

مطالعه اثر بازدارندگی ۵-(۳، ۴، ۵ تری متوکسی فنیل)- $2H$ تترازول بر روی خوردگی فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار

فرشاد تقوی، موسی اسحققی*

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۱/۰۹ تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۴/۰۴ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۴/۱۰

چکیده

در این کار پژوهشی اثر بازدارندگی ۵-(۳، ۴، ۵ تری متوکسی فنیل)- $2H$ تترازول بر روی خوردگی فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار مورد بررسی قرار گرفت. جهت مشخص نمودن میزان بازدارندگی آن، از میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون استفاده گردید. غلظتهای مختلف از بازدارنده در محیط اسید کلریدریک و در دماهای مختلف بررسی شده است. مطالعات پلاریزاسیون نشان داد که بازدارنده به صورت مختلط عمل کرده و انرژی آزاد گیبس برای بازدارنده برابر با 29.91 kJ/mol به دست آمده است. مطالعات ایزوترم جذب بازدارنده روی فولاد نرم نشان داد که جذب بازدارنده از ایزوترم جذبی لانگمویر تبعیت می کند. نتایج نشان می دهد با افزایش غلظت بازدارنده تا 300 ppm درصد بازدارندگی حدود ۹۰ در صد بدست می آید. نتایج امپدانس نشان دهنده افزایش بیش از ۱۰ برابری مقاومت به خوردگی نسبت به عدم حضور بازدارنده است.

کلمات کلیدی: خوردگی، بازدارنده، فولاد نرم، تترازول، اسید کلریدریک.

۱- مقدمه

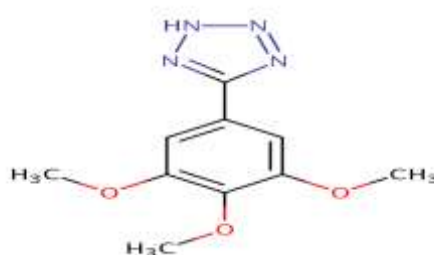
جلوگیری از خوردگی فلزات و آلیاژهای آن در صنایع مختلف از اهمیت اقتصادی و ایمنی برخوردار است. از میان فلزات مختلف، فولاد یکی از فلزاتی می باشد که به طور گسترده ای در صنایع مختلف به علت کم بودن هزینه و خواص مکانیکی عالی آن کاربرد فراوانی دارد [۱-۳]. در چندین فرایند صنعتی مانند حذف زنگ، پرداخت فلزات، تمیز کردن فولاد، تمیز کردن دیگهای بخار، استخراج فلزات، خالص سازی فلزات، اسیدپایته کردن روغن، خنثی کردن بازها، بازیابی مبدل های یونی و فرایندهای نفتی محلول HCl به طور گسترده ای استفاده می شود [۴-۷]. در طول این فرایندها، اجزای فلزات به علت خوردگی HCl با خوردگی جدی مواجه می شوند [۸]. امروزه اصلاحاتی بر روی سطح فلزات و آلیاژهای آن برای بهتر شدن مقاومت در برابر خوردگی انجام می شود که از جمله می توان به پوشش های تبدیلی، اکسیداسیون آندی، حفاظت کاتدی، آندایزینگ، پوشش های آلی و فلزی و پوشش های سل ژل اشاره کرد. برخی از این روش ها شامل شرایط سخت، روش های پیچیده، ناسازگاری با محیط زیست و مواد گران می باشند که نمی توانند کاربرد عملی چندانی داشته باشند [۹-۱۱]. استفاده از بازدارنده ها یکی از

روش‌های کاربردی و موثر در جلوگیری از خوردگی در محیط‌های اسیدی می‌باشد که از لحاظ هزینه هم مقرون به صرفه می‌باشد [۱۴-۱۲]. بازدارنده‌های آلی طیف بزرگی از مواد آلی را شامل می‌شوند که به علت توانایی این ترکیبات برای جلوگیری از خوردگی در محیط‌های مختلف خورنده به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از جمله این ترکیبات می‌توان به الکل‌ها، آمین‌ها، آمینو تیول‌ها، آزولها اشاره کرد. این ترکیبات می‌توانند بر روی سطح فولاد جذب شوند و مکان‌های فعال را مهار کنند، در نتیجه باعث کاهش میزان خوردگی شوند [۱۸-۱۵]. به طور کلی افزودنی‌های آلی در محیط حاوی اسید کلریدریک از جذب یون‌های کلرید و یا با تشکیل یک فیلم اکسید مقاوم در برابر خوردگی فلز جلوگیری می‌کند [۱۹، ۲۰]. برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی بازدارنده‌های آلی به گروه‌های عاملی، اثرات فضایی، چگالی الکترون و خواص اتمی گروه دهنده الکترون بستگی دارد. شکل‌گیری یک فیلم نازک از بازدارنده که به صورت فیزیکی و یا شیمیایی بر روی سطح فلز جذب شده مکانیسم بازدارندگی را نشان می‌دهد. به طور کلی فرایند جذب بازدارنده بر سطح فلز به (a) ماهیت و حالت سطح فلز، (b) نوع محیط خورنده و (c) ساختار شیمیایی بازدارنده بستگی دارد [۲۱، ۲۲]. بنابراین بررسی رابطه بین جذب بازدارندگی از اهمیت زیادی برخوردار است. خصوصیات جذب بازدارنده‌ها به تعدادی از پارامترهای ساختاری این مولکول‌ها بستگی دارد [۲۳]. حضور حلقه آروماتیک، هترو اتم‌ها یا گروه‌های زنجیر بلند آلیفاتیک در ساختار بازدارنده موجب افزایش قابل توجهی در میزان بازدارندگی می‌شود [۲۴، ۲۵]. الکترون‌های حاضر در حلقه آروماتیک و جفت الکترون موجود بر روی هترواتمها می‌توانند در اوربیتال‌های خالی فلز به اشتراک گذاشته شوند و کمپلکس نامحلولی را تشکیل می‌دهند که سطح فلز را از یون‌های مهاجم محافظت می‌کند [۲۶]. به طور کلی، بازدارنده‌های آلی از طریق پیوند دهنده-پذیرنده بین بازدارنده و سطح فلز که از طریق فرایند جذب انجام شود، عمل می‌کنند [۲۷]. بازدارنده‌هایی که جذب آنها از طریق هترواتم‌هایی نظیر نیتروژن، اکسیژن، فسفر و سولفور، پیوندهای چندگانه یا حلقه‌های آروماتیک صورت می‌گیرد در صورت عدم وجود گونه‌های الکترون دهنده یا گیرنده مجاور به آنها درصد بازدارندگی به ترتیب $P < S < N < O$ افزایش می‌یابد [۳۰-۲۸]. ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار مانند ترازول‌ها، تریازول‌ها، امیدازول‌ها تترازول و مشتقات آنها به میزان زیادی برای بازدارندگی خوردگی فولاد در محیط اسیدکلریدریک استفاده شده‌اند. مکانیسم بازدارندگی آزول‌ها در محیط اسیدی مورد بررسی قرار گرفته‌اند و بررسی‌ها نشان دادند که بازدارندگی مولکول‌های آزول جذب شده در سایت‌های کاتدی فولاد با یون‌های هیدروژنی که در این سایت‌ها کاهش می‌یابند در رقابت هستند [۳۱، ۳۲]. جایگزینی برخی از گروه‌ها از جمله گروه‌های مرکاپتو، آلکیل، آمینو و آروماتیک به جای H-۲ آزول‌ها به طور قابل توجهی قدرت بازدارندگی آزول‌ها را افزایش می‌دهد. شیمی محاسباتی نشان داده که این گروه‌های جایگزین، خواص الکترون دهنده-پذیرندگی اتم N فعال در حلقه هتروسیکلی را افزایش می‌دهد که تعامل با سطح فلز را تقویت و یا تضعیف می‌کنند [۳۳]. در این کار پژوهشی اثر بازدارندگی ۵- (۳، ۴، ۵ تری متوکسی فنیل)-۲H تترازول

بر روی خوردگی فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار بررسی شده است. این کار با استفاده از تکنیک پلاریزاسیون (Pol) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شده و ایزوترم مربوط به این بازدارنده نیز بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

برای انجام تست های الکتروشیمیایی از سیستم سه الکترودی استفاده شده است. فلز فولاد نرم با ترکیب شیمیایی C (۰/۱۵)، Si (۰/۰۱۲)، Cr (۰/۰۳۴)، Ni (۰/۰۱۶)، P (۰/۰۲۷)، S (۰/۰۰۴)، W (۰/۰۱۴)، Al (۰/۰۳۵)، Mn (۰/۰۵۲) و Fe (۹۸/۸۷) که به عنوان الکتروود کار استفاده شده است که در اندازه ۱×۱ سانتی متر مربع تهیه شده و با استفاده از SiC سمباده زده شده است. سپس با آب و اتانول شستشو داده شده که عاری از چربی و آلودگی باشند. الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود رفرنس در این کار پژوهشی استفاده شده است. مطالعات خوردگی فولاد در محیط اسید کلریدریک ۱ مولار انجام شده است. در تهیه محلول اسید کلریدریک یک مولار از اسید کلریدریک غلیظ ۳۷٪ (مرک) استفاده شده و با آب دوبار تقطیر رقیق شده است. بازدارنده مورد استفاده ۵-(۳،۴،۵-تری متوکسی فنیل)-۲-H تترازول (سیگما آلد ریچ) بوده که در غلظت های مختلف به محلول خورنده اضافه شده است. شکل ۱ ساختار بازدارنده مورد استفاده را نشان می دهد.



شکل ۱: ساختار ۵-(۳،۴،۵-تری متوکسی فنیل)-۲-H تترازول

تست پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیوستات- گالونوستات Autolab مدل PGSTAT30 انجام شده است. در تست پلاریزاسیون که در محدوده ۰/۵۵۰- تا ۰/۰۵- ولت با سرعت اسکن ۲ میلی ولت بر ثانیه انجام شد پردازش داده های بدست آمده از دستگاه Autolab توسط نرم افزار الکتروشیمیایی GPES صورت گرفته و داده های جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، مقاومت پلاریزاسیون (R_p) و شیب خطوط تافل آندی و کاتدی (b_a , b_c) به دست آمده است. آزمایش EIS با استفاده از دستگاه Autolab مجهز به نرم افزار FRA انجام شده است. محدوده فرکانسی انتخاب شده در این پژوهش ۱۰ mHz تا ۱۰ kHz می باشد که در پتانسیل مدار باز (OCP) با دامنه تناوب ± 10 mV انجام شد. برای بررسی مورفولوژی از دستگاه SEM مدل Com scan 2300, Com scan استفاده شده است.

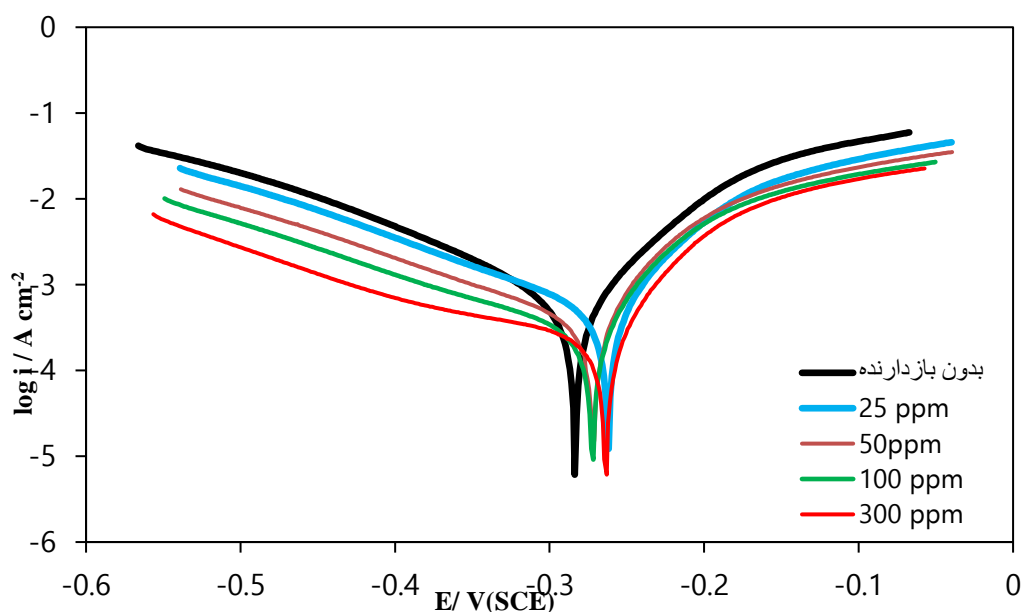
¹ polarization

² electrochemical impedance spectroscopy

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- پلاریزاسیون

منحنی پلاریزاسیون تافل یکی از روش‌های مناسب جهت ارزیابی پتانسیل و سرعت خوردگی، بررسی مکانیزم عملکرد بازدارنده و تعیین پلاریزاسیون اکتیواسیون، مقاومتی و یا غلظتی می‌باشد. تاثیر افزودن بازدارنده را می‌توان با پلاریزه کردن نمونه و محاسبه‌ی شیب شاخه‌های آندی و کاتدی تعیین نمود. تغییر شیب شاخه‌های آندی و کاتدی منحنی، نحوه‌ی عملکرد بازدارنده و میزان اختلال در واکنش‌های آندی و کاتدی را نشان می‌دهد.



شکل ۲: پلاریزاسیون با غلظت‌های مختلف از بازدارنده در محلول خورنده ی اسیدکلریدریک یک مولار ۲ ساعت پس از غوطه‌وری

در شکل ۲ منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک یک مولار و تاثیرات افزودن غلظت‌های مختلف از ۵- (۳، ۴، ۵ تری متوکسی فنیل)- H_2 تترازول (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر) نشان داده شده است. تغییرات حاصل از افزایش غلظت بازدارنده نشان می‌دهد که شاخه آندی نسبت به عدم حضور بازدارنده و در حضور بازدارنده تغییرات کمی دارد با این وجود مقادیر E_{corr} در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده شیف‌ت آندی قابل توجهی را نشان می‌دهد و بیانگر این است که بازدارنده واکنش آندی را در تمامی غلظت‌ها سرکوب می‌کنند. در شاخه کاتدی با افزایش غلظت بازدارنده دانسیته جریان کاتدی در حضور بازدارنده به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد بنابراین بیشترین تاثیر بازدارنده بر روی شاخه کاتدی است. به دلیل تاثیر بر روی هر دوشاخه آندی (تاثیر بر E_{corr}) و کاتدی (دانسیته جریان کاتدی) بنابراین این بازدارنده به عنوان بازدارنده‌ی مختلط عمل می‌کند و بر انحلال فلز و تا حد زیادی بر فرآیندهای آزادسازی هیدروژن (HER^3) اثر می‌گذارد. واکنش HER

³ Hydrogen evolution reaction

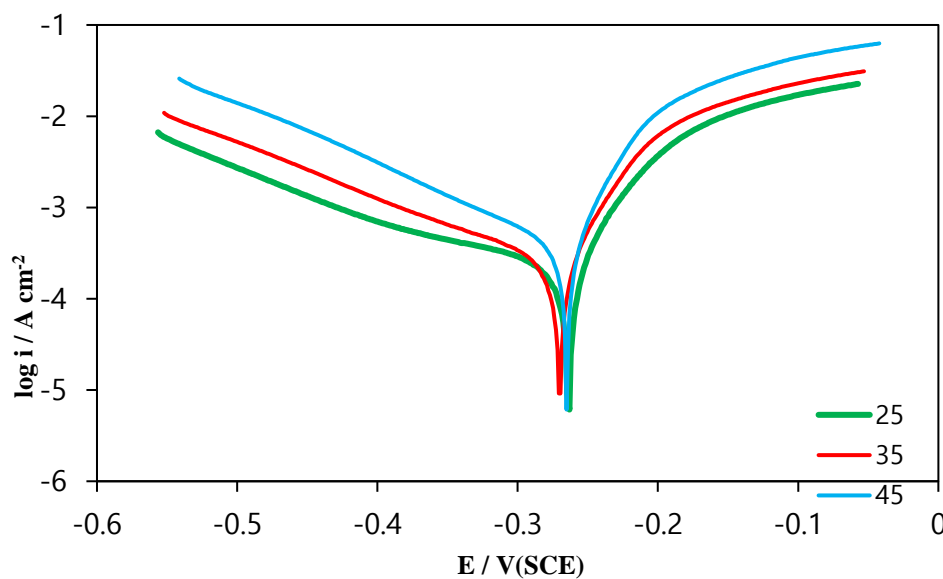
تحت فرایند فعال سازی کنترل می شود. بنابراین، اضافه کردن بازدارنده به محیط خوردنده، مکانیسم فرایند کاهش پروتون را تغییر نمی دهد. توقف فرایند کاتدی ممکن است به دلیل پوشش سطح فلز با یک لایه از مولکول های بازدارنده جذب شده باشد. جدول ۱ پارامترهای مختلف به دست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون را نشان می دهد. با توجه به مقادیر به دست آمده تغییرات شیب های تافل تقریباً ثابت هستند، به این معنی که فعالیت بازدارنده بوسیله مسدود کردن ساده سطح فلز رخ می دهد. به عبارت دیگر، بازدارنده سطح فلز را برای انحلال آندی و آزاد شدن هیدروژن بدون تاثیر بر مکانیزم واکنش کاهش می دهد. واکنش بین فلز با مولکول های بازدارنده و اسید ممکن است با انتشار یون های هیدروژنی و آنیون های اسیدی (Cl^-) از طریق منافذ لایه محافظ اتفاق افتد. در روش پلاریزاسیون عملکرد بازدارنده ها از طریق تعیین درصد بازدارندگی مطالعه شده است. در این روش درصد بازدارندگی از روی مقدار جریان خوردگی، از رابطه (۱) که به صورت زیر است، محاسبه می شود [۳۴].

$$\% \eta = (i_0 - i/i_0) \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن η درصد بازدارندگی و i_0 و i به ترتیب جریان خوردگی در غیاب و حضور بازدارنده در محلول خوردنده است. جدول ۱: اثر غلظت بازدارنده ۵- (۳، ۴، ۵ تری متوکسی فنیل)-۲ H تترازول در اسید کلریدریک ۱ مولار در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ۲ ساعت پس از غوطه‌وری

غلظت (ppm)	R_p (Ω)	E_{corr} (mV/SCE)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	I_{corr} (mA/cm ²)	r_{corr} (mm/y)	$\% \eta_p$
Blank	۳۱	-۲۸۴	۶۶	۱۳۴	$1,23 \times 10^{-2}$	۱۴,۲۸	-----
۲۵	۴۰	-۲۶۳	۶۰	۱۵۳	$9,03 \times 10^{-4}$	۱۰,۸۰	۲۶,۵۸
۵۰	۵۴	-۲۷۲	۶۸	۱۶۴	$7,76 \times 10^{-4}$	۹,۰۳	۳۶,۹۱
۱۰۰	۶۲	-۲۷۳	۵۰	۲۰۱	$5,61 \times 10^{-4}$	۶,۵۲	۵۴,۳۹
۳۰۰	۹۰	-۲۶۴	۵۷	۲۵۹	$2,47 \times 10^{-4}$	۲,۸۷	۷۹,۹۲

مقاومت پلاریزاسیون، R_p ، در غلظت های مختلف با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می یابد. مقادیر دانسیته ی خوردگی نیز وابسته به غلظت بازدارنده بوده و با افزایش بازدارنده به محلول خوردنده ی اسیدی جریان خوردگی به صورت جزئی کاهش می یابد. افزایش مقاومت پلاریزاسیون در حضور بازدارنده، جذب بازدارنده در سطح فلز را نشان می دهد. جهت بررسی اثر دما بر روی بازدارندگی بازدارنده در خوردگی فولاد نرم ۳۰۰ ppm از بازدارنده به محلول اضافه شد و در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ سانتی گراد آزمایش شد. منحنی های پلاریزاسیون فولاد نرم در محلول خوردنده ی اسید کلریدریک ۱ مولار در شکل ۳ و پارامترهای خوردگی حاصل از منحنی های پلاریزاسیون در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۳: منحنی پلاریزاسیون ۳۰۰ ppm بازدارنده در محلول خورنده ی اسید کلریدریک یک مولار در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد ۲ ساعت پس از غوطه‌وری

طبق داده‌های جدول ۲ با افزایش دما دانسیته‌ی جریان و همچنین سرعت خوردگی افزایش می‌یابد. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون با افزایش دما کم می‌شود. کاهش درصد بازدارندگی با افزایش دما نشان می‌دهد اثر حفاظتی بازدارنده روی سطح فلز کم می‌گردد.

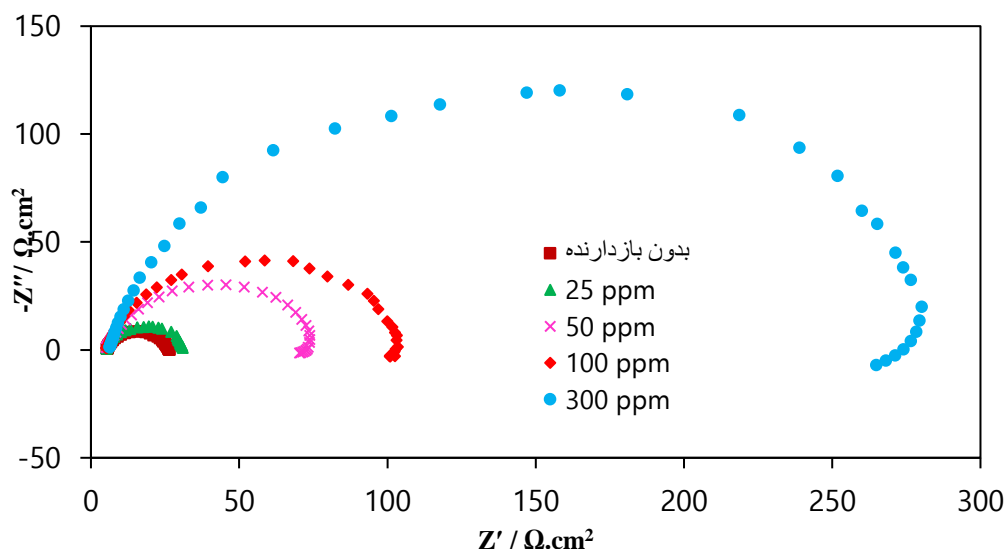
جدول ۲: اثر غلظت ۳۰۰ ppm از بازدارنده در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در دماهای مختلف ۲ ساعت پس از غوطه‌وری

دما (C)	E_{corr} (mV/SCE)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	I_{corr} (mA/cm ²)	Γ_{corr} (mm/y)
۲۵	-۲۶۴	۵۷	۲۵۹	۹۰	$۲,۴۷ \times 10^{-۴}$	۲,۸۷
۳۵	-۲۷۰	۵۶	۱۹۶	۶۹	$۲,۷۶ \times 10^{-۴}$	۲,۹۷
۴۵	-۲۶۵	۴۶	۱۵۱	۳۶	$۷,۸۹ \times 10^{-۴}$	۹,۱۶

۳-۲- طیف امیدانس الکتروشیمیایی (EIS)

روش EIS یکی از پر کاربردترین روش‌ها برای بررسی تاثیر بازدارنده بر خوردگی است. از طریق این روش می‌توان اطلاعات زیادی را در رابطه با رفتار و بازدهی یک بازدارنده تعیین نمود. تکنیک امیدانس الکتروشیمیایی، بررسی سریع و مناسبی از خصوصیات خوردگی فلز تحت تاثیر بازدارنده‌های آلی مهیا کرده و به طور وسیعی در مطالعه‌ی عملکرد بازدارنده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۵]. شکل ۴ طیف EIS فولاد نرم در اسید کلریدریک یک مولار در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده ۵- (۳، ۴، ۵ تری متوکسی فنیل)-۲H تترازول که به صورت نمودار نیم‌حلقه است را نشان می‌دهد. در نمودارها یک حلقه خازنی در محدوده فرکانس بالا می‌شود حلقه خازنی از لایه دوگانه الکتریکی و مقاومت انتقال بار حاصل می‌شود و در غلظت‌های ppm ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ یک بخش القایی در حال پیدایش می‌باشد. این بخش القا که از جذب و آسایش حدواسطها و محصولات خوردگی مانند $(\text{FeCl}^-)_{ads}$ در غیاب بازدارنده و یا $(\text{FeCl}^- \text{inh}^+)_{ads}$ در حضور بازدارنده می‌باشد [۳۶، ۳۷]. با توجه به

شکل مشاهده می‌شود که در اثر افزایش غلظت بازدارنده در محلول، مقاومت در برابر خوردگی تغییر کرده است و مقدار آن بیشتر شده است. این افزایش غلظت، تغییری در شکل و ظاهر منحنی ایجاد نکرده است که این امر به معنای عدم تغییر مکانیزم خوردگی است.

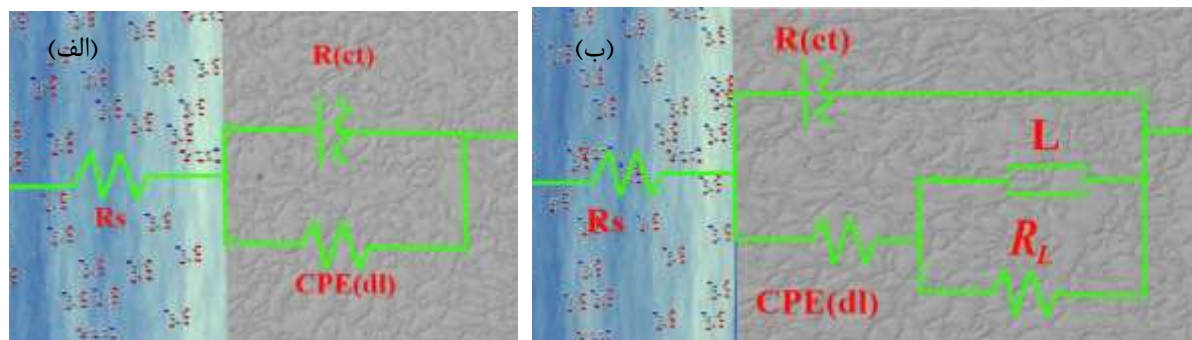


شکل ۴: نمودار نایکوئیست غلظت‌های مختلف از بازدارنده در محلول اسیدکلریدریک یک مولار ۲ ساعت پس از غوطه‌وری

مدار معادل استفاده شده برای برازش نمودارهای به دست آمده در شکل ۵ آورده شده است. در این مدار R_s مقاومت محلول و R_{ct} مقاومت انتقال بار است و CPE عنصر ثابت فاز است و برای توضیح رفتار غیرایده‌آل خازنی الکتروود جامد استفاده می‌شود که از دو عنصر Y_0 ، n تشکیل شده است و امپدانس مربوط به آن از رابطه (۲) محاسبه می‌شود [۳۸]. R_L و L عناصر القایی را ارائه می‌دهند که L القاگر و R_L نیز مقاومت القایی می‌باشد.

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در آن Y_0 فاکتور ادمیتانس است و n توان CPE بوده و وابسته به مورفولوژی سطح است و مقادیر بین صفر و یک دارد و ω فرکانس زاویه ای است.



شکل ۵: مدار معادل الکتریکی مربوط به فولاد نرم در محلول یک مولار HCl در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده ۵- (۳)، ۴، ۵ تری متوکسی فنیل- (۲ H تترازول (a) بدون القاگر (b) با القاگر

برای محاسبه در صد بازدارندگی از داده‌های EIS از رابطه (۳) استفاده شده است [۳۹] و مقادیر محاسبه شده برای غلظت های مختلف در جدول ۳ آورده شده است.

$$\% \eta = (R_z - R_z^0 / R_z) \times 100 \quad \text{رابطه (۳)}$$

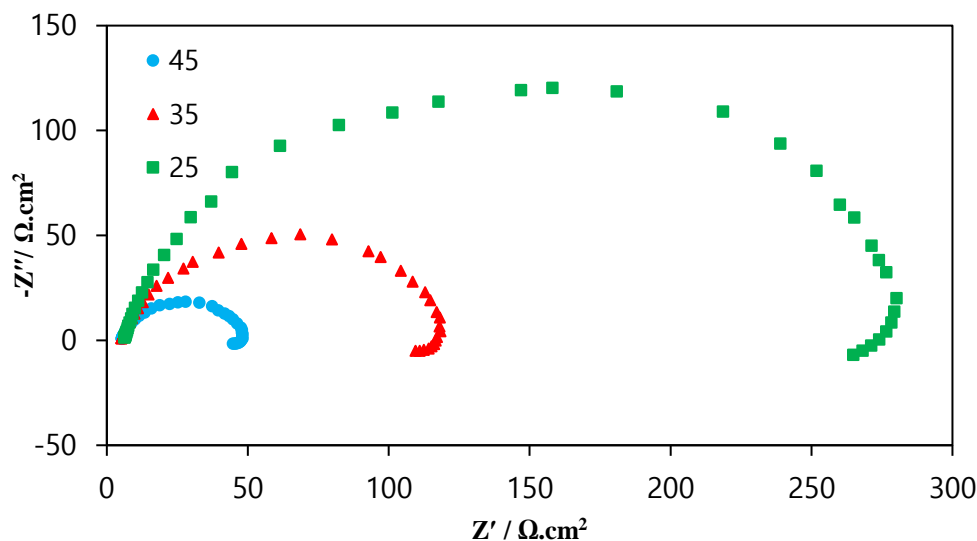
که در آن R_z مقاومت فلز در حضور بازدارنده و R_z^0 مقاومت فلز در غیاب بازدارنده می‌باشد. با توجه به داده های جدول و نمودارهای مربوطه با افزایش غلظت مقاومت انتقال بار نیز افزایش یافته است و بیشترین مقاومت مربوط به حضور بازدارنده با غلظت ۳۰۰ ppm و با در صد بازدارندگی تقریبی ۹۲ در صد می باشد. این نشان دهنده عملکرد خوب بازدارنده مورد استفاده در یک محیط اسیدی است. همچنین با توجه به داده های جدول بیشتریت مقاومت القایی مربوط به غلظت ۳۰۰ ppm می‌باشد که نشان دهنده این است با افزایش بازدارنده، مقاومت در برابر خوردگی موضعی افزایش یافته است و سطح فلز در برابر این نوع خوردگی از خود مقاومت بیشتری نشان داده است.

جدول ۳: پارامترهای امپدانس الکتروشیمیایی خوردگی فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در غلظت های مختلف ۲ ساعت پس از غوطه‌وری

غلظت (ppm)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE-dl		R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	% η
		$Y_0 \times 10^{-3}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$)	n				
Blank	۱,۳۸	۰,۱۷	۰,۸۷	۲۰,۹۰	-----	-----	-----
۲۵	۱۳,۰۵	۰,۱۷	۰,۸۶	۲۶,۷۸	-----	-----	۲۱,۹۶
۵۰	۱۵,۲۰	۰,۱۹	۰,۸۴	۶۶,۴۹	۰,۷۴	۹,۲۴	۶۸,۵۷
۱۰۰	۵,۰۹	۰,۱۴	۰,۸۵	۹۴,۵۳	۲,۱۳	۸,۷۸	۷۷,۹۸
۳۰۰	۶,۱۰	۰,۰۸	۰,۸۶	۲۶,۵۰	۸,۱۶	۳,۰۱	۹۱,۹۸

همان طور که در جدول ۳ اشاره شده است مقادیر R_{ct} با افزایش مقدار بازدارنده افزایش می‌یابد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که یک لایه‌ی محافظ سطح فلز را پوشانده است. افزایش بازدارندگی در اثر افزایش غلظت و تغییرات CPE را می‌توان به جذب بازدارنده بر سطح فلز نسبت داد.

قدرت بازدارندگی بازدارنده ۵- (۳، ۴، ۵ تری متوکسی فنیل)-۲H- تترازول در شرایط دمایی مختلف (۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد) و با غلظت ۳۰۰ ppm بررسی شد. نمودار نایکویست مربوط به بررسی دمایی بازدارنده در شکل ۶ آورده شده است.



شکل ۶: طیف امپدانس الکتروشیمیایی فولاد نرم در حضور ۳۰۰ ppm از بازدارنده در محلول اسید کلریدریک یک مولار در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد ۲ ساعت پس از غوطه‌وری

مقاومت در برابر خوردگی بر اساس این نمودار با افزایش دما کاهش می‌یابد. بیشترین مقاومت مربوط به نمونه با دما محلول ۲۵ درجه سانتیگراد می‌باشد. پارامترهای خوردگی امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۴ آمده است.

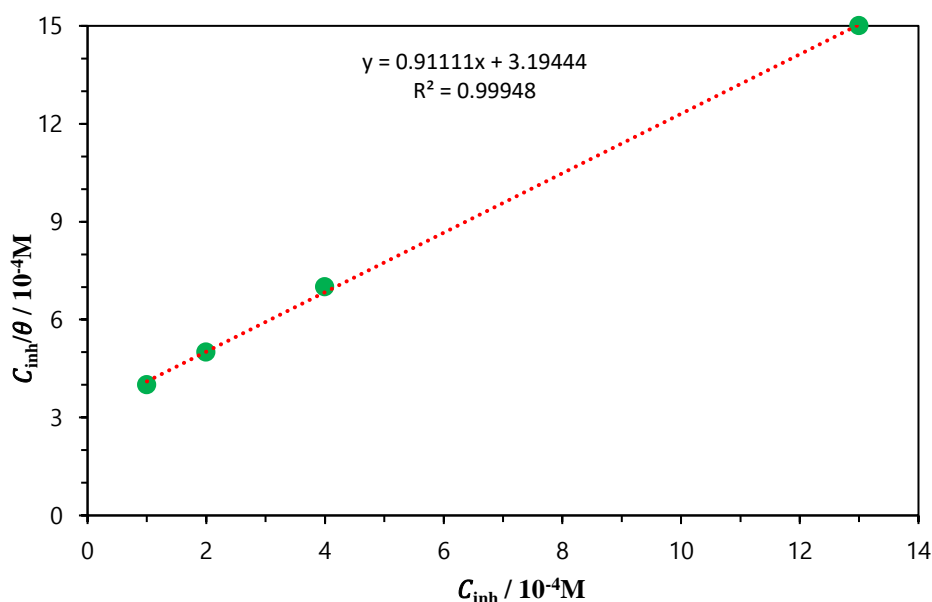
جدول ۴: پارامترهای امپدانس الکتروشیمیایی فولاد نرم در حضور ۳۰۰ ppm از بازدارنده در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در دماهای مختلف ۲ ساعت پس از غوطه‌وری

دما	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE-dl		R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	L (H.cm ²)	R_L ($\Omega.cm^2$)
		$Y_0 \times 10^{-3}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}S^n$)	n			
۲۵	۶۱۰	۰٫۰۸	۰٫۸۶	۲۶۰٫۵۰	۸٫۱۶	۳۰٫۰۱
۳۵	۵۰۷	۰٫۱۵	۰٫۸۴	۱۰۵٫۳۰	۲٫۸۱	۱۸٫۶۴
۴۵	۲٫۵۲	۰٫۱۶	۰٫۸۵	۳۹٫۵۲	۰٫۸۲	۵٫۴۰

۴- بررسی پارامترهای ترمودینامیکی و سنتیکی بازدارنده و مکانیزم جذب

ایزوترم جذب می‌تواند اطلاعات اساسی در مورد تعامل مولکول بازدارنده و سطح فلز ارائه دهد. پوشش سطح ($\theta = \eta / 100$) برای هر غلظت بازدارنده از تست پلاریزاسیون محاسبه شده است. مرسوم ترین ایزوترم ها مانند ایزوترم های لانگمویر، تمکین و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفتند. مشخص شد که θ / C_{inh} بر حسب C_{inh} برای تست پلاریزاسیون، خطوط مستقیم با ضریب همبستگی $R^2 = 0.99948$ را تولید می‌کنند. نمودار در شکل ۷ نشان داده شده است. و همچنین معادله مربوطه و ضریب

رگرسیون



شکل ۷: نمودار ایزوترم لانگمویر برای جذب بازدارنده روی سطح فولاد نرم در محلول HCl یک مولار در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد

می توان نتیجه گرفت که جذب بازدارنده بر روی سطح فولاد نرم در محلول های از ایزوترم جذب لانگمویر، مطابق با رابطه (۴) تبعیت می کند [۳۹]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K_{ads}} \quad \text{رابطه (۴)}$$

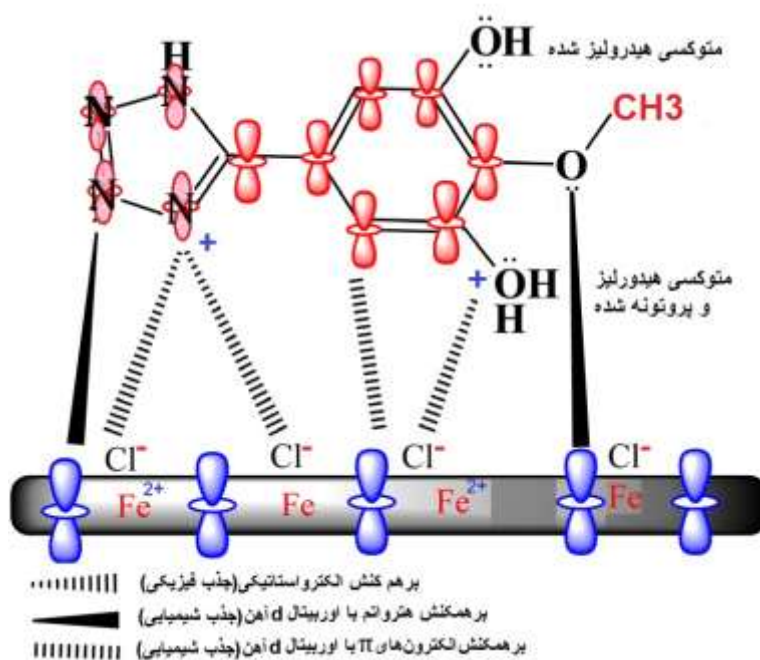
که در آن C_{inh} غلظت مولی بازدارنده، θ درجه پوششاندگی سطح فلز و K_{ads} ثابت تعادل برای فرآیند جذب-واجذب است. ثابت های تعادلی، K_{ads} ، از عرض از مبدا خط ایزوترم محاسبه شده است. انرژی آزاد جذب بازدارنده روی سطح فولاد نرم را می توان با استفاده از رابطه (۵) مورد ارزیابی قرار داد. [۳۹].

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad \text{رابطه (۵)}$$

مقدار K_{ads} برابر با ۳۱۳۰ و مقدار $-\Delta G_{ads}$ برابر با $29/912 \text{ kJ.mol}^{-1}$ برای جذب مولکول ۵-(۳،۴،۵ تری متوکسی فنیل)-۲H تترازول بر روی فولاد نرم می باشد. مقادیر منفی ΔG_{ads} نشان می دهد جذب مولکول بازدارنده بر روی سطح فولاد نرم خود به خودی می باشد و تعامل قوی بین مولکول بازدارنده و سطح فلز ایجاد می شود.

به خوبی شناخته شده است که مقادیر منفی ΔG_{ads} حدود 20 kJ mol^{-1} یا کمتر نشان دهنده تعامل الکترواستاتیک بین بار مولکول آلی و بار سطح فلز است (جذب فیزیکی). برای مواردی که حدود 40 kJ mol^{-1} یا بالاتر هستند شامل اشتراک یا انتقال بار از مولکول های آلی به سطح فلز برای ایجاد پیوند کوردینه است (جذب شیمیایی) [۲۶،۳۱،۲۳]. مقدار منفی ΔG_{ads} برای جذب مولکول ۵-(۳،۴،۵ تری متوکسی فنیل)-۲H تترازول در سطح فولاد نرم کمتر از 40 kJ mol^{-1} است، که نشان دهنده جذب فیزیکی است. با این حال، از آنجا که مقدار $-\Delta G_{ads}$ بین 20 kJ mol^{-1} و 40 است، همچنین می توان نتیجه

گرفت که علاوه بر تعاملات الکتروستاتیک، ممکن است برخی از تعاملات دیگر نیز وجود داشته باشد. بنابراین، مکانیزم جذب این بازدارنده بر روی فولاد در محلول شامل دو نوع جذب شیمیایی و فیزیکی می شود. جذب فیزیکی به وسیله برهمکنش الکترواستاتیک بین مولکول بازدارنده و بار مخالف سطح فلز اتفاق می افتد که به صورت شماتیک در شکل ۸ آورده شده است.



شکل ۸: شماتیک جذب بازدارنده بر روی سطح فولاد نرم

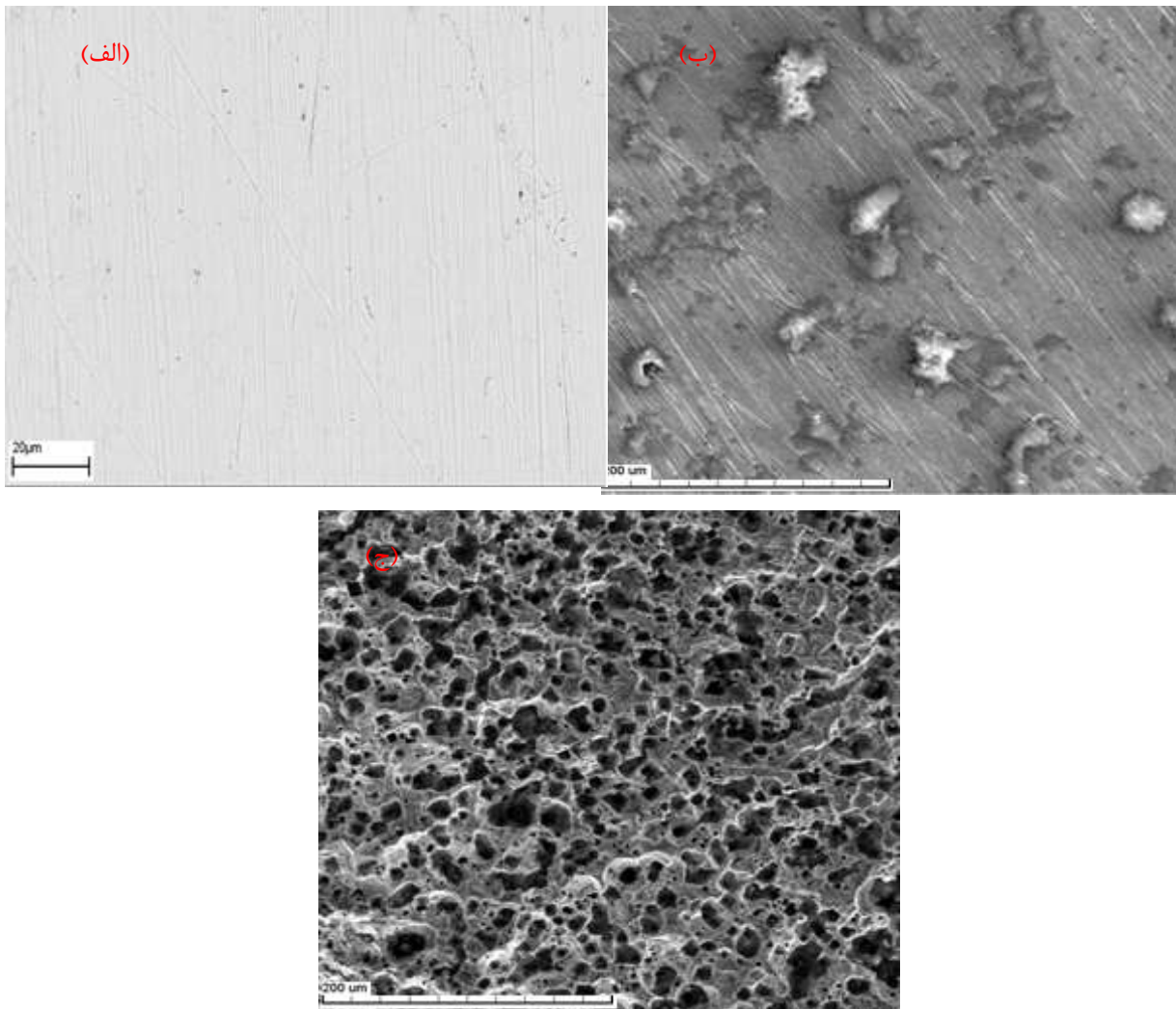
در حضور HCl در محلول، مکانسیم حل شدن آندی فلز و تشکیل کاتیون آهن باعث جذب برگشت پذیر آنیون کلر بر سطح فلز می شود و از طرفی حضور H^+ در محلول باعث پروتونه شدن بازدارنده می شود. نیروی الکترواستاتیک بین سطح فلز باردار (بارمنفی) و بازدارنده پروتونه شده (بار مثبت) باعث جذب فیزیکی بازدارنده می شود. در حالی که جذب شیمیایی از طریق تداخلات دهنده-پذیرنده بین جفت الکترون های هترواتم ها (مانند O، N)، الکترون های π پیوندهای چندگانه حلقه های آروماتیک و $(-C=N-)$ با اوربیتال d خالی اتم های آهن موجود در سطح انجام می شود [۴۳-۴۰].

۵- بررسی مورفولوژی سطح فلز توسط SEM

تصاویر SEM نمونه های فولاد نرم، بدون غوطه وری و غوطه ور شده در محلول اسید کلریدریک یک مولار به مدت ۱۲ ساعت در شکل ۹ آورده شده است.

شکل ۹ تصویر SEM بدست آمده از نمونه فولاد نرم در محیط خورنده و در حضور بازدارنده، در مدت ۱۲ ساعت غوطه وری را نشان می دهد. از مقایسه تصاویر فولاد نرم خورده شده در اسید کلریدریک در غیاب و در حضور بازدارنده مشاهده می شود که وجود بازدارنده موجب کاهش قابل ملاحظه خوردگی فولاد می گردد. بنابراین این بازدارنده عملکرد بالایی در جلوگیری از خوردگی فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک یک مولار از خود نشان می دهد. عدم حضور بازدارنده باعث خوردگی

حفره ای سطح فولاد نرم شده است (شکل ۹ج) ولی حضور بازدارنده به دلیل عملکرد مناسب از خوردگی حفره ای که از بدترین نوع خوردگی است جلوگیری شده است.



شکل ۹: تصاویر SEM مربوط به فولاد نرم (الف) بدون غوطه‌وری، ب) غوطه‌ور شده در محلول اسید کلریدریک یک مولار به مدت ۱۲ ساعت در حضور بازدارنده ج) غوطه‌ور شده در محلول اسید کلریدریک یک مولار به مدت ۱۲ ساعت بدون حضور بازدارنده

۶- نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از مطالعه اثر بازدارندگی ۵- (۳، ۴، ۵ تری متوکسی فنیل)- H_2 تترازول بر خوردگی فولاد نرم در محلول خورنده اسید کلریدریک یک مولار، نتایج مطلوبی برای بازدارنده با درصد بازدارندگی حدود ۹۰ درصد با غلظت ۳۰۰ ppm به عنوان یک بازدارنده ی نوع آلی نشان می‌دهد. عملکرد بازدارنده با افزایش دما کاهش می‌یابد و درصد بازدارندگی بازدارنده با افزایش غلظت آن، به دلیل افزایش جذب بازدارنده افزایش می‌یابد. جذب این بازدارنده بر روی فولاد نرم در محیط اسیدی از ایزوترم لانگمویر بوده که نوع جذب فیزیکی و شیمیایی است. بازدارنده مطالعه شده به عنوان بازدارنده ی مختلط عمل می‌کند.

۷- منابع

- [1] M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, K. Kabiri, S. Jamali, *Corros. Sci.*, **53**, (2011) 89.
- [2] H. Ashassi-sorkhabi, T. A. Aliyev, S. Nasiri, R. Zareipoor, *Electrochim. Acta.*, **52**, (2007) 5238.
- [3] Y. Meng, W. Ning, B. Xu, W. Yang, K. Zhang, Y. Chen, L. Li, X. Liu, J. Zheng, Y. Zhang, *RSC Adv.*, **7**, (2017) 43014.
- [4] F. Davodi, I. Danaee, *J. Appl. Chem.*, **13**, (2018) 45. in Persian.
- [5] H. Ashassi-sorkhabi, M. R. Majidi, K. Seyyedi, *Appl. Surf. Sci.*, **225**, (2004) 176.
- [6] M. Finšgar, J. Jackson, *Corros. Sci.*, **86**, (2014) 17.
- [7] G. Rimaszeki, T. Kulcsar, T. Kekesi, *Hydrometallurgy*, **125**, (2012) 55.
- [8] S. K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, (2015) 5679.
- [9] H. Ashassi-Sorkhabi, S. Moradi-Alavian, M. D. Esrafil, A. Kazempour, *Prog. Org. Coatings*, **131**, (2019) 191.
- [10] V. Purcar, I. Stamatina, O. Cinteza, C. Petcu, V. Raditoiu, M. Ghiurea, T. Miclaus, A. Andronie, *Surf. Coat. Technol.*, **206**, (2012) 4449.
- [11] F. Liu, W. Liang, X. Li, X. Zhao, Y. Zhang, H. Wang, *J. Alloys Compd.*, **461**, (2008) 399.
- [12] A. Dandia, S. L. Gupta, P. Singh, M. A. Quraishi, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **1**, (2013) 1303.
- [13] M. Jeeva, G. V. Prabhu, M. S. Boobalan, C. M. Rajesh, *J. Phys. Chem. C*, **119**, (2015) 22025.
- [14] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardaş, *Corros. Sci.*, **53**, (2011) 2902.
- [15] K. Khanari, N. Grah, M. Finšgar, R. Fuchs-Godec, U. Maver, *Chem. Pap.*, **71**, (2017) 81.
- [16] M. Finšgar, J. Jackson, *J. Lab. Autom.*, **21**, (2016) 632.
- [17] M. H. O. Ahmed, A. A. Al-Amiery, Y. K. Al-Majedy, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, T. S. Gaaz, *Results Phys.*, **8**, (2018) 728.
- [18] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, **93**, (1996) 59.
- [19] V. Mohammadi, A. Taheri, A. Mohamadi, M. zakaria Nezhad miri, *J. Appl. Chem.*, **11**, (2016) 149. in Persian.
- [20] A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. R. Daud, M. S. Takriff, S. K. Kamarudin, *Corros. Sci.*, **51**, (2009) 2393.
- [21] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, *Corros. Sci.*, **94**, (2015) 21.
- [22] C. Verma, A. Singh, G. Pallikonda, M. Chakravarty, M. A. Quraishi, I. Bahadur, E. E. Ebenso, *J. Mol. Liq.*, **209**, (2015) 306.
- [23] K. F. Khaled, M. M. Al-Qahtani, *Mater. Chem. Phys.*, **113**, (2009) 150.
- [24] P. Liu, X. Fang, Y. Tang, C. Sun, C. Yao, *Mater. Sci. Appl.*, **2**, (2011) 1268.
- [25] H. Ashassi-Sorkhabi, S. Moradi-Alavian, R. Jafari, A. Kazempour, E. Asghari, *Mater. Chem. Phys.*, **225**, (2019) 298.
- [26] H. Ashassi-Sorkhabi, Z. Ghasemi, D. Seifzadeh, *Appl. Surf. Sci.*, **249**, (2005) 408.

- [27] A. H. El-Askalany, S. I. Mostafa, K. Shalabi, A. M. Eid, S. Shaaban, *J. Mol. Liq.*, **223**, (2016) 497.
- [28] F. Atabaki, S. Jahangiri, *J. Appl. Chem.*, **11**, (2017) 67. in Persian.
- [29] A. Dutta, S. K. Saha, U. Adhikari, P. Banerjee, D. Sukul, *Corros. Sci.*, **123**, (2017) 256.
- [30] M. A. Amin, K. F. Khaled, Q. Mohsen, H. A. Arida, *Corros. Sci.*, **52**, (2010) 1684.
- [31] C. Verma, M. A. Quraishi, A. Singh, *J. Taibah Univ. Sci.*, **10**, (2016) 718.
- [32] W. Zhang, R. Ma, S. Li, Y. Liu, L. Niu, *Chem. Res. Chinese Univ.*, **32**, (2016) 827.
- [33] D. Zhang, Y. Tang, S. Qi, D. Dong, H. Cang, G. Lu, *Corros. Sci.*, **102**, (2016) 517.
- [34] H. Ashassi-sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, *Mater. Chem. Phys.*, **92**, (2005) 480.
- [35] D. Seifzadeh, E. Golmoghani-Ebrahimi, *Surf. Coatings Technol.*, **210**, (2012) 103.
- [36] H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, *Mater. Chem. Phys.*, **92**, (2005) 480.
- [37] J. Aljourani, K. Raeissi, M. A. Golozar, *Corros. Sci.*, **51**, (2009) 1836.
- [38] L. Li, J. He, J. Lei, L. Liu, X. Zhang, T. Huang, N. Li, F. Pan, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **75**, (2017) 1.
- [39] H. Ashassi-sorkhabi, E. Asghari, P. Ejbari, *Acta Chim. Slov.*, **58**, (2011) 270.
- [40] R. Yıldız, *Ionics (Kiel)*, **25**, (2019) 859.
- [41] J. Radilla, G. E. Negrón-Silva, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, M. Galván, *Electrochim. Acta*, **112**, (2013) 577.
- [42] T. Ghailane, R. A. Balkhmima, R. Ghailane, A. Souizi, R. Tourir, M. E. Touhami, K. Marakchi, N. Komaha, *Corros. Sci.*, **76**, (2013) 317.
- [43] A. Ghanbari, M. M. Attar, M. Mahdavian, *Mater. Chem. Phys.*, **124**, (2010) 1205.