

بررسی اثر بازدارندگی ترکیب شیف سنتز شده N,N- بیس (۴و۲- دی هیدروکسی پروپیوفنون) - ۲ و ۲- دی متیل پروپان دی ایمین بر خوردگی فولاد X65 در محیط 1 M HCl

نیلوفر بهرامی پناه^۱، ایمان دانایی^{۲*}

^۱ استادیار دانشگاه پیام نور، تهران

^۲ استادیار دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان

* نویسنده مسئول: danaee@put.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۲۶

چکیده

در این تحقیق، محافظت از خوردگی فولاد X65 در محیط کلریدریک اسید توسط ترکیب شیف N,N- بیس (۴و۲- دی هیدروکسی پروپیوفنون) - ۲ و ۲- دی متیل پروپان دی ایمین به عنوان بازدارنده خوردگی توسط روش های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و اسپکتروسکوپی امپدانس مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه گیری های الکتروشیمیایی نشان دادند که این ترکیب به عنوان بازدارنده مناسب خوردگی عمل می کند و راندمان بازدارندگی با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می یابد. همچنین با افزایش غلظت مقاومت انتقال بار افزایش و خازن دولایه ای الکتریکی کاهش نشان دادند. اثر دما بر رفتار خوردگی فولاد کربنی بررسی گردید. با افزایش دما بازدهی کاهش پیدا می کند. جذب این بازدارنده ها بر روی سطح از مدل جذب لانگمویر تبعیت می کند. پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از جریان خوردگی در دماهای مختلف و استفاده از ایزوترم جذب محاسبه گردید. مقدار منفی ΔG بیانگر جذب خودبه خودی بازدارنده روی سطح می باشد. بازدارنده از نوع جذبی و مختلط است که نشان می دهد بازدارندگی به علت کاهش در فعالیت واکنش آند و کاتد می باشد. سطح فولاد در حضور و در غیاب بازدارنده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: بازدارنده شیف، خوردگی، فولاد X65، امپدانس، لانگمویر؛

Inhibition effect of a synthesized Schiff base N, N' - bis (2,4-dihydroxypropiophenone) - 2, 2 - dimethylpropandiimine on corrosion of X65 steel in 1M HCl media

N. Bahramipanaha¹, I. Danaeeb^{2*}

¹ Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran

² Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology, Abadan

* Corresponding Author: danaee@put.ac.ir

Submission: 2016, 02, 26 Acceptance: 2016, 05, 15

Abstract

The corrosion inhibition of mild steel in 1 mol/l HCl N,N'-bis (2, 4 - dihydroxypropiophenone) - 2, 2 - dimethylpropandiimine has been investigated by using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. All electrochemical measurements suggested that this compound was a suitable corrosion inhibitor for mild steel and the inhibition efficiency increased with the increase in inhibitor concentration. In addition, charge transfer resistance increased and double layer capacitance decreased with increasing inhibitor concentrations. The effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel with the addition of the Schiff base was studied. With increasing temperature, the inhibition efficiency decreased. Adsorption of this inhibitor follows the Langmuir adsorption isotherms. The values of the thermodynamic parameters were calculated by the corrosion currents at different temperatures and using the adsorption isotherm. The negative sign of ΔG indicated spontaneous adsorption of inhibitor on steel surface. The morphology of mild steel surface in the absence and presence of inhibitor was examined by scanning electron microscopy.

Keywords: Schiff base inhibitor, X65 steel, Corrosion, Impedance, Langmuir;

۱- مقدمه

در صنایع محلول‌های اسیدی با pH پایین تر از یک به طور گسترده برای اسیدشویی، جرم‌گیری، اسیدی کردن چاه‌های نفت و از بین بردن آلودگی‌های سطحی به کار می‌روند [۱]. فلزاتی که تحت عملیات پوشش‌دهی، لعاب‌کاری، آبکاری، پوشش گالوانیزه و پوشش فسفات‌ها قرار می‌گیرند، بایستی یک سطح تمیز عاری از هرگونه نمک یا رسوبات اکسیدی باشد. برای حذف رسوبات ناخواسته از قبیل زنگ، فلز در محلول اسیدی غوطه‌ور می‌گردد که به عنوان حمام اسید شویی شناخته می‌شود [۲].

روش حفاظتی مطلوب استفاده از ممانعت کننده‌های خوردگی سازگار با محیط زیست می‌باشد [۳]. بازدارنده‌ها مواد شیمیایی هستند که با برهمکنش با سطح فلز یا محیط باعث کاهش رفتار آندی یا کاتدی و کاهش خوردگی می‌گردند. بازدارنده‌ها باعث کاهش نفوذ یون‌ها به سطح فلزی و افزایش مقاومت سطح فلز می‌شوند [۴]. بازدارنده‌های آلی بر روی سطح فلز جذب می‌شوند و باعث مسدود شدن محل‌های فعال خوردگی می‌شوند. چهار نوع جذب ممکن است بین مولکول‌های بازدارنده و فصل مشترک فلز/محلول رخ دهد: (الف) جذب الکترواستاتیک بین مولکول‌های باردار و فلز باردار (ب) برهم‌کنش بین زوج الکترون‌های ناپیوندی مولکول با فلز (ج) برهم‌کنش بین الکترون‌های P با سطح فلز (د) ترکیب موارد الف و ج [۵و۴]. داده‌های ارائه شده درباره اثربخشی بازدارنده‌ها که از آهنگ خوردگی به علاوه اطلاعات جذب از محلول به دست آمده اند وابستگی جذب به عوامل زیر را نشان می‌دهد: بار سطحی فلز، ماهیت گروه‌های عاملی و ساختار بازدارنده، برهم‌کنش بین مولکول‌های بازدارنده با مولکول‌های آب، برهم‌کنش‌های جانبی مولکول‌های جذب شده، واکنش بازدارنده‌های جذب شده و بار سطحی روی فلز یا بار الکتریکی روی سطح فلز در فصل مشترک فلز - محلول [۶]. ترکیبات آلی شامل اکسیژن، گوگرد، نیتروژن و فسفر در بعضی موارد اثرات بازدارندگی را نشان می‌دهند [۷].

هنگامی که آمین‌های نوع اول ($R-NH_2$) یا آمین‌های دارای زوج الکترون تنها روی اتم نیتروژن به ترکیبات دارای گروه‌های کربونیل از قبیل کتون‌ها و آلدهیدها اضافه می‌شوند ترکیباتی با نام شیف تشکیل می‌شود. ترکیب شیف دارای گروه‌های عاملی Imines یا Azomethine، $C=N$ هستند. فرمول عمومی ترکیبات شیف " $R-C=N-R$ " می‌باشد که R گروه آریل یا آلکیل می‌باشد

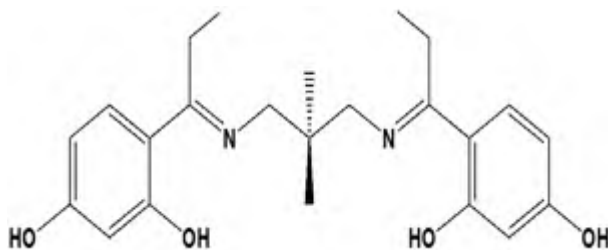
که باعث پایداری ترکیبات شیف می‌گردد [۸]. زوج الکترون‌های تنها روی اتم نیتروژن، به ترکیب اثر بازدارنده خوردگی برای فلزات و آلیاژها می‌دهد. در محیط‌های اسیدی ترکیبات آلی با اتم‌های دارای الکترون‌های آزاد خواص بازدارندگی بالا از طریق فراهم کردن الکترون برای تبادل با سطح فلز می‌دهند. از مزایای ترکیبات شیف، سنتز آسان از مواد خام ارزان قیمت، سازگار با محیط زیست و داشتن ابر الکترونی روی حلقه آروماتیک یا اتم‌های الکترونگاتیو از قبیل نیتروژن و اکسیژن بر روی ترکیبات با زنجیره‌های نسبتاً طویل می‌باشد [۹و۱۰]. ترکیباتی از خانواده شیف تاکنون به عنوان بازدارنده در محیط‌های اسیدی، بازی و خنثی استفاده شده‌اند.

در این تحقیق رفتار ترکیب شیف سننز شده دای N,N- بیس (۲ و ۴-دی هیدروکسی پروپیوفنون) -۲ و ۲- دی متیل پروپان دی ایمین به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد X65 در محیط ۱ مولار کلریدریک اسید با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. هم‌چنین اثرات غلظت بازدارنده و دما در قدرت بازدارندگی بررسی شد. پارمترهای ترمودینامیکی از قبیل آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس با استفاده از نتایج آزمایشگاهی در دماهای مختلف محاسبه گردید.

۲- روش تحقیق

۲-۱- آماده کردن نمونه‌ها

نمونه‌های آزمایش از فولاد X65 آماده شدند. این نمونه‌ها از یک صفحه تخت توسط دستگاه وایر کات در ابعاد $1cm \times 1cm$ برش و سپس در رزین اپوکسی مانت سرد شدند. قبل از انجام آزمایش نمونه با کاغذ سمباده شماره ۱۲۰ تا ۲۰۰۰ پولیش و بعد از شستشو با آب مقطر و استون به عنوان الکتروود کار در سل الکتروشیمیایی استفاده گردید. ترکیب شیمیایی نمونه در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی بازدارنده.

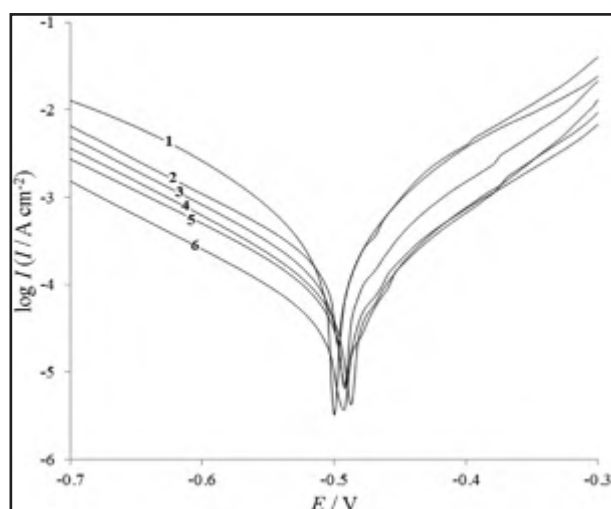
جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد ساده کربنی

عناصر	C	Mn	P	S	Mo	Si	Cr	Cu	Ni	Al	Nb	Sn	V	Ti	Fe
درصد وزنی	۰.۱۲	۱.۳	۰.۰۱	۰.۰۰۳	۰.۱۸	۰.۲۲	۰.۲۵	۰.۱۲	۰.۱	۰.۰۲	۰.۰۵	۰.۰۱	۰.۰۵	۰.۰۰۵	Rest

و کاتدی (β_a, β_b)، درجه پوشاندگی سطح (θ) و بازده بازدارنده (IE) ارائه شده است. درجه پوشاندگی سطح (θ) و بازده بازدارنده (IE) با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه می شوند [۱۱ و ۱۲].

$$\theta = \frac{i_{corr} - I_{corr}}{i_{corr}} \quad (1)$$

$$IE\% = \left(\frac{i_{corr} - I_{corr}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (2)$$



شکل ۲- منحنی پلاریزاسیون آندی و کاتدی در دمای ۸۰°C برای بازدارنده در غلظت‌های مختلف (۱) بدون بازدارنده، (۲) 1×10^{-2} ، (۳) 3×10^{-2} ، (۴) 5×10^{-2} ، (۵) 1×10^{-1} ، (۶) 3×10^{-1} مولار.

چگالی جریان خوردگی در غیاب بازدارنده و i_{corr} چگالی جریان خوردگی در حضور بازدارنده است. هردو واکنش آندی و کاتدی خوردگی الکتروود با افزایش غلظت بازدارنده تحت تأثیر قرار گرفتند و کاهش یافتند. اضافه کردن بازدارنده باعث کاهش انحلال آندی فلز و همچنین به تأخیر افتادن واکنش احیا هیدروژن گردید. فرایندهای الکتروشیمیایی روی سطح فلز بستگی به جذب بازدارنده دارد که این جذب به ساختار مولکولی بازدارنده مرتبط می باشد. ملاحظه می شود که بازدهی بازدارنده با افزایش غلظت افزایش می یابد که بیانگر جذب بیشتر مولکول‌های بازدارنده روی سطح و در نتیجه پوشش گسترده تر سطح می باشد. بنابراین این ترکیب به عنوان بازدارنده جذبی عمل می کند. هیچ روند مشخصی در تغییرات E_{corr} در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده مشاهده نشد بنابراین حاکم بودن مکانیسم مختلط را نشان می دهد [۱۳]. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (R_p) با استفاده از شیب منحنی پلاریزاسیون و معادله استرن-جری طبق رابطه (۳) محاسبه گردید [۱۴].

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \left(\frac{1}{i_{corr}} \right) \quad (3)$$

۲-۲- بازدارنده و مواد

محلول 1M HCl از رقیق کردن اسید کلریدریک ۳۷٪ جرمی توسط آب مقطر تهیه شد. برای انجام آزمایش‌ها ابتدا یک محلول مادر از بازدارنده با غلظت بالا ساخته شد و برای انجام آزمایش‌ها در غلظت‌های مختلف محلول مادر با اسید رقیق گردید.

بازدارنده شیف (شکل ۱) محصول واکنش ۲ میلی مول ۲ و ۴-دی هیدروکسی پروپیوفنون با ۱ میلی مول ۲ و ۲-دی متیل پروپیل دی آمین در محلول اتانولی و گرم کردن تا رسیدن به رفلکس برای مدت شش ساعت می باشد. رسوب حاصل، فیلتر و با اتانول گرم و دی اتیل اتر شستشو گردید. شناسایی بازدارنده سنتز شده با استفاده از روش‌های NMR و FTIR انجام گردید.

۲-۳- اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی

آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس براساس سیستم سه الکتروودی انجام و از الکتروود اشباع کالومل (SCE) به عنوان الکتروود مرجع و از الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد. اندازه گیری‌ها با استفاده از دستگاه قابل کنترل بارایانه، پتانسیواستات / گالوانواستات (PGSTAT302N) AutoLab صورت گرفت. تمام پتانسیل‌های ارائه شده و نتایج نسبت به الکتروود مرجع کالومل ارزیابی گردید. الکتروود کار قبل از انجام آزمایش جهت رسیدن به حالت پایدار به مدت ۲۰ دقیقه در محلول قرار گرفت. پتانسیل در محدوده -۷۰۰ mV از ناحیه کاتدی با آهنگ ۱ mV/s تا ۳۰۰ mV/s - در ناحیه آندی رویش شد. تمام آزمایش‌ها در دمای ثابت از طریق کنترل دما به وسیله حمام آب انجام شد. آزمایش‌ها در دماهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰°C برای غلظت‌های مختلف انجام شد. از نمودارهای پلاریزاسیون تافل برای محاسبه جریان خوردگی استفاده شد. مقاومت پلاریزاسیون با استفاده از شیب نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم جریان محاسبه گردید. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با پتانسیل متناوب ۱۰ mV در پتانسیل مدار باز انجام شد.

۲-۴- آنالیز سطح

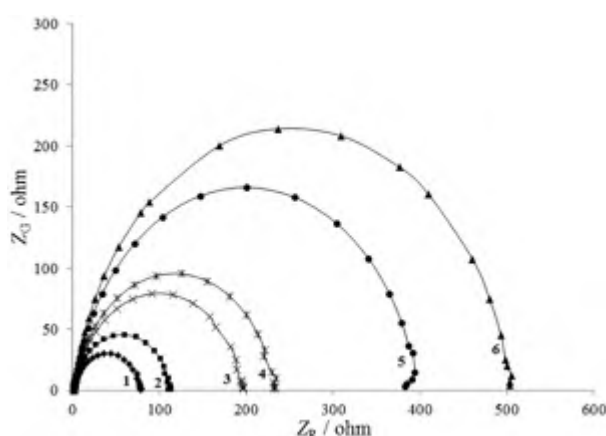
مورفولوژی سطح نمونه فولادی بعد از قرار گرفتن در محلول ۱ مولار از اسید کلریدریک و غلظت 1×10^{-3} M از بازدارنده بعد از ۶ ساعت غوطه وری توسط میکروسکوپ روبشی الکترونی مطالعه شد.

۳- نتایج و بحث‌ها

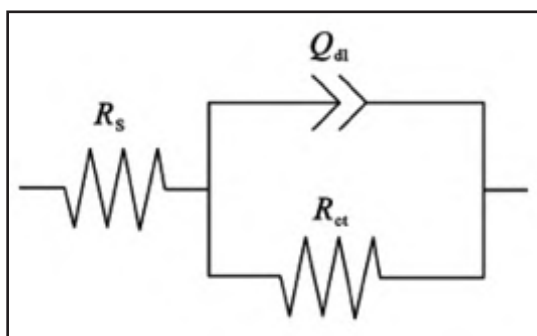
شکل (۲) نمودار پلاریزاسیون کاتدی و آندی فولاد کربنی در محلول ۱ مولار اسید در غیاب و در حضور غلظت‌های مختلف از بازدارنده در دمای ۲۰°C را نشان می دهد. در جدول (۲) پارامترهای سینتیک خوردگی الکتروشیمیایی از قبیل پتانسیل خوردگی (E_{corr} vs. SCE)، چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، شیب تافل آندی

۱-۳- اثر دما

افزایش دما در محلول اسیدی معمولاً منجر به افزایش میزان خوردگی می‌شود که نتیجه کاهش اضافه ولتاژ مربوط به واکنش‌های آندی اکسیداسیون فلز و کاتدی احیای هیدروژن با افزایش دما می‌باشد. تغییر در آهنگ خوردگی با دما در حضور و در غیاب بازدارنده در محلول اسید مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور داده‌های پلاریزاسیون در دماهای مختلف ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ °C از غلظت‌های مختلف بازدارنده استخراج گردید.



شکل ۳- نمودار امپدانس فولاد در محیط اسید در دمای ۸۰ °C برای بازدارنده در غلظت‌های مختلف (۱) بدون بازدارنده، (۲) 1×10^{-4} (۳) 3×10^{-4} (۴) 5×10^{-4} (۵) 1×10^{-3} (۶) 2×10^{-3} مولار.



شکل ۴- مدار معادل پیشنهادی متناسب با نمودار امپدانس فولاد در محیط اسید.

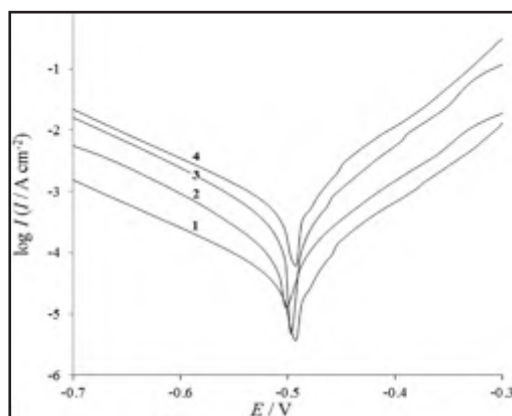
با افزایش غلظت بازدارنده مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابد بدین معنا که جذب بازدارنده روی سطح مواضع فعال را مسدود و از خوردگی جلوگیری می‌کند.

شکل ۳ نمودار نایکویست فولاد کربنی را در محلول HCl بدون بازدارنده و در غلظت‌های متفاوتی از بازدارنده نمایش می‌دهد. همه نمودارها یک نیم دایره خازنی را نشان می‌دهد که مربوط به مقاومت انتقال بار و خازن دو لایه ای الکتریکی است. همان‌طور که در شکل پیدا است با افزایش غلظت شعاع نیم دایره افزایش می‌یابد این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش غلظت بازدارنده مقاومت انتقال بار الکتریکی افزایش می‌یابد و در نتیجه آن میزان خوردگی فولاد در محلول کاهش می‌یابد.

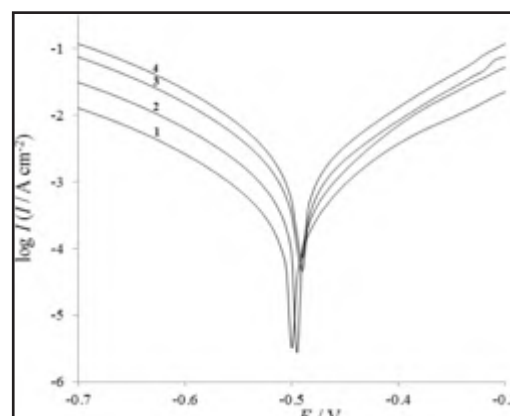
مدار معادل مربوط به آزمایش در شکل ۴ نمایش داده شده است. در این شکل R_{et} مقاومت انتقال بار، Q_{dl} خازن دو لایه ای الکتریکی و R_s مقاومت محلول است. جهت انطباق صحیح مدار معادل ارائه شده بر روی داده‌های آزمایشگاهی امپدانس لازم است که عنصر خازنی با عنصر فاز ثابت جایگزین شود [۱۵]. علت این جایگزینی در بسیاری از موارد مربوط به ناهمگنی سطح در اثر زبری میکروسکوپی است. انطباق مدار معادل بر روی امپدانس آزمایشگاهی در محلول HCl انجام شده و داده‌های مربوطه در جدول ۳ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشخص است با افزایش غلظت بازدارنده شیف مقدار مقاومت انتقال بار افزایش و مقدار خازن لایه دو گانه کاهش می‌یابد. افزایش مقاومت انتقال بار نشان‌دهنده افزایش جذب بازدارنده روی سطح فولاد و افزایش قدرت بازدارندگی است. کاهش خازن لایه دو گانه نشان می‌دهد که مولکول‌های بازدارنده جایگزین مولکول‌های آب بر روی سطح فلز می‌شوند. در این حالت ثابت دی الکتریک خازن لایه دو گانه در اثر جذب بازدارنده کاهش می‌یابد که تاییدی بر جذبی بودن بازدارنده است [۱۶]. هم‌چنین با افزایش غلظت بازدارنده پارامتر توانی عنصر فاز ثابت n افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش میزان همگنی و یکنواختی سطح در حضور بازدارنده و نزدیک شده عنصر فاز ثابت به حالت خازنی است. افزایش مقاومت انتقال بار و کاهش میزان ثابت خازنی نشان می‌دهد کاهش میزان خوردگی سطح فولاد در محلول اسیدی و بازدارندگی مناسب ترکیب شیف ساخته شده می‌باشد.

جدول ۲- پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک فولاد برای محلول اسیدی در غیاب و در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای ۲۰ °C

Concentration / M	$i_{corr} (\pm 5) / \mu A cm^{-2}$	$-E_{corr} (\pm 1) / mV$	$\beta_a (\pm 1) / mV dec^{-1}$	$-\beta_c (\pm 1) / mV dec^{-1}$	$R_p (\pm 1) / \Omega cm^2$	$\theta (\pm 10^{-1})$	IE % (± 1)
Blank	۳۲۳	۵۰۱	۱۰۵	۱۰۲	۶۹/۴۲	-	-
۰/۰۰۰۱	۲۰۴	۴۹۷	۱۳۴	۱۰۵	۱۲۵/۱۹	۰/۳۶	۳۶
۰/۰۰۰۳	۱۴۱	۴۹۲	۱۳۲	۱۰۶	۱۸۱/۷۲	۰/۵۶	۵۶
۰/۰۰۰۵	۹۷	۴۹۲	۱۲۸	۱۱۲	۲۶۵/۴۱	۰/۶۹	۶۹
۰/۰۰۱	۷۷	۴۸۷	۱۳۱	۱۱۵	۳۴۲/۵۶	۰/۷۶	۷۶
۰/۰۰۲	۴۸	۴۹۲	۱۳۹	۱۱۱	۵۴۷/۱۴	۰/۸۴	۸۴



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون آنودی و کاتدی برای فولاد X65 در حضور بازدارنده در دماهای مختلف (۱) (۲) (۳) و ۶۰ (۴) °C. 10^{-2} مولار



شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون آنودی و کاتدی برای فولاد X65 در غیاب بازدارنده در دماهای مختلف (۱) (۲) (۳) و ۶۰ (۴) °C. 10^{-2} مولار

جدول ۳- پارامترهای مدار معادل امپدانس فولاد برای محلول اسیدی در غیاب و در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای ۲۰°C

Concentration / M	$R_s (\pm 10^{-1}) / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct} (\pm 5) / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl} (\pm 10^{-4}) / \text{mF cm}^2$	$C_{dl} (\pm 10^{-4}) / \text{mF cm}^2$	$n (\pm 10^{-4})$
Blank	۱/۹	۷۷	۱/۹	۱/۳	۰/۸۵
۰/۰۰۰۱	۱/۹	۱۱۲	۱/۸	۱/۴	۰/۸۷
۰/۰۰۰۳	۲	۱۹۵	۱/۶	۱/۳	۰/۸۷
۰/۰۰۰۵	۲/۱	۲۳۱	۱/۵	۱/۲	۰/۸۸
۰/۰۰۱	۲	۳۹۵	۱/۳	۱/۱	۰/۸۹
۰/۰۰۲	۲/۱	۵۰۲	۱/۱	۱	۰/۹

جدول ۴- پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک فولاد برای محلول اسیدی در غیاب و در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای ۶۰°C

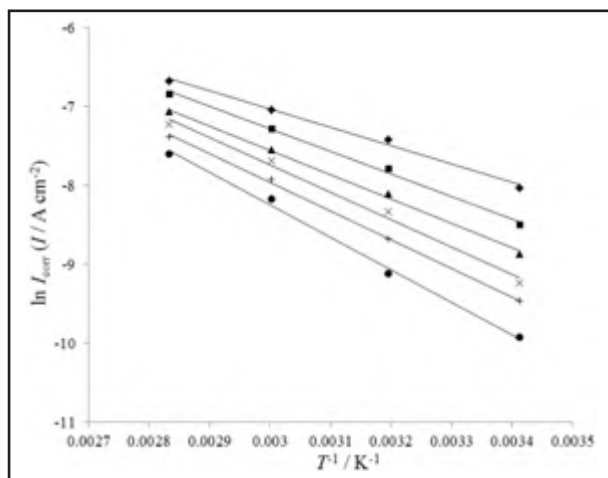
Concentration / M	$i_{corr} (\pm 5) / \mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{corr} (\pm 1) / \text{mV}$	$\beta_a (\pm 1) / \text{mV dec}^{-1}$	$-\beta_c (\pm 1) / \text{mV dec}^{-1}$	$R_p (\pm 1) / \Omega \text{ cm}^2$	$\theta (\pm 10^{-4})$	$IE \% (\pm 1)$
Blank	۶۰۲	۴۹۵	۱۱۱	۹۷	۳۷/۳۰	-	-
۰/۰۰۰۱	۴۱۶	۵۰۲	۱۲۹	۹۸	۵۸/۰۱	۰/۳۱	۳۱
۰/۰۰۰۳	۳۰۱	۵۰۳	۱۲۶	۹۵	۷۷/۸۷	۰/۴۹	۴۹
۰/۰۰۰۵	۲۳۹	۴۹۹	۱۳۵	۹۲	۹۹/۰۳	۰/۶۰	۶۰
۰/۰۰۱	۱۶۹	۵۰۱	۱۳۲	۹۷	۱۴۲/۹۶	۰/۷۱	۷۱
۰/۰۰۲	۱۰۹	۵۰۲	۱۳۷	۱۰۶	۲۳۶/۶۶	۰/۸۱	۸۱

جدول ۵- پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک فولاد برای محلول اسیدی در غیاب و در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای ۶۰°C

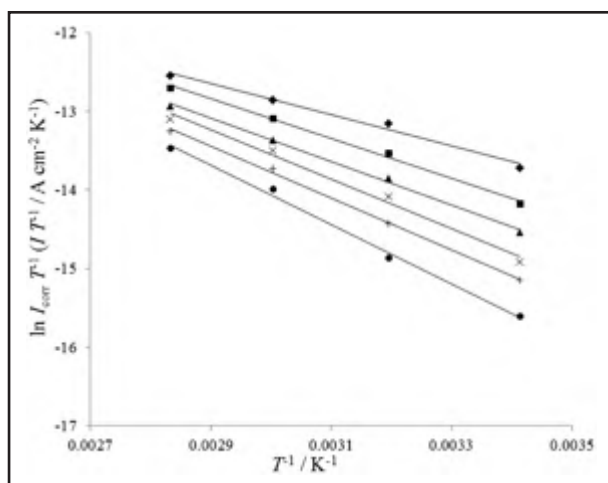
Concentration / M	$i_{corr} (\pm 5) / \mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{corr} (\pm 1) / \text{mV}$	$\beta_a (\pm 1) / \text{mV dec}^{-1}$	$-\beta_c (\pm 1) / \text{mV dec}^{-1}$	$R_p (\pm 1) / \Omega \text{ cm}^2$	$\theta (\pm 10^{-4})$	$IE \% (\pm 1)$
Blank	۸۷۰	۴۹۱	۱۱۹	۱۰۱	۲۷/۲۳	-	-
۰/۰۰۰۱	۶۹۱	۵۰۰	۱۳۲	۱۰۴	۳۶/۵۱	۰/۲۱	۲۱
۰/۰۰۰۳	۵۲۴	۴۹۹	۱۲۸	۱۰۶	۴۷/۹۷	۰/۳۹	۳۹
۰/۰۰۰۵	۴۵۷	۴۹۳	۱۲۲	۹۹	۵۱/۹۱	۰/۴۷	۴۷
۰/۰۰۱	۳۶۳	۴۹۴	۱۳۵	۱۰۲	۶۹/۴۸	۰/۵۸	۵۸
۰/۰۰۲	۲۸۱	۴۹۷	۱۳۳	۹۶	۸۵/۹۰	۰/۶۷	۶۷

جدول ۶- پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک فولاد برای محلول اسیدی در غیاب و در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای ۸۰°C

Concentration / M	$i_{corr} (\pm 5) / \mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{corr} (\pm 1) / \text{mV}$	$\beta_a (\pm 1) / \text{mV dec}^{-1}$	$-\beta_c (\pm 1) / \text{mV dec}^{-1}$	$R_p (\pm 1) / \Omega \text{ cm}^2$	$\theta (\pm 10^{-4})$	$IE \% (\pm 1)$
Blank	۱۲۵۸	۴۹۰	۱۱۴	۸۸	۱۷/۱۳	-	-
۰/۰۰۰۱	۱۰۷۱	۴۹۲	۱۳۰	۱۰۱	۲۳/۰۳	۰/۱۴	۱۴
۰/۰۰۰۳	۸۵۱	۵۰۶	۱۲۸	۹۹	۲۸/۴۷	۰/۳۲	۳۲
۰/۰۰۰۵	۷۲۴	۴۹۵	۱۳۶	۹۶	۳۳/۷۳	۰/۴۲	۴۲
۰/۰۰۱	۶۱۶	۴۹۸	۱۳۳	۸۸	۳۷/۲۹	۰/۵۱	۵۱
۰/۰۰۲	۵۰۱	۴۹۱	۱۲۹	۹۹	۴۸/۵۳	۰/۶۰	۶۰



شکل ۷- نمودار آرنیوس $\ln(I_{corr})$ vs. $1/T$ برای فولاد X65 در غلظت‌های مختلف بازدارنده: (♦) بدون بازدارنده، (■) 1×10^{-4} ، (▲) 3×10^{-4} ، (x) 5×10^{-4} ، (●) 2×10^{-3} مولار، (+) 1×10^{-2} مولار.



شکل ۸- نمودار آرنیوس $\ln(I_{corr}/T)$ vs. $1/T$ برای فولاد X65 در غلظت‌های مختلف بازدارنده: (♦) بدون بازدارنده، (■) 1×10^{-4} ، (▲) 3×10^{-4} ، (x) 5×10^{-4} ، (●) 2×10^{-3} مولار، (+) 1×10^{-2} مولار.

۲-۳- ایزوترم جذب

ایزوترم جذب اطلاعاتی درباره برهم کنش مولکول‌های جذب شده با سطح فلز ارائه می‌کند. جذب ترکیبات آلی ممکن است در اثر جذب فیزیکی و یا جذب شیمیایی صورت گیرد. عواملی از قبیل

نمودار پلاریزاسیون در حضور و غیاب بازدارنده شیف در دماهای مختلف در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. پارامترهای سینتیکی بدست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون در جداول (۴و۵) آورده شده است. واضح است که با افزایش دما، چگالی جریان خوردگی افزایش یافته است. بازدارنده شیف در دمای بالا خاصیت بازدارندگی خود را حفظ کرده است اما بازدهی عملکرد بازدارنده کاهش یافته است. داده‌های جداول (۴و۵) نشان می‌دهند که افزایش دما تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی پتانسیل خوردگی ندارد اما جریان خوردگی افزایش یافته است. بر اساس معادله آرنیوس، انرژی فعال‌سازی (E_a) خوردگی فلز در هر دو محیط (بدون بازدارنده و در حضور بازدارنده) از رابطه زیر بدست می‌آید [۱۷].

$$\ln I_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (۴)$$

R ثابت گازها، A فاکتور پیش نما و T دمای مطلق می‌باشد. شکل (۷) نمودار لگاریتم دانسیته جریان خوردگی برحسب معکوس دما ($1/T$) را نشان می‌دهد که مقدار انرژی فعال‌سازی و فاکتور پیش نما از شیب نمودار ($-E_a/R$) و عرض از مبدا محاسبه می‌گردند. مقدار محاسبه شده E_a در غیاب بازدارنده 19 kJ/mol و در غلظت 2×10^{-3} مولار بازدارنده 34 kJ/mol می‌باشد. بالاتر بودن E_a در حضور بازدارنده بیانگر جذب فیزیکی است [۱۸]. آنتالپی و آنتروپی فعال‌سازی (ΔH_a , ΔS_a) از تئوری حالت گذار محاسبه می‌شوند [۱۹].

$$I_{corr} = \left(\frac{RT}{Nh} \right) \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R} \right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT} \right) \quad (۵)$$

h ثابت پلانک و N عدد آووگادرو می‌باشد. رسم نمودار $\ln(I_{corr}/T)$ نسبت به $1/T$ خطوط مستقیم در شکل (۸) نشان می‌دهد. خطوط مستقیم بدست آمده دارای شیب $-\Delta H_a/R$ و عرض از مبدا $\ln(R/Nh) + \Delta S_a/R$ می‌باشند. مقادیر ΔH_a ، E_a ، A ، ΔS_a محاسبه و در جدول (۷) نشان داده شده است. مقادیر مثبت ΔH_a نشان می‌دهد که فرایند انحلال گرماگیر است [۱۹].

جدول ۷- پارامترهای اکتیواسیون خوردگی فولاد در حضور و در غیاب بازدارنده

Concentration/M	E_a / kJ mol^{-1}	A / A cm^{-2}	ΔH_a / kJ mol^{-1}	$-\Delta S_a$ / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$E_a - \Delta H_a = RT$ / kJ mol^{-1}
Blank	۱۹/۲۰	۱/۱۱	۱۶/۵۳	۲۵۴/۷۵	۲/۶۶
۰/۰۰۰۱	۲۳/۶۵	۳/۴۹	۲۰/۹۸	۲۴۳/۴۴	۲/۶۶
۰/۰۰۰۳	۲۵/۶۳	۵/۴۲	۲۲/۹۶	۲۳۹/۷۸	۲/۶۶
۰/۰۰۰۵	۲۸/۷۷	۱۴/۰۱	۲۶/۱۱	۲۳۱/۸۰	۲/۶۶
۰/۰۰۱	۳۰/۰۶	۱۷/۸۱	۲۷/۳۹	۲۲۹/۸۱	۲/۶۶
۰/۰۰۲	۳۴/۰۹	۵۷/۳۹	۳۱/۴۲	۲۲۰/۰۸	۲/۶۶

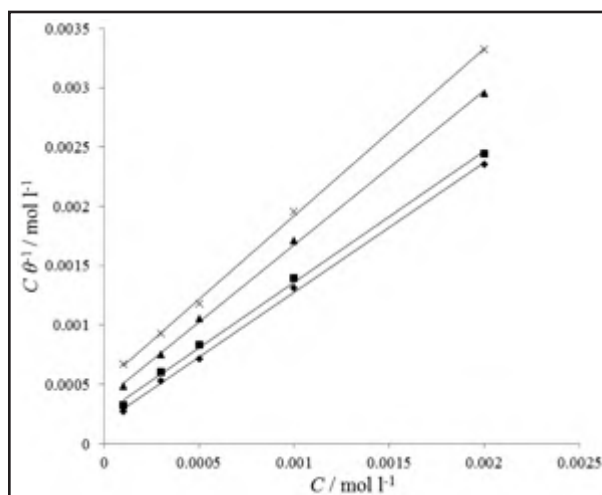
طبیعت و بار فلز، شیمی بازدارنده و نوع الکترولیت بر روی جذب تاثیر گذار می باشد [۲۰ و ۲۱]. جذب مواد آلی در فصل مشترک فلز/ محلول را توسط یک فرایند جذب جانشینی بین مولکول های آلی در محلول آبی Org(sol) و مولکول های آب H₂O (ads) در سطح فلز می توان نشان داد [۲۱].



نحوه توزیع بازدارنده در سطح فلز با استفاده از ایزوترم های جذب تعیین میشود. در این تحقیق ایزوترم های مختلفی از جمله لانگمیر، تمکین، فرومکین و فرندلیچ مورد بررسی قرار گرفتند [۲۲ و ۲۳]. بهترین انطباق در داده با ایزوترم لانگمیر بدست آمد. معادله (۷) رابطه ریاضی این ایزوترم را نشان می دهد. نمودار آن در شکل (۹) نشان داده شده است [۲۲ و ۲۳].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C \quad (۷)$$

K_{ads} ثابت جذب، θ درجه پوشاندگی سطحی و C غلظت مولی بازدارنده است. طبق این مدل مولکول های جذب شده تنها یک مکان را اشغال می کنند و هیچ برهم کنشی با مولکول های



شکل ۹- ایزوترم جذب لانگمیر (C/θ vs. C) برای بازدارنده در دماهای ۸۰°C (x)، ۶۰°C (Δ)، ۴۰°C (□)، ۲۰°C (♦)

جدول ۸- پارامترهای ترمودینامیکی جذب بازدارنده روی سطح

Temperature / K	$K_{\text{ads}} \times 10^{-3} / \text{L mol}^{-1}$	$-\Delta G_{\text{ads}} / \text{kJ mol}^{-1}$
۲۹۳	۵۰۰۰	۳۰/۵۳
۳۱۳	۳۳۳۳	۳۱/۵۶
۳۳۳	۲۵۰۰	۳۲/۷۸
۳۵۳	۲۰۰۰	۳۴/۰۹

جذب شده دیگر ندارند. مقدار K_{ads} مطابق با شکل (۹) از برخورد خطوط ایزوترم با محور C/θ محاسبه می گردد که مرتبط با انرژی آزاد گیبس جذب (ΔG_{ads}) است و طبق معادله زیر می باشد.

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln(55.5 K_{\text{ads}}) \quad (۸)$$

R ثابت گازها و T دمای مطلق است. هم چنین آنتالپی و آنتروپی جذب (ΔS_{ads})، (ΔH_{ads}) با استفاده از معادلات زیر محاسبه می گردند [۲۴].

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}} \quad (۹)$$

$$\ln K_{\text{ads}} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R} - \ln(55.5) \quad (۱۰)$$

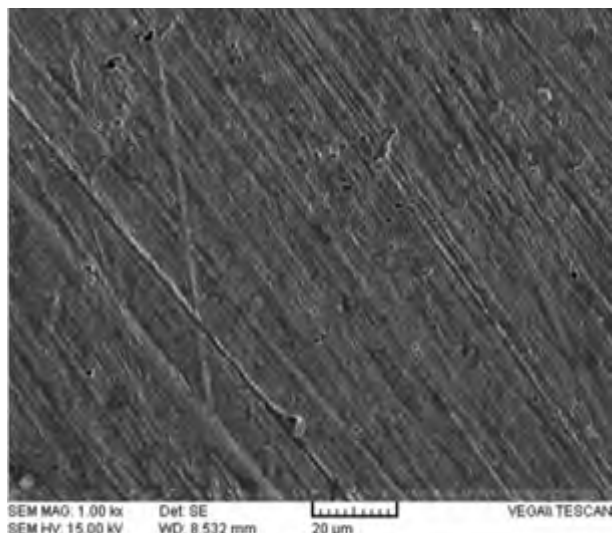
اگر قدر مطلق انرژی آزاد جذب کمتر از ۲۰ kJ/mol باشد، جذب فیزیکی است و اگر قدر مطلق انرژی آزاد جذب نزدیک یا بزرگتر از ۴۰ kJ/mol باشد، جذب شیمیایی است [۲۵]. مقادیر K_{ads} و ΔG_{ads} در جدول ۸ نشان داده شده است. علامت منفی انرژی آزاد نشان دهنده خود به خودی بودن جذب و مقادیر آن نشان دهنده فیزیکی بودن جذب است.

با استفاده از رابطه های ۹ و ۱۰ مقادیر (ΔS_{ads})، (ΔH_{ads}) به ترتیب ۱۳ kJ/mol- و ۵۹ kJ/mol محاسبه گردید. اگر $\Delta H_{\text{ads}} > 0$ فرایند گرماگیر و جذب بصورت شیمیایی می باشد اما اگر $\Delta H_{\text{ads}} < 0$ باشد فرایند گرماده و جذب می تواند شیمیایی، فیزیکی و یا ترکیبی از هر دو باشد [۲۵]. در این صورت برای جذب فیزیکی مقدار ΔH_{ads} کمتر از ۴۰ kJ/mol- می باشد و برای جذب شیمیایی در حدود ۱۰۰ kJ/mol- می باشد. با توجه به جدول (۸) و مقادیر ΔH_{ads} و ΔG_{ads} نتیجه می شود که مکانیسم جذب فیزیکی است. هم چنین تغییرات ΔS_{ads} تغییرات آنتروپی جذب مثبت است که نشان دهنده افزایش بی نظمی در اثر جذب می باشد که نشان دهنده جدا شدن تعداد بیشتری مولکول آب از سطح در اثر جذب یک مولکول بازدارنده است.

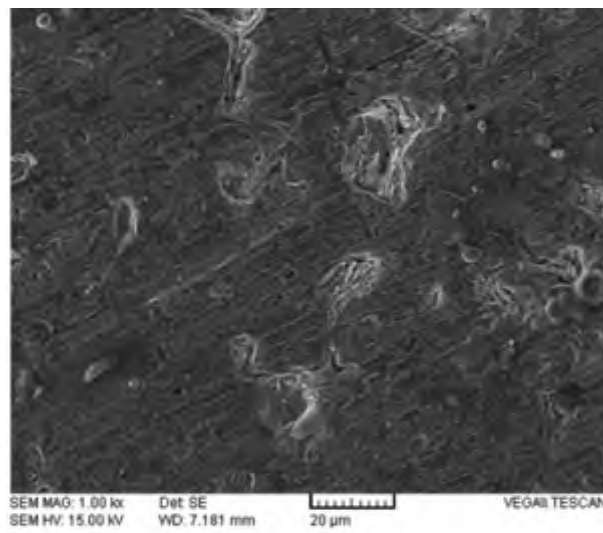
۳-۳- بررسی سطح

به منظور ارزیابی سطح نمونه فولادی در تماس با محلول کلریدریک اسید، بررسی سطحی انجام گرفت. سطح نمونه بعد از غوطه‌وری به مدت ۶ ساعت در محلول اسید در حضور و در غیاب بازدارنده در دمای 20°C توسط میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) در

مشاهده گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی حفره‌های روی سطح در غیاب بازدارنده (شکل ۱۰الف) را نشان می‌دهد اما در حضور بازدارنده (شکل ۱۰ب) چنین حفره‌های مشاهده نشد. هم‌چنین آسیب سطح و خوردگی در حضور بازدارنده کاهش یافته و سطح یکنواخت‌تری بدست می‌آید.



(ب)



(الف)

شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح نمونه فولادی غوطه‌ور شده در محلول اسید (الف) بدون بازدارنده، (ب) 10^{-3} مولار بازدارنده.

نتایج

- ۱- ترکیب سنتز شده شیف، بازدارنده مناسب خوردگی در محیط اسیدی در می‌باشد.
- ۲- بازده بازدارندگی این ترکیب با افزایش غلظت آن بعلا تشکیل فیلم افزایش پیدا می‌کند. بازدارنده جریان هردو بخش آندی و کاتدی تافل را کاهش می‌دهد بنابراین از نوع مختلط می‌باشد.
- ۳- محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهد که جذب بازدارنده روی سطح بصورت فیزیکی صورت می‌گیرد و از الگوی جذب لانگمویر تبعیت می‌کند.
- ۴- مقاومت انتقال بار در حضور بازدارنده افزایش و خازن دولایه الکتریکی کاهش می‌یابد که نشان دهنده جذبی بودن بازدارنده است.
- ۵- مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس بیانگر جذب خودبه خودی مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح می‌باشد.
- ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که سطح فولاد غوطه‌ور شده در محلول اسیدی خوردگی کمتر دارد و یکنواخت‌تر است.

مراجع

- [1] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloids extract of Retama monosperma (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies, Applied Surface Science, Vol. 357, 2015, Pp. 1294-1305.
- [2] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 29, 2015, Pp. 146-155.
- [3] P.M. Dasami, K. Parameswari, S. Chitra, Corrosion inhibition of mild steel in $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ by thiadiazole

- Schiff bases, Measurement, Vol. 69, 2015, Pp. 195-201.
- [4] A. Yurt, B. Duran, H. Dal, An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 7, 2014, Pp. 732-740.
- [5] A. A. Farag, A. S. Ismail, M.A. Migahed, Inhibition of carbon steel corrosion in acidic solution using some newly polyester derivatives, Journal of Molecular Liquids, Vol. 211, 2015, Pp. 915-923.
- [6] D.M. Gurudatt, K. N. Mohana, H. C. Tandon, Synthesis of new 1, 2, 4-triazole derivatives and their anticorrosion properties on mild steel in hydrochloric acid medium, Journal of Molecular Liquids, Vol. 211, 2015, Pp. 275-287.
- [7] 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, Journal of Molecular Liquids, Vol. 211, 2015, Pp. 1026-1038.
- [8] M. Mishra, K. Tiwari, P. Mourya, M.M. Singh, V. P. Singh, Synthesis, characterization and corrosion inhibition property of nickel(II) and copper(II) complexes with some acylhydrazine Schiff bases, Polyhedron, Vol. 89, 2015, Pp. 29-38.
- [9] M. Mishra, K. Tiwari, A. K. Singh, V. P. Singh, Versatile coordination behaviour of a multi-dentate Schiff base with manganese(II), copper(II) and zinc(II) ions and their corrosion inhibition study, Inorganica Chimica Acta, Vol. 425, 2015, Pp. 36-45.
- [10] S.W. Xie, Z. Liu, G.C. Han, W. Li, J. Liu, Z.C. Chen, Molecular dynamics simulation of inhibition mechanism of 3,5-dibromo salicylaldehyde Schiff's base, Computational and Theoretical Chemistry, Vol. 1063, 2015, Pp. 50-62.
- [11] A. Yurt, B. Duran, H. Dal, An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 7, 2014, Pp. 732-740.
- [12] L. Fragoza-Mar, O. Olivares-Xometl, M.A. Domnguez-Aguilar, E.A. Flores, P. Arellanes-Lozada, F. Jim'enez-Cruz, P. Arellanes-Lozada, F. Jim'enez-Cruz, Corrosion inhibitor activity of 1, 3- diketone malonates for mild steel in aqueous hydrochloric acid solution. Corrosion Science Vol. 61, 2012, Pp. 171-184.
- [13] S. S. Abdel Rehim, O. A. Hazzazi, M. A. Amin, K. F. Khaled, On the corrosion inhibition of low carbon steel in concentrated sulphuric acid solutions. Part I: Chemical and electrochemical (AC and DC) studies, Corrosion Science, Vol. 50, 2008, Pp. 2258-2271.
- [14] K. C. Emregül, O. Atakol, Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1 M HCl, Materials Chemistry and Physics, Vol. 82, 2003, Pp. 188-193.
- [15] I. Danaee, S. Noori, Kinetics of the hydrogen evolution reaction on NiMn graphite modified electrode. International Journal of Hydrogen Energy Vol. 36, 2011, 12102-12111.
- [16] H. M. Abd El-Lateef, A. M. Abu-Dief, L.H. Abdel-Rahman, E. C. Sañudo, N. Aliaga-Alcalde, Electrochemical and theoretical quantum approaches on the inhibition of C1018 carbon steel corrosion in acidic medium containing chloride using some newly synthesized phenolic Schiff bases compounds,

- Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 743, 2015, Pp. 120-133.
- [17] C.B.P. Kumar, K.N. Mohana, Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiffbases at mild steel/hydrochloric acid interface, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 45, 2014, Pp. 1031-1042.
- [18] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations. Current Applied Physics, Vol. 11, 2011, Pp. 382-392.
- [19] L. Herrag, A. Chetouani, S. Elkadiri, B. Hammouti, A. Aouniti, Pyrazole derivatives as corrosion inhibitors for steel in hydrochloric acid, Electrochimica Acta Vol. 26, 2008, Pp. 211-220.
- [20] G. Li, X. Mu, Q. Qu, J. Zhou, Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. Corrosion Science Vol. 48, 2006, Pp. 445-459.
- [21] E.E. Oguzie, C. Unaegbu, C.N. Ogukwe, B.N. Okolue, A.I. Onuchukwu, Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using indigo dye and synergistic halide additives. Materials Chemistry and Physics Vol. 84, 2004, Pp. 363-368.
- [22] A.R. Hoseinzadeh, I. Danaee, M.H. Maddahy, M. RashvandAvei, Taurine as a Green Corrosion Inhibitor for AISI 4130 Steel Alloy in Hydrochloric Acid Solution, Chemical Engineering Communications, Vol. 201, 2014, Pp. 380-402.
- [23] G. Mu, X. Li, Q. Qu, J. Zhou, Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. Corrosion Science Vol. 48, 2006, Pp. 445-459.
- [24] S. A. Fairhurst, D. L. Hughes, U. Kleinkes, G. J. Leigh, J. R. Sanders, J. Weisner, Non-planar co-ordination of the Schiff-base dianion N,N'-2,2-dimethyltrimethylenebis[salicylideneiminate(2-)] to vanadium, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions Vol. 3, 1995, Pp. 321.
- [25] A. A. Gürten, H. Keleş, E. Bayol, F. Kandemirli, The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 27, 2015, Pp. 68-78.