بررسی اثر بازدارندگی ترکیب آلی ''2-((دی هیدروآبی تیلامین)(متیل6- متوکسی فنول))'' برخوردگی فولادکم کربن در محلول آب دریا

چکیدہ

تأثیر ترکیب آلی "2-((دی هیدرو آبی تیلامین)(متیل 6- متوکسی فنول))" به عنوان بازدارنده ی خوردگی فولاد کم کربن در محلول آب دریا 3/5 درصد NaCl با استفاده از منحنی پلاریزاسیون و تکنیکهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بازده ی ممانعت کننده با افزایش غلظت افزایش یافت. براساس مطالعات پلاریزاسیون مشخص شد که بازدارنده DMP از نوع آندی و کاتدی است. با توجه به اطلاعات امپدانس خوردگی بازدارنده روی سطح آلیاژ بوسیله مدار معادل آنالیز شد. جذب DMP روی فولاد میکرو آلیاژ از قوانین جذب همدمای لانگمیر تبعیت می کند. انرژی آزاد جذب بازدارنده نشان داد که بازدارنگی خوردگی 200 ترکنی در جذب شیمیایی کنترل می شود.

کلمات کلیدی: بازدارندهی خوردگی، راندمان بازدارندگی، فولاد کم کربن، 2-((دی هیدروآبی تیلامین)(متیل6-متوکسی فنول))، آب دریا.

¹<u>Ma.Mohamadian@yahoo.com</u> ²<u>M.Mahmidvand@gmail.com</u> استفاده از بازدارنده ایکی از موثرترین روش ها برای حفاظت فلزات در مقابل خوردگی در محیط های خورنده است[1]. فولادهای کم کربن بیشرین کاربرد در صنعت را بخود اختصاص داده اند بهمین دلیل از اهمیت ویژه ایی برخوردار است از جمله کاربرد آنها در ساخت قطعات، ماشین ها، خطوط لوله انتقال آب، صنایع ساختمان و غیره را می توان نام برد. بازدارنده متشکل از ترکیباتی است که بر پایه توانایی جذب مولکول های آنهاست، که سطح فلز را از محیط خورنده جدا می کند [2-6]. مولکول های بازدارنده توسط جذب شیمیایی، جذب فیزیکی یا کمپلکس به سطح فلز پیوند می خورند [7و 8]. به طور کلی، فرایند جذب بازدارنده تحت تاثیر ماهیت، سطح فلز، ساختار شیمیایی بازدارندههای آلی، توزیع مولکول، نوع محلول خورنده و نوع واکنش بین مولکول های آلی و سطح فلز است [9 و 10]. گروه های مختلفی از ترکیبات آلی به عنوان بازدارنده بر خوردگی فولاد کربنی گزارش شده است. ترکیبات مختلف فنیل دار به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [10-1].

در این مقاله، اثر افزودن "2-((دی هیدروآبی تیلامین)(متیل6- متوکسی فنول))" در بازدارندگی خوردگی فولاد کم کربن در اسید هیدروکلریک 1 مولار با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی الکترود کاری، فولاد کم کربن که با استفاده از کوانتومتری، ترکیب شیمیایی آن در جدول (1) نشان داده شده است. به الکترود فولادی اتصال زده شد و سپس مانت گردید و بطور مکانیکی با کاغذ سمباده SiC از شماره 400 تا 2500 پولیش گردید و در نهایت به منظور استفاده در پیل الکتروشیمیایی به وسیله استون و آب مقطر شسته و خشک گردیدند. بازدارنده "2-((دی هیدروآبی تیلامین)(متیل 6- متوکسی فنول))" (DMP) از Merck خریداری شد. محلول خورنده با استفاده از NaCl (Merck) NaCl در محلوده ^{6-10×2/2} تا ⁵⁻¹⁰ در محلول اد محلول ایم Sic الاک NaCl در محلول خورنده با استفاده از درصد استفاده شد و درآب دوبار تقطیر آماده شدند.

به منظور بررسی رفتار خوردگی فولاد کم کربن با غلظتهای مختلف بازدارده در محلول 3/5 NaCl درصد از یک پیل الکترشیمیایی سه الکترودی با ظرفیت mL 500 برای آزمایشات پلاریزاسیون و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. از الکترود کالومل فوق اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع و الکترود پلاتین به منظور الکترود کمکی استفاده شد. همه آزمایشات الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه PSTAT2273 انجام شد. آزمایشات پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک با نرخ روبش mV/s استفاده از پتانسیل ابتدایی S00mV- پایینتر از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل نهایی 500mV بالاتر از پتانسیل

مقدمه

مدار باز جهت تعیین پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی انجام شد. آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده فرکانس 10 KHz تا 10 mHz و با دامنه 5 mV حول پتانسیل مدار باز انجام شد.

نتايج و بحث

منحنیهای پلاریزاسیون آندی و کاتدی فولاد کم کربن در محلول آب دریا در حضور و عدم حضور غلظتهای مختلف DMP در دمای 25 درجه سانتیگراد در شکل (2) نشان داده شده است. به طور واضح شیب واکنشهای آندی و کاتدی منحنیهای پلاریزاسیون فولاد با افزایش غلظت بازدارنده DMP پلاریزه گردید. این نتایج نشان میدهد که نه تنها افزودن بازدارندهها انحلال آندی را کاهش میدهد بلکه مانع واکنش تکامل هیدروژن نیز میشود.

پارامترهای الکتروشیمیایی مانند پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، شیب منحنی پلاریزاسیون آندی (β_a) و کاتدی (β_c) با استفاده از اکستراپولاسیون منحنیهای پلاریزاسیون بدست آمد. (ηp٪) را میتوان بوسیله رابطه (1) نمایش داد:

 $\eta_{\rm p}\,(\%) = \{(\,i_{\rm corr}^0 - i_{\rm corr})/\,i_{\rm corr}^0\,\} \times 100 \tag{1}$

که در آن i_{corr} و i⁰corr و i⁰corr و یان خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده است که در جدول (2) آورده شده است و راندمان بازدارندگی را نشان میدهد [13].

با توجه به تئوری الکتروشیمی، مقاومت پلاریزاسیون (R_p) با دانسیته جریان خوردگی رابطه عکس دارد و با استفاده از رابطه (Stern-Geary (2) محاسبه می شود [14]:

(2)

 $R_p = \beta / i_{corr}$

. $\beta = \left(\beta_a\beta_c\right)/\left(2.303\left(\beta_a+\beta_c\right)\right)$ که در آن

پارامترهای الکتروشیمی (Rp ·icorr ·Ecorr ·βc ·βa وnp (٪)) به دست آمده از اندازه گیری DMP در محلول آب دریا در حضور و عدم حضور غلظتهای مختلف از ترکیبات مورد مورد نظر در 25 درجه سانتیگراد بروی فولاد کم کربن در جدول (2) را نشان میدهد.

دادههای جدول را می توان به شرح زیر تفسیر کرد:

مقادیر E_{corr} در ابتدا با افزایش میزان بازدارنده به سمت مقادیر منفی میل پیدا کرد و سپس میزان آن
 افزایش یافت که این نشان دهنده کاتدی و آندی بودن بازدارنده است.

 مقادیر np(٪)، همراه با مقادیر i_{corr} و R_p نشان میدهد که با افزودن DMP به محلول اسید هیدرو کلریک موجب افزایش مقاومت به خوردگی فولاد می شود و حداکثر راندمان بازدارندگی آن در غلظت ⁵- 10×1/8، 87 % است.

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، روش غیر مخرب و قدرتمند الکتروشیمیایی برای توصیف واکنش های الکتروشیمیایی در روابط فلز/الکترولیت و تشکیل محصولات خوردگی استامپدانس معمولا در شکل (3) منحنی های نایکوئیست، شکل (4) بد و فاز نشان داده می شود[15].

رفتار خوردگی فولاد کم کربن در محلول 3/5 درصد NaCl در حضور و عدم حضور بازدارنده EIS در C ²5 بعد از 24 ساعت غوطهور شدن در محلول برای مورد بررسی قرار گرفت.

پردازش اطلاعات توسط نرم افزار Zview 2.80 انجام شد و میزان خطا به طور متوسط در حدود 3٪ در تمام موارد است. مقادیر عناصر در مدار معادل که در شکل (5) نشان داده شده در جدول (3) آمده است. در این مورد EIS، راندمان بازداندگی (qz٪) توسط مقاومت شارژ انتقال، همانطور که در معادله رابطه (3) آمده است محاسبه شد[19] :

$$\eta_{z}(\%) = \{ (R_{ct} - R_{ct}^{0})/R_{ct} \} \times 100$$
(3)

که در آن R_{ct} ،R⁰_{ct} بترتیب مقاومت شارژ انتقال بدون حضور بازدارنده و با حضور بازدارنده است.

بر اساس اطلاعات جدول (3) واضح است که مقادیر R_{ct} با مقادیر ظرفیت اثر متقابل دارند (با افزایش غلظت DMP مقدار مقاومت انتقال بار افزایش یافته در حالیکه ظرفیت کاهش میابد). همچنین مقادیر فاکتور جزئی n بیانگر رفتار بازدارنده است. که به لایه محافظی که روی سطح فولاد تشکیل شده بستگی دارد. با بررسی میزان n در جدول (3) درمی یابیم که با افزایش غلظت بازدارنده فاکتور جزئی در مقایسه با نمونه خام افزایش میابد که این مورد نشان دهنده کاهش غیر یکنواختی سطح ناشی از جذب بازدارنده در اغلب مناطق فعال سطح است [18]. لایه دو گانهای که بین سطح فلز و محلول تشکیل میشود به ظرفیت الکتریکی آن وابسته است. با جذب DMP روی سطح الکترود میزان ظرفیت الکتریکی به شدت کاهش یافت و این به دلیل جانشینی بازدارنده روی سطح الکترود به جای مولکولهای آب و دیگر الکترود بر می گردد. ضخامت لایه محافظ با افزایش میزان غلظت به تشکیل لایه محافظ در سطح معادله هلمهولتز است. با معاص الفزایش عنان علظت بازدارنده این عمول می می معاول این معاطر این می معاول است. با می افزایش میزان غلظت بازدارنده در معاول است. با بازدارنده روی سطح الکترود به جای مولکولهای آب و دیگر معادله هلمهولتز است. که براساس رابطه (4) بدست می یابد [19]:

 $C_{dl} = (\epsilon_0 \epsilon/e)S$

که در اینجا e ضخامت لا به محافظ است، ٤ ثابت دی الکتر یک محیط، ٤٥ ثابت دی الکتر یک در خلاء و S مساحت موثر سطح الکترود است. که این نتایج با میزان بازدهی بازدارنده مطابقت می کند بر اساس جدول (3) با افزایش غلظت بازدارنده، میزان بازدهی تا 86% افزایش می یابد.

بازدارندگی خوردگی در ترکیبات آلی، عمدتاً به دلیل توانایی ترکیب در جذب سطحی بر روی سطح فلز به شکل یک فیلم محافظ است. رسم ایزوترم در توصیف رفتار جذب بازدارنده مهم است که بیان کننده ماهیت تعامل فلز با بازدارنده است. مقدار درجه پوشش سطح (θ) مربوط به غلظتهای مختلف DMP در 25°C پس از 24 ساعت غوطهوری بعنوان بهترین توصیف فرآیند جذب مورد استفاده قرار

گرفت. در مطالعه حاضر مقدار θ با استفاده از نتایج امپدانس با توجه به رابطه (5) محاسبه شد [20]: $\theta = \{(i_{corr} - i_{corr}^0)/i_{corr}\}$ (5)

که در آن i_{corr} و i⁰corr دانسیته جریان با و بدون بازدارنده خوردگی است. نتایج مشاهده شده برای DMP در محلول اسيد هيدروكلريك 1 مولار متناسب با جذب لانگمبر همدما (شكل 6)، توسط رابطه (6) به دست آمده است [21]: (0, (1)/12, 0), (0, 0)(6)

$$C_{inh}/\theta = (1/K_{ads}) + C_{inh}$$

که درآن (شکل 6) θ درجه یوشش سطح، Cinh غلظت بازدارنده در الکترولیت است و Kads ثابت تعادل فرآیند جذب است.که ضریب همبستگی خطی (R) نزدیک به 1 است و شیب خط مستقیم نیز نزدیک به 1، که نشان می دهد که جذبDMP از محلول 1 مولار اسید هیدرو کلریک بر روی فولاد از مدل لانگمیر و نمایش ویژگی جذب تک لایه تبعیت می کند. از رهگیری خط مستقیم محور θ / Cinh، مقدار Kads را می توان محاسبه کرد. ثابت تعادل روند جذب (Kads) به انرژی آزاد استاندارد جذب وابسته است (ΔG^0_{ads}) که بوسیله رابطه (7) محاسبه می شو د [7]: $K_{ads} = 1/55.5 exp(-\Delta G_{ads}^0/RT)$ (7)

که در آن R ثابت جهانی گاز و T دمای مطلق است. مقدار 55/5 در معادله بالا، غلظت آب در محلول $kjmol^{-1}$ - 44/04 DMP است. در 25 درجه سانتیگراد، ΔG^0_{ads} محاسبه شده برای ترکیب mol l^{-1} است که مقدار منفی ΔG⁰ads نشان می دهد جذب DMP یک فرایند خودبخودی است. به طور کلی، در صورتی که مقدار مطلق ۵G⁰ads، کمتر از 20⁻¹kjmol نوع جذب به عنوان جذب فیزیکی در نظر گرفته شده است و رفتار بازدارنده به تعامل الكترواستاتيك بين مولكول هاي آلي و اتم آهن نسبت داده مي شود. و هنگامی که مقدار مطلق ΔG⁰ads، بالاتر از 40⁻¹kjmol باشد، جذب میتواند به عنوان جذب شیمیایی ديده شود. در اين فرآيند، ييوند كووالانسى است كه به اشتراك گذارى و يا انتقال مولكول بازدارنده به سطح فلز، کمک می کند [7]. بر اساس مطالب فوق ۵G⁰ads به دست آمده در این تحقیق نشان میدهد که مکانیزم جذب DMP بر روی سطح فولاد جذب شیمیایی (مولکولی) است.

نتيجه گيري

بازدارندگی خوردگی "2-((دی هیدرو آبی تیلامین)(متیل 6- متوکسی فنول))" (DMP) برای فولاد کم کربن در محلول 1 مولار اسید هیدروکلریک با استفاده از آزمونهای امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که DMP بازدارندگی موثری بر آلیاژ در محلول آب دریا (3/5 % NaCl) دارد و بازدهی این بازدارنده با افزایش غلظت بازدارنده افزایش مییابد. با توجه به منحنیهای تافل در مییابیم که ترکیب آلی DMP از دو نوع آندی و کاتدی می باشد. آزمون امپدانس نشان داد که حلقه خازنی در فرکانسهای بالا مربوط به فرایند انتقال بار خوردگی فلز و لایه دوگانه در فرکانسهای پایین است. فرآیند خوردگی در حضور بازدارنده به صورت جذب PMP اساس انرژی آزاد جذب و اندازه گیری ان به این نتیجه می رسیم که مکانیزم جذب MMP وی سطح آلیاژ روی می دهد که با استفاده از مدل لانگمیر فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. بر فولاد در محلول 3/5 % NaCl به صورت جذب شیمایی است.

تشکر و قدردانی نویسندگان بدین وسیله از همکاری و مساعدت شرکت گروه ملی صنعتی فولاد ایران به ویژه آقایان مهندس محمد حسین دانش، مدیر کارخانه فولادسازی و مهندس علی عسکر ابراهیم زاده، مدیر پروژهها و مهندس علیرضا شالبافی، مدیر پژوهش تشکر و قدردانی خود را اعلام میدارند.

مراجع

 Hong Ju, Zhen-Peng Kai, Yan Li (2008) Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation, Corrosion Science 50: 865–871.
 Sudhish Kumar Shukla, M.A. Quraishi (2009) 4-Substituted anilinomethylpropionate: New and efficient corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science 51: 1990–1997.
 M. Abdallah (2003) Corrosion behavior of 304 stainless steel in sulphuric acid solutions and its inhibition by some substituted pyrazolones, Materials Chemistry and Physics 82: 786–792.
 F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee (2000) The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, Corrosion Science 42: 127–146. [5] I.B. Obot , N.O. Obi-Egbedi (2010) Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, Corrosion Science 52: 657–660.

[6] A. Dafali, B. Hammouti, R. Mokhlisse, S. Kertit (2003) Substituted uracils as corrosion inhibitors for copper in 3% NaCl solution, Corrosion Science 45: 1619–1630.

[7] Yong-Ming Tang, Wen-Zhong Yang, Xiao-Shuang Yin, Ying Liu, RongWan, Jin-TangWang (2009) Phenyl-substituted amino thiadiazoles as corrosion inhibitors for copper in 0.5M H2SO4, Materials Chemistry and Physics 116: 479–483.

[8] Ehteram A. Noor (2009) Evaluation of inhibitive action of some quaternary Nheterocyclic compounds on the corrosion of Al–Cu alloy in hydrochloric acid, Materials Chemistry and Physics 114: 533–541.

[9] Dimitra Sazou (2001) Electrodeposition of ring-substituted polyanilines on Fe surfaces from aqueous oxalic acid solutions and corrosion protection of Fe, Synthetic Metals 118: 133–147.

[10] Najoua Labjar, Mounim Lebrini, Fouad Bentiss, Nour-Eddine Chihib, Souad El Hajjaji, Charafeddine Jama (2010) Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid, Materials Chemistry and Physics 119: 330–336.

[11] Fouad Bentiss, Mounim Lebrini, Hervé Vezin, Michel Lagrenée (2004) Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, Materials Chemistry and Physics 87: 18–23.

[12]M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei (2011) Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidenebenzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium, Corrosion Science 53: 671–678.

[13]R. Ravichandran, S. Nanjundan, N. Rajendran (2004) Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions, Applied Surface Science 236 : 241–250.

[14]Stansbury E, Buchanan R (1998) Fundamentals of electrochemical corrosion. ASM International, Materials Park, OH, p 248.

[15]S.J. Yuan, S.O. Pehkonen (2007) Surface characterization and corrosion behavior of 70/30 Cu–Ni alloy in pristine and sulfide-containing simulated seawater, Corrosion Science 49: 1276–1304.

[16]A. Farzaneh, M. Ehteshamzadeh, M. Mohammadi (2010) Corrosion performance of the electroless Ni–P coatings prepared in different conditions and optimized by the Taguchi method, J Appl Electrochem.

[17]Xiao-Zhong Zhou, Chu-Ping Deng, Yu-Chang Su (2010) Comparative study on the electrochemical performance of the Cu–30Ni and Cu–20Zn–10Ni alloys, Journal of Alloys and Compounds 491: 92–97.

[18]M. Ehteshamzadeh, A.H. Jafari, Esmaeel Naderi, M.G. Hosseini (2009) Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1M HCl solution by EIS, Materials Chemistry and Physics 113 : 986–993.

[19]Esmaeel Naderi, M. Ehteshamzadeh, A.H. Jafari, M.G. Hosseini (2010) Effect of carbon steel microstructure and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1M HCl solution by DC, SEM and XRD studies, Materials Chemistry and Physics 120: 134–141.

[20]Waheed A. Badawy, Khaled M. Ismail, Ahlam M. Fathi (2006) Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, Electrochimica Acta 51: 4182–4189.

[21]S.S. El-Egamy (2008) Corrosion and corrosion inhibition of Cu–20%Fe alloy in sodium chloride solution, Corrosion Science 50: 928–937.

Fe	Al	S	Р	Mn	Si	С	عنصر
باقى ماندە	0.01	0.05	0.09	0.05	0.38	0.21	Wt%

جدول 1. آناليز شيميايي نمونه فولادي.

جدول 2. پارامترهای پلاریزاسیون وبهرهوری بازدارنده مربوط به فولاد حاوی غلظتهای مختلف از بازدارنده.

Name of	Inhibitor	Ecorr	i (mA cm ⁻²)	β (mV doc ⁻¹)	$\beta_c \ (mV \ dec^{-1})$	η_p (%)
inhibitor	concentration (M)	(mV)	I_{corr} (IIIA CIII)	p_a (III v dec)		
Blank	0	-476	4.25	140.73	374.53	-
DMP	2.2×10-6	-468	1.66	134.55	378.36	60.94
	4.5×10–6	-456	1.23	136.13	345.66	71.06
	8.9×10–6	-435	0.97	146.91	311.24	77.18
	1.3×10-5	-428	0.75	152.32	288.43	82.35
	1.8×10-5	-419	0.55	123.78	340.95	87.06

جدول 3. پارامترهای امپدانس خوردگی فولاد در حضور و عدم حضورغلظتهای مختلف از بازدارنده.

Inhibitor concentration (M)	$R_s(\Omega)$	$R_1(\Omega)$	$C_1(\mu Fcm^{-2})$	n ₁	η_{z} (%)
blank	5.14	5.51	534.99	0.754	-
2.2×10-6	5.20	13.96	382.76	0.826	60.50
4.5×10–6	6.13	18.43	349.14	0.833	70.08
8.9×10–6	5.54	26.01	349.14	0.846	78.80
1.3×10-5	5.52	31.28	179.75	0.854	82.37
1.8×10-5	5.05	39.86	136.75	0.862	86.17

