

تاثیر غلظت و دما بر رفتار ممانعت از خوردگی مس توسط ۲-مرکاپتوبنزوتیازول

وحید سالارحسینی^۱، آرمان زارع بیدکی^{۲*}، محمدرضا محمدزاده عطار^۳

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، پردیس بندرعباس، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

^۲ استادیار، گروه مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، پردیس بندرعباس، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

^۳ استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

* نویسنده مسئول: a.zarebidaki@aut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۰

چکیده

در تحقیق حاضر ابتدا تاثیر غلظت ممانعت کننده ۲-مرکاپتوبنزوتیازول بر رفتار خوردگی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با آزمون‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و کاهش وزن بررسی گردید. در غلظت ۹۰ppm راندمان بازدارندگی ۹۹/۳۴ و ۹۳٪ به ترتیب برای آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و کاهش وزن بدست آمد و این غلظت به عنوان غلظت بهینه مشخص گردید. همچنین آنالیز سطحی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روشی نتایج آزمون‌های خوردگی را تایید نمود. پس از آن به منظور بررسی تاثیر دما بر خوردگی مس و عملکرد ممانعت کننده ۲-مرکاپتوبنزوتیازول بر ممانعت از خوردگی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در غلظت بهینه و عدم حضور ممانعت کننده در دماهای ۴۰، ۵۵ و ۷۰ درجه سانتی گراد صورت گرفت. نتایج افزایش تقریباً ۱۰ برابری سرعت خوردگی مس در دمای ۷۰ نسبت به دمای ۲۵ درجه سانتی گراد را نشان داد. در انتها نیز مشخص گردید که ممانعت کننده ۲-مرکاپتوبنزوتیازول در دماهای بالا نیز عملکرد بسیار خوبی در ممانعت از خوردگی مس نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: ممانعت کننده خوردگی، مس، دما، ۲-مرکاپتوبنزوتیازول؛

The Effect of Concentration and Temperature on the Behavior of Copper Corrosion Inhibition by 2 - Mercaptobenzothiazole

V. Salarhoseini ¹, A. Zare Bidaki ^{2*}, M. Mohamadzadeh Attar ³

¹ M. Sc. Student, Corrosion Engineering and Material Protection Group, Bandar Abbas Campus, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Corrosion Engineering and Material Protection Group, Bandar Abbas Campus, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

³ Professor, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: a.zarebidaki@aut.ac.ir

Submission: 2018, 05, 10

Acceptance: 2018, 09, 05

Abstract

In the present study, at first the effect of 2-mercaptobenzothiazole concentration on the corrosion behavior of copper at 25°C in 3wt%. NaCl solution was investigated via electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and weight loss tests. The highest inhibition efficiency of 99.34% and 93% was obtained according to electrochemical impedance spectroscopy and weight loss tests, respectively at the concentration of 90ppm. Scanning electron microscopy micrographs of the corroded surfaces confirmed the results of corrosion results. The effect of temperature on the corrosion performance of 2-mercaptobenzothiazole in 3wt%. NaCl solution was also investigated by EIS test at temperatures of 40, 55 and 70° C. Results showed that the temperature increament can increase the corrosion rate of copper more than 10 trimes compare to room temperature. Finally, it was found that 2-mercaptobenzothiazole can acts as an effective inhibitor for copper corrosion at high temperatures.

Keywords: Corrosion Inhibitor, Copper, Temperature, 2-Mercaptobenzothiazole;

۱ - مقدمه

مس و آلیاژهای آن از مهم‌ترین فلزات غیر آهنی هستند که به دلیل داشتن مشخصاتی از قبیل هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، خواص مکانیکی مناسب، سهولت ساخت و اتصال، در محدوده‌ی وسیعی از صنایع از جمله صنایع الکترونیکی و ارتباطات، به عنوان هادی در خطوط انتقال انرژی الکتریکی، خطوط لوله، تاسیسات آب صنعتی مانند آب دریا، سیستم‌های خنک‌کننده و مبدل‌های حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۳]. بدلیل استفاده‌ی مس و آلیاژهای آن در شرایط و محیط‌های مختلف حاوی اکسیژن، کلر، یون‌های سولفات و یون‌های نیتрат، امکان خوردگی این فلز و آلیاژهای آن وجود داشته و لذا خوردگی آن‌ها در محیط‌های مختلف، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. یکی از روش‌های مهم حفاظت از مس و آلیاژهای آن، استفاده از ممانعت‌کننده‌های آلی است. بسیاری از ترکیبات آلی که حاوی اکسیژن، سولفور، نیتروژن و پیوندهای چندگانه می‌باشند، ممانعت‌کنندگی خوبی را برای مس و آلیاژهای آن فراهم می‌کنند. آزمون‌ها که خود شامل مشقات فراوانی می‌باشند از این نوع ترکیبات هستند [۳ و ۴]. از جمله مشتقات مهم آزمون‌ها ترکیبات مرکاپتو - آزمون هستند که در سال‌های اخیر به عنوان ممانعت‌کننده‌های بسیار کارآمد برای مس و آلیاژهای آن شناخته شده‌اند. ممانعت‌کننده‌های حاوی گروه مرکاپتو ($-SH$) قادرند از طریق پیوند تیول، کمپلکس‌های پایداری با یون‌های مس تشکیل دهند. مکانیزم ممانعت‌کنندگی بر اساس ایجاد کمپلکس‌های بین ممانعت‌کننده و یون‌های مس، روی سطح مس می‌باشد [۵]. از مهم‌ترین ترکیبات مرکاپتو - آزمون می‌توان به مرکابتوبنزیوتیازول (MBO^1)، مرکابتوبنزیمیدازول (MBI^2) و ۲-مرکابتوبنزیوتیازول (MBT^3) اشاره کرد. یان^۴ و همکاران [۶] عملکرد مناسب MBO را در بازدارندگی از خوردگی مس در محلول ۳٪ وزنی سدیم کلرید با راندمان ممانعت‌کنندگی ۹۹/۵٪ گزارش کرده‌اند. در تحقیق انجام شده توسط ژانگ^۵ و همکاران نقش ممانعت‌کنندگی سه ترکیب MBO ، MBI و BTA^6 بر روی خوردگی مس در محلول ۰/۵ مولار اسید هیدروکلریک مورد بررسی قرار گرفت و عملکرد بهتر دو ترکیب MBO و MBI نسبت به BTA به دلیل وجود گروه مرکاپتو در این ترکیبات، مشخص گردید [۷]. رمجی^۷ و همکاران تاثیر MBT را بر روی خوردگی برنج در محلول سدیم کلرید بررسی نموده و راندمان ممانعت‌کنندگی ۷۹٪ را در غلظت بهینه برای MBT بدست آوردند [۸]. سابرامانیان^۸ و همکاران در بررسی تاثیر جذب برخی ترکیبات آزمون بر روی خوردگی مس در محیط قلیایی نشان

دادند که ترکیب MBT بهترین اثربخشی را دارد [۹]. جعفری و همکاران نیز در تحقیق خود، راندمان ممانعت‌کنندگی ۸۶٪ را برای MBT به عنوان ممانعت‌کننده فولاد در محیط اسیدی نشان دادند [۴]. از میان ترکیبات مرکاپتو - آزمون تحقیقات محدودی بر روی نقش ممانعت‌کنندگی MBT بر روی خوردگی مس در محیط حاوی کلر و بیان دقیق نحوه‌ی ممانعت از خوردگی مس توسط این ممانعت‌کننده وجود دارد.

با اینکه مس و آلیاژهای آن و به تبع ممانعت‌کننده‌های مورد استفاده برای کاهش خوردگی آن‌ها، در بسیاری از کاربردها نظیر سیستم‌های خنک‌کننده و مبدل‌های حرارتی در صنایع هسته‌ای و پالایش نفت و گاز، تحت دماهای بالاتر از دمای محیط قرار می‌گیرند، مشاهده می‌شود که بیش‌تر مطالعات انجام شده بر روی عملکرد ممانعت‌کننده‌های خوردگی مس و آلیاژهای آن، در دمای محیط صورت گرفته است. همچنین بررسی‌های انجام شده بر روی تاثیر دما بر راندمان ممانعت‌کننده‌های خوردگی مس نتایج متفاوتی را نشان می‌دهد؛ بطوریکه با افزایش دما، راندمان برای بعضی از ممانعت‌کننده‌ها افزایش، برای بعضی کاهش و برای برخی نیز بی‌تاثیر گزارش شده است [۲، ۳ و ۱۰-۱۳]. با توجه به مطالب گفته شده، بررسی عملکرد ممانعت‌کننده‌هایی نظیر ممانعت‌کننده‌های مس، که تحت دمای بالا قرار می‌گیرند، امری ضروری تلقی می‌شود. هدف از این تحقیق بررسی رفتار ممانعت از خوردگی مس در حضور غلظت‌های مختلف MBT در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی و همچنین بررسی تاثیر دما بر خوردگی مس و عملکرد این ممانعت‌کننده می‌باشد. در تحقیق حاضر از آزمون‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS^9) و آزمون کاهش وزن برای بررسی رفتار خوردگی و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^{10}) مجهز به آنالیزگر EDS^{11} جهت بررسی مشخصات سطوح تحت خوردگی استفاده شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در تحقیق حاضر از ورق مس خالص (۹۹/۹۹٪) با ابعاد $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ به عنوان فلز در معرض خوردگی و ترکیب MBT ساخت شرکت مرک به عنوان ممانعت‌کننده خوردگی استفاده شد. شکل ۱ ساختار شیمیایی این بازدارنده را نشان می‌دهد. هرکدام از نمونه‌های آزمون EIS به یک سیم مسی مفتولی لحیم و سپس مانت شدند؛ به نحوی که سطح 1 cm^2 از نمونه‌ها در معرض محلول خورنده قرار بگیرد. همچنین نمونه‌های آزمون کاهش وزن و آنالیز سطحی با ابعاد $2\text{ cm} \times$

1- Mercaptobenzoxazole

3- Mercaptobenzothiazole

5- Zhang

7- Ramji

9- Electrochemical Impedance Spectroscopy

11- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

2- Mercaptobenzimidazole

4- C.W. Yan

6- Benzotriazole

8- Subramanian

10- Scanning Electron Microscope

جهت انجام آزمون کاهش وزن با روش غوطه‌وری ابتدا نمونه‌ها با سنباده‌های شماره ۸۰۰ الی ۱۵۰۰ سنباده‌زنی شده و پس از شستشو با آب مقطر به منظور چربی‌زدایی با استون نیز شسته شدند. پس از آن مجدداً نمونه‌ها با آب مقطر شسته و بلافاصله با دمش هوا خشک شدند. سپس هریک از نمونه‌ها با دقت ۴ رقم اعشار توزین و هر نمونه در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی به حجم ۴۰۰ میلی‌لیتر حاوی غلظت‌های مختلف از ممانعت‌کننده MBT (۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰ ppm) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور گردید. پس از ۳۰ روز غوطه‌وری، نمونه‌ها از محلول خارج شده و پس از حذف محصولات خوردگی از روی سطح، مجدداً توزین نمونه‌ها انجام گرفت. برای حذف محصولات خوردگی، نمونه‌ها در محلول ۰/۱ مولار اسید هیدروکلریک هوازدايي شده، آلتراسونیک شدند. در نهایت نرخ خوردگی (v) بر حسب $\text{mg cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ و راندمان بازدارندگی (IE %) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ برای غلظت‌های مختلف ممانعت‌کننده MBT محاسبه شد.

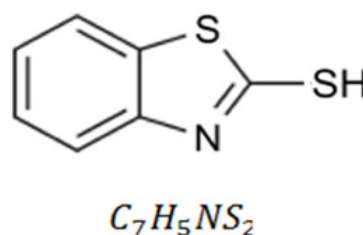
$$v = \frac{w_0 - w}{St} \quad (1)$$

$$\text{IE \%} = \frac{v_0 - v}{v_0} \quad (2)$$

در این روابط، S سطح کل نمونه (cm^2)، t زمان غوطه‌وری (day)، و w_0 و w به ترتیب وزن هر نمونه بعد و قبل از غوطه‌وری در محیط خورنده (mg) و v_0 و v نیز به ترتیب نرخ خوردگی هر نمونه در حضور و عدم حضور ممانعت‌کننده است.

جهت بررسی سطوح خورده شده‌ی نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌ها با سنباده‌های شماره ۸۰۰ الی ۱۵۰۰ سنباده‌زنی شده و پس از شستشو با آب مقطر به منظور چربی‌زدایی با استون نیز شسته شدند. پس از آن مجدداً نمونه‌ها با آب مقطر شسته و بلافاصله با دمش هوا خشک شدند. یک نمونه در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی بدون ممانعت‌کننده و دیگری با حضور ۹۰ ppm ممانعت‌کننده در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. پس از ۱۰ روز غوطه‌وری، نمونه‌ها از محلول خارج و سطح نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و سپس تصاویر SEM و آنالیز EDS از سطح نمونه‌ها گرفته شد. همچنین به منظور مقایسه بهتر تصاویر SEM، این آنالیز سطحی بر روی یک نمونه خام که فقط سطح آن آماده‌سازی شده بود نیز انجام گرفت.

۱ cm و ضخامت ۰/۲ cm تهیه شدند. محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی به عنوان محلول خورنده، از آب یون‌زدائی شده و سدیم کلرید جامد با خلوص ۹۹٪ تهیه شد. آزمون EIS با استفاده از دستگاه اتولب مدل PGSTAT302N انجام شد. برای بررسی مشخصات سطوح نمونه‌ها نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\TESCAN-LMU مجهز به آنالیز گر EDS استفاده گردید.



شکل ۱- ساختار شیمیایی ترکیب ۲- مرکاپتوبنزوتیازول

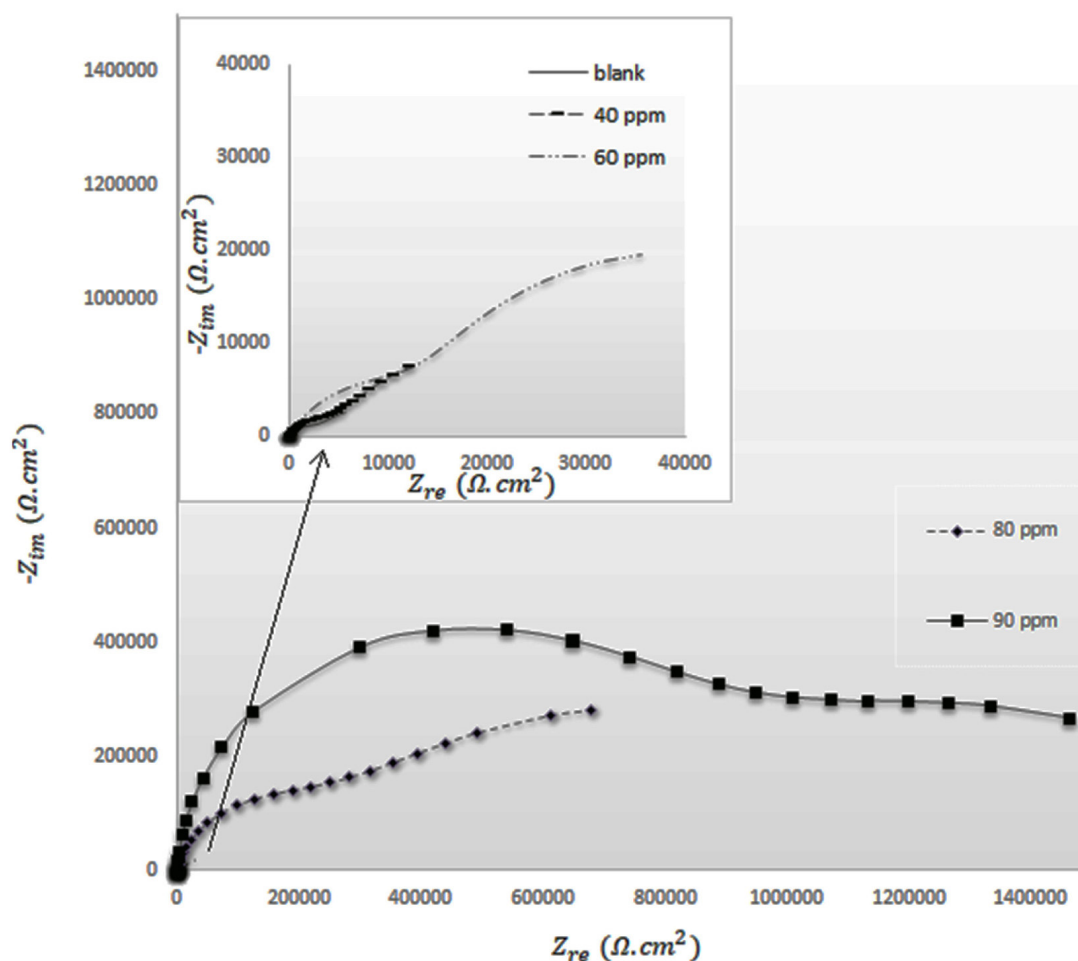
قبل از انجام آزمون EIS، نمونه‌های مانت شده توسط سنباده‌های شماره ۸۰۰ الی ۱۵۰۰ سنباده‌زنی شده و پس از شستشو با آب مقطر و چربی‌زدایی با استون، مجدداً با آب مقطر شسته و در نهایت با دمش هوا خشک شدند. هر نمونه به محض آماده‌سازی در یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی با غلظت‌های ۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰ ppm از ممانعت‌کننده MBT قرار گرفته و پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری، آزمون انجام گرفت. غلظت ۹۰ ppm تقریباً برابر با حد حلالیت MBT در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی می‌باشد و به این دلیل به عنوان آخرین مقدار غلظت انتخاب گردید. آزمون EIS نیز در محدوده‌ی فرکانس ۵ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز و دامنه‌ی نوسان ۱۰ میلی‌ولت انجام گرفت. در این آزمون از سیستم سه الکترودی شامل الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود نقره/کلرید نقره (Ag/AgCl) به عنوان الکترود مرجع و نمونه مسی به عنوان الکترود کاری استفاده شد. آزمون‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای غلظت‌های ۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰ ppm از بازدارنده MBT صورت گرفت. برای بررسی تاثیر دما بر خوردگی مس، دماهای ۴۰، ۵۵ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شدند و آزمون EIS برای نمونه شاهد در این دماها نیز صورت گرفت. همچنین پس از آن، به منظور بررسی تاثیر دما بر روی عملکرد ممانعت‌کنندگی MBT بر روی خوردگی مس، در هریک از دماهای مذکور و با حضور ۹۰ ppm از ممانعت‌کننده MBT (غلظت بهینه) نیز آزمون EIS انجام گرفت. جهت تعیین مدار معادل الکتریکی و تطبیق نتایج آزمون EIS از نرم‌افزار zview 2 استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

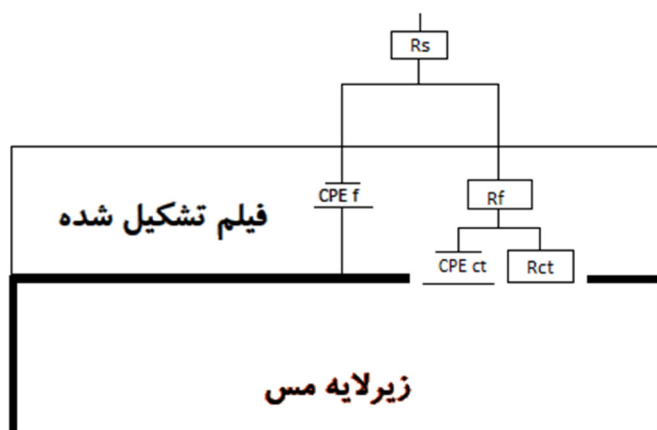
۳-۱- تأثیر غلظت ممانعت کننده

منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون EIS برای نمونه‌های مسی در حضور غلظت‌های مختلف MBT در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت MBT، اندازه‌ی منحنی‌های نایکوئیست افزایش قابل توجهی پیدا کرده‌اند که بیانگر عملکرد ممانعت کنندگی بسیار خوب MBT در ممانعت از خوردگی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی می‌باشد. شکل منحنی‌های نایکوئیست بدست آمده به صورت نیم‌دایره‌های ایده‌آل نیستند. این نیم‌دایره‌های غیر ایده‌آل را نیم‌دایره‌های فرورفته می‌نامند که مرکزشان زیر محور حقیقی امپدانس قرار می‌گیرد. این پدیده به اثر پراکندگی^۱ معروف است. نیم‌دایره‌های فرو رفته می‌توانند ناشی از ناهمگنی سطح [۱۴]، و یا نشان‌دهنده‌ی کنترل فرآیندهای

خوردگی توسط انتقال بار باشند [۳]. مدار الکتریکی معادل استفاده شده برای انطباق داده‌های امپدانس به همراه نحوه‌ی قرارگیری المان‌ها در فصل مشترک فلز / الکترولیت در شکل ۳ نشان داده شده است. المان‌های مدار الکتریکی معادل استفاده شده شامل R_s : مقاومت محلول، R_f : مقاومت مربوط به فیلم تشکیل شده بر روی سطح نمونه، R_{ct} : مقاومت انتقال بار مربوط به لایه دوگانه الکتریکی فلز و CPE_f و CPE_{ct} به ترتیب المان‌های فاز ثابت مربوط به فیلم بر روی سطح نمونه و لایه دوگانه الکتریکی فلز میباشند. فیلم تشکیل شده بر روی سطح نمونه در غیاب ممانعت کننده، شامل محصولات خوردگی و در حضور ممانعت کننده شامل مولکول‌های جذب شده‌ی ممانعت کننده بر روی سطح فلز است. پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از انطباق داده‌های آزمون EIS با مدار الکتریکی معادل نشان داده شده در شکل ۳، در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۲- منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده MBT در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد



شکل ۳ - مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای انطباق داده‌های امپدانس

جدول ۱ - پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از انطباق داده‌های EIS با مدار معادل الکتریکی شکل ۳ برای نمونه‌های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در حضور غلظت‌های مختلف MBT

C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_f ($k\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($k\Omega \text{ cm}^2$)	Q_f ($\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ S}^n$)	n_f	Q_{ct} ($\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ S}^n$)	n_{ct}
۰	۶/۸	۳/۵	۹/۱۵	۱۹۷/۰۷	۰/۶۶	۱۷۸۸/۳	۰/۶۵
۴۰	۱۲/۷۶	۵/۱	۳۴/۷	۸۷/۹۹	۰/۷۰	۵۹۷/۴۶	۰/۶۲
۶۰	۸/۰۴	۱۷/۶۹	۴۹/۴۱	۴۴/۸۸	۰/۷۰	۳۲۰/۵۹	۰/۶۱
۸۰	۲/۸۸	۲۵۵/۷۴	۱۰۹۴/۸	۱/۴۷	۰/۸۷	۸/۶۷	۰/۵۷
۹۰	۷/۵۷	۷۹۵/۳۴	۱۱۳۴/۳	۰/۲۹۹	۰/۹۶	۴/۰۲	۰/۵۳

دانست [۱۶]، که نشان‌دهنده‌ی جذب مولکول‌های MBT در فصل مشترک مس - محلول و مهار خوردگی مس می‌باشد.

زمانی که $n \neq 1$ ، رفتار سیستم به ناهمگنی سطح و یا کنترل فرآیندهای خوردگی توسط انتقال بار نسبت داده می‌شود و در صورتیکه $CPE, n = 1$ یک خازن ایده‌آل را توصیف می‌کند [۱۷ و ۱۸]. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت بازدارنده مقدار n_f به سمت ۱ میل می‌کند و CPE_f متناظر با یک خازن ایده‌آل می‌گردد. در واقع با افزایش غلظت بازدارنده، جذب مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح الکتروود افزایش یافته که منجر به تشکیل یک لایه محافظ کاملاً پیوسته و همگن بر روی سطح الکتروود شده است. هرچه این لایه متراکم‌تر و پیوسته‌تر باشد، سطح همگن‌تری ایجاد شده که خازن متناظر با آن رفتار ایده‌آل‌تری از خود نشان می‌دهد. با توجه به مقدار $n_f = 0.96$ در غلظت ۹۰ ppm اینگونه می‌توان بیان نمود که در این غلظت، یک لایه کاملاً متراکم و پیوسته از بازدارنده بر روی سطح ایجاد شده که خازن متناظر با آن رفتار ایده‌آلی را نشان می‌دهد.

امپدانس المان فاز ثابت (CPE) توسط معادله ۳ محاسبه می‌گردد [۱۵]:

$$Z(CPE) = (Q(j\omega)^n)^{-1} \quad (3)$$

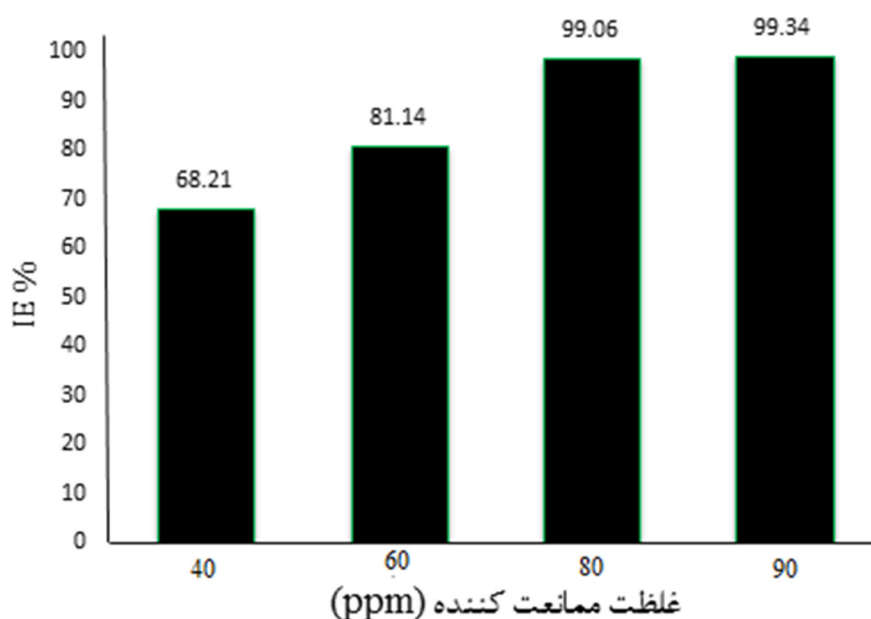
در این معادله، Q و n دو جزء توصیف‌کننده CPE ، فرکانس زاویه‌ای ($\omega = 2\pi f$) و j ، عدد موهومی $\sqrt{-1}$ است. همانگونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود مقادیر Q_f و Q_{ct} با افزایش غلظت MBT کاهش می‌یابند. بر اساس معادله ۳، امپدانس CPE با مقدار Q رابطه عکس داشته و لذا کاهش مقدار Q با افزایش مقدار امپدانس متناسب است. در نتیجه می‌توان گفت که با افزایش غلظت بازدارنده، مقدار Q کاهش و منجر به افزایش امپدانس CPE می‌شود که در نهایت مقاومت به خوردگی بالاتری را منجر می‌شود. این کاهش برای مقدار Q را می‌توان ناشی از کاهش ثابت دی‌الکتریک موضعی و یا افزایش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی

ممانعت کننده بر روی سطح مس، یک فیلم محافظ با مقاومت بسیار بالا ایجاد نموده که مقاومت این فیلم محافظ با افزایش غلظت ممانعت کننده، به سبب افزایش جذب مولکول های ممانعت کننده بر روی سطح، افزایش می یابد. بررسی مقادیر R_{ct} نیز نشان می دهد که با افزایش غلظت ممانعت کننده، مقدار این پارامتر به علت جذب ممانعت کننده بر روی سطح مس و در نتیجه تغییر ماهیت لایه دو گانه الکتریکی، افزایش می یابد. مقدار مقاومت پلاریزاسیون (R_p) برابر با مجموع مقادیر همه ی مقاومت های بدست آمده از انطباق داده های EIS با مدار الکتریکی معادل می باشد ($R_p = R_f + R_{ct}$). راندمان بازدارندگی غلظت های مختلف ممانعت کننده MBT با استفاده از مقادیر R_p از طریق معادله ۴ بدست آمد. در این رابطه IE راندمان بازدارندگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون در حضور غلظت های مختلف بازدارنده و R_{p0} مقاومت پلاریزاسیون نمونه شاهد می باشد. مقادیر IE بدست آمده برای غلظت های مختلف ممانعت کننده MBT در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت ممانعت کننده، راندمان بازدارندگی افزایش یافته و به مقدار ۹۹/۳۴٪ در غلظت ۹۰ ppm می رسد که ممانعت از خوردگی خیلی خوب ترکیب MBT برای خوردگی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی را نشان می دهد.

$$IE \% = \frac{R_p - R_{p0}}{R_p} * 100 \quad (4)$$

مقادیر ۵/۰n نفوذ گونه های یونی را نشان می دهد. این گونه های یونی اغلب کاتیون های مس هستند که به سبب خوردگی مس تشکیل و از سطح فلز به سمت توده ی محلول خورنده نفوذ می کنند. انحراف از مقدار تئوری ۵/۰n، نفوذ بیش تر گونه های یونی را نشان می دهد [۱۵]. با توجه به مقادیر n_{ct} در جدول ۱ که مقادیری نزدیک به مقدار ۵/۰ می باشند، می توان گفت که در لایه دو گانه ی الکتریکی، نفوذ گونه های یونی را خواهیم داشت. همان طور که گفته شد انحراف از مقدار ۵/۰n، نفوذ بیش تر گونه های یونی را نشان می دهد. با توجه به مقادیر n_{ct} که مقدار آن برای نمونه شاهد (نمونه بدون ممانعت کننده) ۶۵/۰ بوده و به مقدار ۵۳/۰ برای نمونه حاوی ۹۰ ppm از MBT، کاهش یافته است، می توان نتیجه گرفت که افزایش غلظت MBT، نفوذ گونه های یونی را کاهش می دهد. این مطلب همچنین نشان می دهد که نتیجه گیری قبلی، مبنی بر متراکم و پیوسته تر شدن لایه ممانعت کننده تشکیل شده بر روی سطح مس با افزایش غلظت ممانعت کننده، کاملاً صحیح است. در نهایت این گونه می توان بیان نمود که با افزایش غلظت ممانعت کننده، لایه محافظ تشکیل شده بر روی سطح مس پیوسته و متراکم تر شده که نفوذ گونه های یونی را محدود و موجب کاهش سرعت خوردگی می گردد.

با توجه به جدول ۱ مشاهده می شود که در حضور ممانعت کننده مقادیر R_f نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته و این افزایش با غلظت ممانعت کننده متناسب است. می توان گفت که جذب



شکل ۷ - منحنی های پلاریزاسیون واکنش های مختلف اعمال شده بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴، در محلول خورنده ۵/۰NaCl ۳٪، پس از الف) ۱ ساعت، و ب) ۹۶ ساعت غوطه وری

MBT_Cu بدست آمده است [۱۹]. پس با حضور این عنصر بر روی سطح مس، وجود فیلم تشکیل شده توسط MBT بر روی سطح مس را می توان تایید کرد به طوری که نقش اصلی ایجاد پیوند بین مس و ممانعت کننده MBT نیز به عهده ی اتم های سولفور است.

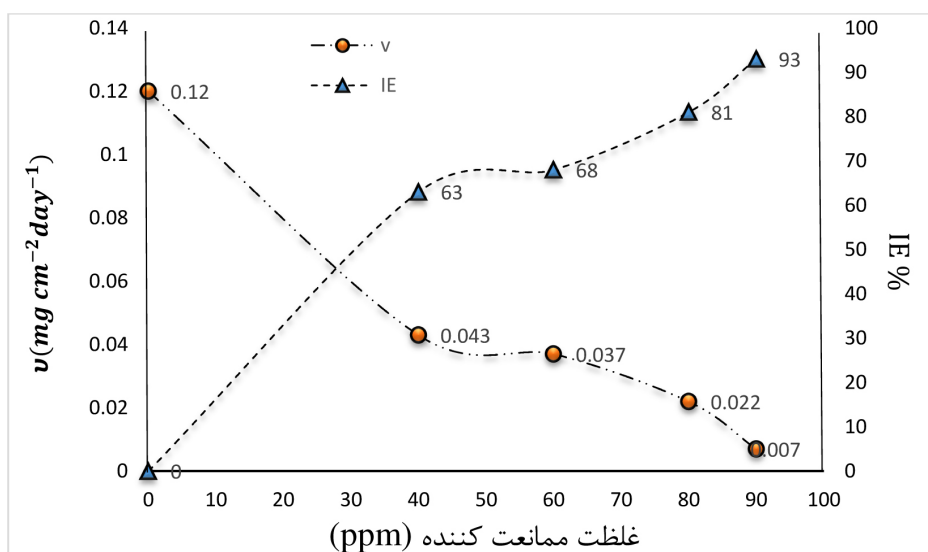
۳-۲- بررسی تأثیر دما

در شکل ۷ منحنی های نایکوئیست حاصل از انطباق داده های آزمون EIS با مدار الکتریکی معادل نشان داده شده در شکل ۳، برای نمونه های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در حضور ۹۰ ppm ممانعت کننده MBT و عدم حضور آن، در دماهای مختلف نشان داده شده است. با توجه به شکل ۷، مشاهده می شود که افزایش دما موجب کاهش قابل توجه اندازه منحنی های نایکوئیست برای نمونه های بدون ممانعت کننده شده، که نشان دهنده افزایش قابل توجه سرعت خوردگی مس با افزایش دما در محلول سدیم کلرید ۳٪ می باشد. همچنین در مورد نمونه های حاوی ۹۰ ppm ممانعت کننده با افزایش دما، اندازه منحنی های نایکوئیست کاهش یافته اما همچنان نسبت به نمونه های شاهد بزرگ تر بوده که نشان دهنده نقش ممانعت از خوردگی موثر MBT در دماهای بالا است.

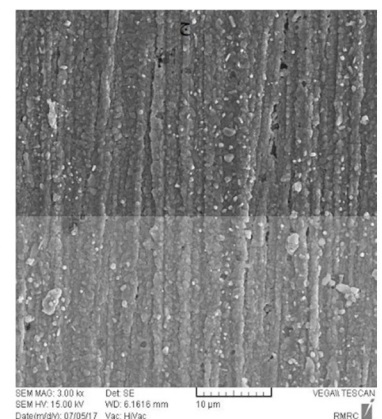
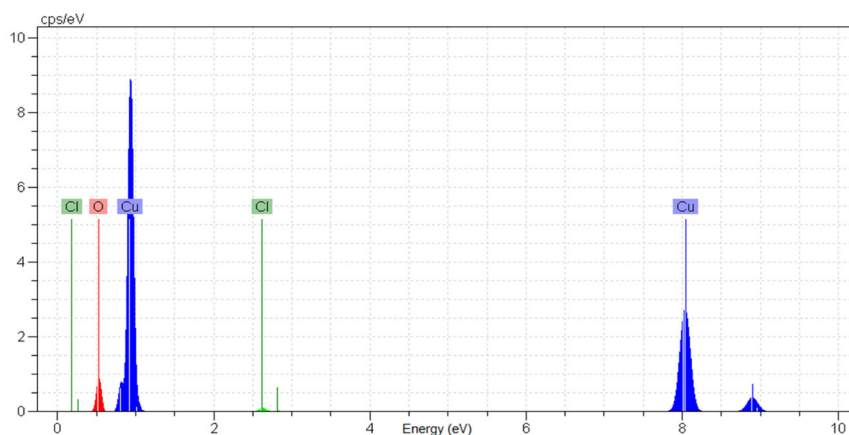
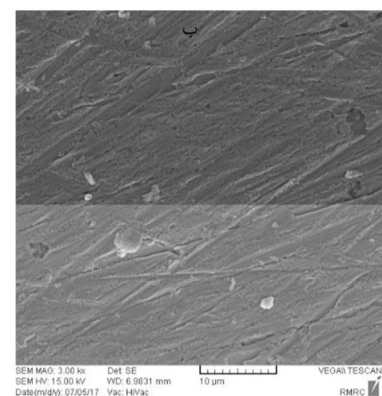
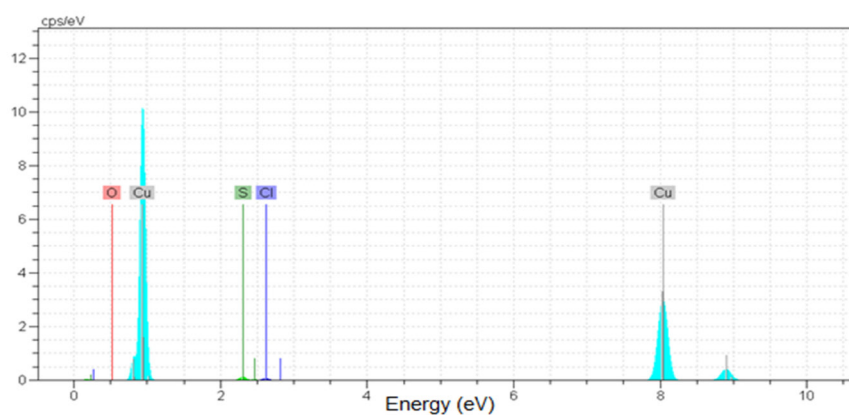
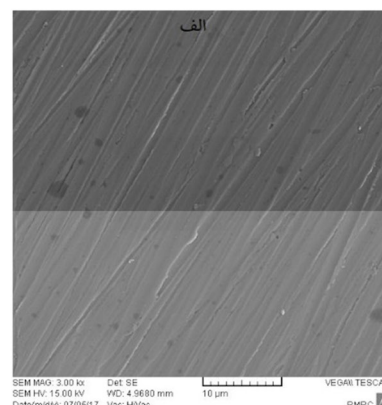
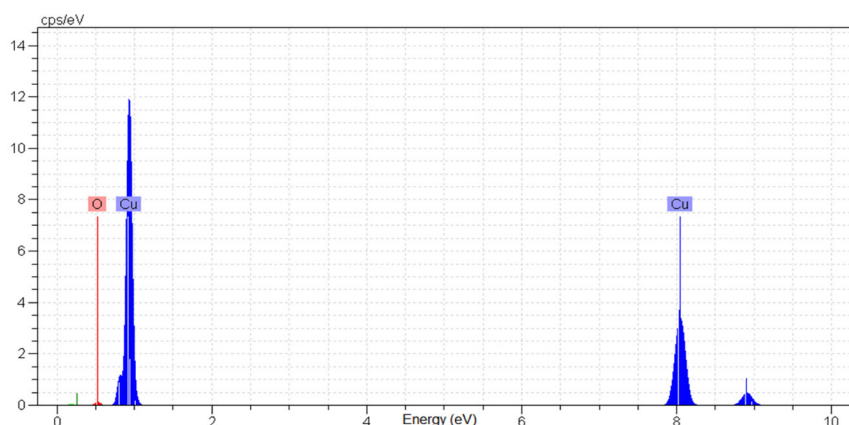
به منظور درک دقیق تأثیر دما بر نرخ خوردگی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی، مقادیر مقاومت پلاریزاسیون نمونه ها در جدول ۲ آورده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، در نمونه ی شاهد، با افزایش دما از ۲۵ به ۷۰ درجه سانتی گراد، مقاومت پلاریزاسیون بیش از ۱۰ برابر کاهش می یابد یا به عبارت دیگر سرعت خوردگی بیش از ۱۰ برابر افزایش یافته است. افزایش سرعت خوردگی با افزایش دما را می توان به افزایش سرعت نفوذ

نمودار تغییرات نرخ خوردگی (v) و راندمان بازدارندگی (IE) در غیاب و حضور غلظت های مختلف ممانعت کننده بر اساس نتایج آزمون کاهش وزن پس از ۳۰ روز غوطه وری نمونه ها در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی حاوی غلظت های مختلف MBT در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می شود که نتایج بدست آمده تطبیق خوبی با نتایج آزمون EIS داشته بطوری که راندمان بازدارندگی با افزایش غلظت ممانعت کننده افزایش یافته و به ۹۳٪ در غلظت ۹۰ ppm رسیده است. کاهش نرخ خوردگی و افزایش راندمان بازدارندگی با افزایش غلظت ممانعت کننده را می توان به افزایش جذب ممانعت کننده بر روی سطح مس و افزایش سطح پوشانیده شده توسط ممانعت کننده مربوط دانست.

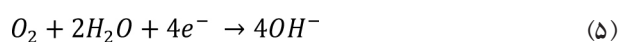
در شکل ۶ تصاویر SEM و EDS سطح نمونه های مس در شرایط مختلف نشان داده شده است. با توجه به تصاویر SEM مشاهده می شود که نمونه حاوی ممانعت کننده، سطحی صاف و مشابه نمونه شاهد (نمونه ای که فقط آماده سازی سطحی شده) داشته که بیانگر محافظت سطح مس توسط ممانعت کننده MBT در مقابل خوردگی می باشد. در صورتی که نمونه بدون ممانعت کننده دارای یک سطح خشن بوده که نشان دهنده ی خورده شدن سطح می باشد. با توجه به مقایسه نتایج آنالیز EDS برای نمونه های مسی در شرایط مختلف میبینیم که عنصر سولفور فقط بر روی سطح نمونه حاوی ۹۰ ppm MBT (تصویر ۶- ب) وجود دارد. مس وابستگی بسیار زیادی به سولفور دارد. اتم های سولفور گروه تیوکر بنیل ($C=S$) که یونیزه می شوند، می توانند برای تشکیل یک فیلم پلیمری با مس واکنش دهند. این نتایج توسط اوهساوا با مطالعات طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس و اشعه مادون قرمز بر روی سیستم های



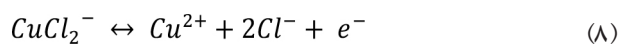
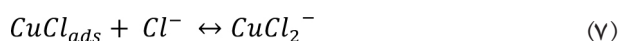
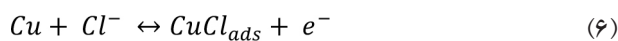
شکل ۵- نرخ خوردگی و راندمان بازدارندگی پس از ۳۰ روز غوطه وری نمونه های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی حاوی غلظت های مختلف MBT



شکل ۶ - تصاویر SEM و آنالیز EDS گرفته شده، (الف)، نمونه شاهد که فقط آماده سازی سطحی شده، (ب) و (ج) به ترتیب نمونه های حاوی ۹۰ ppm ممانعت کننده MBT و بدون ممانعت کننده پس از ۱۰ روز غوطه وری در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی



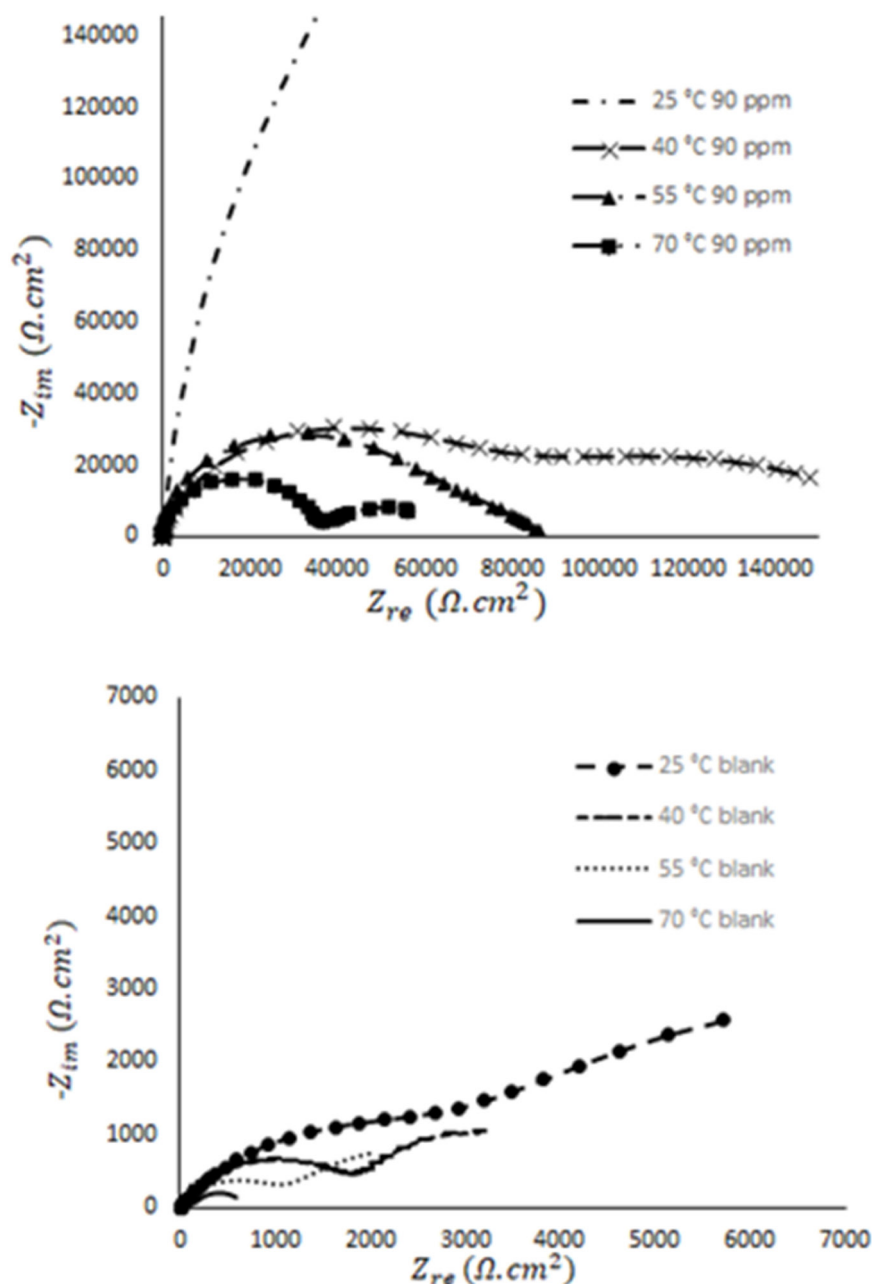
واکنش های آندی شامل انحلال مس در محلول حاوی کلر را نیز می توان بر اساس واکنش های ۶، ۷ و ۸ در نظر گرفت:



اکسیژن حل شده، افزایش نقاط موضعی فعال بر روی سطح مس و افزایش نرخ نفوذ گونه های یونی مس مرتبط دانست [۲ و ۱۲]. مکانیزم خوردگی مس در یک محلول کلریدی، شامل انحلال مس در مکان های آندی موضعی و احیای اکسیژن در نواحی کاتدی است. واکنش کاتدی مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی شامل واکنش احیای اکسیژن به صورت رابطه ی ۵ می باشد:

راندمان بازدارندگی در غلظت ۹۰ ppm ممانعت کننده MBT برای نمونه‌های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در دماهای مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، راندمان بازدارندگی MBT آنچنان تحت تأثیر قرار نگرفته و در بدترین حالت یعنی دمای ۵۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، راندمان بازدارندگی ۹۵/۵۲٪ بدست آمده است. این کاهش راندمان اندک را می‌توان ناشی از افزایش سرعت نفوذ گونه‌های یونی با افزایش دما مربوط دانست. کاهش نرخ انحلال آندی در حضور ممانعت کننده

بر اساس واکنش ۸، نرخ انحلال آندی متناسب با نرخ نفوذ CuCl_2^- به داخل محلول و یونیزه شدن آن است [۲۰ و ۲۱]. پس اینطور می‌توان گفت که افزایش دما موجب افزایش نفوذ اکسیژن حل شده می‌شود که در نهایت منجر به افزایش سرعت واکنش کاتدی خوردگی مس (واکنش ۵) می‌گردد. تأثیر دیگر افزایش دما بر افزایش نقاط موضعی فعال و افزایش نرخ نفوذ گونه‌های یونی مس است که باعث افزایش سرعت واکنش‌های آندی انحلال مس (واکنش‌های ۶ تا ۸) می‌شوند.



شکل ۷ - منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون EIS برای نمونه‌های مس در حضور ۹۰ ppm MBT و عدم حضور آن در سدیم کلرید ۳٪ وزنی

حضور مولکولهای MBT، کمپلکسهای پایدار Cu-MBT بر روی سطح مس به صورت یک لایه پیوسته شکل می گیرد که نقش حفاظتی را ایجاد می کند که با افزایش دما همچنان پایدار بوده و به خوبی توانسته است که نقش سدکنندگی خود را در برابر انحلال مس و نفوذ گونه های یونی ایفا کند.

را می توان به مسدود شدن مکان های فعال برای انجام واکنش آندی، به واسطه ی جذب مولکولهای ممانعت کننده بر روی سطح فلز مربوط دانست. یک لایه پیوسته از مولکولهای ممانعت کننده بر روی سطح مس جذب و با جلوگیری از تشکیل CuCl_2^- ناشی از انحلال مس، خوردگی مس را کاهش می دهد. لذا می توان گفت در

جدول ۲ - مقادیر مقاومت پلاریزاسیون و راندمان بازدارندگی ۹۰ ppm ممانعت کننده MBT برای نمونه های مس در محلول سدیم کلرید ۳٪ وزنی در دماهای مختلف

$T (^{\circ}\text{C})$	$R_p (k\Omega \text{ cm}^2)$ Blank specimens	$R_p (k\Omega \text{ cm}^2)$ 90 ppm	IE %
۲۵	۱۲/۶	۱۹۲۹/۶	۹۹/۳۴
۴۰	۴/۲	۱۷۷/۰۸	۹۷/۶۳
۵۵	۳/۹	۸۷/۱۱	۹۵/۵۳
۷۰	۰/۶۷	۶۸/۹	۹۹/۰۲

مراجع

- [1] M. Finšgar, 2-Mercaptobenzimidazole as a copper corrosion inhibitor: Part I. Long-term immersion, 3D-profilometry, and electrochemistry, Corrosion Science, Vol. 72, 2013, Pp. 82-9.
- [2] D. Gopi, E.S.M. Sherif, M. Surendiran, D.M. Sakila, L. Kavitha, Corrosion inhibition by benzotriazole derivatives and sodium dodecyl sulphate as corrosion inhibitors for copper in ground water at different temperatures, Surface and Interface Analysis, Vol. 47, 2015, Pp. 618-25.
- [3] K. Ramya, A. Joseph, Dependence of temperature on the corrosion protection properties of vanillin and its derivative, HMATD, towards copper in nitric acid: Theoretical and electroanalytical studies, Chemical Research, Vol. 41, 2015, Pp. 1053-77.
- [4] H. Jafari, K. Akbarzade, I. Danaee, Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 7, 2014, Pp. 1-8.
- [5] G. Tansuğ, T. Tüken, ES. Giray, G. Findikkiran, G. Siğircik, O. Demirkol, A new corrosion inhibitor for copper protection, Corrosion Science, Vol. 84, 2014, Pp. 21-9.
- [6] CW. Yan, HC. Lin, CN. Cao, Investigation of inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for copper corrosion, Electrochimica Acta, Vol. 45, 2000, Pp. 2815-21.
- [7] DQ. Zhang, LX. Gao, GD. Zhou, Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, Corrosion Science, Vol. 46, 2004, Pp. 3031-40.
- [8] K. Ramji, DR. Cairns, S. Rajeswari, Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution, Applied Surface Science, Vol. 254, 2008, Pp. 4483-93.
- [9] R. Subramanian, V. Lakshminarayanan, Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline, Corrosion Science, Vol. 44, 2002, Pp. 535-54.
- [10] N. Boulay, M. Edwards, Role of temperature, chlorine, and organic matter in copper corrosion by-product

- release in soft water, *Water Research*, Vol. 35, 2001, Pp. 683–90.
- [11] JA. Calderón, FA. Vásquez, JA. Carreño, Adsorption and performance of the 2-mercaptobenzimidazole as a carbon steel corrosion inhibitor in EDTA solutions, *Material Chemistry and Physics*, Vol. 185, 2017, Pp. 218–26.
- [12] X. Chen, W. Tian, S. Li, M. Yu, J. Liu, Effect of temperature on corrosion behavior of 3003 aluminum alloy in ethylene glycol–water solution, *Chinese Journal of Aeronautic*, Vol. 29, 2016, Pp. 1142–50.
- [13] DC. KONG, CF. DONG, K. XIAO K, X.G. LI, Effect of temperature on copper corrosion in high-level nuclear waste environment, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 27, 2017, Pp. 1431–8.
- [14] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Dafali, B. Hammouti, S. El Kadiri, Ruthenium-ligand complex, an efficient inhibitor of steel corrosion in H₃PO₄ media, *Material Letters*, Vol. 61, 2007, Pp. 1197–204.
- [15] M. Finšgar, D.K. Merl, An electrochemical, long-term immersion, and XPS study of 2-mercaptobenzothiazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution, *Corrosion Science*, Vol. 83, 2014, Pp. 164–75.
- [16] A. Ghanbari, M.M. Attar, M. Mahdavian, Corrosion inhibition performance of three imidazole derivatives on mild steel in 1 M phosphoric acid, *Material Chemistry and Physics*, Vol. 124, 2010, Pp. 1205–9.
- [17] JR. Macdonald, Power-law exponents and hidden bulk relation in the impedance spectroscopy of solids, *Electrochemical Chemistry*, Vol. 378, 1994, Pp. 17–29.
- [18] Z. Lukács, The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters, *Electrochemical Chemistry*, Vol. 432, 1997, Pp. 79–83.
- [19] M. ohsawa, H. Matsuda, Behavior of mercaptobenzothiazole on silver electrodes by surfac-enhanced raman scattering, *Chemical physics letters*, Vol. 84, Pp. 163–6.
- [20] Z. Khiati, AA. Othman, M. Sanchez-Moreno, MC. Bernard, S. Joiret, EMM. Sutter, Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 3092–9.
- [21] Z. Zhang, Q. Wang, X. Wang, L. Gao, The influence of crystal faces on corrosion behavior of copper surface: First-principle and experiment study, *Applied Surface Science*, Vol. 396, 2017, Pp. 746–53.