

متوکلوپرامید: بازدارنده‌ای مؤثر و جدید برای جلوگیری از خوردگی فولاد نرم در محلول ۰/۵ مولار فسفریک اسید

زهرا گلشنی^۱، مهدی شهیدی زندی^{۲*}، محمدجواد بهرامی^۳ و سیدمحمدعلی حسینی^۴

۱- کارشناس ارشد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲- استادیار شیمی فیزیک، دانشکده علوم، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۳- استادیار شیمی فیزیک، گروه علوم، دانشگاه فرهنگیان کرمان، کرمان، ایران

۴- استاد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۶، بازنگری: مهر ۱۳۹۶، پذیرش: آذر ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش رفتار بازدارندگی قرص متوکلوپرامید بر خوردگی فولاد نرم در محلول فسفریک اسید ۰/۵ مولار با استفاده از روش‌های قطبش پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) و میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) به‌طور کامل بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش بازدارنده تا غلظت ۳۰۰ ppm باعث افزایش بازدارندگی و افزایش دما باعث کاهش بازده بازدارندگی می‌شود. اندازه‌گیری‌های قطبش پتانسیودینامیک نشان داد که بازدارنده موردنظر در محلول فسفریک اسید به‌عنوان بازدارنده آندی عمل می‌کند. نتایج رهنبدی الکتروشیمیایی مشخص کرد که با افزودن بازدارنده تا غلظت ۳۰۰ ppm، مقاومت انتقال بار افزایش و ظرفیت لایه دوگانه (Cdl) کاهش می‌یابد. نتایج به‌دست آمده از روش‌های قطبش پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی با یکدیگر همخوانی دارند. مطالعه هم‌دمای جذب نشان دادند که جذب بازدارنده در محلول، بر روی سطح آلیاژ، از هم‌دمای جذب لانگمویر پیروی می‌کند. فرایند جذب، فرایندی خودبه‌خودی و گرماده بوده و با کاهش آنتروپی همراه است. تصویرهای SEM تشکیل لایه‌های حفاظتی روی سطح آلیاژ پس از غوطه‌وری در محلول مذکور حاوی بازدارنده را نشان می‌دهد و این بررسی‌ها تصدیقی بر عملکرد جذبی بازدارنده است.

واژه‌های کلیدی: بازدارنده خوردگی سبز، قطبش پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی، فولاد نرم، متوکلوپرامید

مقدمه

است. این آلیاژ در هر جنبه‌ای از زندگی ما، از کشتی‌های باری تا بهترین چاقوی کالبدشکافی برای عمل جراحی در بیمارستان مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].
روش‌های متداول برای حفاظت فلزات از خوردگی بسته به کیفیت و چگونگی فلز و محیط خورنده به چند دسته کلی

خوردگی همیشه دلیل عمده از بین رفتن ماده و انرژی بوده است و نتیجه آن صرف هزینه‌های بسیار زیادی است که به‌صورت مستقیم و غیرمستقیم توسط صاحبان صنایع پرداخت می‌شود [۱].
فولاد یکی از مهم‌ترین آلیاژها در مهندسی و ساخت‌وساز مواد

ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppm از بازدارنده در فسفریک اسید ۰/۵ مولار تهیه شد. سپس برای انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌هایی از جنس آلیاژ فولاد نرم St37 پرش داده شد و در نهایت سطح الکتروده کار با درجات متفاوت کاغذ سمباده (۲۵۰۰-۲۰۰۰-۴۰۰) صیقلی و با آب مقطر و استن شسته و در هوای محیط خشک شد. به‌منظور ارزیابی بازده بازدارندگی و عملکرد بازدارنده‌ها به ترتیب آزمایش‌های طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی و قطبش پتانسیودینامیک انجام گرفت. در این آزمایش‌ها از یک سل دوجداره با سه الکتروده استفاده شد. از الکتروده پلاتین صفحه‌ای به‌عنوان الکتروده کمکی، از الکتروده کالومل اشباع (SCE) به‌عنوان الکتروده مرجع و از نمونه فلزی آماده‌شده به‌عنوان الکتروده کار استفاده شده است.

آزمایش‌های رهنبدی در گستره فرکانس ۱۰۰ mHz تا ۱۰۰ kHz و با دامنه نوسان ۱۰ mV و آزمایش‌های قطبش پتانسیودینامیک با گستره پتانسیل اعمالی از ۲۰۰- تا ۲۰۰+ میلی‌ولت و سرعت رویش ۱ mV/s انجام گرفت و نتایج با استفاده از نرم‌افزار NOVA 1.10 تحلیل شد. همچنین، آزمایش‌های قطبش برای بررسی اثر دما در گستره دمایی ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد در غیاب و حضور غلظت بهینه بازدارنده انجام شد. در نهایت به‌منظور ریخت‌شناسی سطح و مطالعه جذب بازدارنده‌ها بر سطح از روش میکروسکوپی الکترونی روبشی استفاده شد. برای این بررسی، الکتروده کار به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق در داخل محلول اسیدی بدون بازدارنده و همچنین حاوی غلظت بهینه از بازدارنده نگهداری شد. سپس نمونه‌ها از محلول خارج شد و با آب مقطر و استن شسته و خشک شدند. در نهایت با میکروسکوپ الکترونی، تصویرهای نمونه‌ها تهیه شد.

نتیجه‌ها و بحث

قطبش پتانسیودینامیک

به‌منظور تعیین اثر غلظت بازدارنده بر روی خوردگی فولاد نرم

تقسیم می‌شوند [۳ و ۴] که یکی از پرکاربردترین آن‌ها استفاده از بازدارنده‌ها است. استفاده از بازدارنده یکی از بهترین گزینه‌های حفاظت از فلزات و آلیاژها در برابر خوردگی است. بسیاری از این بازدارنده‌ها ترکیبات آلی هستند. در سال‌های اخیر، بررسی توانایی بازدارندگی خوردگی قرص‌ها و ترکیبات دارویی موردتوجه قرار گرفته است [۵]. برای مثال، داروهای بنزیل‌پنی‌سیلین، آمپی‌سیلین و آموکسی‌سیلین به ترتیب با فرمول مولکولی $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ ، $C_{16}H_{18}N_3NaO_4S$ ، $C_{16}H_{17}N_2NaO_4S$ و $3H_2O$ به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی مساعد محیطی از مشهورترین آنتی‌بیوتیک‌ها هستند و در گروه شیمیایی آمینواسیدها قرار دارند و به‌صورت قرص یا کپسول و پودر یافت می‌شوند [۶]. همچنین، در مطالعات اخیر اثر بازدارندگی ترکیب شیمیایی بنزآمید ($C_6H_5CONH_2$) با ساختاری نزدیک به متوکلوپیرامید در محیط سولفوریک اسید موردبررسی قرار گرفته و نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های قطبش پتانسیوستاتیک نشان می‌دهد که با افزایش بازدارنده، بازده بازدارندگی به بیش از ۷۰ درصد افزایش می‌یابد [۷].

در این پژوهش، قرص متوکلوپیرامید به‌عنوان بازدارنده برای جلوگیری از خوردگی فولاد نرم در محیط فسفریک اسید مورد استفاده قرار گرفته و در نهایت فرایند بازدارندگی آن با استفاده از روش‌های قطبش پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی و میکروسکوپی الکترونی روبشی بررسی شده است.

بخش تجربی

تمامی آزمون‌ها بر روی آلیاژ فولاد نرم با ترکیب درصد اجزاء (wt. %): ۹۷/۸۴ آهن، ۰/۵ سیلیکون، ۰/۰۴۵ گوگرد، ۰/۰۴۵ فسفر، ۱/۴ منگنز و ۰/۱۷ کربن، که به‌صورت نمونه‌های استوانه‌ای شکل با سطحی دایره‌ای به مساحت ۱ سانتی‌متر مربع تهیه شده، انجام گرفت. تمام مواد شیمیایی استفاده‌شده (فسفریک اسید با درجه خلوص ۸۵٪ و استن شستشو) از شرکت مرک آلمان بودند.

بازده بازدارندگی از معادله ۱ به دست آمد [۸].

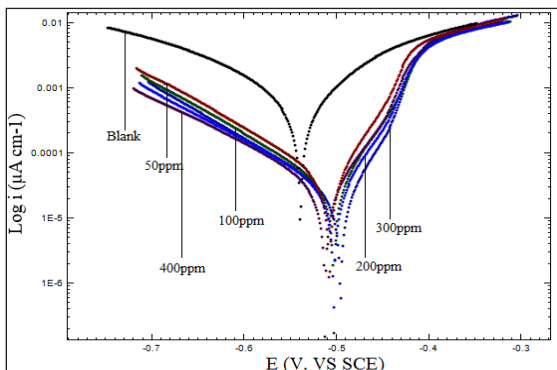
$$IE\% = \left(\frac{j_{corr} - j_{inh}}{j_{corr}} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن j_{corr} و j_{inh} به ترتیب بیانگر چگالی جریان در عدم حضور و حضور بازدارنده هستند که از برون‌یابی خطوط تافل منحنی‌های قطبش به دست آمده‌اند.

همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش غلظت بازدارنده تا ۳۰۰ ppm، چگالی جریان خوردگی کاهش یافته که این موضوع بیانگر این است که قرص موردنظر در محیط فسفریک اسید به‌عنوان بازدارنده خوردگی عمل کرده و با جذب بر سطح فلز، لایه محافظتی تشکیل می‌دهد. بالا رفتن بازده بازدارندگی و همچنین کاهش در مقدار چگالی جریان خوردگی (که خود نشان‌دهنده کاهش سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی است)، در اثر افزایش غلظت، نشان از تشکیل این لایه‌ی محافظ در غلظت‌های بالاتر دارد [۹ و ۱۰].

به‌طور کلی اگر پتانسیل مدارباز یا پتانسیل خوردگی به مقادیر فعال‌تر (منفی‌تر) نزول کند، بیانگر عملکرد بازدارنده به‌صورت کاتدی است و تغییر در جهت مثبت، دلیل بر عملکرد آندی بازدارنده است. بازدارنده‌های مختلط به‌طور معمول باعث تغییر قابل توجهی در پتانسیل خوردگی نمی‌شوند. شکل ۱ نشان‌دهنده آن است که

در محیط فسفریک اسید، آزمایش‌های قطبش پتانسیودینامیک در غلظت‌های متفاوت بازدارنده صورت پذیرفت. مشاهده شد در این محیط با افزایش غلظت بازدارنده تا ۳۰۰ ppm بازده بازدارندگی افزایش ولی در غلظت‌های بالاتر بازده بازدارندگی کاهش یافت. شکل ۱، منحنی به‌دست آمده از این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۱ منحنی‌های قطبش پتانسیودینامیک فولاد نرم در محلول فسفریک اسید، در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت بازدارنده در دمای محیط

برای بررسی دقیق‌تر، منحنی‌های قطبش مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. جدول ۱ عامل‌های الکتروشیمیایی شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (j_{corr})، شیب تافل کاتدی (β_c)، شیب تافل آندی (β_a)، پوشش سطح (θ) و درصد بازدارندگی ($IE\%$) حاصل از انجام آزمون‌های قطبش را نشان می‌دهند.

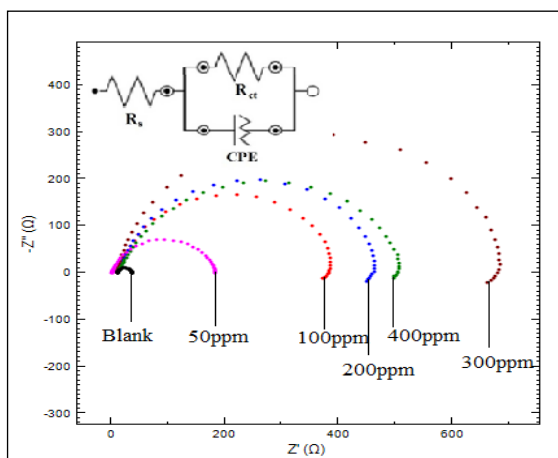
جدول ۱ عامل‌های به‌دست آمده از منحنی‌های قطبش پتانسیودینامیک فولاد نرم در محلول فسفریک اسید، در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت بازدارنده در دمای محیط

غلظت بازدارنده (ppm)	θ	$\beta_a/mV.decade^{-1}$	$\beta_c/mV.decade^{-1}$	$-E_{corr}/mV$	$j_{corr}/\mu A.cm^{-2}$	IE%
شاهد	---	۱۶۸	۱۳۳	۵۳۹	۷۲۷	---
۵۰	۰٫۸۷	۱۱۰	۸۷	۴۹۱	۹۱	۸۷
۱۰۰	۰٫۹۴	۱۱۸	۴۷	۵۰۷	۴۰	۹۴
۲۰۰	۰٫۹۶	۱۱۷	۴۸	۵۰۳	۳۰	۹۶
۳۰۰	۰٫۹۷	۱۲۰	۴۲	۴۹۶	۲۳	۹۷
۴۰۰	۰٫۹۶	۱۲۹	۵۰	۵۱۲	۳۰	۹۶

نمودارهای به‌دست آمده با کمک مدار معادل نشان داده شده در شکل ۲ شبیه‌سازی شده و مورد ارزیابی قرار گرفتند. در این مدار R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار و به‌جای خازن ایده‌آل، یک عنصر فاز ثابت^۱ (که رفتاری مابین خازن و مقاومت دارد و برای پردازش بهتر طیف‌ها به‌کار می‌رود) جایگزین شده است که رهنمندی آن بر اساس معادله ۳ تعریف می‌شود [۱۳].

$$Z_{CPE} = A^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (3)$$

که در آن، A ضریب تناسب، ω فرکانس زاویه‌ای، n و $i^2 = -1$ ضریب خشی سطح است. زمانی که $n=1$ باشد، CPE مانند یک خازن خالص عمل می‌کند. با توجه به مدار معادل، عنصر فاز ثابت به‌طور موازی با مقاومت



شکل ۲ منحنی‌های نایکوئیست فولاد نرم در محلول فسفریک اسید، در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت بازدارنده در دمای محیط به همراه مدار معادل مورد استفاده برای ارزیابی نمودارهای رهنمندی

بوده و جذب بازدارنده موجب تغییر ترکیب در فصل مشترک لایه دوگانه و فلز و در نتیجه افزایش مقاومت الکتریکی و افزایش ثابت دی‌الکتریک می‌شود. به‌طور کلی با توجه به نتایج ارائه شده، می‌توان گفت که بازدارنده مورد نظر به‌صورت جذبی رفتار می‌کند. ظرفیت لایه دوگانه از معادله ۴ به‌دست آمد [۱۴].

بازدارنده متوکلوپرامید باعث تغییر در هر دوشاخه آندی و کاتدی منحنی قطبش محلول شاهد به مقادیر کمتر چگالی جریان شده و بنابراین یک بازدارنده مختلط به‌حساب می‌آید. از طرف دیگر با افزودن بازدارنده به محلول شاهد، پتانسیل خوردگی دارای تغییر در جهت مثبت است (حداکثر حدود 40mV). این مطالب نشان‌دهنده این است که رفتار بازدارنده در این محیط از نوع مختلط بوده اما بازدارندگی آندی غلبه داشته است [۱۱].

مولکول‌های بازدارنده متوکلوپرامید در محیط اسیدی به‌صورت پروتونه درآمده و در نتیجه دارای بار مثبت هستند. از طرف دیگر ویژه جذب شدن یون‌های فسفات روی سطح فولاد باعث ایجاد بار منفی سطحی روی فولاد شده و جاذبه بین این بار منفی با کاتیون‌های متوکلوپرامید سبب جذب مساعد مولکول‌های بازدارنده بر سطح فولاد می‌شود [۱۱].

طیف‌سنجی رهنمندی الکتروشیمیایی

به‌منظور بررسی مکانیزم جذب، آزمون‌های طیف‌سنجی رهنمندی الکتروشیمیایی در حضور و عدم حضور غلظت‌های متفاوت بازدارنده روی فولاد نرم در محیط فسفریک اسید انجام گرفت. شکل ۲ منحنی‌های نایکوئیست حاصل از این آزمون‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، افزودن بازدارنده به محلول فسفریک اسید تا غلظت 300ppm موجب افزایش قطر منحنی‌های نایکوئیست شده است که نشان‌دهنده افزایش مقاومت انتقال بار است. مقاومت انتقال بار از اختلاف رهنمندی در فرکانس‌های بالا و پایین به‌دست می‌آید.

بازده بازدارندگی از معادله ۲ به‌دست آمد [۱۲].

$$IE\% = \left(\frac{R_i - R_0}{R_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

که در آن، R_0 و R_i به ترتیب مقاومت‌های انتقال بار در محلول بدون بازدارنده و در حضور بازدارنده هستند. برای بررسی دقیق‌تر نمودارهای رهنمندی الکتروشیمیایی،

1. Constant Phase Element (CPE)

فلزی باردار و گونه‌های باردار در محلول است، و جذب شیمیایی که در آن اشتراک‌گذاری الکترون‌ها یا انتقال الکترون‌ها بین گونه بازدارنده وجود دارد. برای این نوع جذب، حضور یک بازدارنده با جفت الکترون غیر پیوندی یا الکترون آزاد و یک فلز با اوربیتال خالی الزامی است [۱۶]. برای بررسی هم‌دمای جذب سطحی، هم‌دماهای متفاوتی از جمله لانگمویر، تمکین و فرن‌لیچ بررسی شدند، که بهترین انطباق توسط هم‌دمای جذب لانگمویر برای این بازدارنده به‌دست آمد.

برای رسم منحنی‌های هم‌دمای لانگمویر از معادله ۵ استفاده شده است [۱۷].

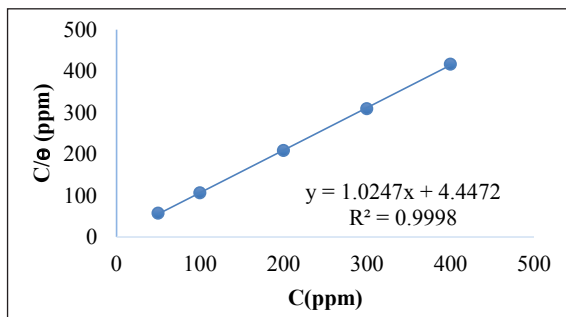
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (5)$$

که در آن C غلظت بازدارنده، K_{ads} ثابت تعادل جذب و مقدار سطح پوشش داد شده است که از معادله ۶ با استفاده از بازده بازدارندگی به‌دست آمده از منحنی‌های قطبش پتانسیودینامیک به‌دست می‌آید [۱۸].

$$\theta = \frac{IE\%}{100} \quad (6)$$

بنابراین، با رسم منحنی $\frac{C}{\theta}$ برحسب C در معادله ۵ خط راستی به‌دست می‌آید که نشان می‌دهد جذب بازدارنده موردنظر در این محیط اسیدی، از هم‌دمای جذب لانگمویر پیروی می‌کند. این منحنی در شکل ۳ رسم شده است.

اثر دما



شکل ۳ نمودار جذب لانگمویر بر سطح الکتروود، در محیط فسفریک اسید و در حضور بازدارنده در دمای محیط

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi\omega_{max}R_{ct}} \quad (4)$$

که در آن، C_{dl} ظرفیت لایه دوگانه، R_{ct} مقاومت انتقال بار و ω_{max} فرکانس اوج است که با توجه به نمودارهای نایکوئیست مربوط به‌دست می‌آید.

نتایج به‌دست آمده از منحنی‌های نایکوئیست در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت بازدارنده تا ۳۰۰ ppm، مقاومت انتقال بار و بازده بازدارندگی افزایش‌یافته و همچنین، ظرفیت لایه دوگانه کاهش می‌یابد که به‌دلیل جذب بازدارنده بر سطح فلز است. داده‌های به‌دست آمده از روش قطبش با داده‌های به‌دست آمده از آزمایش‌های رهنبدی الکتروشیمیایی تطابق خوبی با یکدیگر نشان می‌دهند. به‌طورکلی نتایج حاصل از روش‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که افزودن قرص متوکلوپرامید به محیط فسفریک اسید باعث کاهش خوردگی فولاد نرم می‌شود.

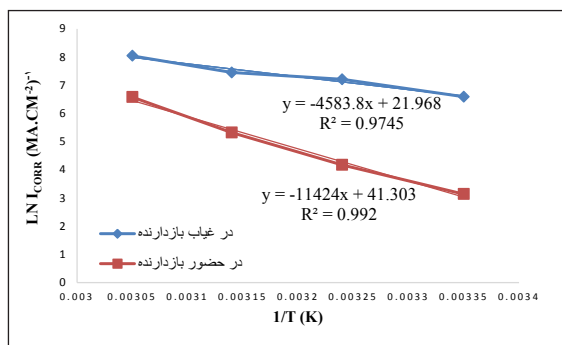
هم‌دماهای جذب

جدول ۲ عامل‌های به‌دست آمده از منحنی‌های نایکوئیست فولاد نرم در محلول فسفریک اسید، در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت بازدارنده در دمای محیط

بازدارندگی IE%	ظرفیت لایه دوگانه $C_{dl}/\mu F.cm^{-2}$	مقاومت انتقال بار $R_t/\Omega.cm^2$	غلظت بازدارنده (ppm)
---	۱۱۰	۲۵	شاهد
۸۶	۷۸	۱۸۶	۵۰
۹۳	۳۷	۳۸۸	۱۰۰
۹۴	۳۹	۴۶۶	۲۰۰
۹۶	۲۱	۶۸۷	۳۰۰
۹۵	۲۲	۵۱۱	۴۰۰

سازوکار جذب بازدارنده‌ها به عوامل متعددی بستگی دارد مانند نوع فلز، بارهای سطحی فلز، محیط خورنده، pH محیط، غلظت بازدارنده، چگونگی توزیع بارها روی بازدارنده و همچنین گروه‌های عاملی موجود بر مولکول بازدارنده [۱۵]. در حالت معمول دو نوع جذب داریم، فرایند جذب فیزیکی که نیازمند وجود یک سطح

$1/T$ تعیین شد (شکل ۴). انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده برای بازدارنده در جدول ۳ آورده شده است. مشاهده می‌شود با افزودن بازدارنده به محلول اسیدی، انرژی فعال‌سازی واکنش خوردگی فلز افزایش می‌یابد.



شکل ۴ نمودار آرنیوس برای فولاد نرم در محلول فسفریک اسید (بدون بازدارنده و در حضور ۳۰۰ ppm از بازدارنده)

عوامل‌های ترمودینامیکی

با رسم هم‌دماهای جذب لانگمویر برای بازدارنده مورد استفاده در محیط اسیدی، عرض از مبدأ این نمودار برابر $(K_{ads})^{-1}$ است که K_{ads} ثابت تعادل جذب است. پس از به‌دست آوردن K_{ads} ، با استفاده از معادله ۸ مقدار انرژی آزاد جذب به‌دست آمد.

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(1 \times 10^6 K_{ads}) \quad (8)$$

که در آن 1×10^6 بیانگر غلظت آب برحسب میلی‌گرم بر لیتر است که در محلول‌های رقیق استفاده می‌شود [۱۶]. مقدار محاسبه‌شده ΔG_{ads}° برای جذب بازدارنده در محیط فسفریک اسید در جدول ۳ ذکر شده است.

همچنین از معادله ۹ برای تعیین ΔH_{ads}° استفاده شد [۲۰].

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (9)$$

که در آن T دمای واکنش، A مقداری ثابت، C غلظت بازدارنده، R ثابت عمومی گازها، ΔH_{ads}° گرمای جذب و θ پوشش سطحی ایجادشده به‌وسیله مولکول‌های بازدارنده است.

با رسم منحنی $\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ برحسب $1/T$ برای غلظت بهینه از

اثر دما بر عامل‌های متفاوت خوردگی از قبیل جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و درصد بازدارندگی در گستره دمایی ۲۵ تا ۵۵ °C، در حضور غلظت بهینه از بازدارنده و همچنین در غیاب آن، در محیط اسیدی مورد مطالعه قرار گرفت.

بررسی نمودارهای مربوط به اثر دما نشان می‌دهد که افزایش دما باعث تغییر شکل جدی منحنی‌های قطبش نشده است و تنها باعث افزایش جریان خوردگی از $727 \mu A.cm^{-2}$ و 23 برای دمای ۲۵ °C به $310.8 \mu A.cm^{-2}$ و 719 برای دمای ۵۵ °C به ترتیب در غیاب غلظت بهینه از بازدارنده و در حضور غلظت ۳۰۰ ppm از بازدارنده می‌شود، اما تغییر جدی در مقدار پتانسیل خوردگی ایجاد نمی‌کند. همچنین، در حضور غلظت بهینه از بازدارنده با افزایش دما بازدارندگی از ۹۷ درصد به ۷۷ درصد کاهش می‌یابد.

افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش‌های اکسایش و کاهش در سطح فلز می‌شود و از تشکیل یک فیلم منسجم به‌وسیله بازدارنده جلوگیری به‌عمل آورده، در نتیجه دسترسی یون‌های خورنده به سطح بیشتر شده و باعث افزایش جریان خوردگی می‌شود [۱۶].

قابل توجه است در صورتی که میزان بازدارندگی بازدارنده با افزایش دما کاهش پیدا کند، این امر دلالت بر جذب فیزیکی مولکول‌های بازدارنده بر سطح فلز دارد در حالی که اگر با افزایش دما رفتاری عکس این مشاهده شود، می‌توان گفت جذب بازدارنده از نوع شیمیایی است. لذا با توجه به اینکه افزایش دما باعث کاهش میزان بازدارندگی در محیط فسفریک اسید شده است، پس جذب بازدارنده در این محیط از طریق جذب فیزیکی بر سطح فلز صورت گرفته است [۱۶].

وابستگی سرعت خوردگی به دما به‌وسیله معادله آرنیوس (معادله ۷) بیان می‌شود [۱۹].

$$i_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

که در آن i_{corr} جریان خوردگی، A فاکتور فرکانس، E_a انرژی فعال‌سازی واکنش حل شدن فلز، R ثابت عمومی گازها و T دما است. مقدار انرژی فعال‌سازی از شیب منحنی $\ln i_{corr}$ در برابر

جدول ۳ عامل‌های سینتیکی و ترمودینامیکی به‌دست آمده برای فولاد نرم در محیط فسفریک اسید با و بدون بازدارنده

E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	وضعیت
۳۸,۱۱	----	----	----	بدون بازدارنده
۹۴,۹۸	-۶۴,۱۵	-۳۰,۵۳	-۰,۱۱۳	با بازدارنده

منفی به‌دست آمده که نشان‌دهنده کاهش بی‌نظمی در اثر جذب بازدارنده بر روی سطح آلیاژ است.

بررسی مورفولوژی سطح

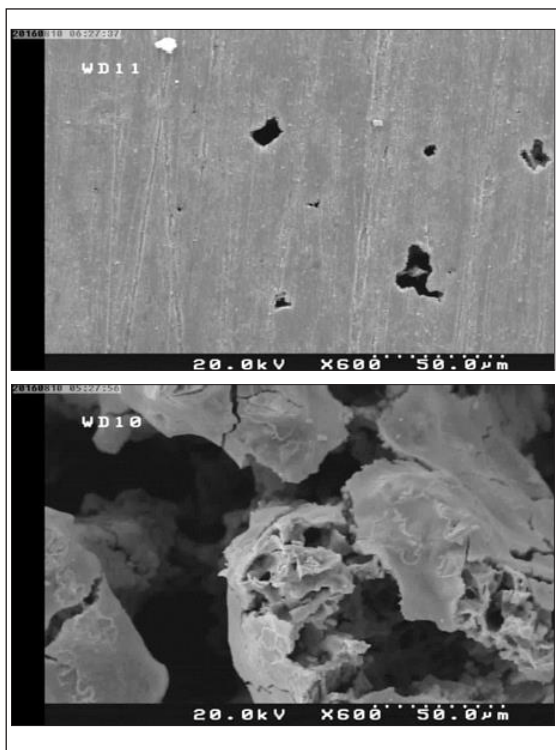
شکل ۵ سطح فولاد نرم (st37) را در محیط فسفریک اسید، در عدم حضور بازدارنده و همچنین در حضور بازدارنده نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود، خوردگی در حضور اسید و بدون بازدارنده، بیشتر از نوع یکنواخت است. در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود که افزایش بازدارنده سبب تشکیل لایه محافظ بر سطح فلز شده و از خوردگی یکنواخت به مقدار زیادی جلوگیری می‌کند. این لایه با ایجاد یک سد بر سطح فلز مانع از

بازدارنده شیب قسمت‌های خطی نمودار برابر $\left(-\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R}\right)$ می‌شود که از آن‌جا می‌توان برای محاسبه ΔH_{ads}° استفاده کرد. افزون بر آن، از معادله ۱۰ برای تعیین ΔS_{ads}° استفاده شد [۲۱].

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (10)$$

مقادیر کمیت‌های ترمودینامیکی و سینتیکی محاسبه‌شده در جدول ۳ داده‌شده است.

پس از بررسی عامل‌های سینتیکی و ترمودینامیکی در جدول ۳ می‌توان به نتایج جالبی در خصوص ماهیت عمل بازدارنده موردنظر دست‌یافت. بررسی انرژی فعال‌سازی خوردگی در حضور و غیاب بازدارنده که در جدول ۳ داده‌شده است، نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی در حضور بازدارنده افزایش یافته است. افزایش انرژی فعال‌سازی خوردگی در حضور بازدارنده تأیید می‌کند که بازدارندگی با پدیده جذب ارتباط تنگاتنگ دارد [۲۲]. انرژی آزاد جذب محاسبه‌شده برای بازدارنده کمتر از -40 kJ mol^{-1} است که در گستره بین جذب فیزیکی و شیمیایی قرار دارد. باید در نظر داشت که پدیده جذب سطحی، تنها برای یک مولکول بیان نمی‌شود که بتوان آن را به‌صورت مطلق به شکل یک پدیده جذب فیزیکی یا شیمیایی مطرح کرد، بلکه برای انبوهی از مولکول‌های موجود باید طیف وسیعی از رفتار جذب را انتظار داشت، که در آن‌ها در بعضی موارد جذب شیمیایی یا جذب فیزیکی غلبه دارد [۲۳]. مقدار انرژی آزاد جذب برای بازدارنده در محیط فسفریک اسید منفی است که بیان‌گر خودبه‌خودی بودن فرایند جذب است [۲۴]. مقادیر منفی آنتالپی جذب سطحی بازدارنده حاکی از آن است که جذب سطحی این بازدارنده بر روی آلیاژ، فرایندی گرماده است. آنتروپی جذب سطحی محاسبه‌شده در حضور بازدارنده در محلول فسفریک اسید عددی کوچک و



شکل ۵ میکرو ساختار الکترونی فولاد نرم در محلول فسفریک اسید (الف) بدون بازدارنده و (ب) با بازدارنده

کرده و افزایش غلظت بازدارنده تا ۳۰۰ ppm بازده بازدارندگی را افزایش می‌دهد. بررسی اثر دما نشان می‌دهد که با افزایش دما جریان خوردگی افزایش یافته ولی پتانسیل خوردگی به تقریب ثابت باقی می‌ماند. جذب بازدارنده در این محیط بر روی سطح آلیاژ از هم‌دما جذب سطحی لانگمویر پیروی می‌کند. فرایند جذب بازدارنده برای محیط فسفریک اسید خودبه‌خودی و گرماده است و همچنین فرایند جذب با کاهش آنروپی همراه بوده است. حضور بازدارنده باعث افزایش انرژی فعال‌سازی شده است. بازدارندگی در این محیط بیشتر از طریق جذب فیزیکی بازدارنده بر سطح فلز صورت گرفته است. نتایج حاصل از بررسی‌های SEM تأییدی بر عملکرد جذبی بازدارنده و تشکیل لایه محافظ بر روی سطح است و با افزودن قرص متوکلوپرامید به محیط فسفریک اسید میزان خوردگی به مقدار قابل‌توجهی کاهش پیدا می‌کند.

رسیدن یون‌های خورنده به سطح فلز می‌شود، در ضمن نقاط فعال بر روی سطح فلز را منفعل می‌کند. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود وجود نقاط سیاه تا حدودی نشان از حفره‌هایی است که در سطح فلز ایجاد شده است. بنابراین، می‌توان گفت که در حضور بازدارنده نیز به مقدار بسیار کمی خوردگی حفره‌ای اتفاق افتاده است. این تصاویر همچنین مهر تأییدی بر عملکرد صحیح بازدارنده در سطح آلیاژ است که با ایجاد یک لایه محافظ قوی تا حدود زیادی از خوردگی سطح فلز جلوگیری کرده است.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان دادند که قرص متوکلوپرامید، بازدارنده مناسبی برای جلوگیری از خوردگی فولاد نرم در محیط فسفریک اسید است. این بازدارنده به‌صورت بازدارنده مختلط با تمایل آندی عمل

مراجع

- [1] Nguyen, T.N.; Hubbard, J.B.; Mcfadden, G.B.; Journal of coatings technology 63(794), 43-52, 1991.
- [2] El-Maksoud, S.A.; International Journal of Electrochemical Science 3(5), 528-55, 2008.
- [3]* علی‌زاده طوسی، محمد تقی؛ "خوردگی فلزات و جلوگیری از آن"، چاپ دوم، انتشارات مهتاب، تهران، صفحه ۹، ۱۳۶۰
- [4]* پاشایی فرد مقدم، فاطمه؛ "خوردگی فلزات و آلیاژها"، چاپ اول، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۵۴، صفحه ۳۵، ۱۳۵۴
- [5] Rani, B.E.; Basu, B.B.; International Journal of Corrosion 2012, 1-15, 2011.
- [6] Znini, M.; Cristofari, G.; Majidi, L.; Ansari, A.; Bouyanzer, A.; Paolini, J.; Costa, J.; Int. J. Electrochem. Sci. 7, 3959-81, 2012.
- [7] Loto, C.A.; Loto, R.T.; Joseph, O.O.; Afr, S.; J. Chem. 70, 38-43, 2017.
- [8] Elkadi, L.; Mernari. B.; Traisnel, M.; Bentiss, F.; Lagrenee, M.; Corrosion Science 42(4), 703-19, 2000.
- [9] Sherif, E.M.; Park, S.M.; Electrochimica Acta 51(22), 4665-73, 2006.
- [10] Li, W., He, Q.; Pei, C.; Hou, B.; Electrochimica Acta 52, 6386-6394, 2007.
- [11] Alibakhshi, E.; Ghasemi, E.; Mahdavian, M.; Ramezanzadeh, B.; Colorants Coat. 9, 233-248, 2016.
- [12] Bentiss, F.; Traisnel, M.; Lagrenee, M.; Corrosion Science 42(1), 127-46, 2000.
- [13] Outirite, M.; Lagrenee, M.; Lebrini, M.; Traisnel, M.; Jama, C.; Vezin, H.; Bentiss, F.; Electrochimica Acta 55(5), 1670-81, 2010.
- [14] Safizadeh, F.; Lafront, A.M.; Ghali, E.; Hou-lachi, G.; Hydrometallurgy 111, 29-34, 2012.
- [15] Hosseini, S.M.; Azimi, A.; Materials and corrosion 59(1), 41-5, 2008.
- [16] Abdallah, M.; Corrosion Science 46(8), 1981-96, 2004.

- [17] Zheng, X.W.; Zhang, S.T.; Corros. Sci. 80, 383-392, 2014.
- [18] Mohammadi, A.; Hosseini, S.M.A.; Bahrami, M.J.; Shahidi, M.; Color Colorants Coat. 9, 117-134, 2016.
- [19] El Mehdi, B.; Mernari, B.; Traisnel, M.; Bentiss, F.; Lagrenee, M.; Synthesis and Materials chemistry and physics. 77(2), 489-96, 2003.
- [20] Hosseini, S.M.; Amiri, M.; Momeni, A.; Surface Review and Letters 15(04), 435-42, 2008.
- [21] Zhang, Q.B.; Hua, Y.X.; Electrochimica Acta 54(6), 1881-7, 2009.
- [22] Bouklah, M.; Hammouti, B.; Lagrenee, M.; Bentiss, F.; Corrosion Science 48(9), 2831-42, 2006.
- [23] Vashi, R.T.; Champaneri, V.A.; Indian journal of chemical technology 4, 180-4, 1997.
24. Qu, Q.; Hao, Z.; Jiang, S.; Li, L.; Bai, W.; Materials and corrosion 59(11), 883-8, 2008.

Metoclopramide: a new and effective inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M phosphoric acid solution

Z. Golshani¹, M. Shahidi Zandi^{2*}, M.J. Bahrami³, S.M.A. Hosseini⁴

1. Department of Chemistry, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
2. Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran
3. Department of Science, Farhangian University, Kerman, Iran
4. Department of Chemistry, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Received: April 2017, Revised: October 2017, Accepted: December 2017

Abstract: In this work, the inhibitive behavior of metoclopramide tablet on the corrosion of mild steel in 0.5 M phosphoric acid solution was investigated employing potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The results showed that the inhibition efficiency increased with increase in the concentration of inhibitor, up to 300 ppm and the increase in temperature caused the reduction in the inhibition efficiency. Potentiodynamic polarization measurements indicated that the inhibitor acts as an anodic type inhibitor. The EIS measurements showed that by addition of the inhibitor up to 300 ppm, the charge transfer resistance increased and the double layer capacitance (C_{dl}) decreased. The results obtained from potentiodynamic polarization and EIS were in good agreement. The adsorption studies revealed that the adsorption of the inhibitor in the solution on the alloy surface follows Langmuir adsorption isotherm. The adsorption process is a spontaneous and exothermic process accompanied with the reduction of entropy. SEM investigations proved the formation of protective layers on the alloy surface after immersion in the solution and these observations validate the adsorption performance of the inhibitor.

Keywords: Green Corrosion Inhibitor, Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Mild Steel, Metoclopramide.