

## مشتق بنزیمیدازول بعنوان بازدارنده‌ی خوردگی فاز بخار بر روی فلز مس

مهدی رحمانیان<sup>۱</sup>، امین هادی<sup>۱</sup>، وحید مجاور برآبادی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> خراسان رضوی، خواف، منطقه معدنی سنگان، شرکت صنایع معدنی فولاد سنگان

### چکیده

تأثیرگذاری ترکیب ۲-آمینوبنزیمیدازول بعنوان بازدارنده‌ی فاز بخار روی خواص خوردگی فلز مس به کمک تست بازدارندگی فرار مورد بررسی قرار گرفت. تست‌های الکتروشیمیایی شامل تکنیک‌های الکتروشیمیایی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل در محیط ۳/۵٪ کلرید سدیم و محدوده غلظتی مختلف و دمای ۲۹۸ کلوین صورت پذیرفت. نتایج این تست‌ها نشان داد که ترکیب فوق بازدارنده‌ی فاز بخار موثری برای خوردگی اتمسفری فلز مس می‌باشد. با افزایش غلظت ۲-آمینوبنزیمیدازول، میزان حفاظت از این فلز هم در محیط اتمسفری و هم در محلول خورنده افزایش یافته است.

**کلمات کلیدی:** تست بازدارندگی فرار، پلاریزاسیون تافل، امپدانس الکتروشیمیایی، بازدارنده فاز بخار.

<sup>1</sup> mehdi.rahmanian@yahoo.com

## مقدمه

خوردگی اتمسفری ایجاد شده در تجهیزات انبار شده و یا بطور موقت از خط تولید کنار گذاشته شده و نیز قطعات در هنگام حمل و نقل، مشکلات بسیاری را به وجود می آورد. اتمسفر، حاوی میزانی از رطوبت می باشد که به علت نوسان دمایی بین روز و شب، به صورت شبنم بر روی تجهیزات، تعریق و موجب خوردگی فلزات و اتصالات الکتریکی می شود. بازدارنده های خوردگی فاز بخار<sup>۱</sup> به دلیل دارا بودن فشار بخار مناسب روی سطوح فلزی قرار گرفته و آنها را از خوردگی اتمسفری مصون می دارند [۱]. این ترکیبات یا مستقیماً بر روی سطح فلز جذب می شوند و یا در لایه میعان یافته بر روی سطح فلز انحلال پیدا می کنند [۱،۲]. بازدارنده های خوردگی فاز بخار بر خلاف پوششهای موقت محافظ خوردگی مانند گریس، نیازی به زدودن مجدد نداشته و بصورت لایه ای در حد مولکول، عمل بازدارندگی خوردگی را انجام می دهد [۳،۲]. نفوذ به تمام قسمتهای غیر قابل دسترس در قطعات و تجهیزات و عمل بازدارندگی خوردگی از امتیازات ویژه ی این تکنیک است [۴،۵].

سه گروه ترکیبات آلی شامل مواد حاوی اتمهای اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، فسفر، باندهای چندگانه و حلقه های آروماتیک به عنوان بازدارنده های خوردگی مس مطرح می باشند [۷،۸،۶،۴]. جفت الکترونهاى اتمهای غیرمشابه و باندهای درهم آمیخته می توانند فیلمی که بر روی سطح فلز جذب شیمیایی شده باشد را تشکیل بدهند و بعلاوه پیوندهای اشتراکی این نوع اتمها عامل کارآیی بازدارنده می شود که به ترتیب از فسفر به گوگرد و نیتروژن و اکسیژن افزایش می یابد [۴]. ترکیبات آمینی با اندازه ی مولکولی بزرگ و تعداد اتم نیتروژن زیاد در مولکولهایشان، پوشش دهی سطح فلز بالا و در نتیجه بازدارندگی خوبی را به دنبال دارند [۷،۹].

در میان مشتقات بنزیمیدازول مشتق مورد استفاده در این تحقیق دوستدار محیط زیست می باشد.

## روش تحقیق

در آزمایشات از بازدارنده ی ۲-آمینوبنزیمیدازول، نمک طعام، اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک و گلیسرین استفاده شد. فلز مورد بررسی در آزمایشات، مس خالص کاتدی بود. برای بررسی الکترو شیمیایی میزان خواص بازدارندگی ترکیب مذکور، محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم این ترکیب در غلظتهای مختلف تهیه شد و مورد بررسی قرار گرفت. آماده سازی نمونه ها توسط سمباده ۲۲۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ صورت گرفت. مدل دستگاه طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل EG&G Instruments model 263A بود. تست EIS در حالت پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس

<sup>۱</sup> . Volatile Corrosion Inhibitor(VCI)

<sup>۲-۱۰</sup> تا ۱۰۵ هرتز با الکتروود کمکی پلاتین انجام شد. برای مطالعات پلاریزاسیون تافل نیز سرعت روبش برای نمونه مس یک میلی ولت بر ثانیه در نظر گرفته شد. قبل از شروع تست به نمونه مس، ۶۰ دقیقه برای رسیدن به حالت پایداری زمان داده شد سپس آزمایشات در دمای محیط انجام شد.

برای انجام آزمایش کاهش وزن، نمونه ها با ترازوی با دقت ۰/۱ میلی گرم وزن شدند. ظرف تست<sup>۱</sup> طراحی شده توسط این گروه تحقیقی در شکل ۱ آورده شده است.

برای ایجاد رطوبت از مخلوط آب و گلیسرین ۱۱٪ وزنی استفاده شد تا رطوبت ۹۰٪ تامین گردد. همچنین سیکل حرارتی ۲۴ ساعته شامل قرار دادن ظرف به مدت ۳ ساعت در دمای ۵ درجه و بلافاصله به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۵ درجه، ۲ ساعت در دمای ۵ درجه و در انتها ۱۶ ساعت در دمای ۵۵ درجه سلسیوس بود.

در پایان تست محصولات خوردگی با مخلوط ۱۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک + ۹۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۳ دقیقه در دمای محیط و در دستگاه آلتراسونیک برداشته شده و بعد از بیرون آوردن از محلول به کمک آب مقطر شستشو داده شده و در هوای آزاد خشک و توزین شدند. با وزن کردن مجدد این قطعه، مقدار کاهش وزن نمونه محاسبه شد و برای هر نمونه توزین انجام گرفت.

## نتایج و بحث

### ۱- نتایج حاصل از پلاریزاسیون تافل

منحنی پلاریزاسیون تافل مس در غیاب و حضور بازدارنده در غلظت‌های مختلف در دمای محیط در شکل ۲ ارائه شده است.

مقادیر پارامترهای الکتروشیمیایی همچون پتانسیل و جریان خوردگی، شیب تافل واکنش آندی-کاتدی و درصد کارایی بازدارنده با استفاده از فرمول (۱) در حضور و غیاب بازدارنده در جدول ۱ ارائه شده است.

$$\text{Inhibition efficiency (\% IE)} = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(i)}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه،  $I_{\text{corr}}$  و  $I_{\text{corr}}(i)$  به ترتیب دانسیته ی جریان خوردگی در غیاب و حضور بازدارنده می باشد.

<sup>1</sup>. Chamber test

در شکل ۲ به وضوح دیده می شود که افزودن بازدارنده، مقدار جریان خوردگی را کاهش داده و پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت شیفته یافته است. با افزایش هرچه بیشتر غلظت بازدارنده خط آندی بیشتر تحت تاثیر قرار گرفته و جریان آندی مقدار بیشتری کاهش یافته است. بیشینه ی کارآیی بازدارنده در غلظت ۰/۰۲ مولار اتفاق میفتد و با افزایش غلظت، تاثیر بازدارنده کاهش می یابد. در این منحنی در مقادیر بالاتر از ۰/۰۰۵ مولار بازدارنده، شیب خط آندی بطور کاملاً مشخصی افزایش یافته که در نتیجه این افزایش، الکتروود کاری زودتر پلاریزه شده و شدت جریان خوردگی کاهش یافته است. از طرفی با افزایش غلظت بازدارنده، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت شیفته پیدا کرده است پس می توان گفت بازدارنده ی مصرفی از نوع آندی می باشد.

## ۲- نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی نایکوئیست در غیاب و حضور بازدارنده در غلظتهای مختلف در شکل ۳ آورده شده اند. با افزایش غلظت بازدارنده قطر نیم دایره ها به دلیل افزایش ظرفیت خازنی افزایش یافته و تمامی نیم دایره ها در حضور بازدارنده بصورت ناقص در آمده اند. کاهش میزان بازدارندگی در غلظت ۰/۰۴ مولار با کاهش قطر حلقه ی نایکوئیست نسبت به حلقه ی ۰/۰۲ مولار به خوبی خودش را نشان داده است. برای آنالیز رفتار الکتروشیمیایی خوردگی در حضور بازدارنده، مدار معادلی در شکل ۴ آورده شده است که پارامترهای به دست آمده از این مدار معادل در جدول ۲ آورده شده اند.

کارآیی بازدارنده ها به کمک معادله ی (۲) محاسبه می شود:

$$I.E \% = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct}}{R_{ct(inh)}} \times 100 \quad (2)$$

که در این رابطه،  $R_{ct}$  و  $R_{ct(inh)}$  به ترتیب مقاومت انتقال بار در حضور و غیاب بازدارنده می باشد. اطلاعات جدول ۳ نشان می دهد با افزایش غلظت بازدارنده، مقاومت در برابر انتقال بار افزایش و مقدار ظرفیت به صورت غیر خطی کاهش یافته است. این کاهش را می توان به افزایش ضخامت لایه ی دوگانه ی الکتریکی در نتیجه جذب مولکول های بازدارنده روی سطح فلز نسبت داد. همچنین مقدار  $n_a$  که مرتبط با عنصر فاز ثابت جذب می باشد ۰/۹۳-۰/۸ بوده که نشان دهنده ی همگن بودن لایه ی جذب شده بر روی سطح نمونه می باشد. البته در غلظت ۰/۰۴ مولار، این پارامتر به ۰/۴۳ می رسد که همین امر دلیل کاهش بازدارندگی در این غلظت می باشد. همچنین مقدار  $n_{dl}$  که به ظرفیت لایه ی دوگانه در فصل مشترک الکتروود و الکترولیت بر می گردد، بیانگر سطح همگن می باشد [۱۰].

### ۳- نتایج حاصل از تست کاهش وزن

پس از شستشوی نمونه ها و توزین مجدد ، میزان کاهش وزن به دست آمده ، جهت محاسبه میزان کارآیی بازدارنده ها از رابطه ی (۳) استفاده گردید:

$$E_c = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_i}{\Delta m_0} \times 100 \quad (3)$$

که در این رابطه،  $\Delta m_0$  و  $\Delta m_i$  به ترتیب کاهش وزن نمونه ها در غیاب و حضور بازدارنده می باشد. همچنین سرعت خوردگی نمونه ها بر حسب mils بر سال (mpy) بر اساس رابطه ی (۴) محاسبه شد:

$$\text{Corrosion rate (mpy)} = \frac{534 W}{D A T} \quad (4)$$

در این رابطه، W کاهش وزن بر حسب میلی گرم، D دانسیته نمونه بر حسب گرم بر سانتی مکعب، A سطح نمونه بر حسب سانتی مترمربع و T زمان در معرض گذاشتن نمونه ها بر حسب ساعت می باشد. این نتایج در جدول ۳ آورده شده است. با افزایش غلظت بازدارنده، میزان سرعت خوردگی بطور قابل توجهی کاهش می یابد.

شکل ۵ تصاویر نمونه ها در غیاب و حضور بازدارنده در غلظتهای مختلف را پس از اتمام سیکل حرارتی نشان می دهد. مقدار کدری و سیاهی که در نمونه ی شاهد مشاهده می شود با افزایش مقدار بازدارنده کاهش یافته و سطحی صاف و صیقلی یافته است.

### نتیجه گیری

- ۱- ترکیب ۲-آمینوبنزیمیدازول خواص بازدارندگی خوبی را در محیط آبی خورنده برای فلز مس به دنبال دارد.
- ۲- بررسی خواص بازدارندگی این ترکیب به کمک تست کاهش وزن نشان داد این ترکیب، بازدارنده فاز بخار مناسبی برای فلز مس در مقابل خوردگی اتمسفری می باشد.
- ۳- با افزایش غلظت ۲-آمینوبنزیمیدازول از میزان کدری فلز مس و همچنین تشکیل اکسیدهای فلزی بر روی سطح این فلز به مقدار زیادی کاسته شد.
- ۴- میزان کارآیی این ترکیب به عنوان بازدارنده در محیط آبی خورنده در مورد فلز مس خیلی خوب ارزیابی شد.
- ۵- تاثیر این بازدارنده بر روی شاخه ی آندی بیشتر بوده و از طرفی میزان پتانسیل خوردگی را به سمت مقادیر مثبت شیفتمی دهد، از این لحاظ می توان گفت که این بازدارنده آندی می باشد.

۶- این روش به دلیل کاربرد آسان، هزینه ی پایین اجرا، همیشه آماده ی استفاده بودن سیستمهای در حال حفاظت یا به عبارتی دیگر عدم نیاز به زمان آماده سازی تجهیزات برای استفاده ی مجدد، آلودگی کم محیط زیست و تجهیزات مورد حفاظت و... بسیار مقرون به صرفه می باشد.

#### مراجع

- [1] B. Bavarian, L. Reiner; "Application of Vapor Phase Corrosion Inhibitors for the Contaminated Environments"; CORTEC Corporation, 2018.
- [2] U. Rammelt, S. Koehler, G. Reinhard; "Use of vapor phase corrosion inhibitors in packages for protecting mild steel against corrosion", J. Corrosion Science, 2009, Vol. 51, Germany, pp.921-925.
- [۳] رمضانعلی طاهری، سعیدرضا ا... کرم، "کاربرد بازدارنده های خوردگی فرار در صنایع دریایی"، هفتمین همایش صنایع دریایی، انجمن مهندسی دریایی ایران، ۱۳۸۴.
- [4] X. Wang, Y. Wan, Y. Zeng, Y. Gu; "Investigation of Benzimidazole Compound as a Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution", J. Electrochemical Science, 2012, Vol. 7, pp.2403-2415.
- [5] H. Kumar, V. Yadav; "BIA, DPA, MBTA and DMA as Vapor Phase Corrosion Inhibitors for Mild Steel under different Atmospheric Conditions", International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 2014, Vol. 1, pp.52-66.
- [6] K. Shinato, A. Amenay, Y. jin; "corrosion protection of copper and copper alloys in different corrosive medium using environmentally friendly corrosion inhibitors", corros rev, 2020, Vol. 38, pp.101-109.
- [7] Z. Tasic, B. Mihajlovic, t. Simonovic, B. Radovanovic, M. Antonijevic; "electrochemical and Dft studies of brass corrosion inhibition in 3% NaCl in the presence of environmentally friendly compounds", Nature research, 2019, Vol. 9:16084.
- [8] Z. Mas'ud, N. Darmawan, J. Dawolo, Y. Apriliyanto; "Fatty Amidine as Copper Corrosion Inhibitor", Journal of Chemistry, 2020, Article ID 1092643.
- [9] Z. Tasic, B. Mihajlovic, t. Simonovic, B. Radovanovic, M. Antonijevic; "ibuprofen as a corrosion inhibitor for copper in synthetic acid rain solution", Nature research, 2019, Vol. 9:14710.

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز تافل در حضور و عدم حضور بازدارنده در دمای محیط

غلظت بازدارنده (مولار)	ویژگی مورد بررسی	۰	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۴
$I_{corr} (\mu A/cm^2)$		۰/۸۱	۰/۴۸	۰/۲۱	۰/۲۱	۰/۰۱۴	۰/۰۴
$E_{corr} (mv)$		-۲۶۰	-۲۸۳	-۲۷۷	-۲۵۷	-۲۲۱	-۱۸۶
$\beta_{An}$		۳۶	۳۸	۴۰	۵۶	۴۹	۳۶
$\beta_{Ca}$		۴۶	۷۰	۵۴	۶۰	۶۱	۳۶
$R_p (k\Omega)$		۷۴۲/۲۶	۱۸۰/۴۵	۲۲۰/۱۰	۴۷۵/۱۰	۲۳۸/۱۵	۹۹۱/۵۹
کارآیی بازدارنده		---	۴۰/٪۸	۶۹/٪۸۳	۶۹/٪۹	۹۸/٪۲	۹۵/٪۵

جدول ۲- مقادیر به دست آمده از مدار معادل منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی در غیاب و حضور

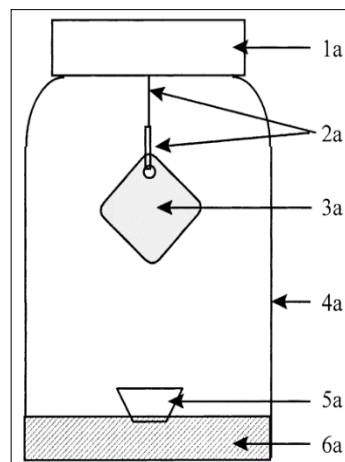
بازدارنده

غلظت (مولار)	ویژگی مورد بررسی	۰	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۴
$R_s(Ohms)$		۱۸/۵۶	۱۳/۳۷	۱۲/۶۶	۹/۷۹	۱۳/۴۸	۰/۰۳
$(CPE)_a (S.sec^n)$		$۱/۶۶ * ۱۰^{-۵}$	$۲/۲۰ * ۱۰^{-۶}$	$۱/۶۵ * ۱۰^{-۵}$	$۱/۹۸ * ۱۰^{-۶}$	$۴/۳۴ * ۱۰^{-۷}$	$۱/۳۵ * ۱۰^{-۶}$
Freq Power, na [0<n<1]		۰/۸۰	۰/۸۰	۰/۸۰	۰/۹۳	۰/۸۰	۰/۴۴
$R_a(Ohms)$		$۱/۹۷ * ۱۰^۴$	۶۵۵۱	۸۸۸۵	۳۲۳۰	$۶/۱۸ * ۱۰^۵$	۱۲/۱۷
$(CPE)_{dl} (S.sec^n)$		$۶/۴۴ * ۱۰^{-۵}$	$۱/۲۵ * ۱۰^{-۳}$	$۶/۰۵ * ۱۰^{-۶}$	$۹/۵۷ * ۱۰^{-۵}$	$۱/۹۴ * ۱۰^{-۵}$	$۶/۴۵ * ۱۰^{-۷}$
Freq Power, ndl [0<n<1]		۰/۸۰	۰/۸۰	۰/۸۰	۰/۴۳	۰/۸۰	۰/۹۶
$R_{ct} (Ohms)$		$۳/۴۳ * ۱۰^۴$	$۳/۳۹ * ۱۰^۴$	$۱/۵۴ * ۱۰^۴$	$۹/۹۱ * ۱۰^۴$	$۲/۸۹ * ۱۰^۶$	$۸/۴۶ * ۱۰^۵$

جدول ۳- نتایج تست کاهش وزن در غیاب بازدارنده و حضور بازدارنده (نتایج حاصل ۳ بار تست می باشد)

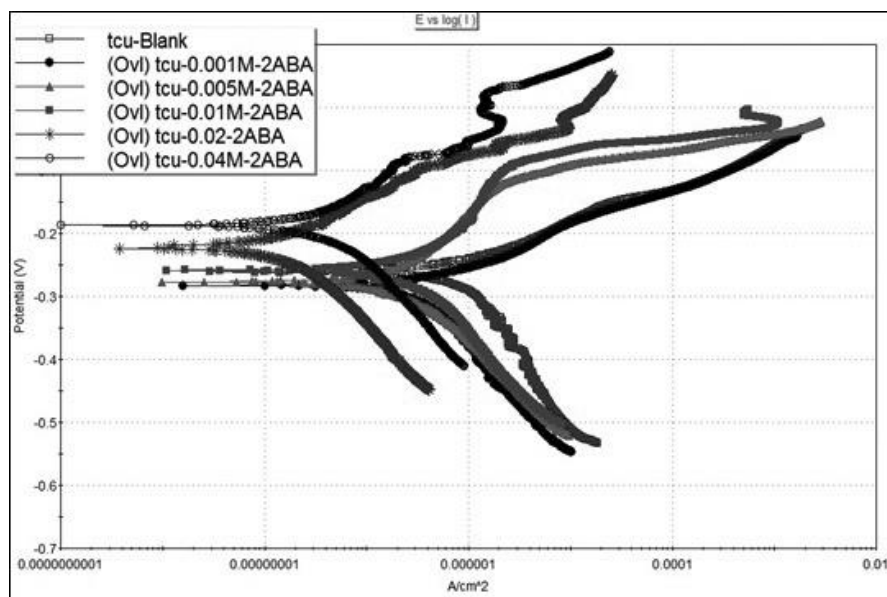
درصد کارآیی بازدارنده	میزان پوشش دهی	سرعت خوردگی	سطح در تماس	کاهش وزن	غلظت بازدارنده
( $\eta$ )	( $\theta$ )	(mpy)	( $\text{cm}^2$ )	( $10^{-4} \text{ gr}$ )	(M)
		۰/۲۲۸	۳۷/۰۶	۳۴	۰
۳۱/۳۵	۰/۳۱	۰/۱۵۴	۳۷/۶۵	۲۳/۳۴	۰/۰۰۱
۴۵/۰۹	۰/۴۵	۰/۱۲۴	۳۷/۰۶	۱۸/۶۷	۰/۰۰۵
۵۲/۹۴	۰/۵۳	۰/۱۰۴	۳۷/۶۵	۱۶	۰/۰۱
۶۹/۵۹	۰/۷۰	۰/۰۷۰	۳۶/۶	۱۰/۳۴	۰/۰۲
۷۱/۵۶	۰/۷۲	۰/۰۶۴	۳۸/۱۱	۹/۶۷	۰/۰۴

1a	درپوش
2a	ریسمان پلاستیکی
3a	نمونه آزمایش
4a	ظرف شیشه ای
5a	ظرف بشقابی شکل برای نگه داشتن بازدارنده
6a	مخلوط آب و گلیسرین

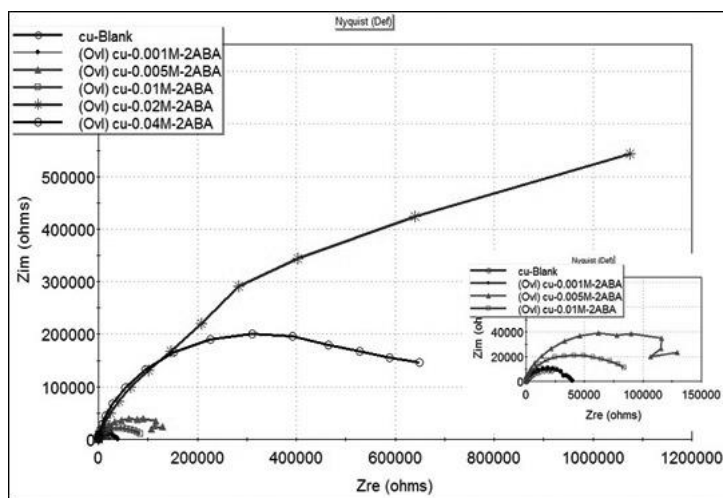


شکل ۱- ظرف تست کاهش وزن در فاز بخار

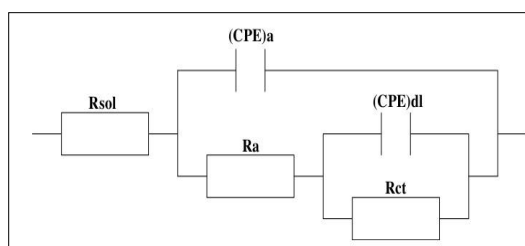




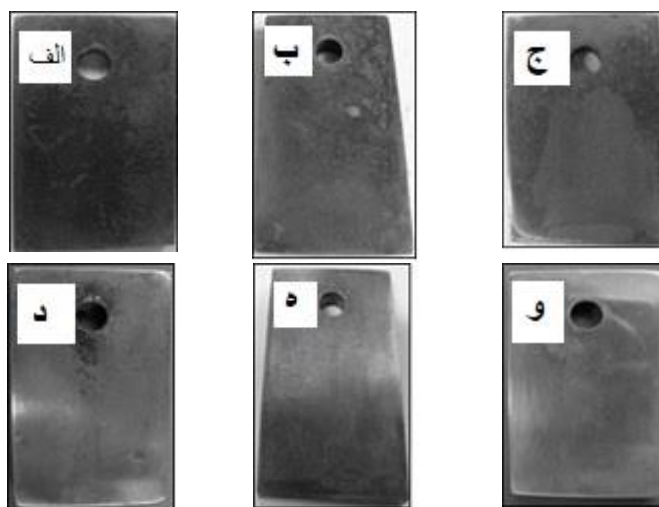
شکل ۲- منحنی تافل در غیاب و حضور بازدارنده در غلظت‌های مختلف در مدت ۱ ساعت غوطه وری در دمای محیط



شکل ۳- منحنی نایکوئیست در غیاب و حضور بازدارنده در غلظت‌های مختلف در مدت ۱ ساعت غوطه وری در دمای محیط



شکل ۴- مدار معادل منطبق بر طیف های امپدانس الکتروشیمیایی در غیاب بازدارنده



شکل ۵- تصویر نمونه پس از سیکل حرارتی تست کاهش وزن (الف) بدون بازدارنده، (ب) در حضور ۰/۰۰۱ مولار، (ج) در حضور ۰/۰۰۵ مولار، (د) در حضور ۰/۰۱ مولار، (ه) در حضور ۰/۰۲ مولار بازدارنده و (و) در حضور ۰/۰۴ مولار بازدارنده



شکل ۴- تعداد ۲ عدد غلتک تحقیقاتی با متریال متفاوت تولید شده جهت استفاده در خط تولید را نشان می دهد.