

بررسی سنتیکی و مطالعه طول عمر مواد ۵-برومو-۲-((۱-هیدروکسی بوتان-۲-یل)ایمینو)متیل)فنل و ۲-((۲-هیدروکسی بنزیلیدن)آمینو)اتیل)آمینو)فنل به عنوان بازدارنده‌های خوردگی با روش‌های الکتروشیمیایی نوین تبدیل فوریه سریع

محسن مرکزی^۱، جواد شعبانی شایه^{۲*} و بهنام راسخ^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات پروتئین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.
۲. استادیار مرکز تحقیقات پروتئین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.
۳. استادیار پژوهشکده بیوتکنولوژی و محیط‌زیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: آبان ۹۹

چکیده: خوردگی فلزها از دیرباز عامل مهمی در تحمیل خسارت به همه صنایع بوده که روش‌های متفاوتی از جمله کاربرد علم الکتروشیمی و بازدارنده‌های خوردگی در کشف و جلوگیری از آن موثر بوده است. یکی از نکته‌های مهمی که در مورد بازدارنده‌های خوردگی باید توجه داشت، طول عمر سینتیک بازدارندگی آن‌ها است. در این پژوهش، عملکرد دو نوع بازدارنده به نام‌های ۵-برومو-۲-((۱-هیدروکسی بوتان-۲-یل)ایمینو)متیل)فنل ($C_{11}H_{14}BrNO_2$) و ۲-((۲-هیدروکسی بنزیلیدن)آمینو)اتیل)آمینو)فنل ($C_{15}H_{16}N_2O_2$) از نظر سینتیک و مقدار طول عمر مفید بازدارندگی در کاهش نرخ خوردگی فولاد آلیاژ A106 Gr.b به کارگرفته شده در خطوط لوله انتقال نفت در محیط خورنده سولفوریک اسید یک میلی‌مولار مورد بررسی شد. مقایسه بین این دو بازدارنده و نقش عنصر نیتروژن در عملکرد این دو و ماندگاری آن‌ها در محیط به کمک روش الکتروشیمیایی تبدیل فوریه سریع برای پردازش داده‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که بازدارنده $C_{11}H_{14}BrNO_2$ با داشتن سینتیک آهسته‌تر در روند تجزیه برای مدت طولانی‌تر در محیط باقی می‌ماند و نسبت به عمل مهار خوردگی موثرتر واقع می‌شود. همچنین این بازدارنده با وجود داشتن یک عنصر نیتروژن کمتر در ساختار خود، به علت داشتن ساختار فضایی مساعدتر و قراردگی بهتر آن عنصر در سطح فلز مورد خوردگی، عملکرد بسیار مناسب‌تری در مهار خوردگی فولاد دارد.

واژه‌های کلیدی: خوردگی، فولاد، بازدارنده خوردگی، آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای، الکتروشیمی، تبدیل فوریه سریع

مقدمه

بر پایه پژوهش‌های دولتی و غیردولتی صورت گرفته در ایالات متحده سالانه حدود ۲۲۰ میلیارد دلار صرف هزینه‌های ناشی از خوردگی می‌شود. این هزینه معادل ۳ تا ۴ درصد تولید ناخالص ملی این کشور برآورد می‌شود. نکته مهم اینکه حدود ۱۵ درصد از این خسارت با کمک روش‌های موجود قابل ذخیره‌سازی و بازگشت است [۱]. رقم خسارت‌ها مربوط به بخش تولیدی صنعت نفت و گاز در آمریکا در سال ۲۰۰۲ در حدود ۱/۴ میلیارد دلار است [۲]. پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که هزینه‌های مربوط به خوردگی در صنایع نفت و گاز حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد هزینه‌های جاری تحمیل شده بر این صنعت است [۳].

محل بروز این خسارت‌ها مواردی مانند گرفتگی لوله‌ها و صافی‌ها، عدم کارایی سامانه‌های تبادل گرمایی بر اثر خسارت‌های ناشی از خوردگی، کاهش استحکام سازه‌های فلزی، نشت نفت و فراورده‌های آن از لوله و مخزن‌های ذخیره‌سازی و چندین مسئله دیگر است [۴]. از این رو، مقابله با خوردگی برای شرکت‌های نفتی نوعی نیاز وافر اقتصادی بشمار می‌رود. افزون بر مسائل اقتصادی، مسائل زیست‌محیطی مانند جلوگیری از نشت نفت و فراورده‌های آن در محیط‌زیست عامل مهم دیگری برای پیشگیری خوردگی، پیش از رسیدن به حالت بحرانی است [۵].

روش‌های متفاوتی برای جلوگیری از فرایند خوردگی مانند پوشش‌های مقاوم به خوردگی شامل آلی و غیر آلی، محافظت الکتروشیمیایی، آندایزینگ^۱، حفاظت کاتدی و روش‌های متنوع دیگر موجود است [۴ و ۶ تا ۹]. یکی دیگر از مهم‌ترین روش‌های به‌کارگرفته شده در جلوگیری از خوردگی، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی است. به‌طور کلی واکنش خوردگی واکنشی است الکتروشیمیایی که از دو نیم‌واکنش آندی و کاتدی تشکیل شده که با حذف هر یک از

این دو واکنش جریان خوردگی متوقف می‌شود. بازدارنده‌های خوردگی با ایجاد اختلال در نیم‌واکنش‌های آندی و یا کاتدی مانع خوردگی فلز موردنظر می‌شوند [۴]. گزارش‌های بسیاری درباره استفاده از بازدارنده‌های آلی خوردگی به چاپ رسیده است که با روش‌های الکتروشیمیایی میزان عملکرد و کارایی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

در فرایند خوردگی، فلزها طی واکنشی خودبه‌خودی به اکسید پایدار خود تبدیل می‌شوند. از این رو، توقف صددرصدی این واکنش ناممکن است و همه روش‌های مبارزه و جلوگیری از خوردگی برای کندکردن حداکثری این واکنش خودبه‌خودی به‌کارگرفته می‌شوند. در بین بازدارنده‌های متفاوت خوردگی، بازدارنده‌های حاوی نیتروژن، اهمیت ویژه‌ای دارند. عنصر نیتروژن با حضور در محل واکنش با فلز از فعالیت اکسیژن و اکسایش فلز جلوگیری می‌کند [۱۰].

امروزه با پیشرفت روش‌های الکتروشیمیایی و همخوانی ذاتی واکنش خوردگی با مبحث الکتروشیمی، از این روش به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین راهکارها برای تشخیص و بررسی نرخ خوردگی استفاده می‌شود. پرکاربردترین روش‌های الکتروشیمیایی شامل روش‌هایی مانند، مقاومت قطبشی (R_p) و برون‌یابی تافل^۳ و طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS)^۴ است. این روش‌ها اطلاعات مناسبی در مورد کلیت کارایی بازدارنده‌های خوردگی ارائه می‌دهند ولی نشان‌دهنده دقیق سینتیک بازدارنده‌ها و پایداری آن‌ها در محیط نیستند. دیگر روش نوین در اندازه‌گیری نرخ خوردگی، آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای (CV)^۵ است [۱۱]. این روش که در پژوهش پیش‌رو به‌کارگرفته شده است، به‌طور ذاتی بیشترین وابستگی به سرعت حرکت الکترون‌ها میان الکترودها را دارد. این ارتباط با سرعت

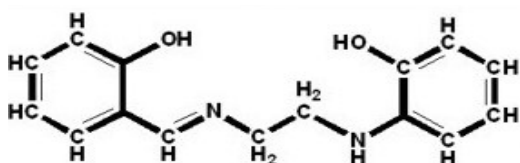
1. Anodizing

2. Polarisation Resistance

3. Tafel extrapolation

4. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

5. Cyclic voltammetry



شکل ۲ ساختار $C_{15}H_{16}N_2O_2$ (در این پژوهش بازدارنده B)

برای راهاندازی سامانه سه الکترودی، از قطعات فولاد آلیاژ ASTM A106 Gr.B مشابه لوله‌های میدان نفتی سروستان استان فارس با ابعاد سطح ۳۰ میلی‌متر مربع استفاده شد. این قطعات پس از اتصال به سیم‌های مسی با رزین اپوکسی مستقر و به کمک کاغذ سمباده شماره ۲۰۰۰ برند Softflex آلمان صیقل داده شدند. برای تیمار سطح و رفع آلودگی از الکل اتیلیک ۷۰ درصد استفاده شد. نمونه‌های به‌دست آمده به‌عنوان الکتروود کار در سامانه الکتروشیمیایی، الکتروود $Ag/AgCl$ اشباع به‌عنوان الکتروود مرجع و الکتروود پلاتینی به‌عنوان الکتروود کمکی به‌کار گرفته شدند.

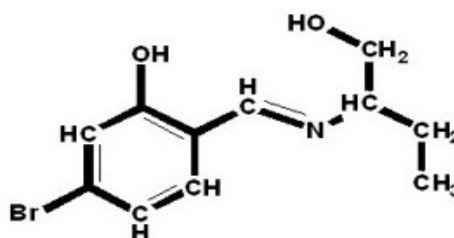
ظرف‌های نمونه حاوی سولفوریک اسید یک میلی‌مولار به‌عنوان ماده خورنده تهیه شدند. در سل‌های آزمون افزون‌بر عامل خورنده از بازدارنده مورد بحث نیز استفاده شد. همه آزمون‌ها در دمای $25^\circ C$ انجام شدند. سه ظرف نمونه تهیه شد که ظرف اول به‌عنوان شاهد و فاقد بازدارنده خوردگی و فقط دارای محلول سولفوریک اسید یک میلی‌مولار به‌عنوان محیط خورنده و ظرف‌های دوم و سوم افزون‌بر محیط خورنده یاد شده، دارای بازدارنده‌های مورد بحث به‌صورت جداگانه و هر یک به غلظت یک میلی‌مولار بودند.

آزمون‌های رهنبدی الکتروشیمیایی بر پایه پتانسیل مدار باز پس از مدت زمان غوطه‌وری ۱۵ تا ۲۰ دقیقه، بازه فرکانس ۱۰۰۰۰۰ تا ۰/۰۱ هرتز و دامنه نوسان ۱۰ mV آزمون‌های قطبش^۵ تا فل با بازه پتانسیل ۰/۵۰ تا -۰/۳۸ ولت و نرخ اسکن $0.5 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ و مدت زمان غوطه‌وری ۱۵

واکنش، نقطه مثبتی برای اندازه‌گیری سینتیک واکنش خوردگی و عملکرد بازدارنده‌ها در طول زمان، در اختیار کاربر قرار می‌دهد. اساس تخمین مقدار بار منتقل شده به کمک روش CV بر پایه تابع تبدیل فوریه سریع^{(۱) (FFT)} است که بر این پایه روش آمپروالت‌سنجی چرخه‌ای تبدیل فوریه سریع^{(۲) (FFTCV)} شکل گرفته است. این روش افزون بر اینکه به تنهایی یک ابزار پردازش داده بسیار مهم است، به‌عنوان جزء جدایی‌ناپذیر روش‌های دستگاهی زیادی مانند طیف‌سنجی فرسوخ و رزونانس مغناطیسی هسته به‌کار می‌رود. صورت کلی این روش بر مبنای «نمایش داده پیوسته به‌صورت اجزای امواج سینوسی آن داده» است [۱۲ و ۱۳].

بخش تجربی

دو نوع ماده بازدارنده نیتروژن‌دار با نام‌های آیوپک ۵-برومو-۲-((۱-هیدروکسی‌بوتان-۲-یل)ایمینو)متیل)فنل^۳ ($C_{11}H_{14}BrNO_2$) (در این پژوهش بازدارنده A) و ۲-((۲-هیدروکسی‌بنزیلیدن)آمینو)اتیل)آمینو)فنل^۴ ($C_{15}H_{16}N_2O_2$) (در این پژوهش بازدارنده B) تهیه شدند. ساختار این دو ترکیب در شکل‌های ۱ و ۲ مشخص است.



شکل ۱ ساختار $C_{11}H_{14}BrNO_2$ (در این پژوهش بازدارنده A)

1. Fast Fourier transform

3. 5-bromo-2-(((1-hydroxybutan-2-yl)imino)methyl)phenol

5. Polarization

2. Fast Fourier transform continuous cycle voltammetry

4. 2-(((2-hydroxybenzylidene)amino)ethyl)amino)phenol

$$\Delta Q(n\tau) = \frac{\Delta E}{V} \left(\sum_{E=E1}^{E=E2} i_{(n,E)} - \sum_{E=E1}^{E=E2} i_{(n,E)} \right) \quad (3)$$

نتیجه‌ها و بحث

آزمون‌های رهنبدی الکتروشیمیایی و قطبش تافل

شکل ۳ نشان‌دهنده منحنی‌های مربوط به آزمون رهنبدی یا مقاومت الکتروشیمیایی برای سنجش خوردگی فولاد مورد بحث در محیط شاهد و دو نوع بازدارنده A و B است. در شکل ۳-الف منحنی نایکوئیست^۲ در آزمون رهنبدی الکتروشیمیایی مقاومت سامانه نسبت به عبور جریان متناوب الکتریکی از فرکانس زیاد به فرکانس کم سنجیده می‌شود. منحنی نایکوئیست به‌دست آمده از این آزمون شامل یک نیم‌دایره است که شعاع محور افقی آن نشان‌دهنده مقاومت حقیقی و نماینده مقاومت انتقال بار و در نتیجه معرف نسبت معکوسی از میزان خوردگی است [۱۵]. در شکل ۳، موردهای ب و ج نمودارهای فاز^۳ و بُد^۴ به‌دست از آزمون مقاومت خوردگی قابل‌مشاهده است. همچنین جدول ۱ نیز نشان‌دهنده مقدار مقاومت انتقال بار^۵ برای همان آزمون‌های رهنبدی ذکر شده یعنی فلز مورد خوردگی در محیط‌های نام برده است. شکل ۴ مدار معادل مرتبط با نمودارهای شکل ۳ است.

شکل ۵ نشان‌دهنده نمودار آزمون‌های تافل برای سنجش خوردگی فولاد در محیط شاهد و محیط حاوی دو نوع بازدارنده خوردگی است. جدول ۲ در بردارنده داده‌های به‌دست آمده در محیط‌های مشابه آزمون‌های رهنبدی است. منحنی به‌دست آمده از آزمون تافل شامل دو باله برای نیم واکنش‌های آندی و کاتدی است. که با تعیین محل تلاقی خطوط مماس بر این دو باله نقطه متناظر برای پتانسیل و

تا ۲۰ دقیقه، آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای با سرعت رویش 10 v.S^{-1} و بازه پتانسیل صفر تا $1/4$ ولت به‌صورت جداگانه و fn دستگاه الکتروشیمی Ivium: Vertex.One ساخت هلند روی نمونه‌ها اعمال شد. همچنین، نمودارها و تفسیر و استخراج داده‌های عددی از آنها با نرم‌افزار رابط کاربری Ivium انجام شد. لازم به ذکر است که پس از اعمال هر نوع از آزمون‌های EIS، تافل و آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای، مراحل تهیه محلول‌ها، سمباده زنی نمونه‌های فولادی و تیمار آن‌ها و همچنین، مدت زمان غوطه‌وری در مورد آزمون‌های EIS و تافل برای اطمینان از تشابه حداکثری آزمون‌ها دوباره تکرار و رعایت شد.

استفاده از تبدیل فوریه سریع برای پردازش داده‌های

آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای

آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای با دستگاه و نرم‌افزار التراب^۱ برای تبدیل فوریه سریع پردازش شد. پایه بررسی‌های الکتروشیمیایی در این روش با معادله‌های ۱ و ۲ انجام می‌شود.

$$\Delta Q_n = \int_{E_1}^{E_2} \Delta i_{(n,E)} dE - ave \left[\int_{E_1}^{E_2} \Delta i_{(m,E)} dE \right] \quad (1)$$

$$\Delta Q_n = Q_n - Q_{ave} \quad (2)$$

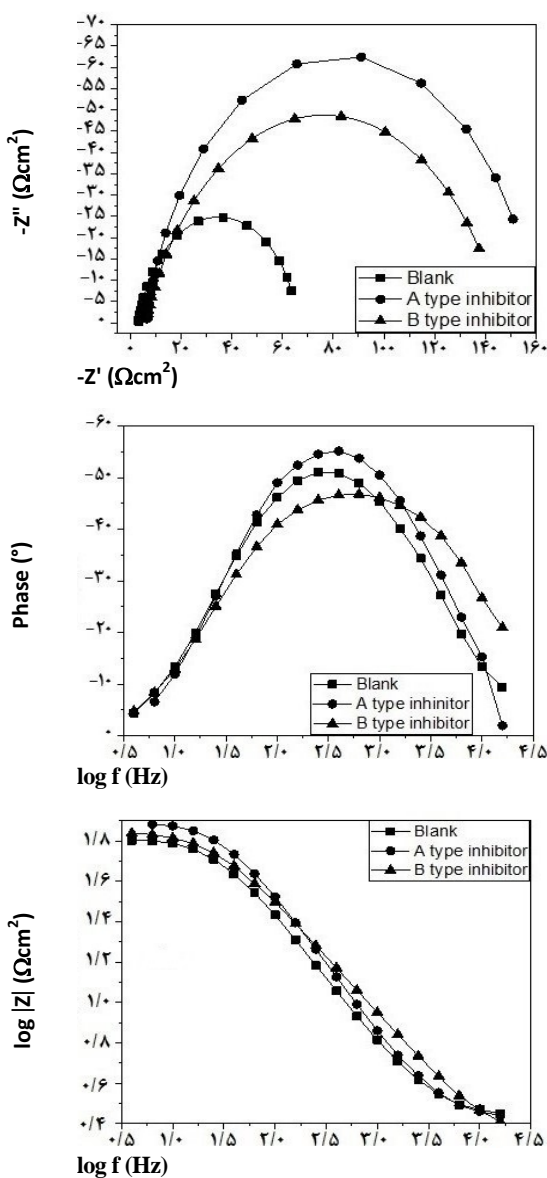
در این معادله‌ها Q_{ave} میزان میانگین بار الکتریکی است که در بازه پتانسیلی انتخاب شده (E_1-E_2) اندازه‌گیری شده است. m تعداد نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای است که Q_{ave} از آن‌ها محاسبه شده است.

معادله (۳) نشان دهنده الگوریتم کلی اندازه‌گیری بار محاسبه شده در این روش است [۱۳ و ۱۴].

1. Ultra lab
4. Bode

2. Nyquist plot
5. Charge Transfer Resistance (R_{ct})

3. Phase

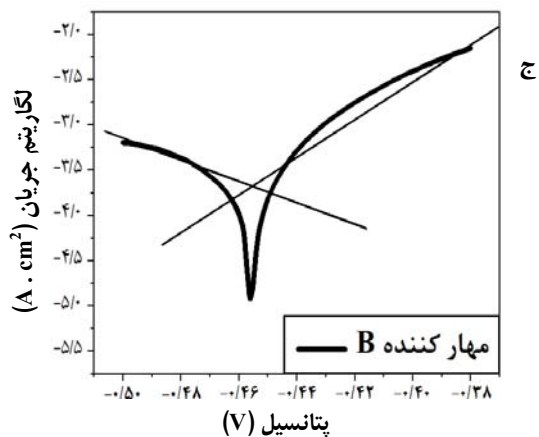
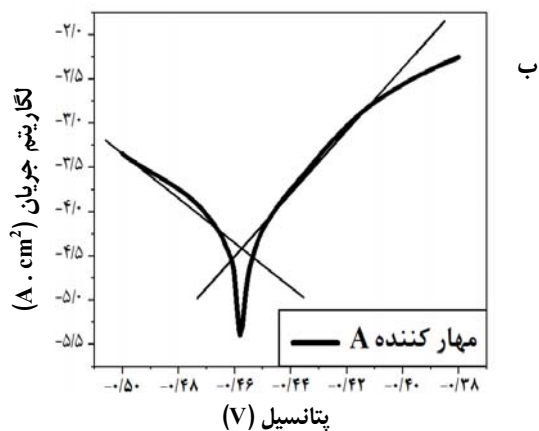
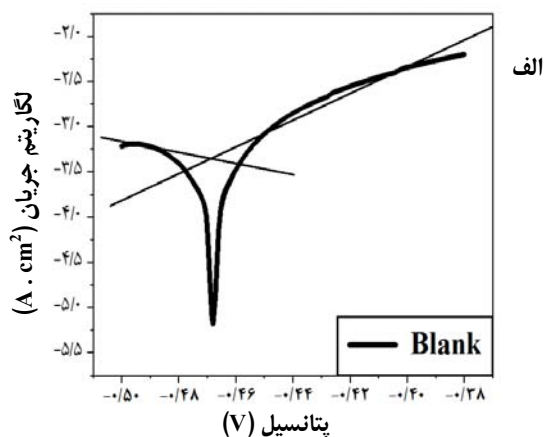


شکل ۳ نمودارهای مقاومت الکتروشیمیایی نشان‌دهنده میزان خوردگی فولاد A106 Gr.b برای دو نوع بازدارنده به غلظت یک میلی‌مولار و نمونه شاهد شامل نمودار نایکویست (الف)، نمودار فاز (ب) و نمودار بُد (ج)

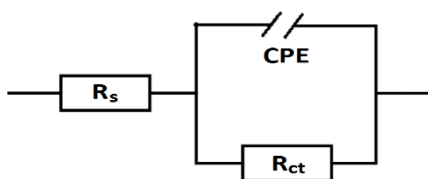
الف شدت جریان خوردگی^۱ فلز موردنظر در محیط خورنده تعیین می‌شود نقطه پتانسیل و شدت جریان خوردگی در جدول ۲ قابل مشاهده است. این خطوط مماس در واقع نشان‌دهنده شیب بازوهای آندی و کاتدی هستند که به کمک آن‌ها نقطه متناظر با خوردگی تعیین می‌شود [۱۶ و ۱۷]. خطوط مماس اشاره شده در شکل ۶ و زوایای β_a و β_c مرتبط با آن‌ها در جدول ۲ قابل مشاهده هستند. نقطه متناظر با نقطه خوردگی با داشتن پتانسیل بیشتر و شدت جریان کمتر نشان‌دهنده خوردگی کمتر فلز مورد خوردگی در محیط خورنده است. هرچند، در این میان میزان شدت جریان خوردگی یا همان مقدار بار جابه‌جاشده بر اثر خوردگی اهمیت بالاتری نسبت به پتانسیل نقطه خوردگی دارد [۱۷ و ۱۸]. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون‌های تافل و رهبندی موید عملکرد ضد خوردگی بازدارنده‌ها و موفقیت بیشتر بازدارنده A در این زمینه است. بدین ترتیب که محیط بازدارنده نوع A با داشتن شدت جریان خوردگی کمتر و پتانسیل خوردگی بیشتر کمترین نرخ خوردگی ثبت شده در مورد نمونه فولادی مورد مطالعه است.

ج

1. E_{corr} و I_{corr}



شکل ۶ نمودارهای تافل مربوط به فلز مورد خوردگی در محیطهای شاهد، بازدارنده A و بازدارنده B به صورت جداگانه برای نمایش شیبهای منحنی مرتبط با نمودار تافل

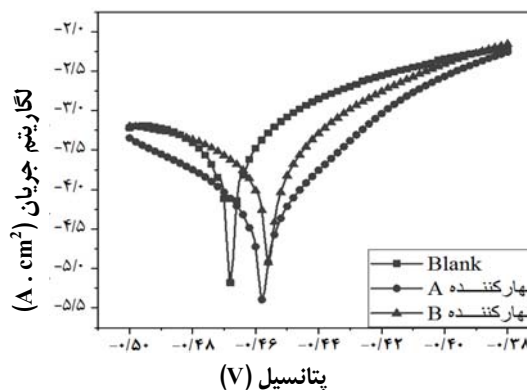


شکل ۴ مدار معادل مرتبط با منحنیهای نایکویست خوردگی فولاد در محیطهای شاهد و بازدارندههای A و B

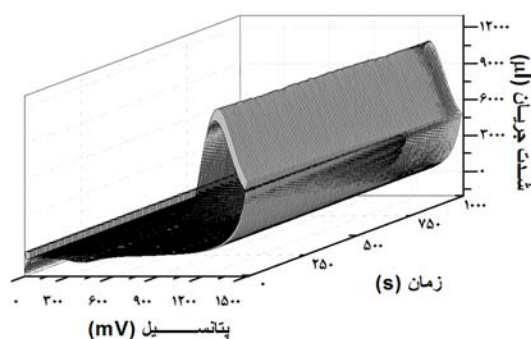
جدول ۱ نتیجه آزمونهای رهبندی الکتروشیمیایی برای محیط شاهد حاوی سولفوریک اسید یک میلی مولار و محیطهای شاهد و دو نوع بازدارنده

نوع مهار کننده (غلظت یک میلی مولار)	مقاومت محلول (R_s) ($\Omega.cm^2$)	مقاومت انتقال بار (R_{ct}) ($\Omega.cm^2$)	CPE* (F)
شاهد	۵,۰۶	۶۳,۳	$۴,۷۶ \times 10^{-5}$
بازدارنده A	۸,۳۸	۱۵۳,۸	$۱,۰۴ \times 10^{-3}$
بازدارنده B	۹,۵۹	۱۴۰,۸	$۶,۱۹ \times 10^{-3}$

* Constant Phase Element



شکل ۵ نمودار تافل نشان دهنده مقدار خوردگی فولاد A106 برای دو نوع بازدارنده به غلظت یک میلی مولار و نمونه شاهد



شکل ۷ عملکرد فولاد در محیط H_2SO_4 یک میلی مولار که با آزمون‌های CV پیوسته نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود هر منحنی آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای یک پیک اکسایش بزرگ در پتانسیل $1/2$ ولت مربوط به واکنش یک‌طرفه تولید SO_3 گازی دارد. با توجه به چرخه‌های متوالی ثبت شده از الکتروود در این محیط، استنباط می‌شود که رفتار الکتروود کار یا همان فلز مورد خوردگی در این محیط پایدار و ثابت بوده است. نکته‌ای که باید به آن اشاره کرد عبارت است از سرعت بالای روبش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای که موجب افزایش جریان در پیک آندی چرخه‌های آمپرولت‌سنجی شده است. حضور الکتروود در محیط سولفوریک اسید موجب انجام واکنش خوردگی و تخریب سطح الکتروود به مرور زمان می‌شود. نکته قابل توجه دیگر اینکه با افزایش میزان خوردگی الکتروود، سطح قابل دسترس برای انجام واکنش در سطح آن افزایش می‌یابد که با افزایش سطح الکتروود کار میزان جریان به دست آمده در منحنی آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای افزایش یافته و پیرو آن سطح زیر منحنی که نشان‌دهنده بار الکتریکی انتقال یافته است، دچار افزایش شده است. با توجه به اینکه نرخ خوردگی در حال وقوع برای نمونه‌های فولاد بسیار کند است، به‌طور طبیعی افزایش سطح الکتروود و مقدار اختلاف ایجادشده در منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای بسیار اندک بوده و مشاهده اختلاف بین منحنی‌ها برای شخص بیننده بسیار

جدول ۲ حاوی داده‌های مربوط به آزمون‌های رهنبدی و تافل است که موید آن‌ها و نشان‌دهنده توانمندی هر دو بازدارنده در جلوگیری از خوردگی فولاد نسبت به محیط شاهد بوده‌اند در این بین عملکرد بازدارنده نوع A مشهودتر از نوع B ($C_{15}H_{16}N_2O_2$) است. برپایه جدول ۱، شدت جریان نقطه متناظر با خوردگی در محیط شامل بازدارنده A دارای بیشترین مقدارنسبت به شاهد و محیط شامل بازدارنده B است. همچنین، پتانسیل خوردگی بازدارنده A نسبت به محیط شاهد برتری دارد. هرچند پتانسیل خوردگی مربوط به بازدارنده B به مقدار ناچیز مطلوب‌تر است، ولی با توجه به اهمیت بیشتر شدت جریان خوردگی و با تایید ارقام مربوط به نرخ خوردگی، برتری بازدارنده A به بازدارنده B مشهود است.

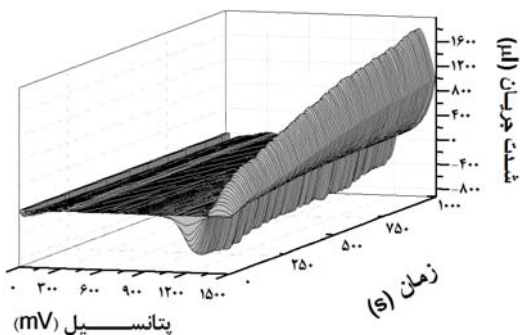
جدول ۲ نتیجه‌های آزمون‌ها و برون یابی تافل برای محیط شاهد و محیط‌های حاوی دو نوع بازدارنده همراه عامل خوردنده

نوع بازدارنده (غلظت یک میلی مولار)	B_p (V/decade)	B_i (V/decade)	I_{cor} (A)	E_{cor} (V)	نرخ خوردگی (mm/year)
شاهد	۰.۰۷۱	۰.۳۳۵	52.97×10^{-5}	-۳	۱.۷۳
بازدارنده A	۰.۰۲۸	۰.۰۴۲	4.50×10^{-5}	-۳	۰.۱۵
بازدارنده B	۰.۰۴۹	۰.۰۹۸	25.26×10^{-5}	-۳	۰.۸۳

آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای برای محیط شاهد

شکل ۷ نشان دهنده منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای نمونه‌های فولادی در محیط شاهد پس از اعمال همه پردازش‌های تبدیل فوریه سریع برای استخراج مقدار بار است.

آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی در افزایش دقت مطالعه شدت جریان گذرنده از سطح الکتروود است.



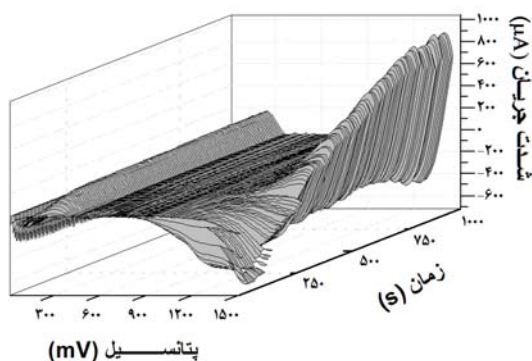
شکل ۸ عملکرد فولاد در محیط H_2SO_4 یک میلی‌مولار که با آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی نشان داده شده است.

آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی برای محیط‌های حاوی بازدارنده

به‌طور کلی هدف از اعمال آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای روی نمونه‌ها بررسی دو نوع بازدارنده از نظر سینتیک کارکرد و پایداری آن‌ها در محیط است. هم‌زمان با ترسیم نمودار شاهد مناسب و بررسی رفتار خوردگی عادی فولاد در محیط سولفوریک اسید، رفتار خوردگی فولاد یادشده در دو نوع محیط مشابه شاهد به‌صورت جداگانه بررسی شد که نتیجه‌های آن‌ها در دو شکل ۹ و ۱۰ قابل مشاهده است. با حضور الکتروود از جنس فولاد یادشده و آغاز فرایند خوردگی، سطح الکتروودهای درون محلول دچار خوردگی و با پیشرفت آن سطح الکتروود کار مورد خوردگی و در نتیجه سطح در دسترس برای انتقال الکترون بیشتر می‌شود. همچون نمودار مربوط به شاهد، در نمودارهای مربوط به دو نوع بازدارنده به‌علت سرعت ذاتی کند خوردگی و در نتیجه کندی جریان تولیدی، از روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی استفاده شد تا مشاهده روند خوردگی و تغییرات آن میسر شود. ۹ و ۱۰ هر دو مربوط به نمودار آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی برای

دشواری و ناممکن است. بنابر این، با روش‌های تبدیل فوریه، تفاوت بین منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای به‌صورت روشن‌تر نمایان می‌شود.

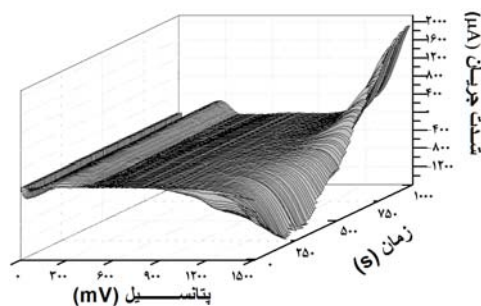
شکل ۸ حاوی منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی نمونه‌های فولادی پس از اعمال پردازش‌های تبدیل فوریه سریع برای استخراج مقدار بار است. در هر دو روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای و آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی، مساحت زیر نمودار سهمی نشان‌دهنده بار روی سطح نمودار است با این تفاوت که در روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی، مقدار بار به‌دست آمده از هر چرخه، از مقدار بار به‌دست آمده از چرخه‌های ابتدایی تفریق شده و تفاوت بار چرخه‌ها محاسبه می‌شود. بر مبنای این روش بار روی سطح الکتروود باقی‌مانده از چرخه ابتدایی به‌عنوان مرجع در نظر گرفته می‌شوند. یعنی مقدار بار روی سطح الکتروود در پنج چرخه ابتدایی به‌عنوان مرجع و چرخه‌های بعدی پس از محاسبه میزان بار نسبت به مقدار مرجع نشان داده می‌شوند. چرخه‌های ابتدایی از محاسبه‌ها حذف شده و در نتیجه فقط افزایش بار به شکل خالص و پله‌کافی قابل مشاهده است. از این تفاوت بارهای روی سطح برای محاسبه تفاوت شدت جریان پس از هر چرخه استفاده می‌شود. در نهایت روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی نشان‌دهنده تفاوت شدت جریان‌های هر چرخه با چرخه ماقبل است. شکل ۸ نشان‌دهنده منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی برای فولاد در محیط شاهد است که روند پله‌کافی آن نماینده پیشرفت آهسته جریان بر اثر افزایش سطح در دسترس و در نتیجه افزایش نرخ خوردگی است که مشاهده آن در نمودار مربوط به آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای ممکن نبود. همانند شکل ۷ محور عمودی این شکل نیز مربوط به شدت جریان گذرنده از سطح الکتروود است با این تفاوت که مقیاس آن به حدود یک دهم تقلیل یافته که نشان‌دهنده عملکرد روش



شکل ۱۰ آمپروالتسنجی چرخه‌ای تفاضلی برای نمونه فولادی در محیط شاهد و حضور بازدارنده نوع B ($C_{15}H_{16}N_2O_2$)

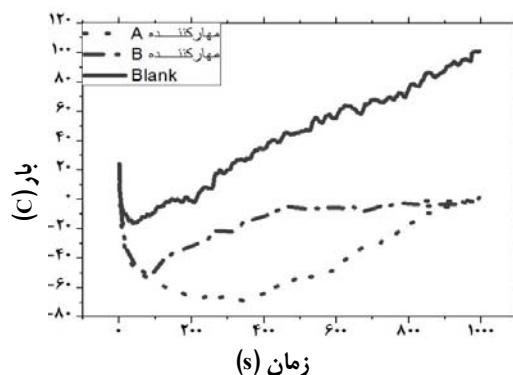
در نمودار شکل ۱۱ مقدار بار روی سطح الکترودها برحسب زمان رسم شده است. همان‌طور که مشخص است هر دو نوع بازدارنده بار مربوط به خوردگی سطح فولاد ضدزنگ موردخوردگی را نسبت به حالت شاهد بدون بازدارنده کاهش داده‌اند. از آنجایی‌که سطح زیر نمودار منحنی بار همان شدت جریان عبوری است، این نمودار نشان‌دهنده جریان عبوری و نرخ خوردگی فولاد است که تاییدکننده موفقیت هر دو بازدارنده در کاهش شدت خوردگی است. در میان دو نوع بازدارنده شکل ۱۱، بازدارنده نوع A ($C_{11}H_{14}BrNO_2$) میزان بار را به مقدار پایین‌تر و برای مدت بسیار طولانی‌تری نسبت به بازدارنده نوع B ($C_{15}H_{16}N_2O_2$) حفظ کرده. به تعبیر دیگر، واکنش تجزیه بازدارنده نوع B با داشتن سینتیک سریع‌تر در مدت کمتری به تعادل شیمیایی رسیده و سبب عدم فعالیت بازدارنده نوع B شده است. این به معنی کاهش بیشتر و طولانی‌تر نرخ خوردگی در حضور بازدارنده A نسبت به نوع B است. بنابراین، بازدارنده نوع A بازدارنده بهتری به حساب می‌آید.

رفتار خوردگی فولاد در حضور دو نوع بازدارنده است. محور افقی نشان‌دهنده میزان پتانسیل اعمالی بر الکتروود کار و محور عمودی نشان‌دهنده مقدار جریان گذرنده از سطح الکتروود کار یعنی همان فلز مورد خوردگی است که بزرگی آن نماینده بزرگی نرخ خوردگی در سطح فلز است. هم‌زمان با ایجاد خوردگی در سطح فلز و افزایش وسعت آن با توجه به ۹ و ۱۰ مشخص است که با اعمال بازه‌های پتانسیل مشابه به هر دو بازدارنده و رسم نمودار آمپروالتسنجی چرخه‌ای تفاضلی آن‌ها و با در نظر گرفتن گذشت زمان، بازدارنده نوع A ($C_{11}H_{14}BrNO_2$) در شکل ۹ شدت جریان گذرنده از الکتروود کار را در مدت طولانی‌تر کاهش داده و همچنین، آن را در مقادیر کمتر حفظ کرده است. بدین معنی که این نوع بازدارنده با موفقیت در کند کردن روند افزایش سطح فلز موردخوردگی، از افزایش جریان گذرنده از سطح فلز جلوگیری بهتری به عمل آورده که بازده آن به شکل کاهش جریان گذرنده در قالب نمودار آمپروالتسنجی چرخه‌ای تفاضلی قابل مشاهده است. بنابراین، کارایی بیشتر بازدارنده نوع A مشهود است.



شکل ۹ آمپروالتسنجی چرخه‌ای تفاضلی برای فولاد زنگ‌نزن در محیط شاهد و حضور بازدارنده نوع A ($C_{12}H_{14}BrNO_2$)

برای مدت بیشتری در محیط باقی ماند و با عملکرد خود مانع خوردگی فلز شد. این مقایسه به کمک روش الکتروشیمیایی تبدیل فوریه سریع ممکن شد. مبنای مهارکنندگی دو نوع بازدارنده مورد بحث بر پایه وجود عنصر نیتروژن داخل ساختارشان است. بازدارنده ۵-برومو-۲-((۱-هیدروکسی- بوتان-۲-ایل)ایمینو)متیل)فنل یا همان نوع A با فرمول $C_{11}H_{14}BrNO_2$ تمایل بیشتری به قراردهی نیتروژن موجود در ساختار خود بر سطح فلز مورد خوردگی داشت. بازدارنده ۲-((۲-هیدروکسی بنزیلیدن)آمینو)اتیل)آمینو) فنل یا همان نوع B با فرمول $C_{15}H_{16}N_2O_2$ به علت ممانعت فضایی گروه‌های عاملی و حلقه‌های مجاور عناصر نیتروژن ناتوان از قراردهی آن‌ها روی سطح الکتروود بود.



شکل ۱۱ مقایسه سطح زیر منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تقاضی در حالت شاهد و دو نوع بازدارنده

نتیجه‌گیری

بازدارنده نوع A ($C_{11}H_{14}BrNO_2$) با داشتن سینتیک کندتر در فرایند تجزیه خود نسبت به نوع B ($C_{15}H_{16}N_2O_2$)

مراجع

- [1] Kruger, J. "Uhlig's Corrosion Handbook 3", Wiley, USA, 2011.
- [2] Chen, Z.; Bobaru, F.; Journal of the Mechanics and Physics of Solids 78, 352-81, 2015.
- [3] Garcia-Arriaga, V.; Alvarez-Ramirez, J.; Amaya, M.; Sosa, E.; Corrosion Science 52(7), 2268-2279, 2010.
- [4] Videla, H.A.; Herrera, L.K.; International Microbiology 8(3), 169-180, 2005.
- [5] Finšgar, M.; Jackson, J.; Journal of laboratory automation 21(5), 632-641, 2016.
- [6] Chang, Y.J.; Chang, Y.T.; Hung, C.H.; Lee, J.W.; Liao, H.M.; Chou, H.L.; International Biodeterioration & Biodegradation. 95, 93-101, 2014.
- [7] Christodoulou, C.; Glass, G.; Webb, J.; Austin, S.; Goodier, C.; Corrosion Science 52(8), 2671-2679, 2010.
- [8] Li, X.; Xu, L.; Liu, Y.; Liao, T.; Li, M.; Cui, X.; Journal of Chinese Society for Corrosion and protection. 36(4), 306-312, 2016.
- [9] Mizutani, Y.; Kim, S.J.; Ichino, R.; Okido, M.; Surface and Coatings Technology 169, 143-146, 2003.
- [10] Ollik, K.; Rybarczyk, M.; Karczewski, J.; Lieder, M.; Applied Surface Science 499, 143914, 2020.
- [11] AlAbbas, F.M.; Bhola, R.; Spear, J.R.; Olson, D.L.; Mishra, B.; Int. J. Electrochem. Sci. 8, 859-871, 2013.
- [12] Salehifar, N.; Shabani Shayeh, J.; Ranaei Siadat, S.O.; Niknam, K.; Ehsani, A.; Kazemi Movahhed, S.; RSC Advances 5(116), 96130-96137, 2015.
- [13] Shayeh, J.S.; Norouzi, P.; Ganjali, M.R.; Wojdyla, M.; Fic, K.; Frackowiak, E.; RSC Advances. 5(102), 84076-84083, 2015.
- [14] Shayeh, J.S.; Norouzi, P.; Ganjali, M.R.; RSC Advances 5(26), 20446-20452, 2015.
- [15] Orazem, M.E.; Tribollet, B.; Electrochemical Society Interface 18, 3, 2019.

- [16] Fischer, D.A.; Vargas, I.T.; Pizarro, G.E.; Armijo, F.; Walczak, M.; *Electrochimica Acta.* 313, 457-467, 2019.
- [17] Amin, M.A.; Khaled, K.; Fadi-Allah, S.A.; *Corrosion Science* 52(1), 140-151, 2010.
- [18] McCafferty, E.; *Corrosion Science* 47(12), 3202-3215, 2005.

Kinetic and life span study of 5-bromo-2-(((1-hydroxybutan-2-yl)imino)methyl)phenol and 2-((2-((2-hydroxybenzylidene)amino)ethyl)amino)phenol as corrosion inhibitors, using new fast Fourier transform electrochemical techniques

Mohsen Markazi¹, Javad Shabani shayeh^{2,*}, Behnam Rasekh³

1. M.Sc. student of Protein Research Center, University of Shahid Beheshti, Tehran Iran.
2. Assistant Prof. of Protein Research Center, University of Shahid Beheshti, Tehran Iran.
3. Assistant Prof. of Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Abstract: Metal corrosion represents a significant cost to the industry. Detection and prevention are possible by use of various methods including electrochemical technics and corrosion inhibitors. In the present study, the performance of two types of inhibitors, 5-bromo-2-(((1-hydroxybutan-2-yl)imino)methyl)phenol ($C_{11}H_{14}BrNO_2$) and 2-((2-((2-hydroxybenzylidene)amino)ethyl)amino)phenol $C_{15}H_{16}N_2O_2$, was investigated in reducing corrosion rate of A106 Gr.b alloy steel used in oil pipelines in corrosive medium of 1M sulfuric acid. The comparison between these two inhibitors and the role of nitrogen in their performance and their life span were investigated by cyclic voltammetric electrochemical technique and fast Fourier transform method for data processing. It was found that the $C_{11}H_{14}BrNO_2$ inhibitor by having a slower kinetics in the decomposition process can stand longer and was more effective than the other corrosion inhibitor. This $C_{11}H_{14}BrNO_2$ inhibitor also has a much better performance in preventing carbon corrosion, despite having a lower nitrogen element in the structure because of its favorable spatial structure and better placement of "N" on the corroded metal surface.

Keywords: Corrosion, Steel, Corrosion inhibitors, Cyclic voltammetry, Electrochemist