

اثر پارامترهای محیطی بر بازدارندگی خوردگی

۷ - هیدروکسی فنوکسازون: بررسی تجربی و پیش‌بینی شبکه عصبی مصنوعی

مصطفی امیرجان^{۱*}، منصور بزرگ^۲، تقی شهرابی فراهانی^{۳*}

۱. استادیار، گروه پژوهشی متالورژی، پژوهشگاه نیرو، تهران

۲. استادیار، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

۳. استاد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و معدن، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

نویسنده مسئول: *mimirjan@nri.ac.ir, *tshahrabi34@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۱۵

چکیده

با توجه به خاصیت غیر خطی فرآیند خوردگی، استفاده از روش‌های جدید جهت پیش‌بینی این فرآیند در حال گسترش است. مدل شبکه عصبی مصنوعی ابزاری جهت پیش‌بینی مقادیر مجهول در محدوده آزمایش نشده متغیرها، با دقت بالا می‌باشد. در این رهیافت با در دست داشتن تعداد محدودی از داده‌های ورودی، خروجی مطلوب با دقت بسیار خوبی پیش‌بینی می‌شود. در این مقاله، ابتدا با بکارگیری روش امپدانس الکتروشیمیایی اثر زمان ماندگاری، شرایط هیدرودینامیک و دما بر عملکرد بازدارندگی ۷-هیدروکسی فنوکسازون روی خوردگی فولاد در محیط اسید کلریدریک یک مولار مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه پارامترهای متغیر تجربی شامل غلظت، زمان ماندگاری، دما و سرعت چرخش به عنوان متغیرهای ورودی و بازدهی بازدارندگی خوردگی به عنوان خروجی مدل شبکه عصبی در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد، با افزایش زمان ماندگاری تا ۸ ساعت مقاومت پلاریزاسیون در غلظت ۱۰۰ppm از این ماده، از ۱۶۶۰ به ۲۲۶۰ اهم سانتی متر مربع افزایش یافته و بازدهی به ۹۱ درصد رسیده است. همچنین، بازدهی این ماده با افزایش سرعت چرخش نمونه تا ۵۰۰ rpm و افزایش دمای محلول تا ۵۵ درجه سانتی گراد، از ۸۶/۶٪ به ترتیب به ۲۴ و ۶۰ درصد تقلیل یافت. نتایج پیش‌بینی شبکه عصبی توافقی خوبی با داده‌های تجربی نشان داده و مقادیر آموزش یافته شبکه عصبی مصنوعی با خطای میانگین کمتر از ۱٪ میزان بازدارندگی را پیش‌بینی نمودند.

کلمات کلیدی: شبکه عصبی مصنوعی، بازدارندگی، ۷-هیدروکسی فنوکسازون، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

Impact of Environmental Parameters on the Corrosion Inhibition of 7-Hydroxyphenoxazone: an Experimental and Artificial Neural Network Study

M.Amirjan^{1*}, M.Bozorg², T. Shahrabi Farahani^{3*}

1. Assistant Professor, Metallurgy Research Group, Niroo Research Institute, Tehran, Iran.

2. Assistant Professor, Faculty of Chemical & Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

3. Professor, Materials Engineering Department, Tarbiat Moddares University, Tehran, Iran.

*Corresponding Author: mamirjan@nri.ac.ir, tshahrabi34@modares.ac.ir

Submission: 2017, 05, 27

Acceptance: 2017, 09, 06

Abstract

Artificial neural network model is a high precision predictive tool for unknown values without performing the related experiments. It can be developed and utilized for prediction of nonlinear corrosion processes. In this way, owning a number of input values, the output can be predicted, exactly. In present work, first, the effect of holding time, hydrodynamic conditions and temperature were investigated on the inhibiting efficiency of 7-Hydroxyphenoxazone on steel corrosion in 1.0M HCl solution by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Then, the experimental variables such as concentration, immersion time, and hydrodynamic condition were taken as the input values and the corrosion inhibiting efficiency as the output value of artificial neural network model. Results showed that by increasing immersion time up to 8 hours, with 100ppm of 7-Hydroxyphenoxazone, the polarization resistance increases from 1660 to 2260 Ωcm^2 and inhibition efficiency reaches to 91%. Also, by increasing rotational speed up to 500 rpm and temperature up to 55°C, the inhibition efficiency decreases from 86.6% to 24% and 60%, respectively. The prediction results of artificial neural network indicated the good agreement with experimental data and the trained values of artificial neural network predicted the inhibiting efficiency values with average error less than 1%.

Keywords: Artificial Neural Network, Inhibitive Behavior, 7-Hydroxyphenoxazone, electrochemical impedance spectroscopy

۱- مقدمه

اسید کلریدریک از جمله محلول‌هایی است که در فرآیندهایی نظیر اسیدشویی، جرم‌گیری، از بین بردن آلودگی‌های سطحی و اسیدی کردن چاه‌های نفت به کار گرفته می‌شود و می‌تواند موجب خوردگی شدیدی گردد. یکی از موثرترین و اقتصادی‌ترین روش‌های کاهش خوردگی ناشی از این موضوع، استفاده از بازدارنده‌ها است [۱]. بسیاری از ترکیبات آلی از طریق جذب روی سطح فلز از خوردگی جلوگیری می‌نمایند. ساختار مولکولی بازدارنده و حضور گروه‌های عاملی از عواملی هستند که روی جذب بازدارنده‌های آلی و عملکرد آن‌ها موثر هستند [۲-۵]. در کنار پارامترهای مربوط به بازدارنده، پارامترهای محیطی نیز روی بازده بازدارندگی این ترکیبات تاثیر گذارند. عواملی نظیر تغییرات دما [۶]، شرایط هیدرودینامیک [۷] و زمان ماندگاری [۸، ۹] بر کارایی بازدارنده‌ها اثر گذار بوده و گاهی به عنوان عامل مثبت و گاهی به عنوان عامل منفی عمل می‌نمایند. اثر دما روی عملکرد بازدارنده‌ها در مطالعات زیادی بررسی شده است. به تازگی قازوی و همکارانش، کاهش درصد بازدارندگی یکی از مشتقات پیریدازین از ۸۳٪ به ۴۳/۷٪ را با افزایش دما تا ۳۴۰ کلوین بیان کرده‌اند [۱۰]. لوزانو و همکارانش نشان دادند با افزایش زمان ماندگاری نمونه فولادی در محلول اسید کلریدریک تا ۴۰ دقیقه، عملکرد DBImL^۱ بهبود یافته و در زمان‌های طولانی‌تر واجذب بازدارنده از سطح صورت گرفته و درصد بازدارندگی کاهش یافته است [۱۱]. اخیراً سیلوا و همکارانش کاهش بازدهی دو نوع تریازول با افزایش سرعت چرخش نمونه را تا ۱۰۰۰ rpm بیان کرده‌اند [۱۲]. این در حالی است که گونزالس و همکارانش، عدم تاثیرپذیری درصد بازدارندگی سفالوتین^۲ بر خوردگی فولاد در محیط اسیدی را در شرایط جریان آرام نشان داده‌اند [۱۳]. با توجه به امکانات و شرایط آزمایشگاهی، انجام آزمون‌های تجربی و

مطالعه پارامترهای متغیر متنوع، مستلزم صرف زمان و هزینه بالاست. امروزه در علوم مختلف استفاده از الگوهایی که با پیش‌بینی و مدل‌سازی، انجام تعداد بالای آزمایشات را کاهش دهند، در حال گسترش هستند. با توجه به خاصیت غیر خطی فرآیند خوردگی، استفاده از روش‌های جدید جهت پیش‌بینی این فرآیند رو به افزایش است [۱۴]. یکی از این روش‌ها استفاده از شبکه عصبی مصنوعی^۳ (ANN) است. با بکارگیری این روش، یافتن روابط پیچیده‌ای که میان متغیرهای مختلف یک فرایند وجود دارد تسهیل می‌گردد و اثر پارامترهای متغیر بر روی نتایج نهایی قابل بررسی می‌باشد. این مدل ابتدا برای کاربردهایی مانند تشخیص چهره و الگو، کنترل سیگنال و ... طراحی شد. اصول کار در این مدل، آموزش شبکه با بکارگیری داده‌های ورودی و خروجی حاصل از آزمون‌های تجربی و در ادامه دستیابی به مدلی جهت پیش‌بینی نتایج براساس پارامترهای متغیر ورودی می‌باشد [۱۵-۲۲]. اولین تحقیق صورت گرفته در بکارگیری شبکه عصبی جهت حل مشکل خوردگی توسط اسمت و بوگارت انجام شد. آن‌ها یک شبکه عصبی را برای پیش‌بینی خوردگی تنشی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول خنثی به صورت تابعی از مقدار کلرید، مقدار اکسیژن و دما طراحی کردند. نتایج نشان داد که شبکه عصبی قادر به تحلیل و تطابق همزمان داده‌ها و دسته‌بندی آنهاست. همچنین، آن‌ها شبکه عصبی را جهت پیش‌بینی موفقیت آمیز خوردگی تنشی فولاد زنگ نزن آستنیتی بکار گرفتند [۱۸]. بسام و همکاران، مدل شبکه عصبی را پیشنهاد کردند که میزان خوردگی در خط لوله فولادی را به صورت تابعی از چهار پارامتر (غلظت بازدارنده، زمان آزمایش، مولفه‌های حقیقی امپدانس تجربی و مولفه‌های موهومی امپدانس تجربی) پیش‌بینی نمود. مدل شبکه عصبی به خوبی با داده‌های تجربی آموزش دیده و با داده‌های جدید مورد صحه‌گذاری قرار گرفت [۱۹]. خالد و شریک، مدل شبکه عصبی مصنوعی را جهت پیش‌بینی

^۳Artificial Neural Network^۱ 1,3-dibenzimidazolium dodecanoate^۲ cephalothin

۲- مواد و روش آزمایش

جهت انجام آزمون‌های خوردگی، نمونه‌های فلزی از جنس فولاد ساده کربنی توسط سمباده ۸۰ تا ۱۰۰۰ پولیش گردید. سپس توسط محلول استون عملیات چربی‌گیری روی آن صورت گرفت. در سل الکتروشیمیایی از پلاتین و الکتروده اشباع کالومل به ترتیب به عنوان الکتروده کمکی و الکتروده مرجع استفاده شد. به منظور انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از دستگاه Autolab مدل 302 N استفاده گردید. آزمایش-های امپدانس الکتروشیمیایی با دامنه پتانسیل ۱۰ میلی ولت در پتانسیل مدار باز (OCP) و در بازه فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز روی نمونه‌ها صورت گرفت. برای انجام آزمایش‌های زمان ماندگاری، آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی در زمان‌های ماندگاری ۱ تا ۱۲ ساعت در حضور ۵۰ و ۱۰۰ ppm از ۷-هیدروکسی فنوکسازون انجام شد. برای بررسی عملکرد بازدارنده‌ها در شرایط هیدرودینامیک، آزمایش‌های الکتروشیمیایی روی نمونه‌های فولادی در حضور و عدم حضور ۱۰۰ ppm از ۷-هیدروکسی فنوکسازون در سرعت‌های چرخش ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه صورت گرفتند. جهت بررسی اثر شرایط هیدرودینامیک، از نمونه‌های استوانه‌ای شکل و دستگاه الکتروده استوانه چرخان ساخت شرکت EG&G، استفاده شد. پارامترهای ترمودینامیکی نیز با ایجاد تغییرات دمایی در محلول در بازه دمایی ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد با کمک آزمون امپدانس در دوغلظت ذکر شده، محاسبه شدند.

بازدهی بازدارندگی تیوفن و مشتقات آن بر بازدهی بازدارندگی خوردگی بکار گرفتند [۲۰]. دین و همکاران، نرخ خوردگی سازه‌های فولادی را با مدل شبکه عصبی پیش‌بینی کردند. نتایج پیش‌بینی آن‌ها، صحتی بیش از ۹۰٪ نسبت به داده‌های تجربی را نشان دادند [۲۱].

۷-هیدروکسی فنوکسازون یا لیتاموس، ترکیبی آلی طبیعی است که قابلیت انحلال در آب دارد و از گل‌سنگ استخراج می‌شود و به دلیل دارا بودن گروه‌های اکسیژنی و نیتروژن، حلالیت خوبی در آب دارد. این ترکیب به عنوان بازدارنده در محیط اسید کلریدریک روی فولاد معرفی شده و تنها اثر غلظت و هم‌افزایی یدید پتاسیم روی آن بررسی شده است [۲۲]. جدول ۱ اطلاعات حاصل از عملکرد این ماده روی کاهش خوردگی فولاد در محیط اسید کلریدریک در حضور و عدم حضور ۰/۰۰۱ مولار از یدید پتاسیم و افزایش درصد بازدارندگی تا ۹۳/۶٪ را نشان می‌دهد [۲۲]. در تحقیق حاضر، با بکارگیری روش امپدانس الکتروشیمیایی اثر تغییرات زمان ماندگاری، دمای محلول و سرعت چرخش روی عملکرد بازدارندگی ۷-هیدروکسی فنوکسازون در محیط اسید کلریدریک ۱ مولار روی خوردگی فولاد مورد بررسی قرار خواهد گرفت. با توجه به نتایج قبلی [۲۲]، غلظت ۱۰۰ ppm با بیشترین درصد بازدارندگی و غلظت ۵۰ ppm به عنوان یک غلظت میانی برای انجام آزمایشات انتخاب شدند. سپس با کمک نتایج تحقیق پیشین (شامل غلظت و اثر یدید پتاسیم [۲۲]) و بکارگیری یک الگوی شبکه عصبی مصنوعی، مدلی برای پیش‌بینی نتایج بررسی و ارائه گردید.

جدول ۱- درصد بازدارندگی ۷-هیدروکسی فنوکسازون روی خوردگی فولاد در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در

حضور و عدم حضور ۰/۰۰۱ مولار یدید پتاسیم [۲۲]

C (ppm)	$R_p(\Omega\text{cm}^2)$	$\eta\%$	(در حضور یدید پتاسیم) $\eta\%$
۰	۲۲۲	-	۴۵/۱
۲۵	۱۰۹۰	۷۹/۶	۹۰/۳
۵۰	۱۲۱۰	۸۱/۶	۹۱/۷
۷۵	۱۳۸۰	۸۳/۹	۹۲/۶
۱۰۰	۱۶۶۰	۸۶/۶	۹۳/۶

$x_{\min}$ به ترتیب حداکثر و حداقل داده‌ها می‌باشند. سپس، شبکه عصبی با استفاده از تنظیمات صورت گرفته، تحت آموزش قرار گرفت. در پایان فرایند آموزش، داده‌های آزمون جهت کنترل میزان دقت سیستم مورد استفاده قرار گرفت. ساختار شبکه عصبی چند لایه (MLP) بکار گرفته شده و پارامترهای آموزش در

جدول ۲ و نمودار بلوکی لایه‌ها و نودهای ANNs در شکل ۱ ارائه شده است.

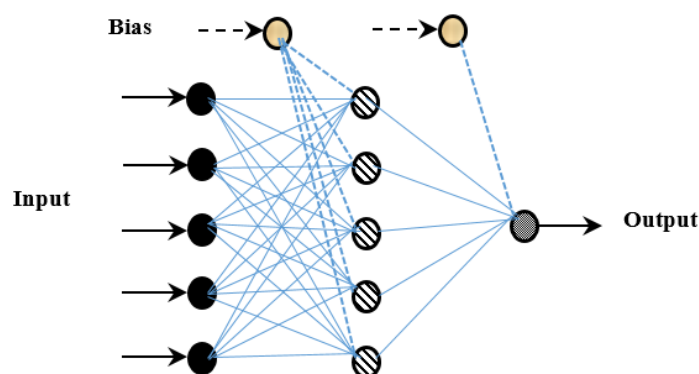
به منظور بکارگیری مدل شبکه عصبی مصنوعی، یک الگوریتم آموزش Quick Propagation جهت مدل‌سازی و پیش‌بینی نتایج ANN بکار گرفته شد. در این مدل‌سازی غلظت، زمان، دما، سرعت چرخش و غلظت یدید پتاسیم به عنوان داده‌های ورودی و بازدهی بازدارندگی به عنوان خروجی در طراحی ANNs در نظر گرفته شد. به منظور جلوگیری از اشباع شبکه کلیه داده‌ها نرمال شده و طبق رابطه زیر در بازه ۰ و ۱ قرار گرفته و وارد شبکه شدند.

$$X = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}$$

در این رابطه X مقدار نرمال شده، x داده مورد نظر و $x_{\max}$ و

جدول ۲- پارامترهای آموزش در شبکه عصبی

تعداد نرون (نود)ها در هر لایه	لایه ورودی: ۵ لایه پنهان: ۵ لایه خروجی: ۱
وزن‌های اولیه و بایاس‌ها	تصادفی بین ۰,۹ و -۰,۹
توابع فعال‌سازی برای لایه‌های ورودی و پنهان	tanh
پارامترهای آموزش	
روش آموزش	Quick Prop (QP)
نرخ تطبیقی آموزش لایه ورودی/پنهان	۰,۲
تعداد تکرار	۱۰۰۰۰
ثابت مومنتم	۰,۰۵
میانگین مربعات قابل قبول خطا	۰,۰۰۱



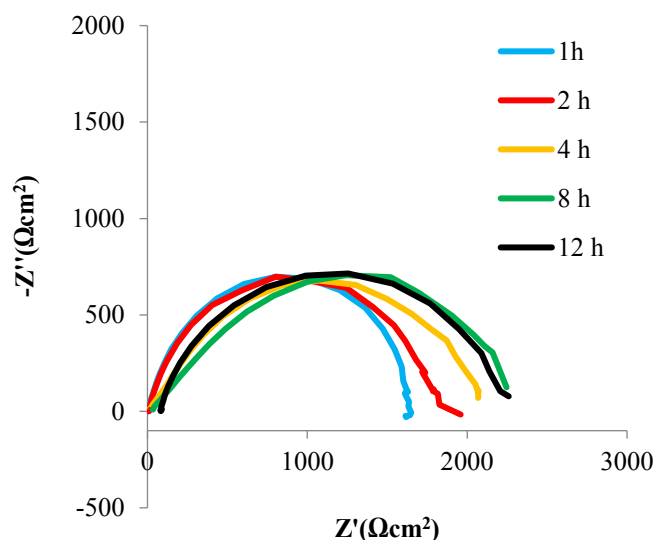
شکل ۱- نمودار بلوکی لایه‌ها و نودها در شبکه عصبی مصنوعی مورد استفاده

۳- نتایج و بحث

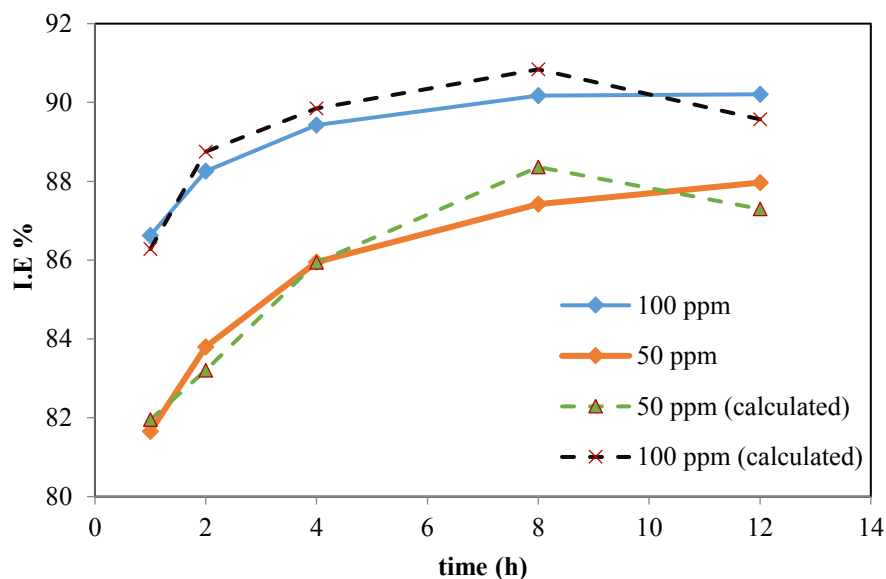
۳-۱- بررسی سینتیک جذب بازدارنده

جهت بررسی مدت زمان مورد نیاز جهت پایدار شدن لایه دوگانه الکتریکی روی سطح الکترود و رسیدن به زمان بهینه غوطه‌وری، تغییرات مقاومت پلاریزاسیون برحسب زمان با روش امپدانس الکتروشیمیایی اندازه‌گیری شد. شکل ۲ نمودارهای نایکوئیست را در غلظت ppm ۱۰۰ از ۷-هیدروکسی فنوکسازون در زمان‌های مختلف غوطه‌وری نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، با گذشت زمان غوطه‌وری تا ۸ ساعت، مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابد و پس از آن، تغییری در مقاومت پلاریزاسیون حاصل نشده و به یک مقدار تقریباً ثابت می‌رسد. این امر را می‌توان با توجه به نحوه جذب این بازدارنده روی سطح توجیه کرد؛ بطوریکه با گذشت زمان، لایه ۷-هیدروکسی فنوکسازون ایجاد شده روی سطح، ضخیم‌تر شده و تغییرات الکتریکی مرتبط با فرآیند جذب هر چه بیشتر ۷-هیدروکسی فنوکسازون روی سطح کاهش یافته و در پی آن جذب بیشتری صورت نخواهد گرفت. شکل ۳، تغییرات بازده بازدارندگی نسبت به زمان غوطه‌وری نمونه فولادی در محلول حاوی اسید کلریدریک

۱ مولار در غلظت‌های ۵۰ و ppm ۱۰۰ از ۷-هیدروکسی فنوکسازون را نشان می‌دهد. همانطور که از این شکل مشخص است با گذشت زمان، بازدهی برای غلظت ppm ۱۰۰ تا بیش از ۹۰٪ افزایش یافته اما تغییرات درصد بازدارندگی نسبت به زمان غوطه‌وری کاهش یافته است. ساختار مولکولی ۷-هیدروکسی فنوکسازون به گونه‌ای است که امکان پروتونه شدن آن از طریق اتم اکسیژن وجود داشته و این مولکول می‌تواند در محیط اسیدی به صورت شکل ۴ باردار شود و یون این ماده با مولکولش در حالت تعادل قرار دارد. از طرفی در انحلال آندی آهن در محیط اسید کلریدریک با جذب یون کلر روی سطح، بار منفی در سطح بیرونی فلز و در تماس با محلول ایجاد شده که عاملی برای جذب کاتیون روی سطح می‌شود. بنابراین ترکیب حاصل شده از مولکول پروتونه ۷-هیدروکسی فنوکسازون و یون کلر جذب شده در سطح در اثر جذب الکتروستاتیکی می‌تواند روی سطح ایجاد شود و با گذشت زمان‌های بیشتر و جذب بیشتر یون کلر امکان جذب مولکول پروتونه شده بیشتر شده و سرعت خوردگی کمتر می‌شود.



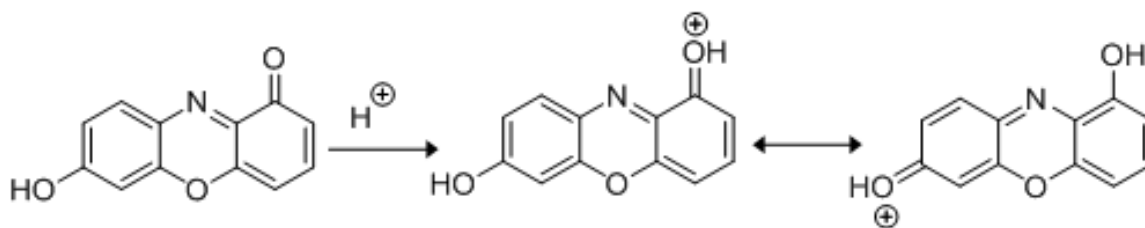
شکل ۲- نمودار نایکوئیست فولاد در غلظت ppm ۱۰۰ از ۷-هیدروکسی فنوکسازون در محیط اسید کلریدریک در زمان‌های مختلف غوطه‌وری



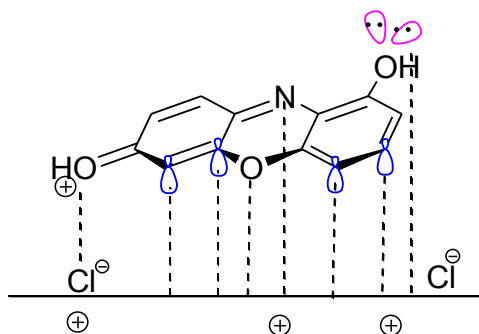
شکل ۳- تغییرات بازده بازدارندگی نسبت به زمان غوطه وری نمونه فولادی در محلول حاوی اسید کلریدریک ۱ مولار در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ ppm از ۷-هیدروکسی فنوکسازون

فرآیند نیز با گذشت زمان و افزایش میزان جذب موکول بازدارنده روی سطح موجب افزایش بازدهی خواهد شد. شکل ۵، شماتیک جذب این ماده روی فولاد در محیط اسید کلریدریک را نشان می‌دهد.

علاوه بر این حضور حلقه آروماتیک و الکترون π در کنار هترواتم‌ها در ساختار مولکولی ۷-هیدروکسی فنوکسازون می‌تواند انتقال جزئی الکترون به اوربیتال آهن را انجام داده که نتیجه آن جذب بیشتر این ماده روی سطح است. این



شکل ۴- پروتونه شدن ۷-هیدروکسی فنوکسازون در محیط اسیدی



شکل ۵- مکانیسم جذب ۷-هیدروکسی فنوکسازون روی فولاد در محیط اسیدی

خطای پیش‌بینی بازدهی بازدارندگی کمتر از ۳٪ بوده و تطابق خوبی را نشان می‌دهد.

۲-۳- بررسی اثر دما روی عملکرد ۷-هیدروکسی فنوکسازون

به منظور روشن شدن ویژگی‌های بازدارندگی بازدارنده، مدل‌های سینتیکی ابزارهای مفیدی برای توصیف خصوصیات این مواد هستند. معمولاً، این مدل‌های سینتیکی با رفتار نسبی بازدارنده، محلول و فلز نسبت به همدیگر در دماهای مختلف در ارتباطند. بنابراین، بررسی اثر دما روی عملکرد بازدارنده از اهمیت زیادی برخوردار است. تغییرات مقاومت پلاریزاسیونی نمونه‌ها در محیط اسید کلریدریک در حضور ۵۰ و ۱۰۰ ppm از ۷-هیدروکسی فنوکسازون با تغییرات دما مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ منحنی تغییرات درصد بازدارندگی این ماده بر حسب دما را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل پیداست با افزایش دما تا ۳۵ درجه سانتیگراد، درصد بازدارندگی تغییر چندانی نداشته است؛ اما با افزایش بیشتر دما تا ۵۵ درجه، درصد بازدارندگی تا کمتر از ۶۵ درصد کاهش یافته است. این نتایج بیانگر این موضوع است که با افزایش دما، سرعت خوردگی در حضور بازدارنده افزایش بیشتری را از خود نشان داده است. این موضوع می‌تواند بیانگر چسبندگی ناکافی بازدارنده به سطح باشد. بررسی نتایج حاصل از مدل شبکه عصبی مصنوعی برای غلظت ۱۰۰ ppm نیز در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود نمودار تجربی و پیش‌بینی شده تقریباً بر هم منطبق بوده و میزان خطای پیش‌بینی مدل، در حداقل ممکن می‌باشد و داده‌های حاصل تا حد زیادی قابل اعتماد می‌باشند.

در مدل شبکه عصبی مصنوعی، میزان خطا، که در واقع تعیین کننده میزان انحراف از داده مطلوب است، از رابطه (۱) محاسبه می‌گردد:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (t_i - O_i)^2 \quad (1)$$

که در آن، E خطای شبکه، n شمارنده الگوی ورودی، t_i خروجی مورد نظر و O_i خروجی محاسبه شده است. همچنین، الگوریتم Quickprop، تغییرات وزنی را با تابع $f(x) = x^2$ محاسبه می‌کند. دو مقدار خطا و وزن مختلف، دو نقطه تقاطع هستند. با در نظر گرفتن این نقطه تقاطع در تابع درجه دو، امکان محاسبه حداقل آن با $f'(x) = 0$ وجود دارد. در این تحقیق، به جای الگوریتم back propagation نرمال از Quick propagation استفاده شده است که در ادامه روابط مربوط به هر کدام و تفاوت‌ها قابل مشاهده است:

$$S(t) = \frac{\partial E}{\partial w_i(t)}$$

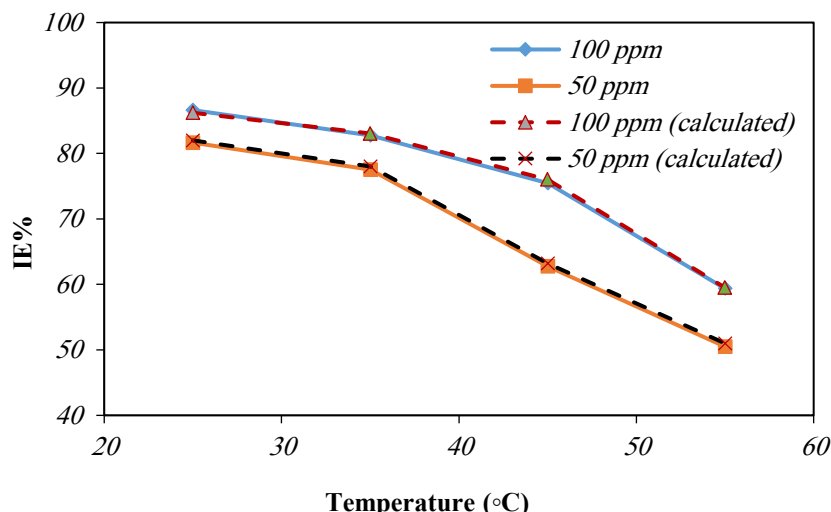
$$\Delta w_i(t) = \alpha \cdot \frac{\partial E}{\partial w_i(t)} \quad (\text{normal backpropagation})$$

$$\frac{\Delta w_i(t)}{\alpha} = \frac{\partial E}{\partial w_i(t)}$$

$$S(t) = \frac{\partial E}{\partial w_i(t)} = \frac{\Delta w_i}{\alpha}$$

$$\Delta w_i(t) = \frac{S(t)}{S(t-1) - S(t)} \cdot \Delta w_i(t-1) \quad (\text{Quick propagation})$$

که در این روابط w وزن، i نود (نورون)، E تابع خطا، t زمان (مرحله آموزش) و α نرخ آموزش است. نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل شبکه عصبی مصنوعی برای غلظت ۵۰ ppm، در شکل ۳ روند مشابهی با اطلاعات تجربی را نشان داده و بطور مناسبی نتایج را پیش‌بینی می‌نماید. در این شرایط میزان



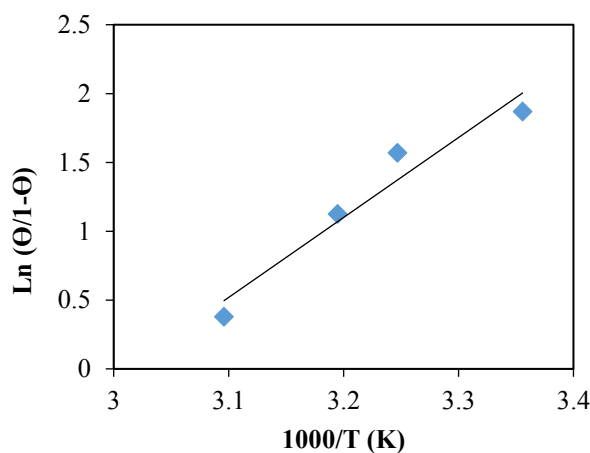
شکل ۶- منحنی تغییرات درصد بازدارندگی ۷- هیدروکسی فنوکسازون برحسب دما در غلظت ۵۰ ppm و ۱۰۰ ppm روی فولاد

با انتالپی جذب (ΔH_{ads}) است. بنابراین اگر نمودار $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ بر حسب $1/T$ در غلظت ثابت رسم شود، شیب خط حاصله رابطه مستقیم با $-\Delta H_{ads}$ خواهد داشت. نمودار تغییرات $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ بر حسب $1/T$ برای ۷- هیدروکسی فنوکسازون در غلظت ۵۰ ppm و ۱۰۰ ppm به ترتیب در شکل ۷ و شکل ۸ نشان داده شده است. جدول ۳ اطلاعات مربوط به خطوط گذرنده از نقاط شکل ۷ و شکل ۸ را نشان می‌دهد.

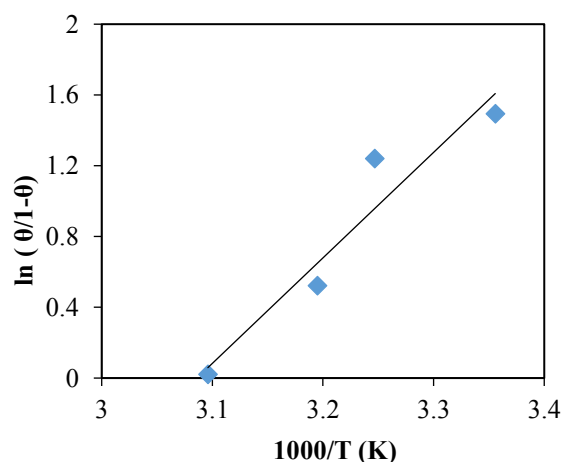
به منظور بررسی دقیق‌تر مکانیسم بازدارندگی ۷- هیدروکسی فنوکسازون از خوردگی فولاد در محیط اسید کلریدریک پارامترهای ترمودینامیکی به کمک ایزوترم جذب لانگمویر تعیین گردید. این ایزوترم به صورت زیر بیان می‌شود [۲۳]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(\frac{-Q_{ads}}{RT}\right) \quad (3)$$

در این فرمول A ثابت، R ثابت گازها، C غلظت بازدارنده، θ پوشش سطحی، T دما و Q_{ads} گرمای جذب است که به دلیل ثابت بودن فشار در حین فرآیندها، با تقریب خوبی برابر



شکل ۸- نمودار ایزوترم جذب لانگمویر بر اساس رابطه دمایی در غلظت ۱۰۰ ppm از ۷- هیدروکسی فنوکسازون



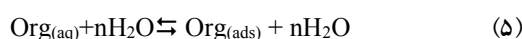
شکل ۷- نمودار ایزوترم جذب لانگمویر بر اساس رابطه دمایی در غلظت ۵۰ ppm از ۷- هیدروکسی فنوکسازون

جدول ۳- اطلاعات حاصل از ایزوترم جذب لانگمویر ۷-هیدروکسی فنوکسازون روی فولاد در محیط اسید کلریدریک ۱

غلظت (ppm)	معادله $\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{1000}{T} - 18.40$	ضریب همبستگی	انتالپی جذب (Kj/mol)
۵۰	$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{5.963}{T} - 18.40$	۰/۹۱۸	-۴۹/۵۷
۱۰۰	$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{5.806}{T} - 17.48$	۰/۹۴۱	-۴۸/۲۵

فنوکسازون روی فولاد در محیط اسید کلریدریک ۱ j/molK
 ۸۳/۴ می‌باشد.

مثبت بودن ΔS_{ads} را می‌توان اینگونه تبیین کرد که جذب مولکول‌های بازدارنده آلی از محلول آبی، سازو کاری شبه جانشینی مابین ترکیب آلی در فاز آبی (Org_{aq}) و مولکول‌های آب روی سطوح فلزی دارد [۲۶].



در این رابطه $Org_{(aq)}$ و $Org_{(ads)}$ به ترتیب نشانگر مولکول‌های آلی در فاز آبی و جذب شده روی سطح فلزی هستند. لازم به ذکر است که $H_2O_{(ads)}$ مولکول‌های آب جذب شده روی سطح و n کمیتی نسبی است که تعداد اتم‌های آب جایگزین شده با یک مولکول بازدارنده را نشان می‌دهد. در این مطالعه جذب ۷- هیدروکسی فنوکسازون همراه با واجذب (جدایش) مولکول‌های آب از روی سطح فلز همراه است. بنابراین مقدار مثبت ΔS_{ads} بدست آمده در این تحقیق به افزایش انتروپی حلال و مقادیر مثبت تر انتالپی واجذب آب نسبت داده می‌شود. همچنین مثبت بودن ΔS_{ads} به معنی آشفستگی و بی‌نظمی بیش‌تری است که در حین انتقال از موضع واکنش دهنده‌ها به سوی فصل مشترک فلز/محلول رخ می‌دهد.

۳-۲- بررسی اثر شرایط هیدرودینامیک

به منظور بررسی اثر شرایط هیدرودینامیک روی عملکرد ۷- هیدروکسی فنوکسازون از یک الکتروود چرخان سیلندری

با توجه به معادله خط حاصل و شیب آن، انتالپی جذب ۷- هیدروکسی فنوکسازون روی سطح ۴۹ Kj/mol- بدست آمد. مقادیر انتالپی جذب و علامت آن می‌تواند نشان دهنده ی گرماده یا گرماگیر بودن فرآیند جذب و نیز فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب سطحی باشد. مقادیر مثبت انتالپی جذب مرتبط با جذب شیمیایی است؛ در حالیکه مقادیر منفی ممکن است بر هر کدام از دو نوع جذب سطحی دلالت داشته باشد. نحوه ی تمایز جذب فیزیکی از شیمیایی در حالتی که انتالپی جذب منفی باشد به این گونه است که اگر مقادیر قدر مطلق انتالپی جذب کمتر از ۴۰ Kj/mol باشد جذب فیزیکی و در صورتی که نزدیک به ۱۰۰ Kj/mol باشد جذب از نوع شیمیایی است [۲۴، ۲۵].

با توجه به این توضیحات و علامت منفی انتالپی جذب ۷- هیدروکسی فنوکسازون می‌توان گفت، جذب این ماده روی سطح به صورت گرماده بوده است. در ضمن، مقدار قدر مطلق انتالپی در بازه مربوط به جذب فیزیکی - شیمیایی (غالب فیزیکی) قرار می‌گیرد که این موضوع تاییدی بر نتایج حاصل از آزمایش‌های صورت گرفته در دمای محیط و نتایج حاصل از آن است.

مقدار انتروپی جذب ۷- هیدروکسی فنوکسازون روی فولاد نیز می‌تواند بر اساس فرمول زیر بدست آید:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (۴)$$

بنابراین با توجه به مقادیر انتالپی و انرژی آزاد جذب بدست آمده در قسمت‌های قبلی، آنتروپی جذب ۷- هیدروکسی

شکل استفاده شد تا آزمایشات الکتروشیمیایی پس از یک ساعت غوطه‌وری نمونه درون الکترولیت حاوی بازدارنده انجام شود. برای تعیین وضعیت جریان محلول (آرام یا متلاطم) روی سطح نمونه، عدد رینولدز در سرعت‌های مختلف چرخش با استفاده از فرمول زیر تعیین گردید:

در این رابطه r شعاع سیلندر (mm)، ω سرعت زاویه‌ای بر حسب rad/s و K_v ویسکوزیته سینماتیک سیال (mm^2/s) است. با توجه به این فرمول اگر عدد رینولدز کمتر از 10^5 باشد، جریان در محلول به صورت آرام است [۲۷، ۷]. جدول ۴ مقادیر عدد رینولدز را در سرعت‌های مختلف چرخش نشان می‌دهد. همانطور که از اعداد جدول فوق مشخص است کلیه مقادیر عدد رینولدز از 10^5 کمتر می‌باشد. این مطلب بیانگر جریان آرام حاکم بر محلول می‌باشد [۷]. شکل ۹ نمودار تغییرات درصد بازدارندگی ۷-هیدروکسی فنوکسازون با افزایش سرعت چرخش را نشان می‌دهد.

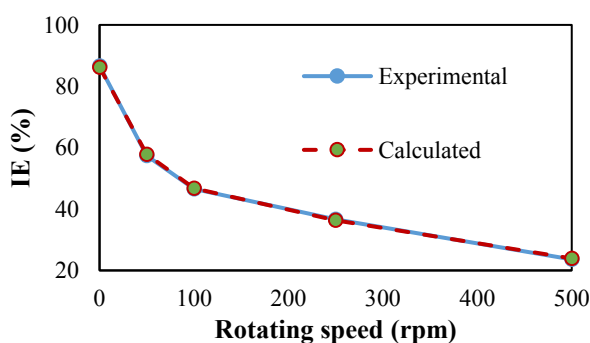
$$Re = \frac{r^2 \omega}{K_v} \quad (6)$$

که در این رابطه τ تنش برشی روی سطح، Γ شعاع نمونه، ω سرعت چرخش و η ویسکوزیته است. بر طبق معادله فوق سرعت چرخش با تنش برشی ایجاد شده روی سطح، ارتباط مستقیم دارد. با توجه به کاهش عملکرد بازدارنده با افزایش سرعت تلاطم، می‌توان نتیجه گرفت که تنش برشی ایجاد شده نسبت به تسهیل فرآیند انتقال بازدارنده به سطح اثر بیشتری روی عملکرد ممانعت کننده بازدارندگی ۷-هیدروکسی فنوکسازون داشته است. درواقع بزرگی تنش برشی ایجاد شده روی سطح به حدی است که باعث از بین بردن جذب مولکول‌های ۷-هیدروکسی فنوکسازون می‌شود. بنابراین وجود این تنش برشی روی سطح، موجب افزایش جدایش بازدارنده و افزایش مناطق فعال سطحی می‌شود. از طرفی شرایط هیدرودینامیک موجب جدا شدن آسان‌تر حباب‌های هیدروژن (ناشی از فرآیند احیا) از سطح و افزایش مناطق فعال سطحی خواهد شد که نتیجه آن کاهش مقاومت به خوردگی و کاهش درصد بازدارندگی خواهد بود.

همانطور که در این مشخص است با افزایش سرعت چرخش بازده بازدارندگی ۷-هیدروکسی فنوکسازون کاهش یافته است. اعمال شرایط هیدرودینامیکی در محیط، دو تغییر را در سیستم ایجاد می‌کند [۲۸]: ۱- انتقال آسان‌تر بازدارنده موجود در محلول به سطح فلز (اثر مثبت) ۲- ایجاد تنش برشی روی

جدول ۴- مقادیر عدد رینولدز در سرعت‌های مختلف چرخش

Re. No.	سرعت چرخش (دور بر دقیقه)
۸۹۷	۵۰
۱۷۹۴	۱۰۰
۴۴۸۵	۲۵۰
۸۹۷۶	۵۰۰



شکل ۹- تغییرات درصد بازدارندگی ۱۰۰ ppm از ۷-هیدروکسی فنوکسازون بر حسب تغییرات سرعت چرخش

نتیجه گیری

با توجه به آزمون‌های انجام شده مشخص گردید؛ عملکرد بازدارندگی ۷-هیدروکسی فنوکسازون با تغییر زمان ماندگاری، شرایط هیدرودینامیک و دما تغییر کرده و نتایج زیر بدست آمد:

- با افزایش زمان ماندگاری تا ۸ ساعت، مقاومت پلاریزاسیونی و بازده بازدارندگی افزایش یافته و گذشت زمان بیشتری تاثیری روی عملکرد این ماده نخواهد داشت.
- افزایش دما اثر نامطلوب روی عملکرد ۷-هیدرووکسی فنوکسازون داشته و بازده آن را تا ۶۰ درصد در غلظت ۱۰۰ ppm کاهش می‌دهد.
- مقدار آنتالپی و انتروپی جذب این ماده روی فولاد در محیط اسید کلریدریک، به ترتیب -49 KJ/mol و $83/4 \text{ J/molK}$ جذب فیزیکی- شیمیایی این ماده را تایید کرد.
- شرایط هیدرودینامیک در وضعیت جریان آرام موجب کاهش درصد بازدارندگی ۷-هیدرووکسی فنوکسازون شد.
- نتایج نشان داد که مدل شبکه عصبی مصنوعی، قابلیت پیش‌بینی روند تغییرات در بازدارندگی خوردگی این ماده را دارد. با بکارگیری مدل شبکه عصبی مصنوعی امکان پیش‌بینی میزان بازدهی بازدارندگی خوردگی با کمترین میزان خطا (کمتر از ۱٪) وجود داشته و نتایج روند و تطابق مناسبی با نتایج تجربی نشان می‌دهند.

مراجع

- [1] M. Bozorg, T.S. Farahani, J. Neshati, Z. Chaghazardi, G.M. Ziarani, Myrtus Communis as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Sulfuric Acid, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 53, 2014, Pp. 4295–4303.
- [2] E. Ituen, O. Akaranta, A. James, S. Sun, Green and sustainable local biomaterials for oil field chemicals : Griffonia simplicifolia extract as steel corrosion inhibitor in hydrochloric acid, Sustain. Mater. Technol., Vol. 11, 2017, Pp. 12–18.
- [3] M. Muralisankar, R. Sreedharan, S. Sujith, (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild steel in HCl, J. Alloys Compd., Vol. 695, 2017, Pp. 171–182.
- [4] T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M. Al-noaimi, S. Chafaa, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Effect of temperature and hydrodynamic conditions on corrosion inhibition of an azomethine compounds for mild steel in 1 M HCl solution, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., Vol. 71, 2017, Pp. 388–404.
- [5] M. Mobin, R. Aslam, J. Aslam, Non toxic biodegradable cationic gemini surfactants as novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium and synergistic effect of sodium salicylate : Experimental and theoretical approach, Mater. Chem. Phys., Vol. 191, 2017, Pp. 151–167.
- [6] T.K. Chaitra, K.N.S. Mohana, H.C. Tandon, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media, J. Mol. Liq., Vol. 211, 2015, Pp. 1026–1038.
- [7] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow, Corros. Sci., Vol. 78, 2014, Pp. 138–150.

- [8] H.E. Jamil, A. Shrirri, R. Boulif, C. Bastos, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, Electrochemical behaviour of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel, *Electrochim. Acta.*, Vol. 49, 2004, Pp. 2753–2760.
- [9] T. Gu, Z. Chen, X. Jiang, L. Zhou, Y. Liao, M. Duan, H. Wang, Q. Pu, Synthesis and inhibition of N-alkyl-2-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromide for mild steel in acid solution: Box–Behnken design optimization and mechanism probe, *Corros. Sci.*, Vol. 90, 2015, pp. 118–132.
- [10] A. Ghazoui, N. Benchat, F. El-hajjaji, M. Taleb, Z. Rais, R. Saddik, A. Elaattiaoui, B. Hammouti, The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl, *J. Alloys Compd.*, Vol. 693, 2017, Pp.510–517.
- [11] I. Lozano, E. Mazario, C.O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanova, P. Herrasti, Corrosion behaviour of API 5LX52 steel in HCl and H₂SO₄ media in the presence of 1,3-dibencilimidazolio acetate and 1,3-dibencilimidazolio dodecanoate ionic liquids as inhibitors, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 147, 2014, Pp. 191–197.
- [12] A. Espinoza-Vázquez, G.E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltrán, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, Effect of Hydrodynamic Conditions , Temperature and Immersion Times on the Corrosion Inhibition Efficiency of API 5L X52 Steel in 1M HCl Containing 1 H -1 , 2 , 4 or 1 H -1 , 2 , 3-triazoles, *Arab. J. Sci. Eng.*, 2016.
- [13] J. Aldana-González, A. Espinoza-Vázquez, M. Romero-Romo, J. Uruchurtu-Chavarin, M. Palomar-Pardavé, Electrochemical evaluation of cephalothin as corrosion inhibitor for API 5L X52 steel immersed in an acid medium, *Arab. J. Chem.*, 2015.
- [14] K.F. Khaled, Corrosion inhibition of mild steel by some sulfur containing compounds : Artificial neural network modeling, *J. Mater. Environ. Sci.*, Vol. 5, 2014, Pp. 1288–1297.
- [15] M. Amirjan, H. Khorsand, M.H. Siadati, R.E. Farsani, Artificial Neural Network prediction of Cu – Al₂ O₃ composite properties prepared by powder metallurgy method, *Integr. Med. Res.*, Vol. 2, 2013, Pp. 351–355.
- [16] N. Altinkok, R. Koker, Modelling of the prediction of tensile and density properties in particle reinforced metal matrix composites by using neural networks, *Mater. Des.*, Vol. 27, 2006, Pp. 625–631.
- [17] H.K. Durmus, E. Ozkaya, C. Meric, The use of neural networks for the prediction of wear loss and surface roughness of AA 6351 aluminium alloy, *Mater. Des.*, Vol. 27, 2006, Pp. 156–159.
- [18] H.M.G. Smets, W.F.L. Bogaerts, SCC Analysis of Austenitic Stainless Steels in Chloride-Bearing Water by Neural Network Techniques, *Corrosion.*, Vol. 48, 1992, Pp. 618–623.
- [19] A. Bassam, D. Ortega-Toledo, J.A. Hernandez, J.G. Gonzalez-Rodriguez, J. Uruchurtu, Artificial neural network for the evaluation of CO₂ corrosion in a pipeline steel, *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 13, 2009, Pp. 773–780.

- [20] K.F. Khaled, A. Sherik, Using Neural Networks for Corrosion Inhibition Efficiency Prediction during Corrosion of Steel in Chloride Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 8, 2013, Pp. 9918–9935.
- [21] M.M. Din, Norafida Ithnin, A. Zain, N. Noor, M. Siraj, R. Rasol, An artificial neural network modeling for pipeline corrosion growth prediction, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, Vol. 10, 2015, Pp. 512–519.
- [22] M. Bozorg, T.S. Farahani, J. Neshati, G.M. Ziarani, Z. Chaghazardi, P. Gholamzade, F. Ektefa, Corrosion inhibitive behavior of, *Res. Chem. Intermed.*, 2015, Pp. 6057–6071.
- [23] M. Chevalier, F. Robert, N. Amusant, M. Traisnel, C. Roos, M. Lebrini, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Aniba rosaeodora* plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies, *Electrochim. Acta.*, Vol. 131, 2014, Pp. 96–105.
- [24] T. Zhang, S. Cao, H. Quan, Z. Huang, S. Xu, Synthesis and corrosion inhibition performance of alkyl triazole derivatives, *Res. Chem. Intermed.*, 2013.
- [25] M.K. Pavithra, T. V Venkatesha, M.K.P. Kumar, H.C. Tondan, Inhibition of mild steel corrosion by Rabeprazole sulfide, *Corros. Sci.*, Vol. 60, 2012, Pp. 104–111.
- [26] K. Cao, W. Li, L. Yu, Investigation of 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolone as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7, 2012, Pp. 806–818.
- [27] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [28] N.A. Negm, N.G. Kandile, E.A. Badr, M.A. Mohammed, Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl, *Corros. Sci.*, 2012.
- [29] N. Oya, H. Nazır, G. Dönmez, Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition on Ni – Co alloy coatings by *Aeromonas salmonicida* and *Clavibacter michiganensis*, *Corros. Sci.*, 2012.