

بررسی اثرات بازدارندگی خوردگی دو مشتق تiazولی بر آلیاژ فولاد در اسید کلریدریک

علیرضا حسین زاده^{۱*}، ایمان دانایی^۲، محمدحسین مداحی^۳

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده نفت آبادان، آبادان، ایران

۲- دانشیار، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت آبادان، آبادان، ایران

۳- مربی، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت آبادان، آبادان، ایران

*alirezahoseinzadeh1367@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۰۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۲/۰۵)

چکیده

در صنایع محلول های اسیدی به طور گسترده برای اسید شویی، جرم گیری، اسیدی کردن چاه های نفت و از بین بردن آلودگی های سطحی به کار می روند. روش حفاظتی مطلوب استفاده از ممانعت کننده های خوردگی سازگار با محیط زیست میباشد. در تحقیق ارائه شده، توانایی بازدارندگی ۲- مرکاپتوبنزوتیازول (MBT) و ۲- آمینو-۵- نیتروتیازول (Nitramine) (دو مشتق تiazولی) در برابر خوردگی فولاد AISI 4130 در محیط ۱ مولار اسید کلریدریک ارزیابی شد. برای این منظور از روش های پلاریزاسیون تافل (Tafel) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. مطالعات پلاریزاسیون نشان داد که MBT سرعت دو واکنش کاتدی و آندی و Nitramine سرعت واکنش آندی را از طریق جذب شیمیایی روی سطح و مسدود کردن سایت های فعال خوردگی کاهش می دهند. مدار معادل استخراج شده از داده های آزمایش EIS نشان داد که با افزایش غلظت بازدارنده، مقاومت انتقال بار در فولاد افزایش و ظرفیت خازن های دو لایه کاهش یافت. پارامترهای ترمودینامیکی مانند آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد جذب محاسبه شد و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای مشاهده ی سطح فولاد در غیاب و در حضور بازدارنده ها مورد استفاده قرار گرفت.

واژه های کلیدی:

خوردگی، بازدارندگی، مشتقات تiazولی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون.

۱- مقدمه

خوردگی یکی از مهم ترین روش ها برای محافظت از سطوح فلزات یا آلیاژها و کاهش آسیب خوردگی در محلول های اسیدی است [۲-۳].

بازدارندگی ترکیبات آلی از طریق فرآیند جذب و برهم کنش بین مولکول های بازدارنده و سطح فلز است. جذب بازدارنده ها

به علت استفاده ی گسترده ی محلول های اسیدی در صنعت بررسی خوردگی فولاد در محیط های اسیدی به یک موضوع مهم تبدیل شده است [۱]. معمولاً، اسید کلریدریک برای اسید شویی، اچ شیمیایی و الکتروشیمیایی برخی از فلزات و آلیاژها مورد استفاده قرار می گیرد. استفاده از بازدارنده های

توپوگرافی سطح به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد استفاده شده

موادی با خلوص آزمایشگاهی بالا در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. سیلندرهای فولاد AISI ۴۱۳۰ با سطح مقطع cm^2 ۰/۷۸ که به کمک رزین پلی استرمانت سرد شده بودند به عنوان الکترود کار جهت مطالعه اثرات بازدارندگی به کار گرفته شد. سپس نمونه ها به کمک کاغذ سمباده شماره ۸۰ تا ۱۲۰۰ پولیش شد و بعد از شست و شو با آب مقطر و متانول با هوای گرم، خشک و تا موقع استفاده به عنوان الکترود کار در دسیکاتور نگه داری شدند. ترکیب شیمیایی فولاد ۴۱۳۰ (درصد وزنی) در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی فولاد ۴۱۳۰ به کار گرفته شده (درصد وزنی)

عنصر	Fe	C	Cr	Si	Cu	Ni	Mn	Sn
درصدوزنی	پایه	۰,۲۸	۱,۰	۰,۱۳	۰,۲۲	۰,۲۳	۰,۶۹	۰,۰۲
عنصر	Mo	As	Sb	Pb	Co	W	S	P
درصدوزنی	۰,۱۶	۰,۰۰۹	۰,۰۰۵	۰,۰۰۲	۰,۰۰۸	۰,۰۰۸	۰,۰۲۱	۰,۰۲

کلریدریک ۳۷٪ و آب مقطر تهیه شد. محلول ها هوادهی نشدند و حجم محلول برای هر آزمایش ۱۰۰ میلی لیتر بود.

۲-۲- روش تحقیق

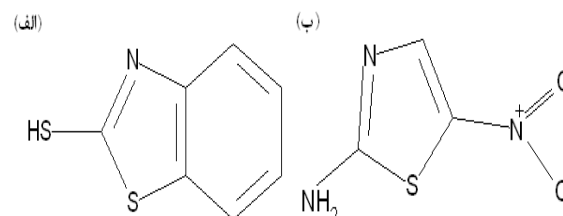
دستگاه پتانسیواستات ZAHNER Elektrik مدل IM6Ex برای آزمایشات الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت و جهت آنالیز داده های آزمایشات نرم افزار تالس به کار گرفته شد. آرایش سه الکترود متشکل از فولاد ۴۱۳۰ به عنوان الکترود کار، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع بود و آزمون های الکتروشیمیایی در ۳ دمای ۲۵، ۴۵، ۶۵°C انجام شد.

منحنی های پلاریزاسون با سرعت روبش 1 mV s^{-1} از ۸۰۰- تا ۲۰۰ میلی ولت نسبت به SCE رسم شدند. شیب های کاتدی و

به پارامترهایی نظیر بار سطحی، ماهیت فلز، ساختار بازدارنده، نوع محیط خورنده و میزان خوردندگی آن و همچنین به ماهیت برهم کنش آنها با سطح فلز بستگی دارد. علاوه بر این، حضور هترواتم هایی مانند فسفر، نیتروژن، اکسیژن، گوگرد، حلقه های آروماتیک و پیوندهای چندگانه میزان جذب بازدارنده را تقویت می کنند. راندمان بازدارندگی هترواتم ها به ترتیب زیر افزایش می یابد: فسفر < گوگرد < نیتروژن < اکسیژن [۴].

هدف از انجام این پژوهش مطالعه ی ویژگی های بازدارندگی ۲-مرکاپتوبنزوتیازول (MBT) و ۲-آمینو-۵-نیتروتیازول (Nitramine) (دو مشتق تیازولی) برای فولاد کربنی در محلول اسید هیدروکلریک، با استفاده از آزمایشات پلاریزاسیون تافل (Tafel)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و مشاهده

ساختار مولکولی ۲-مرکاپتوبنزوتیازول (MBT) و ۲-آمینو-۵-نیتروتیازول (Nitramine) در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۱): ساختارهای شیمیایی: (الف): ۲-مرکاپتوبنزوتیازول (MBT) و (ب): ۲-آمینو-۵-نیتروتیازول (Nitramine)

بازه ی گسترده ای از غلظت بازدارنده ها برای آزمایشات انتخاب شدند (۲۵۰-۵۰ ppm). محلول ۱ مولار HCl از اسید

[۵-۶]. مورفولوژی سطوح نمونه های فولادی پس از ۶ ساعت غوطه وری در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک در حضور بازدارنده ها و عدم حضور آنها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل Nanosurf easy Scan 2 مشاهده شدند.

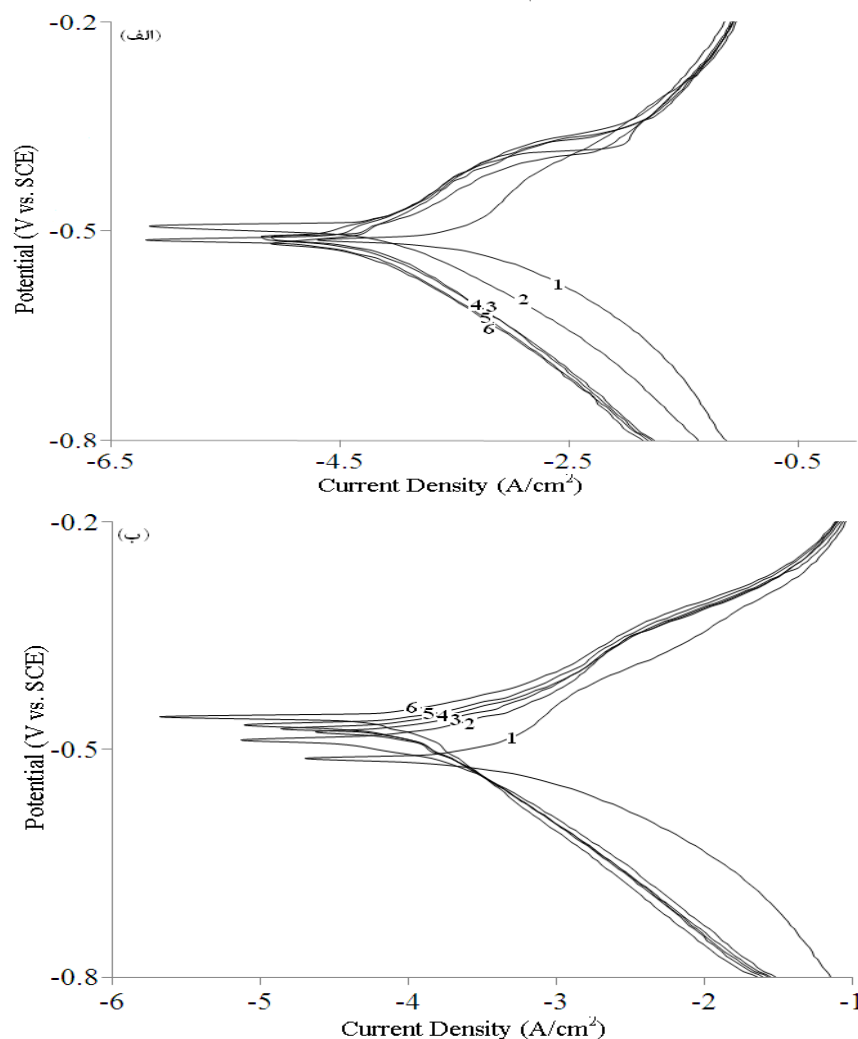
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمایشات پلاریزاسیون و اثر دما

شکل های ۲(الف) و ۲(ب) منحنی های پلاریزاسیون کاتدی و آنودی فولاد غوطه ور در اسید کلریدریک ۱ مولار در حضور و عدم حضور غلظتهای مختلف MBT و Nitramine در 25°C را نشان می دهد.

آنودی تاغل ($\beta\alpha$, $\beta\alpha$) از شاخه های کاتدی و آنودی منحنی های تاغل محاسبه شدند و قبل از هر آزمایش، الکتروود کار به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک غوطه ور نگه داشته شد تا به شرایط پایدار برسد.

محدوده ی فرکانس آزمایشات EIS از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز و در دامنه ی جریان متناوب قله به قله ی ۱۰ میلی ولت انجام شد و نمودارهای امپدانس نایکوئیست رسم شد. تبدیل داده های آزمایش طیف سنجی امپدانس به مدار معادل پیشنهادی با استفاده از نرم افزار نوشته شده ی حداقل مربع بر اساس روش مارکواد برای بهینه سازی توابع و روش وزنی مک دونالد برای قسمت های حقیقی و موهومی امپدانس انجام شد



شکل ۲: منحنی های پلاریزاسیون آنودی و کاتدی (تاغل) برای فولاد در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک در 25°C ، بدون بازدارنده و با غلظت های مختلف (الف): MBT و (ب): Nitramine: (۱): بدون بازدارنده، (۲): ۵۰، (۳): ۱۰۰، (۴): ۱۵۰، (۵): ۲۰۰، (۶): ۲۵۰ پی پی ام (ppm)

اثر بازدارندگی MBT از Nitramine بیشتر است، زیرا با توجه به ساختار شیمیایی آنها اتم های نیتروژن و گوگرد در حلقه تiazولی MBT موجب ایجاد چگالی الکترونی بیشتر از Nitramine می گردد و امکان ایجاد پیوند کووالانسی بین جفت الکترون ناپیوندی اتم های نیتروژن و گوگرد در حلقه تiazول و سطح فلز بیشتر است.

۲-۳- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

شکل های ۳(الف) و ۳(ب) نمودارهای نایکوئیست برای خوردگی فولاد در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک در حالت نبود بازدارنده و وجود غلظت های مختلف MBT و Nitramine را در E_{corr} نمایش می دهد. نمودارهای نایکوئیست یک حلقه خازنی در فرکانس های بالا و یک حلقه سلفی در مقادیر کم فرکانس را نشان می دهند (دو ثابت زمانی).

همانطور که از شکل ها مشخص است، برای هر دو بازدارنده، چگالی جریان خوردگی و نرخ خوردگی فولاد در حضور بازدارنده طرز قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. اضافه کردن MBT سرعت دو واکنش کاتدی و آندی را کاهش می دهد و مقدار پتانسیل را تقریباً ثابت نگه میدارد ولی حضور Nitramine سرعت واکنش آندی را بیشتر کاهش می دهد و مقدار پتانسیل را مثبت تر می نماید. این نتایج نشان می دهد که MBT را می توان به عنوان بازدارنده ی خوردگی مختلط و Nitramine را به عنوان بازدارنده خوردگی آندی طبقه بندی کرد [۷].

پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان (I_{corr})، شیب های کاتدی و آندی تافل (β_c, β_a)، پوشاندگی سطح (θ)، بازدهی بازدارنده ($\eta\%$) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) در سه درجه حرارت محاسبه و در جدول ۲ فهرست شدند. درجه پوشش سطح (θ) و درصد بازدهی بازدارنده ($IE\%$) با استفاده از معادلات زیر محاسبه شد [۸]:

$$IE \% = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$\theta = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \quad (2)$$

که در آن I و I_0 به ترتیب چگالی جریان خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده است. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (R_p) از معادله شناخته شده ی استرن گیری [۹ - ۱۰] محاسبه شد:

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

اثر دما بر واکنش های بازدارندگی خوردگی بسیار پیچیده است، چرا که تغییراتی مانند دفع سریع بازدارنده ها از سطح فلز رخ می دهد. در حضور بازدارنده ها، جریان خوردگی فولاد، با افزایش درجه حرارت کاهش می یابد که به معنای افزایش قدرت پوشاندگی سطح دردهماهای بالاتر است که خود شاهدی بر وقوع فرآیند جذب شیمیایی است.

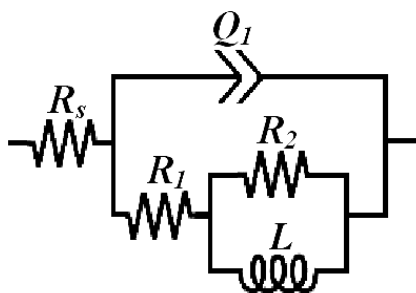
جدول (۲): پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون بازدارنده ها در دماهای متفاوت

دما / °C	بازدارنده	غلظت ppm	I_{corr} / μA cm^{-2}	E_{corr} / mV	β_c / mV dec^{-1}	β_a / mV dec^{-1}	R_p / ohm cm^2	C.R. / mpy	IE%	θ
25	MBT	Blank	۴۵۹.۶	-513.5	71.5	157	46.41	210.9	-	-
		50	120	-493.5	92.8	123	191.3	55.08	73.9	0.739
		100	92.06	-511.9	111	104	253.2	42.25	80	0.80
		150	71.05	-509.3	106	109	328.4	32.61	84.5	0.845
		200	63.38	-518	99.6	114	364.2	29.09	86.2	0.862
		250	54.74	-513.3	88.7	100	372.9	25.12	88.1	0.881
	Nitra mine	Blank	459.6	-513.5	71.5	157	46.41	210.9	-	-
		50	261.7	-503.7	117	108	93.18	120.1	43.06	0.43
		100	200.7	-494	128	106	125.5	92.10	56.34	0.56
		150	174.3	-487.6	145	100	147.4	80.01	62.07	0.62
		200	131.4	-472	136	78	163.8	60.31	71.41	0.71
		250	124.5	-464.9	148	75	173.6	57.15	72.91	0.72
45	MBT	Blank	4444	-477	120	129	6.074	2040	-	-
		50	700	-511.6	119	183	44.73	321	84.2	0.842
		100	488	-503.7	115	147	57.41	224	89	0.89
		150	212.4	-519.8	104	153	126.6	97.50	95.2	0.952
		200	176	-510	96.4	139	140.4	80.77	96	0.96
		250	133.3	-504.2	94	118	170.4	61.19	97	0.97
	Nitra mine	Blank	4444	-477	120	129	6.075	2040	-	-
		50	541.7	-458.1	139	67.6	36.45	248.6	87.81	0.87
		100	460.8	-463.4	130	69.2	42.55	211.5	89.63	0.89
		150	431.1	-477.4	109	76.1	45.14	197.9	90.3	0.9
		200	387.1	-471.1	121	64.1	47.01	177.7	91.29	0.91
		250	319.5	-467.3	116	74.6	61.70	146.7	92.81	0.92
65	MBT	Blank	23×10^3	-474.4	218	215	2.039	10580	-	-
		50	6×10^3	-513	188	228	7.448	2758	73.9	0.739
		100	4.3×10^3	-538.7	125	219	8.035	1974	81.3	0.813
		150	2.5×10^3	-532.4	127	210	13.64	1156	89.1	0.891
		200	1.6×10^3	-541.3	153	203	22.55	771.3	92.7	0.927
		250	1.3×10^3	-520.1	149	220	28.09	630.6	94	0.94
	Nitra mine	Blank	23×10^3	-474.4	218	215	2.039	10580	-	-
		50	6.4×10^3	-485.8	132	174	5.069	2951	72.11	0.72
		100	4.7×10^3	-499.7	139	131	6.143	2188	79.32	0.79
		150	3.8×10^3	-502	153	125	7.714	1777	83.2	0.83
		200	3.2×10^3	-494.4	157	114	8.937	1473	86.08	0.86
		250	2.3×10^3	-470.4	161	99.6	11.60	1057	90.01	0.90

(برای مثال، $[FeOH]_{ads}$ و $[FeH]_{ads}$) است [۱۲]. همچنین ممکن است این رفتار به انحلال مجدد سطح روئین در فرکانس های پایین نسبت داده شود [۱۴].

مقدار امپدانس فولاد محافظت شده با افزایش غلظت و بهره وری بازدارنده ها افزایش می یابد. این نمودارها شکل های مشابهی دارند که در تمام غلظت های آزمایشات ثابت می مانند که نشان دهنده ی عدم تغییر مکانیزم خوردگی فولاد با افزایش بازدارنده هاست.

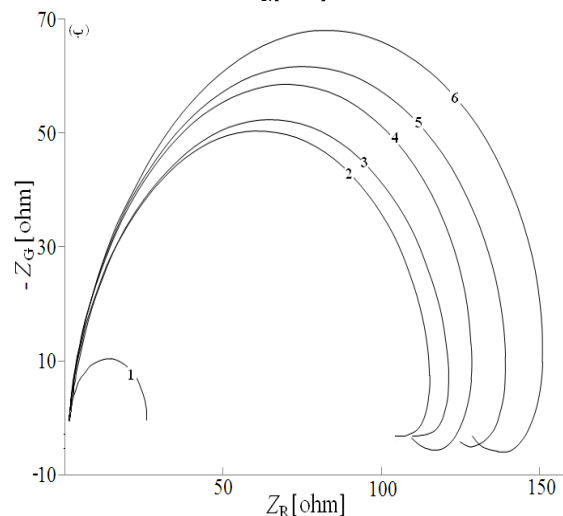
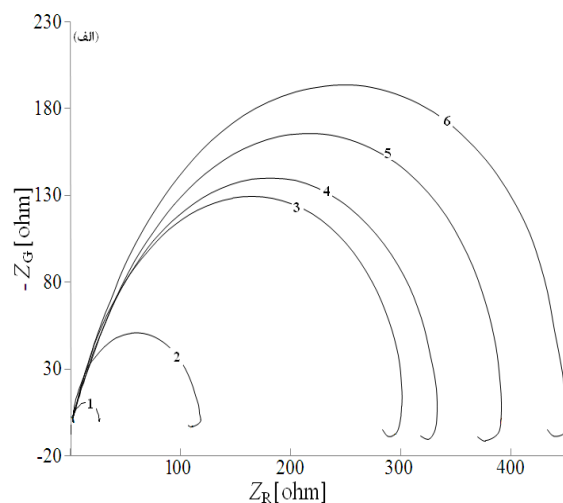
مدار معادل سازگار با نمودارهای نایکوئیست در حضور دو بازدارنده در شکل ۴ به تصویر کشیده شده است. برای شبیه سازی قابل قبول امپدانس خوردگی لازم است در مدار معادل به جای خازن یک عنصر فاز ثابت (CPE) جایگزین شود.



شکل (۴): مدار معادل سازگار با داده های امپدانس آزمایشگاهی برای خوردگی الکتروود فولاد در حضور بازدارنده ها

زبری میکروسکوپی الکتروودها باعث توزیع ناهمگن مقاومت محلول و خازن دو لایه می گردد که خود توضیح قابل قبولی برای نوع رفتار CPE به شکل نیم دایره است [۱۵-۱۶].

امپدانس CPE به شکل $Z_{CPE} = 1/Q(i\omega)^n$ تعریف می شود، که در آن Q پارامتر خازنی مربوط به متوسط ظرفیت خازن دو لایه (Cdl) است، و n پارامتری بدون بعد مرتبط با زاویه ی فاز ثابت است. در مدار الکتریکی معادل، R_s و CPEdl به ترتیب نشان دهنده ی مقاومت محلول، عنصر فاز ثابت مربوط به خازن دو لایه ی الکتریکی و مقاومت انتقال بار است. L و R_L المان های سلفی مربوط به فرآیند آرامش سازی هستند. ساده ترین تابع انتقال نظری ($Z(\omega)$) به دست آمده به شکل زیر است:



شکل (۳): نمودار نایکوئیست برای فولاد در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک در $25^\circ C$ حاوی غلظت های مختلف (الف): MBT و (ب): Nitramine: (۱): بدون بازدارنده، (۲): (۵۰)، (۳): (۱۰۰)، (۴): (۱۵۰)، (۵): (۲۰۰)، (۶): (۲۵۰) پی پی ام (ppm)

اولین حلقه ی خازنی در فرکانس های بالا ناشی از ثابت زمانی دو لایه الکتریکی و مقاومت انتقال بار است. حضور حلقه ی سلفی در فرکانس های پایین به علت روند آرامش به دست آمده در فرآیند ناشی از جذب گونه هایی نظیر Cl_{ads}^- و H_{ads}^+ بر روی سطح الکتروود است [۱۱-۱۴].

به عبارت دیگر، رفتار سلفی در فرکانس های پایین احتمالاً به دلیل تثبیت لایه ی سطحی الکتروود توسط محصولات واکنش خوردگی شامل مولکولهای بازدارنده و محصولات واکنش آنها

نتایج نشان می دهد که حضور بازدارنده ها مقادیر R_{ct} را افزایش و مقادیر Q_{dl} کاهش می دهد. کاهش در مقادیر Q_{dl} به علت جذب بازدارنده ها و کاهش سطح فلز در معرض محیط خوردنده است.

از سوی دیگر، کاهش در Q_{dl} ، میتواند در نتیجه ی کاهش ثابت دی الکتریک موضعی و یا افزایش ضخامت دو لایه ی الکتریکی باشد که نشان می دهد نحوه ی عملکرد بازدارنده ها جذب در حد فاصل محلول- فلز و تشکیل یک لایه محافظ بر روی سطح الکترود است [۱۷].

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (Z_L(\omega)/R_{ct}) + (i\omega R_{ct} Q_{dl})^n} \quad (۴)$$

$$Z_L(\omega) = \frac{i\omega R_L L}{i\omega L + R_L}$$

که در آن ω فرکانس با واحد rad/s و $\omega = 2\pi f$ ، f فرکانس بر حسب هرتز است. برای تصدیق صحیح بودن مدار معادل، داده های تجربی به مدار معادل برازش شده و اجزاء مدار به دست آمدند. جدول ۳ پارامترهای مدار معادل برای طیف امپدانس خوردگی فولاد در محلول اسیدکلریدریک ۱ مولار بدون بازدارنده و در حضور بازدارنده را نشان می دهد.

جدول (۳): داده های امپدانس فولاد در محلول اسیدکلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور غلظت های مختلف بازدارنده ها در دمای 25°C

	Concentration / ppm	R_s / ohm	R_{ct} / ohm	$Q_{dl} \times 10^4$ / F	n	$Cdl \times 10^3$ / F	τ / s	R_L / ohm	L / H
MBT	blank	1.5	23	29	0.87	27	0.62	2	15
	50	1.5	104	13	0.89	13	1.4	18	35
	100	1.6	275	5	0.88	5	1.4	40	108
	150	1.5	302	4	0.88	4.1	1.2	45	128
	200	1.6	352	3	0.89	3	1.1	55	125
	250	1.6	407	3	0.91	3	1.2	62	105
Nitramine	blank	1.5	23	29	0.87	27	0.62	2	15
	50	1.5	101	10	0.88	10	1.01	22	22
	100	1.6	107	9	0.88	8.9	0.95	22	23
	150	1.6	110	8	0.9	7.8	0.87	25	30
	200	1.6	120	7	0.91	6.8	0.83	26	30
	250	1.6	128	7	0.92	6.9	0.89	31	32

به منظور محاسبه و مقایسه ثابت های زمانی [۱۹]، مقادیر CPE با استفاده از معادله زیر به یک خازن خالص (C) تبدیل شدند:

$$Q = R^{n-1} C^n \quad (۶)$$

و ثابت زمانی τ هم با استفاده از فرمول زیر محاسبه می شود:

$$\tau = RC \quad (۷)$$

در محلول های اسید هیدروکلریک، مقادیر متوسط ثابت زمانی در حضور بازدارنده ها افزایش می یابد. به این معنا که در حضور بازدارنده ها فرآیندهای شارژ / تخلیه آهسته تر صورت می گیرد [۲۰].

ضخامت این لایه ی محافظ با افزایش غلظت بازدارنده ها افزایش می یابد. این روند مطابق با مدل هلم هولتز، با توجه به معادله زیر است [۱۸]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e} \quad (۵)$$

که در آن e ضخامت لایه محافظ، ϵ ثابت دی الکتریک محیط، ϵ_0 گذردهی خلأ و S مساحت سطح موثر الکترود است. از طرفی (η) نشان دهنده ی ناهمگنی سطح است، افزایش مقادیر η با افزایش غلظت بازدارنده ها شاهدی بر همگن تر شدن سطح فولاد به علت جذب آنها و کاهش نرخ خوردگی است.

۳-۳- رفتار ایزوترم های جذب

مدل ایزوترم جذب مناسب هر بازدارنده برای تشخیص فعل و انفعالات بین سطح فلز و مولکول های بازدارنده استفاده می شود و این ایزوترم ها را می توان جهت محاسبات ترمودینامیکی جذب بازدارنده ها به کاربرد [۲۱]. ایزوترم های جذب مختلفی نظیر: لانگمویر، تمکین، بوکریس-اسوینکلز، فلوری هاگینز و فرامکین وجود دارند [۲۲].

با استفاده از داده های ترمودینامیکی به دست آمده از ایزوترم های جذب می توان نوع جذب بازدارنده (شیمیایی یا فیزیکی) را تشخیص داد. داده های تجربی به دست آمده از آزمایش پلاریزاسیون MBT با مدل جذب ایزوترم لانگمویر به معادله ی (۸) برازش می شود [۲۳].

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads}C \quad (8)$$

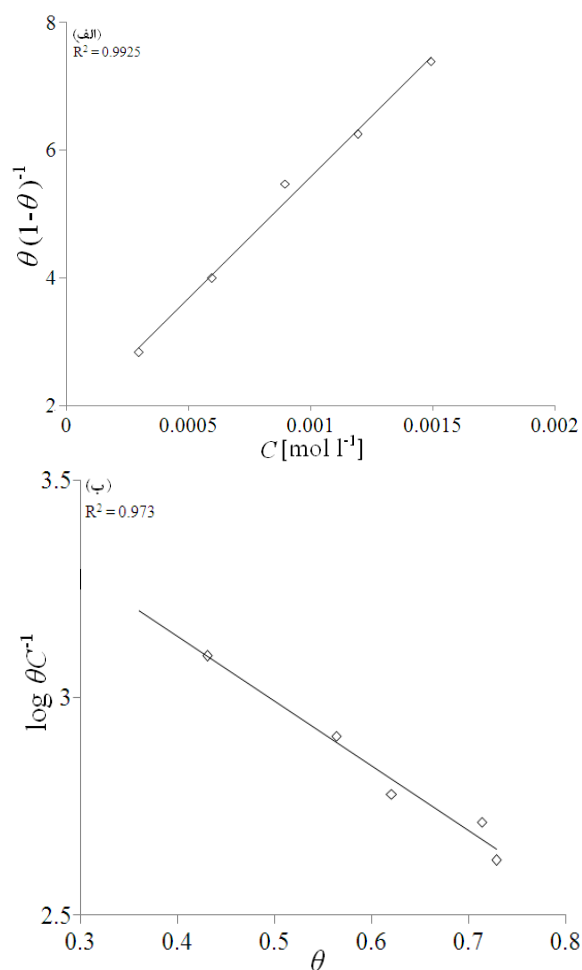
به طوری که θ پوشاندگی سطح، K_{ads} ثابت تعادل جذب - دفع و C غلظت بازدارنده است. همانطور که از شکل ۵ دیده می شود از رسم $\theta / (1 - \theta)$ نسبت C در دمای $25^\circ C$ خط مستقیمی با ضریب همبستگی بیشتر از ۰/۹۹ به دست می آید که نشان می دهد جذب این بازدارنده در محلول اسیدی از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می کند.

مدل لانگمویر یک مدل معمول برای سیستم های مختلف فلز / بازدارنده / اسید است. این نوع ایزوترم جذب نشان دهنده ی عدم وجود برهم کنش گونه های جذب با دیگر است و در این مدل مولکول های جذب شده تنها یک سایت بر روی سطح فلز اشغال می کنند [۲۴ - ۲۵].

در حضور Nitramine، داده های آزمایشگاهی را می توان توسط فرآیند جذب هم دمای تمکین، با معادله ی (۹) برازش نمود [۲۶]:

$$\log \frac{\theta}{C} = \log K_{ads} - g\theta \quad (9)$$

که در آن θ پوشاندگی سطح، K_{ads} ثابت تعادل جذب - دفع C غلظت بازدارنده و g پارامتر برهم کنش جذب است. همانطور که از شکل ۵ دیده می شود از رسم $\log \theta / C$ نسبت θ به C در دمای $25^\circ C$ خط مستقیمی با ضریب همبستگی بیشتر از ۰/۹۷ به دست می آید که نشان می دهد فرآیند جذب این بازدارنده در محلول اسیدی از ایزوترم جذب تمکین پیروی می کند.



شکل (۵): ایزوترم های جذب لانگمویر و تمکین: (الف): MBT و (ب): Nitramine در محلول ۱مولار اسید کلریدریک در $25^\circ C$

با استفاده از مقادیر K_{ads} و رابطه ی (۱۰) می توان انرژی های آزاد جذب ΔG_{ads}° بازدارنده ها به دست آورد [۲۵].

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (10)$$

مقادیر به دست آمده ی ΔH_{ads} در جدول ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود مقادیر آنتالپی جذب برای هر دو بازدارنده در معادله گیبس هلم هولتز و معادله وانت هوف تقریباً یکسان است.

جدول (۳): پارامترهای جذب بازدارنده ها بر فولاد در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک

Different thermodynamic equations		ΔH_{ads} / kJ mol ⁻¹	ΔS_{ads} / kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
Van't Half	MBT	24.3	0.184
	Nitramine	95.53	0486
Gibbs-Helmholtz	MBT	24.3	-
	Nitramine	95.56	-

مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب بازدارنده می تواند اطلاعات مفیدی در مورد مکانیزم بازدارندگی خوردگی بدهد. جذب گرماگیر ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) نشانه ای از فرآیند جذب شیمیایی و جذب گرمازا ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) ممکن است شامل فرآیند جذب فیزیکی، شیمیایی و یا ترکیبی از هر دو باشد [۳۰]. با توجه به جدول ۴، علامات مثبت ΔH_{ads}° نشان می دهد که جذب بازدارنده ها گرماگیر است و فرایند جذب از نوع شیمیایی است که تصدیق کننده ی نتایج قبلی است. علامت مثبت ΔS_{ads}° نیز منسوب به افزایش فرآیند جابه جایی و بی نظمی حلال است که می تواند به دلیل دفع مولکول های آب از سطح فلز توسط مولکول های بازدارنده [۳۱] باشد.

۴-۳- مشاهده ی سطح

میکروسکوپ نیروی اتمی روشی عالی برای مشاهده ی توپوگرافی سطح محسوب می گردد. تصاویر دو و سه بعدی سطوح خورده شده ی فولاد کربنی در غیاب بازدارنده پس از ۶ ساعت غوطه وری در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک دردمای ۲۵ °C در شکل ۶ (الف) نمایش داده شده است. این تصاویر نشان دهنده ی سطوحی ناهموار و پراز حفره با زبری متوسط

با استفاده از رابطه (۱۰)، مقادیر ΔG_{ads}° در ۶۵ °C برای MBT برابر با $-37/6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ و برای Nitramine برابر با $-46/2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ بود. علامت های منفی ΔG_{ads}° و مقادیر بالای K_{ads} نشان می دهد که مولکول های MBT و Nitramine به شدت و بلافاصله بر روی سطح فولاد جذب شده اند [۲۶].

معمولاً، مقدار انرژی آزاد استاندارد جذب با عدد -20 kJ.mol^{-1} یا منفی تر برای فرآیند جذب الکترواستاتیک بین مولکول های بازدارنده و سطح فلز (جذب فیزیکی) در نظر گرفته می شود و مقدار عددی در نزدیکی -40 kJ.mol^{-1} یا منفی تر برای به اشتراک گذاشتن بار و انتقال الکترون از مولکول های آلی به سطح فلز (جذب شیمیایی) در نظر گرفته می شود [۲۷]. در این پژوهش مقادیر ΔG_{ads}° منفی و در نزدیکی -40 kJ.mol^{-1} است که شاهدی بر فرآیند جذب شیمیایی هر دو بازدارنده است.

اثرات بازدارندگی بازدارنده ها با استفاده از مقادیر آنتروپی و آنتالپی جذب ΔH_{ads}° و ΔS_{ads}° بهتر قابل توضیح است که این پارامترها به کمک معادله ی وانت هوف (۱۱) قابل استخراج است [۲۸]:

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} + \ln \frac{1}{55.5} \quad (11)$$

آنتالپی و آنتروپی جذب را می توان از برازش $\ln K_{ads}$ نسبت به $1/T$ به دست آورد که خطوط راستی با عرض از مبدا $(\Delta S_{ads}^{\circ}/R) + \ln(1/55.5)$ و شیب $-\Delta H_{ads}^{\circ}/R$ به دست می آید آنتالپی و آنتروپی جذب دو بازدارنده در جدول ۴ آورده شده است. همچنین معادله گیبس هلم هولتز (۱۲) جهت محاسبه آنتالپی جذب به کار گرفته می شود [۲۹]:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{ads}^{\circ}/R)}{\partial T} \right] = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{T^2} \quad (12)$$

با انتگرال گیری از معادله (۱۲) می توان به معادله (۱۳) زیر رسید:

$$\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{T} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{T} + K \quad (13)$$

متناسب با غلظت است و MBT اثر بازدارندگی بیشتری برخوردارگی فولاد دارد.

۲- منحنی های پلاریزاسیون نشان می دهد که MBT به عنوان بازدارنده ی مختلط و Nitramine به عنوان بازدارنده ی آندی رفتار می کنند.

۳- ایزوترم های جذب لانگمویر و تمکین به ترتیب بهترین برازش را با داده های آزمایشگاهی MBT و Nitramine داشتند. مقادیر ΔG_{ads} نزدیک به -40 kJ.mol^{-1} - شاهدی بر جذب بازدارنده از طریق به اشتراک گذاری بارالکتریکی و یا انتقال الکترون از مولکول های بازدارنده به سطح فلز (جذب شیمیایی) است.

۴- انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی جذب نشان داد که روند جذب خود به خودی با افزایش بی نظمی و گرماگیر است و فرایند جذب مولکول ها بر روی سطح فلز از نوع شیمیایی است.

۵- مشاهدات میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داد که نمونه در محلول با مولکول های بازدارنده نسبت به محلول بدون بازدارنده صاف تر و یکنواخت تر و با زبری پایین تری بود.

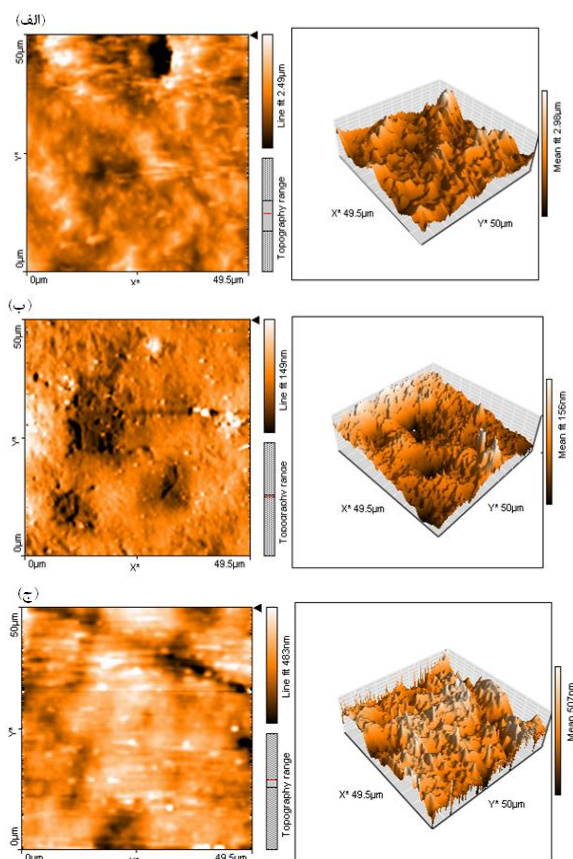
۵- تشکروقدردانی

بدینوسیله از مسئول آزمایشگاه خوردگی فلزات دانشکده ی نفت شهیدتندگویان آبادان جناب آقای مهندس اتمان زاده جهت همکاری صادقانه و همه جانبه تشکروقدردانی می گردد.

۶- مراجع

- [1] Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari, S. R. Shadizadeh & S. J. Hashemi, "Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid)", Corros. Sci., Vol. 51, pp. 1935-1949, 2009.
- [2] A. R. El-Sayed, H. S. Mohran & H. M. Abd El-Lateef, "The inhibition effect of 2, 4, 6-tris (2-pyridyl) -1, 3, 5-triazine on corrosion of tin, indium and tin-indium alloys in hydrochloric acid

۲/۹۸ میکرومتر است. تصاویر AFM از سطح خورده شده ی فولاد کربن در حضور ۲۵۰ ppm از MBT و Nitramine به ترتیب در شکل های ۶ (ب) و ۶ (ج) نشان داده شده است. همانطور که از این اشکال دیده می شود، واضح است که نسبت به حالت بدون بازدارنده سطحی یکنواخت تر و صاف تر با زبری متوسط ۱۵۶ نانومتر (MBT) و ۵۰۷ نانومتر (Nitramine) به دست آمده است.



شکل (۶): تصاویر توپوگرافی سطح با AFM نمونه به مدت ۶ ساعت در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک: (الف): در غیاب بازدارنده، (ب): در حضور محلول ۲۵۰ ppm (MBT) و (ج): (Nitramine) قرارداده شده

۴- نتیجه گیری

۱- ۲- مرکاپتوبنزوتیازول (MBT) و ۲- آمینو-۵- نیتروتیازول (Nitramine) اثرات قابل توجهی بر خوردگی فولاد در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک دارند. راندمان بازدارندگی آنها

- aminotris-(methylenephosphonic) acid”, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 119, pp. 330-336, 2010.
- [13] M. A. Veloz & I. Gon´zalez, “Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S”, *Electrochim. Acta*, Vol. 48, pp. 135-144, 2002.
- [14] E. M. Sherif & S. M. Park, “Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50 M sodium chloride solutions”, *Electrochim. Acta*, Vol. 51, pp. 1313-1321, 2006.
- [15] Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal & M. G. Mahjani, “Kinetic interpretation of a negative time constant impedance of glucose electrooxidation”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 112, pp. 15933-15940, 2008.
- [16] Danaee, “Kinetics and mechanism of palladium electrodeposition on graphite electrode by impedance and noise measurements”, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 662, pp. 415-420, 2011.
- [17] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel & F. Bentiss, “Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds”, *Corros. Sci.*, Vol. 49, pp. 2254-2269, 2007.
- [18] C. H. Hsu & F. Mansfeld, “Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance”, *Corrosion*, Vol. 57, pp. 747-748, 2001.
- [19] S. Tamil Sevil, V. Raman & N. Rajendran, “Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium”, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 33, pp. 1175-1182, 2003.
- [20] M. Outirite, M. Lagrenee, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin & F. Bentiss, “AC impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution”, *Electrochim. Acta*, Vol. 55, pp. 1670-1681, 2010.
- [21] F. Betiss, M. Lebrini & M. Lagrenee, “Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption process in mild steel/5-bis(n-thienyl)-1.3.4-thiazoles/hydrochloric solution”, *Corros. Sci.*, Vol. 52, pp. 1976-1984, 2010.
- [3] M. Finsgar, S. Fassbender, F. Nicolini & I. Milosev, “Polyethyleneimine as corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media”, *Corros. Sci.*, Vol. 51, pp. 525-533, 2009.
- [4] N. A. Negm, F. M. Ghuiba & S. M. Tawfik, “Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 53, pp. 3566-3575, 2011.
- [5] Danaee & S. Noori, “Kinetics of the hydrogen evolution reaction on NiMn graphite modified electrode”, *Int. J. hydrogen energy*, Vol. 36, pp. 12102-12111, 2011.
- [6] J. R. Macdonald, “Note on the parameterization of the constant-phase admittance element”, *Solid State Ion.*, Vol. 13, pp. 147-149, 1984.
- [7] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, N. Soltani & M. Salavati-Niasari, “The inhibitive effect of some bis-N, S-bidentate Schiff bases on corrosion behavior of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution”, *Corros. Sci.*, Vol. 51, pp. 1073-1802, 2009.
- [8] R. Narayan, “An Introduction to Metallic Corrosion and its Prevention”, IBH Publishing Co. Oxford, 1983.
- [9] M. Stern & A. L. Geary, “polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 104, pp. 56-63, 1957.
- [10] M. A. Migahed & I. F. Nassar, “Corrosion inhibition of tubing steel during acidization of oil and gas wells”, *Electrochim. Acta*, Vol. 53, pp. 2877-2882, 2008.
- [11] M. A. Amin, S. S. Abd El-Rehim, E. E. F. El-Sherbini & R. S. Bayyomi, “The Inhibition of Low Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions by Succinic Acid. Part 1. Weight Loss. Polarization, EIS, PZC, EDX and SEM Studies”, *Electrochim. Acta*, Vol. 52, pp. 3588-3600, 2007.
- [12] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N. E. Chihib, S. El Hajjaji & C. Jama, “Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of

- [31] E. A. Noor & A. H. Al-Moubaraki, "Thermodynamic study of Metal Corrosion and Inhibitor Adsorption Processes in Mild Steel/1-Methyl - 4 [4' (-X) - Styryl Pyridinium Iodides/Hydrochloric Acid Systems", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 110, pp. 145-154, 2008.
- acid system", *Corros. Sci.*, Vol. 47, pp. 2915-2931, 2005.
- [22] Ghanbari, M. M. Attar & M. Mahdavian, "Corrosion inhibition performance of three imidazole derivatives on mild steel in 1 M phosphoric acid", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 124, pp. 1205-1209, 2010.
- [23] S. P. Cardoso, F. A. Reis, F. C. Massapust, J. F. Costa, L. S. Tebaldi, L. F. L. Araújo, M. V. A. Silva, T. S. Oliveira, J. A. C. P. Gomes & E. Hollauer, "Evaluation of diverse indicators use as corrosion inhibitors", *Quim. Nova*, Vol. 28, pp. 756-760, 2005.
- [24] R. Solmaz, G. Kardas, M. Çulha, B. Yazici & M. Erbil, "Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 5941-5952, 2008.
- [25] G. Avci, "Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5M HCl", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, Vol. 317, pp. 730-736, 2008.
- [26] S. P. Cardoso, F. A. Reis, F. C. Massapust, J. F. Costa, L. S. Tebaldi, L. F. L. Araújo, M. V. A. Silva, T. S. Oliveira, J. A. C. P. Gomes & E. Hollauer: *Quim. Nova*, Vol. 28, pp. 756, 2005.
- [27] S. Martinez & I. Stern, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 199, pp. 83-89, 2002.
- [28] E. E. Ebenso & I. B. Obot, "Inhibitive Properties, Thermodynamic Characterization and Quantum Chemical Studies of Secnidazole on Mild Steel Corrosion in Acidic Medium", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 5, pp. 2012-2035, 2010.
- [29] E. A. Noor, "Temperature effects on mild steel acidic corrosion in the absence and presence of aqueous extract for fenugreek leave", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 2, pp. 996-1017, 2007.
- [30] F. Bentiss, M. Lebrini & M. Lagrenée, "Thermodynamic characterisation of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system", *Corros. Sci.*, Vol. 47, pp. 2915-2931, 2005.