

## تهیه و بررسی بازدارندگی خوردگی پلی(اپی کلروهیدرین) دارای NTO و $P(OH)_2$ بر فولاد ساده کربنی در محیط هیدروکلریک اسید

فریبرز اتابکی<sup>۱</sup> و شهرزاد جهانگیری<sup>۲</sup>

۱. دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

۲. دانشجوی دکترا دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

دریافت: مرداد ۹۹ بازنگری: آذر ۹۹ پذیرش: آذر ۹۹

### چکیده

در این پژوهش ترکیب‌های ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری‌آزول-۵-اون (NTO) و  $P(OH)_2$  با استخلاف کلرید موجود در ترکیب پلی(اپی کلروهیدرین) (PECH)، جایگزین و بازده بازدارندگی این ترکیب‌ها برای فولاد غوطه‌ور در محیط یک مولار هیدروکلریک اسید بررسی شد. این ترکیب‌ها با روش‌های طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) و رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR) و تجزیه عنصری (CHN) و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) شناسایی شدند. همچنین، ویژگی ضدخوردگی این ترکیب در محلول اسیدی با آزمون‌های طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) و قطبش بررسی شده است. نتیجه‌ها نشان داد که نمونه حاوی NTO و  $P(OH)_2$  بیشینه مقدار بازدارندگی خوردگی را دارد. این بازده با افزایش غلظت بازدارنده در محلول اسیدی افزایش یافت که بیانگر غلبه سازوکار جذب در بهبود ویژگی بازدارندگی سامانه بود. همچنین، نتیجه‌های آزمون قطبش نشان داد که این بازدارنده‌ها در محیط اسیدی به صورت بازدارنده مخلوط عمل کرده و با جذب بر سطح فولاد در محیط خورنده هر دو واکنش آندی و کاتدی خوردگی را تحت تاثیر قرار دادند. نتیجه‌های به‌دست آمده از FE-SEM و EDS سطح نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول هیدروکلریک اسید با و بدون بازدارنده‌ها، موید نتیجه‌های به‌دست آمده از ارزیابی‌های الکتروشیمیایی است.

**واژه‌های کلیدی:** ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری‌آزول-۵-اون (NTO)، پلی(اپی کلروهیدرین) (PECH)، طیف‌سنجی رهنبدی

الکتروشیمیایی، قطبش

### مقدمه

می‌گیرد، محلول‌های اسیدی است که شامل واحدهایی مانند اسیدشویی، تولید اسیدها و خطوط انتقال اسیدها است. از این رو، مطالعه خوردگی و بازدارندگی خوردگی در این محیط‌ها اهمیت دارد [۱ تا ۳]. هیدروکلریک اسید از

خوردگی یکی از چالش‌های دنیای امروز است که با اقتصاد، ایمنی و محیط‌زیست گره خورده است. یکی از محیط‌هایی که فولاد در آن در معرض خوردگی شدید قرار

شود و جذب شیمیایی از این راه انجام پذیرد [۱۷ و ۱۸]. بنابراین، می‌توان پیش‌بینی کرد که یک ترکیب آلی هرچه ناجوراتم‌ها و حلقه‌های آروماتیک بیشتری داشته باشد، ویژگی بازدارندگی بیشتری نیز خواهد داشت [۱۹ و ۲۰]. در این راستا، پژوهش‌های بسیاری پیرامون تهیه ترکیب‌های آلی حاوی ناجوراتم‌ها و حلقه‌های آروماتیک بسیار برای دستیابی به بازده بازدارندگی بالاتر در محیط‌های اسیدی انجام پذیرفته است [۲۱ تا ۲۴]. در این زمینه پژوهش‌های بسیاری انجام پذیرفته است که در ادامه به برخی از این پژوهش‌ها اشاره شده است. در پژوهشی بنعلی<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۵] با جایگزین کردن گروه نفتیل<sup>۳</sup> به جای گروه فنیلی در مولکول دی‌فنیل‌تیواوره، به بررسی تغییر ویژگی بازدارندگی این ترکیب برای فولاد سردکار شده در محیط ۰/۵ مولار سولفوریک اسید پرداختند. نتیجه‌ها این پژوهش نشان داد که با افزودن ۰/۲ میلی‌مولار از بازدارنده حاوی گروه نفتیل به محلول اسیدی، بازده بازدارندگی تا حدود ۹۶٪ افزایش پیدا کرد. در پژوهشی دیگر راگمینی<sup>۴</sup> و همکارانش [۲۶] با افزودن گروه‌های متیل به ساختار شیمیایی ۵-(۲-متیل-۳،۴-دی‌بنزو[۱،۴]ایمیدازول-۱-یل)-متیل-۳،۴-اکسادی‌آزول-۲-تیول<sup>۵</sup> مشاهده کردند که با افزایش تعداد گروه‌های متیل در ساختار این بازدارنده آلی، بازده بازدارندگی آن در محلول ۰/۵ مولار سولفوریک اسید افزایش یافته است. این افزایش بازده می‌تواند به دلیل بزرگتر شدن مولکول این ترکیب آلی در اثر افزودن گروه‌های متیل بسیار بر ساختار شیمیایی آن باشد. در پژوهشی دیگر، دیوتا و همکارانش [۲۷] با جایگزینی گروه‌های فنیلی در ساختار ۲-فنیل‌بنزایمیدازول بازدارنده جدیدی تهیه کردند که بازده بازدارندگی فولاد غوطه‌ور در محیط ۱ مولار HCl را تا بیش

پرکاربردترین اسیدهایی است که در صنعت آبکاری، حلال‌سازی و اسیدشویی به کار برده می‌شود [۴ و ۵]. بنابراین، مطالعه خوردگی و رفتار بازدارندگی خوردگی در این محیط‌ها مهم است. یکی از ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش‌های جلوگیری از خوردگی به‌کارگیری ترکیب‌های آلی یا معدنی است که به بازدارنده‌های خوردگی موسوم هستند [۶]. این ترکیب‌ها با افزوده شدن در حد بسیار کم (چند ppm) به الکترولیت خورنده می‌توانند با سازوکارهای متفاوتی از خوردگی فلزها و آلیاژها جلوگیری به‌عمل آورند [۷ تا ۹]. بیشتر پژوهش‌ها در این زمینه پیرامون بازدارندگی خوردگی در محلول‌های اسیدی بوده است به‌علت اینکه در این محیط‌ها به‌طور معمول لایه اکسیدی ایجاد شده بر سطح فلز (لایه رویین) در الکترولیت حل و خوردگی آغاز می‌شود [۳ و ۱۰]. مهم‌ترین سازوکار بازدارنده‌ها در محلول اسیدی جذب فیزیکی و یا شیمیایی بر سطح فلز یا آلیاژ و ایجاد لایه‌های نانومتری بر سطح آن است. این لایه نازک از ترکیب‌های جذب‌شده بر سطح فلز موجب می‌شود که از حمله عوامل خورنده به اتم‌های قرار گرفته بر سطح فلز جلوگیری به‌عمل آید [۱۱]. این نوع جذب ناشی از انتقال بار و یا اشتراک الکترون بین مولکول بازدارنده و سطح فلز است. بنابراین، ساده‌ترین سازوکار بازدارندگی از راه جذب سطحی این ترکیب‌ها و انسداد مکان‌های فعال سطح است که موجب می‌شود از تماس سطح با محیط خورنده جلوگیری به‌عمل آید [۴ و ۱۲]. بازدارنده‌های آلی به‌طور معمول ناجوراتم‌های اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و فسفر دارند [۱۳ و ۱۴] و جذب شیمیایی از راه انتقال الکترون از این اتم‌ها به اوربیتال‌های خالی موجود در اتم‌های واقع بر سطح فلز اتفاق می‌افتد [۱۵] و [۱۶]. همچنین، وجود حلقه‌های آروماتیک در ساختار مولکولی بازدارنده‌های آلی می‌تواند منجر به اشتراک‌گذاری الکترون‌های π موجود در این حلقه‌ها با اوربیتال خالی فلزها

1. Passive layer

2. Benali

3. Naphthyl

4. Rugmini

### بخش تجربی

#### مواد مورد استفاده

در این پژوهش از فولاد ساده کربنی خریداری شده از شرکت فولاد مبارکه اصفهان استفاده شد. عناصر موجود در این فولاد در جدول ۱ گزارش شده است.

از ۹۰٪ افزایش داد. در این پژوهش، با جایگزینی ترکیب‌های ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری‌آزول-۵-اون (NTO) و  $P(OH)_2$  با کلرید موجود در ترکیب پلی (اپی کلروهیدرین) به بررسی ویژگی بازدارندگی این بازدارنده‌ها در محیط هیدروکلریک اسید پرداخته شد.

جدول ۱ عناصر موجود در فولاد ساده کربنی مورد استفاده

عنصر	Fe	V	Nb	Cu	Al	Ni	Si	P	Mn	Cr	S	C
درصد وزنی	مانده	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۱۱	۰/۰۵۴	۰/۲۷	۰/۰۱۳	۰/۰۱	۰/۱۹۲	۰/۰۰۶	۰/۰۰۶	۰/۰۵۳

حذف شدند. فرآورده پس از تبخیر فاز آلی و خالص‌سازی به دست آمد. در شکل ۱ طرحواره روش تهیه فرآورده PECH/NTO نشان داده شده است.

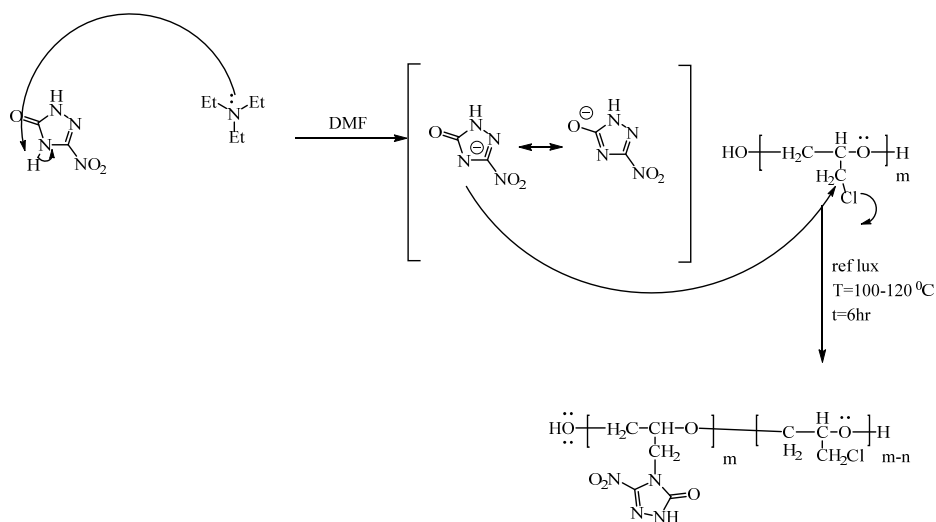
#### تهیه بازدارنده $PECH/NTO/P(OH)_2$

۰/۲ میلی‌مول فسفروس تری کلرید ( $PCl_3$ ) با ۵ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان به یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به چگالنده و دماسنج و قیف تزریق افزوده شد. سپس ۱/۵ میلی‌مول محلول PECH/NTO و ۶ میلی‌مول تری‌اتیل‌آمین قطره‌قطره به آن تزریق شد. مخلوط واکنش در دمای ۵- تا صفر درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از پایان تزریق مواد، مخلوط واکنش ۲ ساعت در دمای  $20^\circ C$  قرار گرفت. سپس ۲ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط واکنش تزریق شد و یک شبانه روز در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از آن، مخلوط به دست آمده به یک قیف جداکننده منتقل شد. لایه آلی ۳ بار با آب مقطر شسته شد و در پایان فرآورده مورد نظر از فاز آلی استخراج و خشک شد. مسیر کلی تهیه بازدارنده  $PECH/NTO/P(OH)_2$  در (شکل ۲) نشان داده شده است.

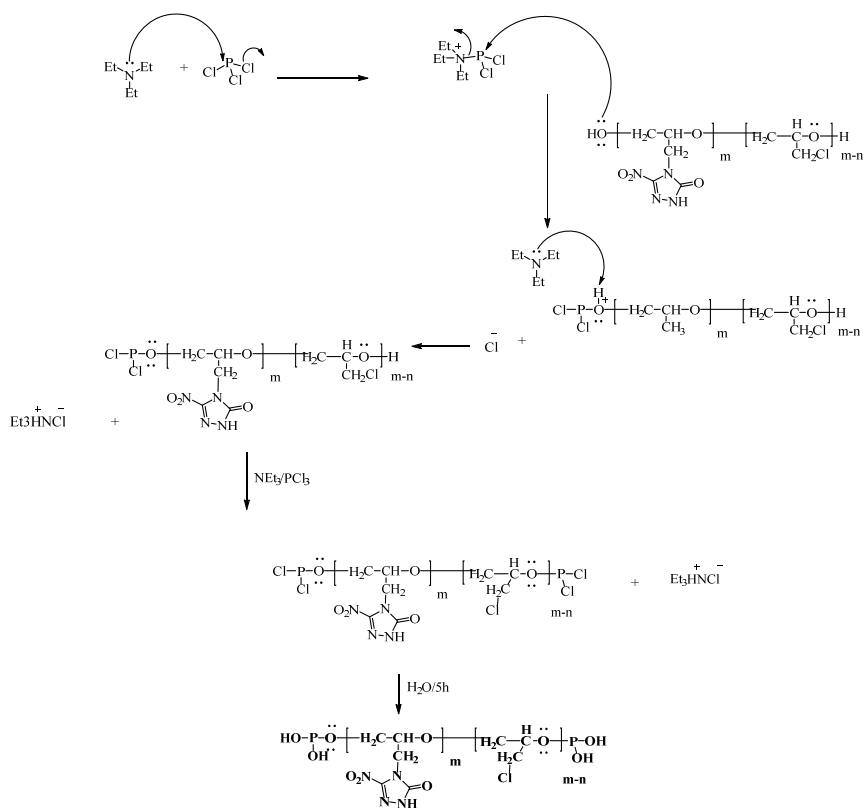
برای آماده‌سازی سطوح نمونه‌های فولادی، ابتدا سطح آن‌ها با سمباده‌های ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پرداخت و سپس با استون چربی‌زدایی شدند. برای بررسی‌های الکتروشیمیایی به جز ناحیه (۱ × ۱) سانتی‌متر، بقیه قسمت‌ها با مخلوط بی‌زوکس-کلیفونی پوشش داده شد. ترکیب‌های فسفروس تری کلرید ( $PCl_3$ )، ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری‌آزول-۵-اون (NTO) و پلی(اپی کلروهیدرین) (PECH) تولیدشده در دانشگاه صنعتی مالک اشتر و تری‌اتیل‌آمین ( $Et_3N$ ) و دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF) از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

#### تهیه بازدارنده PECH/NTO

۰/۱ میلی‌مول پلی(اپی کلروهیدرین) در ۵ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF) حل شد. سپس ۰/۱۵ میلی‌مول تری‌اتیل‌آمین و ۰/۱۵ میلی‌مول ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری‌آزول-۵-اون (NTO) به آن افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای  $100^\circ C$  تا  $120^\circ C$  با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس مخلوط واکنش به درون قیف جداکننده تزریق شد و NTO اضافی و حلال DMF با فاز آبی از فاز آلی



شکل ۱ طرحواره تهیه PECH/NTO



شکل ۲ طرحواره تهیه PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub>

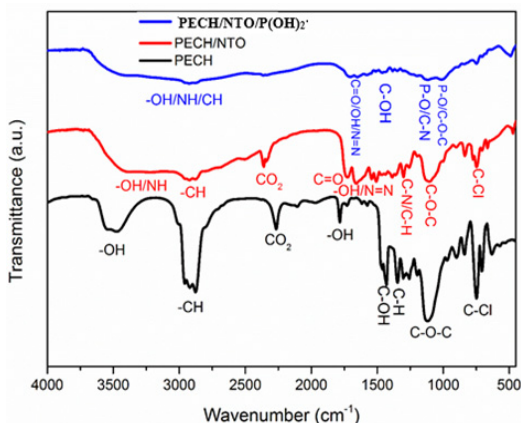
دستگاه‌های مورد استفاده

برای شناسایی ترکیب‌های آلی تهیه‌شده طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) به‌کارگرفته شد. طیف‌های FTIR با قرص‌های KBr از نمونه‌ها در گستره عدد موج  $400$  تا  $cm^{-1}$   $4000$  با دستگاه Pekin-Elmer spectrometer به‌دست آمد. همچنین، بررسی طیف‌های UV-Vis نمونه‌ها با دستگاه Hitachi U-3010 UV-Vis spectrophotometer در گستره طول موج  $200$  تا  $800$  نانومتر انجام شد. برای ریخت‌شناسی سطح فولاد پس از غوطه‌وری در محیط با و بدون بازدارنده از میکروسکوپ الکترونی پوشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA TESCAN مجهز به سامانه EDS استفاده شد. آزمون‌های قطبش تافل و رهنبدی برپایه سامانه سه الکترودی انجام و از الکترود اشباع کالومل به‌عنوان الکترود مرجع و از الکترود گرافیت به‌عنوان الکترود کمکی استفاده شد. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با پتانسیواستات/گالوانواستات مدل PARSTAT 2273 صورت گرفت. الکترود کار پیش از انجام آزمایش برای رسیدن به حالت پایدار  $20$  دقیقه در محلول قرار گرفت. برای آزمون قطبش پتانسیل در گستره  $-250$  میلی‌ولت از ناحیه کاتدی با نرخ  $1$  میلی‌ولت بر ثانیه، تا  $+250$  میلی‌ولت در ناحیه آندی حول مقدار پتانسیل مدار باز (OCP) پویش شد. همه آزمایش‌ها در دمای ثابت از راه کنترل دما با حمام آب انجام شد. مقاومت قطبش با شیب نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم جریان محاسبه شد. آزمون رهنبدی الکتروشیمیایی در گستره فرکانسی  $10$  میلی‌هرتز تا  $100$  کیلوهرتز با پتانسیل متناوب  $10$  میلی‌ولت حول پتانسیل مدار باز انجام شد. از نرم افزار ZsimpWin برای برآزش داده‌های آزمایشگاهی بر مدار معادل الکتروشیمیایی استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی ترکیب‌های تهیه‌شده

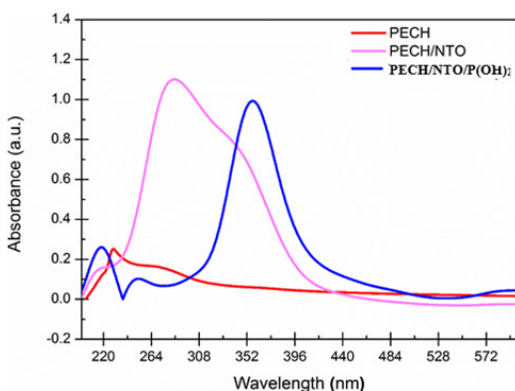
برای بررسی پیوندهای شیمیایی ایجادشده در ترکیب- های آلی تهیه‌شده، روش‌های FTIR، UV-Vis و NMR به‌کارگرفته شد. طیف‌های FTIR نمونه‌های PECH، PECH/NTO و  $PECH/NTO/P(OH)_2$  در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱ طیف‌های FTIR مربوط به نمونه‌های PECH، PECH/NTO و  $PECH/NTO/P(OH)_2$

در طیف FTIR نمونه PECH پیک واقع شده در عدد موج  $1780$  و  $3475$   $cm^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش کششی و خمشی پیوندهای O-H موجود در ساختار شیمیایی ترکیب مربوط است [۲۸ و ۲۹]. پیک‌های واقع شده در  $2876$  و  $2931$   $cm^{-1}$  نیز به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن پیوندهای C-H در این ترکیب آلی است [۳۰]. پیک‌های پدیدار شده در  $1123$ ،  $1348$  و  $1429$   $cm^{-1}$  نیز به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوندهای C-OH، خمشی پیوندهای C-H و کششی پیوندهای C-

برای تایید تشکیل موفقیت آمیز ترکیب آلی تهیه شده، طیف‌سنجی UV-Vis به‌کاربرده شده که نتیجه در شکل ۲ نشان داده شده است. برپایه این شکل، طیف UV-Vis مربوط به نمونه PECH دارای یک پیک در طول موج ۲۲۹ نانومتر و یک شانه در طول موج حدود ۲۲۷ نانومتر است که به ترتیب انتقال الکترونی  $\pi \rightarrow \pi^*$  گروه‌های Cl-C و انتقال الکترونی  $n \rightarrow \pi^*$  پیوندهای C-O را نشان می‌دهد [۳۱ و ۴۱]. در طیف مربوط به نمونه‌های PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> محل وقوع شدن پیک اول به طول موج‌های کمتری جابجا شده است که موید جایگزینی استخلاف‌های کلراید با ترکیبات نیتروژن دار و فسفر دار است. به علاوه در این دو نمونه پیک جدیدی در طول موج حدود ۳۵۰ نانومتر قابل مشاهده است که می‌تواند مربوط به انتقال الکترونی  $n \rightarrow \pi^*$  در پیوندهای N-O باشد [۴۲]. بنابراین، جایگزینی موفقیت آمیز شاخه‌های کلریدی در ترکیب‌های PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> با آزمون UV-Vis نیز قابل اثبات است.



شکل ۲ طیف‌های UV-Vis نمونه‌های PECH، PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub>

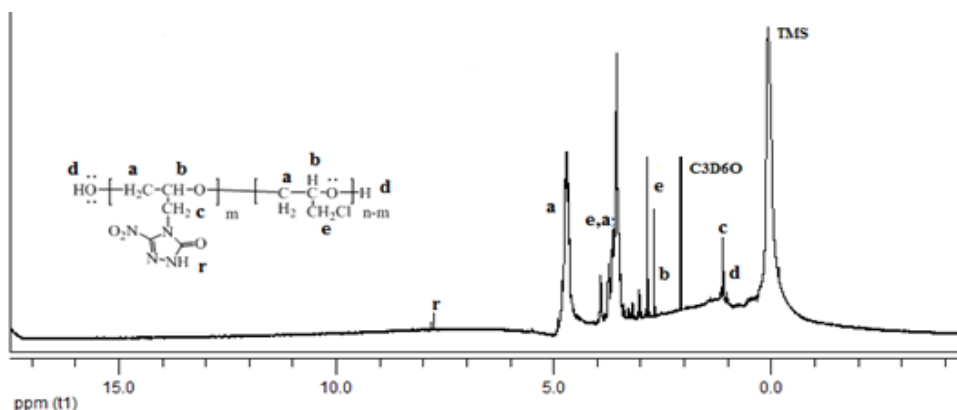
برپایه شکل ۳، طیف HNMR مربوط به نمونه PECH/NTO یک پیک در ناحیه ۷ تا ۷/۸ ppm مربوط به

O-C است [۳۱]. پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-Cl نیز در  $748 \text{ cm}^{-1}$  نمایان شده است [۳۲]. در طیف نمونه PECH/NTO، پیک پهن واقع شده در  $3000$  تا  $3800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای O-H و N-H است [۳۳]. ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H نیز موجب ایجاد پیک جذبی در  $2874$  و  $2920 \text{ cm}^{-1}$  شده است [۳۴]. پیک قرار گرفته در عدد موج  $1720 \text{ cm}^{-1}$  نیز می‌تواند به ارتعاش کششی پیوندهای C=O مربوط شود [۳۵]. پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای N=N، خمشی پیوندهای N-H و خمشی پیوندهای O-H در گستره عدد موج  $1380$  تا  $1680 \text{ cm}^{-1}$  قرار گرفته‌اند [۳۵ و ۳۶]. پیک واقع شده در  $3475 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N و ارتعاش خمشی پیوند C-H است [۳۷ و ۳۸]. وجود این پیک‌ها موید تشکیل پیوندهای نیتروژن دار در ساختار شیمیایی ترکیب آلی تهیه‌شده است. همچنین، پیک‌های واقع شده در  $744$  و  $1103 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-O-C و C-Cl است [۳۹].

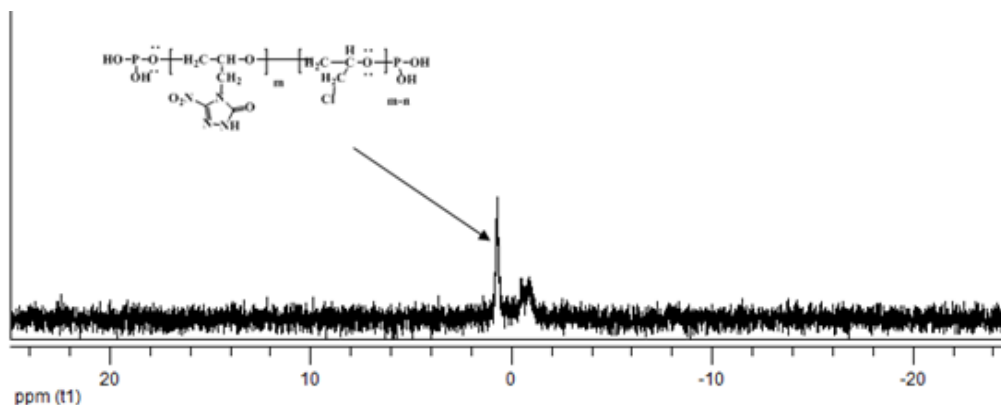
پیک بسیار پهن واقع شده در عدد موج‌های بالا در طیف FTIR مربوط به نمونه PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> بیانگر وجود تعداد بسیار زیاد پیوندهای X-H (مانند O-H، N-H و C-H) در ساختار شیمیایی این ترکیب آلی است [۱۶]. افزون‌بر آن، پیک واقع شده در عدد موج  $1700 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به ارتعاش کششی پیوندهای C=O و N=N و ارتعاش خمشی پیوند O-H مربوط باشد [۳۶]. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن P-O و همچنین، ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-N و C-O-C موجب ایجاد پیک‌های بسیار هم‌پوشانی کرده در گستره  $1000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1200 \text{ cm}^{-1}$  شده است [۴۰].

پیک ناحیه ppm ۱/۳ پروتون (d) مربوط به OH رانشان می‌دهد. برپایه شکل ۴، طیف PNMR مربوط به PECH/NTO/PCl<sub>3</sub> شکل‌گیری واسطه‌های متفاوت را نشان داده است در حالی که در پایان فرایند، فرآورده اصلی پیکی در ناحیه ppm ۰/۰۸۷ را نشان داده است.

پروتون (r)NH گروه تری‌آزول دارد. پیک ناحیه ppm ۳/۸ پروتون‌های (a,e) OCH<sub>2</sub> و CH<sub>2</sub>Cl گروه PECH/NTO و پیک ناحیه ppm ۲/۵ پروتون (b) مربوط به OCH متصل به گروه تری‌آزول را نشان می‌دهد. پیک ناحیه ppm ۱/۸ پروتون (c) مربوط به NCH<sub>2</sub> متصل به PECH و NTO و



شکل ۳ طیف HNMR نمونه PECH/NTO



شکل ۴ طیف PNMR نمونه PECH/NTO / P(OH)<sub>2</sub>

۳۸۰ مشاهده می‌شود که حداکثر تخریب آن نیز در دمای C° ۳۳۵ رخ داده است. وجود این پیک تخریبی به دلیل تجزیه پیوند اتری موجود در اسکلت بسیار است. برای ترکیب پلی(اپی کلروهیدرین) حاوی NTO سه مرحله کاهش وزن در گستره‌های ۱۶۰ تا C° ۲۵۰

بررسی و تفسیر تجزیه وزن‌سنجی گرمایی پلی(اپی کلروهیدرین) حاوی NTO با توجه به نمودار تجزیه وزن‌سنجی گرمایی مربوط به پلی(اپی کلروهیدرین) که در شکل ۵ آورده شده است، یک پیک تخریبی در گستره دمایی C° ۲۸۰ تا

تجزیه عنصری (CHNS) پلی(اپی کلروهیدرین حاوی NTO) داده‌های به‌دست آمده از تجزیه عنصری اطلاعات کمی مفیدی در مورد مقدار جایگزینی و قرارگیری گروه‌های موردنظر در ساختار بسیار را می‌دهد. مقدار نظری و درصد وزنی عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن برای پلی(اپی-کلروهیدرین) حاوی NTO در جدول ۲ آورده شده است. تفاوت درصد نظری و تجربی نیتروژن، بیانگر این است که ۲۴٫۲۶٪ از کلرهای موجود در ساختار پلی(اپی کلروهیدرین) با NTO جایگزین شده‌اند.

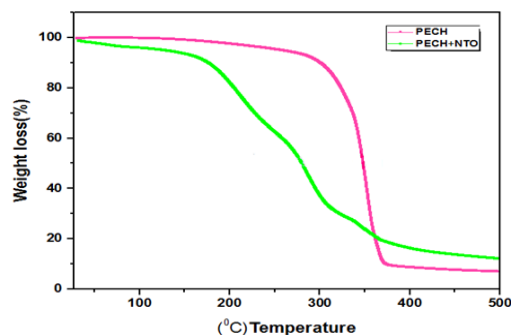
جدول ۲ نتیجه تجزیه عنصری بسیار تهیه‌شده PECH/NTO

تفاوت N نظری و عملی	N (wt %)		H (wt %)		C (wt %)	
	نظری	تجربی	نظری	تجربی	نظری	تجربی
۲۴٫۲۶٪	۳۰	۷٫۲۸	۶٫۸۸	۳٫۲	۴۷٫۹۷	۳۲

#### ارزیابی‌های الکتروشیمیایی

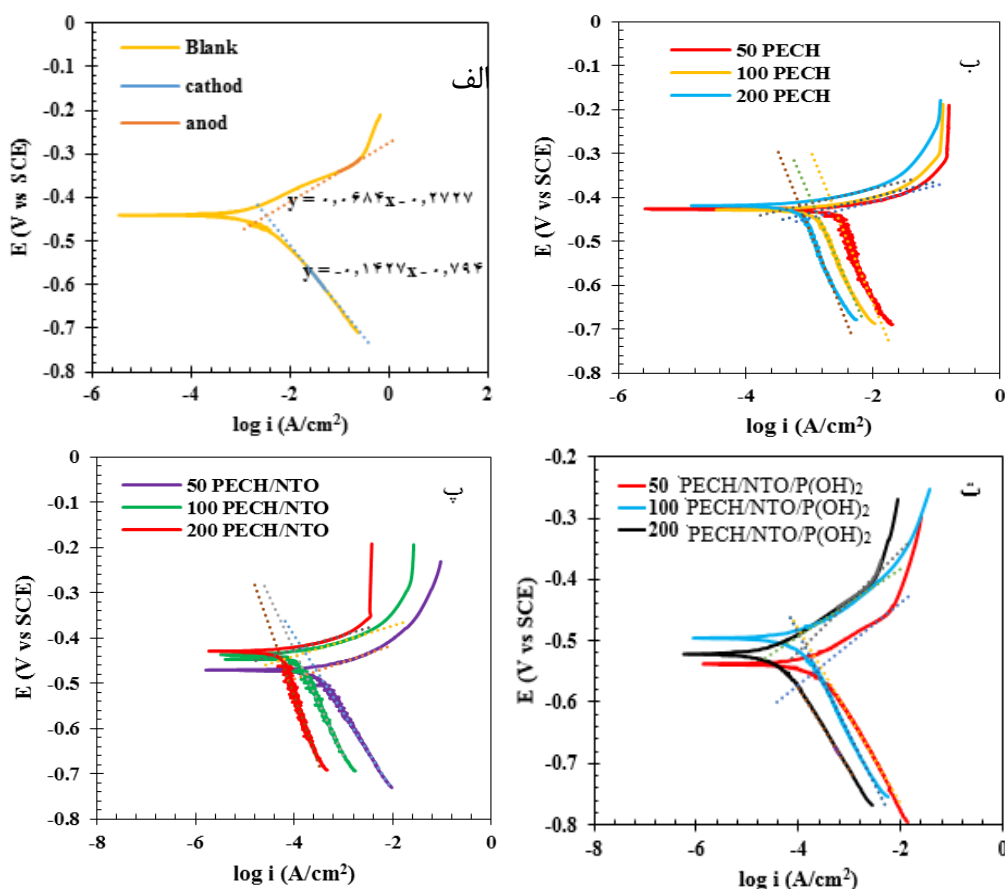
شکل ۶ نمودارهای قطبش کاتدی و آندی فولاد ساده کربنی غوطه‌ور در محلول ۱ مولار HCl در غیاب و در حضور غلظت‌های متفاوت (۵۰ ppm، ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm) از بازدارنده‌های PECH، PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> در دمای محیط را نشان می‌دهد.

و ۲۶۵ تا ۳۲۱ C° و ۳۳۹ تا ۴۲۶ C° دیده می‌شود. نخستین کاهش وزن با بیشینه ۱۶۶ C° مربوط به تجزیه و تخریب NTO و خروج گاز نیتروژن از ترکیب است و دومین کاهش وزن با بیشینه ۲۷۲ C° مربوط به خروج گروه نیترو از NTO است و سومین کاهش وزن با بیشینه ۳۳۷ C° در اثر تخریب پیوندهای اتری در اسکلت بسیار است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پلی(اپی کلروهیدرین) بیشترین پایداری گرمایی را دارد. کاهش وزن به میزان ۱۰٪ برای پلی(اپی کلروهیدرین) در دمای ۲۸۲ C° و برای پلی(اپی کلروهیدرین) حاوی NTO در دمای ۱۶۶ C° رخ داده است. با حضور ترکیب‌های نیتروژن‌دار و پرانرژی در پلی(اپی کلروهیدرین) سه شکست مشاهده می‌شود.



شکل ۵ نمودار آنالیز وزن‌سنجی گرمایی مربوط به PECH و PECH/NTO.





شکل ۶ نمودارهای قطبش فولاد ساده کربنی غوطه‌ور در محلول ۱ مولار HCl بدون بازدارنده (الف)، در حضور غلظت‌های متفاوت (۵۰ ppm، ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm) از بازدارنده PECH (ب)، در حضور غلظت‌های متفاوت (۵۰ ppm، ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm) از بازدارنده PECH/NTO (ج) و در حضور غلظت‌های متفاوت (۵۰ ppm، ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm) از بازدارنده PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> (ت)

در معادله ۱،  $i_{corr}^0$  و  $i_{corr}^i$  به ترتیب چگالی جریان خوردگی بدون و با حضور بازدارنده در محیط اسیدی است. همچنین، مقادیر مقاومت قطبش و نرخ خوردگی به ترتیب از معادله‌های ۲ و ۳ به دست آمده است.

$$R_p = (\beta_a \times \beta_c) / (2.303 \times i_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)) \quad (2)$$

$$CR = 0.0016 \times i_{corr} \times (M.W) / d \quad (3)$$

در جدول ۳ عامل‌های به دست آمده از برون‌یابی تافل مربوط به آزمون قطبش شامل پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ )، شیب شاخه‌های آندی ( $\beta_a$ ) و کاتدی ( $\beta_c$ )، مقاومت قطبش ( $R_p$ )، بازده بازدارندگی (IE %) و نرخ خوردگی (CR) گزارش شده است. مقادیر بازده بازدارندگی با معادله ۱ به دست آمده است.

$$IE \% = 100 \times (i_{corr}^0 - i_{corr}^i) / i_{corr}^0 \quad (1)$$

در معادله ۳، M.W و d به ترتیب جرم مولکولی و چگالی فلز در حال خورده شدن است.

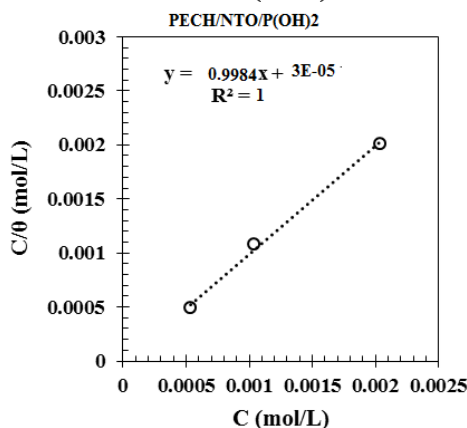
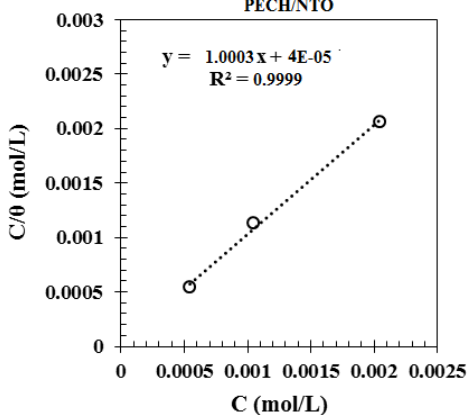
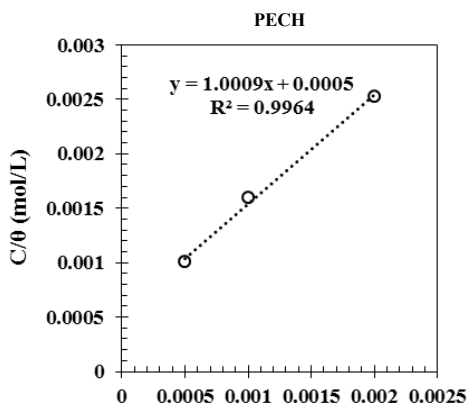
جدول ۳ عامل‌های به دست آمده از برون‌یابی تافلی شاخه‌های آندی و کاتدی در آزمون قطبش

CR (mmy)	% IE	$\beta_a$ (v.dec <sup>-1</sup> )	$-\beta_c$ (v.dec <sup>-1</sup> )	$E_{corr}$ SCE (V)	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	غلظت (ppm)	نمونه
۳۸,۵۱	-	۰,۰۶۸	۰,۱۴۳	-۰,۴۴	۵,۹۰	۳۳۹۲,۷۷	-	Blank PECH
۱۹,۳۸	۴۹,۶۷	۰,۰۳۶	۰,۳۵۲	-۰,۴۳	۸,۳۰	۱۷۰۷,۵۲	۵۰	
۱۴,۳۶	۶۲,۷۲	۰,۰۳۶	۰,۳۳۵	-۰,۴۲	۱۱,۱۶	۱۲۶۴,۷۹	۱۰۰	
۸,۰۵	۷۹,۱۹	۰,۰۳۴	۰,۳۶۱	-۰,۴۲	۱۹/۱۱	۷۰۵,۹۳	۲۰۰	
۲,۳۰	۹۴,۰۲	۰,۰۳۷	۰,۱۷۲	-۰,۴۷	۴۵,۱۵	۲۰۲,۸	۵۰	PECH/NTO
۱,۷۴	۹۵,۴۷	۰,۰۳۴	۰,۲۳۵	-۰,۴۳	۱۱۳,۵۷	۱۵۳,۵۶	۱۰۰	
۰,۶۷	۹۸,۲۶	۰,۰۳۱	۰,۳۰۳	-۰,۴۳	۳۴۴,۸۰	۵۸,۸۸	۲۰۰	
۲,۰۰	۹۴,۷۹	۰,۰۶۷	۰,۱۴۲	-۰,۵۴	۱۱۱,۸۵	۱۷۶,۷۰	۵۰	PECH/NTO/P(OH) <sub>2</sub>
۱,۱۵	۹۷,۰۰	۰,۰۵۵	۰,۱۶۳	-۰,۴۹	۱۷۵,۷۶	۱۰۱/۵۹	۱۰۰	
۰,۴۹	۹۸,۷۲	۰,۰۸۴	۰,۱۳۴	-۰,۵۲	۵۱۷,۸۸	۴۳,۳۹	۲۰۰	

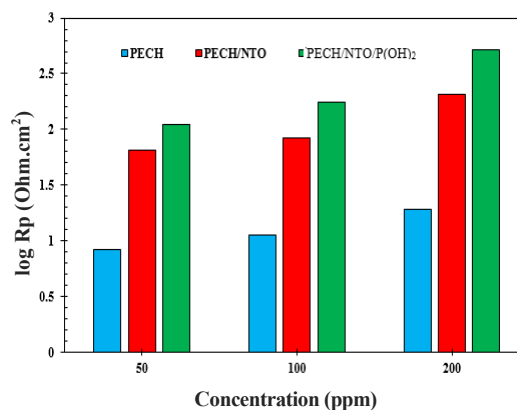
مربوط به مقاومت قطبش ترکیب‌های آلی مورد استفاده در شکل ۷ نشان داده شده است. برپایه شکل ۷ دیده می‌شود که مقاومت قطبش نمونه‌ها با افزایش غلظت بازدارنده‌ها افزایش یافته است. همچنین، مشاهده می‌شود که ترتیب افزایش مقاومت قطبش برای بازدارنده‌های مورد بررسی به صورت  $PECH < PECH/NTO < PECH/NTO/P(OH)_2$  است. هم‌دماهای جذب می‌تواند اطلاعات بنیادی از برهم‌کنش‌های بین مولکول بازدارنده و سطح فلز را در اختیار بگذارد. با توجه به اینکه فرایند بازدارندگی ترکیب‌های آلی تهیه شده به دلیل جذب مولکول این ترکیب‌ها به سطح فلز و در نتیجه پوشش‌دادن سطح است، بنابراین، مقدار پوشش‌دهی سطح را می‌توان به طور مستقیم به کارایی بازدارندگی ربط داد (معادله ۴).

با توجه به شکل ۶ و جدول ۳، هر دو شاخه آندی و کاتدی خوردگی الکتروود با افزایش غلظت بازدارنده تحت تاثیر قرار گرفته و چگالی جریان آن‌ها کاهش یافته است. بنابراین، افزودن این بازدارنده‌ها موجب کاهش انحلال آندی فلز و همچنین، به تاخیر افتادن واکنش کاهش هیدروژن (واکنش کاتدی) شد. فرایندهای الکتروشیمیایی بر سطح فلز بستگی به جذب بازدارنده دارد که این جذب به ساختار مولکولی بازدارنده مرتبط است. مشاهده می‌شود که بازدهی بازدارنده‌ها با افزایش غلظت افزایش می‌یابد که بیانگر جذب بیشتر مولکول‌های بازدارنده بر سطح و در نتیجه پوشش گسترده‌تر سطح با مولکول‌های ترکیب‌های آلی است. بنابراین، این ترکیب‌ها به عنوان بازدارنده‌های جذبی عمل می‌کنند. هیچ روند مشخصی در تغییرهای  $E_{corr}$  در حضور غلظت‌های متفاوت بازدارنده‌ها مشاهده نشد که این بیانگر حاکم بودن سازوکار بازدارندگی مختلط است. برای مقایسه بهتر عملکرد بازدارندگی این بازدارنده‌ها، نمودار ستونی

با یکدیگر نداشته‌اند [۴۳]. نتیجه‌های ترمودینامیکی به‌دست آمده با به‌کارگیری مدل لانگمویر در جدول ۴ گزارش شده است.



شکل ۸ تغییرهای  $C/\theta$  بر حسب غلظت بازدارنده برای بررسی مدل جذب لانگمویر



شکل ۷ تغییرهای مقاومت قطبش بازدارنده‌های PECH، PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> در غلظت‌های متفاوت

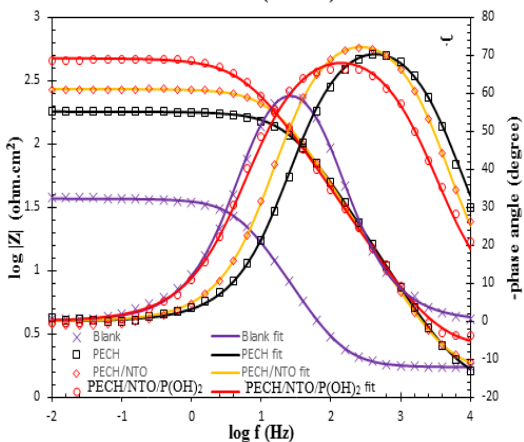
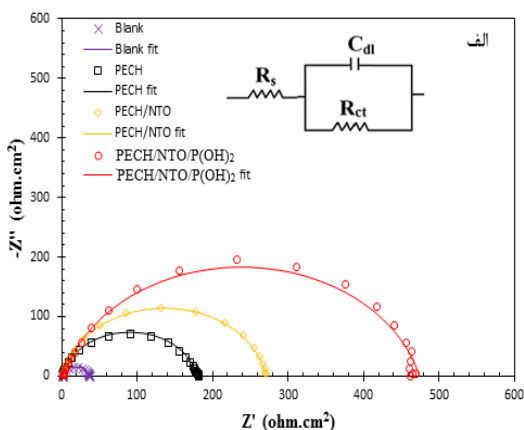
$$\theta = IE \% / 100 \quad (۴)$$

در معادله ۴،  $\theta$  پوشش‌دهی سطح و  $IE \%$  بازده بازدارندگی است. از مقادیر پوشش‌دهی سطح به‌دست آمده از اندازه‌گیری‌های آزمون قطبش برای به‌دست آوردن هم‌دمای جذب استفاده می‌شود. هم‌دمای جذب لانگمویر یکی از پرکاربردترین مدل‌های ترمودینامیکی است که معادله آن به‌صورت معادله ۵ بیان شده است.

$$KC = (1-\theta) / \theta \quad (۵)$$

که در آن،  $K$  و  $C$  به ترتیب مقدار ثابت جذب لانگمویر و غلظت بازدارنده است. در شکل ۸ تغییرهای  $C/\theta$  بر حسب غلظت بازدارنده برای بررسی مدل جذب لانگمویر رسم شده است. برپایه شکل ۸، در هر سه بازدارنده نمودارهای  $C/\theta$  بر حسب غلظت خطوط مستقیمی با شیب به تقریب واحد به‌دست آمده‌اند که نشان می‌دهد فرایند جذب از الگوی هم‌دمای جذب لانگمویر پیروی می‌کند. بنابراین، برپایه پیش‌فرض‌های مدل لانگمویر می‌توان ادعا کرد که جذب بازدارنده‌ها بر سطح به صورت تک لایه بوده، مناطق جذب تمایل یکسانی به جذب ترکیب‌های آلی داشته و مولکول‌های جذب‌شونده برهم‌کنشی

بازدارنده‌ها به عمل آمد که نتیجه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹ نمودارهای نایکوئیست (الف) و باد (ب) مربوط به فولاد غوطه‌ور در محیط اسیدی بدون بازدارنده و با ۲۰۰ ppm از بازدارنده‌های موردبررسی

شکل ۹-الف نمودار نایکوئیست فولاد ساده کربنی را در محلول یک مولار HCl بدون بازدارنده و با ۲۰۰ ppm از بازدارنده‌های PECH، PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> نشان می‌دهد. هر یک از نمودارها یک نیم‌دایره خازنی را نشان می‌دهد که مربوط به مقاومت انتقال بار و خازن لایه دوگانه الکتریکی است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، نمونه بدون بازدارنده نیم‌دایره‌ای با کمترین شعاع و

جدول ۴ نتیجه‌های به‌دست آمده از مدل هم‌دمای لانگمویر برای جذب بازدارنده‌های مورد مطالعه بر سطح فولاد

$\Delta G_{ads}$ (kJ/mol)	$K_{ads}$ (l/mol)	نمونه
-۲۸٫۴۹	۲۰۰۰	PECH
-۳۹٫۳۳	۲۵۰۰	PECH/NTO
-۳۵٫۷۵	۳۳۳۳٫۳	PECH/NTO/P(OH) <sub>2</sub>

در جدول ۴ مقدار  $\Delta G_{ads}$  از معادله ۶ به‌دست آمده است [۴۴].

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

که در آن، مقادیر R و T به ترتیب ثابت جهانی گازها و دمای مطلق (بر حسب کلوین) است مقادیر منفی  $\Delta G_{ads}$  در جدول ۳ بیانگر آن است که جذب بازدارنده‌ها بر سطح فولاد از نظر ترمودینامیکی فرایندی خودبه‌خودی است. همچنین، منفی‌تر بودن مقدار این عامل در نمونه PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> بیانگر آن است که سهولت جذب این بازدارنده نسبت به دو بازدارنده دیگر بیشتر است. افزون‌بر آن، مقادیر بالای به‌دست آمده برای  $K_{ads}$  نشان‌دهنده تمایل ترمودینامیکی بالای این بازدارنده‌ها به جذب بر سطح فلز است [۴۵]. می‌دانیم که اگر مقدار قدر مطلق  $\Delta G_{ads}$  به‌دست آمده برای یک جذب‌شونده بر جاذب مساوی یا کمتر از ۲۰ kJ/mol باشد، فرایند جذب یک فرایند فیزیکی و اگر این مقدار مساوی یا بیشتر از ۴۰ kJ/mol باشد، جذب شیمیایی سازوکار غالب جذب است [۴۶]. با توجه به مقادیر گزارش‌شده در جدول ۳، مشاهده می‌شود که مقدار قدر مطلق  $\Delta G_{ads}$  برای هر سه بازدارنده مقداری بین ۲۰ تا ۴۰ kJ/mol است که این به معنی حاکم بودن سازوکار جذب فیزیکی-شیمیایی در هر سه بازدارنده است. برای بررسی دقیق‌تر سازوکار بازدارندگی ترکیب‌های آلی تهیه‌شده، آزمون EIS بر فولاد غوطه‌ور در محیط اسیدی با و بدون

معادل مورد استفاده برای این مدل سازی در شکل ۹-الف نمایش داده شده است. در این مدار معادل،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار،  $Q_{dl}$  عنصر فاز ثابت مربوط به لایه دوگانه و  $R_s$  مقاومت محلول است. برای همخوانی صحیح مدار معادل با داده‌های آزمایشگاهی رهنبدی، لازم است از عنصر فاز ثابت به جای خازن ایده‌آل استفاده شود. علت این جایگزینی در بسیاری از موارد مربوط به ناهمگنی سطح در اثر زبری میکروسکوپی سطح الکتروود است. همخوانی داده‌های به دست آمده از آزمایش با داده‌های به دست آمده از مدل سازی الکتروشیمیایی در شکل ۹ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نتیجه‌های به دست آمده از مدل سازی با نتیجه‌های آزمایشگاهی به خوبی همخوانی دارد که این به معنای درستی نتیجه‌های به دست آمده از این مدل سازی است. نتیجه‌های به دست آمده از این همخوانی در جدول ۵ نشان داده شده است.

بازدارنده  $PECH/NTO/P(OH)_2$  نیم‌دایره‌ای با بیشینه شعاع را دارد. همچنین، پس از  $PECH/NTO/P(OH)_2$  برای فولاد غوطه‌ور در محیط حاوی  $PECH/NTO$  و  $PECH$  قطر شعاع نیم‌دایره کوچکتر می‌شود. این نتیجه نشان می‌دهد که حضور بازدارنده در محیط اسیدی مقاومت انتقال بار برای شروع و ادامه فرایند خوردگی را افزایش می‌دهد و بازدارنده  $PECH/NTO/P(OH)_2$  بیشینه مقاومت در برابر خوردگی را موجب می‌شود. همچنین، رهنبدی در کمترین بسامد (شکل ۹-ب) که نماینده مقاومت کلی سامانه در برابر خوردگی است نیز همین روند را برای بازدارنده‌های مورد بررسی نشان داده است. با توجه به تک قله‌ای بودن منحنی‌های باد-زاویه فاز می‌توان نتیجه گرفت که می‌بایست از مدار معادل تک ثابت زمانه برای مدل سازی الکتروشیمیایی داده‌های به دست آمده استفاده کرد. مدار

جدول ۵ نتیجه‌های به دست آمده از مدل سازی داده‌های آزمون رهنبدی بر مدار معادل الکتروشیمیایی تک ثابت زمانه

نمونه‌ها	$R_s$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$CPE_{dl}$ ( $S \cdot sec^n/cm^2$ )	$n$	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $F/cm^2$ )	$\eta$ (%)
شاهد	۱,۴۵	$8.89 \times 10^{-6}$	۰,۸۳	۳۵,۶	$1.41 \times 10^{-5}$	-
PECH	۱,۳۹	$6.98 \times 10^{-6}$	۰,۸۵	۱۷۹,۹	$1.36 \times 10^{-5}$	۷۹,۷
PECH/NTO	۲,۲۱	$7.69 \times 10^{-6}$	۰,۸۵	۳۰۴,۶	$1.06 \times 10^{-5}$	۸۸,۳
PECH/NTO/P(OH) <sub>2</sub>	۲,۲۸	$3.94 \times 10^{-6}$	۰,۸۷	۴۶۳,۴	$7.45 \times 10^{-6}$	۹۲,۳

همان‌طور که در جدول ۵ قابل مشاهده است ترتیب بیشینه مقاومت انتقال بار به صورت  $PECH/NTO/P(OH)_2 < PECH < PECH/NTO <$  شاهد است که این نتیجه، نتیجه‌های به دست آمده از آزمون قطبش را تایید می‌کند. همچنین، مشاهده می‌شود که با ترتیب گفته شده در بالا مقدار خازن لایه دوگانه کاهش می‌یابد. این کاهش ظرفیت خازن لایه دوگانه نشان می‌دهد که مولکول‌های بازدارنده جایگزین مولکول‌های آب بر سطح فلز می‌شوند. بنابراین، با توجه به کم‌تربودن ثابت دی‌الکتریک مولکول‌های آلی نسبت به مولکول‌های آب، کاهش ظرفیت خازن لایه دوگانه در اثر جذب بازدارنده بر سطح فولاد قابل توجیه است. همچنین، در

در جدول ۵ مقدار بازده بازدارندگی ( $\eta$  %) با معادله ۷ به دست آمده است.

$$\eta \% = 100 \times (R_{ct}^i - R_{ct}^0) / R_{ct}^i \quad (7)$$

که در آن،  $R_{ct}^i$  و  $R_{ct}^0$  به ترتیب مقاومت انتقال بار با و بدون حضور بازدارنده است. همچنین، ظرفیت خازن معادل لایه دوگانه الکتریکی ( $C_{dl}$ ) از معادله ۸ به دست آمده است.

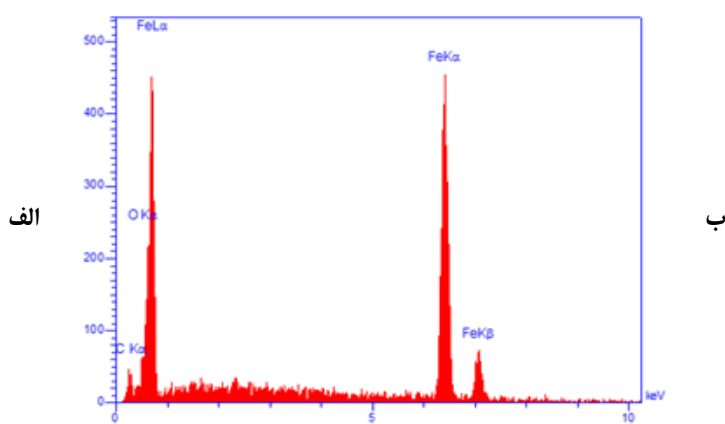
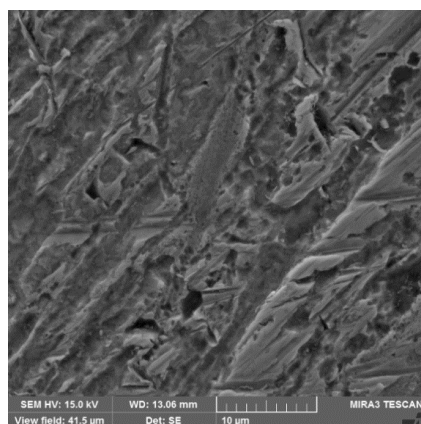
$$C_{dl} = CPE_{dl}^{1/n} \cdot ((R_s \cdot R_{ct}) / (R_s + R_{ct}))^{(1-n)/n} \quad (8)$$

۱۰-پ) مشاهده می‌شود که نایکناختی سطح کاهش یافته و سطح فولاد به نسبت صاف می‌شود. این به معنای کاهش شدت حمله عوامل خوردنده به سطح فولاد به دلیل ایجاد لایه-ای از فراورده‌ها برپایه بازدارنده مورد استفاده بر سطح الکتروده است. وجود عناصر کربن و کلر در طیف EDS (شکل ۱۰-۱) مویب جذب ترکیب آلی بر سطح فولاد است. با این وجود لایه تشکیل شده به دلیل ضخامت بسیار کم بازده بازدارندگی کمی ایجاد کرده است. در حضور بازدارنده PECH/NTO با توجه به افزایش ضخامت لایه ایجاد شده و تشکیل فیلمی به نسبت متراکم بر سطح فولاد، بازده بازدارندگی افزایش یافته است. در شکل ۱۰-۱-ث این فیلم بر سطح قابل مشاهده است و وجود عنصر نیتروژن در طیف EDS مربوط به این نمونه مویب تشکیل این فیلم محافظ است. در الکترولیت حاوی بازدارنده PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> تراکم لایه ایجاد شده بر سطح فولاد افزایش یافته است که این افزایش می‌تواند به دلیل وجود ناجوراتم فسفر در ساختار ترکیب این ماده باشد که در طیف EDS نیز قابل مشاهده است. افزایش تراکم فیلم ایجاد شده بازده بازدارندگی را افزایش داده و اثر محافظت‌کنندگی بیشتری از سطح فولاد داشته است.

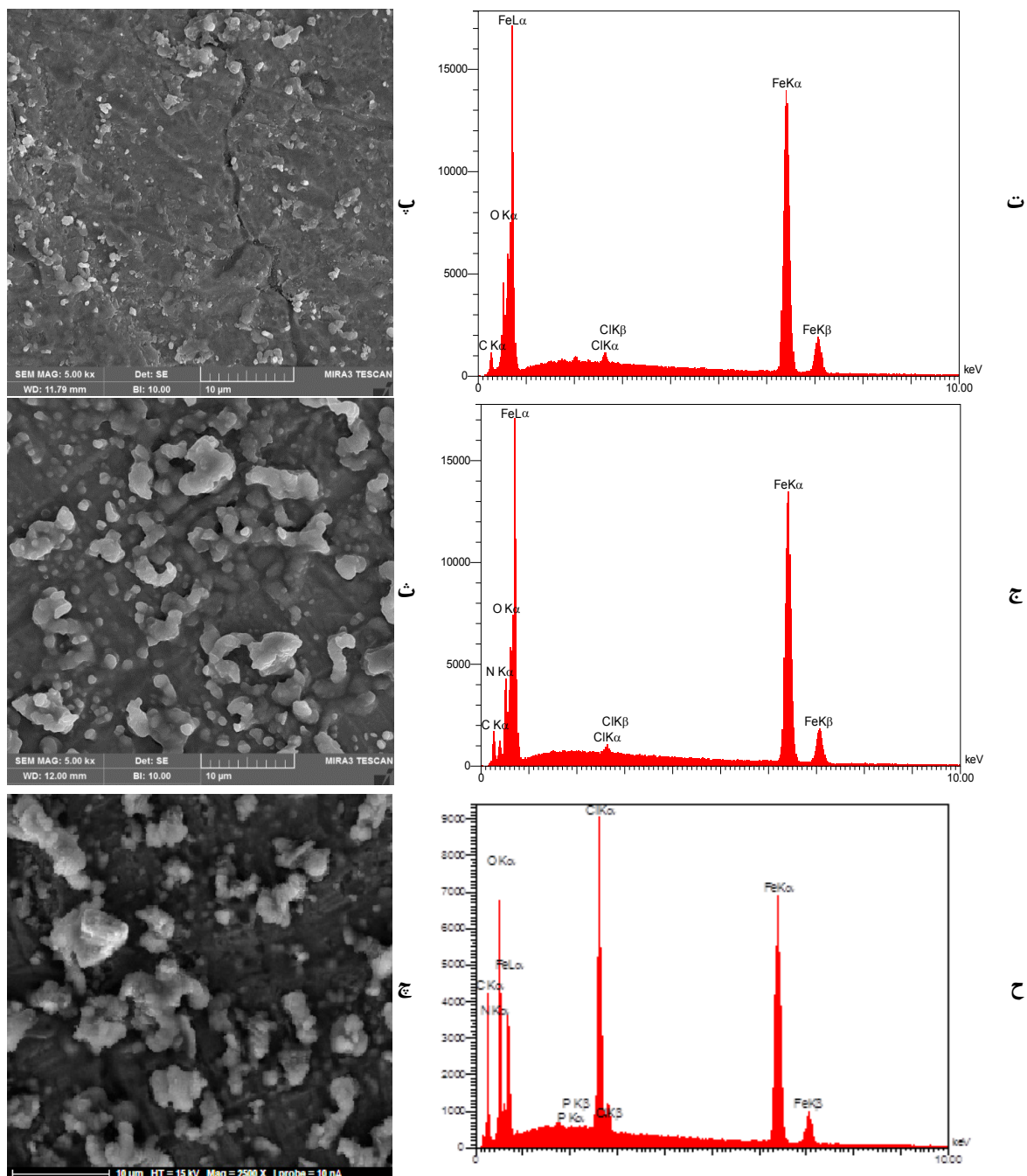
حضور بازدارنده با بازده بازدارندگی بالاتر، عامل توانی عنصر فاز ثابت (n) افزایش یافته است که نشان‌دهنده افزایش میزان همگنی و یکنواختی سطح در حضور این بازدارنده‌ها و نزدیک شدن ظرفیت عنصر فاز ثابت به حالت خازنی ایده‌آل است. افزایش مقاومت انتقال بار و کاهش میزان ثابت خازنی می‌تواند نمایانگر کاهش میزان خوردگی سطح فولاد در محلول اسیدی و بازدارندگی مناسب ترکیب‌های آلی تهیه شده باشد.

#### ریخت‌شناسی سطح

برای ریخت‌شناسی و تجزیه عنصری سطح نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول هیدروکلریک اسید حاوی و فاقد بازدارنده‌ها، بررسی سطحی با میکروسکوپ پوششی الکترونی گسیل میدان (FE-SEM) و آزمون EDS انجام شد (شکل ۱۰-۱). در شکل ۱۰-الف مشاهده می‌شود که فولاد غوطه‌ور در محیط اسیدی فاقد بازدارنده به شدت مورد حمله عوامل خوردنده موجود در الکترولیت قرار گرفته و سطحی به‌طور کامل غیریکنواخت و زبر ایجاد کرده است. نبود ناجوراتم‌ها در بازدارنده (طیف EDS در شکل ۱۰-ب) و نبود فراورده‌های جذب بازدارنده بر سطح فولاد، مویب نبود بازدارندگی در این نمونه است. با افزودن بازدارنده PECH به محلول (شکل



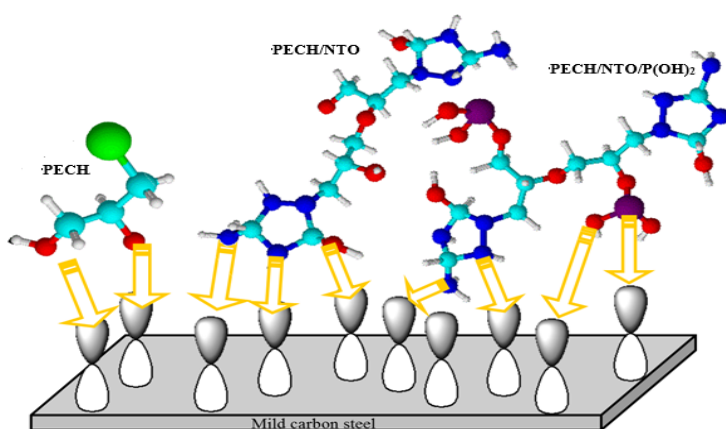
شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپی و طیف‌های EDS نمونه شاهد (الف و ب)، محلول حاوی بازدارنده PECH (پ و ت)، محلول حاوی بازدارنده PECH/NTO (ث و ج) و محلول حاوی بازدارنده PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> (چ و ح)



ادامه شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپی و طیف‌های EDS نمونه شاهد (الف و ب)، محلول حاوی بازدارنده PECH (پ و ت)، محلول حاوی بازدارنده PECH/NTO (ث و ج) و محلول حاوی بازدارنده PECH/NTO/P(OH) $_2$  (چ و ح)

بنابراین، کوچک بودن مولکول موجب پوشاندگی اندک سطح و تراکم کم لایه محافظتی بر سطح الکترود شده است. در محلول حاوی PECH/NTO افزایش قابل توجه تعداد ناجوراتمها، افزوده شدن ناجوراتم نیتروژن به ترکیب، وجود حلقه‌های حاوی کربن و نیتروژن و همچنین، بزرگتر شدن مولکول ترکیب شیمیایی تهیه شده، جذب شونده‌گی و در نتیجه داده است که اثر آن در نتیجه‌های آزمون‌های الکتروشیمیایی مشاهده شد. همان‌طور که گفته شد، ناجوراتم فسفر با توجه به داشتن چگالی الکترونی بالا می‌تواند به‌عنوان یک الکترون‌دهنده بسیار قوی عمل کرده و جذب سطحی بازدارنده را افزایش دهد. با افزودن بازدارنده PECH/NTO/P(OH)<sub>2</sub> به الکترولیت، وجود ناجوراتم فسفر موجب جذب شیمیایی مستحکم‌تر ترکیب تهیه شده بر سطح فولاد شد. این بهبود جذب در نتیجه‌های ترمودینامیکی به‌دست آمده از هم‌دمای جذب لانگمویر مشاهده شد. این بهبود جذب موجب افزایش مقاومت به خوردگی و تراکم فیلم رویین بر سطح فولاد شده است.

به‌طور کلی ثابت شده که بازده بازدارندگی یک بازدارنده به چهار عامل وابسته است. این عامل‌ها شامل تعداد و نوع ناجوراتم‌های موجود در بازدارنده، تعداد حلقه‌های بنزنی، اندازه مولکولی و حلالیت بازدارنده در محیط مورد استفاده است [۴۷]. بنابراین، با افزایش تعداد ناجوراتم‌ها و حلقه‌های بنزنی و همچنین، افزایش اندازه بازدارنده می‌توان بازده بازدارندگی ترکیب تولیدی را افزایش داد. همچنین، با افزایش چگالی الکترونی موجود بر ناجوراتم، جذب شیمیایی ترکیب آلی حاوی آن ناجوراتم افزایش می‌یابد. بنابراین، ترتیب بهبود ویژگی بازدارندگی در ترکیب‌های حاوی ناجوراتم‌های متفاوت به‌صورت، اکسیژن > گوگرد > نیتروژن > فسفر است. بنابراین، وجود فسفر در ترکیب آلی می‌تواند جذب شیمیایی آن ترکیب بر سطح فلزی را به صورت قابل توجهی افزایش دهد. در شکل ۱۱ طرحواره‌ای از سازوکار بازدارندگی ترکیب‌های آلی تهیه شده، نشان داده شده است. از شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که در نمونه PECH وجود دو ناجوراتم اکسیژن در ساختار این ترکیب آلی می‌تواند منجر به جذب آن بر سطح فولاد شود.



شکل ۱۱ طرحواره‌ای از سازوکار بازدارندگی ترکیب‌های آلی مورد مطالعه



## نتیجه گیری

ترکیب‌های تهیه‌شده با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR) و تجزیه عنصری (CHN) و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین، بازده بازدارندگی این ترکیب‌ها با آزمون‌های الکتروشیمیایی بررسی و مشاهده شد که با افزایش غلظت بازدارنده‌ها سازوکار جذب مقاومت به خوردگی افزایش پیدا کرد. نتیجه‌های آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان داد که ترتیب بازده بازدارندگی نمونه‌های تهیه‌شده به‌صورت  $PECH < PECH/NTO < PECH/NTO/P(OH)_2$  بود و بازدارنده‌ها، چگالی جریان هردو بخش آندی و کاتدی تافل را کاهش دادند. بنابراین، سازوکار بازدارندگی را می‌توان از نوع مختلط برشمرد. برپایه محاسبه‌های ترمودینامیکی جذب بازدارنده بر سطح به‌صورت فیزیکی-شیمیایی بود و از الگوی جذب لانگمویر پیروی کرده بود.

مقاومت انتقال بار در حضور بازدارنده‌ها افزایش و ظرفیت خازن لایه دوگانه الکتریکی کاهش یافت که نشان‌دهنده جایگزینی مولکول‌های بازدارنده به جای مولکول‌های آب جذب‌شده بر سطح الکتروود بود و مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس بیانگر جذب خودبه‌خودی مولکول‌های بازدارنده بر سطح بود. همچنین، از نتیجه‌های به‌دست آمده از FE-SEM و EDS مشاهده شد که فولاد غوطه‌ور در محیط اسیدی فاقد بازدارنده، به‌شدت مورد حمله عوامل خوردنده موجود در الکتروولیت قرار گرفت و سطحی به‌طور کامل غیریکنواخت و زبر ایجاد داشت. با افزودن بازدارنده به محلول، نایکنواختی سطح کاهش یافت و سطح فولاد به نسبت صاف شد. این به معنای کاهش شدت حمله عوامل خوردنده به سطح فولاد به‌دلیل ایجاد لایه‌ای از فراورده‌ها برپایه بازدارنده به‌کارگرفته شده بر سطح الکتروود بود که ترتیب بازدارندگی آن‌ها به صورت  $PECH > PECH/NTO > PECH/NTO/P(OH)_2$  بود.

## مراجع

- [1] Mousavi, M.; Mohammadalizadeh, M.; Khosravan, A.; Corros. Sci. 53, 3086-3091, 2011.
- [2] Jokar, M.; Farahani, T.S.; Ramezanzadeh, B.; J. Taiwan Inst. Chem. E. 63, 436-452, 2016.
- [3] Hamadi, L.; Mansouri, S.; Oulmi, K.; Kareche, A.; Egypt. J. Pet. 27, 1157-1165, 2018.
- [4] Chugh, B.; Singh, A.K.; Thakur, S.; Pani, B.; Pandey, A.K.; Lgaz, H.; Chung, I.M.; Ebenso, E.E.; J. Phys. Chem. C. 123, 22897-22917, 2019.
- [5] Mazhar, A.A.; Arab, S.T.; Noor, E.A.; J. Appl. Electrochem. 31, 1131-1140, 2001.
- [6] Saji, V.S.; Recent Patents on Corrosion Science. 2, 6-12, 2010.
- [7] Umoren, S.A.; Solomon, M.M.; Obot, I.B.; Suleiman, R.K.; J. Ind. and Eng. Chem. 76, 91-115, 2019.
- [8] Atabaki, F.; Jahangiri, Sh.; Sadati, Z.; Advanced Materials and Novel Coatings 6, 1669-1679, 2018.
- [9] Atabaki, F.; Jahangiri, Sh.; Pahnavar, Z.; Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 55, 1161-1172, 2019.
- [10] Shahmoradi, A.R.; Talebibahmanbigloo, N.; Javidparvar, A.A.; Bahlakeh, G.; Ramezanzadeh, B.; J. Mol. Liq. 304, 112751, 2020.
- [11] Verma, C.; Ebenso, E.E.; Bahadur, I.; Quraishi, M.A.; J. Mol. Liq. 266, 577-590, 2018.
- [12] Rani, B.E.A.; Basu, B.B.J.; Int. J. Corros. 2012, 1-15, 2012.
- [13] Atabaki, F.; Noorollahy Bastam, N.; Hafizi-Atabak, H.M.R.; Radvar, M.; Jahangiri, Sh.; IJCCE. 1, 2020.
- [14] Atabaki, F.; Jahangiri, Sh.; J. Appl. Chem.

- 11, 67-74, 2017.
- [15] Krim, O.; Messali, M.; Hammouti, B.; Elidrissi, A.; Khaled, K.; Salghie, R.; Lgaze, H.; Portug. Electrochim. Acta. 34, 213-229, 2016.
- [16] Javidparvar, A.A.; Naderi, R.; Ramezanzadeh, B.; J. Hazard. Mater. 389, 122135, 2020.
- [17] Loto, R.T.; Loto, C.A.; Fedotova, T.; Int. J. Electrochem. Sci. 7, 10763–10778, 2012.
- [18] Obot, I.B.; Obi-Egbedi, N.O.; Umoren, S.A.; Int. J. Electrochem. Sci. 4, 863–877, 2009.
- [19] Ahmed, S.K.; Ali, W.B.; Khadom, A.A.; Int. J. Ind. Chem. 10, 159–173, 2019.
- [20] Salman, M.; Ansari, K.R.; Haque, J.; Srivastava, V.; Quraishi, M.A.; Mazumder, M.A.J.; J. Heterocycl. Chem. 57, 2157–2172, 2020.
- [21] Al-Baghdadi, S.B.; Hashim, F.G.; Salam, A.Q.; Abed, T.K.; Gaaz, T.S.; Al-Amiery, A.A.; Kadhum, A.A.H.; Reda, K.S.; Ahmeda, W.K.; Results. Phys. 8, 1178–1184, 2018.
- [22] Ahmed, M.H.O.; Al-Amiery, A.A.; Al-Majedy, Y.K.; Kadhum, A.A.H.; Mohamad, A.B.; Gaaz, T.S.; Results. Phys. 8, 728–733, 2018.
- [23] Zhang, T.; Jiang, W.; Wang, H.; Zhang, S.; Mater. Chem. Phys. 237, 121866, 2019.
- [24] About, H.; El Faydy, M.; Benhiba, F.; Rouifi, Z.; Boudalia, M.; Guenbour, A.; Zarrok, H.; Lakhrissi, B.; Oudda, H.; Warad, I.; Zarrouk, A.; J. Bio. Tribo. Corros. 5, 1-15, 2019.
- [25] Benali, Y.H.O.; Larabi, L.; M.s Mekelleche, S.; J. Mater. Sci. 41, 7064–7073, 2006.
- [26] Ammal, P.R.; Prajila, M.; Joseph, A.; J. Environ. Chem. Eng. 6, 1072–1085, 2018.
- [27] Dutta, A.; Saha, S.K.; Adhikari, U.; Banerjee, P.; Sukul, D.; Eval. Prog. Plann. 2017.
- [28] Javidparvar, A.A.; Ramezanzadeh, B.; Ghasemi, E.; J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 61, 356–366, 2015.
- [29] Dong, Q.; Kumada, N.; Yonesaki, Y.; Takei, T.; Kinomura, N.; J. Ceram. Soc. Jap. 117, 881–886, 2009.
- [30] Javidparvar, A.A.; Ramezanzadeh, B.; Ghasemi, E.; Corros. 72, 761–774, 2016.
- [31] Javidparvar, A.A.; Naderi, R.; Ramezanzadeh, B.; Bahlakeh, G.; J. Ind. Eng. Chem. 72, 196–213, 2018.
- [32] Kumar Trivedi, M.; Pharm. Anal. Acta. 06, 1-5, 2015.
- [33] Javidparvar, A.A.; Naderi, R.; Ramezanzadeh, B.; J. Mol. Liq. 284, 415–430, 2019.
- [34] Yu, Y.H.; Lin, Y.Y.; Lin, C.H.; Chan, C.C.; Huang, Y.C.; Polym. Chem. 5, 1-49, 2014.
- [35] Parhizkar, N.; Ramezanzadeh, B.; Shahrabi, T.; J. Ind. Eng. Chem. 64, 1-49, 2018.
- [36] Bharanidharan, S.; Saleem, H.; Subashchandrabose, S.; Suresh, M.; Ramesh Babu, N.; Arch. Chem. Res. 01, 1-14, 2017.
- [37] Yang, Y.; Wang, J.; Zhang, J.; Liu, J.; Yang, X.; Zhao, H.; Langmuir. 25, 11808–11814, 2009.
- [38] Wang, H.; Xiao, Z.; Yang, J.; Lu, D.; Kishen, A.; Li, Y.; Chen, Z.; Que, K.; Zhang, Q.; Deng, X.; Yang, X.; Cai, Q.; Chen, N.; Cong, Ch.; Guan, B.; Li, T.; Zhang, X.; Sci. Rep. 7, 1-13, 2017.
- [39] Khoshtinat, K.; Barzegar, M.; Sahari, M.A.; Hamidi, Z.; J. Agr. Sci. Tech. 19, 97–111, 2017.
- [40] Kakiuti, Y.; Kida, S.; Quagliano, J.V.; Spectrochim. Acta. 19, 201–211, 1963.
- [41] Kunkely, H.; Vogler, A.; Inorg. Chem. Commun. 4, 692–694, 2001.
- [42] Zou, S.; Li, R.; Kobayashi, Liu, H. J.; Fan, J.; Chem. Comm. 49, 1906-1908, 2013.
- [43] Sheshmani, S.; Akhundi Nematzadeh, M.; Shokrollahzadeh, S.; Ashori, A.; Int. J. Biol. Macromol. 80, 475–480, 2015.
- [44] Khaled, K.F.; Amin, M.A.; J. Appl. Electrochem. 39, 2553–2568, 2009.
- [45] Mahdavian, M.; Ashhari, S.; Electrochim. Acta. 55, 1720–1724, 2010.
- [46] Touir, R.; Belakhmima, R.A.; Touhami, M.; Lakhrissi, L.; El Fayed, M.; Lakhrissi, B.; Essassi, El M.; J. Mater. Environ. Sci. 4(6), 921–930, 2013.
- [47] Ramezanzadeh, M.; Bahlakeh, G.; Sanaei, Z.; Ramezanzadeh, B.; Appl. Surf. Sci. 463, 1058–1077, 2019.

## Synthesis and study of corrosion inhibition poly(epichlorohydrin) containing NTO and P(OH)<sub>2</sub> on the mild steel in hydrochloric acid medium

Fariborz Atabaki<sup>\*1</sup>, Shahrzad Jahangiri<sup>1</sup>

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, Malek-ashtar University of Technology, Tehran, Iran.
2. PhD student of Organic Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, Malek-ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this way, the chlorine branches of poly(epichlorohydrin) (PECH) were substituted with 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO) and P(OH)<sub>2</sub> were replaced and The inhibitory efficiency of these compounds for immersed steel in hydrochloric acid medium has been investigated. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR) and Elemental analyzer (CHN) and thermo gravimetric analysis (TGA) and UV-visible were used to characterize the chemical composition of the synthesized organic compounds. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical polarization techniques were used to evaluate the corrosion inhibition performance of the organic inhibitors. The results of these studies showed that the sample containing NTO and P(OH)<sub>2</sub> had the highest amount of corrosion inhibition. Polarization results revealed that the corrosion inhibition efficiency in the inhibitor-containing samples was increased by increasing the concentration of the inhibitors in the corrosive electrolyte. Also, the results of the polarization test proved that these inhibitors acted as a mixed inhibitor in the acidic environment and by absorbing the steel surface in the corrosive environment, both the anode and cathode corrosion reactions were affected and the results of FE-SEM and EDS of the surface of the steel sample immersed in a solution of hydrochloric acid containing and without inhibitors, confirm the results of electrochemical evaluations.

**Keywords:** 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO), Poly(epichlorohydrin) (PECH), Electrochemical impedance spectroscopy, Polarization.