

تأثیر سدیم مولیبدات بر عملکرد ممانعت کنندگی بنزوتتری آزول بر خوردگی مس در آب دریای شبیه‌سازی شده

کاظم ثابت بکتی و چنگیز دهقانیان*

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۶/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱/۲۸

چکیده

سیستم‌های خنک‌کننده در نیروگاه‌ها، بخش‌های تولیدی و پالایشگاه‌ها برای کاهش گرمای سیستم‌ها و افزایش راندمان کاری به‌صورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. مس به‌علت هدایت حرارتی بالا کاربرد گسترده‌ای در سیستم‌های خنک‌کننده دارد. خوردگی مس یکی از مشکلات اصلی این صنایع است. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از روش‌های متداول برای کنترل خوردگی در سیستم‌های خنک‌کننده است. به منظور حفاظت از فلزات مختلف در سیستم‌های خنک‌کننده بازدارنده‌های مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اثر هم‌افزایی یا رقابتی بازدارنده‌ها بر یکدیگر ممکن است راندمان بازدارندگی را تحت تأثیر قرار دهد. عملکرد ممانعت‌کنندگی بنزوتتری آزول (BTA) بر خوردگی مس در آب دریا در حضور و عدم حضور سدیم مولیبدات (SM) به کمک آزمایش‌های غوطه‌وری، پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد جذب ممانعت‌کننده‌های BTA و SM به سطح مس از ایزوترم جذب لانگمیر پیروی می‌کند. مقدار انرژی جذب ممانعت‌کننده‌های BTA و SM به سطح مس به ترتیب برابر $33/88$ و $21/22$ kJ/mol - به‌دست آمد. سدیم مولیبدات با جذب سطحی باعث پایداری اکسیدهای سطح مس می‌شود که به نوبه خود اثر هم‌افزایی بر عملکرد ممانعت‌کنندگی بنزوتتری آزول دارد. عملکرد ممانعت‌کنندگی سدیم مولیبدات و بنزوتتری آزول به ترتیب به پایدار کردن اکسید سطحی مس و تشکیل کمپلکس محافظ سطحی نسبت داده شد.

کلمات کلیدی: سدیم مولیبدات، بنزوتتری آزول، خوردگی، مس، آب دریا.

مقدمه

مفید لوله‌ها و قطعات مختلف در تماس با آب خنک‌کننده می‌شود. استفاده از آب دریا که مقادیر قابل توجهی یون‌های خورنده از قبیل کلرید و سولفات دارد و همچنین وجود اکسیژن حل شده در آب باعث تشدید خوردگی می‌شود. بنابراین کنترل خوردگی در برج‌های خنک‌کننده یکی از اولویت‌های بسیاری از صنایع است.

امروزه برج‌های خنک‌کننده برای تسهیل انتقال حرارت کاربرد وسیعی پیدا کرده‌اند. کارایی برج‌های خنک‌کننده تحت تأثیر خوردگی و رسوب‌گذاری است. خوردگی باعث کوتاه شدن عمر

آب بر روی سطح فلز است. در این فرآیند، توان جایگزینی به تقابل الکترواستاتیکی بین بازدارنده و سطح فلز بستگی دارد [۹]. مکانیزم عملکرد سدیم مولیبدات برای فلزات آهنی به جذب یون‌های مولیبدات بر روی سطح و تشکیل آهن مولیبدات نسبت داده شده است [۱۱]. جذب یون‌های مولیبدات بر روی سطح باعث اشغال مکان‌های سطحی و ممانعت از تماس یون‌های خورنده با فلز شده و سرعت خوردگی کاهش می‌یابد. مطالعات اندکی در مورد بازدارندگی سدیم مولیبدات بر خوردگی مس صورت گرفته و در این مطالعات عملکرد ضعیف سدیم مولیبدات گزارش شده است [۱۲ و ۱۳]. با این وجود، تأثیر حضور سدیم مولیبدات بر عملکرد بازدارندگی بنزوتتری آزول بر خوردگی مس در محیط آبی مورد بررسی قرار نگرفته است. اشغال مکان‌های سطحی توسط یون‌های مولیبدات می‌تواند جذب بنزوتتری آزول و به‌طور کلی عملکرد بازدارندگی آن را تحت تأثیر قرار دهد. بر این اساس، این پژوهش با هدف مقایسه عملکرد ممانعت‌کنندگی بنزوتتری آزول بر خوردگی مس در حضور و عدم حضور سدیم مولیبدات صورت می‌گیرد.

روش تحقیق

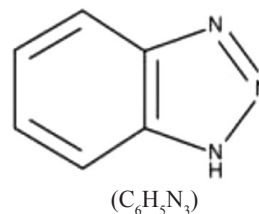
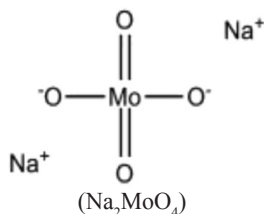
جدول ۱ ترکیب شیمیایی آب دریای مورد استفاده را نشان می‌دهد که براساس استاندارد ASTM D1141 [۱۴] تهیه شد. در این پژوهش، بنزوتتری آزول با ساختار شیمیایی $C_6H_5N_3$ و سدیم مولیبدات (Na_2MoO_4) (محصول شرکت مرک^۱ آلمان) به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی مورد استفاده قرار گرفتند. شکل ۱ ساختار شیمیایی بنزوتتری آزول و سدیم مولیبدات را نشان می‌دهد. مس خالص تجاری (درصد خلوص بیش از ۹۹٪)، تولیدی مس باهنر کرمان، برای انجام آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.

مس و آلیاژهای آن به‌علت هدایت حرارتی بالا کاربرد گسترده‌ای در سیستم‌های خنک‌کننده دارند. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از روش‌های متداول برای کاهش خوردگی در سیستم‌های خنک‌کننده است [۲ و ۱].

بنزوتتری آزول و مشتقات آن از ترکیبات آلی هستند که خواص شیمیایی و بیولوژیکی متنوعی ارائه می‌دهند. استفاده از این ترکیبات در ضدیخ و روان‌کننده‌ها، کاربرد آن‌ها به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی و همچنین استفاده به‌عنوان پیش‌سازهای دارویی از عمده‌ترین مصارف آن‌ها در صنعت است [۴ و ۳]. بنزوتتری آزول و مشتقات آن، به‌طور گسترده برای کنترل خوردگی مس و آلیاژهای مسی در محیط‌های آبی و اسیدی به کار گرفته می‌شوند [۵-۸]. همچنین استفاده از این بازدارنده در سیستم‌های چندفلزی، غیرفعال شدن سطح مس و آلیاژهای آن را به دنبال دارد که بدین ترتیب حملات خوردگی ناشی از اتصال گالوانیک دیگر فلزات به مس را کاهش می‌دهد [۵]. به منظور حفاظت از فلزات مختلف مورد استفاده در سیستم‌های خنک‌کننده بازدارنده‌های مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بدین ترتیب امکان حفاظت همزمان فلزات مختلف فراهم می‌شود [۱]. استفاده از بازدارنده‌های مختلف می‌تواند با ایجاد اثر هم‌افزایی یا رقابتی، سبب بهبود یا افت راندمان بازدارندگی شود [۹]. سدیم مولیبدات یکی از ترکیبات غیرآلی مورد استفاده برای حفاظت از فلزات آهنی در محیط‌های آبی است. این ممانعت‌کننده آندی از طریق بهبود تشکیل فیلم اکسیدی روی سطح باعث افزایش مقاومت به خوردگی فلزات مختلف در محیط‌های آبی می‌شود و از این رو کاربرد گسترده‌ای در سیستم‌های خنک‌کننده دارد [۱۰]. عملکرد بازدارنده‌ها به میزان جذب و پایداری آن‌ها بر روی سطح بستگی دارد. فرآیند جذب بازدارنده در محیط‌های آبی شامل جایگزینی مولکول‌های بازدارنده با مولکول‌های

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آب دریا مطابق با استاندارد ASTM 1148-98.

ترکیب	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	KBr
مقدار (g/L)	۲۴/۵۳	۵/۲	۱/۱۶	۰/۷	۴/۰۹	۰/۲	۰/۱

شکل ۱ ساختار شیمیایی بنزوتتری آزول (C₆H₅N₃) و سدیم مولیبدات (Na₂MoO₄).

آزمایش غوطه‌وری

قرار گرفت سپس عملیات اسید شویی برای آن‌ها صورت گرفت [۱۵]. پس از شست و شوی نمونه‌ها و خشک کردن آن‌ها، وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد و سرعت خوردگی و راندمان بازدارندگی محاسبه شد. برای بیان سرعت خوردگی از رابطه مبتنی بر ضخامت خورده شده بر میل (in) (۰/۰۰۱) در سال (mpy) استفاده شد [۱۶].

$$mpy = \frac{534W}{DAT} \quad (1)$$

در این رابطه W تقلیل وزن بر حسب میلی‌گرم، D دانسیته نمونه بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب، A سطح نمونه بر حسب اینچ مربع و T زمان آزمایش بر حسب ساعت است. تغییرات سرعت خوردگی هر یک از نمونه‌ها پس از جداسازی محصولات حاصل از خوردگی به دست آمد. راندمان بازدارندگی (μ) نیز طبق رابطه ۲ حاصل شد.

$$\mu = \frac{CR_0 - CR_{inh}}{CR_0} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه سرعت خوردگی در عدم حضور بازدارنده و سرعت خوردگی در حضور بازدارنده را نشان می‌دهد.

آزمایش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

این آزمایش با دستگاه Solartron SI 1287 در محیط آبی و در حضور و عدم حضور بازدارنده صورت گرفت. در حالتی که بررسی خوردگی هر فلز به صورت جداگانه مد نظر بود، از نمونه‌هایی آماده شده با سطح فعال ۱ cm² به عنوان الکتروود کاری استفاده گردید.

مراحل آماده‌سازی نمونه‌های فلزی با ابعاد ۳ cm × ۲ × ۰/۳ شامل سمباده زنی با ورق‌های کاربیدی (از رده ۶۰ تا ۱۰۰۰) و پولیش بود؛ که برای هر یک از نمونه‌های فلزی از سمباده‌های جداگانه استفاده شد. عملیات چربی‌زدایی با غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول استون در دمای ۲۵ °C در حمام التراسونیک انجام شد و پس از آن سطح هر یک از نمونه‌ها با آب مقطر شست و شو داده شد و خشک گردید. پس از اندازه‌گیری وزن اولیه نمونه‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم، هر یک از آن‌ها در حجم مشخصی از آب دریا و آب دریای حاوی بازدارنده غوطه‌ور شدند. به منظور بررسی تاثیر غلظت بازدارنده بر راندمان بازدارندگی، غلظت‌های مختلف بنزوتتری آزول و سدیم مولیبدات در آب دریا استفاده شد. حداقل حجم مورد استفاده برای هر سانتی متر مربع از نمونه‌ها ۳۰ mL آب دریا بود. برای غوطه‌ورسازی نمونه‌ها در الکترولیت، هر یک از نمونه‌ها توسط سیم روکش دار به گیره وصل شده و در الکترولیت قرار گرفتند. برای جلوگیری از خوردگی شیاری، قسمت اتصال نمونه به سیم روکش دار خارج از محلول الکترولیت قرار گرفت. غوطه‌وری به مدت ۱۷۰ hr و در دمای میانگین ۲۶ °C انجام شد. پس از گذشت ۱۷۰ hr از ساعت غوطه‌وری، نمونه‌ها از محلول خارج شد. به منظور جداسازی اکسیدهای ضعیف سطحی، هر یک از نمونه‌ها به مدت ۱۰ min در حمام آلتراسونیک

سطح فلز با یون‌های مولیبدات رقابت می‌کنند و این رقابت برای اشغال مکان‌های سطحی کاهش راندمان سدیم مولیبدات را سبب می‌شود [۱۷]. هر چند که افزایش غلظت سدیم مولیبدات در آب دریا به مقدار اندکی باعث کاهش سرعت خوردگی مس شده است، اما اثرگذاری آن در مقایسه با بنزوتتری آزول بسیار کمتر است. عملکرد ضعیف این بازدارنده می‌تواند مربوط به جذب ضعیف آن روی سطح باشد که توان رقابت آن با یون‌های خورنده را کاهش می‌دهد.

شکل ۳ راندمان ترکیبی بازدارنده‌ها در سه نسبت متفاوت و میزان برهم‌کنش بازدارنده‌ها بر یکدیگر را نشان می‌دهد. برهم‌کنش بازدارنده‌ها با استفاده از رابطه ۳ تعیین می‌شود [۱۸].

$$S = 1 - (\eta_{BTA} + \eta_{SM}) / 1 - \eta_{BTASM} \quad (3)$$

پارامتر η_{BTA} بیانگر بازدهی در حضور بازدارنده بنزوتتری آزول، η_{SM} نشان‌دهنده بازدهی در حضور بازدارنده سدیم مولیبدات و η_{SMBTA} بازدهی در حضور مخلوط بازدارنده‌ها می‌باشد. در هر سه نسبت ترکیبی، فاکتور تزیاید (S) مقادیر بزرگ‌تر از یک دارد که نشان‌دهنده اثر تزیایدی بازدارنده‌ها بر یکدیگر است [۱۸]. به منظور بررسی برهم‌کنش مولکول‌های جذب شونده و سطح فلز، ایزوترم جذب مورد مطالعه قرار گرفت. بر این اساس، انطباق نتایج حاصل از آزمایش غوطه‌وری با قانون ایزوترم جذب لانگمیر^۱ بررسی شد. شکل ۴ رابطه بین غلظت و میزان پوشش‌دهی بازدارنده را براساس معادله (۴) نشان می‌دهد [۱۹].

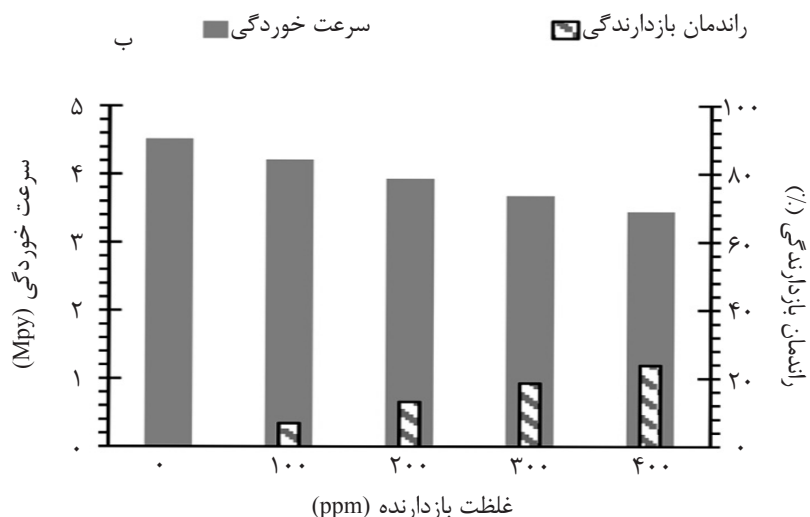
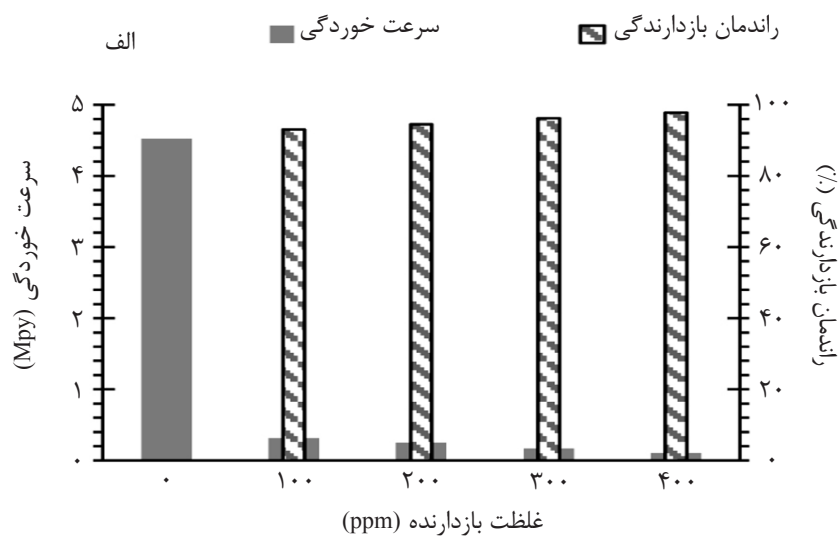
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (4)$$

در این معادله K_{ads} ثابت تعادل واکنش جذب بازدارنده است. C غلظت بازدارنده بر حسب مول بر لیتر و θ میزان پوشاندگی سطح یا راندمان بازدارندگی را نشان می‌دهد.

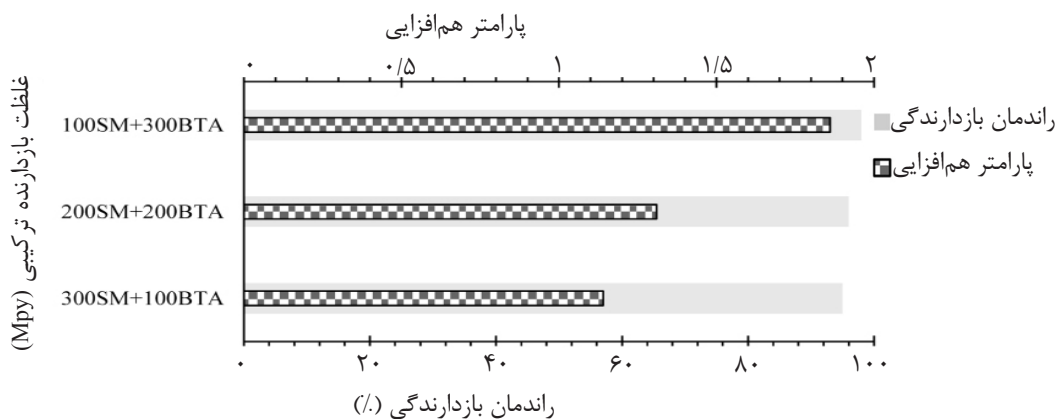
برای تکمیل سلول الکتروشیمیایی از الکتروود استاندارد کالومل به‌عنوان الکتروود مرجع و از پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی استفاده شد. بازه mV -۴۰۰ تا +۶۰۰ نسبت به پتانسیل خوردگی و سرعت روبش ۱ mV/s به‌عنوان پارامترهای دستگاهی در نظر گرفته شد. راندمان بازدارندگی نیز براساس تغییرات جریان خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده محاسبه شد [۱۷]. آزمایش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی با دستگاه Solartron SI 1260 در سلول‌های الکتروشیمیایی مشابه با آزمایش پلاریزاسیون انجام شد. محدوده فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۱۰ MHz با دامنه اغتشاش ۱۰ mV پارامترهای دستگاهی برای انجام آزمایش بودند و نتایج حاصل با استفاده از نرم‌افزار ZView ارزیابی شد. راندمان بازدارندگی، براساس تغییرات مقاومت خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده محاسبه شد [۱۸].

نتایج و بحث

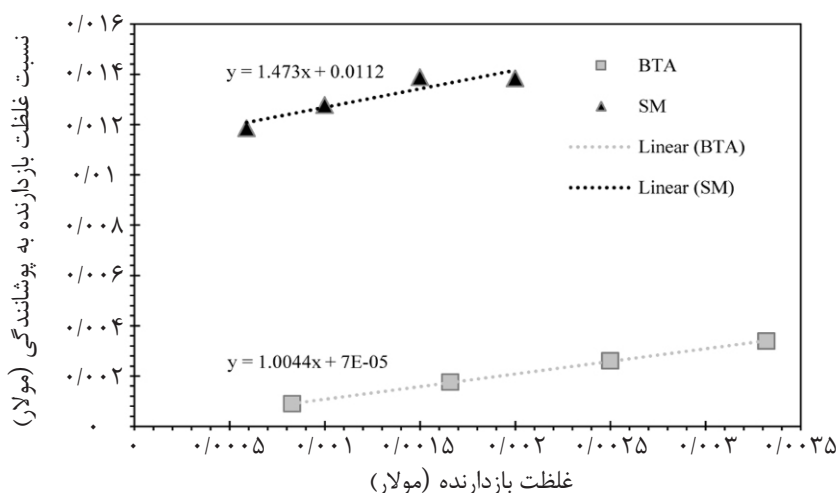
شکل ۲ تغییرات سرعت خوردگی حاصل از کاهش وزن مس غوطه‌ور شده در آب دریا در حضور مقادیر مختلف بنزوتتری آزول (BTA) و سدیم مولیبدات (SM) و همچنین راندمان بازدارندگی این ممانعت‌کننده‌ها را نشان می‌دهد. حضور بنزوتتری آزول (BTA) و سدیم مولیبدات (SM) در آب دریا کاهش سرعت خوردگی مس را به دنبال دارد و افزایش غلظت بازدارنده‌ها نیز افزایش راندمان بازدارندگی را سبب می‌شود. مقایسه راندمان بازدارندگی بنزوتتری آزول و سدیم‌مولیبدات نشان داد که بنزوتتری آزول در کنترل خوردگی مس عملکرد بسیار بهتری ارائه می‌دهد. با توجه به شکل ۲، استفاده از غلظت‌های پایین بازدارنده بنزوتتری آزول نیز خوردگی مس را بیش از ۹۰٪ کاهش می‌دهد. حضور سدیم مولیبدات و افزایش غلظت آن در آب دریا تأثیر بسیار اندکی در جلوگیری از خوردگی مس دارد. یون‌های خورنده از قبیل کلرید و سولفات برای جذب روی



شکل ۲ تغییرات سرعت خوردگی مس در آب دریا (SW) در حضور مقادیر مختلف بازدارنده (الف) بنزوتری آزول (BTA) و (ب) سدیم مولیبدات (SM).



شکل ۳ راندمان بازدارنده ترکیبی و فاکتور هم‌افزایی بازدارنده های بنزوتری آزول (BTA) و سدیم مولیبدات (SM) در جلوگیری از خوردگی مس در آب دریا.



شکل ۴ نمودار ایزوترم جذب بازدارنده های سدیم مولیبدات (BTA) و سدیم مولیبدات (SM) بر سطح مس در آب دریا.

منفی تر از -40 kJ/mol - اشتراک بار بین بازدارنده و سطح فلز (جذب شیمیایی) را نشان می دهد [۲۳]. مقادیر به دست آمده نشان می دهد که جذب BTA بیشتر به صورت شیمیایی و جذب سدیم مولیبدات بیشتر به صورت فیزیکی است. در صورتی که بنزوتری آزول و سدیم مولیبدات به طور هم زمان مورد استفاده قرار گیرند، مولکول های بنزوتری آزول که انرژی جذب منفی تری نسبت به یون های مولیبدات دارند فیلم محافظ با پایداری بیشتری تشکیل می دهند.

به منظور بررسی بهتر رفتار بازدارندگی، آزمایش های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. در این آزمایش ها رفتار بازدارندگی هر یک از ممانعت کننده ها به صورت جداگانه و ترکیبی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ نمودار پلاریزاسیون مس در آب دریا و آب دریای حاوی بنزوتری آزول، سدیم مولیبدات و ترکیب آن ها را نشان می دهد که پارامترهای حاصل از آن در جدول ۲ آورده شده است. مقایسه نمودار پلاریزاسیون مس در حضور و عدم حضور بنزوتری آزول نشان می دهد که بنزوتری آزول پتانسیل خوردگی مس را به سمت مقادیر مثبت (نجیب) جابه جا می کند و دانسیته جریان خوردگی را کاهش می دهد. ناحیه غیرفعال در شاخه آندی نمودار پلاریزاسیون به دلیل تشکیل Cu_2O بر سطح مس ایجاد می شود.

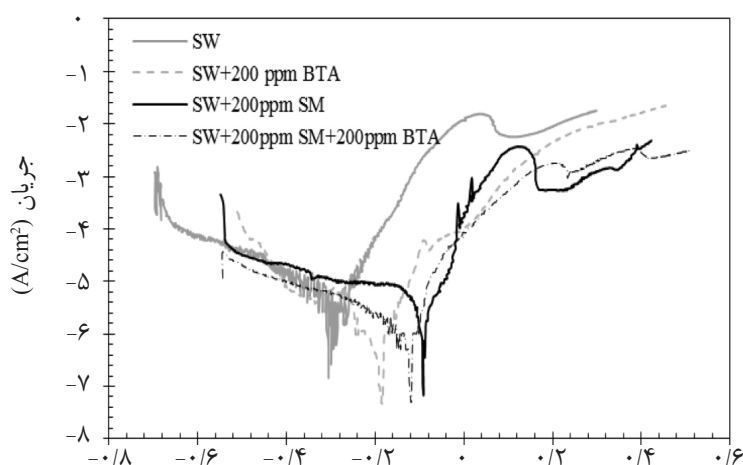
در صورتی که غلظت و میزان پوشش دهی بر طبق رابطه ۳، یک رابطه خطی داشته باشند، می توان ایزوترم جذب لانگمیر را برای جذب بازدارنده به سطح در نظر گرفت. بر این اساس، نسبت بالای انطباق برای بنزوتری آزول و سدیم مولیبدات نشان دهنده تبعیت بازدارنده از قانون جذب هم دمای لانگمیر است. بر اساس ایزوترم جذب لانگمیر، تمامی مکان های مناسب برای جذب، انرژی آزاد جذب برابری داشته و اجزای جذب شده در اشغال مکان های سطحی مستقل از یکدیگر عمل می کنند [۲۱]. بر این اساس جذب مولکول های BTA و یون های مولیبدات به سطح فلز و اشغال مکان های سطحی را می توان مستقل از دیگر اجزای جذب شده است. با به دست آوردن ثابت تعادل و طبق رابطه ۵ انرژی آزاد استاندارد جذب (ΔG_{ads}°) قابل محاسبه است.

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(K_{ads}) \quad (5)$$

در این رابطه R ثابت گازها (بر حسب J/mol.K) و T دمای آزمایش (بر حسب کلوین) است. مقادیر منفی انرژی استاندارد جذب بنزوتری آزول ($-33/88 \text{ kJ/mol}$) و سدیم مولیبدات ($-21/22 \text{ kJ/mol}$) نشان دهنده جذب خودبخودی بازدارنده ها به سطح مس است [۲۲]. مقادیر انرژی استاندارد جذب مثبت تر از -20 kJ/mol ، برهم کنش الکترواستاتیک بازدارنده و بار سطحی فلز (جذب فیزیکی) را نشان می دهد و مقادیر

جدول ۲ پارامترهای حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون مس در آب دریا در حضور بازدارنده‌های بنزوتتری‌آزول (BTA) و سدیم مولیبدات (SM)

الکترولیت	دانسیته جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)	شیب کاتدی (mV/decade)	شیب آنودی (mV/decade)	راندمان بازدارندگی (%)
آب دریا	۶/۳	-۲۹۵	۳۶۴	۶۷	-
آب دریا + ۲۰۰ ppm BTA	۰/۶۲	-۱۷۰	۳۴۰	۶۲	۹۰
آب دریا + ۲۰۰ ppm SM	۵/۰۱	-۸۴	۳۸۳	۶۲	۲۰
آب دریا + ۲۰۰ ppm BTA + ۲۰۰ ppm SM	۰/۵۴	-۱۱۵	۳۵۲	۶۶	۹۱



پتانسیل بر حسب ولت نسبت به الکتروستندارد کالومل

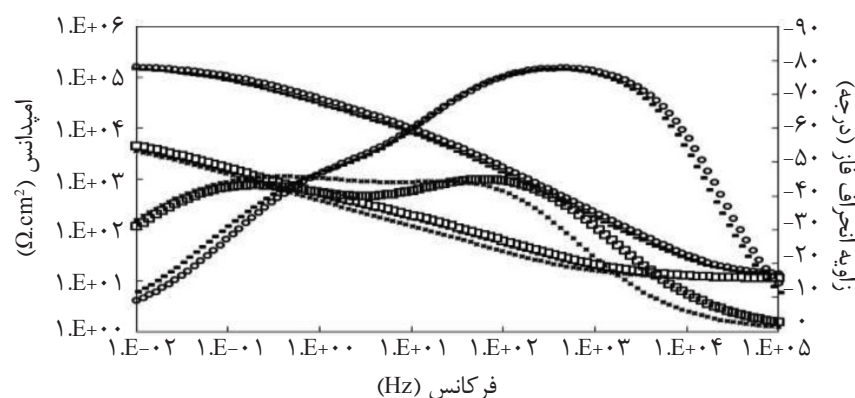
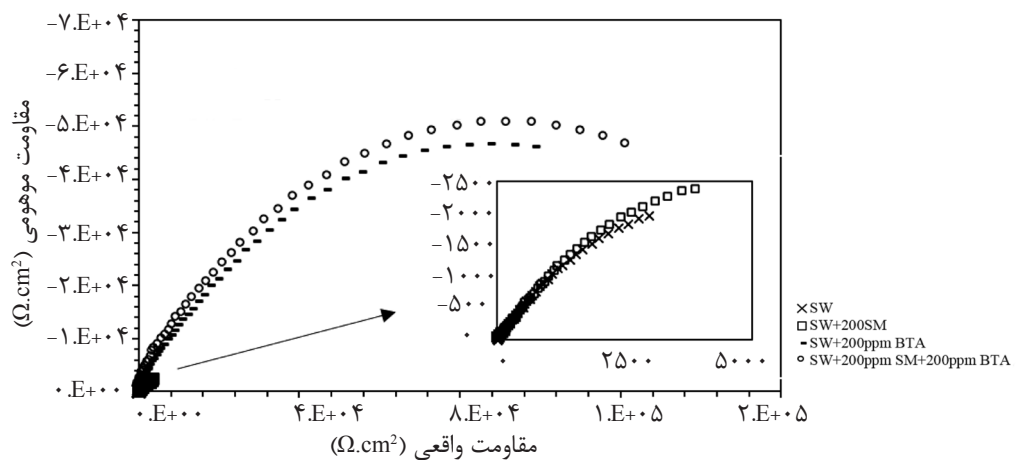
شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون مس در آب دریا در حضور بازدارنده‌های بنزوتتری‌آزول (BTA) و سدیم مولیبدات (SM)

و جلوگیری از تماس مستقیم یون‌های خورنده با سطح، سرعت خوردگی را به مقدار اندکی کاهش می‌دهد. همچنین حضور سدیم مولیبدات سبب افزایش پتانسیل انتقالی ناحیه غیرفعال-فعال شده است که از دیدگاه ترمودینامیکی می‌توان آن را به پایداری بیشتر فیلم اکسیدی غیرفعال نسبت داد [۲۵]. ژانگ و همکاران نیز به نقش مثبت سدیم مولیبدات در پایدار کردن Cu_2O اشاره کرده‌اند [۲۶]. عدم تغییر در شکل کلی منحنی پلاریزاسیون مس در حضور و عدم حضور سدیم مولیبدات نشان می‌دهد که جذب سدیم مولیبدات بر سطح مس، مکانیزم واکنش‌های کاتدی و آنودی را تغییر نداده است [۲۷]. مقایسه منحنی پلاریزاسیون مس در حضور بنزوتتری‌آزول و ترکیبی از سدیم مولیبدات و بنزوتتری‌آزول نشان می‌دهد که سدیم مولیبدات تاثیر منفی بر عملکرد بنزوتتری‌آزول نداشته و پتانسیل

این لایه‌ی اکسیدی غیرفعال به دلیل حضور یون‌های خورنده از قبیل کلرید در آب دریا تخریب می‌شود و ناحیه انتقالی فعال-غیرفعال در شاخه آنودی ظاهر می‌شود. حضور بنزوتتری‌آزول که سبب تشکیل فیلم محافظ بر سطح مس می‌شود کاهش جریان‌های آنودی را به دنبال دارد [۲۴]. جذب مولکول‌های بنزوتتری‌آزول بر سطح مس سبب تشکیل یک لایه محافظ بر مناطق اکسیدشده و اکسید نشده می‌شود که از تماس مستقیم محلول خورنده به سطح مس جلوگیری کرده و بدین ترتیب سرعت انحلال مس را به صورت چشم‌گیری کاهش می‌دهند [۵-۷]. حضور سدیم مولیبدات در آب دریا، با وجود نجیب تر کردن پتانسیل خوردگی، تغییر اندکی در جریان خوردگی مس ایجاد می‌کند. تغییر اندک در شیب کاتدی و آنودی نشان می‌دهد که سدیم مولیبدات از طریق جذب روی سطح مس

رفتار خازنی لایه دوگانه را نشان می‌دهد. عنصر فاز ثابت^۱ (CPE) دارای دو پارامتر Y و n است که Y رابطه مستقیمی با سطح فعال خوردگی داشته و n نیز به زبری سطح نسبت داده می‌شود. مقدار پارامتر n می‌تواند بین صفر و یک تغییر کند و هرچه این مقدار به یک نزدیک‌تر باشد، رفتار عنصر فاز ثابت به رفتار یک خازن ایده‌آل نزدیک‌تر می‌شود. همچنین افزایش پارامتر n می‌تواند به کاهش زبری سطح نسبت داده شود [۲۸]. R_{pl} و CPE_{pl} به ترتیب مقاومت فیلم اکسیدی تشکیل شده بر سطح مس در آب دریا و ظرفیت خازنی آن را نشان می‌دهد. مدار مورد استفاده برای تفسیر نمودار امپدانس مس در آب دریای حاوی بازدارنده‌های مختلف نیز مشابه مدار شکل ۷ است، اما در این حالت پارامترهای R_{pl} و CPE_{pl} مربوط به فیلم محافظ تشکیل شده توسط بازدارنده است.

خوردگی نسبت به زمانی که بنزوتری آزلول به تنهایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، نجیب‌تر شده است. در واقع یون‌های مولیبدات که نقش پایدارکنندگی Cu_2O را ایفا می‌کنند، برای تشکیل فیلم محافظ روی سطح با مولکول‌های بنزوتری آزلول رقابت نکرده و عملکرد آن‌ها را تحت تأثیر قرار نمی‌دهند. این رفتار مطابق با نتایج حاصل از بررسی برهم کنش بازدارنده‌ها است که اثر هم‌افزایی نشان دادند. به منظور ارزیابی بهتر رفتار بازدارندگی، آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی نیز انجام شد. شکل ۶ نمودارهای امپدانس مس در آب دریا و آب دریای حاوی بنزوتری آزلول، سدیم مولیبدات و ترکیب آن‌ها را نشان می‌دهد. برای تفسیر نمودار مس در آب دریا از مدار معادل شکل ۷ استفاده شد که پارامترهای حاصل در جدول ۳ نشان داده شده‌اند. در این مدار R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE_{dl}

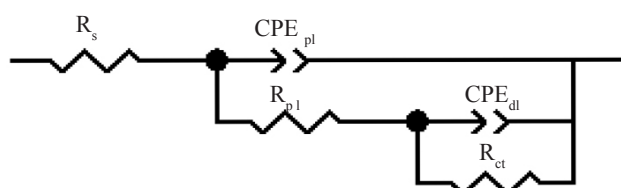


شکل ۶ نمودارهای نایکوئیست، بد و فاز حاصل از آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی مس در آب دریا (SW) در حضور بازدارنده‌های بنزوتری‌آزلول (BTA) و سدیم مولیبدات (SM)

جدول ۳ پارامترهای حاصل از همسازی نمودارهای نایکوئیست شکل ۶ با مدارهای شکل ۷.

راندمان بازدارندگی (%)	R_{ct}	CPE_{dl}		R_{pl}	CPE_{pl}		R_s	الکترولیت
		n_{dl}	Y_{dl}		n_{pl}	Y_{pl}		
-	۸۴۸۰	۰/۵۵	۶۷۵	۲۱۵	۰/۶۸	۳۷۷	۱۱/۲۱	آب دریا
۹۴	۱۵۹۳۶۰	۰/۶	۹/۶	۱۳۵۸۴	۰/۸۸	۲/۲	۱۲/۶	آب دریا + ۲۰۰ ppm BTA
۹	۹۲۷۱	۰/۵۹	۵۶۳	۴۲۰	۰/۶۵	۲۵۹	۱۱	آب دریا + ۲۰۰ ppm SM
۹۵	۱۶۷۲۸۰	۰/۶۱	۶/۸	۱۶۵۳۷	۰/۹	۱/۷	۱۳/۱	آب دریا + ۲۰۰ ppm SM + ۲۰۰ ppm BTA

$R(\Omega cm^2) - Y(\mu F.cm^{-2}.s^{n-1}) - L(H)$

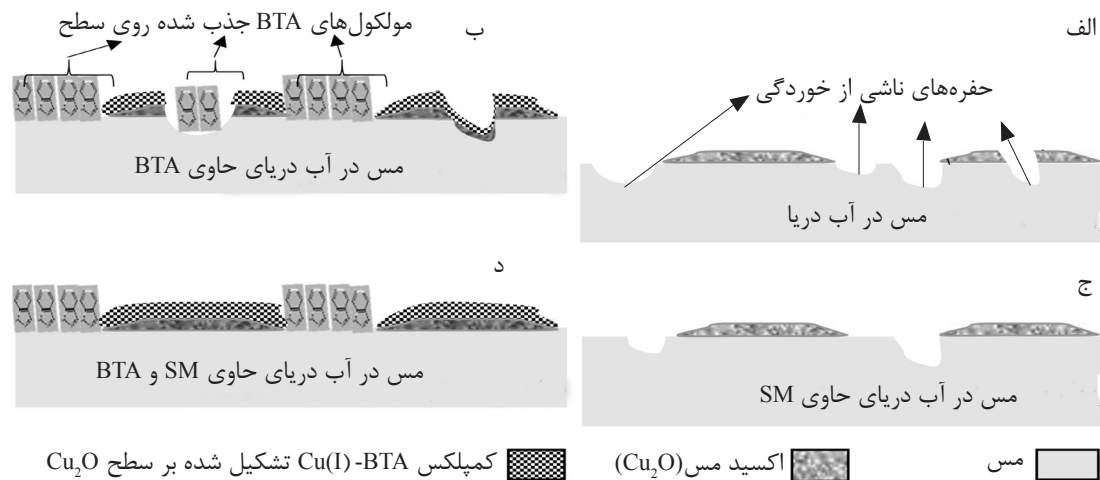


شکل ۷ مدار معادل مورد استفاده در تفسیر نمودارهای امپدانس مس در آب دریا (SW) در حضور بازدارنده‌های بنزوتتری‌آزول (BTA) و سدیم مولیبدات (SM).

سطح مس را به دنبال دارد. این رفتار بازدارندگی سدیم مولیبدات بر عملکرد مانع‌کنندگی بنزوتتری‌آزول تاثیر منفی نداشته و تا حدودی باعث بهبود آن نیز شده است [۳۰]. براساس نتایج به دست آمده در این تحقیق، برای تفسیر فرآیند خوردگی مس و عملکرد بازدارندگی مانع‌کننده‌های بنزوتتری‌آزول و سدیم مولیبدات به صورت مستقل و ترکیبی مدل شکل ۸ پیشنهاد می‌شود.

با قرار گرفتن مس در آب دریا اکسید Cu_2O بر سطح تشکیل می‌شود. تشکیل این لایه اکسیدی بر سطح مس باعث کاهش سرعت انحلال آندی مس در آب دریا می‌شود. این لایه اکسیدی در پتانسیل‌های فعال‌تر پایداری خود را از دست داده و شکستن آن باعث می‌شود سطح مس در معرض یون‌های خوردنده قرار گیرد (شکل ۸-الف). ساختار فیلم محافظی که در حضور بنزوتتری‌آزول بر سطح مس تشکیل می‌شود به شرایط سطح بستگی دارد. جذب تک لایه‌ای مولکول‌های بنزوتتری‌آزول به سطح مس از تماس مستقیم یون‌های خوردنده با سطح جلوگیری می‌کند.

حضور هر دو نوع بازدارنده در آب دریا باعث کاهش مقادیر پارامتر Y_{dl} شده است. با توجه به اینکه این پارامتر رابطه مستقیمی با سطح فعال خوردگی دارد، کاهش مقادیر این پارامتر می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل پوشش محافظ بر سطح مس باشد [۲۹]. بنزوتتری‌آزول از طریق نیتروژن موجود در حلقه آزولی با مس و اکسیدهای سطحی آن پیوند داده و یک فیلم محافظ تشکیل می‌دهد [۵]. یون‌های مولیبدات نیز با پوشش‌دهی مناطق فعال سطحی و به‌ویژه بر روی سطوح اکسیدی، مکان‌های ترجیحی جذب یون‌های خوردنده روی سطح را کاهش داده و از این طریق مقاومت انتقال بار را افزایش می‌دهد. همچنین حضور یون‌های مولیبدات در آب دریا تاثیر منفی بر عملکرد مولکول‌های بنزوتتری‌آزول برای پوشش‌دهی سطح نداشته است. کاهش چشمگیر مقادیر پارامتر Y_{dl} در حضور بنزوتتری‌آزول و ترکیبی از آن با سدیم مولیبدات نشان‌دهنده تشکیل یک فیلم محافظ بر سطح مس است که به صورت موثر راه‌های نفوذ محلول خوردنده به سطح را سد کرده است. مطابق نتایج پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی حضور سدیم مولیبدات در آب دریا پایداری لایه اکسیدی



شکل ۸ مدل پیشنهادی برای تفسیر فرآیند خوردگی مس در آب دریا و عملکرد بازدارندگی ممانعت کننده‌های بنزوتتری آزول (BTA) و سدیم مولیبدات (SM) به صورت مستقل و ترکیبی

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر سدیم مولیبدات بر رفتار بازدارندگی ممانعت کننده آلی بنزوتتری آزول بر خوردگی مس در آب دریا مورد بررسی قرار گرفت که نتایج زیر حاصل شد:

- ۱- بنزوتتری آزول (BTA) با ایجاد فیلم محافظ بر سطح، سرعت خوردگی مس در آب دریا را کاهش می‌دهد. جذب بازدارنده BTA به سطح مس در آب دریا از ایزوترم جذب لانگمیر پیروی می‌کند. مقدار انرژی استاندارد جذب BTA به سطح مس برابر $33/88 \text{ kJ/mol}$ است که نشان می‌دهد این بازدارنده بیشتر به صورت شیمیایی به سطح جذب می‌شود.
- ۲- جذب سدیم مولیبدات (SM) به سطح مس که از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند بیشتر به صورت فیزیکی است. SM با جذب روی سطح مس و اشغال مکان‌های مناسب برای جذب یون‌های خورنده، مقدار اندکی سرعت خوردگی مس را کاهش می‌دهد. همچنین حضور SM در آب دریا پایداری بیشتر لایه‌های اکسیدی سطح مس را به دنبال دارد.
- ۳- حضور SM در آب دریا و افزایش پایداری لایه‌های اکسیدی روی سطح مس، اثر هم افزایی با ممانعت کننده BTA ایجاد می‌کند.

در صورتی که بر روی سطح لایه اکسیدی Cu_2O تشکیل شده باشد، کمپلکس Cu(I)-BTA لایه اکسیدی را پوشانده و یک فیلم محافظ تشکیل می‌دهد. وجود Cu_2O بر سطح مس، جذب بنزوتتری آزول و تشکیل کمپلکس سطحی را سرعت می‌بخشد. در صورت عدم وجود اکسید سطحی، پوشش محافظ با تشکیل هم‌زمان Cu_2O و کمپلکس Cu(I)-BTA بر سطح مس ایجاد می‌گردد [۳۱] (شکل ۸-ب).

حضور سدیم مولیبدات در آب دریا و جذب آن بر سطح مس، مکان‌های سطحی برای جذب یون‌های خورنده را کاهش می‌دهد که این رفتار در نهایت افزایش پایداری لایه اکسیدی Cu_2O را به دنبال دارد (شکل ۸-ج). افزایش پایداری لایه Cu_2O نیز به نوبه‌ی خود سبب سرعت بخشیدن به تشکیل کمپلکس Cu(I)-BTA و بهبود عملکرد حفاظتی می‌شود (شکل ۸-د). بنابراین سدیم مولیبدات اثر رقابتی با مولکول‌های بنزوتتری آزول ایجاد نکرده و عملکرد حفاظتی آن‌ها را مختل نمی‌کند. حضور سدیم مولیبدات در آب دریا که افزایش پایداری لایه‌های Cu_2O روی سطح مس را به دنبال دارد سبب ایجاد اثر هم افزایی بر عملکرد ممانعت کنندگی بنزوتتری آزول می‌شود.

مراجع

- [1]. Al-Borno A., Islam M. and Khraishi R., "Multicomponent corrosion inhibitor system for recirculating cooling water systems based on Nitrite, molybdate, and inorganic phosphate," Corrosion. Vol. 45, pp. 970–975, 1989.
- [2]. Choi D. J., You S. J. and Kim J. G., "Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems," Mater. Sci. Eng. A. Vol. 335, pp. 228–235, 2002.
- [3]. Cheng C., Phipps D. and Alkhaddar R. M., "Investigation of changes in the microbial community during the biodegradation of benzotriazole," in: Built Environ. Nat. Environ. Conf. Liverpool, 2006.
- [4]. Kale R. R., Prasad V., Mohapatra P. P., Tiwari V. K., "Recent developments in benzotriazole methodology for construction of pharmacologically important heterocyclic skeletons," Monatshefte Für Chemie-Chemical Mon. Vol. 141, pp. 1159–1182, 2010.
- [5]. Finšgar M., Milošev I., "Inhibition of copper corrosion by 1, 2, 3-benzotriazole: a review," Corros. Sci. Vol. 52, pp. 2737–2749, 2010.
- [6]. Lei Y. H., Sheng N., Hyono A., Ueda M. and Ohtsuka T., "Effect of benzotriazole (BTA) addition on Polypyrrole film formation on copper and its corrosion protection," Prog. Org. Coatings. Vol. 77, pp. 339–346, 2014.
- [7]. Chen Z., Huang L., Zhang G., Qiu Y., Guo X., "Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers," Corros. Sci. Vol. 65, pp. 214–222, 2012.
- [8]. Peng S., Zhao W., Li H., Zeng Z., Xue Q. and Wu X., "The enhancement of benzotriazole on epoxy functionalized silica sol-gel coating for copper protection," Appl. Surf. Sci. Vol. 276, pp. 284–290, 2013.
- [9]. Sastri V. S., "Green corrosion inhibitors: Theory and practice," John Wiley & Sons, 2012.
- [10]. Vukasovich M. S. and Farr J. P. G., "Molybdate in corrosion inhibition—A review," Polyhedron. Vol. 5, pp. 551–559, 1986.
- [11]. Saremi M., Dehghanian C. and Sabet M. M., "The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water," Corros. Sci. Vol. 48, pp. 1404–1412, 2006.
- [12]. Farr J. P. G. and Saremi M., "Molybdate in aqueous corrosion inhibition I: effects of molybdate on the potentiodynamic behaviour of steel and some other metals," Surf. Technol. Vol. 19, pp. 137–144, 1983.
- [13]. Mustafa C. M. and Shahinoor Islam Dulal S. M., "Molybdate and nitrite as corrosion inhibitors for copper-coupled steel in simulated cooling water," Corrosion. Vol. 52, pp. 16-22, 1996.
- [14]. A. D1141-98, "Standard practice for the preparation of substitute ocean water," 2008.
- [15]. Standard A., G1-03, "Stand. Pract. Prep. Cleaning, Eval. Corros. Test Specimens," Annu. B. ASTM Stand. Vol. 3, pp. 17-25, 2003.
- [16]. Fontana M. G., "Corrosion engineering," Tata McGraw-Hill Education, 2005.
- [17]. El Din A. M. and Wang S., L., "Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate," Desalination. Vol. 107, pp. 29-43, 1996.
- [18]. Kallip S., Bastos A. C., Yasakau K. A., Zheludkevich M. L. and Ferreira M. G. S., "Synergistic corrosion inhibition on galvanically coupled metallic materials," Electrochem. Commun. Vol. 20, pp. 101-104, 2012.
- [19]. Afshari V. and Dehghanian C., "Inhibitor effect of sodium benzoate on the corrosion behavior of nanocrystalline

- pure iron metal in near-neutral aqueous solutions,* J. Solid State Electrochem. Vol. 14, pp. 1855–1861, 2010.
- [20]. Sastri V. S., *“Green corrosion inhibitors: Theory and practice,”* John Wiley & Sons, 2012.
- [21]. Singh A. K., Shukla S. K., Singh M. and Quraishi M. A., *“Inhibitive effect of ceftazidime on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution,”* Mater. Chem. Phys. Vol. 129, pp. 68-76, 2011.
- [22]. Moretti G., Quartarone G., Tassan A. and Zingales A., *“5-Amino-and 5-chloro-indole as mild steel corrosion inhibitors in 1 N sulphuric acid,”* Electrochim. Acta. Vol. 41, pp. 1971–1980, 1996.
- [23]. Atkins P., de Paula, Atkins’J. *“Physical Chemistry,”* Oxford Univ. Press., 2006.
- [24]. Rao B. V. A. and Kumar K. C., *“Effect of hydrodynamic conditions on corrosion inhibition of Cu–Ni (90/10) alloy in seawater and sulphide containing seawater using 1, 2, 3-Benzotriazole,”* J. Mater. Sci. Technol. Vol. 30, pp. 65–76, 2014.
- [25]. Nikfahm A., Danaee I., Ashrafi A. and Toroghinejad M. R., *“Effect of grain size changes on corrosion behavior of copper produced by accumulative roll bonding process,”* Mater. Res. Vol. 16, pp. 1379–1386, 2013.
- [26]. Zhang D., Goun Joo H. and Yong Lee K., *“Investigation of molybdate–benzotriazole surface treatment against copper tarnishing,”* Surf. Interface Anal. Vol. 41, pp. 164–169, 2009.
- [27]. Khaled K. F., Molecular simulation, *“Quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles,”* Electrochim. Acta. Vol. 53, pp. 3484–3492, 2008.
- [28]. Ahamad I., Prasad R., Quraishi M. A., *“Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions,”* Corros. Sci. Vol. 52, pp. 933–942, 2010.
- [29]. Liu C., Bi Q., Leyland A. and Matthews A., *“An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour,”* Corros. Sci. Vol. 45, pp. 1257–1273, 2003.
- [30]. Zheludkevich M. L., Yasakau K. A., Poznyak S. K., Ferreira M. G. S., *“Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy,”* Corros. Sci. Vol. 47, pp. 3368–3383, 2005.
- [31]. Kosec T., Merl D. K. and Milošev I., *“Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper–zinc alloys and zinc in chloride solution,”* Corros. Sci. Vol. 50, pp. 1987–1997, 2008.