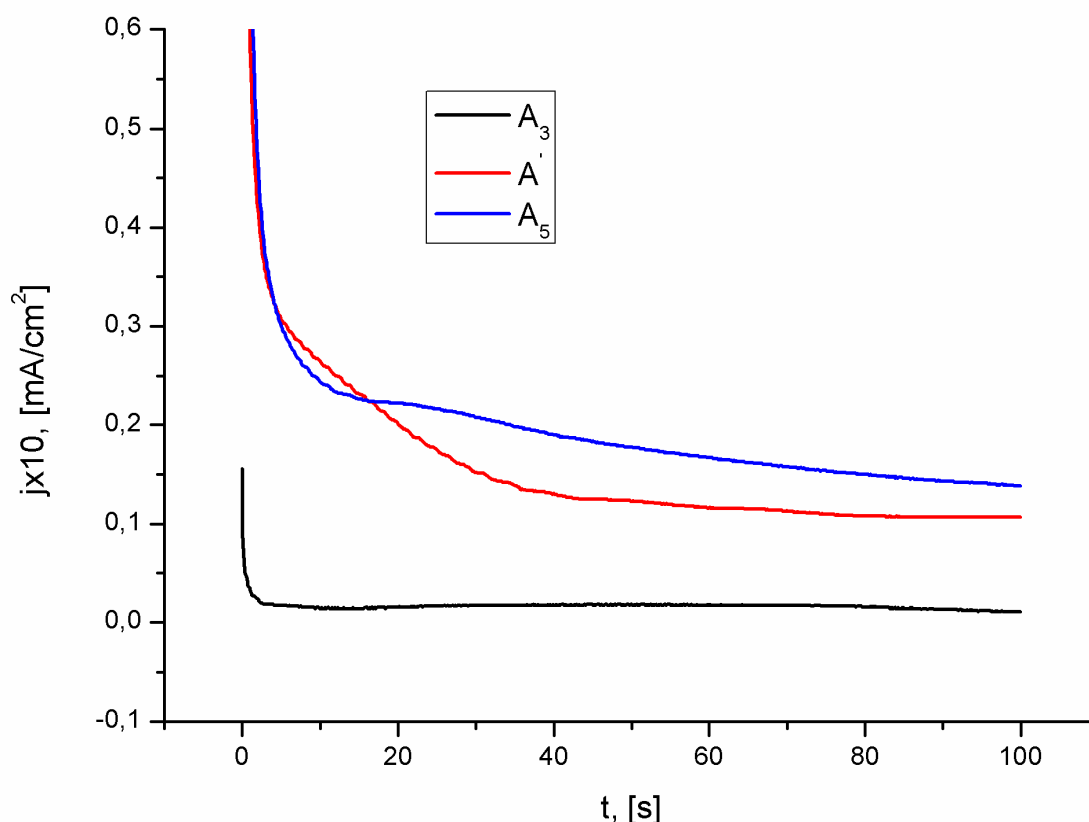
Očigledno je da gustina struje monotono opada sa vremenom dok ne dostigne stacionarno stanje. Na osnovu podataka sa slike 42 na slici 43, data je zavisnost gustine struje od koncentracije NaCl u rastvoru za vreme od 100 s u sistemu $\log j = f(\log C_{Cl^-})$. Na slici se jasno razlikuju tri oblasti. U prvoj, koja obuhvata koncentracije Cl⁻ jona do

0,005 mol/dm³, prisustvo ovih jona nema bitnog uticaja na proces oksidacije ispitivane legure. U drugoj oblasti koja obuhvata koncentracije od 0,01 mol/dm³ do 0,1 mol/dm³, hloridni joni imaju očigledno aktivatorsko dejstvo, a porast gustine struje je skoro linearan u sistemu $\log j = f(\log C_{Cl^-})$. Tada dolazi do sve intenzivnijeg formiranja hlorida i jednog i drugog prisutnog metala. Na koncentracijama Cl⁻ jona većim od 0,1 mol/dm³ kriva postepeno ulazi u zasićenje, to jest porast koncentracije hlorida ne dovodi do odgovarajućeg povećanja brzine stvaranja hlorida. Može se pretpostaviti da su tada sva aktivna mesta na površini legure zaposednuta adsorbovanim jonima, a potom i reakcionim produktom, te da dalje povećanje koncentracije Cl⁻ jona u rastvoru ne može da se odrazi na broj adsorbovanih čestica, niti na količinu formiranog produkta u jedinici vremena.



Slika 43. Zavisnost stacionarne gustine struje od koncentracije hloridnih jona

Potenciostatke krive snimljene za leguru na potencijalima strujnih pikova A₃, A' i A₅ u rastvoru 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,02 mol/dm³ NaCl prikazane su na slici 44.



Slika 44. Potenciostatske krive za leguru AgCu50 u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH} + 0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ na potencijalima strujnih pikova A_3 , A_5 i A_6

Potenciostatska kriva snimljena u prisustvu hloridnih jona u koncentraciji od $0,02 \text{ mol/dm}^3$ na potencijalu pika A_3 najpre brzo opada do vrednosti od oko $0,2 \text{ mA/cm}^2$, ostaje na toj vrednosti oko 70 s, a potom počinje sporo da opada do kraja eksperimenta. Znači da produkt formiran u prisustvu hloridnih jona ne štiti u potpunosti površinu legure od oksidacije, ali da sloj oksida koji se postepeno formira u sve debljem sloju kasnije dovodi do usporavanja anodnih procesa sa težnjom da njihovu brzinu svede na vrlo malu vrednost. Potenciostatska kriva snimljena na potencijalu pika A' u $0,1 \text{ M NaOH} + 0,02 \text{ M NaCl}$ najpre opada vrlo strmo, a potom postoji jedan period sporog smanjivanja gustine struje do oko 40 s od uključenja struje. Sasvim mali dodatni pad struje postoji do šezdesete sekunde, kada kriva postaje praktično horizontalna. Posle 100 s zabeležena je vrednost gustine struje od $1,07 \text{ mA/cm}^2$. Potenciostatska kriva

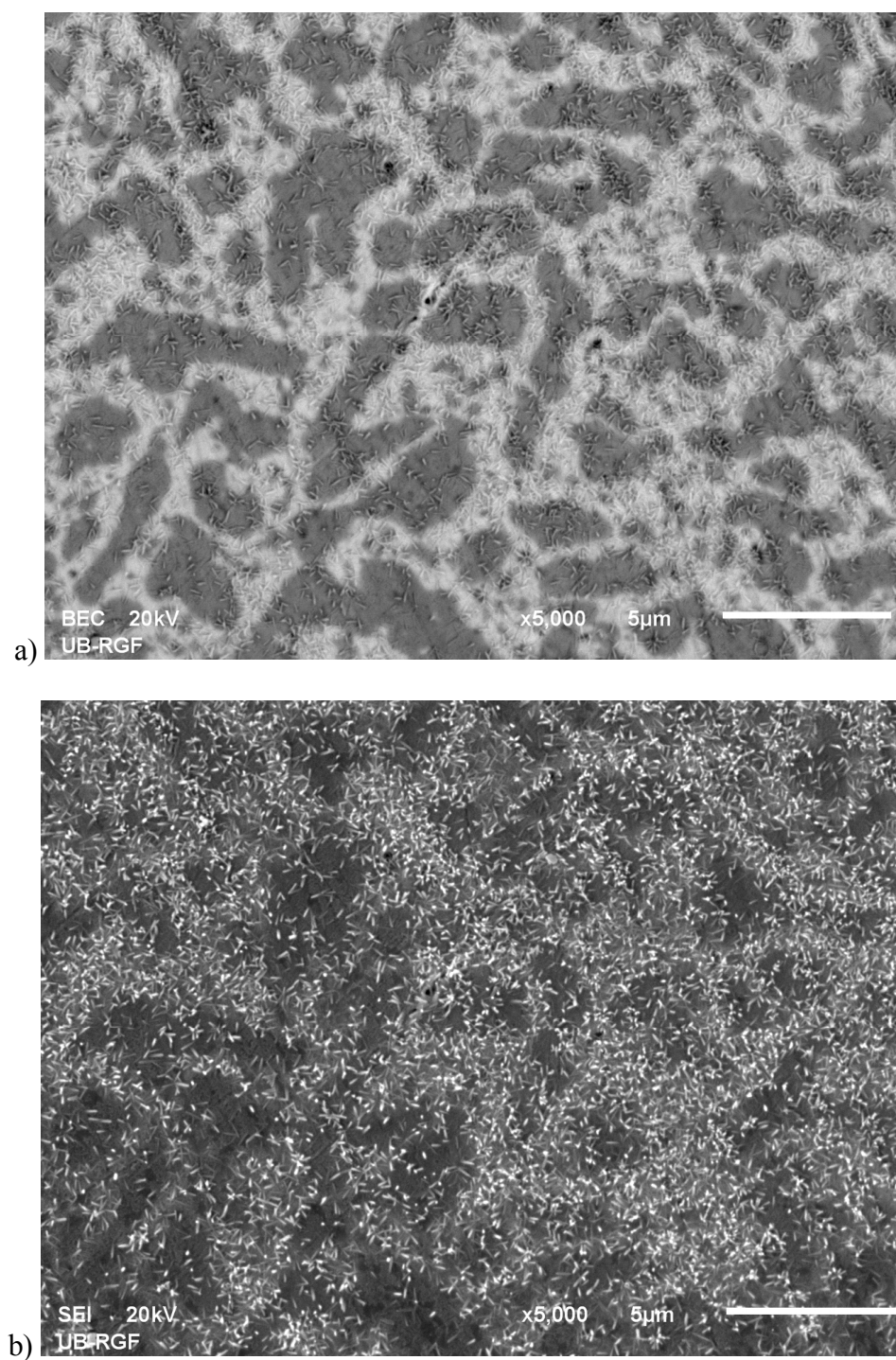
dobijena u prisustvu hloridnih jona na potencijalu pika A_5 posle početog naglog pada dostiže vrednost od oko $1,4 \text{ mA/cm}^2$ i ostaje na toj vrednosti do kraja eksperimenta.

5.2.3.3. Karakterizacija površine legure AgCu50 SEM i EDS analizama nakon potencijostatskog tretiranja

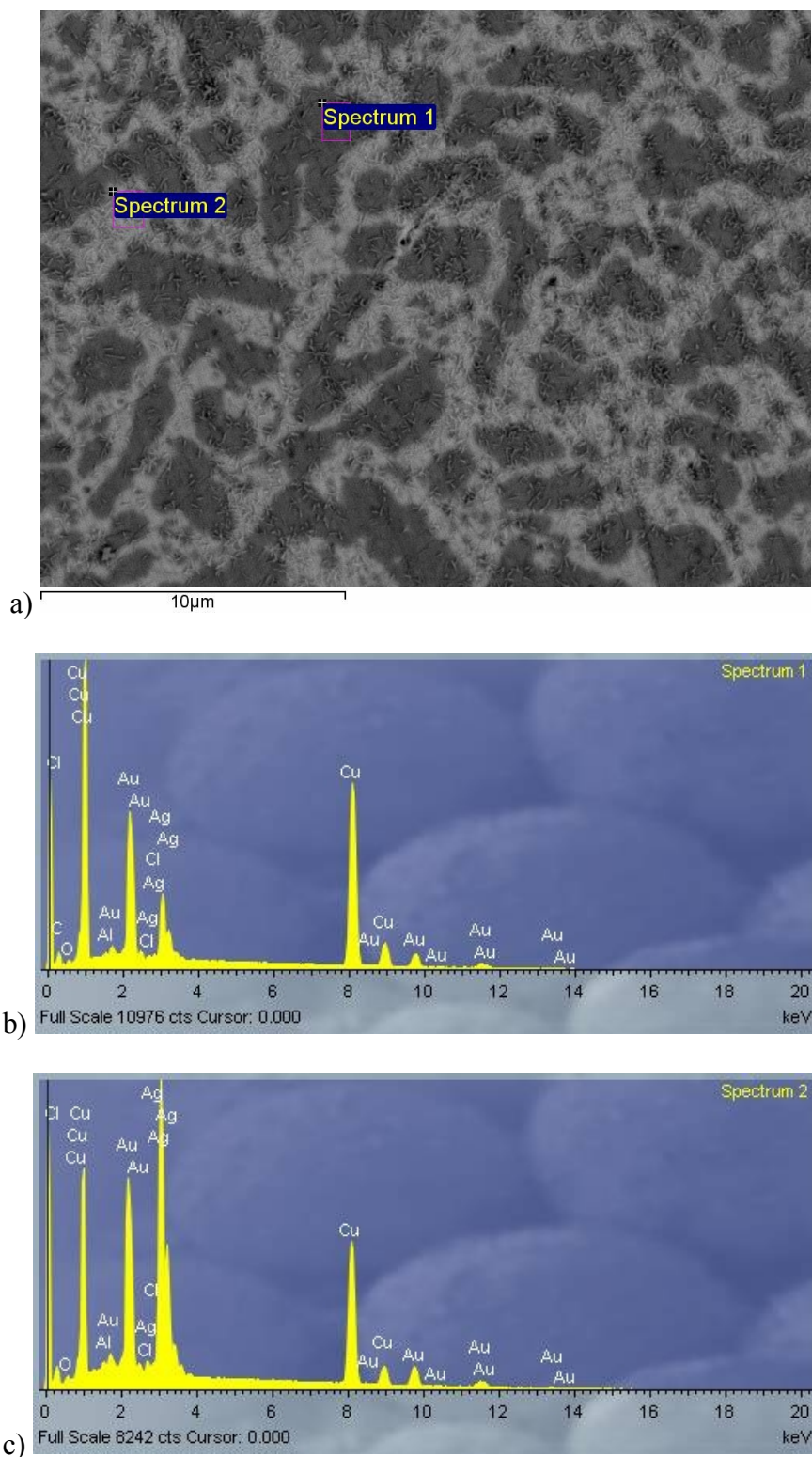
U rastvoru koji je sadržao hloridne jone SEM i EDS analize urađene su nakon potencijostatskog tretiranja legure na potencijalima -100 mV , 200 mV i 300 mV to jest na potencijalima strujnih pikova A_3 , A' i A_5 .

Na slici 45 pod (a) prikazan je BSE snimak površine legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu -100 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH} + 0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, dok je na istoj slici pod (b) prikazan odgovarajući SE snimak. Već na prvi pogled postoji bitna razlika u odnosu na slike dobijene pri istim ostalim uslovima bez prisustva hloridnih jona. Grupisani štapičasti kristali imaju specifičan oblik kakav se ne pojavljuje ni na jednom od snimaka površine dobijenih posle oksidacije bez prisustva hlorida. S obzirom na to da do potencijala pika označenog sa A' , nema novih strujnih talasa, ovi kristali mogu biti posledica promenjenog mehanizma rasta oksida i eventualne hemijske reakcije između komponenata legure i jona hlora. Njihova koncentracija je mnogo veća na delu legure koji je pokriven eutektičkom smešom, ali se pojavljuju i unutar primarnih α kristala. Ako se zna da postoji veliki afinitet srebra prema hloru, ovo može da bude još jedna potvrda prisustva izlučenog srebra unutar primarno formiranih kristala α faze. SE slika ukazuje na znatnu hrapavost površine kao i na vrlo nehomogenu strukturu produkata oksidacije. Jasno je da postoje brojne neravne ivice koje se pojavljuju u toku procesa oksidacije u prisustvu hlorida.

Na BSE snimku na slici 46a označena su mesta na kojima je izvedena EDS analiza. Dobijeni spektri prikazani su na slikama 46b i c, a očitani rezultati koji pokazuju odgovarajući hemijski sastav, prikazani su u tabeli 5.



Slika 45. Snimak površine legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu -100 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,02 mol/dm³ NaCl : a) BSE snimak, b) SE snimak



Slika 46. Snimak površine legure sa EDS spektrima legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu -100 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/ dm^3 NaOH + 0,02 mol/ dm^3 NaCl: a) BSE snimak, b) EDS spektar 1, c) EDS spektar 2

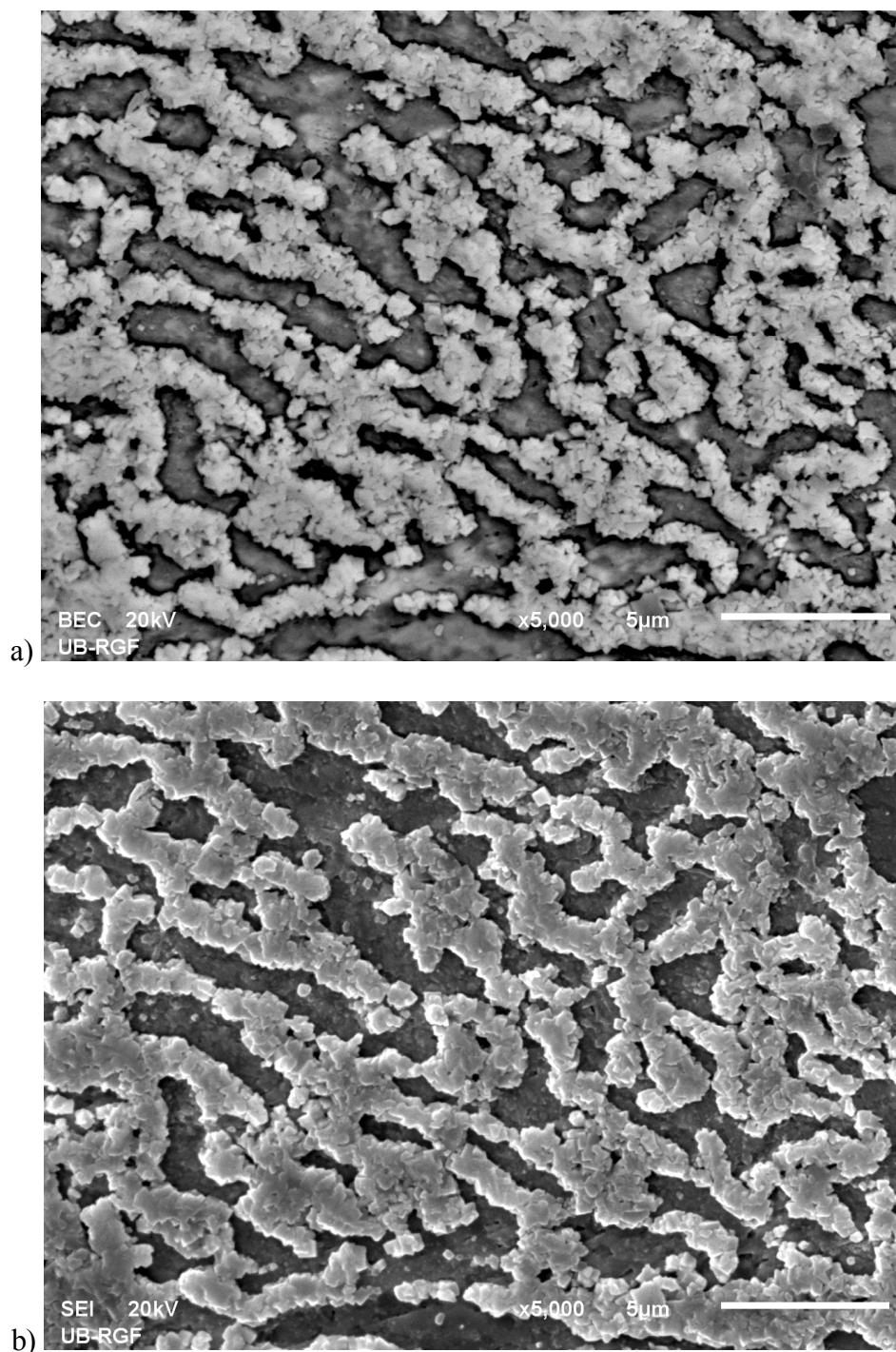
Tabela 5. Hemijski sastav dobijen EDS analizom legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu -100 mV u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,02 mol/dm³ NaCl

Spektar	O	Cl	Cu	Ag	Ukupno	Jedinice
Spektar 1	2,11	0,16	82,69	15,04	100,00	mas. %
Spektar 2	3,84	0,00	48,33	47,83	100,00	mas. %

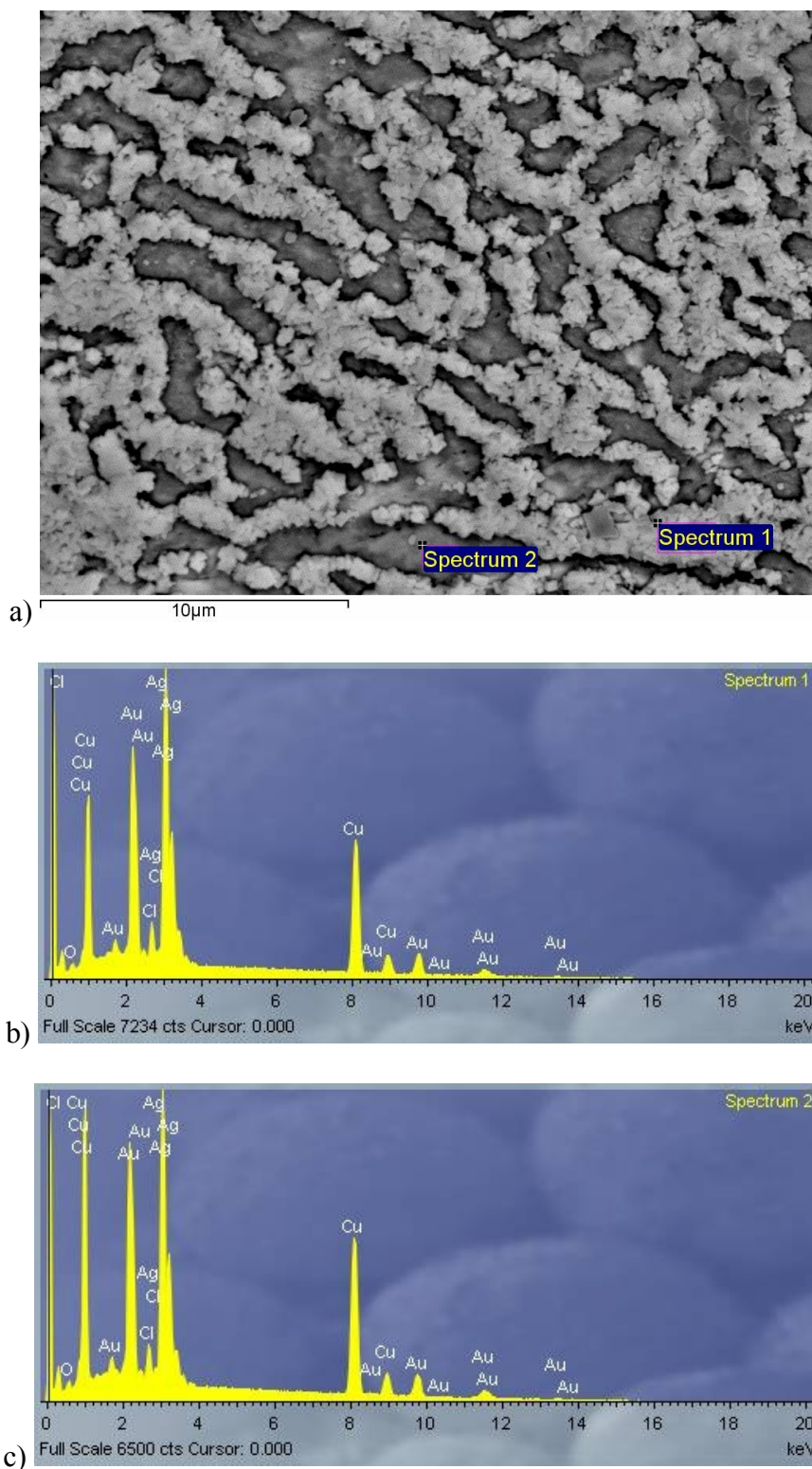
U spektru 1 mogu se detektovati pikovi koji odgovaraju hlору, dok je prisustvo hlora u spektru 2 ispod granice detekcije, što je prilično neočekivan rezultat. Ako se ovi rezultati uporede sa rezultatima iz tabele 1, uočava se znatno veća koncentracija kiseonika i u spektru 1 i u spektru 2. To povećanje je kod spektra 1 skoro dvostruko i ukazuje na to da hloridni joni u koncentraciji od 0,02 mol/dm³ remete zaštitno dejstvo oksida bakra. Verovatnije je da je hlor, koji je prisutan na ovom delu površine, vezan za izlučeno elementarno srebro, dok je kiseonik vezan za bakar u obliku oksida koji i dalje u znatnoj meri usporavaju oksidaciju ispitivane legure. Za pouzdano zaključivanje vezano za tip jedinjenja koja su prisutna na površini, potrebna je dodatna analiza njenog racionalnog sastava.

Eksperiment izveden na potencijalu pika A' rezultirao je promenama na površini ispitivane legure prikazanim na slici 47. I na BSE i na SE snimku vrlo jasno se uočava voluminozan talog koji pokriva celo područje eutektikuma i širi se prema sredini primarnih kristala. EDS spektri su snimljeni u dve tačke označene na slici 48a, a prikazani su na slici 48b,c. Među ovim spektrima skoro da nema nikakve razlike ni u sadržaju osnovnih metala, ni u koncentraciji kiseonika i hlora (tabela 6). S obzirom na to da se potencijal strujnog talasa A' koji se povezuje sa formiranjem hlorida, poklapa sa uzlaznim delom strujnog talasa formiranja srebro(I) oksida tipa II, jasno je da će se na 200 mV vs. ZKE obe ove reakcije odigravati paralelno. To potvrđuje prisustvo i hlorida i kiseonika u visokoj koncentraciji na oba ispitana mesta na površini. Struja se na potenciostatskoj krivoj (slika 44) posle pedesetak sekundi skoro potpuno stabilizovala na prilično visokoj vrednosti od $j = 1,07 \text{ mA/cm}^2$. Sudeći prema SE

snimku na slici 47b, to znači da bi se za dovoljno dugo vreme na ovom potencijalu cela površina prekrila slojem voluminozne hrapave smeše oksida i hlorida.



Slika 47. Snimak površine legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu 200 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,02 mol/dm³ NaCl : a) BSE snimak, b) SE snimak

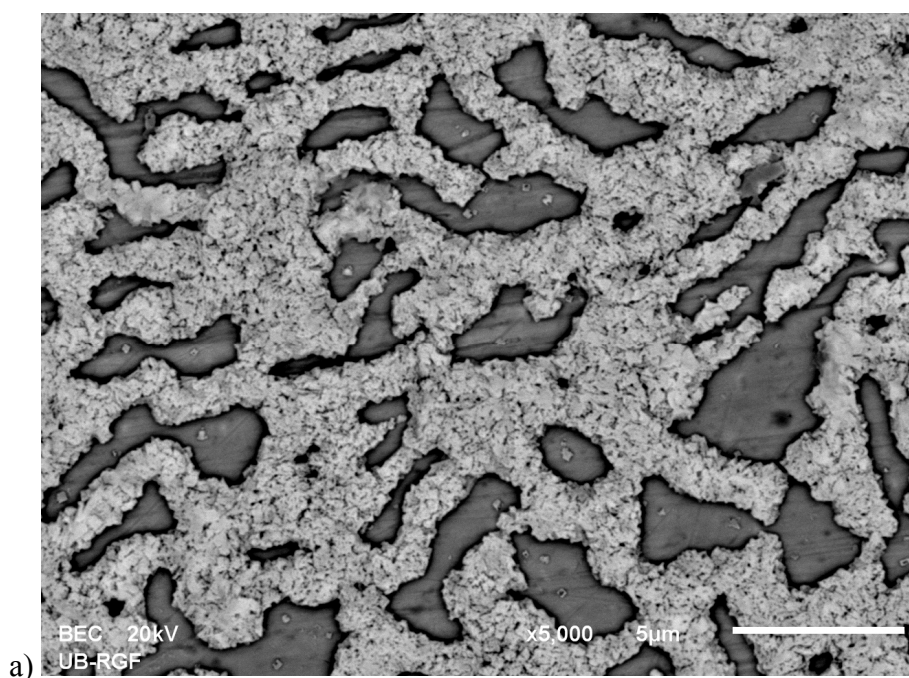


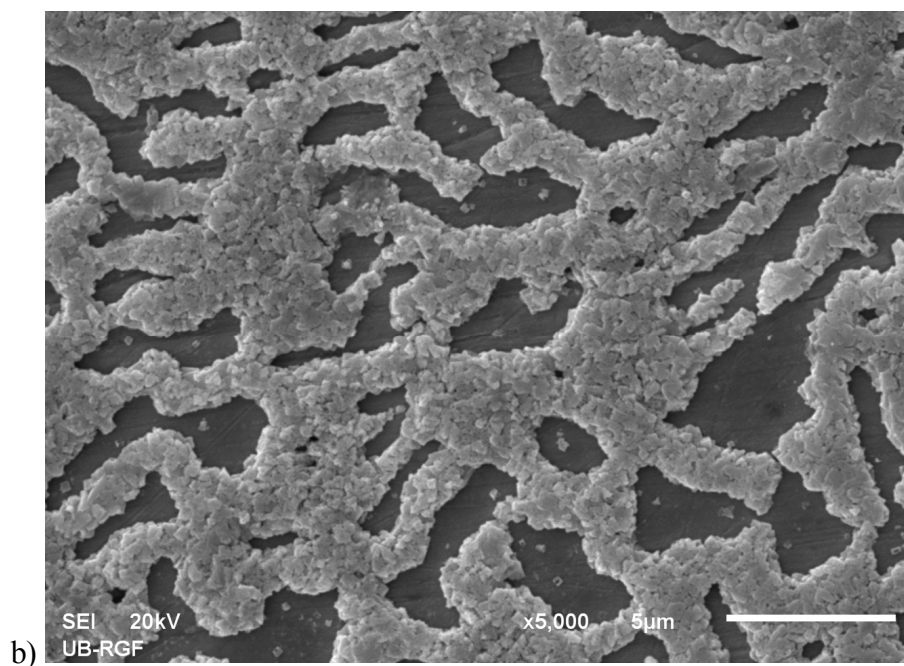
Slika 48. Snimak površine legure sa EDS spektrima legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu 200 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/ dm³ NaOH + 0,02 mol/dm³ NaCl : a) BSE snimak, b) EDS spektar 1, c) EDS spektar 2

Tabela 6. Hemijski sastav dobijen EDS analizom legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu 200 mV u trajanju od 100 s u 0,1 mol/ dm³ NaOH + 0,02 mol/dm³ NaCl

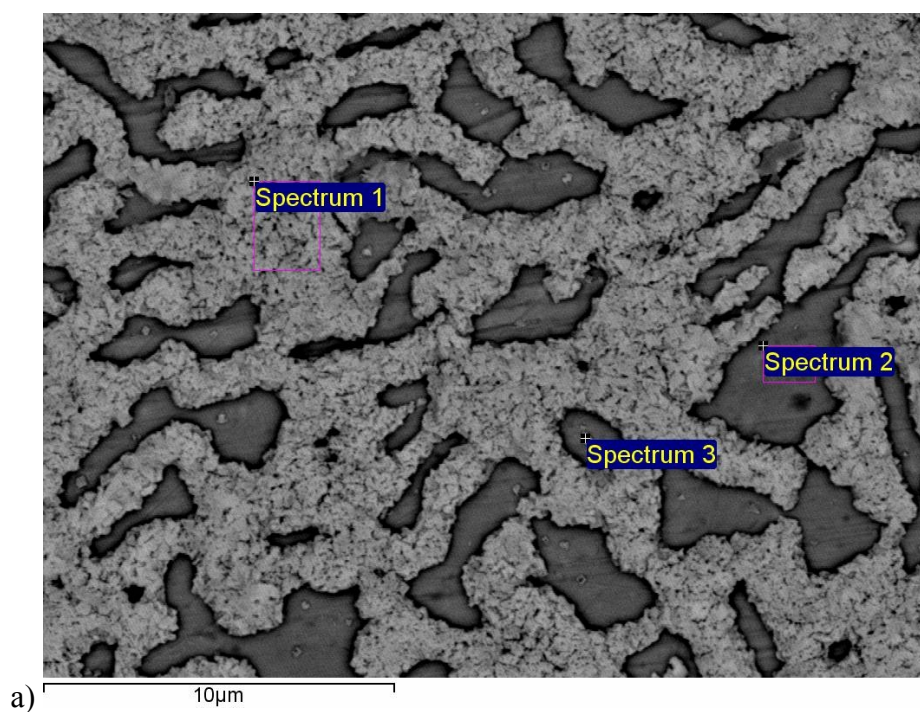
Spektar	O	Cl	Cu	Ag	Ukupno	Jedinice
Spektar 1	4,27	1,84	45,51	48,38	100,00	mas. %
Spektar 2	4,81	1,59	49,5	44,11	100,00	mas. %

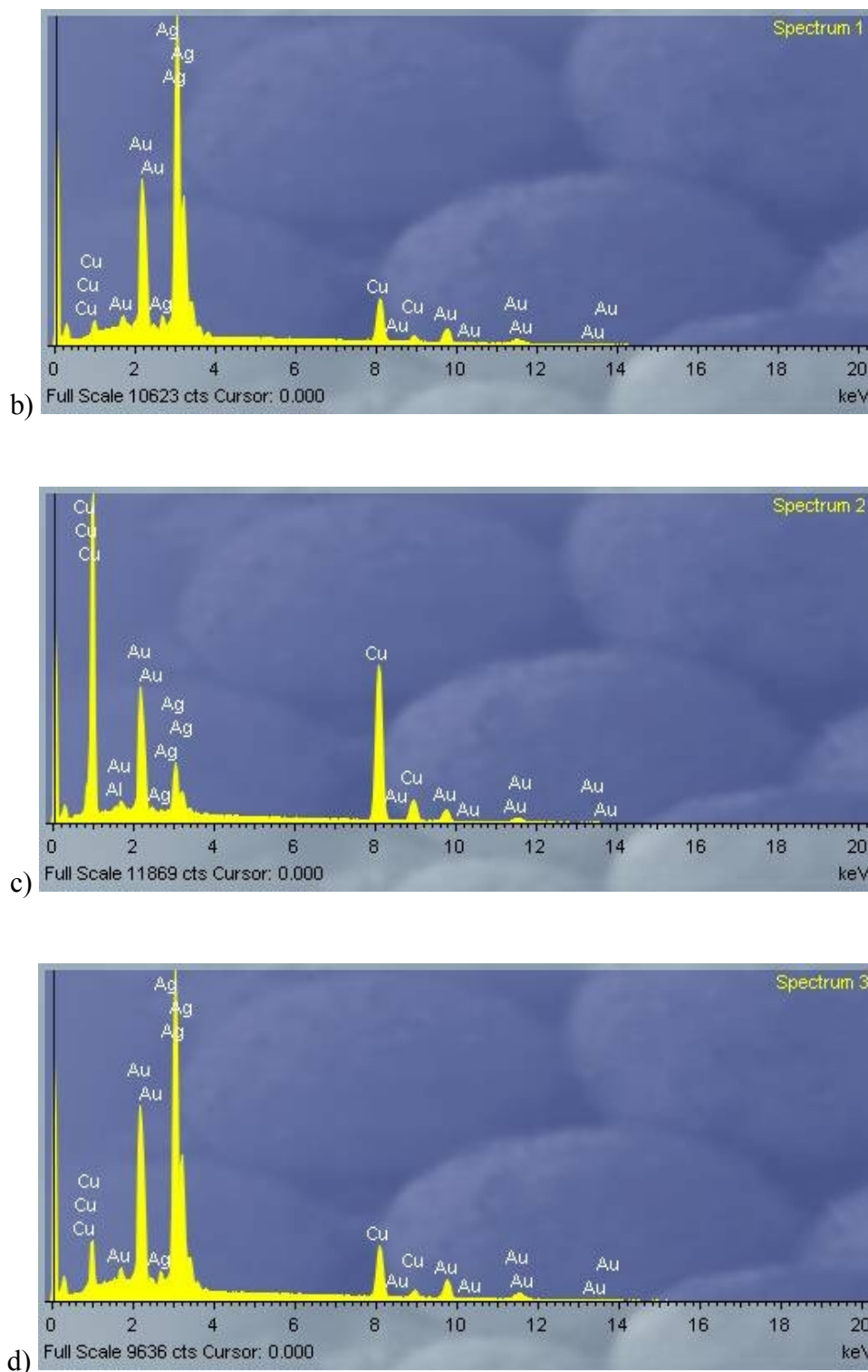
Na slici 49a prikazan je BSE snimak površine legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu 300 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,02 mol/dm³ NaCl, dok je na slici 49b prikazan odgovarajući SE snimak. Voluminozni produkt slične strukture kao onaj dobijen na potencijalu pika A' pokriva znatan deo površine legure. Odgovarajući EDS spektri dobijeni na tri mesta označena na slici 48a kao spektar 1, spektar 2 i spektar 3, prikazani su na slikama 48b,c. Rezultujući hemijski sastav dat je u tabeli 7.





Slika 49. Snimak površine legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu 300 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,02 mol/dm³ NaCl : a) BSE snimak, b) SE snimak





Slika 50. Snimak površine legure sa EDS spektrima legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu 300 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u 0,1 mol/ dm³ NaOH + 0,02 mol/dm³ : a) BSE snimak, b) EDS spektar 1, c) EDS spektar 2, d) EDS spektar 3

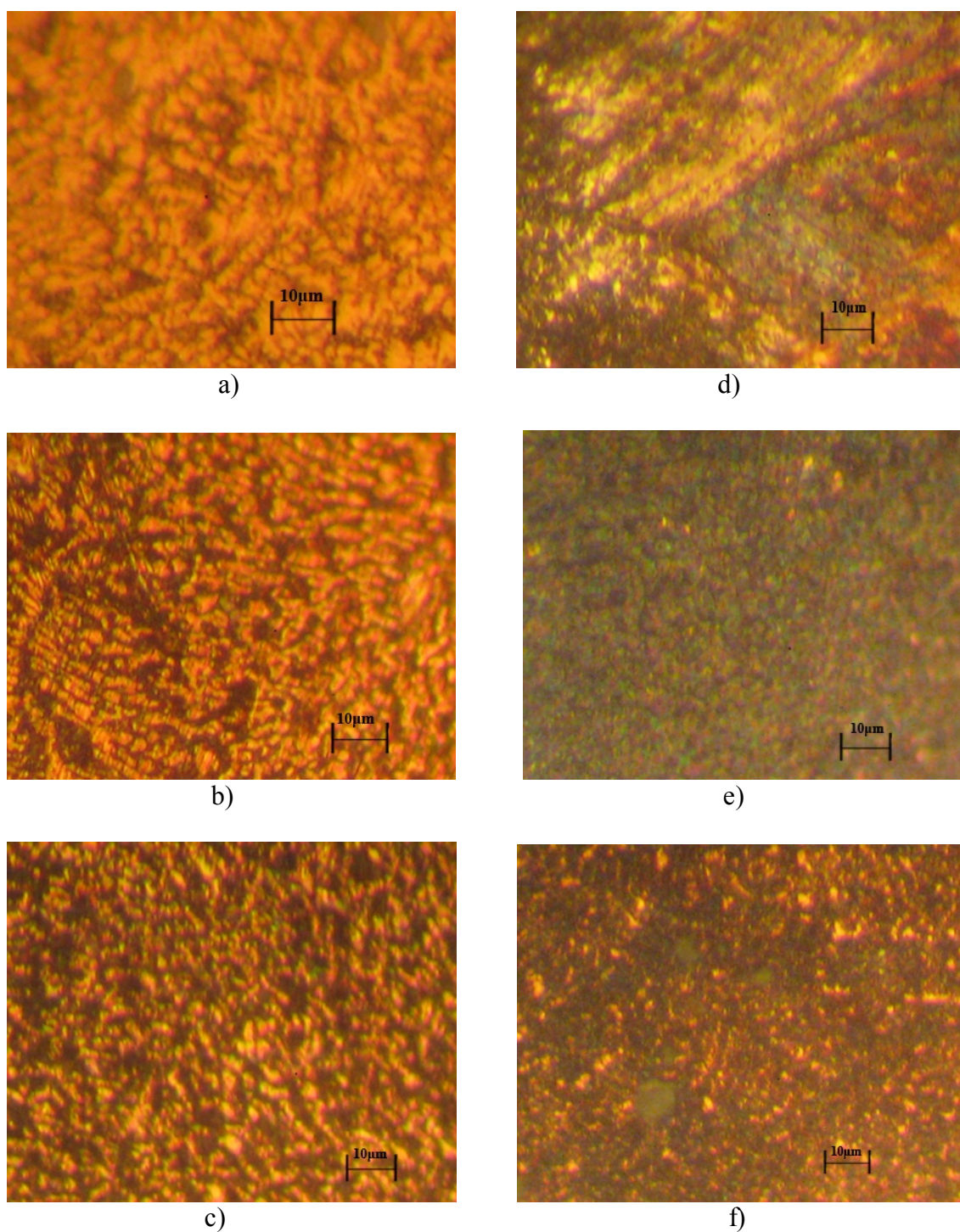
Tabela 7. Hemijski sastav dobijen EDS analizom legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu -300 mV u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,02 mol/dm³ NaCl

Spektar	O	Cl	Cu	Ag	Ukupno	Jedinice
Spektar 1	2,49	0,33	22,02	75,16	100,00	mas. %
Spektar 2	1,4	0,09	84,04	14,47	100,00	mas. %
Spektar 3	3,08	0,24	24,68	72,00	100,00	mas. %

Spektar 1 snimljen je na najsvetlijem delu koji pokazuje i najveću hrapavost. Ovo polje sadrži najveću koncentraciju srebra i najveću koncentraciju hlora, mada znatno manju od one koja se ima na površini tretiranoj na potencijalu pika A'. Znači da proces formiranja hlorida nije potpuno prestao i da i na ovom potencijalu još uvek postoji preklapanje pikova A' i A₅, to jest paralelno odigravanje reakcija formiranja hlorida i oksida. Na površini na kojoj dominira bakar (spektar 2) najmanje je prisustvo i kiseonika i hlora jer je bakar na ovom potencijalu pasivan. Ovo je tamno polje na SE snimku, što znači da se njegova površina, kada je morfologija u pitanju, nije mnogo izmenila u toku procesa. Spektar 3 na mestu najtamnije tačke na SEM slici pokazuje da se radi o mestu sa visokim sadržajem srebra unutar polja bogatog bakrom. Ovo mesto ima najveći sadržaj kiseonika i znatno visok sadržaj hlora, ono, dakle, predstavlja aktivno mesto unutar primarnog zrna bogatog bakrom.

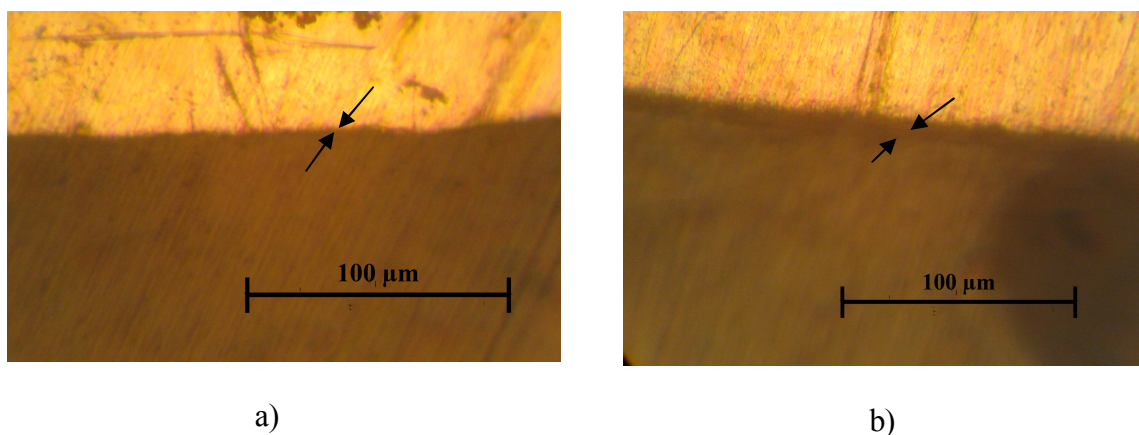
5.2.3.4. Karakterizacija površine legure AgCu50 optičkom mikroskopijom nakon potencijostatskog tretiranja

Pored skenirajuće elektronske mikroskopije i EDS analize vršena je karakterizacija površine legure i optičkom mikroskopijom. Karakterizacija površine legure optičkom mikroskopijom je vršena nakon potencijostatskog tretiranja legure u 0,1 mol/dm³ NaOH bez i sa dodatkom hloridnih jona različitih koncentracija na potencijalu pika A₆ u trajanju od 100 s. Mikrofotografije površine legure nakon potencijostatskog tretiranja prikazane su na slici 51a, b, c, d, e i f. Na slikama 52a i 52b prikazan je snimak formiranog filma na površini legure AgCu50 (označen strelicama), nakon potencijostatskog tretiranja legure najpre u rastvoru 0,1 mol/dm³ NaOH na potencijalu pika A₆ u trajanju od 500 s (slika 52a), a zatim u rastvoru 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,5 mol/dm³ NaCl u trajanju od 200 s (slika 52b).



Slika 51. Mikrofotografije površine legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja legure u trajanju od 100 s: a) u 0,1 mol/dm³ NaOH; b) 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,005 mol/dm³ NaCl; c) 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,01 mol/dm³ NaCl; d) 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,05 mol/dm³ NaCl; e) 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,1 mol/dm³ NaCl; f) 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,5 mol/dm³ NaCl

Upoređujući mikrofotografije dobijene nakon potenciostatskog tretiranja legure može se videti da se nakon potenciostatskog tretiranja legure u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ pojavljuje faza crne boje koja potiče od formiranih oksida bakra i srebra. Sa dodatkom hloridnih jona u koncentraciji od $0,005 \text{ mol/dm}^3$ (slika 51b) pojavljuje se u manjoj količini faza zelene boje koja potiče od formiranog bakar hlorida, i mala količina faze bele boje koja potiče od formiranog srebro hlorida. Takođe je prisutna i faza crne boje koja potiče od oksida bakra i srebra. Sa daljim povećanjem koncentracije hloridnih jona na mikrofotografijama je u sve većoj meri prisutna faza zelene boje to jest bakar hlorid i najviše je vidljiva pri koncentraciji hloridnih jona od $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (slika 51e). Pri koncentraciji od $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ na mikrofotografiji je prisutnost bele faze (srebro hlorida) veća nego pri koncentraciji od $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$, ali je prisutna i faza zelene boje koja potiče od bakar hlorida, a u manjem obimu je faza crne boje koja potiče od oksida bakra i srebra. Pri koncentraciji od $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ dolazi i do pojave pitinga što se jasno vidi na slici 51f.



Slika 52. Snimak sloja formiranog na površini legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja legure na potencijalu pika A_6 : a) u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ u trajanju od 500 s; b) u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH} + 0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ u trajanju od 200 s

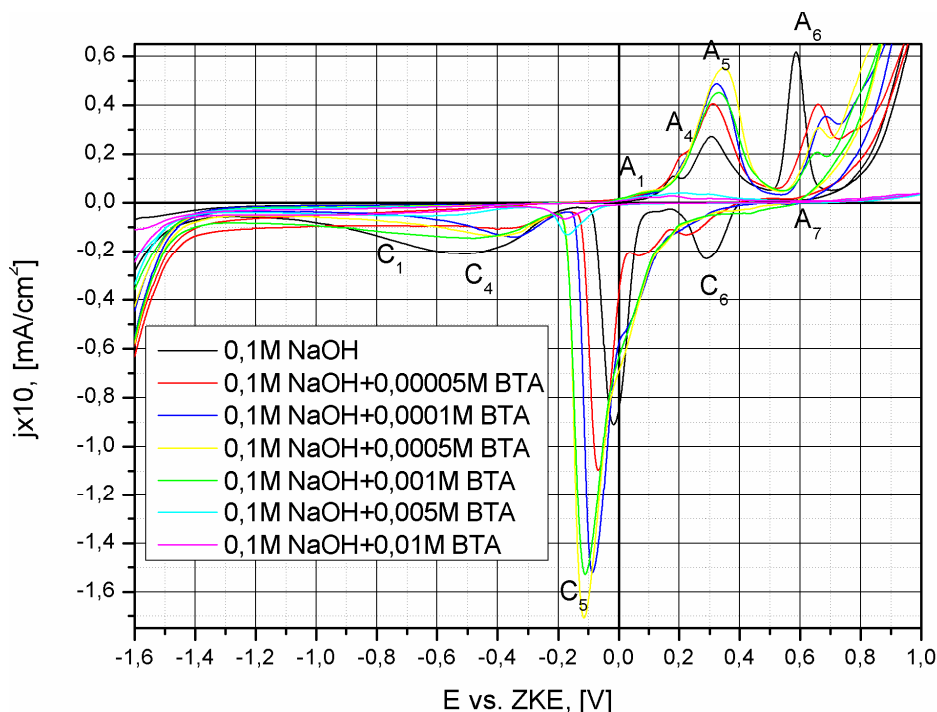
Upoređivanjem slike 52a sa slikom 52b, može se videti da je debljina formiranog sloja na površini legure u prisustvu hloridnih jona znatno veća od debljine formiranog sloja bez prisustva hloridnih jona bez obzira što je vreme tretiranja elektrode u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ dva i po puta duže od vremena potenciostatskog tretiranja elektrode u prisustvu hloridnih jona. Sve to ukazuje na aktivatorsko dejstvo hloridnih jona.

5. 3. Uticaj benzotriazola na elektrohemijsko ponašanje srebra, bakra i legure AgCu50 u alkalnoj sredini

Mogućnost primene benzotriazola kao inhibitora korozije srebra, bakra i legure AgCu50 ispitana je na dva načina. Najpre je su snimani voltamogrami u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH uz dodatak ($0,00005$ - $0,01 \text{ mol/dm}^3$) BTA, a zatim u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH ali sa predhodnim stajanjem elektroda u trajanju od 15, 30, 60, 360, 720 i 1440 minuta u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA. Voltamogrami su snimani na potencijalu od $-1,6 \text{ V}$ vs. ZKE do 1 V vs. ZKE pri brzini promene potencijala od 20 mV/s na 25°C .

5.3.1. Uticaj benzotriazola na elektrohemijsko ponašanje srebra u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH

Na slici 53 su prikazani ciklični voltamogrami snimljeni na čistom srebru pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH sa i bez dodatka benzotriazola.

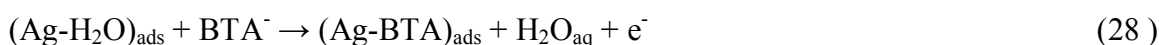


Slika 53. Ciklični voltamogrami snimljeni za čisto srebro u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH bez i sa dodatkom ($0,00005$ - $0,01 \text{ mol/dm}^3$) BTA pri brzini promene potencijala od 20 mV/s

Na cikličnim voltamogramima se do koncentracije BTA u rastvoru od 0,0001 mol/dm³ uočavaju četiri strujna pika u anodnom delu voltamograma, A₁, A₄, A₅ i A₆, a u katodnom delu četiri katodna strujna pika C₁, C₄, C₅, C₆ i jedan anodni strujni pik A₇. Pri većim koncentracijama BTA od 0,0001 mol/dm³ strujni pik A₄ se ne uočava na voltamogramima. Do koncentracije BTA od 0,005 mol/dm³ vrednosti gustine struje strujnog pika A₅ su veće od vrednosti gustine struje na voltamogramu bez dodatka benzotriazola, dok su za strujni pik A₆ vrednosti gustine struje manje od vrednosti gustine struje bez prisustva BTA. Sa povećanjem koncentracije BTA u rastvoru strujni pikovi se u anodnom delu voltamograma pomeraju ka pozitivnijim vrednostima potencijala, a u katodnom delu ka negativnijim vrednostima potencijala. Benzotriazol pri koncentracijama u rastvoru od 0,005 i 0,01 mol/dm³ skoro u potpunosti štiti srebro od korozije formiranjem filma AgBTA po reakcijama:

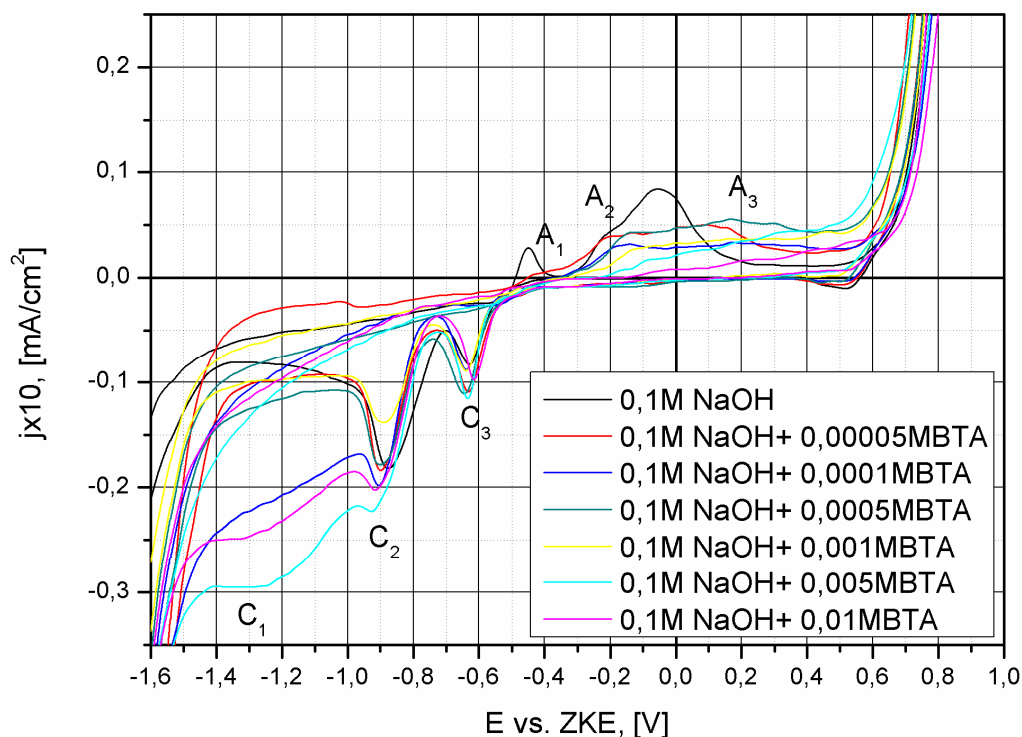


ili



5. 3. 2. Uticaj različitih koncentracija benzotriazola na elektrohemijsko ponašanje bakra u 0,1 mol/dm³ NaOH

Na slici 54 su prikazani ciklični voltamogrami snimljeni na čistom bakru pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u rastvoru 0,1 mol/dm³ NaOH sa i bez dodatka benzotriazola.

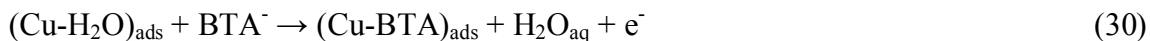


Slika 54. Ciklični voltamogrami snimljeni za čist bakar u 0,1 mol/dm³ NaOH bez i sa dodatkom (0,00005-0,01 mol/dm³) BTA pri brzini promene potencijala od 20 mV/s

Sa prikazanih voltamograma se vidi da BTA ima inhibirajući efekat pri svim koncentracijama. Najveći zaštitni efekat ima pri koncentraciji od 0,01 mol/dm³. Ovakav efekat benzotriazola posledica je građenja CuBTA filma (Poling G. W., 1970; Cano E., 2004; Bastidas D. M., 2006; Abdullah A. M. i dr., 2006) po reakcijama:



ili

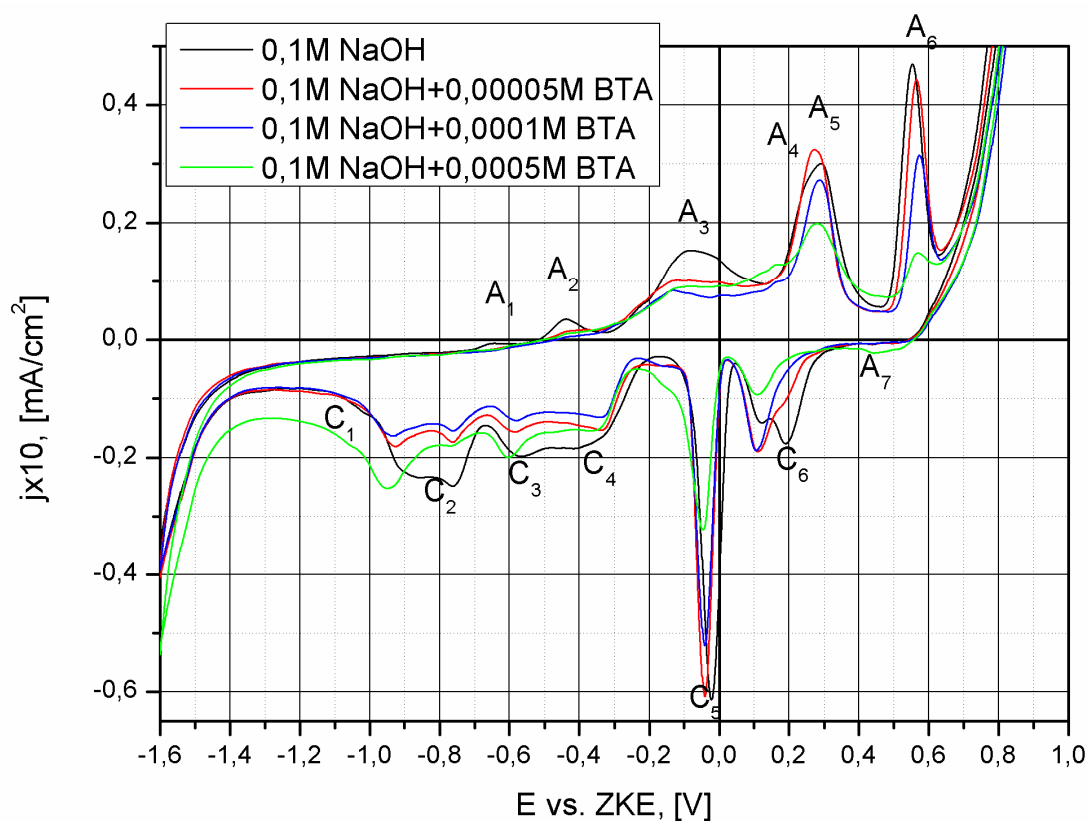


Sa smanjenjem koncentracije benzotriazola dolazi do porasta vrednosti gustine struje anodnih strujnih pikova usled formiranja Cu₂O i CuO s obzirom na to da CuBTA film ne pokriva celu površinu elektrode (Modestov A. D. i dr., 1994).

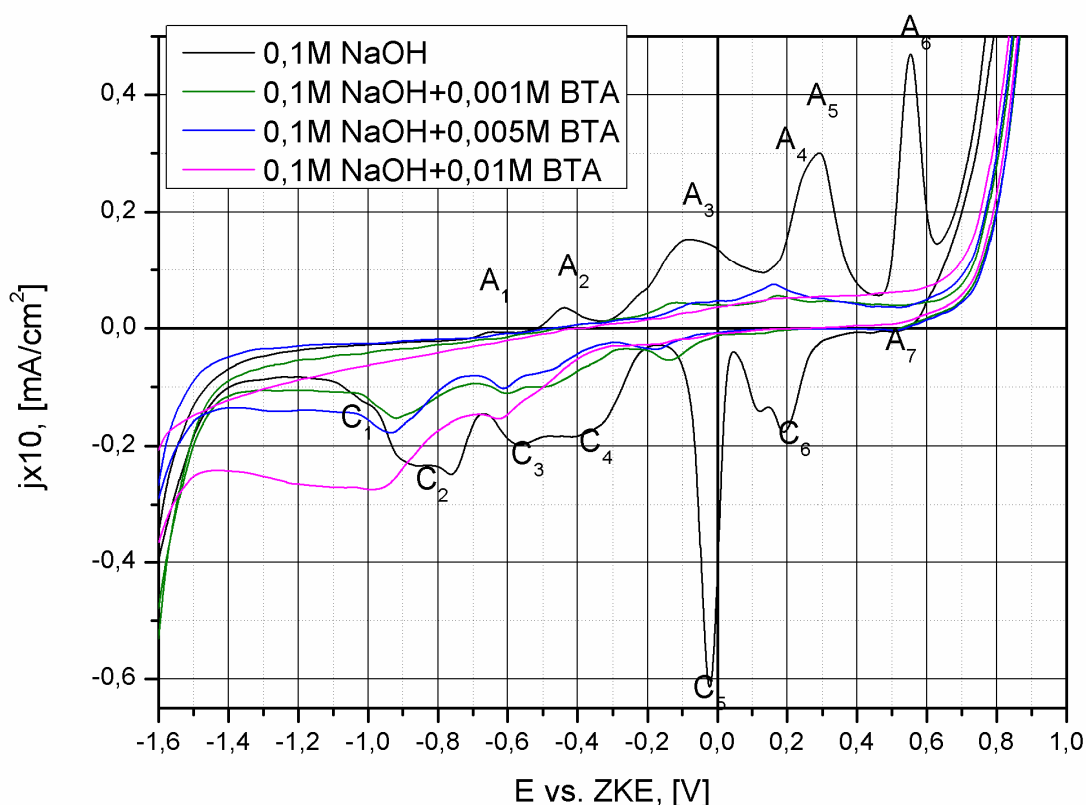
5.3.3. Uticaj benzotriazola na elektrohemijsko ponašanje legure AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH

5.3.3.1. Metoda ciklične voltametrije

Na slikama 55 i 56 su prikazani ciklični voltamogrami snimljeni pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u rastvoru 0,1 mol/dm³ NaOH sa i bez dodatka benzotriazola. Radi bolje preglednosti na slici 55 prikazani su voltamogrami dobijeni pri koncentraciji benzotriazola od 0,00005 mol/dm³ do 0,0005 mol/dm³ a na slici 56 sa koncentracijom benzotriazola od 0,001 mol/dm³ do 0,01 mol/dm³.



Slika 55. Ciklični voltamogrami za leguru AgCu50 pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u 0,1 mol/dm³ NaOH sa i bez dodatka benzotriazola



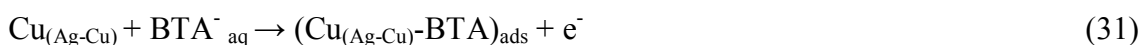
Slika 56. Ciklični voltamogrami za leguru AgCu50 pri brzini promene potencijala od 20 mV/s u 0,1 mol/dm³ NaOH sa i bez dodatka benzotriazola

Do koncentracije benzotriazola u rastvoru od 0,0005 mol/dm³ svi strujni pikovi se pojavljuju približno pri istim vrednostima potencijala na voltamogramima sa dodatkom benzotriazola kao i na voltamogramu snimljenom bez dodatka benzotriazola. Pri većim koncentracijama benzotriazola strujni pikovi koji odgovaraju formiranju oksida srebra pomereni su ka negativnijim potencijalima u odnosu na potencijale na voltamogramu bez dodatka benzotriazola. Strujni pik A₄ se ne uočava na voltamogramima sa dodatkom benzotriazola što govori o promeni mehanizma formiranja oksida Ag₂O. Vrednosti gustine struje strujnih pikova na voltamogramima sa dodatkom benzotriazola su niže u odnosu na vrednosti gustine struje strujnih pikova na voltamogramu bez dodatka benzotriazola, osim za strujni pik A₅ gde je vrednost gustine struje veća pri koncentraciji benzotriazola u rastvoru od 0,00005 mol/dm³ u odnosu na vrednost gustine struje istog strujnog pika na voltamogramu bez dodatka benzotriazola, što znači da se benzotriazol ponaša kao inhibitor korozije. U oblasti potencijala strujnog pika

A₅, pri koncentraciji od 0,00005 mol/dm³ struja pika dostiže čak nešto višu vrednost nego u odsustvu BTA, ali je ukupan tok krive niži.

S obzirom na to da se na voltamogramima ne pojavljuju novi strujni pikovi u prisustvu BTA, može se pretpostaviti da nema ni novih elektrohemijskih reakcija već da BTA svojim adsorbovanjem na površini legure blokira deo aktivne elektrodne površine.

pH vrednost rastvora 0,1 mol/dm³ NaOH je oko 12. Na osnovu dijagrama koji je dao Tromans D. (1998) u svom radu benzotriazol je u ispitivanom sistemu stabilan u obliku BTA⁻. Dakle može se pretpostaviti da sa dodatkom benzotriazola dolazi do formiranja filma CuBTA na bakru u leguri Ag-Cu po sledećim reakcijama (Grekulovic V. i dr., 2012):

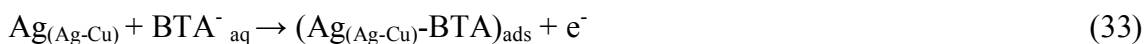


ili



Istovremeno se formiraju oksidi bakra i srebra na slobodnoj površini.

Analogno, na srebru u leguri Ag-Cu treba očekivati da dolazi do formiranja AgBTA po sledećim reakcijama:



ili



Pored formiranog kompleksa AgBTA dolazi i do formiranja oksida Ag₂O i AgO, pri čemu se menja mehanizam formiranja oksida Ag₂O u odnosu na oksid koji nastaje bez dodatka benzotriazola.

Do formiranja oksida bakra i srebra dolazi sve dok ne bude cela površina prekrivena kompleksima CuBTA i AgBTA.

Stepen pokrivenosti površine θ pri različitim koncentracijama benzotriazola određivan je korišćenjem izraza:

$$\theta = 1 - j_{\text{inh}}/j \quad (35)$$

gde su:

j i j_{inh} – gustine struja u odsustvu i prisustvu inhibitora.

Vrednosti stepena pokrivenosti na potencijalu od -0.2 V prikazane su u tabeli 8.

Tabela 8. Stepen pokrivenosti površine elektrode u funkciji od koncentracije benzotriazola

c_{BTA} [mol/dm ³]	0,00005	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01
θ	0	0,1176	0,16176	0,6176	0,735	0,7647

Vrednost stepena pokrivenosti raste sa porastom koncentracije benzotriazola što se vidi iz tabele 8, što znači da je zaštitni efekat benzotriazola usled građenja CuBTA i AgBTA filma na površini elektrode sve bolji sa povećanjem koncentracije BTA.

Ispitivan je i mehanizam adsorpcije BTA na površini legure korišćenjem Lengmirove izoterme (Ehteshamzade M., 2006; Kosec T. i dr., 2007; Frankel G. S., 2007):

$$\theta/(1 - \theta) = Kc \quad (36)$$

gde su:

θ - stepen pokrivenosti

K- konstanta adsorpcionog procesa

c- koncentracija inhibitora

Ova jednačina može da se prikaže i u sledećem obliku:

$$c/\theta = 1/K + c \quad (37)$$

Zavisnost adsorpcione konstante od Gibsove energije adsorpcije data je sledećom jednačinom (Ehteshamzade M., 2006; Kosec T. i dr., 2007):

$$K = (1/55.5) \exp(-\Delta G_{ads}/RT) \quad (38)$$

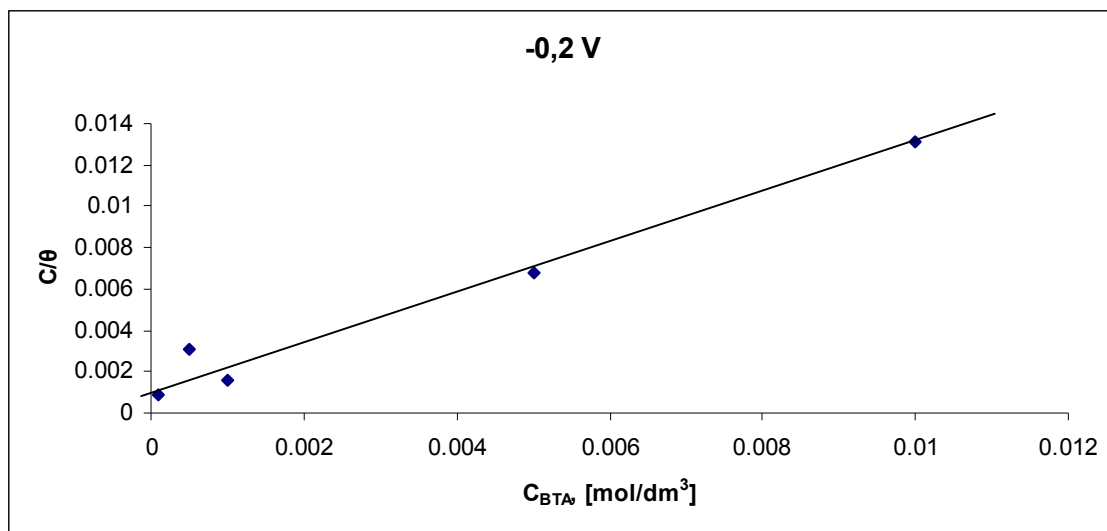
gde su:

ΔG_{ads} - Gibsova energija adsorpcije,

R-univerzalna gasna konstanta,

T- temperatura.

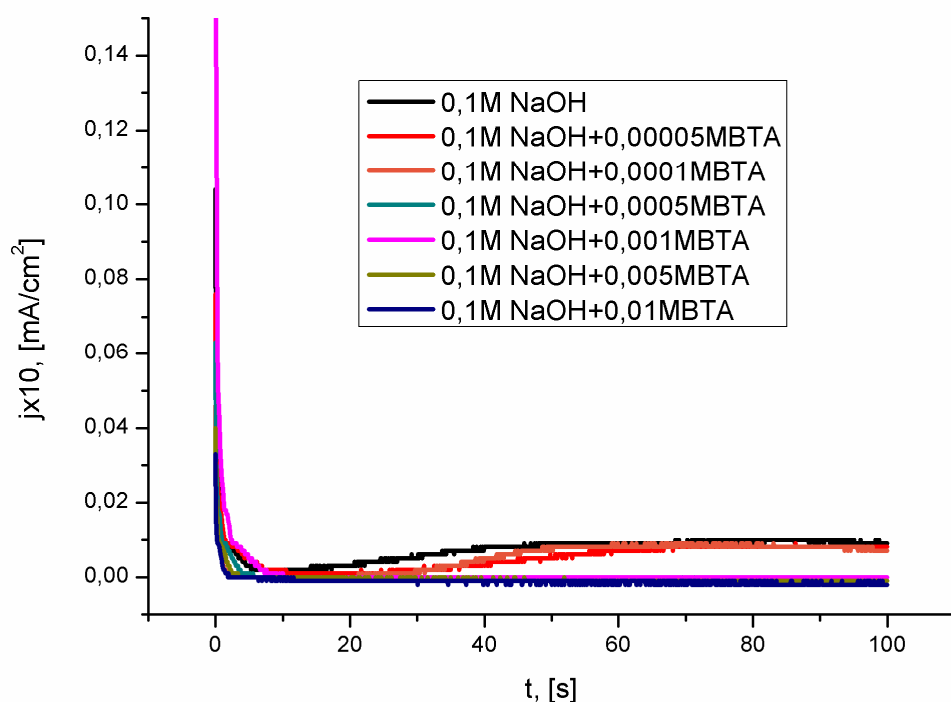
Na slici 57 prikazana je zavisnost c/θ od koncentracije BTA.

Slika 57. Zavisnost c/θ od koncentracije benzotriazola

Sa slike 57 se vidi da postoji linearna zavisnost između c/θ i koncentracije benzotriazola što znači da se adsorpcija BTA na površini legure Ag-Cu pokorava Lengmirovom izoterml. Osečak na ordinati odgovara vrednosti $1/K$, a na osnovu jednačine (38) dobija se da je $\Delta G_{ads} = -27$ kJ/mol. Ova vrednost za ΔG_{ads} ukazuje na to da se adsorpcija BTA na površini legure AgCu odvija spontano i da je hemisorpcija zastupljena u interakciji benzotriazola i legure Ag-Cu.

5.3.3.2. Potenciostatska merenja

Potenciostatska merenja su izvedena na potencijalima anodnih pikova A_3 , A_5 i A_6 u trajanju od 100 s. Na slici 58 prikazane su potenciostatske krive dobijene za leguru u 0,1 mol/dm³ NaOH pri različitim koncentracijama BTA na 25°C i -100 mV vs. ZKE, što odgovara potencijalu strujnog pika A_3 .

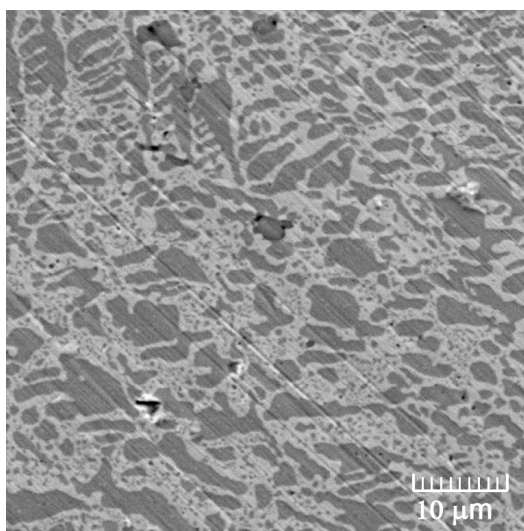


Slika 58. Potenciostatske krive za leguru AgCu50 u 0,1 M NaOH na $E = -100$ mV vs. ZKE pri različitim koncentracijama BTA

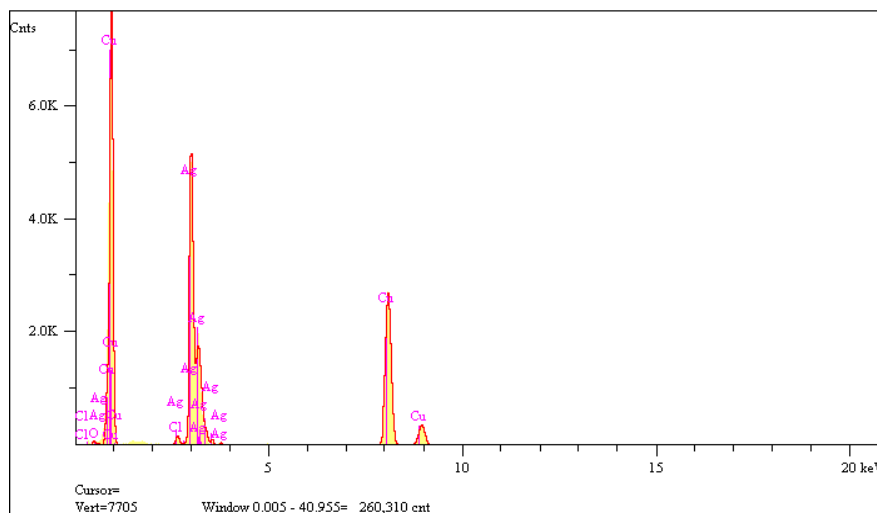
Struja dobijena za čist rastvor natrijum hidroksida nakon početnog naglog pada, lagano raste u prvih 40-50 s, odnosno u toku formiranja oksida bakra na površini. Ovi oksidi štite leguru od dalje oksidacije i gustina struje ostaje konstantna pošto dostigne neku maksimalnu vrednost. Ova stacionarna struja je vrlo niska (reda veličine $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Sa dodatkom BTA vrednosti gustine struje se smanjuju zato što se gradi Cu(I)BTA film koji štiti leguru od oksidacije. Pri niskim koncentracijama BTA, oko $5 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$ do $1 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$ tok anodne struje je vrlo sličan onom koji se dobija u čistom natrijum hidroksidu. Ova struja polako raste u prvih 60 s, dostiže maksimum i taj maksimum se zadržava kao stacionarna struja. Pri koncentracijama BTA višim od $10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$ struja za samo par sekundi pada na nulu i ostaje na toj vrednosti sve vreme snimanja. Prema tome, pri višim koncentracijama BTA legura je potpuno zaštićena od korozije.

Na slici 59 prikazana je SEM mikrofotografija sa EDS spektrom legure AgCu50 nakon potenciostatske oksidacije na -100 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u rastvoru $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ NaOH + $0,001 \text{ mol}/\text{dm}^3$ BTA. Jasno su vidljive dve različite faze. U toku hlađenja tečne AgCu50 legure α -Cu je prva faza koja se izdvaja (primarni α -Cu), pri čemu ostaje višak srebra u tečnoj fazi. Neposredno ispod eutektičke temperature

preostala tečna faza, koja sada ima eutektički sastav, kristališe u obliku eutektičke mikrostrukture izgrađene od naizmeničnih lamela α -Cu i β -Ag. Postoji razlika u strukturi između primarne α i eutektičke α faze. Na slici 59 tamne lamele predstavljaju α fazu bogatu bakrom. EDS analiza je pokazala da je koncentracija kiseonika na površini elektrode oko 0,15 % (tabela 9). Ova vrednost je dovoljno mala da se može zanemariti, tako da se može zaključiti da BTA od koncentracije 0,001 mol/dm³ potpuno štiti leguru AgCu50 od korozije u 0,1 mol/dm³ NaOH. Podaci izvedeni iz EDS spektra prikazani na slici 59b sumirani su u tabeli 9.



a)



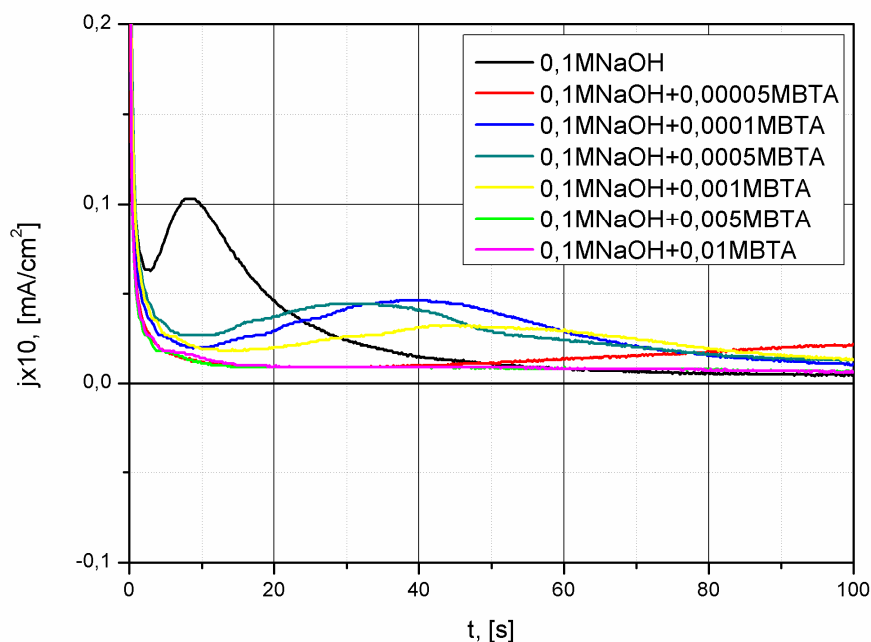
b)

Slika 59. SEM mikrofotografija (a) sa EDS spektrom (b) za leguru AgCu50 posle potenciostatske oksidacije na -100 mV vs. ZKE za 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,001 mol/dm³ BTA

Tabela 9. Hemijski sastav dobijen EDS analizom legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu -100 mV u trajanju od 100 s u 0,1 mol/dm³ NaOH + 0,001 mol/dm³ BTA

Elementi	Koncentracija	Jedinice
O	0,152	mas. %
Cl	0,000	mas. %
Cu	38,477	mas. %
Ag	61,372	mas. %

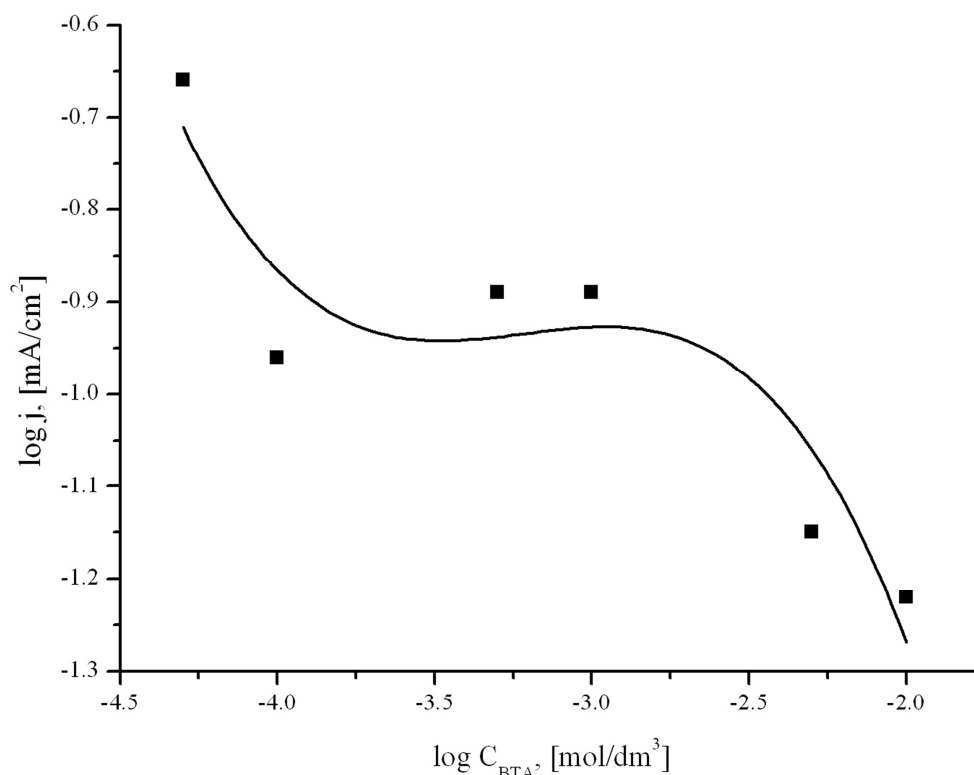
Na slici 60 prikazane su potencijostatske krive dobijene za leguru u 0,1 mol/dm³ NaOH pri različitim koncentracijama BTA na 25°C i 300 mV vs. ZKE, što odgovara potencijalu pika A₅. Ovom piku pripisana je reakcija oksidacije srebra do srebro(I) oksida. Mora se, međutim, uzeti u obzir činjenica da pri snimanju potencijostatskih krivih, legura odmah biva podvrgnuta zadatom potencijalu tako da nije bilo uslova za prethodno formiranje oksida bakra koji bi pasivirali ovaj metal. Zato paralelno sa reakcijom oksidacije srebra sada, na ovom potencijalu, svakako postoje uslovi i da dođe do oksidacije bakra.



Slika 60. Potencijostatske krive za leguru AgCu50 u 0,1 M NaOH na E = 300 mV vs. ZKE pri različitim koncentracijama BTA

Na 0,3 V vs. ZKE, što odgovara oblasti pika A₅, kada postoje uslovi za oksidaciju i srebra i bakra, širok pik na potenciostatskoj krivoj snimljenoj u 0,1 mol/dm³ NaOH sa maksimumom na oko 10 s, ukazuje na prisustvo nukleacije i 3D rasta. Na potenciostatskim krivama snimljenim za leguru u prisustvu benzotriazola pri koncentracijama od 0,0001 mol/dm³ do 0,001 mol/dm³ takođe se pojavljuje ispučenje, ali sa nižim maksimalnim vrednostima gustine struje nego na potenciostatskoj krivoj dobijenoj bez prisustva benzotriazola. Pri koncentracijama BTA većim od 0,001 mol/dm³ na potenciostatskim krivama više nema pojave strujnih maksimuma, već je struja na celom toku krive reda veličine koji se dobija nakon formiranja pasivnog sloja u elektrolitu bez prisustva BTA. Znači da se tada na površini legure formira film Cu(I)BTA i AgBTA koji štiti leguru od oksidacije.

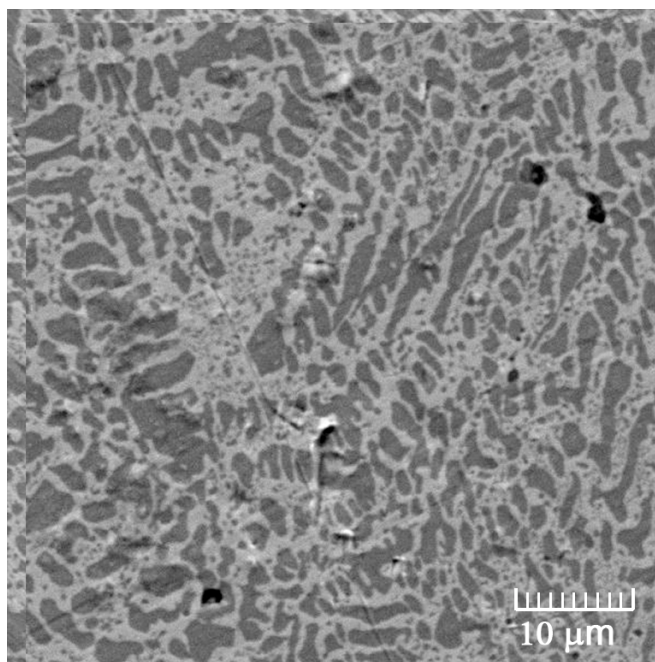
Na osnovu podataka sa slike 60, na slici 61 data je zavisnost gustine struje od koncentracije BTA u rastvoru za vreme od 100 s u sistemu $\log j = f(\log C_{\text{BTA}})$.



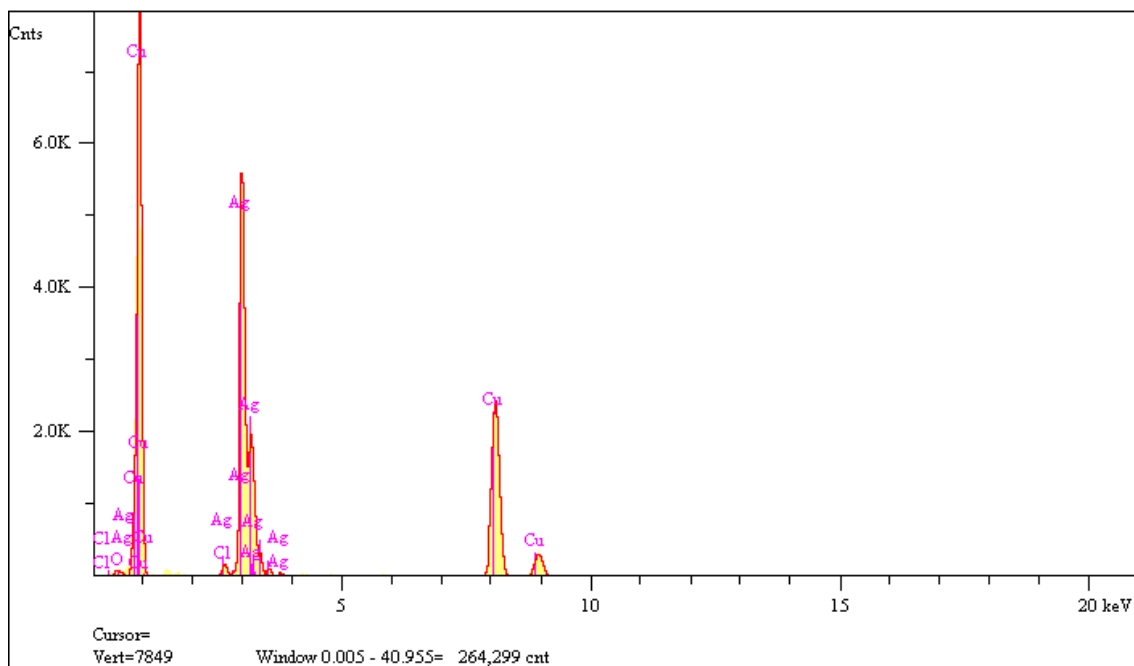
Slika 61. Zavisnost stacionarne gustine struje od koncentracije BTA

Zavisnost $\log j = f(\log C_{\text{BTA}})$ pokazuje da do koncentracije od $0,001 \text{ mol/dm}^3$ BTA Cu(I)BTA film štiti leguru na jedan način, a pri većim koncentracijama od $0,001 \text{ mol/dm}^3$ BTA na drugi način. Vrednost gustine struje pri porastu koncentracije od $0,00005 \text{ mol/dm}^3$ BTA do $0,0001 \text{ mol/dm}^3$ BTA naglo opada. Pri koncentracijama od $0,0001 \text{ mol/dm}^3$ BTA do $0,001 \text{ mol/dm}^3$ BTA vrednosti gustine struje su približno iste, dok pri koncentracijama većim od $0,001 \text{ mol/dm}^3$ BTA pad gustine struje je skoro linearan u sistemu $\log j = f(\log C_{\text{BTA}})$.

Na slici 62 je prikazan SEM snimak sa EDS spektralnom analizom legure AgCu50 posle potenciostatske oksidacije na 300 mV vs. ZKE u trajanju od 100 s u prisustvu BTA u koncentraciji od $0,001 \text{ mol/dm}^3$. Na SEM snimku se jasno uočava prisustvo dveju faza - tamna faza bogata bakrom i svetla faza bogata srebrom. EDS spektralnom analizom utvrđeno je prisustvo kiseonika u vrlo maloj koncentraciji (tabela 10), skoro istoj kao i posle potenciostatske polarizacije na - 100 mV vs. ZKE (tabela 9), što potvrđuje činjenicu da film BTA ne dozvoljava da dođe do oksidacije bakra i srebra.



a)



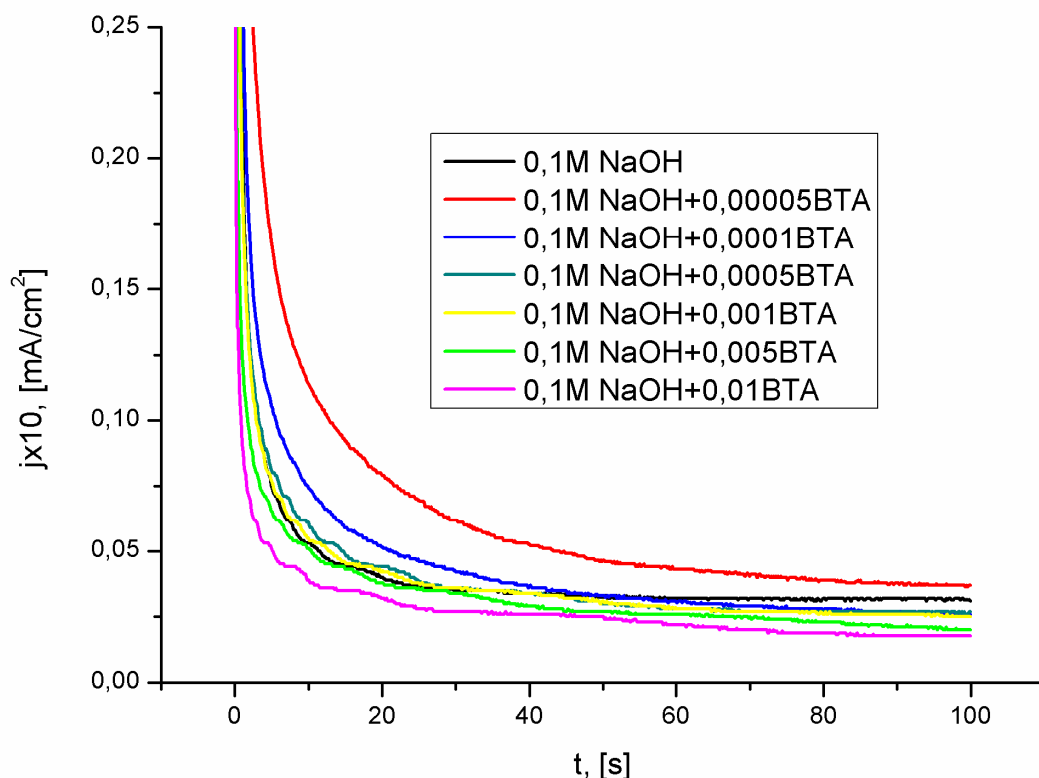
b)

Slika 62. SEM mikrofotografija (a) sa EDS spektrom (b) za leguru AgCu50 posle potenciostatske oksidacije na 300 mV vs. ZKE za vreme od 100 s u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ + $0,001 \text{ mol/dm}^3 \text{ BTA}$

Tabela 10. Hemijski sastav dobijen EDS analizom legure AgCu50 nakon potenciostatskog tretiranja na potencijalu 300 mV u trajanju od 100 s u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ + $0,001 \text{ mol/dm}^3 \text{ BTA}$

Elementi	Koncentracija	Jedinice
O	0,159	mas. %
Cl	0,000	mas. %
Cu	35,472	mas. %
Ag	64,369	mas. %

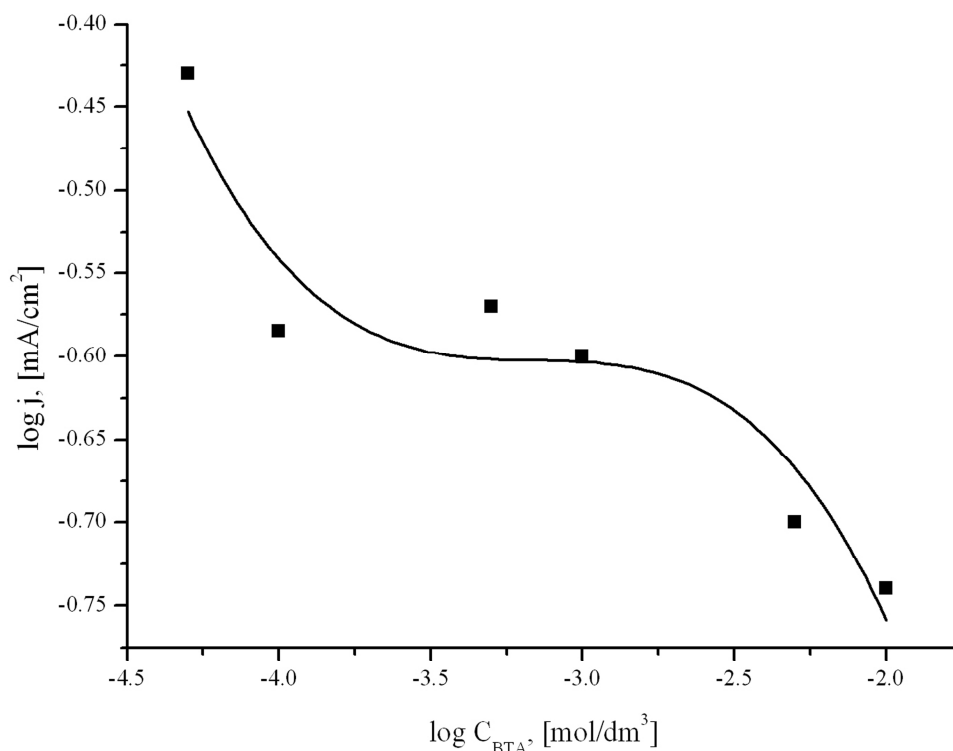
Na slici 63 prikazane su potenciostatske krive dobijene za leguru u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ pri različitim koncentracijama BTA na 25°C i 580 mV vs. ZKE, što odgovara potencijalu pika A_6 .



Slika 63. Potenciostatske krive za leguru AgCu50 u 0,1 M NaOH na $E = 580$ mV vs. ZKE pri različitim koncentracijama BTA

Sa slike 63 se vidi da gustina struje monotono opada sa vremenom dok ne dostigne stacionarno stanje. Pri koncentraciji BTA od $0,00005 \text{ mol/dm}^3$ vrednost gustine struje je veća od vrednosti gustine struje bez prisustva BTA na celom toku potenciostatske krive. Pri koncentraciji BTA od $0,0001 \text{ mol/dm}^3$ do $0,001 \text{ mol/dm}^3$ anodna gustina struje je veća od vrednosti gustine struje bez prisustva BTA do nekih 48 s, nakon toga su vrednosti gustine struje u prisustvu BTA niže od vrednosti gustine struje bez prisustva BTA. Pri koncentraciji BTA od $0,005 \text{ mol/dm}^3$ do $0,001 \text{ mol/dm}^3$ BTA na celom toku potenciostatskih krivih je vrednost gustine struje niža od gustine struje bez prisustva BTA.

Na osnovu podataka sa slike 63, na slici 64 data je zavisnost gustine struje nakon 100 s od koncentracije benzotriazola u rastvoru, u sistemu $\log j = f(\log C_{\text{BTA}})$.



Slika 64. Zavisnost stacionarne gustine struje od koncentracije BTA

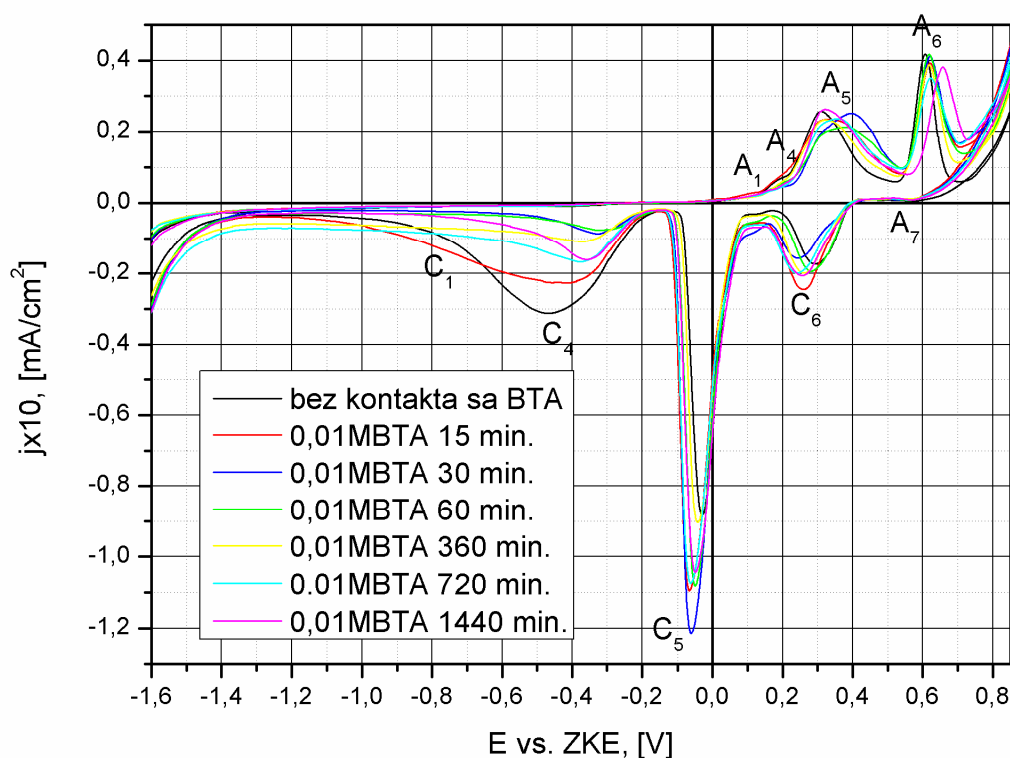
Kao i ranije, podaci na slici 64 su fitovani polinomom trećeg stepena. Na slici se uočavaju tri karakteristična područja. U prvom području, pri porastu koncentracije BTA od $0,00005 \text{ mol/dm}^3$ do $0,0001 \text{ mol/dm}^3$ vrednost gustine struje naglo opada. U drugom području, promena koncentracije BTA od $0,0001 \text{ mol/dm}^3$ do $0,005 \text{ mol/dm}^3$ praktično nema uticaja na vrednost gustine struje, i u trećem području pri koncentracijama BTA većim od $0,005 \text{ mol/dm}^3$ opaža se linearni pad gustine struje u sistemu $\log j = f(\log C_{\text{BTA}})$, što znači intenzivnije formiranje zaštitnih kompleksa.

5. 4. Uticaj vremena stajanja legure AgCu50 i čistih metala Ag i Cu u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ benzotriazola na njihovu korozionu postojanost

Uticaj vremena ekspozicije je ispitivan tako što su elektrode od srebra, bakra i legure AgCu50 držane u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA 15, 30, 60, 360, 720 i 1440 minuta, a zatim ispirane destilisanom vodom i prenošene u rastvor $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH, gde je

vršena polarizacija. Ciklični voltamogrami su snimani u oblasti potencijala od -1,6 V vs. ZKE do 1 V vs. ZKE pri brzini promene potencijala od 20 mV/s na 25⁰ C.

Na slici 65 prikazani su ciklični voltamogrami snimljeni za čisto srebro u 0,1 mol/dm³ NaOH bez stajanja i sa prethodnim stajanjem elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA u trajanju od 15, 30, 60, 360, 720 i 1440 minuta.

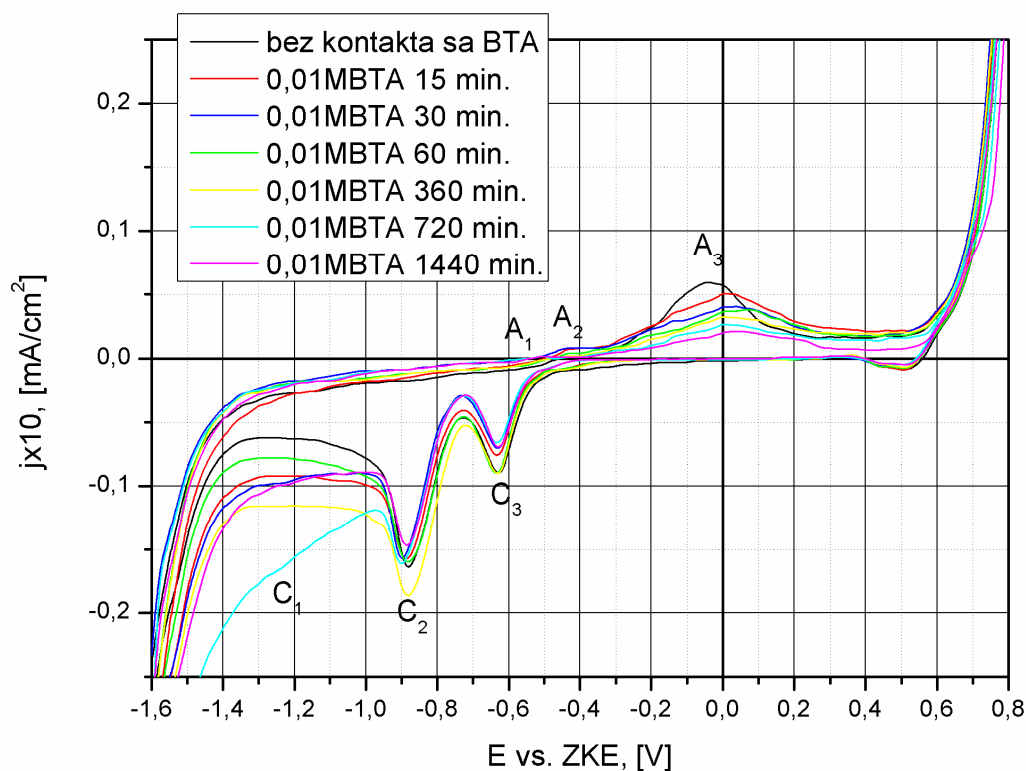


Slika 65. Ciklični voltamogrami snimljeni za čisto srebro u 0,1 mol/dm³ NaOH bez i sa različitim vremenima stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA

Na prikazanim voltamogramima se uočavaju četiri strujna pika u anodnom delu voltamograma prethodno već označena sa A₁, A₄, A₅ i A₆, a u katodnom delu voltamograma četiri katodna strujna pika C₁, C₄, C₅, C₆ i jedan anodni strujni pik A₇ kao i na voltamogramima snimljenim u prisustvu BTA. Na cikličnim voltamogramima snimljenim za čisto srebro u 0,1 mol/dm³ NaOH nakon stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA, vidi se da su vrednosti gustine struje anodnih strujnih pikova manje u odnosu na vrednost gustine struje bez prethodnog stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA. Znači, da se tokom stajanja elektrode u rastvoru 0,01 mol/dm³ BTA formira AgBTA film na površini elektrode. Formirani film AgBTA ne štiti u potpunosti

površinu elektrode, tako da i dalje dolazi i do formiranja oksida srebra na odgovarajućim potencijalima.

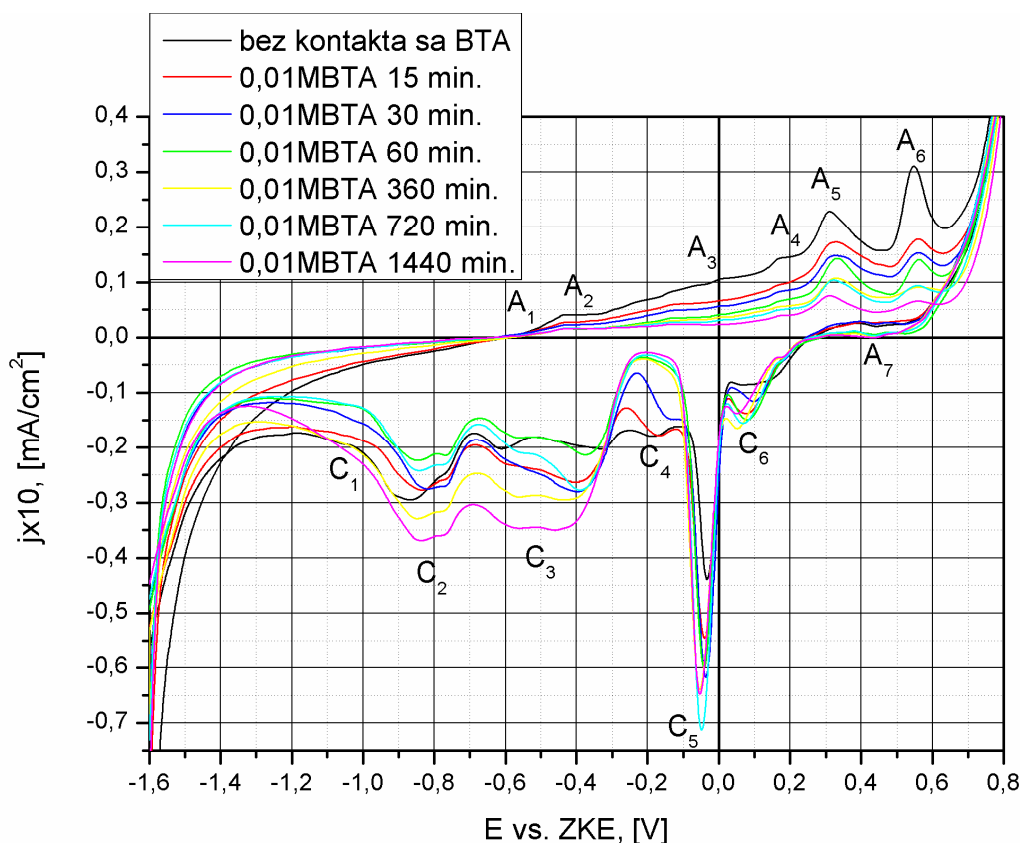
Na slici 66 su prikazani voltamogrami snimljeni za čist bakar u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ bez i nakon stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ BTA}$ u trajanju od 15, 30, 60, 360, 720 i 1440 minuta.



Slika 66. Ciklični voltamogrami snimljeni za čist bakar u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ bez i sa različitim vremenima stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ BTA}$

Na cikličnim voltamogramima se uočavaju tri strujna pika u anodnom delu voltamograma A_1 , A_2 i A_3 i tri katodna strujna pika C_1 , C_2 i C_3 kao i na voltamogramima dobijenim u prisustvu BTA. Stajanjem elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ BTA}$ dolazi do formiranja CuBTA filma na površini elektrode što se može zaključiti na osnovu toga što je vrednost gustine struje strujnih pikova sve manja sa povećanjem vremena stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ BTA}$. To znači da je bakar koroziono stabilniji u $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ nakon stajanja u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ BTA}$. Adsorbovani BTA ne prekriva celokupnu površinu elektrode tako da dolazi i do formiranja oksida bakra.

Na slici 67 prikazani su ciklični voltamogrami snimljeni za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH bez stajanja i sa prethodnim stajanjem elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA u trajanju od 15, 30, 60, 360, 720 i 1440 minuta.



Slika 67. Ciklični voltamogrami snimljeni za leguru AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH bez i sa različitim vremenima stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA

Na cikličnim voltamogramima snimljenim za leguru AgCu50 uočava se šest strujnih pikova u anodnom delu voltamograma, a u katodnom delu voltamograma šest katodnih strujnih pikova i jedan anodni strujni pik kao i na voltamogramima dobijenim u prisustvu BTA. Sa povećanjem vremena stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA vrednost gustine struje anodnih strujnih pikova se smanjuje, i za sve anodne strujne pikove gustina struje je manja u odnosu na gustinu struje bez prethodnog stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ benzotriazola. Dakle, legura AgCu50 je koroziono stabilnija u rastvoru 0,1 mol/dm³ NaOH nakon stajanja u 0,01 mol/dm³ BTA usled formiranja filmova AgBTA i CuBTA na površini elektrode. Step en pokrivenosti θ za različito

vreme stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA određivan je korišćenjem izraza (36), i vrednosti na potencijalu od $-0,2 \text{ V}$ vs. ZKE prikazane su u tabeli 11.

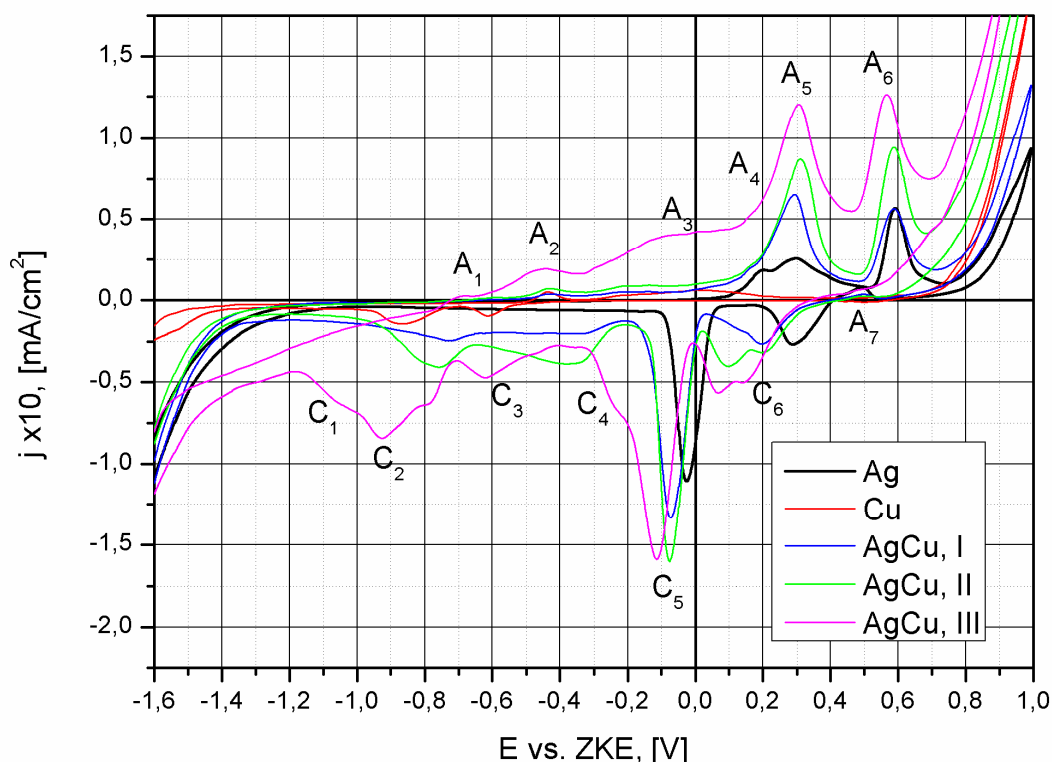
Tabela 11. Stepen pokrivenosti u funkciji vremena ekspozicije

Vreme ekspozicije, min.	15	30	60	360	720	1440
θ	0,30	0,42	0,59	0,65	0,66	0,71

Vrednost stepena pokrivenosti raste sa porastom vremena stajanja elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ BTA što se vidi iz tabele 11, što znači da je zaštitni efekat benzotriazola usled građenja CuBTA i AgBTA filma na površini elektrode sve bolji sa povećanjem vremena stajanja elektrode u rastvoru BTA.

5. 5. Ciklična voltametrij i promena sastava legure AgCu50 duž prečnika žice

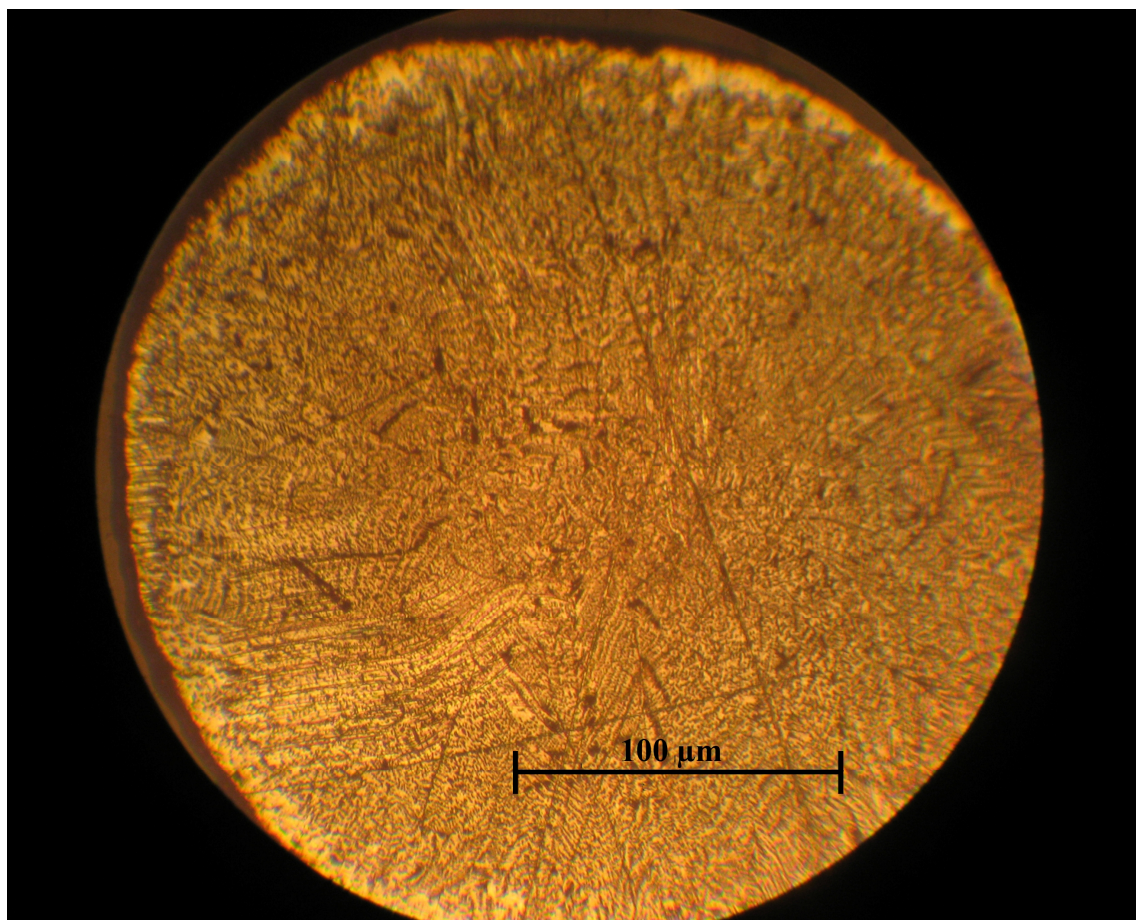
Za ispitivanje elektrohemijaskog ponašanja legure AgCu50 korišćena je žica od navedene legure dobijena livenjem, valjanjem, izvlačenjem i naknadnim višestrukim žarenjem radi homogenizacije sastava. Prilikom prvih ispitivanja kao radna površina odabrana je površina valjka na završnom delu žice koju su činili omotač valjka i jedna baza prečnika 1 mm. Ukupna aktivna površina iznosila je $0,1 \text{ cm}^2$. Pre snimanja svakog voltamograma radna površina elektrode se polira tkaninom natopljenom suspenzijom glinice. Prvi rezultati ukazali su na neočekivane razlike na voltamogramima. Merenja su ponovljena još dva puta na istoj žici i na drugoj istog sastava. Voltamogrami snimljeni na čistom srebru, čistom bakru i leguri AgCu50 prikazani su na slici 68.



Slika 68. Voltamogrami snimljeni na čistom srebru, čistom bakru i leguri AgCu50 u 0,1 mol/dm³ NaOH na 25⁰C

Rezultati su nedvosmisleno ukazali na promenu sastva žice duž njenog prečnika jer su sa udaljavanjem od prvobitne površine žice strujni talasi koji odgovaraju bakru postajali sve izraženiji. Vrednost gustine struje strujnih talasa je sve veća sa ponavljanjem eksperimenta za leguru AgCu50, što ukazuje na to da legura postaje koroziono nepostojanija nakon svakog ponavljanja eksperimenta, to jest nakon skidanja površinskog sloja poliranjem.

Dobijeni rezultati su pokazali da postoji razlika u sastavu legure AgCu50 duž njenog poluprečnika i to tako da je koncentracija srebra povećana uz površinu žice, što je potvrđeno i optičkom mikroskopijom (slika 69). U literaturi su ponađeni podaci o sličnoj pojavi porasta koncentracije zlata uz površinu žice načinjene od legure AuCu (Tominaga M. i dr., 2006).



Slika 69 . Mikrofotografija poprečnog preseka elektrode AgCu50

Sa druge strane, ovi rezultati ukazuju i na to da se uticaj pojedinih faktora kao što je koncentracija korozionih agenasa, temperature, pH vrednosti i drugih, ne može pouzdano ispitivati na elektrodama čiju bi radnu površinu činio omotač valjka žice, već se mora koristiti samo poprečni ili uzdužni presek čiji se sastav ne menja neophodnim poliranjem između dva merenja.

6. ZAKLJUČAK

Na osnovu izvedenih ispitivanja elektrohemijskog ponašanja legure AgCu50, kao i čistih metala koji čine leguru može se zaključiti sledeće:

- 1) Ispitivanjem elektrohemijskog ponašanja čistog srebra u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH metodom ciklične voltametrije na cikličnim voltamogramima uočavaju se četiri strujna pika u anodnom delu voltamograma koji su označeni sa A_1 , A_4 , A_5 i A_6 , a u katodnom delu četiri strujna pika označena sa C_1 , C_4 , C_5 i C_6 i jedan anodni strujni pik označen kao A_7 . Strujni pik A_1 predstavlja adsorpciju OH^- čestica na površini metala. Strujni pikovi A_4 , A_5 i A_6 odgovaraju formiranju oksida srebra. Najpre dolazi do formiranja oksida Ag_2O tipa jedan, a zatim oksida Ag_2O tipa dva što odgovara strujnim pikovima A_4 i A_5 , respektivno. Strujnom piku A_6 odgovara formiranje oksida AgO.

Katodni strujni pik C_1 koji je jedva primetan predstavlja desorpciju OH^- jona. Katodni strujni pikovi C_4 i C_5 predstavljaju redukciju Ag_2O do Ag, a strujni pik C_6 redukciju AgO do Ag_2O . Anodni strujni pik A_7 koji se pojavljuje u katodnom delu voltamograma predstavlja dodatnu oksidaciju elementarnog srebra do Ag_2O .

- 2) Ispitivanjem elektrohemijskog ponašanja čistog bakra u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH metodom ciklične voltametrije na cikličnim voltamogramima uočavaju se tri strujna pika u anodnom delu voltamograma, koji su označeni sa A_1 , A_2 , A_3 , i tri strujna pika u katodnom delu voltamograma, C_1 , C_2 i C_3 . Strujnom piku A_1 koji je jedva primetan pripisuje se adsorpcija OH^- jona. Strujni pik A_2 odgovara formiranju Cu_2O , dok se strujnom piku A_3 pripisuje dalja oksidacija već stvorenog oksida i formiranje CuO. Strujni pik C_1 predstavlja desorpciju OH^- jona, dok strujni pikovi C_2 i C_3 predstavljaju redukciju Cu_2O do Cu i CuO do Cu_2O , respektivno.

- 3) Ispitivanjem elektrohemijskog ponašanja legure AgCu50 u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH metodom ciklične voltametrije uočava se šest anodnih strujnih pikova u anodnom delu voltamograma označeni sa A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 i A_6 , a u katodnom šest katodnih strujnih pikova C_1 , C_2 i C_3 , C_4 , C_5 i C_6 i jedan anodni strujni pik A_7 . Adsorpcija hidroksilnih jona mora se uzeti u obzir kao prva reakcija koja se može odvijati pri anodnoj polarizaciji legure Ag-Cu što odgovara strujnom piku A_1 . Strujni pikovi A_2 i A_3 odgovaraju formiranju oksida bakra. Strujni pik A_2 odgovara formiranju Cu_2O ,

a strujni pik A_3 koji je dosta širok odgovara formiranju oksida CuO i u tom delu već počinje i oksidacija srebra, to jest pik A_3 se delimično preklapa sa pikom A_4 .

Strujni pikovi A_4 , A_5 i A_6 odgovaraju formiranju oksida srebra. Najpre dolazi do formiranja oksida Ag_2O tipa jedan, a zatim oksida Ag_2O tipa dva, što odgovara strujnim pikovima A_4 i A_5 . Strujnom piku A_6 odgovara formiranje oksida AgO . Katodni pik C_1 koji predstavlja desorpciju OH^- jona je jedva primetan jer su adsorbovane OH^- čestice ugrađene u druge reakcione produkte nastale na pozitivnijim potencijalima pa samim tim prestaju da postoje u obliku OH^-_{ads} . Strujni pik C_2 predstavlja redukciju sloja Cu_2O do Cu , a katodni pik C_3 redukciju CuO do Cu_2O . Katodni pikovi C_4 i C_5 predstavljaju redukciju Ag_2O do Ag , a strujni pik C_6 redukciju AgO do Ag_2O . Strujni pik A_7 predstavlja dodatnu oksidaciju elementarnog srebra do Ag_2O .

- 4) Dodatak Cl^- jona utiče na oblik voltamograma dobijenog za leguru AgCu50 , pri čemu sa povećanjem koncentracije Cl^- jona dolazi do povećanja vrednosti gustine struje strujnih pikova. Pri koncentracijama Cl^- jona u rastvoru većim od $0,001 \text{ mol/dm}^3$ na voltamogramima se pojavljuje novi strujni pik označen sa A' na potencijalu koji odgovara formiranju AgCl .

Na osnovu linearne zavisnosti $j = f(v^{1/2})$ može se zaključiti da su procesi koji se odvijaju difuziono kontrolisani. Na osnovu potencijostatskih merenja i zavisnosti $\log j = f(\log C_{\text{Cl}^-})$ uočava se postojanje tri oblasti. U prva, do koncentracije Cl^- jona u rastvoru od $0,005 \text{ mol/dm}^3$, hloridni joni nemaju veliki uticaj na proces korozije. U drugoj, pri koncentracijama Cl^- jona u rastvoru od $0,01 \text{ mol/dm}^3$ do $0,1 \text{ mol/dm}^3$ hloridni joni imaju aktivatorsko dejstvo pri čemu dolazi do formiranja hlorida bakra i srebra na površini legure, dok u trećoj pri koncentracijama Cl^- jona u rastvoru većim od $0,1 \text{ mol/dm}^3$, dolazi do zasićenja, odnosno porast koncentracije hlorida ne dovodi do povećanja brzine stvaranja hlorida.

- 5) Analiza površine legure AgCu50 izvedena je SEM i EDS metodama nakon potencijostatske oksidacije u alkalnoj sredini u prisustvu i u odsustvu hloridnih jona. Oksidacija je izvedena na potencijalima koji odgovaraju formiranju oksida bakra, oksida srebra i, u rastvoru koji je sadržao jone hlora, na potencijalu koji odgovara formiranju hlorida. Utvrđeno je da leguru čine primarna zrna α kristala bogatih bakrom unutar kojih egzistiraju tačke u kojima je izlučeno elementarno srebro (deo

koji prilikom hlađenja nije izlučen po granicama zrna) i eutektička smeša srebra i bakra. Eutektička smeša sadrži više srebra od vrednosti koju predviđa fazni dijagram za sistem Ag-Cu usled toga što se pri kristalizaciji na eutektičkoj temperaturi deo bakra ugrađuje u primarne kristale α faze.

SEM i EDS analiza posle potencijostatske oksidacije u trajanju od 100 s u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ pokazuju sledeće:

- Produkt koji se formira na potencijalu od -100 mV vs. ZKE (ovaj potencijal odgovara formiranju bakar(II) oksida) pasivira površinu legure. Kiseonik je, pri tome, u mnogo većoj koncentraciji prisutan na delu površine koji pokriva eutektička smeša kristala.
- Na potencijalu od 380 mV vs. ZKE (ovaj potencijal odgovara formiranju srebro(I) oksida tipa II) legura se pasivira, ali stacionarna struja dostignuta posle 100 s je četiri puta veća od vrednosti dobijene na potencijalu od -100 mV vs. ZKE. Na osnovu SE snimka vidi se da su oksidi najvećim delom formirani u području eutektičke smeše. Koncentracija kiseonika u području α kristala prevazilazi vrednost koja bi odgovarala stehiometrijskom odnosu u jedinjenju Ag_2O , i svedoči o tome da je i deo bakra podlegao oksidaciji.
- Potencijostatska kriva snimljena na 620 mV vs. ZKE (potencijal odgovara formiranju jedinjenja AgO), na stacionarnom delu zadržava vrednost gurstine struje od oko $1,4 \text{ mA/cm}^2$, što znači da oksid formiran na ovom potencijalu ispoljava najslabije zaštitno dejstvo od dalje oksidacije, mada SEM mikrofotografije ukazuju na homogeniju i ravniju površinu nego nakon oksidacije na nižim potencijalima.

Analiza površine legure nakon potencijostatske oksidacije u trajanju od 100 s u rastvoru $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH} + 0,02 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ SEM i EDS metodama ukazala je na sledeće:

- BSE snimak površine legure AgCu50 nakon potencijostatskog tretiranja na potencijalu -100 mV vs. ZKE pokazuje da postoji bitna razlika u odnosu na sliku dobijenu pri istim ostalim uslovima bez prisustva hloridnih jona. Grupisani štapčasti kristali imaju specifičan oblik kakav se ne pojavljuje ni na jednom od snimaka površine dobijenih posle oksidacije bez prisustva hlorida. Ovi kristali mogu biti posledica promenjenog mehanizma rasta oksida i eventualne hemijske reakcije između komponenata legure i jona hlora. Dvostruko veća koncentracija kiseonika

nego posle istog eksperimenta bez prisustva hloridnih jona navodi na zaključak da prisustvo hlorida remeti zaštitno dejstvo oksida bakra.

- Posle eksperimenta na 200 mV vs. ZKE (odgovara potencijalu na kojem se formiraju hloridi) na BSE i na SE snimku vrlo jasno se uočava voluminozan talog koji pokriva celo područje eutektikuma i širi se prema sredini primarnih kristala. EDS analiza pokazuje da se na ovom potencijalu paralelno odigravaju i reakcija formiranja hlorida i oksida srebra. Struja se pri tome stabilizuje na prilično visokoj vrednosti od $1,07 \text{ mA/cm}^2$.

Na potencijalu 300 mV vs. ZKE (odgovara reakciji formiranja AgO u ovom rastvoru) dobijen je voluminozni produkt slične strukture kao onaj dobijen na potencijalu 200 mV vs. ZKE. Produkt pokriva znatan deo površine legure. EDS analiza pokazuje znatno manje prisustvo i kiseonika i hlora na području primarnih kristala bogatih bakrom nego u području eutektikuma. Gustina struje posle 100 s u ovom slučaju iznosi $j = 1,38 \text{ mA/cm}^2$, što je najviša zabeležena vrednost u izvedenim eksperimentima.

- 6) Ispitivanjem elektrohemijskog ponašanja legure AgCu50 u 0,1 M NaOH sa i bez dodatka BTA utvrđeno je da se u anodnom delu voltamograma pojavljuje šest anodnih strujnih pikova, a u katodnom delu šest katodnih strujnih pikova na istim potencijalima na kojima se ti pikovi pojavljuju i bez prisustva BTA tako da im se pripisuju i iste reakcije adsorpcije ili formiranja oksida metala u anodnom delu, dok su katodni pikovi povezani sa odgovarajućim reakcijama redukcije. Sa povećanjem koncentracije BTA dolazi do smanjenja vrednosti gustine struje strujnih pikova. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da benzotriazol ima inhibirajući efekat usled građenja CuBTA i AgBTA filma na površini legure AgCu50. Dobijene vrednosti za stepen pokrivenosti pokazuju da sa povećanjem koncentracije benzotriazola u rastvoru raste i zaštitni efekat benzotriazola. Vrednost za Gibsovu energiju adsorpcije od -27 kJ/mol ukazuje da je hemisorpcija zastupljena u interakciji benzotriazola i legure AgCu.

Na osnovu potencijostatskih merenja i zavisnosti $\log j = f(\log C_{\text{BTA}})$ može se zaključiti da se mehanizam inhibirajućeg delovanja BTA razlikuje u zavisnosti od opsega njegove koncentracije u elektrolitu. Naime, postoji nagli pad gustine struje pri porastu koncentracije BTA od 0,00005 M do 0,0001 M. Na koncentracijama od

0,0001 M do 0,0005 M BTA vrednosti gustine struje su približno iste, dok pri koncentraciji većoj od 0,0005 M BTA logaritam vrednosti gustine struje linearno opada sa logaritmom koncentracije BTA. SEM snimci i EDS spektralna analiza potvrđuju činjenicu da se u prisustvu BTA oksidi bakra i srebra formiraju u zanemarljivo malom obimu.

- 7) Nakon stajanja legure AgCu50 u 0,01 mol/dm³ BTA i naknadne polarizacije u 0,1 mol/dm³ NaOH utvrđeno je da su sa povećanjem vremena stajanja vrednosti gustine struje anodnih strujnih pikova manje u odnosu na vrednost gustine struje bez prethodnog stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA. Vrednost stepena pokrivenosti raste sa porastom vremena stajanja elektrode u 0,01 mol/dm³ BTA, što znači da je zaštitni efekat benzotriazola usled građenja CuBTA i AgBTA filma na površini elektrode sve bolji sa povećanjem vremena stajanja elektrode u rastvoru BTA.
- 8) Ispitivanjem elektrohemijskog ponašanja legure AgCu50 metodom ciklične voltametrije, pri čemu je kao radna površina korišćena površina valjka na završnom delu žice koju su činili omotač valjka i jedna baza prečnika 1 mm, utvrđeno je da je vrednost gustine struje strujnih talasa sve veća sa ponavljanjem eksperimenta za leguru AgCu50, što ukazuje na to da je legura koroziono nepostojanija. S obzirom na to da se radna površina žice pre svakog eksperimenta polira nakon svakog ponavljanja eksperimenta, udaljavanjem od prvobitne površine žice strujni talasi koji odgovaraju srebru su manje izraženi, a strujni talasi koji odgovaraju bakru su postajali sve izraženiji. Dobijeni rezultati su pokazali da postoji razlika u sastavu legure AgCu50 duž njenog poluprečnika i to tako da je koncentracija srebra povećana uz samu površinu žice, što je potvrđeno i optičkom mikroskopijom. Ovi rezultati ukazuju i na to da se uticaj pojedinih faktora kao što je koncentracija korozionih agenasa, temperature, pH vrednosti i drugih, ne može pouzdano ispitivati na elektrodama čiju bi radnu površinu činio omotač valjka žice, već se mora koristiti samo poprečni ili uzdužni presek čiji se sastav ne menja neophodnim poliranjem između dva merenja.

LITERATURA:

1. Alonso C., Salvarezza R.C., Vara J.M., Arvia A.J., *Electrochim. Acta*, 35, 2 (1990) 489–496.
2. Ambrose J., Barradas R.G., *Electrochim. Acta*, 19, 11 (1974) 781–786.
3. Azzaroni O., Cipollone M., Vela M. E., Salvarezza R. C., *Langmuir*, 17 (2001), 1483-1487.
4. Antonijevic M.M., Petrovic M.B., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 1 (2008) 1-28.
5. Arancibia A., Henriquez-Roman J., Páez M.A., Padilla-Campos L., Zagal J.H., Costamagna J., Cárdenas-Jirón G., *J. Solid State Electrochem.*, 10 (2006) 894–904.
6. Abdullah A.M., Al-Kharafi F.M., Ateya B.G, *Scripta Mater.*, 54 (2006) 1673–1677.
7. Assaf F.H., Zaky A.M., Abd El-Rehim S.S., *Appl. Surf. Sci.*, 18 (2002) 18-27.
8. Abd El Rehim S.S., Hassan H.H., Ibrahim M.A.M., Amin M.A., *Monatshefte Chemie* 129 (1998) 1103-1117.
9. Abd El Haleem S.M., Abd El Aal E.E., *Corrosion* 62 (2006) 121-128.
10. Antonijević M.M., Bogdanović G.D, Radovanović M.B., Petrović M. B., Stamenković A.T., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) 654 – 661
11. Antonijević M.M., Milić S.M., Šerbula S.M., Bogdanović G.D., *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 3693-3701
12. Becerra J.G., Salvarezza R.C., Arvia A.J., *Electrochim. Acta*, 33, 10 (1988) 1431–1437.
13. Becerra J.G., Salvarezza R., Arvia A.J., *Electrochim. Acta*, 35, 3 (1990) 595–604.
14. Birss V.I., Smith C.K., *Electrochim. Acta*, 32, 2 (1987) 259-268.
15. Burstein G.T., Misra R.D.K., *Electrochim. Acta*, 28, 3 (1983) 363-369.
16. Brolo A.G., Sharma S.D., *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1375-1384.
17. Bozzini B., Giovannelli G., Claudio Mele, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 4619–4627.
18. Bacarella A.L., Griess J.C., *J. Electrochem. Soc.*, 120, 4 (1973) 459-465.

-
19. Bartley J., Huynh N., Bottle S.E., Flitt H., Notoya T., Schweinsberg D.P., *Corros. Sci.*, 45 (2003) 81–96.
 20. Bastidas D.M., *Surf. Interface Anal.*, 38 (2006) 1146–1152.
 21. Brusic V., Frisch M.A., Eldridge B.N., Novak F.P., Kaufman F.B, Rush B.M., Frankel G.S., *J. Electrochem. Soc.*, 138, 8 (1991) 2253-2259.
 22. Burstein G.T., Newman R.C., *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 1009-1013.
 23. Becerra J.G., Salvarezza R.C., Arvia A. J., *Electrochim. Acta.*, 33 (1998) 613-621.
 24. Cano E., *Adsorption* 10 (2004) 219-225.
 25. Despić A., *Osnove Elektrohemijske 2000*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva Beograd, 2003. ISBN 86-17-10821-5
 26. Dirkse T.P., *Electrochim. Acta*, 34, 5 (1989) 647–650.
 27. Dies K., *Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*, Berlin/Heidelberg/ New York, 1967.
 28. Droog J.M.M., *J. Electroanal. Chem.* 115 (1980) 225-233.
 29. Delahay P., „*New instrumental methods in electrochemistry*“, New York, NY, Wiley, 1954.
 30. Ehteshamzade M., Shahrabi T., *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 2949–2959.
 31. Eskhult J., Ulrich C., Björefors, Nyholm L., *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2188-2197.
 32. Feng Y., Siow K. -S., Teo W. -K., Tan K. -L., Hsieh A. K., *Corrosion* 53 (1997) 389-398.
 33. Frankel G.S., D. Landolt, *Fundamentals of Corrosion*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
 34. Grekulović V., Rajčić-Vujasinović M., *Corrosion*, 68, 2 (2012), 025003-1-025003-8.
 35. Grekulović V., Rajčić-Vujasinović M., Stević Z., *Hemijska industrija*, 64, 2 (2010a) 105-110.
 36. Grekulović V., Rajčić-Vujasinović M., Stević Z., 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2010b) 206-209.
 37. Grekulović V., Rajčić-Vujasinović M., Stević Z., *Osmo konferencija mladih istraživača nauka i inženjerstvo novih materijala*, Beograd (2009) VII/6, 33.

-
38. Grekulović V., Rajčić-Vujasinović M., Pešić B., Stević Z., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 5231-5245.
 39. Gertik P., Plemeniti metali, GIP „Slobodan Jović“, Beograd, 1997.
 40. Hecht D., Borthen P., Strehblow H.-H., *Surf. Sci.*, 365 (1996) 263-277.
 41. Hepel M., Tomkiewicz M., *J. Electrochem. Soc.*, 133, 8 (1986) 1625-1629.
 42. Hepel M., Tomkiewicz M., *J. Electrochem. Soc.*, 131, 6 (1984) 1288-1294.
 43. Ha H., Payer J., *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2781-2791.
 44. Hecht D., Strehblow H.-H., *J. Electroanal. Chem.*, 436 (1997) 109-118.
 45. Hope G.A., Watling K., Woods R., *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 703-709.
 46. Hazzazi O.A., Zaky A.M., Amin M.A., Abd El Rehim S.S., *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 489-508.
 47. Iwasaki N., Sasaki Y., Nishina Y., *Surf. Sci.*, 198, 3 (1988) 524-540.
 48. Jovic B. M., Jović V.D., Stafford G.R., *Electrochem. Commun.*, 1 (1999) 247-251.
 49. Jin X., Lu J., Lui P., Tong H., *J. Electroanal. Chem.*, 542 (2003) 85-96.
 50. Jović B.M., Jović V.D., Dražić D.M., *J. Electroanal. Chem.*, 399 (1995) 197-206.
 51. Jović B.M., Jović V.D., *J. Serb. Chem. Soc.*, 69 (2004) 153 -166.
 52. Kunze J., Strehblow H.H., Staikov G., *Electrochem. Commun.*, 6 (2004a) 132-137.
 53. Kunze J., Maurice V., Klein L.H., Strehblow H.H., Marcus P., *J. Electroanal. Chem.*, 554-555 (2003a) 113-125.
 54. Kunze J., Maurice V., Klein L.H., Strehblow H.H., Marcus P., *Corros. Sci.*, 46 (2004b) 245-264.
 55. Kunze J., Maurice V., Klein L.H., Strehblow H.-H., Marcus P., *Electrochim. Acta.*, 48 (2003b) 1157-1167
 56. Kear G., Barker B.D., Walsh F.C., *Corros. Sci.*, 46 (2004a) 109-135
 57. Kabasakalog˘lu M., Kiyak T., Sendil O., Asan A., *Appl. Surf. Sci.*, 193 (2002) 167-174.
 58. Kosec T., Milosev I., Pihlar B., *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 8863-8873.
 59. Loo B.H., Ibrahim A., Emerson M.T., *Chem. Phys. Letters*, 287 (1998) 449-454.

-
60. Milić S.M., Antonijević M.M., Corros. Sci., 51 (2009) 28-34.
 61. Mamas S., Kiyak T., Kabasakaloglu M., Koc A., Mater. Chem. Phys., 93 (2005) 41-47.
 62. Modestov A.D., Zhou G.-D., Ge H.-H., Loo B.H., J. Electroanal. Chem., 380 (1995) 63- 68
 63. Modestov A.D., Zhou G.-D, Wu Y.-P., Notoya T., Schweinsberg D. P., Corros. Sci. 36, 11 (1994) 1931-1946.
 64. Matos J.B., D'Elia E., Barcia O.E., Mattos O.R., Pebere N., Tribollet B., Electrochim. Acta., 46 (2001) 1377-1383.
 65. Minić D., Primenjena elektrohemijska, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1996.
 66. Milić S.M., Antonijević M.M., Šerbula S.M., Bogdanović G.D., Zaštita materijala, 47, 1 (2006) 21-25.
 67. Milić S.M., Antonijević, M.M., Šerbula S.M., Bogdanović G.D, Corrosion Engineering, Science and Technology, 43, 1 (2008a) 30-37.
 68. Milić S. M., Antonijević M. M., Zaštita materijala, 49, 4 (2008b) 33-43.
 69. Nakayama S., Kaji T., Notoya T., Osakai T., Electrochim. Acta, 53 (2008) 3493-3499.
 70. Otmačić H., Stupnišek-Lisac E., Electrochim. Acta, 48 (2003) 985-991.
 71. Poling G.W., Corros. Sci., 10, 5 (1970) 359-370.
 72. Pound B.G., Macdonald D.D., Tomlinson J.W., Electrochim. Acta, 25, 5, (1980) 563-573.
 73. Pourbaix M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, London, 1966.
 74. Rajeswarana M., Blanton T.N., Giesena D.J., Whitcomba D.R., Zumbulyadisa N., Antaleka B.J., Neumann M.M., Misture S.T., J. Solid State Chem., 179 (2006) 1053-1059.
 75. Rajčić-Vujasinović M., Nestorović S., Grekulović V., Marković I., Stević Z., Corrosion, 66, 10 (2010a) 105004-1-105004-5.
 76. Rajčić-Vujasinović M., Nestorović S., Grekulović V., Marković I., Stević Z., Metall. Mater. Trans. B, 41, 5 (2010b) 955-961.
 77. Rajcic-Vujasinovic M., Fajnišević V., Stevic Z., Proceedings of 39th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja, (2007)

- 365-371.
78. Rajčić-Vujasinović M., Nestorović S., Grekulović V., Rangelov I., Stević Z., Simov S., 41th International October conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia (2009a) 667-674.
79. Rajčić-Vujasinović M., Nestorović S., Rangelov I., Grekulović V., Simov S., 7th International Scientific Conference, Cairo, Egypt, (2009b) 39-40.
80. Rajčić-Vujasinović M., Grekulović V., Stević Z., 15th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2011, Prague, Czech Republic, 12-18 September (2011) 969-972.
81. Sato N., Shimizu Y., *Electrochim. Acta*, 18, 8 (1973) 567–570.
82. Salvarezza R.C., Becerra J.G., Arvia A.J., *Electrochim. Acta*, 33, 12 (1988) 1753–1759.
83. Stevenson K.J., Gao X., Hatchett D.W., White H.S., *J. Electroanal. Chem.*, 447 (1998) 43–51.
84. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P., *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3755–3766.
85. Sherif El-S. M., El Shamy A.M., Ramla M.M., El Nazhawy A.O.H., *Mater. Chem. Phys.*, 102 (2007) 231–239.
86. Subramanian R., Lakshminarayanan V., *Corros. Sci.*, 44, 3 (2002) 535-554.
87. Stević Z., Rajčić-Vujasinović M., *Chemical Industry*, 61 (2007) 1-6.
88. Strehblow H.H., Titze B., *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 839-850.
89. Sherif E.M., El Shamy A.M., Ramla M.M., El Nazhawy A.O.H., *Mater. Chem. Phys.*, 102 (2007) 231–239.
90. Stonehart P., *Electrochim. Acta*, 13 (1968) 1789-1803.
91. Shirkhanzadeh M., Thompson G.E., Ashworth V., *Corros. Sci.*, 31 (1990) 293-298.
92. Teijelo M.L., Vilche J.R., Arvia A.J., *J. Appl. Electrochem.*, 18, 5 (1988) 691-698.
93. Teijelo M.L., Zerbino J.O., Vilche J.R., Arvia A.J., *Electrochim. Acta*, 29, 71 (1984) 939–946.
94. Tilak B.V., Perkins R.S., Kozłowska H.A., Conway B.E., *Electrochim. Acta*, 17,

-
- 8, (1972) 1447–1469.
95. Tromans D., Sun R., J. Electrochem. Soc., 138,11 (1991) 3235-3244.
96. Tromans D., Sun R., J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 1945-1951.
97. Tromans D., J. Electrochem. Soc.,145 (1998) 42-45.
98. Tominaga M., Shimazoe T., Nagashima M., Kusuda H., Kubo A., Kuwahara Y., Taniguchi I., J. Electroanal. Chem., 590 (2006) 37-46.
99. Uk Hur T., Sub Chung W ., J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A179-A185.
100. Villamil R.F.V., Cordeiro G.G.O., Matos J., D'Elia E., Agostinho S.M.L., Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 448–452.
101. Yu P., Liao D-M., Luo Y-B., Chen Z-G., Corrosion 59, 4 (2003) 314-317.
102. Zhou G-D, Shao H., Loo B.H., J. Electroanal.Chem. 421 (1997) 129-135.
103. Zhang D-Q., Gao L-X., Zhou G-D., J. Appl. Electrochem. 33, (2003) 361–366.
104. Zaky A.M., Electrochim. Acta, 51 (2006a) 2057-2062.
105. Zaky A.M., Assaf F.H., Abd El Rehim S.S., Mohamd B.M., Appl. Surf. Sci., 221 (2004) 349-357.
106. Zaky A.M., Abd El-Rehim S.S., Mohamed B.M., Int. J. Electrochem. Sci., 1 (2006b) 17-31.

Biografija

Ime i prezime: Vesna J. Grekulović

Adresa: ul. Drinska 2, 19210 Bor

Telefon: 030 433904; 0637658620

e-mail: vfajnisovic@tf.bor.ac.rs, vgrekulovic@tf.bor.ac.rs

Mr Vesna Grekulović rođena Fajnišević, rođena je 13.05.1974. godine u Boru. Srednju školu završila je u Boru 1993. godine, i dobila zvanje matematičko-programerskog saradnika. Diplomirala je na Tehničkom fakultetu u Boru 1999. godine, sa srednjom ocenom 9,00 na Smeru za ekstraktivnu metalurgiju. Iste godine upisala je poslediplomske studije na Tehničkom fakultetu u Boru. Kao stipendista Ministarstva za nauku, tehnologiju i razvoj od 2001. godine učestvuje u držanju vežbi iz Fizičke hemije na Tehničkom fakultetu u Boru. Aprila 2002. godine zasniva radni odnos kao asistent pripravnik za predmete: Fizička hemija, Teorija hidro i elektrometalurških procesa, Metalurške operacije i Teorijske osnove hemijske tehnologije. Magistarski rad pod nazivom „Elektrohemijska karakterizacija legura zlata, srebra i bakra“ odbranila je na Tehničkom fakultetu u Boru 2006. godine. Septembra 2006. godine dobila je zvanje asistenta za užu naučnu oblast Ekstraktivna metalurgija i metalurško inženjerstvo, a septembra 2007. godine dobila je zvanje asistenta za užu naučnu oblast Hemija, Hemijska tehnologija i Hemijsko inženjerstvo. Od 2008. godine angažovana je u držanju vežbi iz predmeta: Teorija hidro i elektrometalurških procesa, Metalurške operacije I, Metalurške operacije II, Projektovanje i optimizacija metalurških procesa i Elektrohemijsko inženjerstvo.

Udata je i ima dvoje dece.

U toku studija dobila je sledeće nagrade:

Plaketa za postignuti uspeh školske 94/95, Plaketa za postignuti uspeh školske 95/96, Priznanje za izlaganje rada na naučnostručnom skupu trideset pete tehnologijade 1996.god., druga nagrada Fonda "inž. Mladen Gajić", 97/98.

Objavila je 8 radova u časopisima sa SCI liste, 2 rada u domaćem časopisu van SCI liste, jedno poglavlje u monografiji međunarodnog značaja, 22 saopštenja na međunarodnim i 21 saopštenje na konferencijama nacionalnog značaja.

Istraživačka interesovanja:

Oblast interesovanja: elektrohemijska ispitivanja čistih metala i legura,
elektrometalurški procesi, hidrometalurgija, operacije u metalurgiji i tehnologiji.

Radovi iz doktorske disertacije:**Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu M21**

1. Vesna Grekulović, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Electrochemical behaviour of AgCu alloy in alkaline medium in presence of chloride ions, Corrosion, 68,2 (2012), 025003-1-025003-8, ISSN 0012-9312
2. Mirjana Rajčić-Vujasinović, Svetlana Nestorović, Vesna Grekulović, Ivana Marković, Zoran Stević, Electrochemical behavior of cast CuAg4at.% alloy, Corrosion, 66, 10 (2010), 105004-1-105004-5. ISSN 0010-9312
3. Mirjana Rajčić-Vujasinović, Svetlana Nestorović, Vesna Grekulović, Ivana Marković, Zoran Stević, Electrochemical behavior of sintered CuAg4 at.% alloy, Metallurgical and Materials Transactions B, 41, 5 (2010) 955-961. ISSN 1073-5615

Rad u međunarodnom časopisu M22

1. Vesna Grekulović, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Batrić Pešić, Zoran Stević, Influence of BTA on Electrochemical Behavior of AgCu50 Alloy, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 5231 – 5245

Rad u međunarodnom časopisu M23

1. Vesna J. Grekulović, Mirjana M. Rajčić-Vujasinović, Zoran M. Stević, Elektrohemijsko ponašanje legure Ag-Cu u alkalnoj sredini, Hemijska industrija, vol.64,2 (2010), 105-110. ISSN 0367-598X

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u celini M33

1. M. Rajcic-Vujasinovic, V. Fajnišević, and Z. Stevic, "Electrochemical Investigation of Ag-Cu Alloy in Alkaline Media", Proceedings of 39th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja, (2007) 365-371. ISBN 987-86-80987-52-1
2. Mirjana Rajčić-Vujasinović, Svetlana Nestorović, Vesna Grekulović, Ivana Rangelov, Zoran Stević, Slavko Simov, Corrosion Behavior of cast CuAg4at.% alloy, 41th International October conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia (2009), 667-674. ISBN 978-86-7827-033-8.
3. Mirjana Rajčić-Vujasinović, Svetlana Nestorović, Ivana Rangelov, Vesna Grekulović, , Slavko Simov, Corrosion Behavior of sintered CuAg4at.% alloy, 7th International Scientific Conference, Cairo, Egypt, (2009), 39-40. ISBN 978-9958-624-29-2
4. Vesna Grekulović, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Zoran Stević, Electrochemical behaviour of CuAg alloy in alkaline medium in presence of chloride ions, 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2010) 206-209. ISBN 978-86-80987-79-8
5. Mirjana Rajčić-Vujasinović, Vesna Grekulović, Zoran Stević, Potenciostatic investigation of AgCu alloy in alkaline medium in presence of chloride, 15th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2011, Prague, Czech Republic, 12-18 September (2011) 969-972. ISSN 1840-4944
6. Mirjana Rajčić-Vujasinović, Svetlana Nestorović, Zoran Stević, Vesna Grekulović, Ivana Marković, Slavko Simov, Electrochemical behavior of cast and sintered CuAg4at.% alloy in alkaline medium, 43th International October conference on Mining and Metallurgy, University of Belgrade-Technical Faculty in Bor, Kladovo, Serbia (2011), 346-349. ISBN 978-86-80987-87-3, COBISS. SR-ID 186644236.
7. Vesna Grekulović, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Zoran Stević, Influence of BTA on electrochemical behavior of AgCu(50mass.%) alloy, 43th International October conference on Mining and Metallurgy, University of Belgrade-

Technical Faculty in Bor, Kladovo, Serbia (2011) 433-436. ISBN 978-86-80987-87-3. COBISS. SR-ID 186644236

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu M34

1. M. Rajčić-Vujasinović, V. Grekulović, Z. Stević, B. Pešić, S. Bugarinović, Electrochemical behavior of AgCu-alloy as a material for contacts in electronic industry, Proceeding, XIIIth International scientific-practical conference, Modern information and electronic technologies, Odessa, Ukraina, (2012) 296. ISBN 978-966-2666-01-4

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu M64

1. Mirjana Rajčić-Vujasinović, Vesna Grekulović, Zoran Stević, Ciklična voltametrija i promena sastava legure AgCu duž prečnika žice, Peti simpozijum o termodinamici i faznim dijagramima, Tehnički fakultet u Boru, Kladovo, Srbija, (2011) 15. ISBN 978-86-80987-91-0.

Ispitivanja obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom predstavljaju deo istraživanja u okviru tekućih naučnih projekata Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije:

1. Projekat OI 172060 - „Nov pristup dizajniranju materijala za konverziju i skladištenje energije“
2. Projekat TR 34003 - „Osvajanje proizvodnje livenih legura sistema bakar-zlato, bakar-srebro, bakar-platina, bakar-paladijum i bakar-rodijum poboljšanih svojstava primenom mehanizma ojačavanja žarenjem“

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Весна Ј. Грекуловић

број уписа _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај хлоридних јона и бензотриазола на електрохемијско понашање легуре
AgCu50 у алкалној средини

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанта

У Бору, 6. 07. 2012. године

Весна Грекуловић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског радаИме и презиме аутора Весна Ј. Грекуловић

Број уписа _____

Студијски програм Металуршко инжењерствоНаслов рада Утицај хлоридних јона и бензотриазола на електрохемијско
понашање легуре AgCu50 у алкалној срединиМентор проф. др. Мирјана Рајчић – ВујасиновићПотписани Весна Грекуловић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанта

У Бору, 6. 07. 2012. годинеВесна Грекуловић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај хлоридних јона и бензотриазола на електрохемијско понашање
легури AgCu50 у алкалној средини

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

☒ 2. Ауторство – некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанта

У Бору, 6. 07. 2012. године

Весна Грекулковић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.