



مطالعه رفتار بازدارندگی بنزوتری آزل برای کنترل خوردگی در محیط‌های خورنده

سحر عبداللهی باغبان^۱، منوچهر خراسانی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۱/۲۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۰۶/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۷/۰۶/۳۱

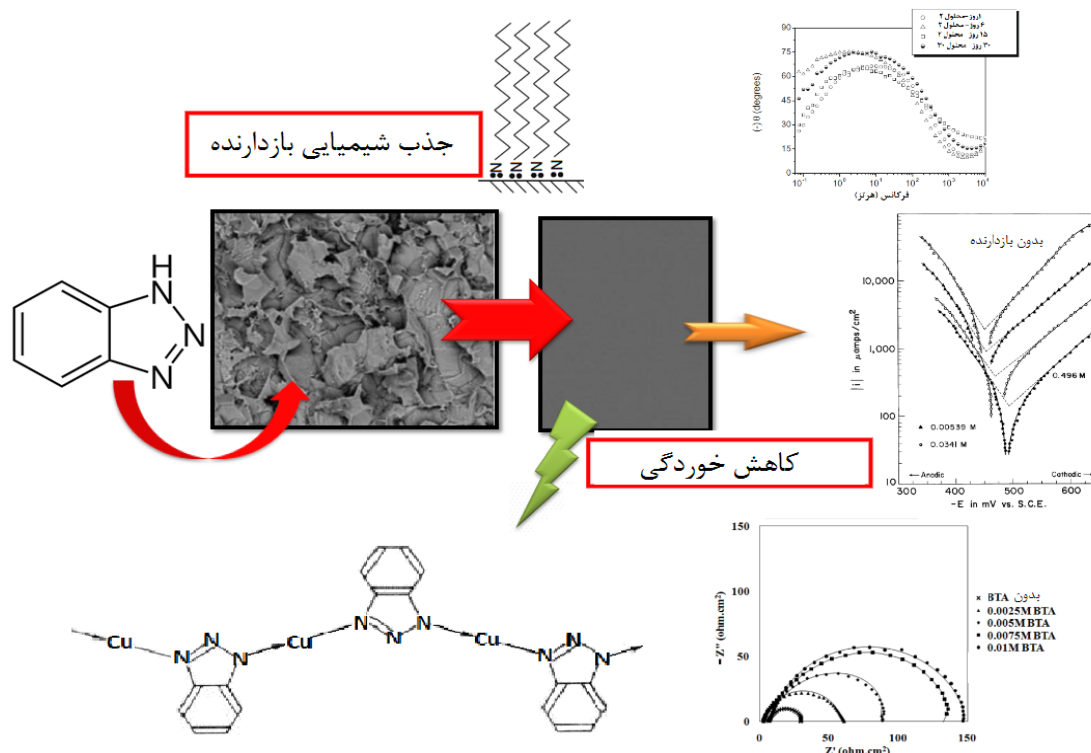
چکیده

یکی از روش‌های مهم کنترل خوردگی در محیط‌های گوناگون، استفاده از بازدارنده‌هایی نظیر نیترات‌ها و کرومات‌هاست. یافتن ترکیبات جایگزین برای این ترکیبات، بنا به دلایل زیست محیطی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. بنزوتری آزل و خانواده‌ی آزل‌ها یکی از این جایگزین‌ها به شمار می‌روند که به طریق شیمیایی و با اشتراک‌گذاری جفت الکترون ناپیوندی اتم نیتروژن با اوربیتال خالی فلز، روی سطح جذب شیمیایی می‌شوند و از انحلال و خوردگی آن جلوگیری می‌کنند. در این مقاله‌ی مروری، خلاصه‌ای از مطالعات صورت گرفته بر روی رفتار بازدارندگی این ترکیب شیمیایی بر خوردگی فلزاتی مانند مس و فولاد در محیط‌های اسیدی (حاصل از اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک) و بازی گزارش شده است. مطالعات نشان می‌دهند که این ترکیب به دلیل داشتن توانایی تشکیل کمپلکس‌های فلزی و رسوبات نامحلول تک‌لایه (در مقیاس مولکولی و کمتر از ۵۰ آنگستروم) بر روی سطح فلز، خاصیت بازدارندگی بسیار بالایی در تمامی محیط‌ها دارد. این ترکیب در محیط‌های اسیدی رفتار بازدارنده‌ی مختلط و در محیط‌های بازی رفتار بازدارنده‌ی آندی، را از خود نشان می‌دهد. افزایش غلظت این ترکیب تا مقدار بهینه، موجب کاهش چگالی جریان خوردگی می‌شود و افزایش بیش از حد آن، تاثیری در کاهش نرخ خوردگی ندارد. وجود هرگونه ناخالصی در محیط خورنده، با توجه به ایجاد رقابت بین مولکول‌های بنزوتری آزل و ناخالصی بر سر جذب در مناطق فعال فلز، می‌تواند تاثیرات چشمگیری در عملکرد بازدارندگی آن داشته باشد.

واژه‌های کلیدی

بازدارنده‌ی جذب شونده بر روی سطح، خوردگی، بنزوتری آزل، جذب شیمیایی، بازدارنده‌ی آندی، بازدارنده‌ی مخلوط.

چکیده تصویری



Corrosion Inhibitory Behavior Study of Benzotriazole in Corrosive Environment

Sahar Abdollahi Baghban, Manouchehr Khorasani*

Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic),
P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

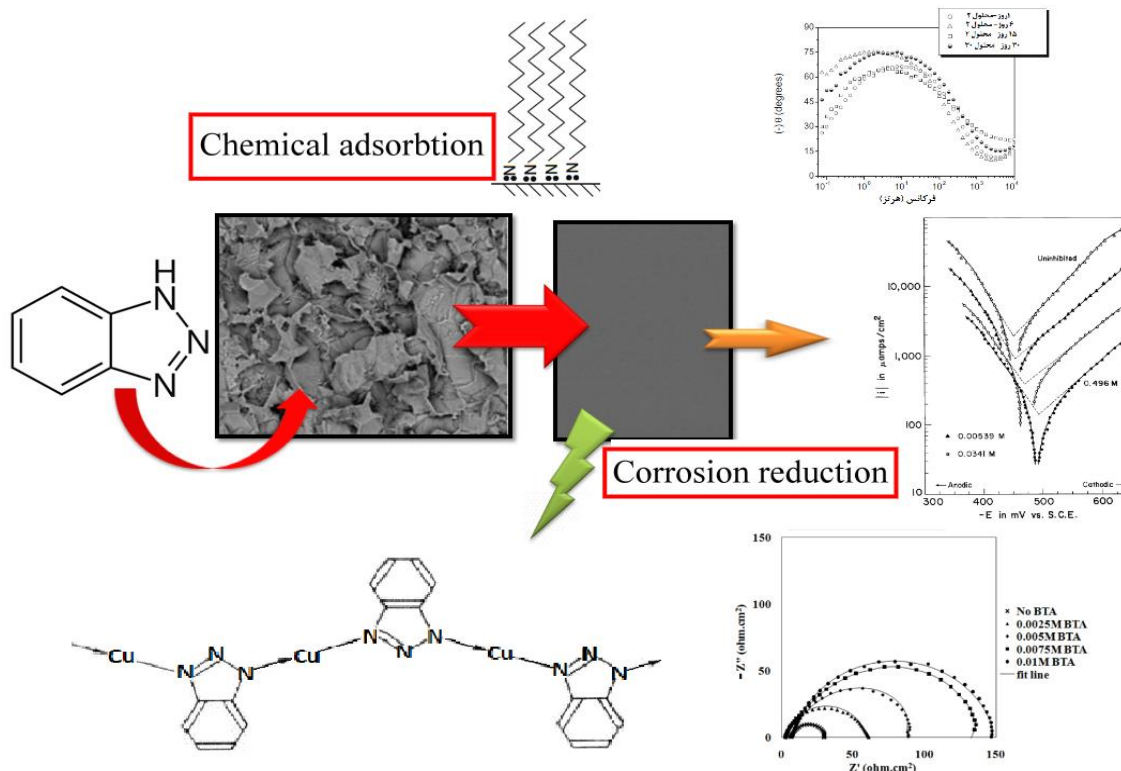
Abstract

One of the most important methods to control the corrosion in various environments is the use of inhibitors such as nitrates and chromates. Finding alternative compounds for these compounds is very important for environmental reasons. Benzotriazoles and the family of azoles are one of these alternatives that are absorbed to the surface chemically by sharing of the lone pair of electrons of a nitrogen atom with an orbital metal which prevent dissolving and corrosion. In this review article, a summary of the studies on the inhibitory behavior of this chemical composition in different conditions such as acidic (hydrochloric acid and sulfuric acid) and basic environments is reported. Studies have shown that this compound has a very high inhibitory effect in all environments due to the ability to form metal complexes and insoluble monolayers (less than 50 angstroms) on the metal surface. This compound exhibits a mixed and anodic inhibitory behavior in acidic and alkaline environments, respectively. Increasing the concentration of this compound to an optimal level reduces the corrosion density and its excessive increase does not have an effect on reducing the corrosion rate. The presence of any impurities in the corrosive environment, due to the competition between benzotriazole molecules and impurities on absorption in the active sites of the metal, can have significant effects on its inhibitory efficiency.

Keywords

Chemisorptive Inhibitors, Corrosion, Benzotriazole, Chemisorption, Anodic inhibitors, Mixed inhibitors.

Graphical abstract



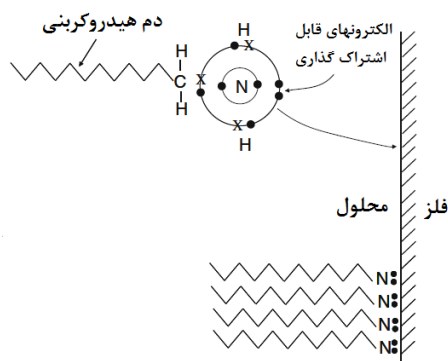
۱- مقدمه

اکسید آهن را تشکیل می‌دهند. روپین‌کننده‌های غیراکسیدکننده مانند بنزوات‌ها، آزلات‌ها و فسفات‌ها در ابتدا روی سطح جذب می‌شوند تا بتوانند یک لایه روپین را تشکیل بدهند. در بازدارنده‌های خوردگی رسوبی مانند فسفات‌ها و سیلیکات‌ها، یک واکنش رسوبی بین فلز در حال خوردگی و بازدارنده رخ می‌دهد که منجر به ایجاد فیلمی سه بعدی بر روی سطح فلز خواهد شد [۱۹-۱۳].

۲- بازدارنده‌های خوردگی جذب‌شونده بر روی سطح فلز:

ساختار شیمیایی و سازوکار عملکرد

بازدارنده‌های خوردگی جذب‌شونده، یک پیوند جذب-شیمیایی^۴ و واکنش جذب-شیمی شامل انتقال بار واقعی و یا اشتراک جفت الکترون تنها بین بازدارنده خوردگی و سطح فلز است. در واقع مولکول‌های این نوع بازدارنده بر روی مناطق فعال سطح فلز جذب می‌شوند و این نقاط را بلوکه کرده و سرعت خوردگی را کنترل می‌کنند، به عبارتی از انحلال اتم‌های فلز جلوگیری می‌شود. این پدیده به ماهیت فلز، بار سطحی فلز، نوع الکترولیت خورنده و ساختار شیمیایی بازدارنده وابسته است [۲۴-۱۵]. در این نوع از جذب نیز مانند جذب دیگر ذرات جذب‌شونده روی سطوح مختلف، مولکول‌های جذب-شیمیایی در یک حالت دینامیک جذب-واحد^۵ قرار می‌گیرند و دارای زمان پایداری بر روی سطح هستند. این بازدارنده‌ها معمولاً حاوی اتم‌های نیتروژن، گوگرد یا اکسیژن هستند و الکترون‌دهندگی آنها به اوربیتال خالی^۶ اتم‌های سطح فلز، اکسیدها و یا سولفات‌های روی سطح فلز از طریق الکترون اربیتال‌های P این اتم‌ها صورت می‌گیرد [۲۶، ۲۵]. مکانیزم جذب این نوع بازدارنده‌ها بر روی سطح در شکل ۱ نشان داده شده است. این ترکیب که یک آمین آلیفاتیک است دارای اتم نیتروژن حاوی جفت الکترون تنهایی قابل انتقال به فلز و یک دم هیدروکربنی می‌باشد. دم هیدروکربنی این مولکول از سطح فلز به سمت محلول جهت‌گیری می‌کند و یک حفاظ هیدروکربنی مضاعف آبریز را به وجود می‌آورد که موجب دور کردن مولکول‌های آب و آنیون‌های آبدوست مانند Cl^- از روی سطح فلز می‌شوند. ساختار شیمیایی نمونه‌هایی از بازدارنده‌های آلی در شکل ۲ نشان داده شده‌اند [۲۷-۲۴].



شکل ۱- جذب شیمیایی یک بازدارنده‌ی جذب‌شونده بر روی سطح فلز و تشکیل لایه آبریز توسط دم هیدروکربنی آن [۲].

یکی از راه‌های ممکن برای کنترل خوردگی، تغییر محیط با استفاده از بازدارنده‌ها است و حتی گاهی تنها راه جلوگیری از خوردگی یک فلز در محیط خورنده محسوب می‌شود؛ به عنوان مثال یکی از روش‌های شیمیایی متداول در زنگ‌زدایی سطوح فلزی، شستشوی سطح با محلول‌های اسیدی است؛ اما این محلول‌های اسیدی می‌توانند منجر به خوردگی زمینه‌ی فلزی شوند، لذا استفاده از بازدارنده‌های خوردگی در محلول‌های شستشوی اسیدی بسیار متداول است. بازدارنده‌های خوردگی مواد شیمیایی هستند که با اضافه شدن به یک محلول (معمولاً در مقادیر کم) مقاومت به خوردگی را افزایش دهند [۴-۱]. بازدارنده‌های خوردگی، مقاومت به خوردگی را از طریق تغییر واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح مشترک فلز/محلول افزایش می‌دهند. این افزایش مقاومت در برابر خوردگی یکنواخت با محاسبه درصد بازدارندگی (I/I_0) توسط رابطه ۱، قابل محاسبه است [۷-۵].

$$I\% = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه جریان خوردگی از مقدار i_0 (چگالی جریان خوردگی در شرایط بدون بازدارنده) به مقدار i (چگالی جریان خوردگی در حضور بازدارنده) می‌رسد. سازوکار بازدارندگی از خوردگی بازدارنده‌ها در محیط اسیدی، بازی و یا محلول خنثی و یا حتی از فلزی به فلز دیگر با هم متفاوت است. در محلول‌های اسیدی، فیلم اکسیدی خنثی که بر روی سطح فلز وجود دارد، حل می‌شود و بازدارنده‌ها به طور مستقیم با سطح فلز در تعامل هستند؛ ولی در محلول خنثی، سطح فلز با لایه‌های اکسیدی پوشیده شده و این لایه‌ها نیز در واکنش‌های خوردگی موثر خواهند بود؛ از این رو به دلیل تعامل بیشتر بین فلز و بازدارنده در محیط اسیدی، بیشتر مطالعاتی که در زمینه بررسی رفتار بازدارنده‌های خوردگی صورت گرفته، در محلول‌های اسیدی بوده است [۹-۵].

۲- مروری بر انواع بازدارنده‌های خوردگی

بازدارنده‌های خوردگی می‌توانند به روش‌های مختلف دسته‌بندی شوند. در یکی از انواع دسته‌بندی، بازدارنده‌های خوردگی به سه گروه بازدارنده‌های آندی، کاتدی و مخلوط^۱ تقسیم شوند؛ برای مثال کرومات‌ها بازدارنده آندی، برخی از فسفات‌ها بازدارنده‌ی کاتدی و بیشتر ترکیبات آلی بازدارنده‌ی مخلوط به شمار می‌روند. از دیدگاه دیگر، بازدارنده‌ها به دو دسته‌ی بازدارنده خوردگی جذب‌شونده^۲ و بازدارنده‌های تشکیل‌دهنده فیلم^۳ تقسیم می‌شوند [۱۴-۸ و ۵، ۲].

بازدارنده‌های خوردگی تشکیل‌دهنده فیلم، خود به دو شکل بازدارنده‌های روپین‌کننده و بازدارنده‌های رسوبی وجود دارند. بازدارنده‌های روپین‌کننده یک لایه روپین بر روی سطح فلز تشکیل می‌دهند و می‌توانند جز ترکیبات اکسیدکننده و یا غیراکسیدکننده باشند. بازدارنده‌های اکسیدکننده مانند کرومات‌ها هستند که در حضور آهن و یا فولاد، به Cr_2O_3 و یا $Cr(OH)_3$ کاهش پیدا می‌کنند و یک لایه مخلوط اکسیدی از یون‌های کرومونیوم و

⁴ Chemisorptive

⁵ Adsorption-desorption

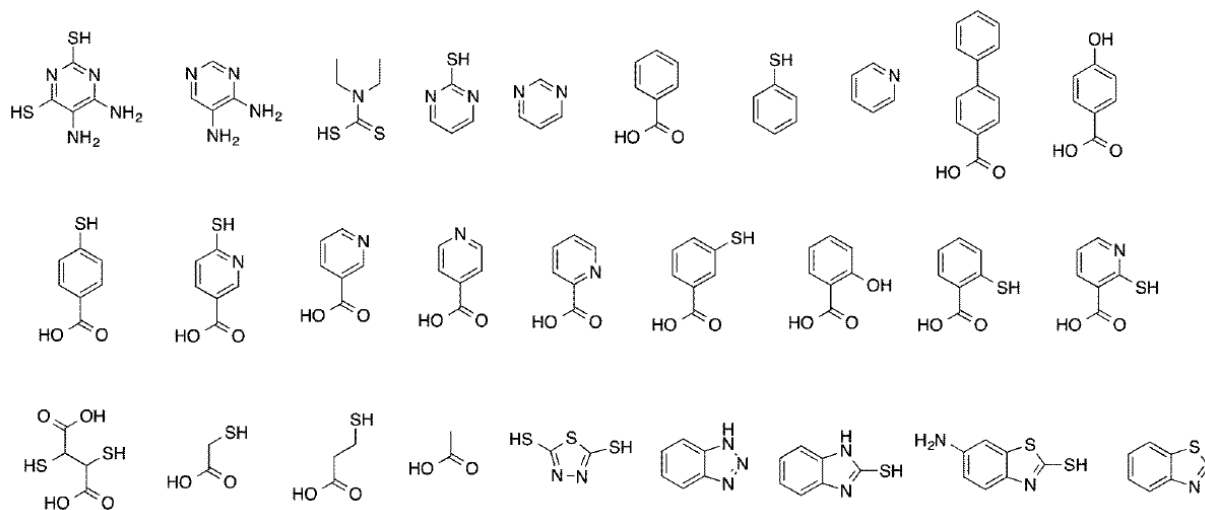
⁶ vacancies in orbital

¹ Mixed inhibitors

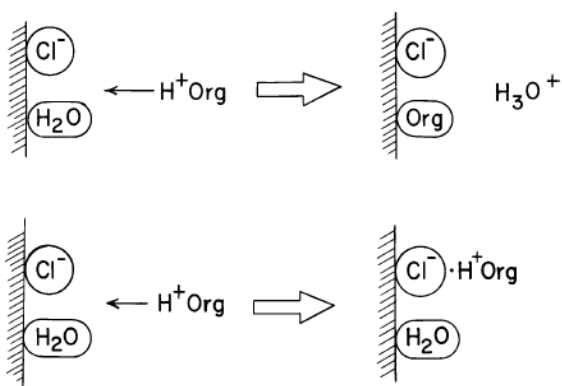
² Adsorption inhibitors

³ Film-forming inhibitors

مقاله



شکل ۲- ساختار شیمیایی نمونه‌هایی از بازدارنده‌های آلی [۴].



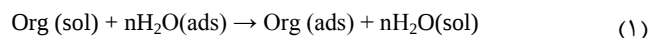
شکل ۳- رقابت مولکول‌های بازدارنده، آب و یون‌های هالید برای جذب بر روی نقاط فعال سطح فلز [۴].

همچنین بازدارنده پروتونه شده می‌تواند به شکل الکتروستاتیک بر روی سطح پوشیده شده با هالیدها از طریق یون هیدروژن خود به سطح جذب شود. لایه دوگانه الکتریکی در جذب مولکول‌های بازدارنده و در نتیجه بازدارندگی از خوردگی تاثیر زیادی دارد. مولکول‌های آلی باید از طریق لایه دوگانه الکتریکی بر روی سطح فلز جذب شوند. با ورود مولکول‌های آلی به لایه دوگانه الکتریکی هم ترکیب بندی و هم ساختار این لایه تغییر می‌کند. جذب یک مولکول طویل ضخامت لایه را افزایش می‌دهد و ثابت دی‌الکتریک و در نتیجه ظرفیت لایه دوگانه را کاهش می‌دهد [۱۶-۱۳].

۲-۲- عوامل موثر بر عملکرد بازدارنده‌های خوردگی جذب‌شونده بر روی سطح فلز

به طور کلی ترتیب افزایش خاصیت بازدارندگی این نوع بازدارنده‌ها، معکوس افزایش الکترونگاتیویته اتم‌های الکترونگاتیو موجود در آنهاست،

زمانی که فلز در داخل محلول آبی غوطه‌ور می‌شود، سطح فلز با مولکول‌های آب، آب پوشیده می‌شود. برای جذب بازدارنده‌ی خوردگی روی سطح فلز باید این مولکول‌ها با مولکول‌های آب جایگزین شوند. جذب مولکول‌های آلی از محلول آبیوشی شده به صورت واکنش ۱ است.



که n تعداد مولکول‌های آبی است که برای جذب مولکول آلی باید واجذب کنند. اگر یک آمین آلیفاتیک به شکل عمودی بر روی سطح جذب شود، دو مولکول آب باید واجذب شوند چرا که سطح مقطع آب در حدود $10 \text{ \AA}^2$ است و برای آمین آلیفاتیک این مقدار در حدود $24 \text{ \AA}^2$ است.

انرژی کلی جذب، شامل انرژی جذب ترکیب جذب‌شونده (بازدارنده) و هم مولکول واجذب‌کننده (آب) است که از رابطه ۲ قابل محاسبه است [۱۲-۱۸، ۲۶].

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G^{\text{org}} - \Delta G^{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

G^{org} انرژی جذب ترکیب آلی و $G^{\text{H}_2\text{O}}$ انرژی جذب آب است. انرژی آزاد جذب ترکیبات آلی مختلف از محلول بر روی سطح فلز در حدود $4-7 \text{ kcal/mol}$ ($\sim 30 \text{ kJ/mol}$) و انرژی آزاد جذب از فاز بخار در حدود 25 kcal/mol ($\sim 100 \text{ kJ/mol}$) است. جایگزینی مولکول‌های آب جذب‌شده با ترکیبات آلی سرعت واکنش‌های آندی را در محلول اسیدی تغییر می‌دهد. زمانی که محلول حاوی یون‌های جذب‌شونده بر روی سطح فلز مانند Cl^- و I^- است، مولکول‌های بازدارنده باید با این یون‌ها بر سر مکان جذب بر روی سطح فلز مبارزه کنند. این رقابت در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در این نوع از جذب، بازدارنده‌های پروتونه شده، پروتون خودشان را در حین ورود به لایه دوگانه از دست می‌دهند.

به طور کلی ترتیب افزایش کارایی بازدارنده‌های آمینی به صورت $R_3N > R_2NH > RNH_2$ است. با توجه به اینکه مقادیر pK_a آمین‌های اولیه، ثانویه و ترشری بسیار به هم نزدیک است، برای اندازه‌گیری قدرت بازدارندگی ترکیبات آلیفاتیک (خطی یا حلقوی) از ثابت القاف (σ^+) استفاده می‌شود که مقادیر σ^* منفی و مثبت به ترتیب نشان‌دهنده خاصیت الکترون‌دهندگی و الکترون‌کشندگی هستند [۵-۱].

به طور کلی آمین‌های آلیفاتیک و هتروسیکلیک مثل پیریدین بازدارنده‌های خوردگی بهتری نسبت به آروماتیک‌ها به شمار می‌روند. سه مولکول آنیلین، پیریدین و سیکلوهاگزیل آمین سطح مولکولی و حالیت یکسانی دارند؛ اما ترتیب خاصیت بازدارندگی آنها همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، متفاوت است. ماهیت استخلاف‌ها بر روی حلقه آروماتیک بر روی دسترسی الکترون‌ها جهت تشکیل پیوندهای جذب-شیمیایی و کارایی بازدارنده‌ی خوردگی موثر است. قدرت بازی و خاصیت بازدارندگی ترکیبات حلقوی به خصوص آروماتیک توسط ثابت هامت (σ) اندازه‌گیری می‌شود. ترکیبات الکترون‌دهنده σ منفی و الکترون‌کشنده σ مثبت دارند [۲۵-۲۳].

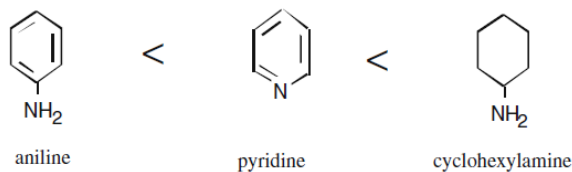
در مطالعه‌ای که توسط پوپووا^۴ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ انجام شد [۶]، تاثیر ساختار شیمیایی و غلظت پنج بازدارنده‌ی خوردگی هتروسیکلیک شامل ایندول (I)^۵، بنزیمی‌دازول (BI)^۶، بنزوتری‌آزول (BTA)، بنزوتریازول (BNS)^۷ و بنزوتیادی‌آزول (BTD) که ساختار شیمیایی آنها در شکل ۶ نشان داده شده است، بر روی سرعت خوردگی فولاد زنگ‌زن در محیط اسید هیدروکلریک با غلظت یک مولار بررسی شد.

(ترتیب افزایش خاصیت بازدارندگی: $(-O<-N<-S<-Se)$). بنزوتری‌آزول^۱ (BTA) که ساختار شیمیایی آن در شکل ۴ نشان داده شده است، یکی از مهم‌ترین بازدارنده‌های جذب‌شونده شیمیایی است. از عوامل موثر بر عملکرد این نوع از بازدارنده‌ها می‌توان به ساختار شیمیایی، غلظت، میزان درگیری با مولکول‌های آب و غیره اشاره کرد [۱۲].

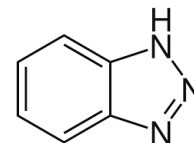
۲-۱-۲- تاثیر ساختار شیمیایی بازدارنده جذب شونده بر نرخ خوردگی

ساختار شیمیایی ترکیب آلی تعیین‌کننده توانایی الکترون‌دهندگی مولکول، میزان جذب و خاصیت بازدارندگی آن است. خاصیت الکترون‌دهندگی، اندازه و حالیت مولکول از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده ساختار شیمیایی بازدارنده است. تخمین اولیه در رابطه با الکترون‌دهندگی یک مولکول با استفاده از قدرت بازی آن زده می‌شود. بازهای قوی‌تر الکترون‌دهنده‌ها و بازدارنده‌های قوی‌تری محسوب می‌شوند. قدرت بازی معمولاً توسط ثابت تفکیک اسیدی برای واکنش‌های برگشت‌پذیر تعیین می‌شود. هر چه مقدار pK_a بزرگ‌تر باشد، قدرت بازدارندگی از خوردگی بیشتر است. قدرت بازی بیشتر به معنی تمایل بیشتر به الکترون‌دهندگی و جذب روی سطح است [۱۸-۱۵]. در صورت یکسان بودن تمامی فاکتورها، مولکول‌ها با اندازه‌ی سطح بزرگ‌تر، بازدارنده‌های بهتری هستند. با این حال، در مورد مولکول‌های بسیار بزرگ مثل پلیمرها، ممکن است مشکلات ممانعت فضایی وجود داشته باشد؛ از این رو، پوشش کامل سطح توسط مولکول‌های بزرگ معمولاً سخت بدست می‌آید [۴]. معمولاً مولکول‌هایی با حالیت کمتر در محیط، تمایل بیشتری به جذب شدن بر روی سطح دارند. برای یک غلظت ثابت از دو بازدارنده، ترکیب با حالیت کمتر، ایزوترم جذب طولانی‌تر و پوشش بیشتری روی سطح دارد.

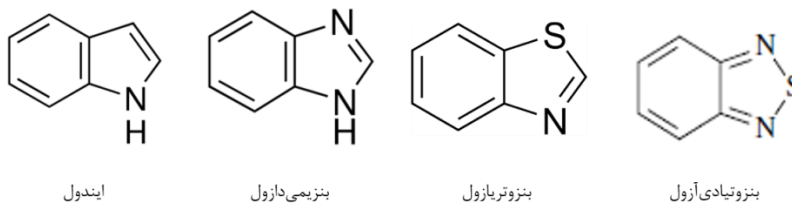
^۱ Benzotriazole



شکل ۵- ترتیب افزایش خاصیت بازی و بازدارندگی مولکول‌های مولکول آنیلین، پیریدین و سیکلوهاگزیل آمین [۶].



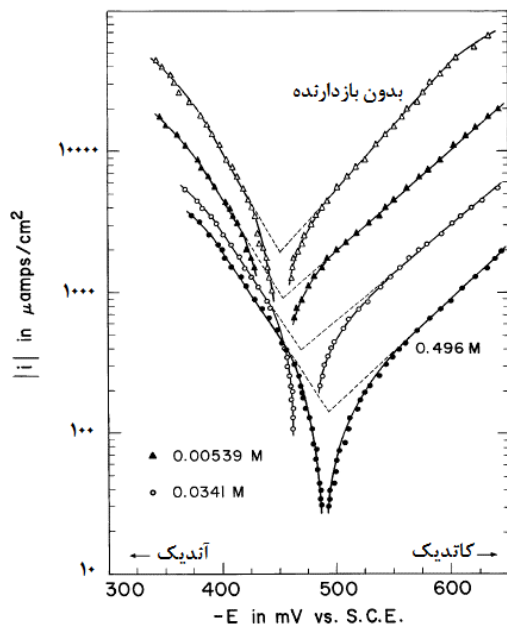
شکل ۴- ساختار شیمیایی بنزوتری‌آزول.



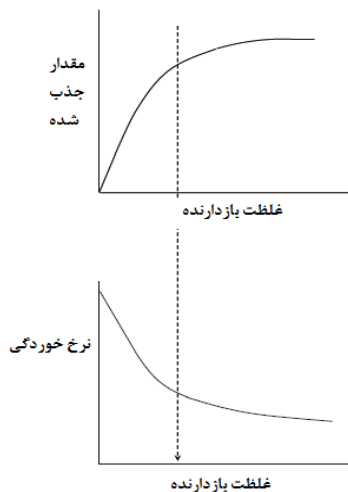
شکل ۶- ساختار شیمیایی بازدارنده خوردگی هتروسیکلیک ایندول، بنزیمی‌دازول، بنزوتریازول و بنزوتیادی‌آزول.

مقاله

الکتروشیمیایی مانند انحلال و یا اکسایش فلز را تغییر بدهد [۳۴]. بنزوتتری آزلول و مشتقاتش به طور گسترده برای حفاظت از سطح مس و آلیاژهای فلزی در مقابل خوردگی اتمسفری استفاده می‌شوند [۳۵-۴۴]. همان‌طور که بیان شد، قدرت بازدارندگی بازدارنده‌هایی مانند BTA به قدرت پیوندی که با فلز ایجاد می‌کنند وابسته است و این ترکیبات یک سد دو بعدی^۴ با ضخامتی در مقیاس چند اتم و کمتر از ۵۰ آنگستروم روی سطح فلز ایجاد می‌کنند [۱-۳].



شکل ۷- ارتباط بین غلظت بازدارنده‌های جذب‌شونده مانند $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ در محیط و نرخ خوردگی [۴].



شکل ۸- ارتباط بین ایزوترم جذب بازدارنده بر روی سطح و نرخ خوردگی [۸]. کاتن^۵ و همکارانش در سال ۱۹۹۷ [۳] نشان دادند که محلول‌های آبی و

بر اساس مطالعات انجام شده مشاهده شد که بازده بازدارندگی این ترکیبات در غلظت ۱ مولار در محیط اسیدی به ترتیب زیر تغییر می‌کند: $I > \text{BTA} = \text{BNS} > \text{BI} > \text{BTD}$ اما گزارش شده است که BTA در محیط قلیایی و خنثی عملکرد خیلی بهتری نسبت به مابقی این ترکیبات دارد؛ از این رو این ترکیب بازدارنده‌ی آلی بسیار مهمی در مباحث خوردگی مس و فولاد به شمار می‌شود. به این ترتیب اثبات شده است که در میان ترکیبات آلی، BTA و بنزوتتری آزلول رفتار بازدارندگی بسیار موثری بر روی فولاد نرم و ترکیبات مسی در محلول‌های اسیدی دارند [۱۵].

۲-۲-۲- تاثیر غلظت بازدارنده‌ی جذب‌شونده بر نرخ خوردگی

همان‌طور که در شکل ۷ گزارش شده است، با افزایش غلظت بازدارنده‌های جذب‌شونده مانند $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ در محیط، چگالی جریان خوردگی کاهش یافته و کارایی بازدارندگی بالا می‌رود. برای این نوع از بازدارنده‌ها، بیشینه کسری از سطح که می‌تواند توسط بازدارنده به صورت یک تک‌لایه پوشیده شود، عامل تعیین‌کننده‌ی مقدار بازدارنده‌ی مورد نیاز است. زمانی که مقدار بازدارنده برابر با این کسر سطحی بیشینه باشد، نرخ خوردگی کم‌ترین مقدار خود را خواهد داشت و افزودن بیشتر بازدارنده، موجب کاهش بیشتر نرخ خوردگی نخواهد شد. در شکل ۸ ارتباط بین ایزوترم جذب بازدارنده بر روی سطح و نرخ خوردگی نشان داده شده است [۱۲، ۱۳].

۳- مروری بر مطالعات انجام شده در رابطه با خاصیت بازدارندگی بنزوتتری آزلول

۳-۱- بررسی خاصیت بازدارندگی بنزوتتری آزلول بر روی نرخ خوردگی آلیاژهای مسی

فلز مس به اکسیژن موجود در اتمسفر حساس است و در تماس با اکسیژن و دیگر عوامل خورنده شروع به خوردگی می‌کند. خوردگی اتمسفری معمولاً در زیر لایه‌های الکترولیت نازک^۱ (TEL) و یا لایه‌های الکترولیت نازک جذب شده^۲ (ATEL) بر روی سطح فلز رخ می‌دهد. زمانی که رطوبت نسبی محیط در حدود ۶۵٪ و ۱۰۰٪ باشد، ضخامت لایه ATEL کمتر از ۱۰ میکرون خواهد بود [۲۷، ۲۸]. روش‌های مختلفی برای ممانعت از خوردگی فلز مس وجود دارد که در میان آنها، موثرترین روش، استفاده از بازدارنده‌های فرار خوردگی^۳ (VCI) است [۲۹-۳۲]. مهم‌ترین مزیت VCI‌ها نسبت به روش‌های سنتی، انتقال فاز گازی است که امکان دسترسی به سطح فلز را فراهم می‌کند. فیلم VCI بسیار نازک است به طوری که در زمان مصرف و یا آماده‌سازی مشکلی ایجاد نمی‌کند [۳۳]. به این ترتیب فیلم نازکی که بر روی سطح فلز به شکل فیزیکی و یا شیمیایی جذب می‌شود، ممکن است سرعت واکنش‌های

^۴ Two-dimensional barriers

^۵ Cotton

^۱ Thin electrolyte layers

^۲ Adsorbed thin electrolyte layers

^۳ Volatile corrosion inhibitor (VCI)

همچنین در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۹ توسط آنتونی جویک^۴ و همکارانش [۱۰] انجام شد، تاثیر pH بر روی رفتار خوردگی مس در حضور بازدارنده‌ی BTA بررسی شد و بیان گردید که اعمال بازدارنده BTA در غلظت‌های بهینه در تمامی pHها تاثیر چشم‌گیری در کاهش نرخ خوردگی داشته است. فرایندهای جذب و واکنش‌های خوردگی در زیر لایه فیلم BTA جذب‌شده بر روی سطح فلز توسط چن^۵ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی^۶، میکروسکوپ روبش الکترونی^۷، ATR FTIR^۸ و طیف‌سنجی فوتوالکترنی پرتو ایکس^۹ بررسی شد [۸]. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده‌است، نتایج داده‌های حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی بیانگر آن هستند که BTA سرعت واکنش‌های خوردگی آندی را کاهش می‌دهد و از انجام واکنش خوردگی در زیر لایه ایجاد شده توسط بازدارنده، ممانعت به عمل می‌آورد. این اثر بازدارندگی وابسته به تعاملات بسیار سریع مس و لایه محافظتی تشکیل شده می‌باشد که در نهایت یک کمپلکس پایدار از بازدارنده، بر روی سطح مس تشکیل می‌شود.

خنثی نمک‌های مس^۱ و ترکیبات مسی در مواجهه با BTA، کمپلکس‌های بنزوتتری‌آزول را تولید می‌کنند که در آب و بسیاری از حلال‌های آلی دیگر نامحلول هستند و رسوب کرده و حتی این رسوبات در دماهای بسیار بالا تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد پایدار هستند. زمانی که سطح مس و آلیاژهای مسی در مقابل محلول و یا بخار BTA قرار می‌گیرند، به سختی به سطح مس پیوند می‌خورند؛ به گونه‌ای که با شستن توسط آب و یا دیگر حلال‌ها، جدایش آنها ممکن نیست. داده‌های حاصل از طیف‌سنجی زیر قرمز^۲ نشان می‌دهند که در اثر واکنش BTA و مس زنجیره‌های پلیمری خطی متناوبی از این دو مولکول به وجود می‌آیند (شکل ۹). این ساختار پلیمری در اثر ایجاد پیوند کووالانسی با یک اتم نیتروژن موجود در ساختار BTA که هیدروژن خود را از دست داده و ایجاد کوردیناسیون^۳ با جفت الکترون تنهای نیتروژن مولکول BTA دیگر به دست می‌آید. در صورتی که فیلم یکنواخت و مستحکم از این پلیمر بر روی مس و آلیاژهای مسی به وجود بیاید، حفاظت کامل و مناسبی را برای مس ایجاد خواهد کرد. اما به دلیل حضور لایه‌های اکسیدی مس بر روی فلز مس، تحقق این امر به طور کامل ممکن نیست و امکان تشکیل پیوند بین BTA و مس، تنها در نقاطی که لایه اکسیدی ضعیف است، وجود خواهد داشت.

⁴ Antonijevic

⁵ Chen

⁶ Atomic force microscopy (AFM)

⁷ Scanning electron microscopy (SEM)

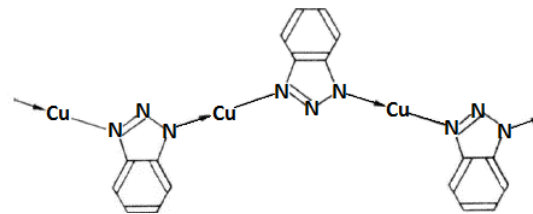
⁸ Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared (ATR-FTIR)

⁹ X-ray photoelectron spectroscopy

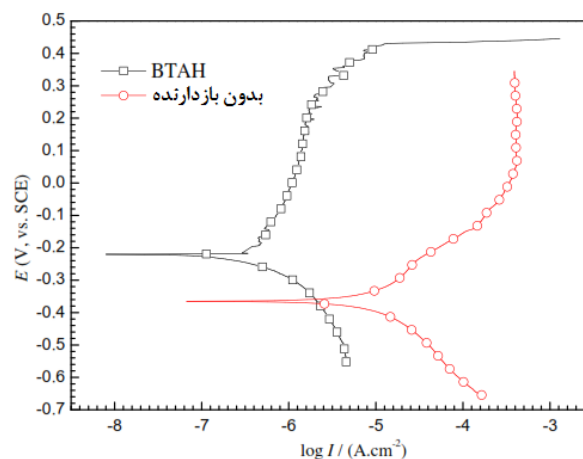
¹ Cupric salts

² Infra-red spectroscopic

³ Coordination



شکل ۹- ساختار شیمیایی زنجیره‌های پلیمری بنزوتتری‌آزول-مس [۳].



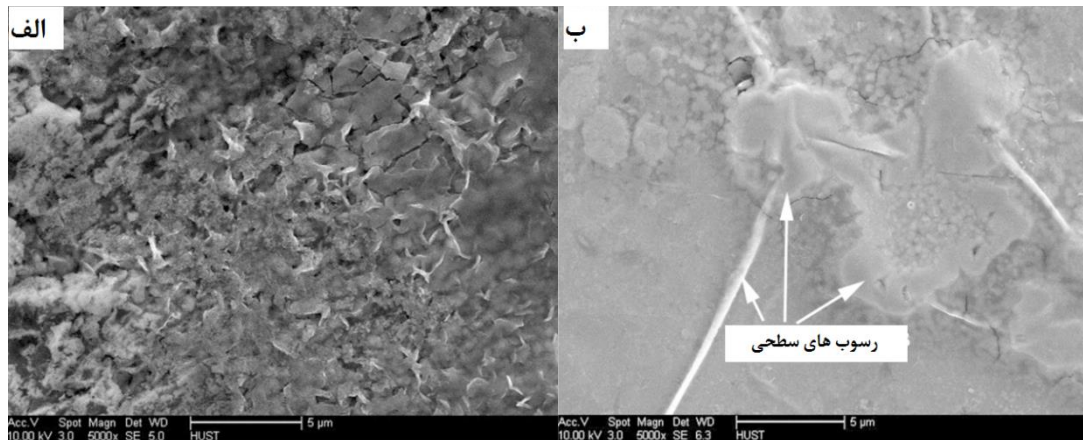
شکل ۱۰- منحنی پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک مس در ناحیه‌ی زیر لایه بازدارنده تشکیل شده در زمان حضور و عدم حضور بازدارنده‌ی BTA در رطوبت نسبی ۹۰٪ و دمای ۵۰°C [۸].

مقاله

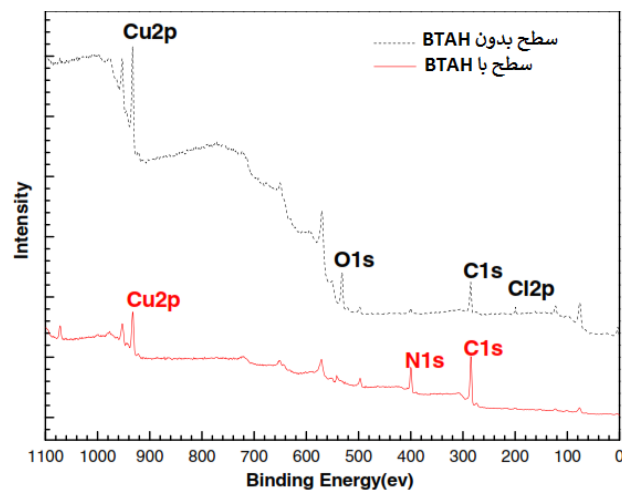
مونولایه^۱ پلیمری بسیار مستحکمی را در ناحیه‌ی خورده نشده تشکیل می‌دهد. همچنین BTA می‌تواند با Cu(I) یک لایه پلیمری و ضخیمی را تشکیل دهد؛ از این رو لایه CuO یک زمینه‌ی بسیار مهمی برای تشکیل کمپلکس [Cu(I)BTA] است [۸].

تصویر SEM این لایه محافظتی تشکیل شده بر روی سطح فلز مس در شکل ۱۱ نشان داده شده است. برای تایید حضور و تشکیل این لایه بر روی سطح مس، از طیف‌سنجی XRD استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱۲ نشان داده شده است. تصویر ۱۳ مدل جذب BTA بر روی سطح فلز مس را نشان می‌دهد؛ به‌طوری‌که BTA سریعاً با فلز Cu(0) واکنش می‌دهد و یک تک لایه

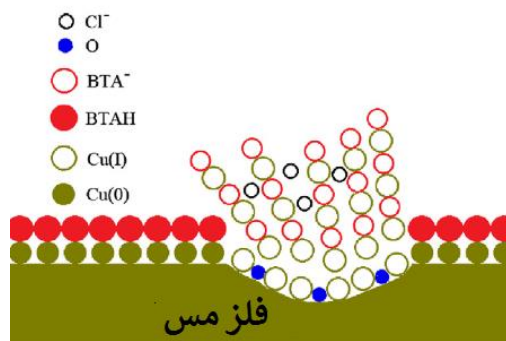
¹ Monolayer



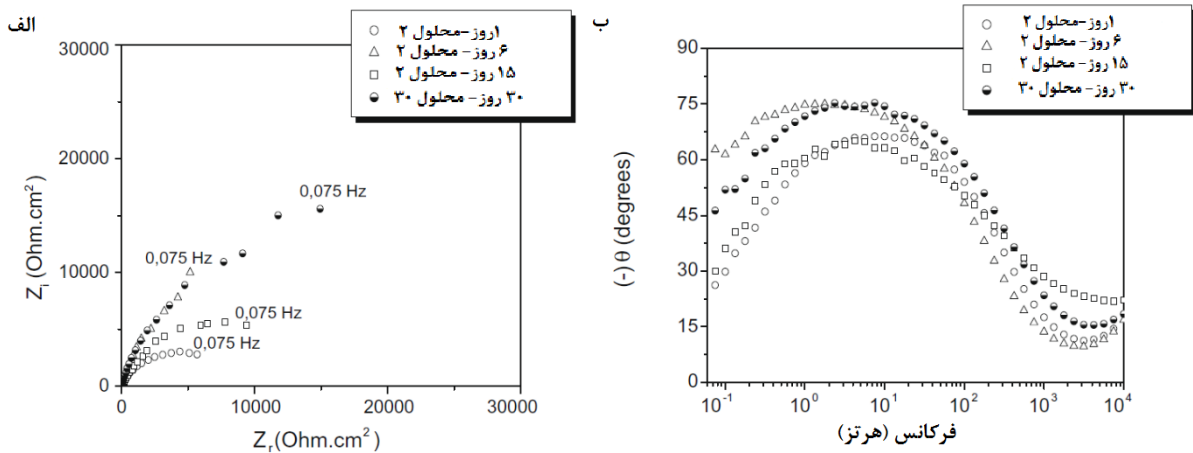
شکل ۱۱- تصویر SEM فلز مس در محیط خورنده کلردار (الف) در غیاب و (ب) در حضور BTA در رطوبت نسبی ۹۰٪ و دمای ۵۰°C [۸].



شکل ۱۲- طیف سنجی XRD بر روی سطح فلز مس در محیط خورنده کلردار در غیاب و در حضور BTA در رطوبت نسبی ۹۰٪ و دمای ۵۰°C [۸].

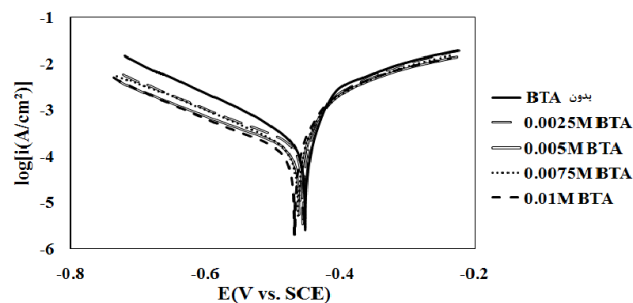


شکل ۱۳- مدل جذب BTA بر روی سطح فلز مس در محیط خورنده در حضور یون کلر و BTA در رطوبت نسبی ۹۰٪ [۸].

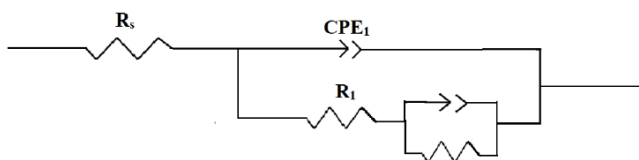


شکل ۱۶ - الف) نمودار نایکویست و ب) زاویه‌ی فازی باد فولاد CA-50 غوطه‌ور در محلول BTA در مدت زمان‌های مختلف [۲].

مورد استفاده قرار دادند که در آن مقاومت محلول، R_1 مقاومت لایه دوگانه‌ی الکتریکی^۷ و CPE_1 عنصر ثابت فازی^۸ را نشان می‌دهد. سعدقربا^۹ و همکارانش و همچنین فنگ^{۱۰} و همکارانش [۱۳-۱۵] گزارش کردند که اندازه‌ی نیم‌دایره موجود در نمودار نایکویست نشان‌دهنده بهبود جذب بازدارنده خوردگی، ساختار مناسب فیلم حاصل از جذب و کاهش نرخ خوردگی است.



شکل ۱۷ - منحنی پلاریزاسیون فولاد نرم در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 و BTA در محدوده پتانسیل ۲۵۰- تا ۲۵۰ میلی‌ولت در مقایسه با OCP [۹].



شکل ۱۸ - مدار معادل برای به‌دست‌آوردن داده‌های امپدانس فولاد نرم در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 و در حضور غلظت‌های گوناگون بنزوتتری آزول [۹].

این افزایش مقاومت در برابر خوردگی ناشی از تشکیل لایه کمپلکس از $Fe_n(Cl)_p(BTA)_m$ است که بر روی سطح فولاد غوطه‌ور در محلول BTA به وجود می‌آید و به عنوان مانعی در برابر عوامل مهاجم که قصد هجوم به سطح فلز را دارند، خواهد بود.

۳-۳- بررسی خاصیت بازدارندگی بنزوتتری آزول بر روی نرخ خوردگی فولاد در محیط اسیدی

گومو^۱ و همکارانش [۱۲] تاثیر بازدارندگی از خوردگی فولاد نرم در محلول اسیدی یک مولار را با استفاده از BTA بررسی و مشاهده کردند که با افزایش غلظت BTA، پتانسیل خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون^۲ افزایش و جریان بحرانی^۳ و نرخ خوردگی کاهش پیدا کردند. در مطالعه‌ای که توسط امینی و همکارانش در سال ۲۰۱۷ انجام شد [۹]، مشاهده شد که جذب BTA بر روی سطح فولاد نرم از ایزوترم لانگمیر^۴ پیروی می‌کند. آنها تاثیر استفاده از بازدارنده‌ی BTA بر رفتار خوردگی فولاد نرم در دو حالت زبر و صاف را در محیط خورنده‌ی ۰/۵ مولار H_2SO_4 بررسی کردند. شکل ۱۷ منحنی پلاریزاسیون فولاد نرم در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 در محدوده‌ی پتانسیل ۲۵۰- تا ۲۵۰ میلی‌ولت که در مقایسه با OCP گرفته شده‌است را نشان می‌دهد. پتانسیل نسبت به الکترود مرجع کالومل^۵ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شده‌است. همان‌طور که در شکل ۱۷ مشخص است، با افزایش غلظت BTA چگالی جریان خوردگی، هم در شاخه‌ی آندی و هم کاتدی کاهش می‌یابد؛ از این‌رو بازدارنده‌ی خوردگی به عنوان بازدارنده‌ی مخلوط در محیط اسیدی برای فولاد عمل می‌کند. مدار معادل ۶ نشان داده شده در شکل ۱۸ را برای فیت کردن داده‌های حاصل از EIS و استخراج اطلاعات

¹ Gomo

² Polarization resistance

³ Critical current

⁴ Langmuir isotherm

⁵ Calomel reference electrode

⁶ Equivalent circuit

⁷ Electrical double layer (EDL) resistance

⁸ Constant phase element

⁹ Saad Ghareba

¹⁰ Feng

نمونه‌هاست. بر اساس مطالعاتی که توسط EIS و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک^۳ صورت گرفت، سطوح زبر در محلول ۰/۰۱ مولار BTA بالاترین مقاومت را از خود نشان دادند. همان‌طور که در شکل ۲۱ نشان داده شده است، زبرکردن سطوح باعث افزایش سطح واقعی، افزایش جذب بیشتر مولکول‌های BTA و استحکام بیشتر نیروهای واندروالس^۴ بین سطح می‌شود. به‌طور کلی زبرکردن سطوح باعث افزایش تمایل مولکول‌های بازدارنده به جذب بر روی سطوح فلز می‌شود و پارامتر پوشش‌دهی سطح^۵ در این سطوح از ۰/۴۶ به ۰/۵۳ می‌رسد. همچنین در شکل ۲۲ تصویر SEM سطح فولاد زبر و صاف، سطح فولاد زبر و صاف بعد از غوطه‌وری در محلول خورنده اسیدی بدون بازدارنده BTA و سطح فولاد زبر و صاف بعد از غوطه‌وری در محلول خورنده اسیدی به همراه بازدارنده BTA نشان داده شده‌است.

شکل ۱۹ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت بازدارنده‌های خوردگی BTA، شعاع نیم دایره‌ها بزرگ‌تر می‌شود و از یک غلظت بیشینه‌ای به بعد، این شعاع ثابت می‌ماند. همچنین این تصویر نشان می‌دهد که شعاع نیم‌دایره و یا مقاومت برای سطح زبر در ابتدا که غلظت کم است، بسیار پایین است، اما در غلظت‌های بالا، این مقاومت برای سطوح زبر و صاف یکسان است. به عبارتی بازدارنده‌ها برای سطوح زبر تنها در غلظت‌های بسیار بالا مناسب هستند؛ چراکه در غلظت‌های پایین از بازدارنده، حفرات سطح زبر مقدار بازدارنده‌ی کافی ندارند و سطح به دلیل داشتن سایت‌های فعال^۱ برای حمله‌ی عوامل خورنده و شدت پیدا کردن واکنش‌های خوردگی کاملاً محیاست. شکل ۲۰ نمودارهای باد و باد-فازی برای سطوح زبر و صاف فولاد نرم غوطه‌ور در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 و حاوی غلظت‌های مختلف BTA را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، منحنی‌های فازی باد تنها یک پیک دارند که نشان‌دهنده‌ی تک ثابت زمانی^۲ بودن

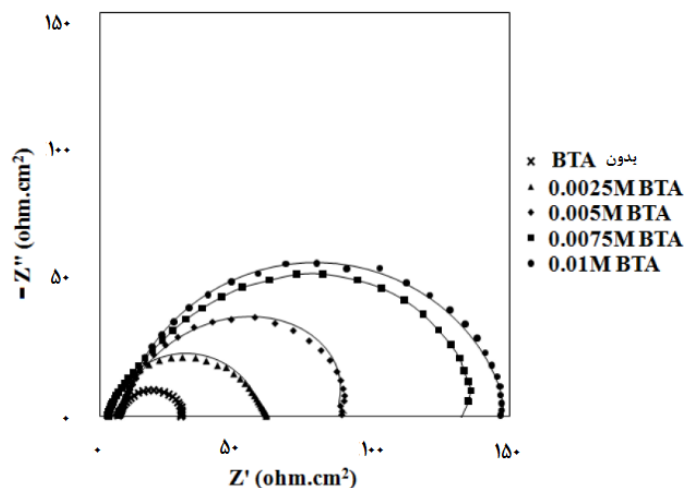
^۳ Potentiodynamic polarization

^۴ Van der waals bonds

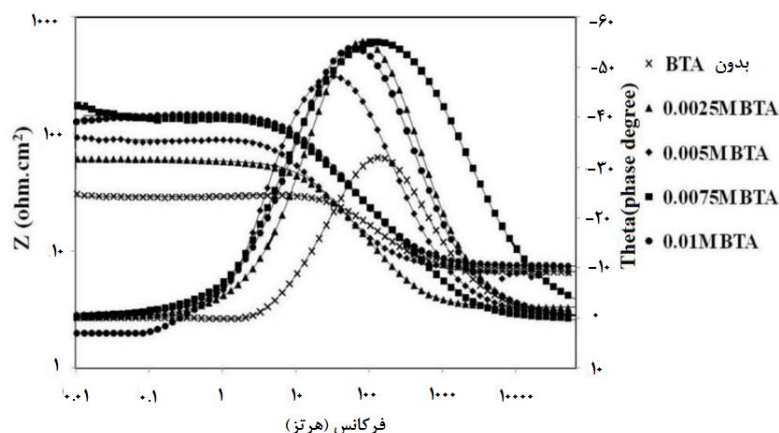
^۵ Surface coverage

^۱ Active sites

^۲ Single time constant

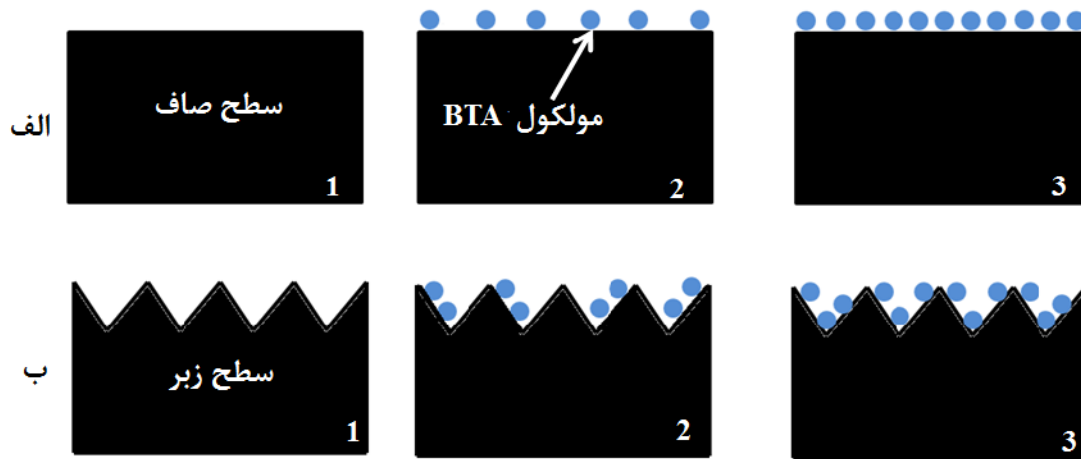


شکل ۱۹- نمودار نایکویست نمونه‌های فولاد نرم به محض غوطه‌وری در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 و در حضور غلظت‌های گوناگون BTA [۹].

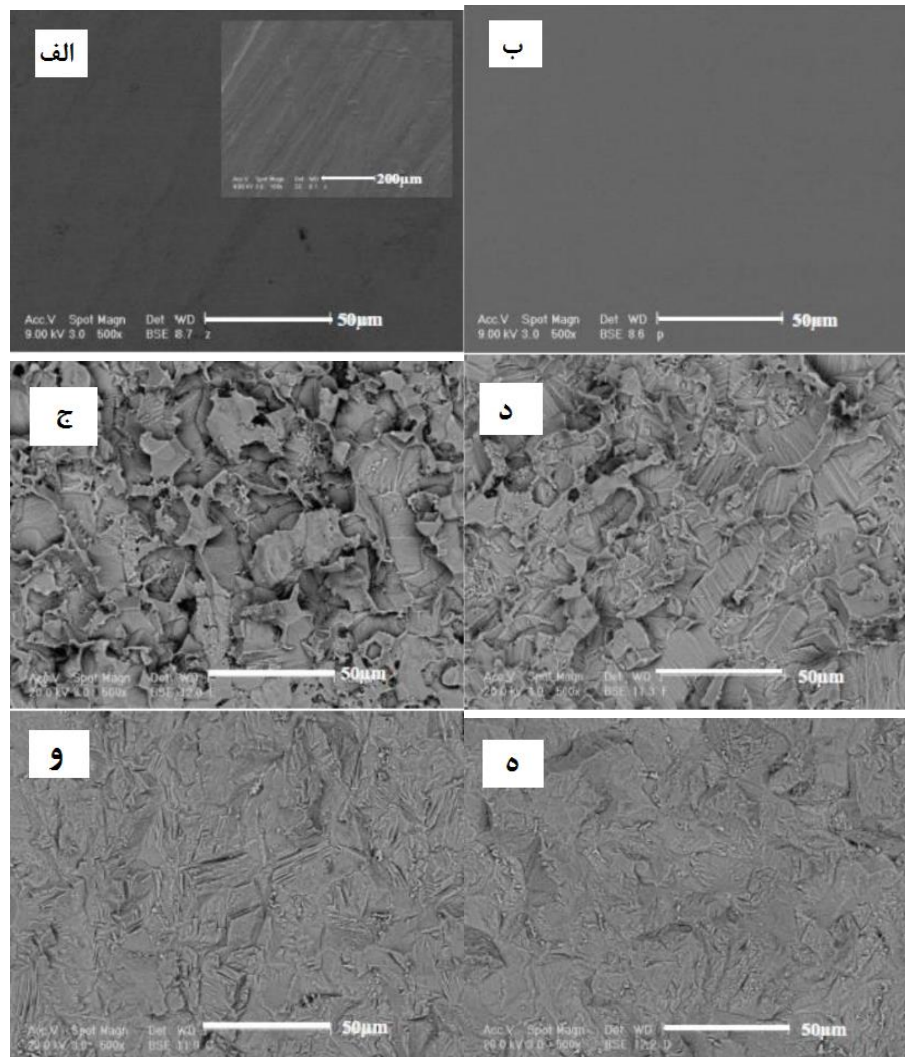


شکل ۲۰- نمودارهای باد و باد-فازی برای سطوح زبر و صاف فولاد نرم غوطه‌ور در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 و حاوی غلظت‌های مختلف BTA [۹].

مقاله



شکل ۲۱- تصویر شماتیک از جذب مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح (الف) صاف و (ب) زبر [۹].



شکل ۲۲- تصویر SEM/الف) سطح فولاد زبر، ب) سطح فولاد صاف، ج) سطح فولاد زبر بعد از غوطه‌وری در محلول خورنده‌ی اسیدی بدون بازدارنده‌ی BTA، د) سطح فولاد صاف بعد از غوطه‌وری در محلول خورنده‌ی اسیدی بدون بازدارنده‌ی BTA، ه) سطح فولاد زبر بعد از غوطه‌وری در محلول خورنده‌ی اسیدی با بازدارنده‌ی BTA و و) سطح فولاد صاف بعد از غوطه‌وری در محلول خورنده‌ی اسیدی با بازدارنده‌ی BTA [۹].

سیر تکاملی هیدروژن^۴ مرتبط باشد. برخلاف پلاریزاسیون کاتدی، شیب تافل شاخه‌های آندی در حضور این دو بازدارنده تغییر زیادی دارد که نمایانگر تشکیل فیلم حفاظتی بر روی مناطق آندی است که این بازدارنده‌ها در واکنش‌های آندی مداخله ایجاد می‌کنند. علاوه بر آن تغییر پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر نوبل^۵ نشان‌دهنده غالب بودن سازوکار بازدارندگی آندی این دو بازدارنده در محیط اسیدی است. این به این معنی است که بلوک‌سازی نواحی آندی و واکنش‌های آندی تحت تاثیر غلظت بازدارنده‌ها هستند. با افزایش بیشتر غلظت بازدارنده‌ها، پتانسیل خوردگی به مقادیر نوبل تری منتقل می‌شود [۴۵].

^۴ Hydrogen evolution mechanism

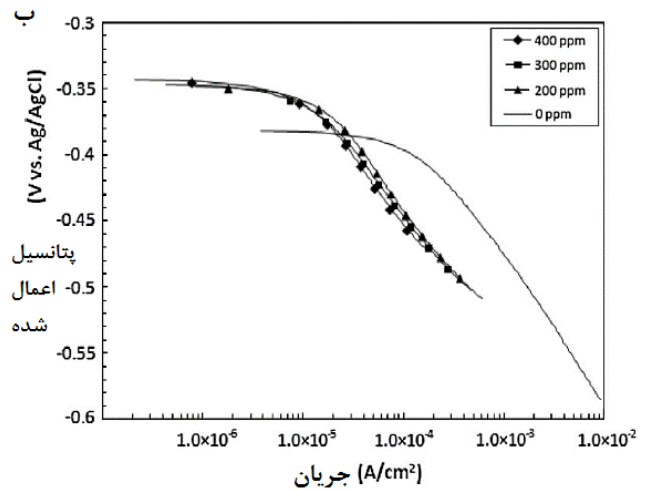
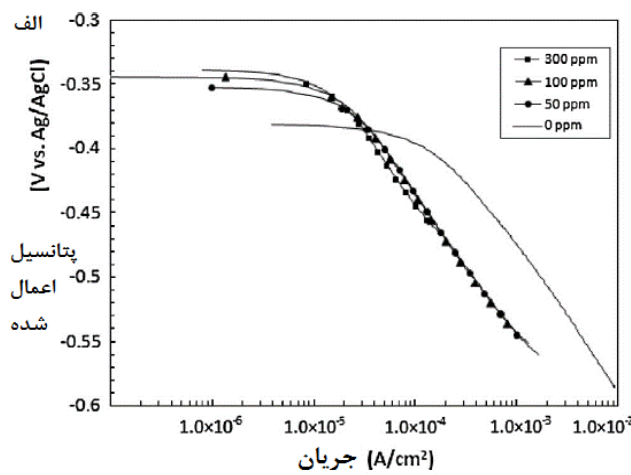
^۵ Noble

در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۳ توسط مارخالی^۱ [۴] انجام شد، رفتار خوردگی فولاد زنگ‌زن در محلول اسید هیدروکلریک یک مولار که حاوی بازدارنده‌های BTA و بنزوتیازول^۲ بودند با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی و SEM بررسی شد. شکل ۲۳ و ۲۴ به ترتیب شاخه‌های کاتدی و آندی منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد زنگ‌زن غوطه‌ور در محلول یک مولار HCl حاوی غلظت‌های مختلف BTA و بنزوتیازول را نشان می‌دهد و همان‌طور که مشخص است، چگالی جریان در حضور بازدارنده‌ها در محیط اسیدی کاهش پیدا کرده است. تاثیر اعمال بازدارنده‌ها در تغییر شیب تافل^۳ شاخه‌های کاتدی بسیار ناچیز است و افت چگالی جریان کاتدی می‌تواند به بلوک‌شدن سایت‌های کاتدی بدون هیچ اثری بر روی

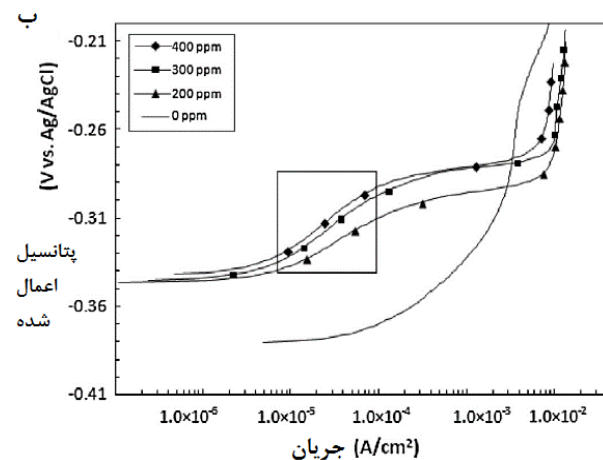
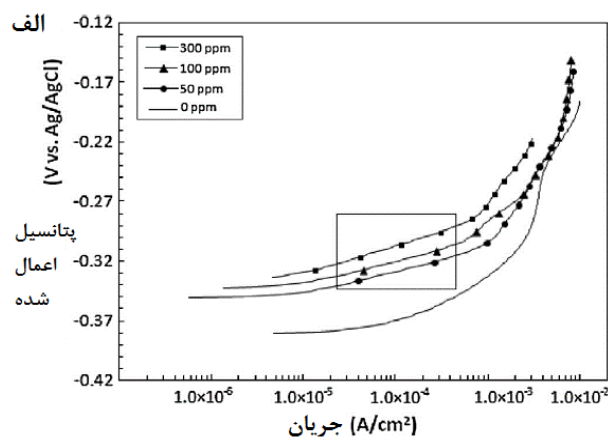
^۱ Markhali

^۲ Benzothiazole

^۳ Tafel slopes



شکل ۲۳- شاخه‌های کاتدی منحنی پلاریزاسیون ورقه‌های فولاد زنگ‌زن بعد از ۴ ساعت غوطه‌وری در محلول حاوی یک مولار HCl و در حضور بازدارنده‌ی الف) BTA و ب) بنزوتیازول [۴].



شکل ۲۴- شاخه‌های آندی منحنی پلاریزاسیون ورقه‌های فولاد زنگ‌زن بعد از ۴ ساعت غوطه‌وری در محلول حاوی یک مولار HCl و در حضور بازدارنده‌ی الف) BTA و ب) بنزوتیازول [۴].

مقاله

استفاده از پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک^۷ و امپدانس AC بررسی شد. مطالعات این فرد نیز نشان داد که این بازدارنده‌ها جزء بازدارنده‌های مخلوط هستند. در میان این ترکیبات، HBTA بهترین عملکرد را در محیط اسیدی از خود نشان داد. زمانی که غلظت بنزوتتری آزول زیاد می‌شود، R_{ct} افزایش می‌یابد اما ظرفیت لایه دوگانه (C_{dl}) کاهش می‌یابد که کاهش این مقدار نمایانگر جذب بنزوتتری آزول بر روی سطح و افزایش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی است. تغییر در مقادیر R_{ct} و C_{dl} با جابه‌جایی تدریجی مولکول‌های آب با آنیون‌های اسیدی و جذب مولکول‌های آلی بر روی سطح فلز انجام می‌شود. تصاویر ۲۶ و ۲۷ نمودارهای نایکویست فولاد نرم را به ترتیب در ۰/۵ مولار در غیاب و در حضور بیشینه مقدار مشتقات بنزوتتری آزول بعد از ۱۰ و ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد [۴۶].

تاثیر بازدارندگی دو بازدارنده ۲-آمینو تیوفنول^۸ (ATP) و ۲-سیانومتیل بنزوتیازول^۹ (CNMBT) بر روی دو نوع استیل در محیط یک مولار اسید هیدروکلریک در دماهای مختلف شامل ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۵۰ توسط ایبنسو^{۱۰} و همکارانش در سال ۲۰۰۰ بررسی شد. آنها رفتار خوردگی حفره‌ای این سامانه‌ها را با استفاده از روش پتانسیوداینامیک و پلاریزاسیون گالوانواستاتیک^{۱۱} مطالعه کردند. مشاهده شد که مقاومت به خوردگی حفره‌ای در استیل با افزایش مقدار ATP و CNMBT افزایش می‌یابد. بازدهی بازدارندگی با افزایش غلظت افزایش می‌یابد، اما با افزایش دما کاهش می‌یابد. همچنین مشخص شد که رفتار بازدارندگی CNMBT بالاتر از ATP است، از این رو مزیت بنزوتتری آزول نسبت به بازدارنده‌های دیگر باز هم تایید شد [۴۷].

شکل ۲۵ نمودار نایکویست فولاد زنگ‌نزن غوطه‌ور شده در محلول حاوی یک مولار HCl و در حضور غلظت‌های مختلف و عدم حضور بازدارنده‌های BTA و بنزوتیازول را نشان می‌دهد. همان‌طور که تصاویر نشان می‌دهند، تمامی نمودارها حاوی یک نیم‌دایره کشیده^۱ هستند که این حلقه‌ی خازنی می‌تواند به واکنش‌های انتقال بار و لایه دوگانه الکتریکی تشکیل شده بر روی سطح فلز ارتباط داشته باشد. این انحراف از نیم دایره‌ی کامل می‌تواند به زبری و غیریکنواخت بودن سطح ارتباط داده شود. در صورتی که سطح کاملاً صاف و ایده‌آل باشد و یا ناخالصی بر روی آن وجود نداشته باشد، سطح رفتار خازن ایده‌آل را خواهد داشت، اما در صورتی که جذب ذرات بر روی آن نایکناخت باشد و یا زبری آن بالا باشد، به دلیل آنکه سطح و لایه‌های جذب شده بر روی آن دیگر یک خازن ایده‌آل را تشکیل نمی‌دهند، نمودار نایکویست دیگر یک نیم دایره‌ی کامل نخواهند بود [۲۰-۱۸]. همان‌طور که شکل ۲۵ نشان می‌دهد، افزایش غلظت BTA، شعاع نیم‌دایره‌ها را به اندازه‌ی بنزوتیازول تغییر نمی‌دهد که این به معنی حساسیت پایین‌تر BTA به غلظت در مقابل بنزوتیازول است. با توجه به شعاع بنزوتیازول که از BTA بیشتر است، در یک غلظت یکسان مقاومت به خوردگی بالاتری در اثر استفاده از بنزوتیازول در محیط اسید یک مولار به دست خواهد آمد. مشتقات بنزوتتری آزول با نام‌های ان-۱ (بنزوتتری آزولو-۱-یل) آلکیل (آکیل) آریل آمین (BTMA)^۲، ان-۱ (بنزوتتری آزولو-۱-یل) آریل (آریل) آمین^۳ (BTBA) و ۱-هیدروکسی متیل بنزوتیازول^۴ (HBTA) توسط مورالیدهاران^۵ در سال ۱۹۹۵ سنتز شدند و رفتار بازدارندگی از خوردگی آنها بر روی فولاد نرم^۶ در غلظت ۰/۵ مولار H_2SO_4 در دمای اتاق با

⁷ Potentiodynamic polarization

⁸ 2-amino thiophenol (ATP)

⁹ 2-cyanomethyl benzothiazole

¹⁰ Ebenso

¹¹ Galvanostatic polarization

¹ Depressed semicircles

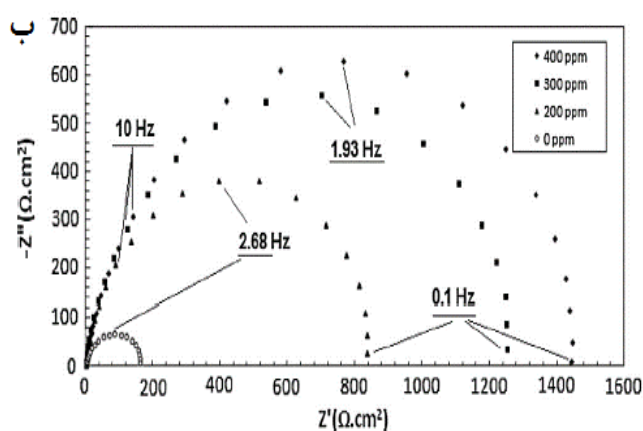
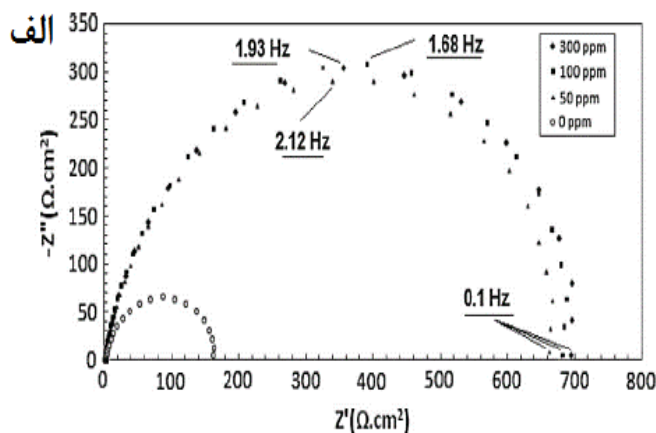
² N-[1-(benzotriazolo-1-yl)alkyl] aryl amine (BTMA)

³ N-[1-(benzotriazolo-1-yl)aryl] aryl amine (BTBA)

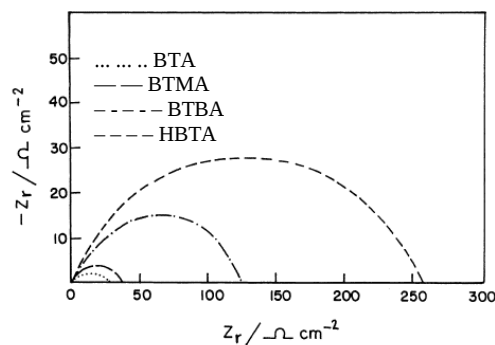
⁴ 1-hydroxy methyl benzotriazole (HBTA)

⁵ Muralidharan

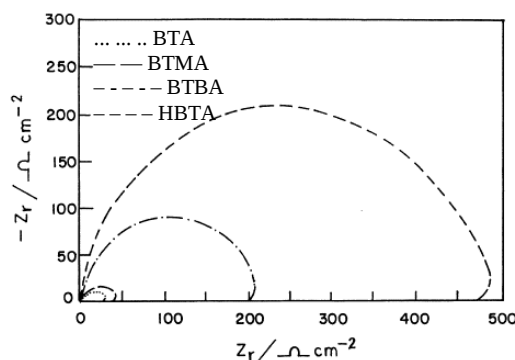
⁶ Mild steel



شکل ۲۵ - نمودار نایکویست فولاد زنگ‌نزن غوطه‌ور شده در محلول حاوی یک مولار HCl و در حضور غلظت‌های مختلف و عدم حضور بازدارنده‌ی الف) BTA و ب) بنزوتیازول [۴].



شکل ۲۶- نمودار نایکویست استیل نرم در $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ مولار در غیاب و در حضور بیشینه مقدار مشتقات بنزوتتری آزل بعد از ۱۰ ساعت [۷].



شکل ۲۷- نمودار نایکویست استیل نرم در $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ مولار در غیاب و در حضور بیشینه مقدار مشتقات بنزوتتری آزل بعد از ۲۰ ساعت [۷].

۴- نتیجه گیری

بازدارنده‌ی مختلط و در محیط‌های بازی رفتار بازدارنده‌ی آندی را از خود نشان داد. افزایش غلظت این ترکیب در محیط تا مقداری بهینه (۰/۰۷۵) مولار در محلول اسید سولفوریک و ۵۰ ppm در محلول اسیدی، موجب کاهش چگالی جریان خوردگی و افزایش بازده بازدارندگی تا حدود ۲۰ درصد شد و افزایش بیش از حد آن، تاثیری در کاهش نرخ خوردگی نداشت. وجود هرگونه ناخالصی در محیط خورنده، با توجه به ایجاد رقابت بین مولکول‌های بنزوتتری آزل و ناخالصی بر سر جذب در مناطق فعال فلز، تاثیرات چشمگیری در عملکرد بازدارندگی آن داشت.

در این مقاله مروری، خلاصه‌ای از مطالعات صورت گرفته بر روی رفتار بازدارندگی بنزوتتری آزل از خوردگی فلزاتی مانند مس و فولاد در محیط‌های اسیدی (حاصل از اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک)، بازی و خنثی گزارش شد. مطالعات نشان دادند که این ترکیب به دلیل داشتن توانایی در تشکیل کمپلکس‌های فلزی و رسوبات نامحلول تک‌لایه بر روی سطح فلز (در مقیاس مولکولی و کمتر از ۵۰ آنگستروم)، خاصیت بازدارندگی بسیار بالایی در تمامی محیط‌ها دارد. این ترکیب در محیط‌های قلیایی رفتار

۵- مراجع

1. S. Saji Viswanathan, "A review on recent patents in corrosion inhibitors", Corros. Sci. 2, 6-12, **2010**.
2. M. M. Mennucci, E. P. Banczek, P. R. P. Rodrigues, I. Costa, "Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution", Cem. Concr. Compos. 31, 418-424, **2009**.
3. J. B. Cotton, I. R. Scholes, "Benzotriazole and related compounds as corrosion inhibitors for copper", Brit. Corros. J. 2, 1-5, **1967**.
4. B. P. Markhalia, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, S. Y. Arman, "Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition of azole compounds on stainless steel in acidic media", Corros. Sci. 75, 269-279, **2013**.
۵. م. داوودی، ا. قاسمی، ب. رمضانزاده، م. مهدویان احدی، "مروری بر ترکیبات آلی- معدنی حاوی بازدارنده‌های خوردگی: بررسی روش‌های ساخت و سازوکار حفاظت"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۲۵-۳۸، **۱۳۹۷**.
6. A. Popova, M. Christov, "Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds", Corros. Sci. 48, 3208-3221, **2006**.
7. S. T. Selvi, V. Raman, N. Rajendran, "Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium", J. Appl. Electrochem. 33, 1175-1182, **2003**.
8. Zh. Chen, L. Huang, G. Zhang, Y. Qiu, X. Guo, "Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers", Corros. Sci. 65, 214-222, **2012**.
9. M. Amini, M. Aliofkhaezaei, A. H. Navidi Kashani, A. Sabour Rouhaghdam, "Mild steel corrosion inhibition by benzotriazole in 0.5M sulfuric acid solution on rough and smooth surfaces", Int. J. Electrochem. Sci. 12, 8708-8732, **2017**.
10. M. M. Antonijevic, S. M. Milic, M. D. Dimitrijevic, M. B. Petrovic, M. B. Radovanovic, A. T. Stamenkovic, "The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the Presence of Benzotriazole", Int. J. Electrochem. Sci., 4, 962-979, **2009**.
11. J. Ishwara Bhat, V. D. P. Alva, "Inhibition effect of miconazole nitrate on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid

- medium", *Int. J. Electrochem.* 2011, 1-8, **2011**.
12. G. K. Gomma, "Corrosion inhibition of steel by benzotriazole in sulphuric acid", *Mater. Chem. Phys.* 55, 235-240, **1998**.
 13. P. R. P. Rodrigues, A. H. P. Andrade, S. M. L. Agostinho "Benzotriazole as corrosion inhibitor for type 304 stainless steel in water-ethanol media containing 2 M H₂SO₄", *Br. Corros. J.* 33(3), 211-223, **1998**.
 14. K. Sabet Bokati, Ch. Dehghanian, "Adsorption behavior of 1H-benzotriazole corrosion inhibitor on aluminum alloy 1050, mild steel and copper in artificial seawater", *J. Environment. Chem. Eng.* 6, 1613-1624, **2018**.
 15. K. Efil, I. B. Obot, "Quantum chemical investigation of the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of benzotriazole and its alkyl-Derivatives on iron", *Protect. Metals. Phy. Chem. Sur.* 53, 1139-1149, **2017**.
 16. D. Abrantes, L. Cristina, R. V. Guerreiro, S. Cláudia, E. BrunoMarinoa, "Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection", *Corr. Sci.* 130, 56-63, **2018**.
 17. Z. Liu, L. Wang, C. Wang, S. Sun, L. Qin, Y. An, Y. S. Xing, H. W. Sun, "Effect of corrosion inhibitor benzotriazole on the uptake and translocation of Cd in rice (*Oryza sativa* L.) under different exposure conditions", *Chemosphere* 186, 24-30, **2017**.
 18. A. Kulikovsky, "Why impedance of the gas diffusion layer in a PEM fuel cell differs from the Warburg finite-length impedance", *Electroch. Commun.* 84, 28-31, **2017**.
 19. G. Barbero, "Theoretical interpretation of Warburg's impedance in unsupported electrolytic cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 48, 203-214, **2017**.
 20. A. Husain, K. Kupwade-Patil, A. F. Al-Aibani, M. F. Abdulsalam, "In situ electrochemical impedance characterization of cement paste with volcanic ash to examine early stage of hydration", *Construct. Build. Mater.* 133, 107-117, **2017**.
 21. K. Efil, I. B. Obot, "Quantum Chemical Investigation of the Relationship Between Molecular Structure and Corrosion Inhibition Efficiency of Benzotriazole and its Alkyl-Derivatives on Iron", *Prot. Met. Phys. Chem.* 53, 1139-1149, **2017**.
 22. K. Sabet Bokati, Ch. Dehghanian, S. Yari, "Corrosion inhibition of copper, mild steel and galvanically coupled copper-mild steel in artificial sea water in presence of 1H-benzotriazole, sodium molybdate and sodium phosphate", *Corr. Sci.* 126, 272-285, **2017**.
 23. J. Rodriguez, M. Mouanga, A. Roobroeck, D. Cossement, A. Mirisol, M. G. Olivier, "Study of the inhibition ability of benzotriazole on the Zn-Mg coated steel corrosion in chloride electrolyte", *Corr. Sci.* 132, 56-67, **2018**.
 24. Zh. Liu, L. Wang, Ch. Wang, Sh. Sun, L. Qin, Y. An, Y. Xing, H. Suna, "Effect of corrosion inhibitor benzotriazole on the uptake and translocation of Cd in rice (*Oryza sativa* L.) under different exposure conditions", *Chemosphere*, 186, 24-30, **2017**.
 25. K. Kamburov, T. Radev, "Polyelectrolyte-modified kaolinite nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitor benzotriazole", *Colloid. Polym. Sci.* 215-226, **2018**.
 26. Ch. Jing, Zh. Wang, Y. Gong, H. Huang, Y. Ma, H. Xie, H. Li, Sh. Zhang, F. Gao, "Photo and thermally stable branched corrosion inhibitors containing two benzotriazole groups for copper in 3.5 wt% sodium chloride solution", *Corr. Sci.* 138, 353-371, **2018**.
 27. H. L. Huang, Z. H. Dong, Z. Y. Chen, X. P. Guo, "The effects of Cl ion concentration and relative humidity on atmospheric corrosion behaviour of PCB-Cu under adsorbed thin electrolyte layer", *Corr. Sci.* 53, 1230-1236, **2011**.
 28. W. J. Liu, F. H. Cao, A. N. Chen, L. R. Chang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, "Corrosion behavior of AM60 magnesium alloys containing Ce or La under thin electrolyte layers. Part 1: microstructural characterization and electrochemical behavior", *Corr. Sci.* 52, 627-638, **2010**.
 29. A. Subramania, A.R. Sathiya Priya, T. Vasudevan, "Diethylamine phosphate as VPI for steel components", *Mater. Chemist. Phys.* 100, 193-197, **2006**.
 30. D. Q. Zhang, Z. X. An, Q. Y. Pan, L. X. Gao, G. D. Zhou, "Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel", *Appl. Surf. Sci.* 253, 1343-1348, **2006**.
 31. C. H. Liang, C. J. Yang, N. B. Huang, "Tamish protection of silver by octadecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution", *Surf. Coat. Technol.* 203, 1034-1044, **2009**.
 32. R. McConnell, "Volatile corrosion inhibitors offer effective protection for processing and shipment of metal-based products", *Met. Finish.* 106, 23-27, **2008**.
 33. D. M. Bastidas, E. Cano, E. M. Mora, "Volatile corrosion inhibitors: a review", *Anti. Corros. Method. M.* 52, 71-77, **2005**.
 34. J. M. Bastidas, E. M. Mora, S. Feliu, "Protective action of two vapour phase inhibitors on the corrosion of mild steel", *Mater. Corros.* 41, 343-347, **1990**.
 35. S. M. Milic, M. M. Antonijevic, "Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions", *Corr. Sci.*, 51, 28-34, **2009**.
 36. M. M. Antonijevic, S. M. Milic, M. B. Petrovic, "Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles", *Corr. Sci.* 51, 1228-1237, **2009**.
 37. M. M. Antonijevic, S. M. Milic, "Electrochemical behaviour of Cu₂Zn₅Al alloy in alkaline medium in the presence of chloride ions and benzotriazole", *Mater. Chem. Phys.* 118, 385-391, **2009**.
 38. M. Finšgar, I. Milošev, "Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review", *Corr. Sci.* 52, 2737-2749, **2010**.
 39. T. Koseca, A. Legata, I. Milošev, "The comparison of organic protective layers on bronze and copper", *Prog. Org. Coat.* 69, 199-206, **2010**.
 40. J. Izquierdo, J. José Santanal, S. Gonzlez, R.M. Souto, "Uses of scanning electrochemical microscopy for the characterization of thin inhibitor films on reactive metals: The protection of copper surfaces by benzotriazole", *Electrochim. Acta.* 55, 8791-8800, **2010**.
 41. J. P. Zeng, J. Y. Zhang, X. D. Gong, "Molecular dynamics simulation of interaction between benzotriazoles and cuprous oxide crystal", *Comput. Theor. Chem.* 963, 110-114, **2011**.
 42. T. Simbeck, S. Thomaier, C. Stock, E. Riedl, H.J. Gores, "Measurement of adsorption kinetics of benzotriazole on copper surfaces via impedance scanning quartz crystal microbalance studies", *Electroch. Commun.* 13, 803-805, **2011**.
 43. G. Danick, P. Michel, S. Stephan, "Inhibition of cobalt active dissolution by benzotriazole in slightly alkaline bicarbonate aqueous media", *Electrochim. Acta.* 52, 4927-4941, **2007**.
 44. N. Bellakhal, M. Dachraoui, "Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma", *Mater. Chem. Physic.* 85, 366-369, **2004**.
 45. S. A. Abd El-Maksoud, "The Effect of Organic Compounds on the Electrochemical Behaviour of Steel in Acidic Media. A review" *Int. J. Electroch. Sci.* 3, 528-555, **2008**.
 46. S. Muralidharan, K. L. N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. V. K. Iyer, "Polyamino-Benzoquinone Polymers: A New Class of Corrosion Inhibitors for Mild Steel", *J. Electroch. Soc.* 142, 1478-1485, **1995**.
 47. E. E. Ebenso, U. J. Ekpe, B. I. Ita, O. E. Offiong, U. J. Ibok, Mat. "Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid", *Chem. Phys.* 60, 79-87, **1999**.