



## بررسی تأثیر بازدارنده پایه ایمیدازولین و مطالعه رفتار خوردگی فولاد X65 در محیط اسیدکلریک

عباس رجبی<sup>۱</sup>، مهدی بروجردنیا<sup>۱\*</sup>

۱. گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

\*نویسنده مسئول: m.boroujerdnia@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۳/۱۲

### چکیده

اسید کلریدریک در صنایع مختلف کاربرد دارد که یکی از کاربردهای آن در صنایع نفت و گاز جهت اسیدشویی بویلرها و اسیدکاری چاه‌های نفت است. در این پژوهش تأثیر ممانعت کننده پایه ایمیدازولین PL-464 بر روی فولاد میکروآلیاژی X65 در محلول اسید کلریدریک بررسی شده است. به همین منظور آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در غیاب و در حضور غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ ppm ممانعت کننده پایه ایمیدازولین در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد در محلول اسید کلریدریک انجام شد. نتایج این آزمون‌ها نشان داد که این ممانعت کننده از نوع جذبی و مکانیزم اثر آن جذب سطحی است. با افزایش دما، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا شده و راندمان بازدارندگی کاهش یافته است. همچنین با افزایش غلظت ممانعت کننده میزان خوردگی کاهش یافته است. درصد کاهش وزن ناشی از خوردگی با افزایش غلظت ممانعت کننده کاهش یافته است. نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نیز نشان داد که در محلول دارای ممانعت کننده نسبت به محلول بدون ممانعت کننده سطح فولاد صاف‌تر بوده که این امر نشان می‌دهد مولکول‌های ممانعت کننده با تشکیل یک لایه محافظ روی سطح فولاد از حل شدن فولاد در اسید جلوگیری می‌کند.

**کلمات کلیدی:** فولاد میکروآلیاژی X65، اسید کلریدریک، ممانعت کننده پایه ایمیدازولین

### مقدمه

پدیده خوردگی طبق تعریف، واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بین یک ماده، معمولاً یک فلز، و محیط اطراف آن می‌باشد، که به تغییر خواص ماده منجر خواهد شد. پدیده خوردگی در تمامی دسته‌های اصلی مواد، شامل فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد، اما وقوع آن در فلزات آنقدر شایع و فراگیر بوده و اثرات مخربی به جای می‌گذارد که هرگاه صحبت از خوردگی به میان می‌آید، ناخودآگاه خوردگی یک فلز به ذهن می‌رسد [۱]. عملاً کلیه محیط‌ها خورنده هستند، اما قدرت خوردگی آن‌ها متفاوت است. به‌طور مثال خوردگی در صنایع نفت بیشتر در اثر کلر، سدیم، گوگرد، اسید سولفوریک، کلریدریک و آب است تا به دلیل روغن، نفت و بنزین. درجه حرارت‌ها و فشارهای بالاتر معمولاً باعث ایجاد شرایط خوردگی شدیدتری می‌گردند. گاهی اوقات تغییرات جزئی در پروسه یا افزودن یک ماده جدید می‌تواند مسئله خوردگی را کاملاً دگرگون سازد. غالباً در صنایع فرآیندی، مواقعی پیش می‌آید که لازم است بعضی متغیرها و فاکتورهای سیستم را تغییر داد. عوامل مؤثر بر خوردگی شامل اثر اکسیژن و اکسید کننده‌ها، اثرات سرعت حرکت و اثر درجه حرارت می‌باشند. علاوه بر فاکتورهای محیطی و محیط خورنده، بعضی فاکتورهای فلزی و متالورژیکی نیز در آغاز و نرخ پیشرفت واکنش‌های خوردگی تأثیرگذار می‌باشند. به‌عنوان مثال مرزهای دانه، مرزهای دوقلوبی، ناخالصی‌ها و نابجائی‌ها می‌توانند به دلیل داشتن انرژی بالاتر نسبت به نقاط اطراف خود به صورت آند موضعی درآمده و سبب آغاز فرایند خوردگی گردند [۲ و ۳]. یکی از پرکاربردترین روش‌های حفاظت از خوردگی که در صنعت نفت و گاز به کار می‌رود استفاده از ممانعت کننده‌ها می‌باشد. ممانعت کننده‌ها موادی هستند که وقتی به مقدار کم به یک محیط خورنده اضافه می‌شوند سرعت خوردگی را کاهش می‌دهند. در واقع ممانعت



کننده‌ها یک کاتالیزور بازدارنده می‌باشند. ممانعت کننده‌ها که مواد آلی می‌باشند با تشکیل پوسته نازک و نفوذ ناپذیر روی سطح فولاد با ایجاد اختلال در یکی از واکنش‌های کاتدی یا آندی مانع از خوردگی می‌گردند [۴]. ممانعت کننده‌ها از نظر نوع فلز، محیط خوردنده، درجه حرارت و غلظت معمولاً منحصر به فرد هستند. در صورتی که غلظت ممانعت کننده کمتر از اندازه کافی باشد ممکن است خوردگی‌هایی مانند خوردگی موضعی تسریع یابد بنابراین اگر غلظت ممانعت کننده کمتر از مقدار کافی باشد، خسارت بیشتر از زمانی خواهد بود که ممانعت کننده بکاربرده نشده است و برای پرهیز از این خطر بایستی غلظت به طور متناوب تعیین گردد. بازدهی ممانعت کننده خوردگی ترکیبات آلی به خواص جذب آنها بستگی دارد. جذب نیز به حالت و ویژگی سطح فلز، به نوع محیط خوردنده و به ساختار شیمیایی ممانعت کننده بستگی دارد [۵ و ۶]. کاربرد مواد سورفاکتانت<sup>۱</sup> به‌عنوان ممانعت کننده خوردگی مؤثر، توجه بسیاری از محققین را جلب کرده است. مواد سورفاکتانت آلی پایه نیتروژن به‌عنوان ممانعت کننده خوردگی در صنایع نفت و گاز بدون اطلاع از مکانیزم بازدارندگی آنها به صورت موفقیت آمیز استفاده شده‌اند که در این میان ایمیدازولین‌ها<sup>۲</sup> برای ترکیبات مواد سورفاکتانت به‌طور گسترده استفاده می‌شود. PL-464 یک بازدارنده پایه ایمیدازولین و پایه آبی است که به‌صورت مواد سورفاکتانت روی سطح فولاد جذب شده و مانع خوردگی می‌گردد [۷]. نتایج اثر یکی از مشتقات جدید ایمیدازولین شامل متیل، فنیل، توسیل، دی هیدرو ایمیدازول بر فولاد کربنی P110 در محلول اسید کلریک ۱ مولار با استفاده از تست‌های اندازه‌گیری کاهش وزن، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که دی هیدرو ایمیدازول مانند یک ممانعت کننده از نوع مختلط عمل کرده و از ایزوترم جذب لانگ مویر پیروی می‌کند. آنالیز میکروسکوپ الکترونی برای بررسی سطح نمونه‌های فولاد کربنی استفاده شد که نشان دهنده حفاظت خوب از محلول سایشی بود [۸]. اثر ممانعت کننده خوردگی پایه ایمیدازولین را روی خوردگی فولادهای X70 و Q235 در محلول سدیم کلرید ۳٪ wt با دی اکسید کربن اشباع شده در غلظت‌های مختلف ممانعت کننده با استفاده از پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و کاهش وزن نشان داد بازدهی ممانعت کننده برای این نوع فولادها با غلظت‌های کافی ممانعت کننده به ترتیب به ۹۷/۸٪ و ۹۸/۶٪ رسید. فولاد Q235 در مقایسه با X70 بازدهی ممانعت کننده بیشتر و توانایی جذب قوی‌تری از خود نشان داد که این امر به دلیل مقدار بیشتر و توزیع همگن‌تر کاربیدها می‌باشد. جذب ممانعت کننده روی سطح فلز شامل ترکیبی از جذب فیزیکی و شیمیایی بوده و از ایزوترم جذب لانگ مویر پیروی می‌نمود [۹].

هدف از این تحقیق، بررسی تاثیر تغییر غلظت و دمای ممانعت کننده بر میزان خوردگی فولاد X65 در محیط اسید هیدروکلریدریک، تعیین غلظت بهینه ماده ممانعت کننده در پیشگیری یا کاهش خوردگی این نوع فولاد و بررسی تغییر مورفولوژی سطح فولاد در حضور و غیاب ممانعت کننده بود.

## روش کار

آماده سازی نمونه‌ها برای آزمون پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی

نمونه‌ها با ابعاد  $1 \times 1 \times 0.5$  سانتی‌متر با دستگاه برش داده شده و سپس سمباده‌زنی با سمباده‌های متفاوت از ۶۰ تا ۶۰۰ همانند شکل (۱) انجام شده است. یک سطح از هر نمونه با ابعاد  $1 \times 1$  سانتی‌متر انتخاب شده و بقیه سطوح هر نمونه با عایق پلیمری پوشیده شده است و سطح انتخابی بدون پوشش با الکل (اتانول) تمیز شده است. محلول اسید کلریدریک آماده شده را در سل الکتروشیمیایی قرار داده‌ایم. سل الکتروشیمیایی از سه الکتروود شامل الکتروود کاری (قطعه کاری)، الکتروود مرجع (از جنس نقره-نقره کلرید) و الکتروود کمکی (از جنس پلاتین) تشکیل شده است. برای تهیه اسید کلریدریک ۱ مولار، ۸۳ سی‌سی از اسید کلریدریک با خلوص ۳۷٪ در ۱ لیتر آب حل شده است. برای تهیه محلول دارای ۱۰۰ ppm ممانعت کننده، ۱ سی‌سی از ممانعت کننده را با اضافه کردن اسید کلریدریک به ۱۰۰ سی‌سی رسانده، مجدداً ۱ سی‌سی از محلول فوق را با اضافه کردن

<sup>1</sup> Surfactant

<sup>2</sup> Imidazoline



اسید کلریدریک به ۱۰۰ سی‌سی رسانیده گردید. برای تهیه محلول دارای ۱۵۰ ppm ممانعت‌کننده، مشابه روش فوق عمل کرده با این تفاوت که در مرحله دوم ۱/۵ سی‌سی از محلول را با اضافه کردن اسید کلریدریک به ۱۰۰ سی‌سی اضافه و برای تهیه محلول دارای ۵۰ ppm ممانعت‌کننده، ۵۰ سی‌سی از محلول ۱۰۰ ppm را جدا کرده و با اضافه کردن اسید به ۱۰۰ سی‌سی رسانده شد. ۱۲ آزمایش روی ۱۲ نمونه آماده شده انجام شد که متغیرهای آزمایش غلظت ماده ممانعت‌کننده و دمای انجام آزمون بوده است به این صورت که در دماهای ۲۵ و ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در هر دما نیز غلظت‌های ۰ و ۵۰ و ۱۰۰ و ۱۵۰ ppm از محلول ممانعت‌کننده استفاده شده است و میزان خوردگی فولاد از طریق آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس مورد مطالعه قرار گرفته است.



شکل ۱: نمونه فولاد X65 برای آزمون‌های امپدانس و پلاریزاسیون

منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌ها توسط دستگاه Auto Lab PG ST 302 N بدست آمد. نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه در محدوده  $\pm 500$  میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز بود. قبل از شروع آزمون، هر یک از نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه مشاهده گردید تا واکنش سطح نمونه‌ها با محلول به حالت پایدار برسد. نتایج به دست آمده با نرم افزار نووا ۱/۸ مورد تحلیل قرار گرفت. آزمون امپدانس به منظور به دست آوردن منحنی نایکوئیست<sup>۱</sup> و بُد<sup>۲</sup> در محدوده فرکانس ۱۰ کیلو هرتز تا ۱۰ مگا هرتز در پتانسیل مدار باز در موج سینوسی  $\pm 15$  میلی ولت انجام گرفت. قبل از آزمون هر نمونه به مدت ۶۰ دقیقه مشاهده گردید تا تغییرات پتانسیل به حداقل برسد. برای آزمون کاهش وزن صفحات فولادی در ابعاد  $1 \times 1 \times 0.1$  سانتی‌متر مکعب تهیه و حفره‌ای کوچک در لبه بالایی به منظور غوطه‌ور نگه داشتن نمونه توسط مته ایجاد گردید. نمونه‌ها بوسیله کاغذ سمباده از شماره ۲۲۰ تا شماره ۱۲۰۰ صیقل داده شده، با آب مقطر شسته، توسط استون چربی‌زدایی و در نهایت با فشار هوای معمولی خشک شدند. کاهش وزن نمونه‌ها در زمان غوطه‌وری ۱۶۸ ساعت و در دماهای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد در یک بشر حاوی محلول اسید کلریدریک ۱ مولار بدون و با غلظت‌های ۵۰ و ۱۵۰ ppm ممانعت‌کننده انجام شد. به منظور کنترل و ثابت نگه داشتن دما، آزمون غوطه‌وری در یک آون آزمایشگاهی انجام شد. ابتدا جرم نمونه‌ها با ترازوی سیتی‌زن با دقت  $\pm 0.1$  میلی‌گرم اندازه‌گیری شده و پس از انجام آزمون نمونه‌ها از محلول خارج شده، به دقت شسته، خشک شده و سپس دوباره توزین شدند. درصد کاهش جرم با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شده است که  $W_1$  و  $W_2$  به ترتیب جرم نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون غوطه‌وری می‌باشد [۱۱ و ۱۰]:

$$\%WL = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

<sup>1</sup> Nyquist

<sup>2</sup> Bode



کلرید هیدروژن گازی بی‌رنگ با بوی تند و با طعم اسیدی است و از هوا سنگین‌تر می‌باشد. این ماده به آسانی به مایع تبدیل شده و ایجاد یک مایع بی‌رنگ را می‌نماید این ماده با فلزات و اکسیدهای فلزی و هیدروکسید آن‌ها ترکیب می‌شود. اسید کلریدریک از جمله اسیدهای معدنی قوی به شمار می‌رود و مایعی بی‌رنگ و یا متمایل به زرد کم رنگ بوده و بسیار خورنده و غیر قابل اشتعال است. هیدروکلریک اسید به طور طبیعی در اسید معده یافت می‌شود که pH این اسید بین ۰ تا ۱ می‌باشد. اسید کلریدریک مورد استفاده محلول شفاف و بی‌رنگ با خلوص ۳۷ درصد و چگالی ۱/۱۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب و وزن مخصوص ۱/۱۵ می‌باشد. طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) روشی برای مشخص کردن ترکیب عناصر یک نمونه یا بخشی از یک نمونه با استفاده از انرژی پرتو ایکس است [۱۲ و ۱۳].

## نتایج

### نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس

نمودارهای پلاریزاسیون فولاد API 5L X65 و محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و در حضور غلظت‌های مختلف ممانعت کننده خوردگی پایه ایمیدازولین PL-464 در دماهای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در هر دما نیز غلظت‌های ۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ ppm از محلول ممانعت کننده استفاده شده است و میزان خوردگی فولاد از طریق آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس مورد مطالعه قرار گرفته است. شکل‌های (۲) و (۳) منحنی پلاریزاسیون فولاد میکروآلیاژی در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و در حضور غلظت‌های متفاوت بازدارنده پایه ایمیدازولین و در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با بررسی نمودارهای پلاریزاسیون این شکل‌ها مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت ممانعت کننده به محلول آزمایش، آثاری از تشکیل لایه محافظ بر روی سطح به شکل کاهش جریان آندی و کاتدی به چشم می‌خورد. با افزایش غلظت بازدارنده، تشکیل لایه محافظ سطحی ترغیب شده و شدت جریان‌های آندی و کاتدی تا حد قابل ملاحظه‌ای کاهش نشان می‌دهد. بالا رفتن راندمان بازدارندگی در اثر افزایش غلظت نشان از تکمیل این لایه محافظ در غلظت‌های بالا می‌باشد [۱۴]. نمودارهای بدست آمده برای این آلیاژ فولاد در حضور تمامی ممانعت کننده‌ها شکل تقریباً یکسانی را نشان داد، لذا می‌توان انتظار داشت که در حضور ممانعت کننده‌ها واکنش کاتدی و آندی تقریباً یکسانی در سطح الکتروود روی دهد. تاثیر دما بر روی واکنش بازدارندگی فلز - اسید تا حد زیادی پیچیده است، زیرا فرآیندهای زیادی در اثر افزایش دما ممکن است اتفاق بیفتد به عنوان مثال اچ شدن سطح فلز، واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء در سطح فلز می‌گردد و از تشکیل یک فیلم منسجم توسط بازدارنده جلوگیری به عمل آورده، در نتیجه دسترسی یون‌های خورنده به سطح بیشتر و باعث افزایش دانسیته جریان خوردگی می‌شود [۱۵]. در صورتی که میزان بازدارندگی ممانعت کننده با افزایش دما کاهش پیدا کند این امر دلالت بر جذب فیزیکی مولکول‌های بازدارنده بر سطح فلز دارد در حالی که اگر با افزایش دما رفتاری عکس این مشاهده گردد جذب بازدارنده از نوع شیمیایی است. لذا با توجه به اینکه افزایش دما باعث کاهش راندمان بازدارندگی گردیده است، می‌توان بیان نمود که بازدارندگی از طریق جذب فیزیکی بازدارنده بر سطح فلز صورت می‌گیرد. فرآیند واکنش مولکول‌های ممانعت کننده در نتیجه تشدید ارتعاشات حرارتی عامل اصلی کاهش خواص بازدارندگی در درجه حرارت‌های بالا می‌باشد که در اثر آن تشکیل یک فیلم منسجم مختل و افزایش دسترسی یون‌های خورنده به سطح بیشتر می‌شود. علاوه بر آن، با افزایش دما به علت افزایش تحرک یون‌ها، جریان انتقال شارژ تشدید و افزایش تعداد برخوردها میزان خوردگی را افزایش می‌دهد. این امر تصدیق عمل ممانعت کننده‌ها به صورت جذب فیزیکی می‌باشد [۱۶]. تغییرات دمایی اثرات چندانی بر شکل کلی نمودارهای پلاریزاسیون نداشته فقط با افزایش دما پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا می‌گردد. افزایش دما سبب افزایش دانسیته جریان خوردگی شده است و راندمان بازدارندگی را کاهش داده است. وابستگی خوردگی به دما را می‌توان به وسیله رابطه آرنیوس بیان نمود و انرژی فعال‌سازی با استفاده از رابطه (۲) محاسبه می‌شود [۱۷]:

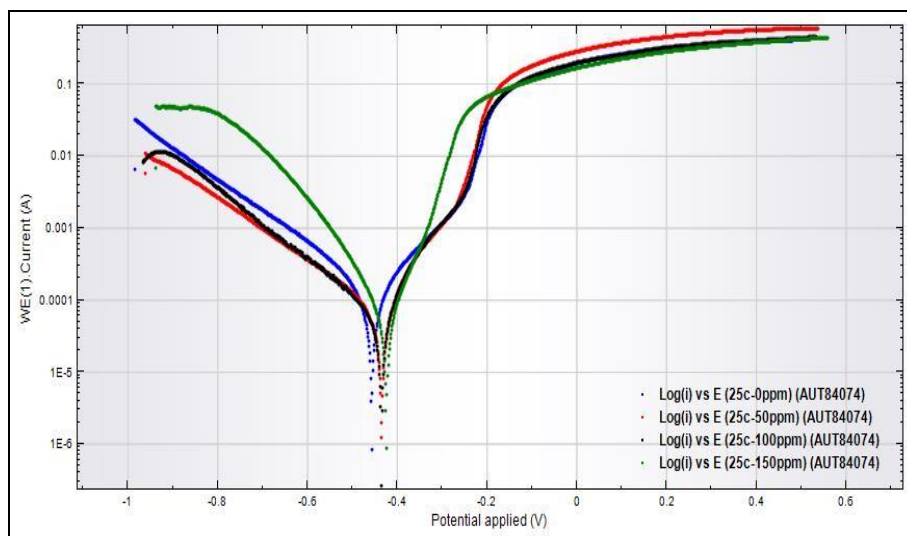
<sup>1</sup> Energy Dispersive X-ray Spectroscopy



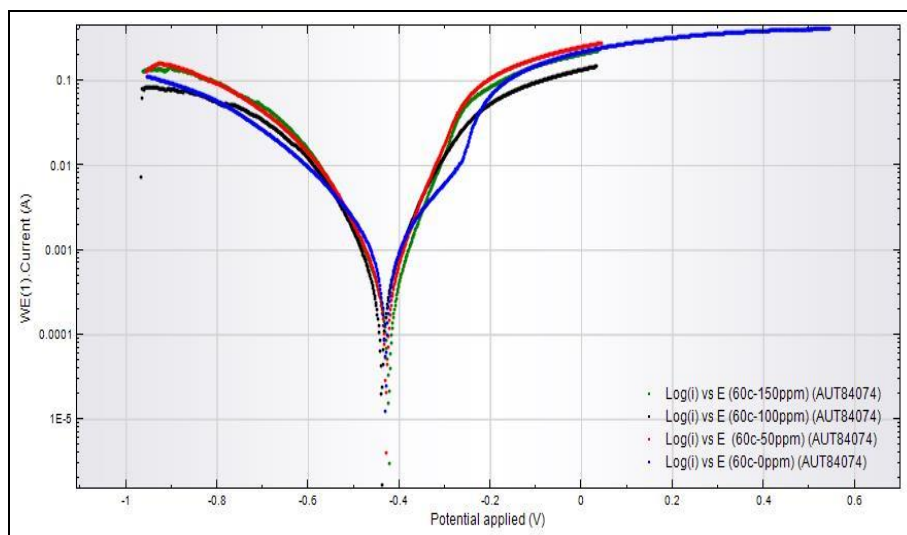
$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

(۲)

که در آن  $E_a$  انرژی فعال سازی،  $A$  فاکتور فرکانس،  $T$  دمای مطلق،  $R$  ثابت عمومی گازها و  $k$  ثابت سرعت واکنش انحلال فلز می‌باشد که به طور مستقیم با دانسیته جریان خوردگی مرتبط است. مقادیر  $E_a$  از محاسبه شیب خط راست بدست آمده از نمودار  $\log i$  بر حسب  $1/T$ ، محاسبه می‌گردد، افزایش انرژی فعال‌سازی در حضور بازدارنده دلیل خوبی برای مکانیسم جذب فیزیکی بر سطح فلز می‌باشد [۱۷]. در شکل‌های (۲) و (۳) رنگ آبی نشان‌دهنده بدون ممانعت کننده، قرمز ۵۰ ppm، مشکی ۱۰۰ ppm و سبز ۱۵۰ ppm غلظت ممانعت کننده می‌باشد.



شکل ۲: منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد



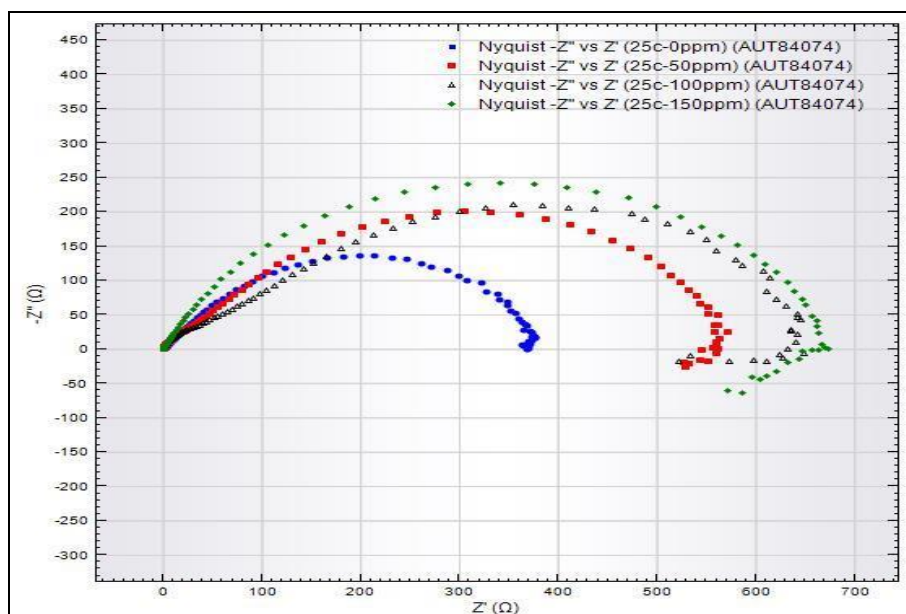
شکل ۳: منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد

#### بررسی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

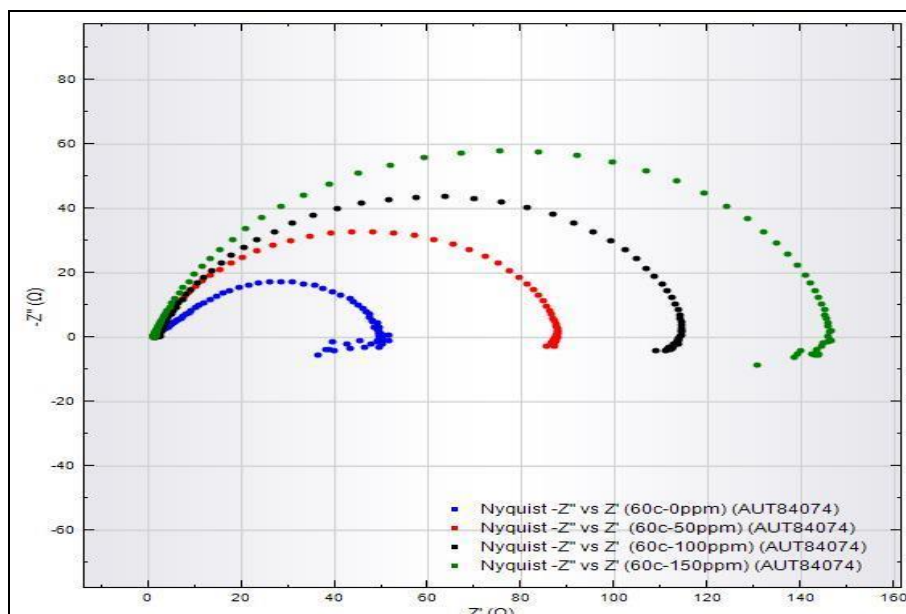
رفتار خوردگی فولاد در حضور و غیاب ممانعت کننده خوردگی پایه ایمیدازولین PL-464 با روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دو دمای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفته است. شکل‌های (۴) و (۵) منحنی امپدانس حاصل در پتانسیل مدار باز برای فولاد در محیط اسید هیدروکلریک یک مولار در غیاب و در حضور غلظت‌های متفاوت ممانعت



کننده خوردگی در دماهای فوق نشان می‌دهند. در تمام نمودارهای این شکل‌ها یک نیم دایره مشاهده می‌شود که مربوط به مقاومت انتقال بار و خازن دو لایه‌ای الکتریکی است. همان‌طور که از این شکل‌ها پیدا است با افزایش غلظت، شعاع نیم‌دایره افزایش یافته که بیانگر این است که با افزایش غلظت بازدارنده مقاومت انتقال بار الکتریکی افزایش می‌یابد و در نتیجه آن میزان خوردگی فولاد در محلول کاهش می‌یابد [۱۸]. در این شکل‌ها رنگ آبی نشان‌دهنده بدون ممانعت کننده، قرمز ۵۰ ppm، مشکی ۱۰۰ ppm و سبز ۱۵۰ ppm غلظت ممانعت کننده می‌باشد.



شکل ۴: منحنی‌های نایکوئیست امپدانس در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد



شکل ۵: منحنی‌های نایکوئیست امپدانس در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد



## نتایج آزمون کاهش جرم

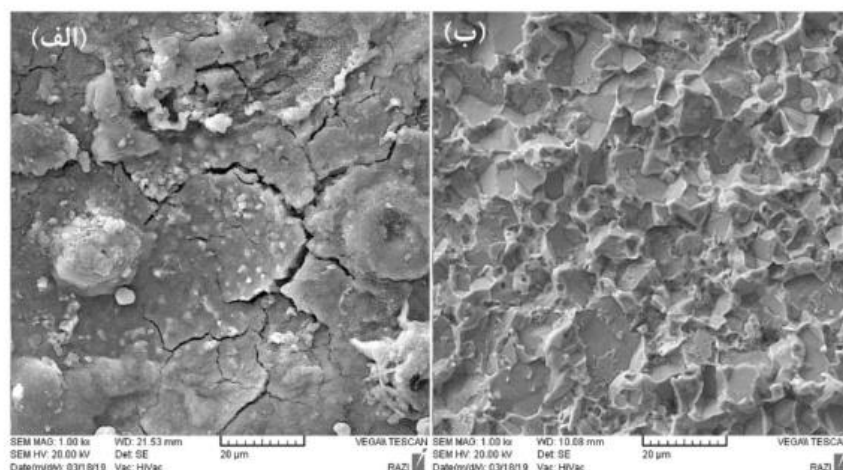
در این آزمایش، کاهش جرم نمونه‌های فولاد X65 در غلظت‌های ۰ و ۱۵۰ ppm ممانعت‌کننده خوردگی پایه ایمیدازولین PL-464 و در دماهای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد و محلول ۱ مولار اسید کلریدریک در جدول (۱) آورده شده است که زمان انجام هر آزمون ۱۶۸ ساعت بود. در همه غلظت‌های مربوط به بازدارنده‌ها، میزان خوردگی فلز و درصد کاهش جرم تا حد قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است. در مورد ممانعت‌کننده خوردگی پایه ایمیدازولین افزایش غلظت بازدارنده باعث افزایش بازدارندگی گشته است، که نشان می‌دهد حساسیت نرخ خوردگی با افزایش دما در نمونه بدون بازدارنده بالاتر است. این موضوع مربوط به این است که اساساً خوردگی فولاد در محیط توام با احیای گاز هیدروژن است و ازدیاد دما معمولاً تصاعد هیدروژن را تسریع می‌نماید که منجر به انحلال بیشتر فولاد می‌گردد. بنابراین درصد کاهش جرم و نرخ خوردگی در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده نسبت به نمونه بدون بازدارنده کاهش می‌یابد که کمترین مقدار آن در غلظت ۱۵۰ ppm و دمای ۶۰ سانتی‌گراد حاصل شده است.

جدول ۱: نتایج آزمون کاهش وزن برای فولاد X65

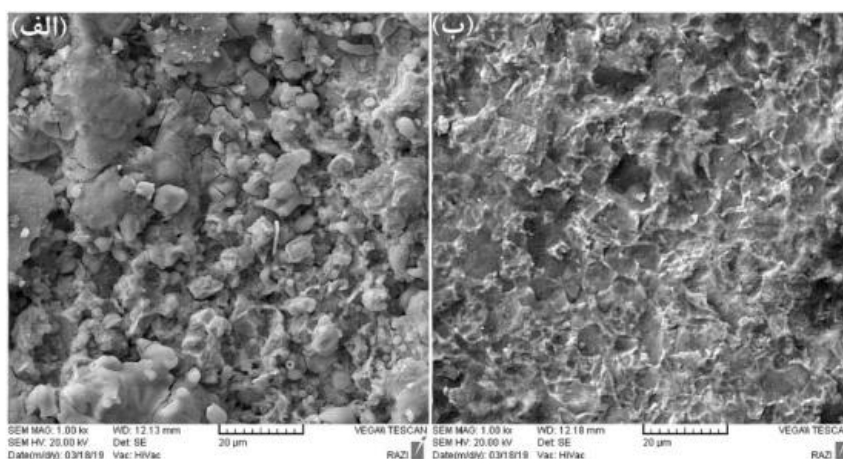
شرایط آزمون (غلظت ممانعت‌کننده - دما)	جرم نمونه خام (گرم)	جرم نمونه خوردگی (گرم)	درصد کاهش جرم
۲۵°C - ۰ ppm	۵/۴۰۹۹	۵/۱۷۳۸	۴/۳۶
۲۵°C - ۱۵۰ ppm	۴/۲۸۶۴	۴/۱۳۷۴	۳/۴۶
۶۰°C - ۰ ppm	۳/۵۳۲۱	۳/۴۱۰۳	۳/۴۵
۶۰°C - ۱۵۰ ppm	۴/۶۲۵۰	۴/۴۹۳۴	۲/۸۴

## نتایج تصاویر میکروسکوپی

به منظور ارزیابی سطح نمونه فولادی در تماس با محلول اسید کلریدریک، بررسی سطحی توسط میکروسکوپ روبشی الکترونی انجام گرفت. و نتایج تصاویر آن در دماهای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد بدون ممانعت‌کننده و با ۱۰۰ ppm ممانعت‌کننده در اسید کلریدریک ۱ مولار در شکل‌های (۶) و (۷) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل‌های (۶-الف) و (۷-الف) مشاهده می‌شود خوردگی در حضور اسید کلریدریک و بدون بازدارنده، بیشتر از نوع یکنواخت و به مقدار بسیار کم از نوع حفره‌ای می‌باشد. محصولات خوردگی از قبیل هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی به صورت اسفنجی و متخلخل بر روی سطح تشکیل می‌شوند و در زیر آن‌ها حفره‌ها ایجاد می‌گردند [۱۹]. در شکل‌های (۶-ب) و (۷-ب) که تصاویر قطعه غوطه‌ور شده در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار با غلظت ۱۰۰ ppm از بازدارنده پایه ایمیدازولین می‌باشد، افزایش بازدارنده باعث تشکیل لایه محافظ بر روی سطح فلز گردیده و از خوردگی یکنواخت و حفره‌ای به مقدار زیادی جلوگیری می‌کند. این لایه 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. همان‌گونه که در تصاویر مشاهده می‌شود وجود نقاط سیاه تا حدودی نشان از سوراخ‌هایی می‌باشد که در سطح فلز ایجاد شده است، این سوراخ‌ها می‌تواند در اثر خوردگی یکنواخت یا حفره‌ای در سطح فلز ایجاد شود. و این نقاط سیاه در اثر افزایش بازدارنده کاهش یافته است. وجود نقاط سفید بر روی سطح فلز در حضور بازدارنده در نتیجه نشست بازدارنده بر روی فلز می‌باشد. این تصاویر مهر تاییدی بر عملکرد صحیح بازدارنده در سطح فولاد می‌باشد که به وسیله ایجاد یک لایه محافظ قوی از خوردگی سطح فلز جلوگیری نموده است [۲۰]. تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی نشان می‌دهند که سطح فولاد در محلول بدون ممانعت‌کننده به شدت تخریب شده است و در حضور ممانعت‌کننده، یک سطح صاف‌تر دیده می‌شود. این نتایج نشان می‌دهند که مولکول‌های ممانعت‌کننده با تشکیل یک لایه محافظ روی سطح فولاد، از حل شدن فولاد در اسید جلوگیری می‌کنند [۲۱].



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی فولاد در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد (الف) بدون ممانعت کننده (ب) با ممانعت کننده



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی فولاد در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد (الف) بدون ممانعت کننده (ب) با ممانعت کننده

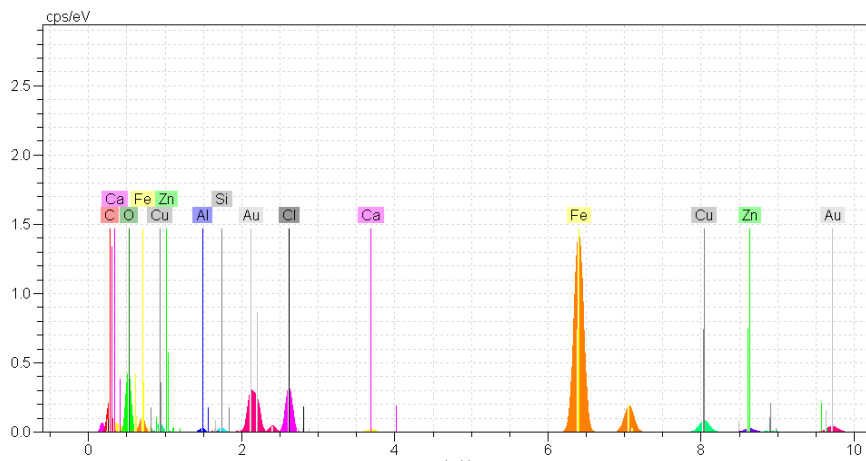
### نتایج طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس

در نتایج آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس قله‌های بزرگی از اکسیژن و کلر مشاهده می‌شود که نشان دهنده تشکیل محصولات خوردگی عموماً دارای  $\text{Cl}^-$  و  $\text{OH}^-$  است. در حضور ممانعت کننده بهبود قابل ملاحظه‌ای در مورفولوژی سطح فولاد مشاهده می‌شود. در شکل‌های (۸) تا (۱۱) این امر با قله‌های ضعیف شده اکسیژن و کلر در نتایج آنالیز نمونه‌هایی که دارای ممانعت کننده بوده‌اند اثبات می‌شود. توجه به این نکته مهم است که حضور قله‌های اکسیژن و کلر در حضور ممانعت کننده می‌تواند به پیوند داخلی بین کلر و آنیون‌های ممانعت کننده ارتباط داشته باشد. این رفتار می‌تواند تاثیر معکوس روی اثر PL-464 به عنوان یک ممانعت کننده خوردگی داشته باشد [۲۲]. طیف پراش انرژی پرتو ایکس قله‌های مشخصه برخی از عناصر تشکیل دهنده فولاد را بعد از یک ساعت غوطه‌وری در محلول اسید کلریدریک بدون ممانعت کننده نشان می‌دهد. در حضور ممانعت کننده طیف پراش انرژی پرتو ایکس خطوط اکسیژن و کربن را نیز نشان می‌دهد که ناشی از لایه جذب شده ممانعت کننده است که سطح الکتروود را پوشانده است. در حضور ممانعت کننده قله‌های Fe و درصد اتم آهن در آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس نسبت به حالت محلول بدون ممانعت کننده افزایش یافته است. زیرا در حالتی که محلول بدون ممانعت کننده است که سطح فولاد دچار خوردگی بیشتر شده و آهن در محلول الکتروولیت حل می‌شود و در حالت محلول دارای ممانعت کننده میزان خوردگی به مراتب کمتر بوده و اتم‌های آهن روی سطح فولاد باقی می‌مانند. در نتیجه قله‌های Fe بلندتر

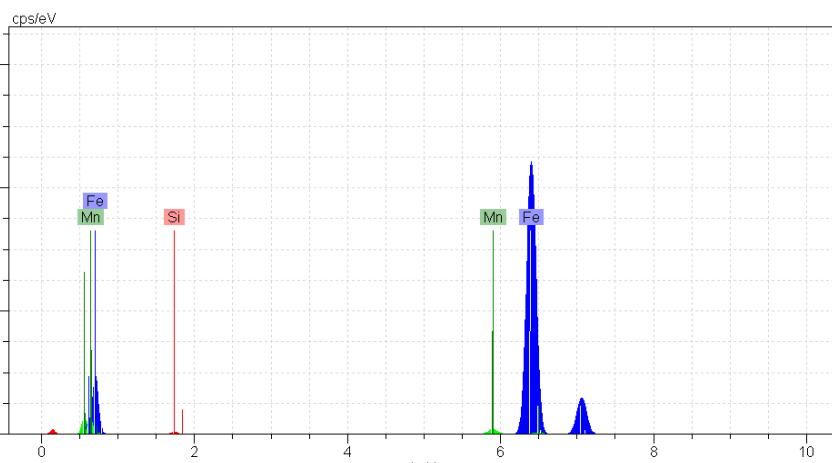




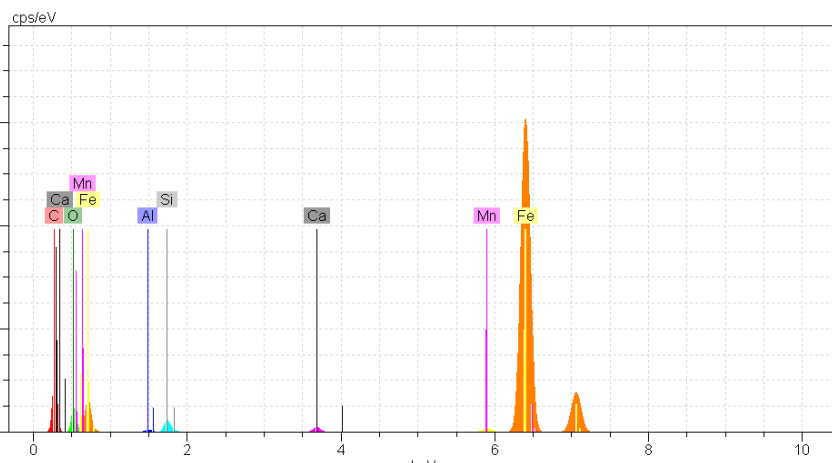
از حالت بدون ممانعت کننده است. این امر نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون، طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی و کاهش وزن را تایید می‌کند که تشکیل یک لایه محافظ روی سطح فلز و در نتیجه عقب افتادن واکنش‌های آندی و کاتدی را نشان می‌دهد [۲۳].



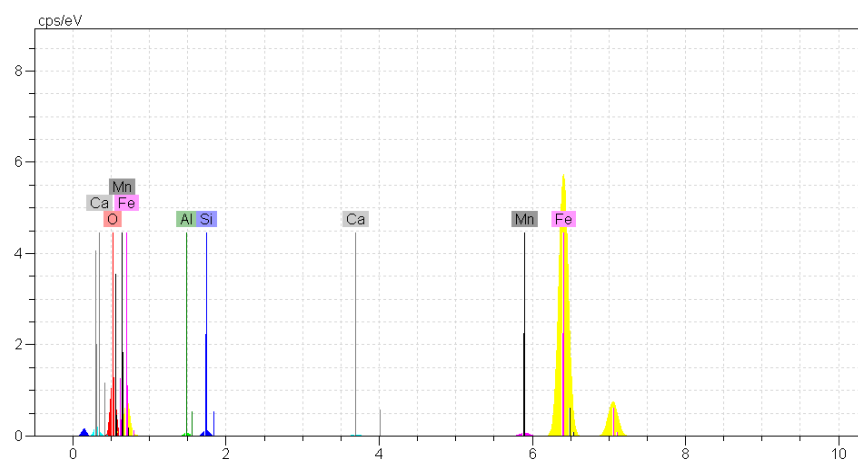
شکل ۸: آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس فولاد در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بدون ممانعت کننده



شکل ۹: آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس فولاد در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با ۱۰۰ ppm ممانعت کننده



شکل ۱۰: آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس فولاد در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد بدون ممانعت کننده



شکل ۱۱: آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس فولاد در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد با ۱۰۰ ppm ممانعت کننده

با مقایسه آنالیزهای پراش انرژی پرتو ایکس فولاد X65 در دماهای مختلف مشاهده می‌شود که در دماهای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد به جزء آهن سایر عناصر مشاهده شده در حالت محلول بدون ممانعت کننده بیشتر از حالت محلول دارای ممانعت کننده است که دلیل آن اثر ممانعت کننده در ایجاد لایه محافظ و جلوگیری از حل شدن ترکیبات فولاد است. در دمای ۶۰ درجه تعداد عناصر در دو حالت با ممانعت کننده و بدون ممانعت کننده تفاوت چندانی ندارد که می‌توان گفت دلیل آن تاثیر افزایش دما بر روی خوردگی است به گونه‌ای که با افزایش دما خوردگی نیز افزایش می‌یابد.

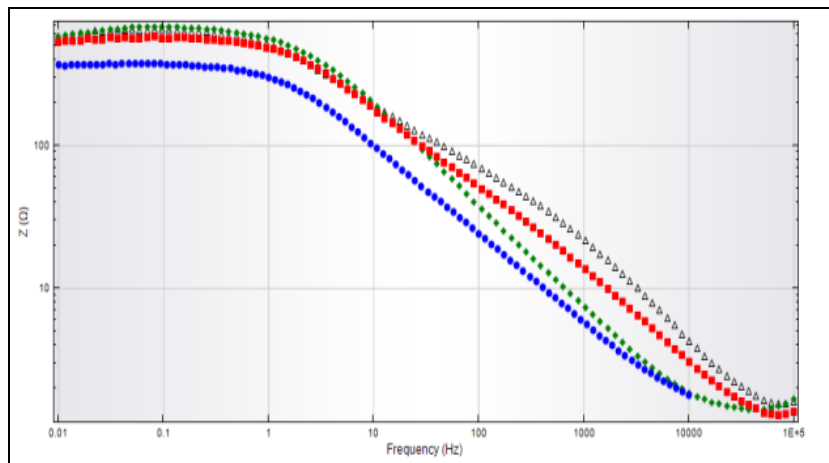
### نتایج بررسی نمودارهای بُد<sup>۱</sup>

نمودارهای بُد فولاد میکروآلیاژی X65 در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و در حضور غلظت‌های متفاوت بازدارنده PL-464 و در دماهای مختلف در شکل‌های (۱۲) و (۱۳) نشان داده شده است که رنگ‌های آبی بدون ممانعت کننده، قرمز ۵۰ ppm، مشکی ۱۰۰ ppm و سبز ۱۵۰ ppm غلظت ممانعت کننده را نشان می‌دهند. مدول امپدانس فرکانس پایین یکی از پارامترهایی است که برای مقایسه مقاومت خوردگی نمونه‌های مختلف به راحتی می‌توان از آن استفاده نمود. افزایش مقدار این مدول در این نمودارها عملکرد بهتر ممانعت کننده را نشان می‌دهد [۲۴]. همچنین این شکل‌ها افزایش مقدار این مدول را به عنوان تابعی از غلظت ممانعت کننده نشان می‌دهد. این نتایج را می‌توان در محدوده‌های فرکانس مختلف توضیح داد. محدوده زاویه فازی فرکانس بالا طیف امپدانس (۱۰۴-۱۰۵ هرتز) ویژگی‌های یک لایه بیرونی، محدوده فرکانس وسط (۱۰۲-۱۰۴ هرتز) ویژگی‌های لایه محافظ میانی و محدوده فرکانس پایین (کمتر از ۱۰۲ هرتز) ویژگی‌های لایه دوتایی الکتریکی را نشان می‌دهند. بنابراین فرکانس بالا به دلیل افزایش ضخامت لایه متخلخل بیرونی است و فرکانس متوسط به نفوذ یون‌های کلرید فعال و آب به درون نقص‌های لایه محافظ داخلی ممانعت کننده ارتباط دارد، اگرچه افزایش مدول امپدانس فرکانس پایین از اثر کلی استنباط می‌شود. نمودارهای بُد به وجود یک جریان معادل که شامل یک عنصر فازی ثابت تکی در فصل مشترک فلز/ محلول است مربوط می‌شود [۲۵]. همان‌گونه که در تصاویر مشاهده می‌شود در فرکانس‌های پایین، امپدانس محلول بدون ممانعت کننده پایین‌ترین میزان است و با افزایش غلظت ممانعت کننده امپدانس نیز افزایش یافته است. افزایش امپدانس مطلق در فرکانس‌های پایین در این نمودارها محافظت بیشتر با افزایش غلظت ممانعت کننده را نشان می‌دهد که به جذب ممانعت کننده روی سطح فولاد ارتباط دارد [۲۶]. مقایسه نمودارهای دو دمای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند که هر چه دما بیشتر باشد در فرکانس‌های پایین مقدار امپدانس کمتر است و به عبارتی افزایش دما باعث کاهش

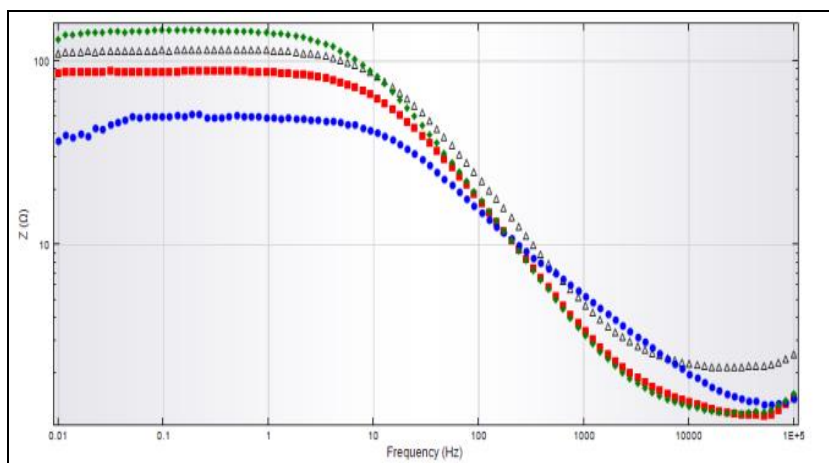
<sup>۱</sup> Bode Plots



راندمان ممانعت کننده خوردگی می‌شود و بالعکس هر چه دما کمتر باشد در فرکانس‌های پایین‌تر، مقدار امپدانس بیشتر است که نشان دهنده تاثیر بیشتر ممانعت کننده است.



شکل ۱۲: نمودار بُد فولاد در حضور غلظت‌های متفاوت ممانعت کننده خوردگی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد



شکل ۱۳: نمودار بُد فولاد 5L در حضور غلظت‌های متفاوت ممانعت کننده خوردگی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد

### نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی صورت گرفته مشاهده گردید که بازدارنده ایمیدازولین PL-464 بازدارنده مناسبی برای جلوگیری از خوردگی فولاد 5L X65 در محیط اسید کلریدریک می‌باشد و ترکیبات پایه ایمیدازولین آن راندمان بازدارندگی خوبی را در غلظت‌های مذکور از خود نشان دادند. این بازدارنده در محیط اسید کلریدریک تقریباً به صورت یک بازدارنده مختلط (در بیشتر موارد از نوع آندی) عمل کرده و افزایش غلظت آنها جریان خوردگی را کاهش و درصد بازدارندگی را افزایش می‌دهد. بررسی اثر دما نشان می‌دهد که با افزایش دما جریان خوردگی با شدت زیادی افزایش می‌یابد. اگر چه پتانسیل خوردگی نیز تا حدودی به سمت پتانسیل‌های مثبت تغییر می‌کند. افزایش درجه حرارت منجر به کاهش راندمان بازدارندگی گردید که نتیجه واجذب های صورت گرفته بازدارنده‌ها از سطح فلز می‌باشد که در اثر ارتعاشات حرارتی و کاهش خواص بازدارندگی در درجه حرارت‌های بالا است. با توجه به اینکه افزایش دما باعث کاهش راندمان بازدارندگی گردیده است، می‌توان گفت که بازدارندگی از طریق جذب فیزیکی بازدارنده بر سطح فلز صورت می‌گیرد. نتایج حاصل از بررسی‌های امپدانس این موضوع را به خوبی نشان می‌دهد. نتایج حاصل از بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی گواهی بر عملکرد جذبی بازدارنده‌ها و تشکیل لایه محافظ بر



روی سطح می‌باشد. در حضور بازدارنده میزان خوردگی به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. نتایج طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس بر اساس قله‌های عناصری که حذف شده است نشان از تشکیل لایه‌های حفاظتی روی سطح آلیاژ بعد از غوطه وری در محلول‌های اسید حاوی بازدارنده دارد.

## منابع

- [1] El-Sherik A.M., (2017), Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies, Production and transmission, Woodhead Publishing Series in Energy, 1<sup>st</sup> edition.
- [۲] هاشمی، سید حجت، رخس خورشید، مسعود، (۱۳۹۱) بررسی اثر ترکیب شیمیایی بر خواص مکانیکی فولاد میکروآلیاژی گرید X65، "نشریه علوم کاربردی و محاسباتی در مکانیک، سال بیست و سوم، شماره دو، صفحات ۴۷-۶۴.
- [3] Farag, A. A., Hegazy, M., (2013), Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Corrosion Science, 74, pp 168-177.
- [4] Finšgar, M., Jackson, J., (2014), Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review, Corrosion Science, 86, pp 17-41.
- [5] Hegazy, M., Abdallah, M., Awad, M. Rezk, M., (2014), Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution, Corrosion Science, 81, pp 54-64.
- [6] Farag, A., Ismail, A. S., Migahed, M.A., (2015), Inhibition of carbon steel corrosion in acidic solution using some newly polyester derivatives, Journal of Molecular Liquids, 211, pp 915-923.
- [7] Ahmed, A., Farag, M.R., Noor El-Din, (2012), The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid, Corrosion Science, 64, pp 174-183.
- [8] Zhang, L., He, Y., Zhou, Y., Yang, R., Yang, Q., Qing, D. Niu, Q., (2015), A novel imidazoline derivative as corrosion inhibitor for P110 carbon steel in hydrochloric acid environment, Petroleum, 1, pp. 237-243.
- [9] Zhang, H. h., Gao, K., Yan, L. Pang, X., (2017), Inhibition of the corrosion of X70 and Q235 steel in CO<sub>2</sub>-saturated brine by imidazoline-based inhibitor, Journal of Electroanalytical Chemistry, 791, pp 83-94.
- [10] Goldstein, Joseph, (2003) Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Third Edition, Plenum Press, New York.
- [۱۱] مرعشی، پیروز، کاویانی، سعید، (۱۳۸۹) میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های نوین آنالیز، ابزار شناسایی دنیای نانو، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران.
- [۱۲] کرباسی، مریم، (۱۳۹۰) میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و کاربرد های آن در علوم مختلف و فناوری نانو، چاپ اول، مرکز انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان.
- [13] Heath, J. Taylor, N. (2015), Energy Dispersive Spectroscopy, Second Edition, Essential Knowledge Briefings.
- [14] Migahed, M. Nassar, I., (2008), Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells, Electrochimica Acta, 53, pp. 2877-2882.
- [15] Garai, S., Garai, S., Jaisankar, P., Singh, J.K., Elango, A., (2012), A comprehensive study on crude methanolic extract of Artemisia pallens (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution Corrosion Science, 60, pp 193-204.
- [16] Yan, Y., Li, W., Cai, L., Hou, B., Hou, (2008), Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, Electrochimica Acta, 53, pp 5953-5960.



- [17] Benali, O., Larabi, L., Traisnel, M., (2007), Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO<sub>4</sub>, *Applied Surface Science*, 253, pp 6130-6139.
- [18] بهرامی پناه، نیلوفر، دانایی، ایمان، (۱۳۹۴) بررسی اثر بازدارندگی ۲ و ۴ دی هیدروکسی پروپیوفنون ۲ و ۲ دی متیل پروپان دی ایمین بر خوردگی فولاد X65 در محیط 1M HCl، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی سال پنجم، شماره ۸، صفحات ۶۹-۷۹.
- [19] Hegazy, M.A., El-Tabei, A.S., Bedair, A.H., Sadeq, M.A., (2012), An investigation of three novel nonionic surfactants as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corrosion Science*, 54, pp. 219-23.
- [20] Sadeghi Meresht, E., Shahrabi Farahani, T., Neshati J., (2011), Failure analysis of stress corrosion cracking occurred in a gas transmission steel pipeline, *Engineering Failure Analysis*, 18, pp 963-970.
- [21] Hong, J.H., Lee, S.H., Kim, J.G., Yoon, J.B., (2012), Corrosion behavior of copper containing low alloy steels in sulphuric acid, *Corrosion. Science*, 54, pp 174-182.
- [22] Ahmed, A., Farag, M.R. Noor El-Din, (2012), The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 64, pp 174-183.
- [23] Amin, M. A., Abd El-Rehim, S. S., El-Sherbini, E. Bayoumi, R. S. (2007), The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, *Electrochimica Acta*, 52, pp 3588-3600.
- [24] Lamaka, S. V., Zheludkevich, M. L., Yasakau, K. A., Serra, R., Poznyak, S., Ferreira, M., (2007), Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability, *Progress in organic coatings*, 58, PP 127-135.
- [25] Duan, H., Duk, Yan C., Wang, F., (2006), Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D, *Electrochimica Acta*, 51, PP 2898-2908.
- [26] Mahdavian, M., Ashhari, S., (2010), Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution", *Electrochimica Acta*, 55, PP 1720-1724.