

بررسی قرص متورال به عنوان بازدارنده‌ای مؤثر و جدید برای جلوگیری از خوردگی فولاد نرم در محیط اسیدی

فاطمه محمدی نژاد^۱، مهدی شهیدی زندی^{۲*}، سیدمحمدعلی حسینی^۳ و محمدجواد بهرامی^۴

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۶، ش.ص: ۱۴۶-۱۳۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۰۷)

چکیده

در این پژوهش اثر بازدارندگی قرص متورال بر خوردگی فولاد نرم در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار به روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی رویش بررسی شده است. بیشترین بازده بازدارندگی این دارو مربوط به غلظت ۳۰۰ ppm آن می‌باشد. با افزایش دما بازده بازدارندگی به طور محسوسی کاهش می‌یابد. اندازه‌گیری‌های حاصل از پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که بازدارنده از نوع مختلط بوده و با افزایش غلظت بازدارنده چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی در توافق با هم می‌باشند. بررسی هم‌دمای جذب سطحی متفاوت نشان داد که جذب بازدارنده بر روی سطح آلیاژ از هم‌دمای جذب لانگمویر پیروی می‌کند. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که پدیده جذب فرآیندی گرماده، خودبه‌خودی و همراه با کاهش آنتروپی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، فسفریک اسید، فولاد نرم، متورال.

^۱ - فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۲ - دانشیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

^۳ - استاد دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۴ - استادیار دانشگاه فرهنگیان استان کرمان

*-نویسنده مسئول مقاله: meshahidizandi@gmail.com

پیشگفتار

یکی از متداول‌ترین روش‌های کنترل خوردگی فلزات و آلیاژها، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی است. منظور از بازدارنده خوردگی، یک ماده شیمیایی است که هرگاه با غلظت‌های کم به یک محیط خوردنده اضافه گردد، می‌تواند به طور موثری واکنش فلز با محیط را کنترل کند، خوردگی را کاهش داده و یا از آن جلوگیری کند [۵]. بسیاری از بازدارنده‌های خوردگی که در محیط‌های خوردنده استفاده می‌شوند، ترکیبات آلی هستند. این ترکیبات حاوی اتم‌های نیتروژن، گوگرد، اکسیژن و حلقه‌های آروماتیک می‌باشند که باعث مکانیسم بازدارندگی می‌شوند [۶-۸]. مسمومیت‌های زیست محیطی توسط برخی بازدارنده‌های خوردگی آلی، باعث جستجو برای بازدارنده‌های خوردگی سبز به عنوان زیست تجزیه پذیر یا دوست‌دار محیط زیست شده است که حاوی فلزات سنگین و یا دیگر ترکیبات سمی نمی‌باشند [۹]. چندین ترکیب غیر سمی به عنوان بازدارنده خوردگی توسط برخی از محققان بررسی شده است که از جمله آن‌ها داروهای ضد باکتری و ضد قارچ می‌باشند [۱۰، ۱۱].

برخی از ترکیبات دارویی امکانات جالبی را برای بازدارندگی خوردگی ارائه می‌دهند که به دلیل حضور هترو اتم‌های گوناگون مانند نیتروژن، گوگرد و اکسیژن در ساختار آن‌ها می‌باشد و به دلیل استفاده ایمن، حلالیت بالا در آب و اندازه مولکولی مناسب، استفاده از این نوع ترکیبات بسیار مورد توجه قرار می‌گیرد [۱۲، ۱۳].

از آنجا که تاکنون در خصوص بررسی اثر داروی متورال به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد نرم در

محلول اسیدی پژوهشی انجام نشده است، در این مطالعه این دارو به عنوان بازدارنده‌ای مناسب برای کنترل خوردگی فولاد نرم در محلول اسید فسفریک مورد بررسی

قرار گرفته است. اثر بازدارندگی این دارو با به کارگیری روش‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شده است.

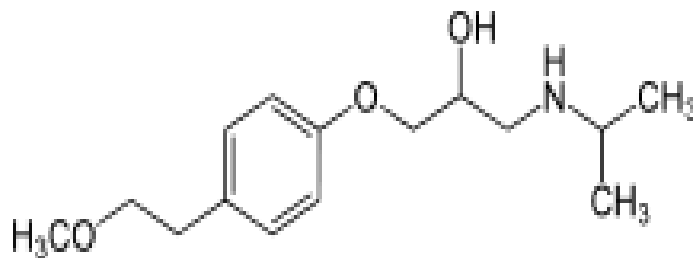
قرص متورال به عنوان داروی کنترل فشار خون شناخته شده است. ساختار مولکولی این دارو در شکل ۱ نشان داده شده است. در ساختار این دارو هترو اتم‌هایی نظیر اکسیژن و نیتروژن وجود دارد که به علت داشتن الکترون‌های ناپیوندی نقش مؤثری در بازدارندگی خوردگی دارند.

بخش تجربی

در این تحقیق از آلیاژ فولاد نرم (st37) استفاده شده است که ترکیب درصد اجزا آن در جدول ۱ آمده است.

ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppm از بازدارنده در فسفریک اسید ۰/۵ مولار تهیه شد. سپس جهت انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌هایی از جنس آلیاژ فولاد نرم st37 برش داده شد و در نهایت سطح الکتروود کار با درجات مختلف کاغذ سمباده (۴۰۰-۲۵۰) صیقلی و با آب مقطر و استن شستشو داده شده و در هوای محیط خشک گردید.

به منظور ارزیابی بازده بازدارندگی و عملکرد بازدارنده‌ها آزمایش‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام گرفت. در این آزمایش‌ها از یک سل دو جداره با سه الکتروود استفاده گردید. از الکتروود پلاتین صفحه‌ای به عنوان الکتروود کمکی، از الکتروود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود مرجع و از نمونه فلزی آماده شده به عنوان الکتروود کار استفاده شده است.



شکل ۱- ساختار مولکولی قرص متورال

جدول ۱- درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده آلیاژ فولاد نرم (st37)

عنصر	کربن	منگنز	فسفر	گوگرد	سیلیسیم	آهن
درصد وزنی	≥ 0.17	$\geq 1/4$	≥ 0.045	≥ 0.045	≥ 0.5	$\leq 97/84$

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

که R_o و R_i به ترتیب مقاومت‌های انتقال بار در غیاب و در حضور بازدارنده می‌باشند.

جهت انجام آنالیز دقیق‌تر نمودارهای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، نمودارهای بدست آمده با کمک مدار معادل نشان داده شده در شکل ۳ شبیه‌سازی شده و مورد ارزیابی قرار گرفت. در این مدار R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار و به جای خازن ایده‌آل، یک عنصر فاز ثابت (که رفتاری ما بین خازن و مقاومت دارد و برای پردازش بهتر طیف‌ها به کار می‌رود) جایگزین شده است که امپدانس آن به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۵]:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (2)$$

که A ضریب تناسب، ω فرکانس زاویه‌ای، $i^2 = -1$ و n ضریب خشنی سطح می‌باشد. زمانی که $n=1$ باشد عنصر فاز ثابت مانند یک خازن خالص عمل می‌کند.

ظرفیت لایه دوگانه را می‌توان از فرمول زیر به دست آورد [۱۶]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi\omega_{max}R_{ct}} \quad (3)$$

که C_{dl} ظرفیت لایه دوگانه، R_{ct} مقاومت انتقال بار و ω_{max} فرکانس نقطه‌ی اوج نمودار نایکوئیست است.

نتایج به دست آمده از منحنی‌های نایکوئیست در جدول ۲ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت بازدارنده تا ۳۰۰ ppm، مقاومت انتقال بار و بازده بازدارندگی افزایش یافته و همچنین ظرفیت لایه دوگانه کاهش می‌یابد که به دلیل جذب بازدارنده بر روی سطح آلیاژ می‌باشد.

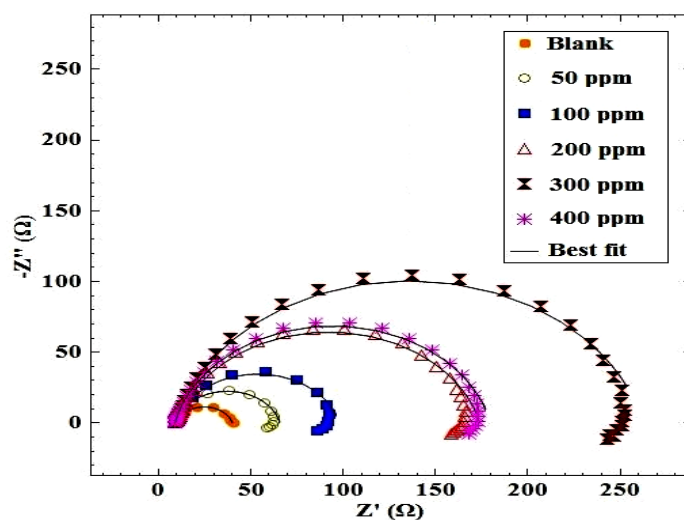
آزمایش‌های امپدانس در محدوده فرکانس ۱۰۰ mHz تا ۱۰۰ kHz و با دامنه نوسان ۱۰ mV و آزمایش‌های پلاریزاسیون تافل با محدوده پتانسیل اعمالی از -۲۰۰ تا +۲۰۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) و سرعت روبش ۱ mV/s انجام گرفت. نتایج با استفاده از نرم‌افزار NOVA1.9 تحلیل شد. همچنین آزمایش‌های پلاریزاسیون برای بررسی اثر دما در محدوده‌ی دمایی ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد در غیاب و حضور غلظت بهینه بازدارنده انجام شد. در نهایت به منظور بررسی ریخت شناسی سطح از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. در این روش، نمونه‌های فلزی 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 گردید و پس از شستن آن‌ها با آب مقطر و استن، توسط میکروسکوپ الکترونی عکس‌برداری صورت گرفت.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

به منظور بررسی عملکرد بازدارندگی قرص متورال بر خوردگی فولاد نرم در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار تست‌های امپدانس الکتروشیمیایی در حضور غلظت‌های متفاوتی از این دارو به عنوان بازدارنده استفاده شد. شکل ۲ نمودارهای نایکوئیست حاصل از این تست‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل آشکار است، در غلظت‌های ۵۰ تا ۳۰۰ ppm با افزایش غلظت بازدارنده به محیط اسیدی، قطر منحنی نایکوئیست افزایش پیدا کرده است که این سیر افزایشی در منحنی‌ها بیانگر افزایش مقاومت انتقال بار می‌باشد.

مقاومت انتقال بار از اختلاف امپدانس در فرکانس‌های بالا و پایین به دست می‌آید. بازده بازدارندگی را می‌توان از فرمول زیر به دست آورد [۱۴]:

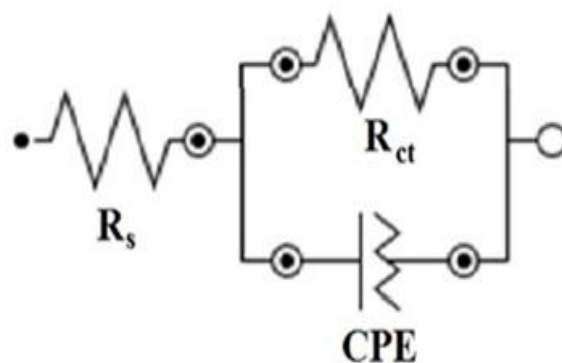


شکل ۲- منحنی‌های نایکوئیست فولاد نرم در محلول، در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای محیط

جدول ۲- پارامترهای به دست آمده از منحنی‌های نایکوئیست فولاد نرم در محلول، در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف

بازدارنده در دمای محیط

غلظت بازدارنده (ppm)	ظرفیت لایه دوگانه $C_{dl}/\mu F.cm^{-2}$	مقاومت انتقال بار $R_{ct}/\Omega.cm^2$	درصد بازدارندگی IE%
شاهد	۳۴۲	۲۹	---
۵۰	۲۲۰	۶۰	۵۱
۱۰۰	۱۴۶	۹۰	۶۸
۲۰۰	۸۱	۱۶۲	۸۲
۳۰۰	۴۴	۳۰۰	۹۰
۴۰۰	۱۳۶	۱۷۰	۸۳



شکل ۳- مدار معادل مورد استفاده جهت ارزیابی نمودارهای امپدانس

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

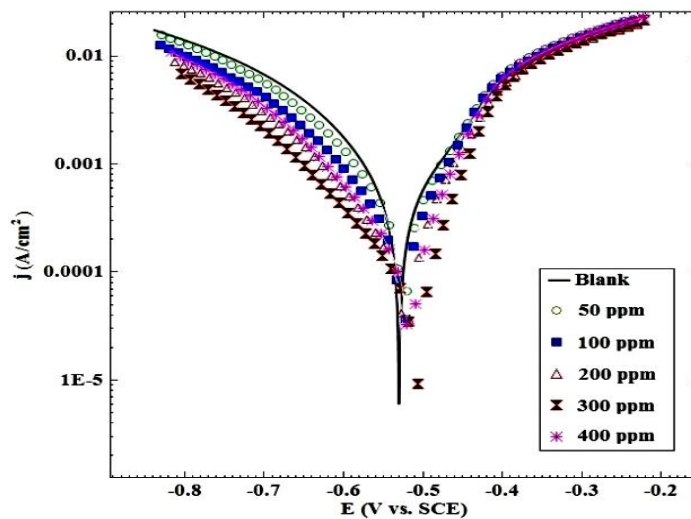
به منظور بررسی اثر غلظت بازدارنده بر خوردگی فولاد نرم در محیط اسیدی، آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در غلظت‌های مختلف بازدارنده انجام شد. بررسی‌ها نشان داد در این محیط با افزایش غلظت بازدارنده تا ۳۰۰ ppm بازده بازدارندگی افزایش ولی در غلظت‌های بالاتر بازده بازدارندگی کاهش یافت. شکل ۴، منحنی به دست آمده از این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. به منظور بررسی دقیق‌تر، آنالیز منحنی‌های پلاریزاسیون صورت گرفت. جدول ۳ پارامترهای الکتروشیمیایی شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (j_{corr}).

شیب تافل کاتدی (β_c)، شیب تافل آندی (β_a)، پوشش سطح (θ) و درصد بازده بازدارندگی ($IE\%$) حاصل از انجام تست‌های پلاریزاسیون را نشان می‌دهند.

بازده بازدارندگی از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۷]:

$$IE\% = \left(\frac{j_{corr} - j_{inh}}{j_{corr}} \right) \times 100 \quad (4)$$

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



شکل ۴- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد نرم در محلول، در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای محیط

جدول ۳- پارامترهای به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد نرم در محلول، در غیاب و حضور

غلظت بازدارنده (ppm)	غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای محیط					
	$j_{corr}/\mu A.cm^{-2}$	$-E_{corr}(vs SCE)m$	β_c/m V.d ec^{-1}	β_a/m V.dec -1	θ	$IE\%$
شاهد	۶۶۷	۵۳۱	۱۲۶	۱۷۳	---	---
۵۰	۲۹۲	۵۲۶	۸۳	۱۲۰	۰/۵۶	۵۶
۱۰۰	۱۹۳	۵۲۷	۶۹	۱۲۱	۰/۷۱	۷۱
۲۰۰	۱۲۲	۵۲۲	۷۱	۱۱۴	۰/۸۲	۸۲
۳۰۰	۶۳	۵۱۰	۴۷	۱۲۰	۰/۹۱	۹۱
۴۰۰	۱۱۰	۵۱۶	۵۷	۱۱۱	۰/۸۳	۸۳

صورت بازدارندگی مستقیماً متناسب با جزئی از سطح می‌باشد که توسط بازدارنده پوشیده شده است. برای جذب کامل $\theta=1$ می‌باشد. میزان پوشیدگی سطح برای مواد مختلف بر سطوح مختلف متفاوت می‌باشد، این موجب بوجود آمدن رفتارهای متفاوت می‌باشد [۲۰]. هم‌دمای جذبی متعددی برای بیان رفتار جذبی مواد مختلف بر سطوح مختلف معرفی شده‌اند؛ ولی معمولاً سه نوع هم‌دمای جذب، کل اطلاعات مربوط به جذب بازدارنده‌ها را پوشش می‌دهد. این سه نوع هم‌دمای لانگمویر، فرندلیچ و تمکین هستند. برای پیدا کردن نوع هم‌دما بایستی اطلاعات تجربی را با فرمول‌های ارائه شده مورد بررسی قرار داد.

در هم‌دمای لانگمویر منحنی C/θ بر حسب C (غلظت)، در هم‌دمای تمکین θ بر حسب $\ln C$ و در هم‌دمای فرندلیچ $\ln \left[\frac{C(1-\theta)}{\theta} \right]$ بر حسب θ رابطه خطی دارند [۲۱، ۲۲]. با بررسی هم‌دمای ذکر شده، هم‌دمای مناسب برای جذب بازدارنده متورال در محیط اسیدی از نوع هم‌دمای لانگمویر می‌باشد. شکل ۵ نمودار هم‌دمای جذب در دمای محیط و در حضور بازدارنده را نشان می‌دهد.

بررسی اثر دما

در ادامه آزمایشات، اثر دما بر خوردگی آلیاژ فولاد نرم در محدوده دمایی $25-55^\circ\text{C}$ در محیط فسفریک اسید در حضور غلظت 300 ppm از بازدارنده (غلظت بهینه) و همچنین در غیاب آن (محلول شاهد) مورد مطالعه قرار گرفت. منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به اثر دما در شکل‌های ۶ و ۷ و پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از آن‌ها در جدول ۴ گردآوری شده است.

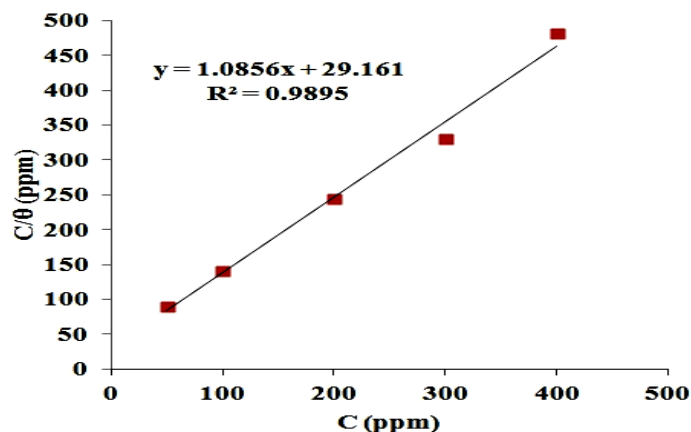
بررسی نمودارهای مربوط به اثر دما نشان می‌دهد که با افزایش دما تغییر جدی در مقدار پتانسیل خوردگی ایجاد نشده و تنها باعث افزایش جریان خوردگی می‌شود. افزایش دما، باعث افزایش سرعت واکنش‌های اکسیداسیون و احیا در سطح فلز می‌شود و از تشکیل یک فیلم منسجم توسط بازدارنده جلوگیری به عمل آورده، در نتیجه دسترسی یون‌های خورنده به سطح بیش‌تر شده و باعث افزایش جریان خوردگی می‌شود.

ملاحظه می‌شود که با افزایش بازدارنده به محیط، چگالی جریان خوردگی کاهش پیدا کرده است. کاهش چگالی جریان خوردگی با افزایش غلظت بازدارنده نشان دهنده جذب این بازدارنده بر روی فلز و تشکیل لایه محافظ بر روی سطح آن می‌باشد. به‌طور کلی اگر پتانسیل خوردگی به مقادیر فعال‌تر (منفی‌تر) جابه‌جا شود، بیانگر عملکرد بازدارنده به صورت کاتدی می‌باشد و تغییر در جهت مثبت، دلیل بر عملکرد آندی بازدارنده است. بازدارنده‌های مختلط معمولاً باعث تغییر قابل توجهی در پتانسیل خوردگی نمی‌شوند. بررسی منحنی‌های پلاریزاسیون در این پژوهش نشان می‌دهد که با افزایش غلظت بازدارنده در محیط اسیدی، جریان‌های آندی به مقدار جزئی بیش‌تر از جریان‌های کاتدی تحت تأثیر بازدارنده قرار گرفته‌اند و باعث تغییر جزئی پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر شده‌اند (حدود 20 mV). با این وجود به علت عدم تغییر جدی در پتانسیل خوردگی، عملکرد این بازدارنده به شکل مختلط می‌باشد. بالا رفتن بازده بازدارندگی در اثر افزایش غلظت بازدارنده، نشان از تشکیل لایه محافظ در غلظت‌های بالاتر می‌باشد [۱۸].

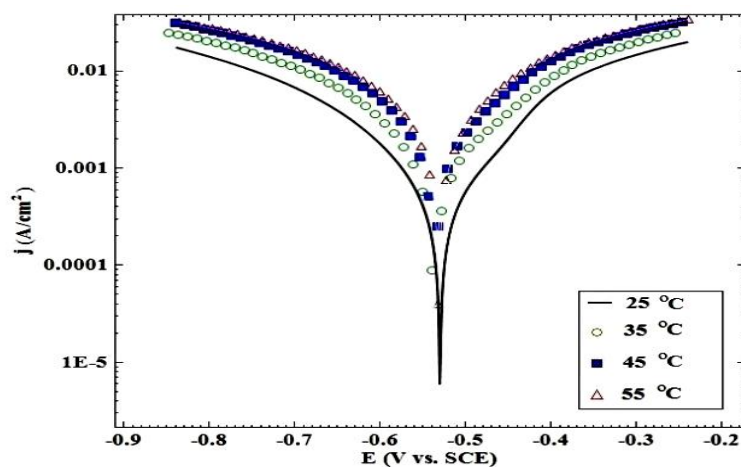
داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی با داده‌های حاصل از روش پلاریزاسیون تطابق خوبی با یکدیگر نشان می‌دهند. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که بررسی‌های حاصل از روش‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که اضافه کردن قرص متورال به محیط اسید فسفریک باعث کاهش خوردگی فولاد نرم می‌شود.

هم‌دمای جذب

هم‌دمای جذب مدل رفتار مولکول‌ها و همچنین مکانیسم عمل در فصل مشترک فلز-الکترولیت را توصیف می‌کنند. این هم‌دمای می‌توانند سرنخ‌های مهمی از طبیعت واکنش فلز و بازدارنده ارائه دهند. به طور کلی هم‌دمای جذب برای پیدا کردن ارتباط میان بازده بازدارندگی و پوشش سطح به کار می‌روند [۱۹]. کسری از مساحت سطح فلز که با بازدارنده پوشیده شده (θ) دچار خوردگی نمی‌شود و خوردگی در کسری از سطح فلز صورت می‌گیرد که عاری از بازدارنده باشد ($1-\theta$). در این



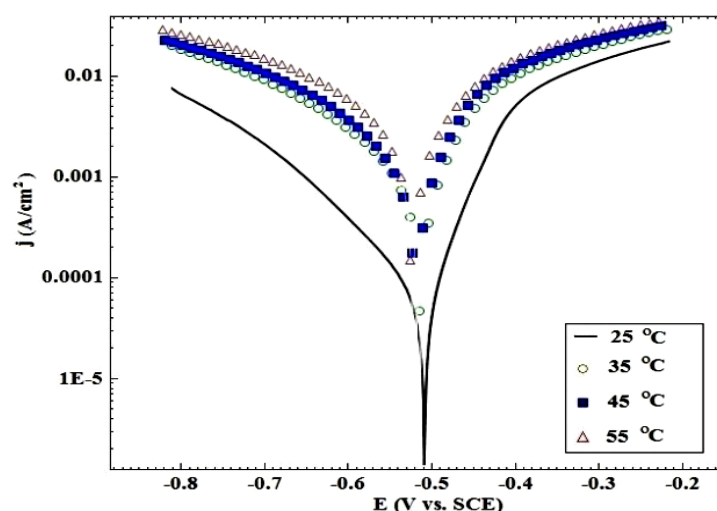
شکل ۵- نمودار جذب لانگمویر روی سطح آلیاژ فولاد نرم در دمای محیط و در حضور بازدارنده متورال



شکل ۶- منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد نرم در محلول شاهد در دماهای مختلف

جدول ۴- پارامترهای به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای فولاد نرم در محلول شاهد و غلظت بهینه از بازدارنده

در دماهای مختلف			
T (°C)	$j_{corr}/\mu A.cm^{-2}$	$-E_{corr} (vs SCE)/mV$	IE%
شاهد			
۲۵	۶۶۷	۵۳۱	-
۳۵	۹۷۸	۵۳۸	-
۴۵	۱۷۰۱	۵۳۶	-
۵۵	۲۲۵۲	۵۳۲	-
بازدارنده			
۲۵	۶۳	۵۰۹	۹۱
۳۵	۵۰۱	۵۱۴	۵۰
۴۵	۹۵۲	۵۱۹	۴۴
۵۵	۱۵۵۱	۵۲۴	۳۱



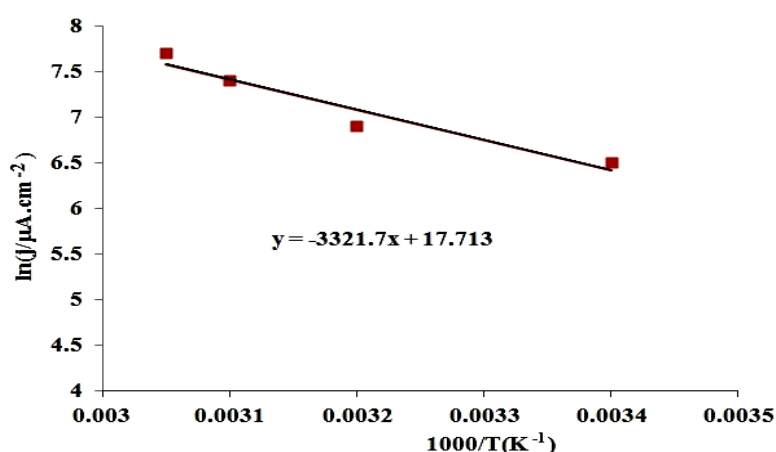
شکل ۷ - منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد نرم در دماهای مختلف، در حضور ۳۰۰ppm از بازدارنده

$$i_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

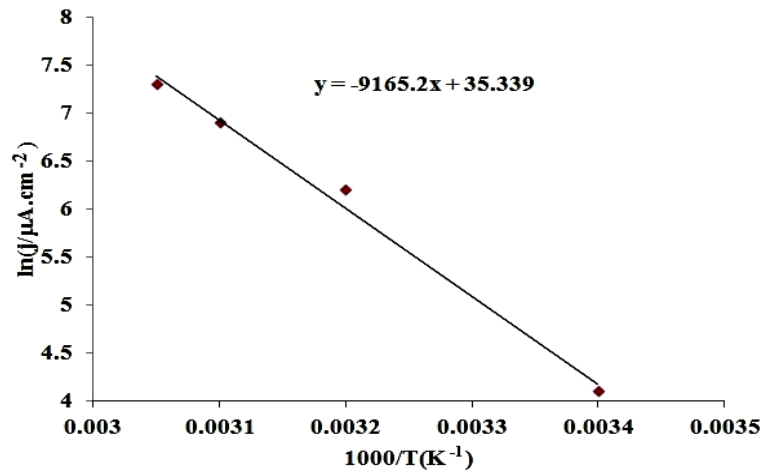
که در آن i_{corr} دانسیته جریان خوردگی، A فاکتور فرکانس، E_a انرژی فعال‌سازی واکنش حل شدن فلز، R ثابت عمومی گازها و T دما می‌باشد. مقدار انرژی فعال‌سازی از شیب منحنی $\ln i_{\text{corr}}$ در برابر $1/T$ تعیین شد (شکل‌های ۸ و ۹). انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای بازدارنده در جدول ۵ آورده شده است. مشاهده می‌شود با افزودن بازدارنده به محلول اسیدی، انرژی فعال‌سازی واکنش خوردگی فلز افزایش می‌یابد.

در صورتی که بازده بازدارندگی 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 تغییر محسوسی در بازده بازدارندگی ایجاد نشود، می‌توان گفت جذب بازدارنده از نوع شیمیایی است [۲۳]. بنابراین با توجه به اینکه در این تحقیق افزایش دما باعث کاهش میزان بازدارندگی در محیط شده است، پس جذب بازدارنده در این محیط بیشتر از نوع جذب فیزیکی است [۲۴].

وابستگی نرخ خوردگی به دما توسط معادله آرنیوس بیان می‌شود [۲۵]:



شکل ۸ - نمودار آرنیوس برای فولاد نرم در محلول شاهد (بدون بازدارنده)



شکل ۹- نمودار آرنیوس برای فولاد نرم در محلول و در حضور ۳۰۰ ppm از بازدارنده

که در آن T دما بر حسب کلوین، A یک ثابت وابسته، C غلظت بازدارنده، R ثابت عمومی گازها، ΔH_{ads}^0 گرمای جذب و θ پوشش سطحی ایجاد شده به وسیله ملکول‌های بازدارنده است. منحنی $\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ بر حسب $1/T$ برای غلظت بهینه از بازدارنده، در شکل ۱۰ برای محیط فسفریک اسید رسم شده است. شیب قسمت‌های خطی نمودار برابر $\left(-\frac{\Delta H_{ads}^0}{R}\right)$ می‌شود که از آنجا می‌توان برای محاسبه ΔH_{ads}^0 استفاده نمود.

به علاوه از رابطه (۸) می‌توان جهت تعیین ΔS_{ads}^0 استفاده نمود [۲۶]:

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (۸)$$

مقادیر کمیت‌های ترمودینامیکی و سینتیکی محاسبه شده در جدول ۵ ذکر گردیده است.

پارامترهای ترمودینامیکی

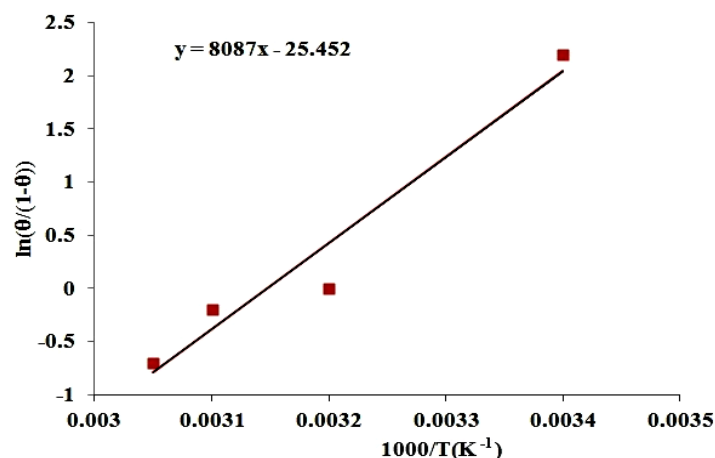
با رسم همدماهای جذب لانگمویر برای بازدارنده در محیط فسفریک اسید، عرض از مبدا این نمودار برابر $1/K_{ads}$ می‌باشد که K_{ads} ثابت تعادل جذب است. بعد از به دست آوردن K_{ads} ، با استفاده از رابطه زیر مقدار انرژی آزاد جذب به دست آمد:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (۶)$$

که در آن 55.5 بیانگر غلظت آب بر حسب مول بر لیتر است که در محلول‌های رقیق استفاده می‌شود [۲۴].

همچنین می‌توان از رابطه زیر جهت تعیین ΔH_{ads}^0 استفاده نمود [۲۳]:

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln A + \ln C - \frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} \quad (۷)$$



شکل ۱۰ - نمودار $\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ بر حسب $1/T$ در محلول، در حضور ۳۰۰ ppm از بازدارنده در دماهای مختلف

جدول ۵- پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی به دست آمده برای فولاد نرم در محیط‌های اسیدی مختلف در حضور و

غیاب بازدارنده

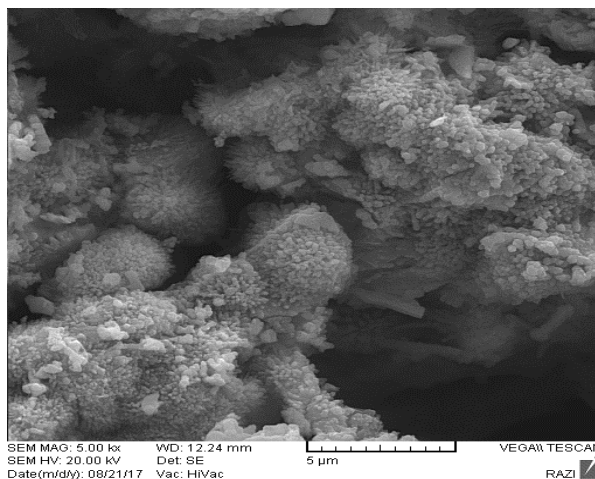
	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
شاهد	۲۷/۶۲	----	----	----
بازدارنده	۷۶/۲۰	-۶۷/۲۴	-۲۵/۸۷	-۰/۱۳۹

این بازدارنده بر روی آلیاژ، فرآیندی گرماده است. آنتروپی جذب سطحی محاسبه شده در حضور بازدارنده متورال در محیط فسفریک اسید، عددی کوچک و منفی به دست آمده که نشان دهنده کاهش بی‌نظمی در اثر جذب بازدارنده بر روی سطح آلیاژ است.

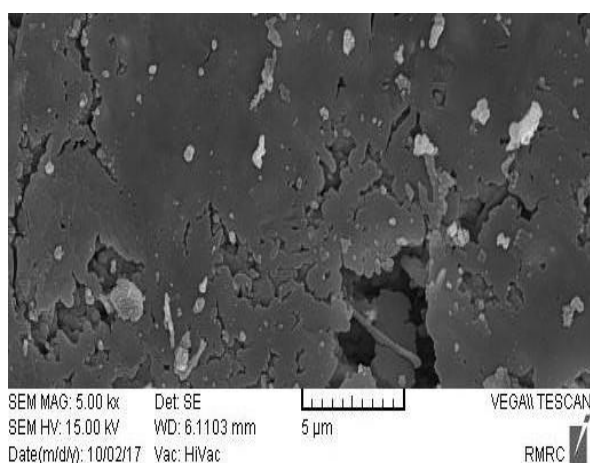
بررسی مورفولوژی سطح

شکل ۱۱ سطح فولاد نرم را در محیط فسفریک اسید، در عدم حضور بازدارنده (الف) و همچنین در حضور بازدارنده (ب) نشان می‌دهد. محصولات خوردگی از قبیل هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی به صورت اسفنجی و متخلخل بر روی سطح تشکیل شده‌اند. بازدارنده با ایجاد یک سد بر روی سطح فلز مانع از رسیدن یون‌های خورنده به سطح فلز می‌گردد، 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 می‌باشد که در سطح فلز ایجاد شده است. بنابراین می‌توان گفت که در حضور بازدارنده نیز مقداری خوردگی حفره‌ای اتفاق افتاده است. این تصاویر همچنین مهر تأییدی بر عملکرد صحیح بازدارنده متورال در محیط فسفریک اسید، در سطح آلیاژ می‌باشد که به وسیله ایجاد یک لایه محافظ قوی تا حدود زیادی از خوردگی سطح فلز جلوگیری نموده است.

با بررسی پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی موجود در جدول ۵ می‌توان به نتایج مهمی در خصوص عملکرد بازدارنده مورد نظر در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار دست یافت. بررسی انرژی فعال‌سازی خوردگی در حضور و غیاب بازدارنده نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی در حضور بازدارنده افزایش یافته است. افزایش انرژی فعال‌سازی خوردگی در حضور بازدارنده تأیید می‌نماید که بازدارندگی با پدیده جذب ارتباط تنگاتنگ دارد [۲۲]. انرژی آزاد جذب محاسبه شده برای بازدارنده در این محیط اسیدی مثبت‌تر از -40 kJ mol^{-1} می‌باشد که این در محدوده بین جذب فیزیکی-شیمیایی قرار می‌گیرد؛ اما در این مطالعه با توجه به اینکه افزایش دما به طور چشمگیری بر بازده بازدارندگی اثر گذاشته و در محیط اسیدی مورد مطالعه افزایش دما بازده بازدارندگی را به شدت کاهش داده است، گفته می‌شود که جذب این فرآیند عمدتاً از نوع فیزیکی است. باید در نظر داشت که پدیده جذب سطحی، تنها برای یک مولکول بیان نمی‌شود که بتوان آن را به صورت مطلق به شکل یک پدیده جذب فیزیکی یا شیمیایی مطرح نمود، بلکه برای انبوهی از مولکول‌های موجود باید طیف وسیعی از رفتار جذب را انتظار داشت، که در آن‌ها بعضاً جذب شیمیایی یا جذب فیزیکی غلبه دارد [۲۷]. مقدار انرژی آزاد جذب برای بازدارنده در این محیط اسیدی منفی می‌باشد که بیان‌گر خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب می‌باشد [۲۸]. مقادیر منفی آنتالپی جذب سطحی بازدارنده حاکی از آن است که جذب سطحی



الف



ب

شکل ۱۱- تصاویر SEM مربوط به آلیاژ فولاد نرم (الف) در محلول شاهد و (ب) در حضور بازدارنده

نتیجه گیری

است که فرآیند جذب بازدارنده متورال برای محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، خودبه خودی و گرماده می باشد و همچنین فرآیند جذب با کاهش آنتروپی همراه بوده است. حضور بازدارنده، باعث افزایش انرژی فعال سازی نسبت به عدم حضور بازدارنده شده است. افزایش دما، باعث ایجاد تغییر قابل توجهی در بازده بازدارندگی برای محیط اسیدی مورد مطالعه شده و بازده بازدارندگی را به شدت کاهش داده است که این مطلب نشان دهنده جذب فیزیکی بازدارنده بر سطح آلیاژ در محیط فسفریک اسید می باشد. به علاوه نتایج حاصل از بررسی های SEM تاییدی بر عملکرد جذبی بازدارنده و تشکیل لایه محافظ بر روی سطح می باشد.

به طور کلی نتایج نشان دادند که قرص متورال، بازدارنده مناسبی برای جلوگیری از خوردگی فولاد نرم در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار می باشد. داروی مورد بررسی، در این محیط اسیدی به صورت بازدارنده مختلط عمل کرده و افزایش غلظت بازدارنده تا یک غلظت معین جریان خوردگی را کاهش و درصد بازدارندگی را افزایش می دهد. مقادیر بازده بازدارندگی محاسبه شده از دو روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی با یکدیگر هم خوانی دارند. بررسی اثر دما نشان می دهد که با افزایش دما، جریان خوردگی افزایش یافته؛ ولی پتانسیل خوردگی تقریباً ثابت باقی می ماند. به طور کلی جذب بازدارنده در محیط اسیدی بر روی سطح آلیاژ از همدمای جذب سطحی لانگمویر پیروی می کند. همچنین مقادیر منفی ΔG_{ads}^0 برای این محیط، بیانگر این

References:

- ۱- زمانیان، ر. خوردگی و روش‌های کنترل آن. چاپ پنجم، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۹۱.
- ۲- گل‌عذار، م. ع. روش‌های بازرسی و نظارت بر خوردگی. چاپ دوم، انتشارات ارگان دانش، ۱۳۸۷.
- ۳- علی زاده طوسی، م. ت. خوردگی فلزات و جلوگیری از آن. چاپ دوم، انتشارات مهتاب، ۱۳۶۰.
- ۴- پاشایی فرد مقدم، ف. خوردگی فلزات و آلیاژها. چاپ اول، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۵۴.
- [5] Roberge, PR. Handbook of Corrosion Engineering, Mc. Graw-Hill Companies, New York, 1999.
- [6] Bahrami, MJ.; Hosseini, SM.; Pilvar, P. Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium. Corros. Sci. 2010, 52, 2793-2803.
- [7] Ashrafi, A.; Golozar, MA.; Mallakpour, S. EIS investigation of passive film formation on mild steel in oxalic acid solution. J. Appl. Electrochem. 2008, 38, 225-229.
- [8] Hosseini, SM.; Azimi, A. The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 1-methyl-3-pyridin-2-ylthiourea. Corros. Sci. 2009, 51, 728-732.
- [9] Ahamad, I.; Khan, S.; Ansari, KR.; Quraishi, MA. Primaquine: A pharmaceutically active compound as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. J. Chem. Pharm. Res. 2011, 3, 703-717.
- [10] Giacomelli, FC.; Amadori, MF.; Schmidt, V.; Spinelli, A. Inhibitor effect of succinic acid on the corrosion resistance of mild steel: electrochemical, gravimetric and optical microscopic studies. Mater. Chem. Phys. 2004, 83, 124-128.
- [11] Fouda, AS.; Mostafa, HA.; El-Abbasy, HM. Antibacterial drugs as inhibitors for the corrosion of stainless steel type 304 in HCl solution. J. Appl. Electrochem. 2010, 40, 163-173.
- [12] Obot, IB.; Obi-Egbedi, NO.; Umoren, SA. Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl. Corros. Sci. 2009, 51, 1868-1875.
- [13] Fouda, AS.; Al-Sarawy, AA.; Ahmed, FS. El-Abbasy HM. Corrosion inhibition of aluminum 6063 using some pharmaceutical compounds. Corros. Sci. 2009, 51, 485-492.
- [14] Bentiss, F.; Traisnel, M.; Lagrenee, M. The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. Corros. Sci. 2000, 42, 127-146.
- [15] Outirite, M.; Lagrenée, M.; Lebrini, M.; Traisnel, M.; Jama, C.; Vezin, H.; Bentiss, F. 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 2010, 55, 1670-1681.
- [16] Safizadeh, F.; Lafront, A.M.; Ghali, E.; Houlachi, G. An investigation of the influence of selenium on copper deposition during electrorefining using electrochemical noise analysis. J. Hydromet. 2012, Jan. 111, 29-34.
- [17] Elkadi L, Mernari B, Traisnel M, Bentiss F, Lagrenee M. The inhibition action of 3, 6-bis (2-methoxyphenyl)-1, 2-dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media. Corros. Sci. 2000, Apr. 42, 703-719.
- [18] Wang, L. Inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solution by

triazole derivatives. *Corros. Sci.* 2006, Mar. 48, 608-616.

[19] Zhang, DQ.; Cai, QR.; He, XM.; Gao, L.X.; Kim, G.S. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions. *Mater. Chem. Phys.* 2009, 114, 612-617.

[20] Do, DD. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics* : (With CD Containing Computer Matlab Programs). World. Sci. 1998.

[21] Qu, Q.; Hao, Z.; Li, L.; Bai, W.; Liu, Y.; Ding, Z. Synthesis and evaluation of Tris-hydroxymethyl-(2-hydroxybenzylideneamino)-methane as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid. *Corros.Sci.* 2009, 51, 569-574.

[22] Bouklah, M.; Hammouti, B.; Lagrenee, M.; Bentiss, F. Thermodynamic properties of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corros.Sci.* 2006, 48, 2831-2842.

[23] Golestani G.; Shahidi M.; Ghazanfari D.; Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in

HCl solution, *Appl. Surf. Sci.* 2014, 308, 347-362.

[۲۴] ا. فاضل، م. نصر اصفهانی، م. زنده دل، عملکرد بازاریابی لایه نازک خود مجتمع ایمیدازول مورد استفاده در پوشش هیبریدی آلی-معدنی برای جلوگیری از خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول اسیدی، فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین. 61-74 (2016) 6

[25] El Mehdi, B.; Mernari, B.; Traisnel, M.; Bentiss, F.; Lagrenee, M. Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Mate. Chem. Phys.* 2003, 77, 489-496.

[26] Zhang, QB.; Hua, YX. Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid. *Electrochim. Acta.* 2009, 54, 1881-1887.

[27] Vashi, RT.; Champaneri, VA. Toluidines as corrosion inhibitors for zinc in sulphamic acid. *Ind. J. Chem. Technol.* 1997, 4, 180-184.

[28] Qu, Q.; Hao, Z.; Jiang, S.; Li, L.; Bai, W. Synergistic inhibition between dodecylamine and potassium iodide on the corrosion of cold rolled steel in 0.1 M phosphoric acid. *Mat. Corros.* 2008, 59, 883-888.

