

# بررسی تاثیر بازدارنده N متیل تیواوره بر خوردگی فولاد X52 در هیدروکلریک اسید

## یک مولار

فریده داودی، ایمان دانایی\*

دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت آبادان

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۱/۱۴

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۲/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۱۶

### چکیده

توانایی بازدارندگی N-متیل تیواوره در برابر خوردگی فولاد X52 در یک مولار اسید هیدروکلریک توسط پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. مطالعات پلاریزاسیون نشان داد که N-متیل تیواوره هر دو واکنش کاتدیک و آندی را از طریق جذب و مسدود کردن مکان‌های خوردگی فعال به تاخیر می‌اندازد. جذب N-متیل تیواوره، ایزوترم جذب لانگمویر را نشان داد. پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی نظیر، آنتالپی، انرژی فعال سازی (اکتیواسیون) و آنتروپی محاسبه شد. انرژی آزاد گیبس نشان داد که فرآیند جذب خود به خودی است. میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مطالعه سطح فولاد مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات سطحی نشان داد که سطح نمونه در حضور N-متیل تیواوره در مقایسه با محلول بدون بازدارنده، یکنواخت‌تر و با زبری کم‌تر به نظر می‌رسد.

کلمات کلیدی: جذب لانگمویر؛ N-متیل تیواوره؛ میکروسکوپ الکترونی روبشی؛ بازدارنده خوردگی.

### ۱- مقدمه

خوردگی یک فرآیند الکتروشیمیایی است که توسط آن ساختارهای فلزی به تدریج از طریق انحلال آندی [۱] نابود می‌شود. فلزات و آلیاژها کاربردهای متعددی در صنعت دارند و می‌توانند در محیط‌های مختلف در برابر خوردگی نقش داشته باشند. در این میان، فولاد نرم بسیار به خوردگی حساس است. محلول‌های اسیدی به‌طور گسترده برای مقاصد مختلف در بسیاری از فرآیندهای صنعتی مانند اسیدشویی، مواد پاک کننده رسوب اسیدی و اسیدکاری روغن، و غیره استفاده می‌شود [۲]. اسید هیدروکلریک یک اسید معدنی قوی است که در بسیاری از فرآیندهای صنعتی استفاده می‌شود.

روش های مختلفی برای حفاظت در برابر خوردگی وجود دارد. یکی از روش های شناخته شده استفاده از بازدارنده ها [۳] است. بازدارنده ها فرآیندهای خوردگی را با افزایش رفتار پلاریزاسیون کاتدی یا آندی، کاهش حرکت و یا نفوذ یون ها به سطح فلز و افزایش مقاومت الکتریکی سطح فلزی، کاهش می دهد [۴]. در میان بازدارنده های خوردگی جایگزین، ثابت شده است که محصولات معدنی حاوی یک یا چند عامل قطبی در به حداقل رساندن اثر خوردگی [۵] بسیار کارآمد می باشند. بازدارنده های موثر انتظار می رود که در طیف گسترده ای از شرایط عمل کنند؛ از این رو، باید توجه ویژه ای به انتخاب بازدارنده برای چنین کاربردهای عملی داشت. ترکیبات آلی حاوی پیوندهای متعدد و یا دارندگان هترواتم ها با چگالی الکترونی بالا مانند گوگرد، فسفر، اکسیژن، نیتروژن که به عنوان مراکز جذب در نظر گرفته می شود، به عنوان بازدارنده های خوردگی [۶،۷] موثر هستند. ساختارهای مولکولی شامل گوگرد و نیتروژن در مقایسه با آن هایی که تنها حاوی یکی از این اتم هاست بازدارندگی بیشتری نشان داده است [۸].

آمین ها<sup>۱</sup> با توجه به گروه های عاملی که حاوی یک اتم نیتروژن اولیه با یک جفت غیر پیوندی است، به طور گسترده به عنوان بازدارنده های خوردگی [۹] استفاده می شوند. آهن و فولاد به دلیل حفاظت شده بودن با بازدارنده های خوردگی بر پایه آمین، در محیط های اسیدی مناسب هستند. به طور کلی آمین ها با چگالی الکترون بالاتر در اتم نیتروژن خود، با شدت بیشتری به سطوح فلزی می چسبند و بازدارنده های خوردگی موثرتری هستند [۱۰]. آمین آلیفاتیک<sup>۲</sup>، آمین های آروماتیک<sup>۳</sup> و ترکیبات هتروسیکلیک<sup>۴</sup> به طور گسترده به عنوان بازدارنده های خوردگی [۱۱] بررسی شده اند. درصد الکترون آزاد در اتم نیتروژن آمین های آلیفاتیک و چرخه ای ثانویه، خواص بازدارندگی این ترکیبات را کنترل کرده است. تیواوره یکی از آمین ها است. هنگامی که مولکول، شامل یک اتم گوگرد و دو اتم نیتروژن باشد، تیواوره و مشتقات آن بازدارنده های خوردگی بالقوه [۱۲-۱۴] هستند. رفتار خوردگی فولاد نرم و اثر بازدارندگی N-متیل تیواوره در یک مولار اسید هیدروکلریک و در دماهای مختلف در حضور و عدم حضور غلظت های مختلف این ترکیب در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته است. پارامترهای ترمودینامیکی نظیر انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی از داده های تجربی تعیین شده است. مورفولوژی سطح فولاد در محلول های اسیدی با و بدون بازدارنده، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. N-متیل تیواوره با توجه به قیمت نسبتا پایین و وزن سبک، بهره وری قابل قبولی دارد.

<sup>1</sup> Amines

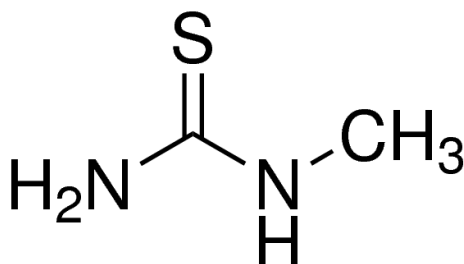
<sup>2</sup> Aliphatic amine

<sup>3</sup> Aromatic amine

<sup>4</sup> heterocyclic

## ۲- مواد و روش ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار از Merck (آلمان) تهیه شد. ساختار N-متیل تیواوره در شکل ۱ نشان داده شده است. الکتروود کاری از جنس فولاد API X52 با ترکیب شیمیایی (درصد وزنی): کربن ۰/۲۲، سیلسیوم ۰/۴۵، منگنز ۱/۴، فسفر ۰/۰۲۵، گوگرد ۰/۰۱۵ و آهن (باقی مانده) و با ابعاد  $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 4.3\text{mm}$  بود. با رزین پلی استر ایزوله شده بود. سطح در معرض محلول الکتروود کاری  $1\text{cm}^2$  بود. با یک سیم مسی پوشش داده شده هدایت الکتریکی برقرار شد. نمونه به صورت مکانیکی با استفاده از کاغذهای سنباده با شماره‌های ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ زیر آب سنباده کاری و سپس با استون و آب مقطر سه گانه شسته و در نهایت خشک شد. محلول‌های اسیدی یک مولار اسید هیدروکلریک توسط رقیق کردن اسید هیدروکلریک غلیظ با آب مقطر تهیه شد. و N-متیل تیواوره به‌عنوان بازدارنده در محدوده غلظتی از  $1 \times 10^{-3}$  -  $3 \times 10^{-5}$  مولار مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱- ساختارهای شیمیایی N-متیل تیواوره.

مطالعات پلاریزاسیون Tafel<sup>۱</sup> با استفاده از دستگاه پتانسیواستات<sup>۲</sup> / گالوانواستات<sup>۳</sup> BEHPAJOOH مدل ۲۰۶۴ انجام شد. اندازه-گیری الکتروشیمیایی<sup>۴</sup> در یک سل سه الکتروودی خوردگی با یک ورق پلاتین و یک الکتروود کالومل اشباع<sup>۵</sup> (SCE) به ترتیب به‌عنوان الکتروود کمکی و مرجع انجام شد. اندازه‌گیری پلاریزاسیون با تغییر پتانسیل از ۰/۶۵- به ۰/۳- ولت با نرخ رفت و برگشت<sup>۶</sup> ۰/۰۰۱ ولت بر ثانیه ثبت شد. همه پتانسیل‌ها برحسب SCE به‌دست آمد. قبل از هر آزمایش، سلول سه الکتروود به یک حالت پایدار در پتانسیل مدار باز برای مدت ۲۰ تا ۲۵ دقیقه رسید. چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) با استفاده از نمودارهای Tafel<sup>۷</sup> طبق روش برون‌یابی<sup>۷</sup> محاسبه شد.

<sup>۱</sup> tafel

<sup>۲</sup> potentiostat

<sup>۳</sup> galvanostat

<sup>۴</sup> Electrochemical measurements

<sup>۵</sup> Saturated calomel electrode

<sup>۶</sup> Sweep rate

<sup>۷</sup> extrapolation

برای مورفولوژی سطح، نمونه‌های فولادی در محلول یک مولار اسید هیدروکلریک در حالت بدون بازدارنده و در حضور مولکول بازدارنده در دمای اتاق برای ۱۲ ساعت به‌طور جداگانه قرار داده شد. سپس سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA، TESCAN مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

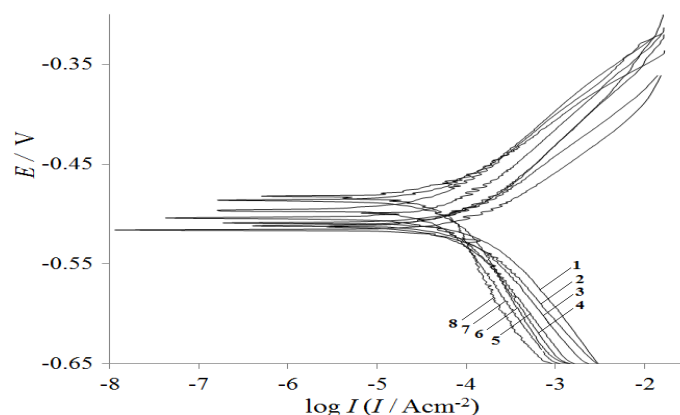
#### ۳-۱- بررسی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای فولاد در محلول یک مولار اسید هیدروکلریک، بدون و با غلظت‌های مختلف N-متیل تیواوره (NMT) در ۲۵ °C در شکل ۲ و پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی، شیب آندی و کاتدی تافل ( $\beta_c$  و  $\beta_a$ )، پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، مقاومت پلاریزاسیون  $R_p$ ، چگالی جریان خوردگی ( $I_{corr}$ )، درجه پوشش سطح ( $\theta$ ) و راندمان بازدارندگی (IE%) به‌دست آمده از منحنی‌های تافل، در جدول ۱ نشان داده شده است. راندمان بازدارندگی و درجه پوشش سطح [۱۵] با استفاده از معادلات زیر محاسبه شده است:

$$\theta = 1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}} \quad (۱)$$

$$IE\% = \theta \times 100 \quad (۲)$$

که در آن  $I_{corr}$  و  $I_{corr}$  چگالی‌های جریان خوردگی در محلول بدون بازدارنده و در حضور بازدارنده است. می‌توان از شکل ۲ مشاهده کرد که، هر دو واکنش کاتدیک تکامل گاز هیدروژن و آندی انحلال فلز آهن پس از افزودن NMT به محلول اسیدی مهار شده است. مهار هر دو واکنش کاتدی و آندی با افزایش غلظت NMT مورد انتظار است. این نتیجه نشان می‌دهد که افزودن بازدارنده واکنش آزاد سازی گاز هیدروژن را به تاخیر می‌اندازد و انحلال آندی نیز کاهش می‌یابد [۱۶]. علاوه بر این، افزایش در غلظت بازدارنده منجر به کاهش جریان خوردگی و افزایش در بهره‌وری بازدارندگی می‌شود.



شکل ۲- منحنی‌های پلاریزاسیون آندی و کاتدی برای فولاد نرم در اسید سولفوریک یک مولار در غیاب و با حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده در ۲۵°C: (۱) بدون بازدارنده، (۲)  $3 \times 10^{-5}$ ، (۳)  $5 \times 10^{-5}$ ، (۴)  $7 \times 10^{-5}$ ، (۵)  $1 \times 10^{-4}$ ، (۶)  $3 \times 10^{-4}$ ، (۷)  $5 \times 10^{-4}$ ، (۸)  $10^{-3}$ .

جدول ۱- پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای خوردگی فولاد در محلول HCl یک مولار در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف N- متیل تیواوره در ۲۵°C.

IE%	$\theta$	$R_p$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$-\beta_c$ / $\text{V dec}^{-1}$	$\beta_a$ / $\text{V dec}^{-1}$	$-I_{corr}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{corr}$ / $\text{mV}$	غلظت / M
-	-	۱۵۸/۴	۰/۰۷	۰/۰۷	۹۵/۹۱	۵۰۷	بدون بازدارنده
۲۲	۰/۲۲	۱۵۸/۶	۰/۰۶	۰/۰۵	۷۴/۶۶	۵۱۵	$3.0 \times 10^{-5}$
۲۶	۰/۲۶	۱۹۷/۵	۰/۰۷	۰/۰۶	۷۱/۰۴	۵۱۰	$5.0 \times 10^{-5}$
۴۲	۰/۴۲	۲۹۴/۷	۰/۰۸	۰/۰۷	۵۵/۳۱	۴۹۸	$7.0 \times 10^{-5}$
۴۴	۰/۴۴	۳۰۲/۵	۰/۱	۰/۰۶	۵۳/۸۲	۴۷۷	$1.0 \times 10^{-4}$
۵۱	۰/۵۱	۳۴۹/۳	۰/۱	۰/۰۶	۴۶/۶۱	۴۸۵	$3.0 \times 10^{-4}$
۵۹	۰/۵۹	۴۱۵/۴	۰/۱	۰/۰۶	۳۹/۲	۴۹۵	$5.0 \times 10^{-4}$
۶۲	۰/۶۲	۳۶۳/۲	۰/۰۸	۰/۰۵	۳۶/۷۹	۵۰۲	$1.0 \times 10^{-3}$

هیچ تمایل قطعی در تغییر  $E_{corr}$  در حضور غلظت‌های مختلف NMT وجود ندارد، بنابراین، می‌توان آن‌را به‌عنوان یک بازدارنده

از نوع مخلوط [۱۷] در نظر گرفت. مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) با استفاده از معادله استرن-گری<sup>۱</sup> محاسبه شد [۱۸]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (۳)$$

همان‌طور که دیده می‌شود، افزایش مقاومت پلاریزاسیون در حضور NMT، نشان می‌دهد که بازدارنده مکان‌های فعال را مسدود می‌کند و خوردگی را با استفاده از جذب بر روی سطح مهار می‌کند [۱۹].

### ۳-۲- اثر دما

اثر دما بر واکنش اسید- فلز مهار شده بسیار پیچیده است، چرا که بسیاری از تغییرات بر سطح فلز نظیر دفع بازدارنده و اچ<sup>۲</sup> سریع رخ می‌دهد و بازدارنده به خودی خود ممکن است تجزیه شود [۲۰، ۲۱]. تغییر نرخ خوردگی با درجه حرارت در هر دو حالت غیاب و در حضور غلظت‌های مختلف NMT در یک مولار اسید سولفوریک در دمای ۴۵ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای الکتروشیمیایی در جداول ۲ و ۳، خلاصه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، افزایش درجه حرارت منجر به چگالی جریان خوردگی بالاتر ( $I_{corr}$ ) می‌شود، و بنابراین،  $I_{corr}$  وابسته به دماست.

جدول ۲- پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای خوردگی فولاد در محلول HCl یک مولار در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف N- متیل تیواوره در ۴۵°C.

IE%	$\theta$	$R_p$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$-\beta_c$ / $\text{V dec}^{-1}$	$\beta_a$ / $\text{V dec}^{-1}$	$-I_{corr}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{corr}$ / $\text{mV}$	غلظت / M
-	-	۳۶/۸	۰/۰۸	۰/۱	۵۲۴/۸	۵۰۵	بدون بازدارنده
۴۵	۰/۴۵	۵۶/۵۴	۰/۰۷	۰/۰۸	۲۸۶/۷	۵۲۹	$3.0 \times 10^{-5}$
۶۷	۰/۶۷	۹۲/۵	۰/۰۷	۰/۰۸	۱۷۵/۳	۵۳۳	$5.0 \times 10^{-5}$
۷۶	۰/۷۶	۱۲۳/۴	۰/۰۷	۰/۰۷	۱۲۳/۲	۵۳۱	$1.0 \times 10^{-4}$
۷۹	۰/۷۹	۱۲۹	۰/۰۶	۰/۰۷	۱۰۸/۷	۵۳۹	$5.0 \times 10^{-4}$
۸۲	۰/۸۲	۱۴۶/۵	۰/۰۵	۰/۰۷	۹۲/۷۵	۵۴۲	$1.0 \times 10^{-3}$

<sup>۱</sup> Stern-Geary

<sup>۲</sup> etching

جدول ۳- پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای خوردگی فولاد در محلول HCl یک مولار در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف N- متیل تیواوره در ۶۵°C

IE%	$\theta$	$R_p$ / $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$-\beta_c$ / $\text{V dec}^{-1}$	$\beta_a$ / $\text{V dec}^{-1}$	$-I_{corr}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{corr}$ / $\text{mV}$	غلظت / M
-	-	۶۷	۰/۰۶	۰/۰۸	۲۲۳۳	۵۲۴	بدون بازدارنده
۱۱	۰/۱۱	۷	۰/۰۷	۰/۰۶	۱۹۷۷	۵۴۱	$3.0 \times 10^{-5}$
۱۶	۰/۱۶	۸/۶	۰/۰۸	۰/۰۷	۱۸۷۳	۵۴۲	$5.0 \times 10^{-5}$
۴۵	۰/۴۵	۱۱/۳	۰/۰۹	۰/۰۵	۱۲۳۳	۵۴۷	$1.0 \times 10^{-4}$
۶۵	۰/۶۵	۱۸/۹	۰/۰۸	۰/۰۶	۷۸۸/۹	۵۴۴	$5.0 \times 10^{-4}$
۷۰	۰/۷	۲۲	۰/۰۸	۰/۰۶	۶۷۵/۷	۵۳۹	$1.0 \times 10^{-3}$

NMT اثرات بازدارندگی در تمام دماها را نشان می‌دهد. بالاترین راندمان بازدارندگی به ۴۵ درجه سانتی‌گراد در تمام غلظت‌ها مرتبط است. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که، این بازدارنده در غلظت بالاتر و درجه حرارت متوسط ۴۵ درجه، بهره‌وری بالاتری دارد.

پتانسیل با درجه حرارت رابطه خاص و معینی نشان نمی‌دهد. معادله آرنیوس<sup>۱</sup> نشان‌دهنده وابستگی چگالی جریان خوردگی به دمای مطلق T است، که در آن  $\lambda$  ثابت،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی است و R ثابت جهانی گازها [۲۲] است:

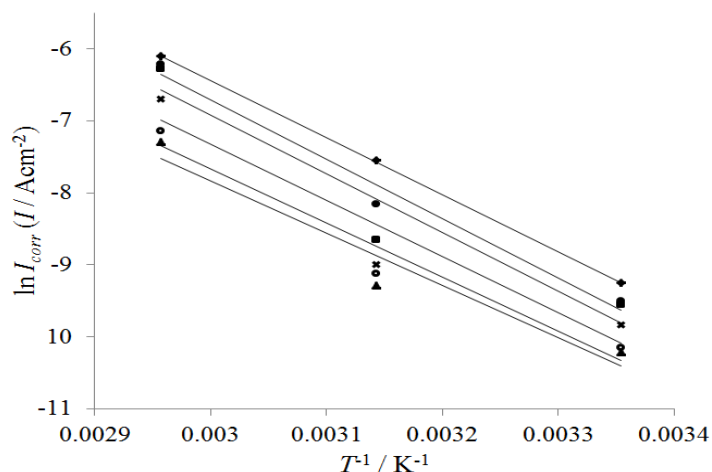
$$I_{corr} = \lambda \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (۴)$$

شکل ۳  $\log I_{corr}$  برحسب  $\frac{1}{T}$  را در حضور و عدم حضور N-متیل تیواوره نشان می‌دهد. مقادیر  $E_a$  از شیب نمودار خطی  $(-E_a R^{-1})$  محاسبه شد. مقادیر پارامترهای فعال‌سازی،  $E_a$ ،  $\lambda$ ،  $\Delta H_a$  و  $\Delta S_a$  محاسبه و در جدول ۴ ذکر شده است. گزارش شده است که  $E_a$  پایین‌تر در حضور بازدارنده برای فولاد در مقایسه با محلول بدون بازدارنده، به‌طور معمول نشان‌دهنده جذب شیمیایی<sup>۲</sup> و  $E_a$  بالاتر مربوط به جذب فیزیکی<sup>۳</sup> است. با توجه به مقادیر  $E_a$ ، انرژی فعال‌سازی یک رابطه خاصی با درجه حرارت نشان نمی‌دهد بنابراین می‌تواند جذب از طریق نوع جذب فیزیکی و شیمیایی یعنی مخلوط صورت‌گیرد. بررسی دقیق‌تر نوع جذب فیزیکی و شیمیایی از طریق انرژی آزاد گیبس و آنتالپی جذب در ادامه ارائه خواهد شد.

<sup>1</sup> Arrhenius

<sup>2</sup> chemisorption

<sup>3</sup> physisorption



شکل ۳- منحنی‌های آرنیوس  $\ln I_{corr}$  برحسب  $T^{-1}$  برای فولاد در HCl یک مولار در غلظت‌های مختلف N- متیل تیواوره  $\blacklozenge$  بدون بازدارنده،  $\bullet$   $3 \times 10^{-5}$ ،  $\blacksquare$   $5 \times 10^{-5}$ ،  $\times$   $1 \times 10^{-4}$ ،  $\circ$   $5 \times 10^{-4}$  و  $\blacktriangle$   $10^{-3}$ .

جدول ۴- پارامترهای اکتیواسیون انحلال فولاد در محلول HCl یک مولار در حضور و عدم حضور N-متیل تیواوره.

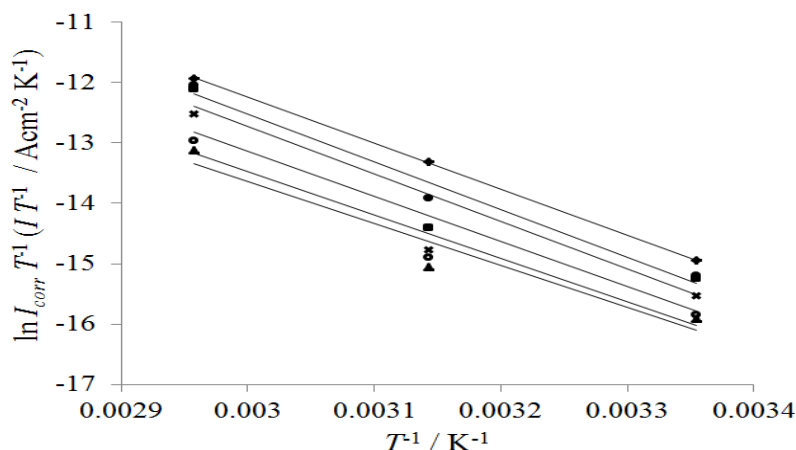
$E_a - \Delta H_a = RT$	$\Delta S_a$	$\Delta H_a$	$\lambda$	$E_a$	غلظت / M
/	/	/	/	/	
$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{A cm}^{-2}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	
۲/۶	-۱۰۹/۲۸	۶۳/۳۵	$3.5 \times 10^7$	۶۵/۹۹	بدون بازدارنده
۲/۶	-۱۰۳/۹۸	۶۵/۸۸	$6.5 \times 10^7$	۶۸/۴۷	$3.0 \times 10^{-5}$
۲/۶	-۱۰۷/۸۲	۶۵/۲	$4.1 \times 10^7$	۶۷/۷۹	$5.0 \times 10^{-5}$
۲/۶	-۱۲۰/۱۱	۶۲/۲۵	$9.5 \times 10^6$	۶۴/۸۵	$1.0 \times 10^{-4}$
۲/۶	-۱۳۰/۳۱	۵۹/۷۷	$2.7 \times 10^6$	۶۲/۳۶	$5.0 \times 10^{-4}$
۲/۶	-۱۳۷/۵۲	۵۷/۸	$1.1 \times 10^6$	۶۰/۴۱	$1.0 \times 10^{-3}$

آنتروپی و آنتالپی فعال سازی ( $\Delta H_a, \Delta S_a$ ) از فرمول جایگزین معادله آرنیوس محاسبه شده است [۲۲]:

$$I_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (5)$$

که در آن h ثابت پلانک<sup>۱</sup> و N عدد آووگادرو است. منحنی  $\ln(I_{corr}T^{-1})$  بر حسب  $T^{-1}$  در شکل ۴ برای فولاد نرم انحلال یافته در یک مولار اسید سولفوریک و با غلظت‌های مختلف NMT نشان داده شده است. خطوط مستقیمی با عرض  $\ln(RN^{-1}T^{-1}) + \Delta S_a R^{-1}$  و شیب  $-\Delta S_a R^{-1}$  به دست آمده است. مقادیر مثبت  $\Delta H_a$  به این معنی است که واکنش انحلال یک فرآیند گرماگیر [۲۲] است. مقادیر بزرگ و منفی آنتروپی  $\Delta S_a$  نشان دهنده آن است که تبدیل واکنش دهنده ها به ترکیبات حالت گذرا منجر به کاهش بی نظمی می شود و نشان دهنده تجمعی بودن فرآیند و همچنین فرآیند جذب بازدارنده است. [۲۳].

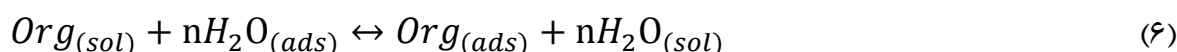
<sup>۱</sup> Plank



شکل ۴- منحنی‌های آرنیوس  $\ln I_{corr} T^{-1}$  برحسب  $T^{-1}$  برای فولاد در HCl یک مولار در غلظت‌های مختلف N-متیل تیواوره  $\blacklozenge$  بدون بازدارنده،  $\bullet$   $3 \times 10^{-5}$ ،  $\blacksquare$   $5 \times 10^{-5}$ ،  $\times$   $1 \times 10^{-4}$ ،  $\circ$   $5 \times 10^{-4}$  و  $\blacktriangle$   $10^{-3}$ .

### ۳-۳- ایزوترم جذب

به‌منظور درک مکانیسم بازدارندگی خوردگی، باید رفتار جذب جاذب‌های آلی بر روی سطح فولاد شناخته شود. نیروهای جاذبه موجود بین جاذب و جذب شونده می‌تواند به‌دلیل نیروهای جاذبه واندروالس<sup>۱</sup> ضعیف و یا به‌دلیل نیروهای جاذبه پیوند شیمیایی قوی باشد. براساس نوع نیروهای جاذبه، جذب را می‌توان به دو نوع طبقه بندی کرد: جذب شیمیایی یا جذب فیزیکی. عوامل بسیاری وجود دارد که بر فرآیند جذب تاثیر می‌گذارد از جمله شیمی بازدارنده، ماهیت و بار فلز، و نوع الکترولیت [۲۴]. بهره وری مولکول‌های آلی به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی به‌طور عمده به توانایی جذب آن‌ها روی سطح فلز بستگی دارد. فرآیند جذب شامل جایگزینی مولکول‌های آب در یک فصل مشترک در معرض خوردگی با توجه به روند زیر است [۲۵]:



که در آن n تعداد مولکول‌های آب جایگزین شده با مولکول‌های آلی و  $Org(ads)$  و  $Org(sol)$  مولکول‌های آلی جذب شده به‌ترتیب در سطح فلز و در محلول می‌باشد. ضروری است که مطمئن شوید ایزوترم جذب می‌تواند اطلاعات مهمی در رابطه با برهمکنش<sup>۲</sup> بازدارنده و سطح فلز در اختیار ما قرار دهد. اطلاعات تجربی اغلب توسط ایزوترم‌های جذب مختلف از جمله لانگمویر، فرامکین<sup>۳</sup> یا تمکین<sup>۴</sup> شرح داده شده است. مقادیر ضریب رگرسیون خطی ( $R^2$ ) تعیین شده از منحنی‌های رسم شده برای ایزوترم‌های جذب مختلف بررسی و ایزوترم جذب لانگمویر، ۰/۹۹۹ یافت شده است [۲۶]. با توجه به این نتایج، می‌توان نتیجه گرفت که بهترین توصیف از رفتار جذب NMT را می‌توان با ایزوترم جذب لانگمویر توضیح داد. رابطه ایزوترم لانگمویر توسط معادله زیر بیان می‌شود:

<sup>۱</sup> Van der Waals

<sup>۲</sup> interaction

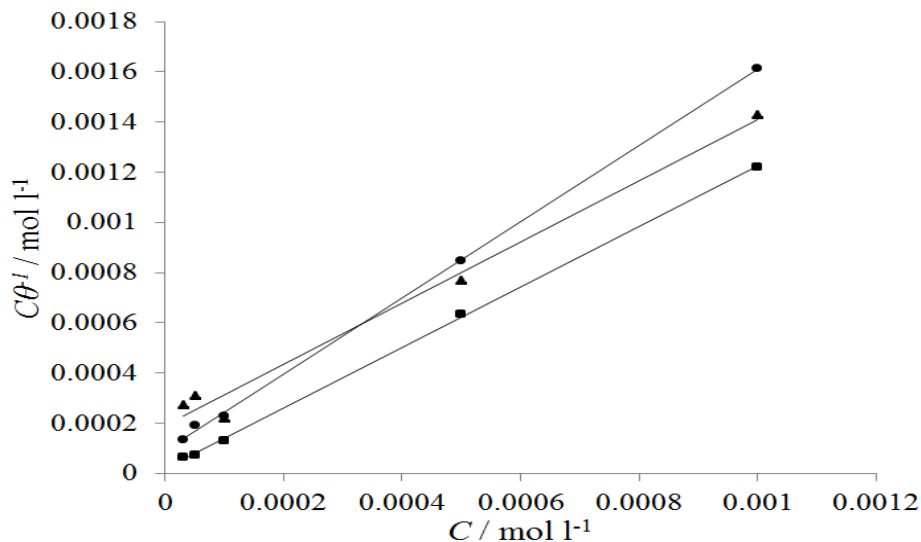
<sup>۳</sup> Frumkin

<sup>۴</sup> Temkin



$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (7)$$

که در آن  $C$  غلظت بازدارنده،  $\theta$  درجه پوشش سطح و  $K_{ads}$  ثابت تعادل جذب است. نمایش ایزوترم جذب لانگمویر با استفاده از داده‌های تجربی در شکل ۵ داده شده است. در ایزوترم جذب لانگمویر فرض می‌شود که جذب بر روی سطح تنها یک لایه است و مولکول‌های آلی تنها یک مکان را اشغال کرده و هیچ فعل و انفعالاتی بین گونه‌های جذب وجود ندارد [۲۶].



شکل ۵- ایزوترم جذب لانگمویر ( $C \theta^{-1}$  vs.  $C$ ) بازدارنده در محلول HCl یک مولار در دماهای مختلف ● ۲۵ °C ■ ۴۵ °C و ▲ ۴۵ °C

مقدار  $K_{ads}$  را می‌توان با استفاده از عرض از مبدا خط ایزوترم محاسبه کرد. انرژی آزاد استاندارد جذب بازدارنده ( $\Delta G_{ads}$ ) بر سطح فولاد نرم را می‌توان با استفاده از معادله زیر مورد بررسی قرار داد:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (8)$$

که در آن  $R$  ثابت جهانی گازها،  $T$  دمای ترمودینامیکی و مقدار ۵۵/۵ غلظت آب در محلول بر حسب مول بر لیتر است [۵]. مقادیر  $K_{ads}$  و  $\Delta G_{ads}$  در جدول ۵ داده شده است. مقدار بالای ثابت تعادل جذب نشان‌دهنده توانایی جذب بالای NMT بر روی سطح فولاد است. علامت منفی  $\Delta G_{ads}$  نشان می‌دهد که بازدارنده خود به خود بر روی سطح فلز جذب شده است. به طور کلی، مقادیر  $\Delta G_{ads}$  تا ۲۰- کیلوژول بر مول، تعامل الکترواستاتیکی بین فلز باردار و مولکول‌های باردار (جذب فیزیکی) را نشان می‌دهد در حالی که در مقادیر منفی تر از ۴۰- کیلوژول بر مول، به اشتراک گذاری و یا انتقال الکترون‌ها از مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز برای تشکیل یک نوع مختصات پیوند (شیمیایی)، سازگار است [۲۷، ۲۸]. مقادیر  $\Delta G_{ads}$  بین این دو هستند، اما آن‌ها بیش‌تر نزدیک به جذب شیمیایی هستند. بنابراین، می‌توان فهمید که جذب این بازدارنده‌ها بر روی سطح فولاد از طریق هر دو نوع جذب فیزیکی و شیمیایی، یعنی مخلوط صورت می‌گیرد [۲۸].

جدول ۵- پارامترهای جذب ترمودینامیکی و تعادل برای جذب N-متیل تیواوره بر سطح فولاد در محلول HCl یک مولار.

$K_{ads}$ / دما	$l \ mol^{-1} / K_{ads}$	$kJ \ mol^{-1} / \Delta G_{ads}$
۲۹۸/۱۵	۱۱۱۱۱	-۳۳/۰۵
۳۱۸/۱۵	۵۰۰۰	-۳۹/۲۴
۳۳۸/۱۵	۵۰۰	-۳۵/۲۴

از نظر ترمودینامیکی،  $\Delta G_{ads}$  به آنتروپی استاندارد و آنتالپی فرآیند جذب مربوط است،  $\Delta H_{ads}$  و  $\Delta S_{ads}$ ، به ترتیب، به معادلات زیر [۲۹] مرتبط است:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (۹)$$

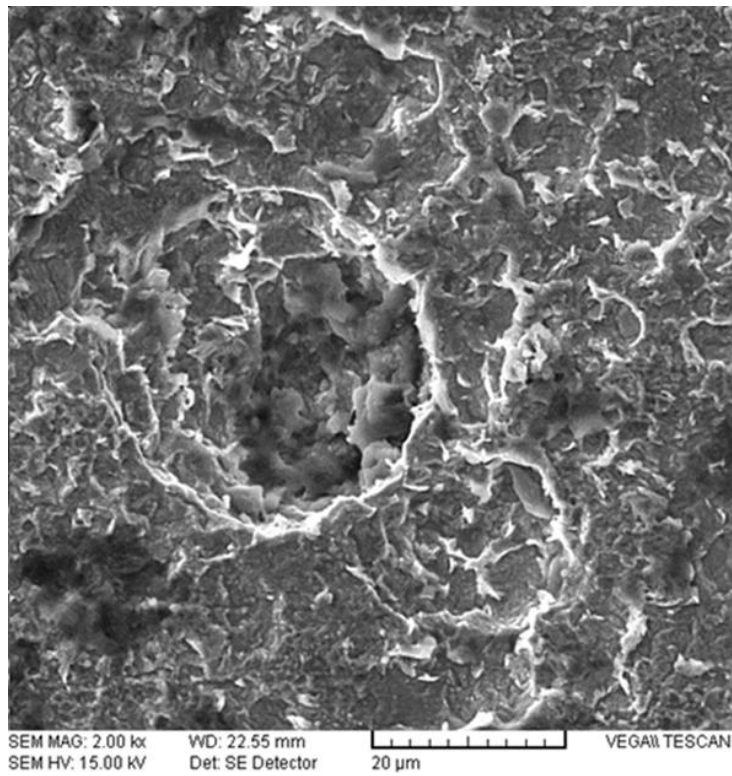
$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \ln(-55.5) \quad (۱۰)$$

منحنی  $\ln K_{ads}$  بر حسب  $T^{-1}$  یک خط راست می‌دهد و شیب خط مستقیم  $-\frac{\Delta H_{ads}}{R}$  و عرض از مبدا  $-\frac{\Delta S_{ads}}{R}$  است. جذب گرماگیر بازدارنده ( $\Delta H_{ads} > 0$ ) به جذب شیمیایی نسبت داده شده است، در حالی که جذب گرمازا ( $\Delta H_{ads} < 0$ ) ممکن است به جذب شیمیایی، فیزیکی، و یا ترکیبی از هر دو [۲۷] نسبت داده شود.

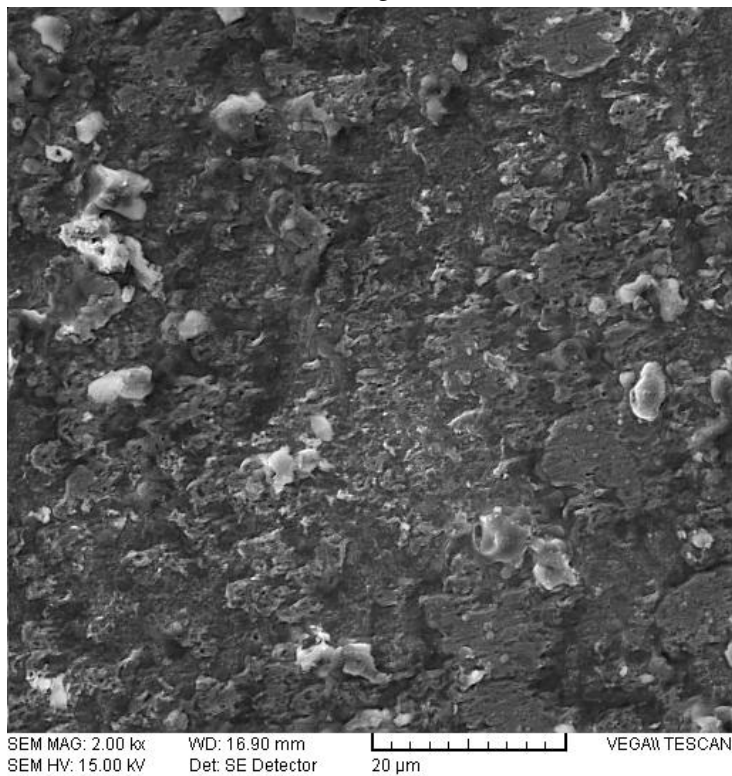
مقادیر محاسبه شده  $\Delta H_{ads}$  و  $\Delta S_{ads}$ ، به ترتیب ۱۵- کیلوژول بر مول و ۶۵/۴ کیلوژول بر مول بر درجه کلین هستند. مقدار  $\Delta H_{ads}$  برای NMT نشان می‌دهد که فرآیند جذب به طور کامل شیمیایی و یا فیزیکی نیست و ترکیبی از جذب فیزیکی و شیمیایی بین سطح فلز و NMT وجود دارد. این نتیجه با نتایج  $\Delta G_{ads}$  محاسبه شده مطابق است. علامت مثبت  $\Delta S_{ads}$  از روند جایگزینی ایجاد شده است که می‌تواند به دلیل افزایش آنتروپی حلال و آنتروپی دفع آب مثبت‌تر ایجاد شده باشد. هم‌چنین با افزایش اختلالات مربوط به مولکول‌های بیشتر آب که می‌تواند از سطح فلز توسط یک مولکول بازدارنده واجذب شده باشد تفسیر شود [۲۷].

#### ۴- متالورژی سطح

شکل ۶ تغییر در توپوگرافی سطح فولاد، پس از صیقل دادن و غوطه وری در یک مولار HCl به مدت ۱۲ ساعت بدون و با بازدارنده با غلظت ۰/۰۰۱ مولار را نشان می‌دهد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی حضور حمله خوردگی و برخی از حفرات را بر سطح در غیاب بازدارنده نشان می‌دهد، در حالی که چنین خسارت‌هایی در حضور بازدارنده کاهش یافته است.



شکل ۶ الف



شکل ۶ ب

شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فولاد در معرض محلول HCl یک مولار (الف) در غیاب بازدارنده (ب) در حضور  $1 \times 10^{-3} M$  بازدارنده.

## ۵- نتایج

- ۱- بازدارندگی در نتیجه جذب بازدارنده بر روی سطح فولاد نرم و مسدود کردن مکان‌های فعال است.
- ۲- راندمان بازدارندگی %IE به هر دو غلظت و دما وابسته است. افزایش در غلظت بازدارنده به راندمان بالاتر منجر می‌شود.
- ۳- نرخ خوردگی با افزایش دما افزایش یافته بود اما در حضور N-متیل تیواوره پایین تر بود.
- ۴- براساس نتایج پلاریزاسیون تافل، N-متیل تیواوره می‌تواند به‌عنوان بازدارنده مخلوط با مهار هر دو واکنش کاتدیک تکامل گاز هیدروژن و آندی انحلال فلز طبقه بندی شود.
- ۵- NMT از خوردگی فولاد نرم در محیط اسیدی توسط هر دو فرآیند شیمیایی و جذب فیزیکی جلوگیری می‌کند. جذب این ترکیب بر سطح فلز از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می‌کند. پارامترهای جذب ترمودینامیکی نشان داد که این بازدارنده بر سطح فولاد توسط یک فرآیند گرم‌زای خود به خود جذب شده است.
- ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حفاظت سطح فولاد را در محلول یک مولار اسید سولفوریک در برابر خوردگی توسط N-متیل تیواوره نشان داد.

## ۶- مراجع

- [1] O. S. I. Fayomi, A. P. I. Popoola and O. M. Popoola, *Bull. Chem. Soc. Ethiop*, **28** (2014) 457.
- [2] D. Gassama, A. A. Diagne, I. Yade, M. Fall, S. Faty, *Bull. Chem. Soc. Ethiop*, **29** (2015) 299.
- [۳] اتابکی، فریبرز؛ جهانگیری، شهرزاد، نشریه شیمی کاربردی- دانشگاه سمنان ، شماره ۴۱ (۱۳۹۵) ص ۶۷.
- [۴] شبانی نوش آبادی، مهدی؛ کریمیان طاهری، فاطمه؛ جعفری، یاسر، نشریه شیمی کاربردی- دانشگاه سمنان ، شماره ۴۰ (۱۳۹۵) ص ۳۳.
- [۵] محمدی، وحید؛ طاهری، ابوذر؛ محمدی، ابوالقاسم؛ نژاد میری، محمد زکریا، نشریه شیمی کاربردی- دانشگاه سمنان ، شماره ۳۹ (۱۳۹۵) ص ۱۴۹.
- [6] A. M. Fekry and R. R. Mohamed, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 1933.
- [7] K. F. Khaled, *Appl. Surf. Sci.*, **256** (2010) 6753.
- [8] H. Gerengi and H. I. Sahin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51** (2011) 780.
- [9] X. Li, S. Deng and H. Fu, *Corros. Sci.*, **55** (2012) 280.
- [10] M. A. Hegazy, H. M. Ahmed and A. S. El-Tabei, *Corros. Sci.*, **53** (2011) 671.
- [11] R. Ravichandran, S. Nanjundan and N. Rajendran, *J. Appl. Electrochem*, **34** (2004) 1171.
- [12] V. V. Torres, V. A. Rayol, M. Magalhães, G. M. Viana, L. C. S. Aguiar, S. P. Machado, H. Orofino E. and D'Elia, *Corros. Sci.*, **79** (2014) 108.
- [13] D. Karthik, D. Tamilvendan and G. V. Prabhu, *J. Saudi Chem. Soc.*, **18** (2014) 835.
- [14] K. K. Anupama, K. Ramya and A. Joseph, *J. Mol. Liq.*, **216** (2016) 146.

- [15] L. M. Vračar and D. M. Dražić, *Corros. Sci.*, **44** (2002) 669.
- [16] N. A. Negm, F. M. Ghuiba and S. M. Tawfik, *Corros. Sci.*, **53** (2011) 3566.
- [17] M. A. Hegazy, *Corros. Sci.*, **51** (2009) 2610.
- [18] V. R. Saliyan and A. V. *Corros. Sci.*, **50** (2008) 55.
- [19] K. C. Emregül and O. Atakol, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 3913.
- [21] R. A. Prabhu, T. V. Venkatesha, A. V. Shanbhag, G. M. Kulkarni and R. G. Kalkhambkar, *Corros. Sci.*, **50** (2008) 3356.
- [22] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin and F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 3042.
- [23] H. Keleş, *Mater. Chem. Phys.*, **130** (2011) 1317.
- [24] G. E. Badr, *Corros. Sci.*, **51** (2011) 2529.
- [25] N. A. Negm, Y. M. Elkholy, M. K. Zahran and S. M. Tawfik, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 3523.
- [26] E. Bayol, T. Gürten, A. A. Gürten and M. Erbil, *Mater. Chem. Phys.*, **112** (2008) 624.
- [27] W. H. Li, Q. He, S. T. Zhang, C. L. Pei and B. R. Hou, *J. Appl. Electrochem.*, **38** (2008) 289.
- [28] R. Solmaz, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 3321.
- [29] A. M. Badiea and K. N. Mohana, *Corros. Sci.*, **51** (2009) 2231.

