



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Preparation of new Schiff bases based on thiosemicarbazide and evaluation of their inhibitory properties on corrosion of carbon steel in acidic environment

Homayoon Eslamizadeh, Asadollah Mohammadi*^{ID}, Somayeh Mohammadi*^{ID}

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 20/Jan/2022

Revised: 16/June/2022

Accepted: 25/June/2022

Keywords:

Corrosion inhibitor, Schiff base, Hydrochloric acid, Thiosemicarbazide, Carbon steel, Hydrochloric acid.

ABSTRACT

In this work, two new Schiff bases named 1-(2-hydroxybenzylidene)-4-phenylthiosemicarbazide (2-HTSC) and 1-(3-hydroxybenzylidene)-4-phenylthiosemicarbazide (3-HTSC) were synthesized and evaluated their inhibitory properties on corrosion of carbon steel in 15% HCl environment. Inhibitory effect of compounds was investigated by weight loss, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), polarization, Scanning electron microscopy (SEM) analysis, X-ray diffraction (EDX) spectroscopy and absorption isotherms. Concentrations of 0.5, 1, 1.5 and 2 mM of the inhibitor were evaluated and the best result was obtained at a concentration of 1.5 mM. The results showed that the 3-HTSC Schiff base has a better inhibitory percentage than the Schiff base 2-HTSC. Adsorption of inhibitors on the steel surface follows all Langmuir adsorption isotherm and the results of thermodynamic parameters indicate physico-chemical adsorption. In the presence of inhibitor, the adsorption rate of chloride ions on the metal substrate decreased by 26% and 74% for inhibitors 2-HTSC and 3-HTSC, respectively, due to the predominance of better interactions of 3-HTSC with the metal substrate in Comparison with 2-HTSC inhibitor

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.25896.2043>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Applied Chemistry. E-mail address: a_mohammadi@guilan.ac.ir

*.Corresponding author: Assistant Professor of Applied Chemistry. E-mail address: somaye.mohammadi32@guilan.ac.ir

How to cite this article: Eslamizadeh, H., Mohammadi, A., & Mohammadi, S. (2023). Preparation of new Schiff bases based on thiosemicarbazide and evaluation of their inhibitory properties on corrosion of carbon steel in acidic environment. *Applied Chemistry*, 18(66), 99-124. (in Persian)

تهیه بازهای شیف جدید بر پایه تیوسمی کاربازید و بررسی خواص بازدارندگی آنها بر خوردگی فولاد کربنی در محیط اسیدی

همایون اسلامی زاده، اسداله محمدی*، سمیه محمدی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۱۰/۳۰ تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۳/۲۶ تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۴/۰۴

چکیده

در این پژوهش دو ترکیب باز شیف با نام های ۱- (۲-هیدروکسی بنزیلیدین)-۴- فنیل تیوسمی کاربازید (HTSC-۲) و ۱- (۳-هیدروکسی بنزیلیدین)-۴- فنیل تیوسمی کاربازید (HTSC-۳) سنتز و اثر بازدارندگی آنها روی خوردگی فولاد کربنی در محیط هیدروکلریک ۱۵٪ بررسی شد. در این راستا اثر بازدارندگی این دو ترکیب به وسیله روش های کاهش وزن، روش های الکتروشیمیایی نظیر اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش اشعه (EDX) و ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفت. غلظت های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ میلی مولار از بازدارنده بررسی شدند که بهترین نتیجه در غلظت ۱/۵ میلی مولار به دست آمد. نتایج نشان داد که باز شیف HTSC-۳ در صد بازدارندگی بهتری نسبت به باز شیف HTSC-۲ دارد. نتایج حاصل از پلاریزاسیون نشان می دهد که بازدارنده های مورد استفاده به عنوان بازدارنده مختلط عمل کرده و پتانسیل خوردگی را به طور چشمگیری جابه جا نمی کند. جذب بازدارنده ها روی سطح فولاد از هم دمای جذب لانگمویر پیروی می کند و نتایج حاصل از پارامترهای ترمودینامیکی نشان از جذب فیزیکی-شیمیایی دارد. در حضور بازدارنده میزان جذب سطحی یون های مهاجم کلراید بر بستر فلز به ترتیب برای بازدارنده HTSC-۲ و HTSC-۳ به ترتیب ۲۶٪ و ۷۴٪ کاهش یافت که ناشی از غالب بودن برهمکنش های بهتر HTSC-۳ با بستر فلز در مقایسه با بازدارنده HTSC-۲ است.

کلمات کلیدی: بازدارنده خوردگی، شیف باز، سمی کاربازید، فولاد کربنی، هیدروکلریک اسید.

۱- مقدمه

امروزه روش های مختلفی برای حفاظت از خوردگی فلزات مورد استفاده واقع می شود که استفاده از بازدارنده های خوردگی یکی از پرکاربردترین این روش ها در محیط های مختلف خورنده است. بازدارنده های خوردگی ترکیبات شیمیایی یا طبیعی هستند که به میزان بسیار کم با غلظت های میلی مولار، میکرومولار و قسمت در میلیون قادرند اثر حفاظتی خود را اعمال کنند و به طور موثر موجب مهار یا کاهش سرعت خوردگی یک فلز شوند [۱ و ۲]. یکی از موارد اصلی مصرف بازدارنده ها، محیط های اسیدی هستند. هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید معمول ترین اسیدهای مورد استفاده در اسیدشویی و همچنین رسوب زدایی تجهیزات فولادی در محدوده غلظت ۱۵-۵٪ و دمای تا ۸۰ درجه سانتی گراد هستند که این فرایند با انحلال قابل توجهی از فلز همراه است و به دلیل اینکه پایان فرآیند اسیدشویی به طور دقیق قابل تشخیص نیست، می توانند مشکلات عدیده ای از جنبه

خوردگی ایجاد کنند [۳ و ۴]. بنابراین استفاده از یک بازدارنده مناسب و کارآمد در این فرآیند کاملاً ضروریست. بازدارنده های مختلفی برای جلوگیری از انحلال فلز در محیط اسیدی مورد استفاده قرار می گیرند که بازدارنده های آلی معمولاً گزینه ای مناسب هستند. در محیط اسیدی، سطح فلز عاری از هرگونه لایه ی اکسیدی است که بازدارنده های آلی که اغلب از نوع مختلط هستند قادرند اتصالات خوبی با سطح آن برقرار کنند. این بازدارنده ها اغلب حاوی هترواتم های O، P، N و S و الکترون های π موجود در پیوندهای غیر اشباع و همچنین حلقه های آروماتیک هستند [۵]. بازهای شیف گروهی از ترکیبات آلی هستند که به عنوان بازدارنده های خوردگی کارآمد (در محیط اسیدی) اخیراً مورد توجه قرار گرفته اند و دارای فرمول کلی $R'-C=N-R$ هستند که R' و R گروه های آریل، آلکیل، سیکلوآلکیل یا هتروسیکل هستند و گروه های عاملی در بازهای شیف $-C=N-$ (آزومتین یا ایمین) می باشند [۶ و ۷]. حضور گروه $-C=N-$ و همچنین هتروسیکل حاوی هترو اتم و الکترون های π در مولکول های بازشیف موجب جذب خودبخودی این ترکیبات بر بستر فولاد و ایجاد یک لایه محافظ و چسبنده بر بستر فلز می شود [۶ و ۷]. شیف بازها دارای کاربردهای بسیار زیادی در داروسازی، رنگ، بیوشیمی و فیزیولوژی بوده و کمپلکس هایشان دارای فعالیت های ضد میکروبی، ضد سرطانی، ضد التهابی و خاصیت حشره کشی بوده و به عنوان کاتالیست در اغلب واکنش های شیمیایی به کار می روند [۸-۱۰]. علاوه بر این، دلیل دیگر مقبولیت بازهای شیف به عنوان بازدارنده، مربوط به قیمت پایین مواد اولیه آنها، سهولت سنتز، خلوص بالا و سمیت کمتر در مقایسه با سایر بازدارنده ها است [۱۰]. در سال های اخیر بازدارنده های مختلفی بر پایه ترکیبات باز شیف با توجه به ویژگی های ساختاری، حضور انواع هترو اتم ها و همچنین تعداد و انواع استخلاف های مختلف موجود بر حلقه های آروماتیک سنتز و کارایی آنها در محیط اسیدی هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید بررسی شده است [۱۱-۱۶]. طبق نتایج حاصل از این پژوهش های تجربی و بررسی های محاسباتی انجام شده، وجود استخلاف هایی با خاصیت الکترون دهنده گی بیشتر بر حلقه های آروماتیک، به دلیل میل بیشتر به واکنش با سطح فلز و در نتیجه آن جذب بیشتر بر سطح، کارایی بیشتری در بازدارندگی نشان دادند. طبق این بررسی ها، استخلاف هایی نظیر $-OH$ بر حلقه آروماتیک به دلیل خاصیت الکترون دهنده گی بیشتر نسبت به گروه هایی نظیر $-CH_3$ کارایی بازدارنده را افزایش می دهند [۱۳-۱۶]. اغلب مولکول های باز شیف سنتز شده دارای ساختارهای پیچیده با وزن مولکولی بالا هستند که این منجر به کاهش حلالیت آنها در محیط اسیدی و در نتیجه کاهش غلظت موثر آنها می شود و به منظور افزایش حلالیت نیاز به کمک حلال (اغلب استون) دارند [۱۷]. علاوه بر این در برخی از این ترکیبات نیاز به روش های سنتز دو یا چند مرحله ای است [۱۸ و ۱۹]. در پژوهشی توسط بدر^۱ بازدارندگی سه بازشیف مختلف بر پایه تیوسمی کاربازید با وزن های مولکولی متفاوت بر فولاد کربنی در محیط ۲M اسید HCl بررسی شد و نتایج حاصل نشان داد که با افزایش وزن و ابعاد مولکول درصد بازدارندگی آن به دلیل پوشش دهی بیشتر سطح، بالا رفته و

^۱ Badr

ساز و کار عمل، ترکیبی از مسدود کردن سطح و همچنین دافعه الکترواستاتیک بین لایه سورفکتانت جذب شده و یون های کلرید در محیط خورنده است [۲۰].

در پژوهشی دیگر توسط گولارت^۱ اثر شیف باز های بر پایه سمی کاربازون و تیوسمی کاربازون بررسی شد که از شش نوع گروه عاملی متنوع برای سنتز ممانعت کننده ها استفاده شد. طبق نتایج به دست آمده مشخص شد جایگزین کردن گروه کربونیل با تیوکربونیل موجب کاهش شکاف انرژی در سطح HOMO-LUMO و افزایش قطبش پذیری می شود که برآیند این عوامل کارایی بازدارنده را افزایش می دهد و بازدارنده بر پایه تیوسمی کاربازون کارایی بهتری نسبت به سمی کاربازون دارد [۲۱].

مینگ^۲ و همکاران اثرات بازدرندگی دو شیف باز پیریدینی بر پایه فنیل تیوسمی کاربازید بر فولاد کربنی در محیط اسید HCl ۱۵ درصد را بررسی کردند. طبق نتایج حاصل از این پژوهش، راندمان بازدارندگی خوردگی دو بازدارنده با افزایش غلظت افزایش یافت و در دماهای مختلف تقریباً بدون تغییر باقی ماند و بازدارنده های سنتز شده به عنوان بازدارنده های مختلط عمل کردند [۲۲].

الدسوک^۳ و همکاران بازده دو بازدارنده بر پایه تیوسمی کاربازید با دو گروه مختلف شامل فنیل و آلیل در محیط اسیدی ۲M بر فولاد کربنی را با یکدیگر مقایسه کردند. طبق نتایج، بازدارنده حاوی حلقه فنیل دارای بازده بازدارندگی بالاتری است زیرا دارای بالاترین انرژی سطح HOMO و مقادیر کم (ΔE) است و توانایی بیشتری در الکترون دهنده گی دارد [۲۳]. در پژوهش قبل توسط محمدی^۴ و همکاران، اثر دو شیف باز جدید (حاوی گروه های عاملی استانیلید و متوکسی) بر پایه کروموم با ساختار خطی و با روشی ساده سنتز و خاصیت بازدارندگی خوردگی آن ها روی خوردگی فولاد کربنی در محیط هیدروکلریک اسید ۱۵٪ بررسی شد. آلدئید مورد استفاده در سنتز این بازدارنده ها (۳- فرمیل ۶-متیل کروموم) جزء فلاون ها بود. فلاون ها عمدتاً در غلات و گیاهان یافت می شوند و ترکیبات فعال بیولوژیکی هستند. این بازدارنده ها به دلیل ساختار ساده و خطی و وجود هترواتم های O و N و جهت گیری مناسب برهمکنش های موثر با بستر فلز نشان دادند. همچنین بازشیف های سنتز شده بدون نیاز به هیچ گونه کمک حلالی، حلالیت بسیار خوبی در محیط اسیدی داشتند. طبق نتایج به دست آمده، قدرت بازدارندگی بازشیف حاوی گروه استانیلید بیشتر از باز شیف حاوی گروه متوکسی بود که مربوط به برهمکنش قوی و موثر گروه های کربونیل و آمینی موجود در ساختار شیمیایی آن نسبت به گروه متوکسی با سطح فولاد است [۲۴]. در پژوهش حاضر، رفتار دو باز شیف سنتز شده بر پایه تیوسمی کاربازید به عنوان بازدارنده خوردگی در محیط هیدروکلریک اسید بررسی و راندمان آن ها با هم مقایسه شد. ترکیبات سنتز شده در این پژوهش ساختاری ساده، خطی و سبک دارند که موجب جهت گیری مناسب هترواتم های S، O، و N موجود در ترکیب و بستر فلز می شود و از طرفی بدون نیاز به کمک حلال حلالیت خوبی در محیط

¹ Goulart

² Meng

³ Eldesoky

⁴ Mohammadi

اسیدی دارد. همچنین به مقایسه تاثیر جایگاه گروه OH- در جهت گیری مولکول های بازدارنده و میزان پوشش سطح توسط این ترکیبات، پرداخته شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و روش ها

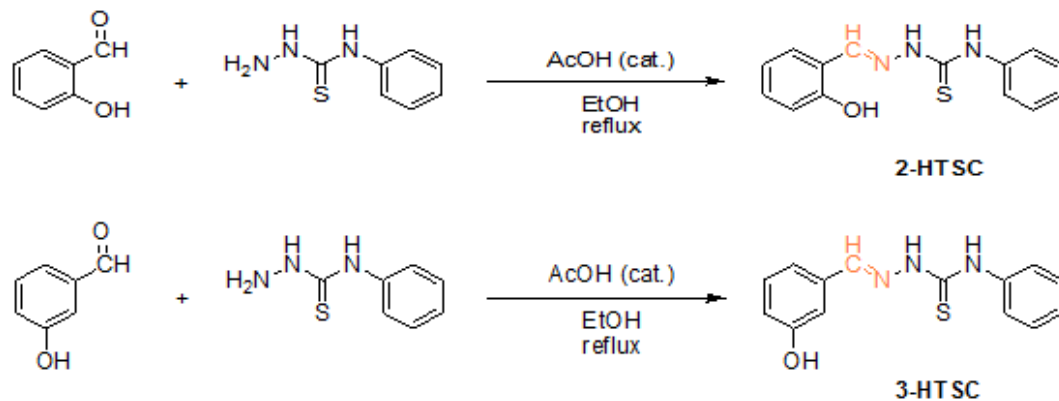
فنیل تیوسمی کاربازید و اسید استیک گلاسیال از شرکت سیگما-آلدریج، اسید هیدروکلریک ۳۷٪ و هیدروکسی بنزآلدئید، اتانل ۹۶٪ و کاغذ کروماتوگرافی TLC از شرکت شیمیایی مرک تهیه شدند و مواد شیمیایی بدون هیچ گونه خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. صفحات فولادی ST37 تهیه شده از شرکت ناپوشش اعتماد رشت به عنوان فلز پایه استفاده شدند. به منظور انجام تست کاهش وزن از قطعات فولادی با ابعاد $1/5 \times 1/5 \text{ cm}^2$ استفاده شد. قبل از آزمون ها سطح نمونه ها با استفاده از کاغذ سمباده شماره ۶۰۰ سائیده و با آب دیونیزه و استون شستشو داده شدند. محلول های مورد استفاده شامل هیدروکلریک اسید ۱۵٪ به عنوان شاهد و هیدروکلریک اسید ۱۵٪ حاوی غلظت های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ میلی مولار از بازدارنده بودند. از دستگاه پتاسیواستات/گالوانواستات مدل ۸۴۱۶۵، از شرکت Autolab و مجهز به نرم افزار NOVA 1.6 جهت انجام آزمون های الکتروشیمیایی استفاده شد. نمونه های فولاد به عنوان الکتروکد کار (نمونه های فلزی با رزین اپوکسی مانع شدند، به گونه ای که ناحیه ای دایره ای شکل به مساحت یک سانتی متر مربع در معرض محلول الکترولیت قرار گرفت) در یک سل شیشه ای حاوی الکتروکد مرجع Ag/AgCl و الکتروکد پلاتین به عنوان الکتروکد کمکی در محلول های آزمایشی غوطه ور شدند. آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS) در دمای محیط و گستره ی فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با دامنه نوسان ۱۰ میلی ولت و آزمون پلاریزاسیون با روبش پتانسیل در محدوده حدود ۲۵۰ mV \pm از پتانسیل مدار باز (OCP) و سرعت اسکن ۱ mV/s انجام گرفت و منحنی پتانسیل در مقابل لگاریتم دانسیته جریان توسط نرم افزار ارائه شد. مقدار مقاومت پلاریزاسیون الکتروکد با استفاده از رسم شیب خط در نمودارهای پلاریزاسیون به دست آمد. قبل از اندازه گیری های الکتروشیمیایی، نمونه ها به منظور ثابت ماندن پتانسیل مدار باز (OCP) به مدت ۲ ساعت در محلول غوطه ور شدند. طیف زیر قرمز به وسیله دستگاه طیف سنج Shimadzu 8400, FT-IR ثبت گردید. طیف های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ با استفاده از دستگاه $^{13}\text{C NMR}$ Bruker, FT-NMR (400MHz) و در حلال دی متیل سولفوکسید دوتریم دار (DMSO-d_6) در دمای 25°C ثبت شدند به طوری که جابجایی شیمیایی (δ) بر حسب ppm با استفاده از تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی و مقادیر ثابت کوپلاژ بر حسب هرتز (Hz) داده شده است. آنالیز سطح نمونه ها بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول به وسیله میکروسکوپ الکترونی

¹ - Electrochemical impedance spectroscopy

رویشی (SEM) مدل VEGA\\TESCAN-LMU مجهز به طیف سنج پراش اشعه ایکس (EDX) و با ولتاژ شتابدهنده ۳۰ KV انجام شد.

۲-۲- سنتز بازهای شیف بر پایه ترکیب ۴-فنیل تیوسمی کاربازید

بازهای شیف مورد نظر از واکنش تراکمی بین ۲- هیدروکسی بنزالدهید و/یا ۳- هیدروکسی بنزالدهید با ۴- فنیل تیوسمی کاربازید با نسبت مولی ۱:۱ در ۱۵ میلی لیتر حلال اتانول در شرایط رفلکس و مدت زمان ۶-۷ ساعت سنتز شدند. برای تسریع واکنش از استیک اسید گلاسیال (۳ قطره) به عنوان کاتالیزور استفاده شد. پیشرفت واکنش ها با TLC (کروماتوگرافی لایه نازک) و با استفاده از حلال های n-هگزان و اتیل استات (۱:۳) بررسی شد. پس از کامل شدن واکنش ها و تبخیر حلال، رسوبات شیری رنگ حاصل با کاغذ صافی جمع آوری شد و با استفاده از حلال های اتانول و آب مجدد متبلور و خالص سازی شدند. روش سنتز و ساختار شیمیایی بازهای شیف مورد نظر در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱- مسیر سنتزی بازهای شیف 2-HTSC و 3-HTSC.

۲-۳- روش انجام آزمون کاهش وزن

قطعات فولادی با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۱ میلی گرم وزن شدند و سپس به ظرف شیشه‌ای محتوی ۲۵ میلی لیتر محلول اسید کلریدریک ۱۵٪ به عنوان شاهد و همین طور در محلول اسید کلریدریک ۱۵٪ حاوی غلظت های مختلف بازدارنده منتقل شدند. سپس درب ظروف بسته و نمونه ها به صورت غوطه‌ور نگه داشته شدند. این آزمون طی زمان های ۱، ۳، ۷ و ۱۴ روز بر روی نمونه‌ها انجام شد. پس از سپری شدن زمان های مذکور برای تمیز کردن سطح نمونه‌های فولادی، از برس های پلاستیکی استفاده شد. نمونه‌ها پس از شست و شو با استون و خشک شدن، مجدداً وزن شدند و اختلاف وزن نمونه ها قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول ثبت شد. این اختلاف وزن معادل با میزان خورده شدن قطعه فولادی است. سرعت خوردگی با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$C \cdot R = \frac{m_1 - m_2}{S \times t} \quad (1)$$

در این رابطه m_1 وزن قطعه فولاد قبل از قرار گرفتن در محلول بر حسب میلی گرم، m_2 وزن قطعه فولاد بعد از قرار گرفتن در محلول بر حسب میلی گرم، S سطح کل قطعه بر حسب سانتی متر مربع، t زمان غوطه‌وری بر حسب ساعت و $C \cdot R$ سرعت خوردگی بر حسب میلی گرم بر سانتی متر مربع در ساعت است. درصد بازدارندگی بازدارنده، با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد.

$$IE\% = \frac{W_{uninhibitor} - W_{inhibitor}}{W_{uninhibitor}} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه $W_{uninhibitor}$ و $W_{inhibitor}$ به ترتیب کاهش وزن فولاد در غیاب و حضور بازدارنده است. این آزمون سه بار مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز طیف های FTIR و NMR

شکل S1 (الف و ب، اطلاعات تکمیلی) به ترتیب طیف های FTIR بازدارنده های 2-HTSC و 3-HTSC را نشان می دهند. در طیف FTIR مربوط به بازدارنده 2-HTSC (شکل S1 الف)، یک پیک مشخص در فرکانس 1209 cm^{-1} مربوط به پیوند N-C=S، یک پیک جذبی در فرکانس 1601 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند دوگانه کربن-نیتروژن C=N و دو پیک مشخص دیگر در محدوده های 3008 cm^{-1} و 3161 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوند های C-H و N-H مشاهده می شود. همچنین پیک پهن ظاهر شده در محدوده 3341 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی هیدروکسی (OH) است. در طیف FTIR مربوط به بازدارنده 3-HTSC (شکل S1 ب)، در فرکانس ارتعاشی 1281 cm^{-1} پیک مشخصه پیوند N-C=S قابل مشاهده است. همچنین پیک های موجود در فرکانس های ارتعاشی 1584 cm^{-1} ، 3059 cm^{-1} و 3241 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند های N-H، C-H، C=N می باشند. همچنین پیک پهن ظاهر شده در محدوده 3308 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی هیدروکسی (OH) است. ظاهر شدن گروه های عاملی بویژه گروه عاملی آزومتین (C=N) در فرکانس های ارتعاشی مربوطه نشان دهنده سنتز موفق بازدارنده ها می باشد.

همچنین برای تایید ساختار شیمیایی ترکیبات سنتز شده، طیف رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) آنها در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره (DMSO-d₆) ثبت شد. طیف ¹H NMR بازدارنده 2-HTSC (شکل S2، اطلاعات تکمیلی)، ۹ تا پروتون ناحیه آروماتیکی را در محدوده ۶/۸۲ ppm تا ۸/۰۸ ppm با الگوهای شکافتگی مورد انتظار نشان می دهد. پروتون گروه آزومتینی (CH=N) بصورت یکتایی در ۸/۴۸ ppm ظاهر شده است. که نشان دهنده سنتز موفق ترکیب مورد نظر می باشد. پروتون های گروه های آمینی (NH) بخش تیوسمی کاربازید بصورت یکتایی در جابجایی های شیمیایی ۹/۹۶ ppm و ۱۱/۷ ppm ظاهر می گردد. همچنین پروتون گروهی هیدروکسی (OH) بخش فنولی به صورت یکتایی پهن در ۱۰/۰ ppm ظاهر شده است. در طیف

^{13}C NMR ترکیب 2-HTSC (شکل S3، اطلاعات تکمیلی)، سیگنال مربوط به ۱۲ کربن در محدوده ۱۱۶ ppm تا ۱۷۵ ppm به خوبی در جابجایی های شیمیایی مربوطه قابل مشاهده است که تکمیل کننده تایید نهایی ساختار شیمیایی بازدارنده 2-HTSC می باشد. همچنین در طیف ^1H NMR بازشیف 3-HTSC (شکل S4، اطلاعات تکمیلی)، پروتون های ناحیه آروماتیکی با تعداد ۹ پروتون در محدوده ۶/۸۲ ppm تا ۷/۵۷ ppm با الگوهای شکافتگی مورد انتظار قابل مشاهده است. پروتون شاخص گروه ایمینی (CH=N) بصورت یکتایی در ۸/۰۷ ppm ظاهر شده است که نشان دهنده تشکیل پیوند دوگانه کربن-نیتروژن است. پروتون های گروه های آمینی (NH) بخش تیوسمی کاربازید بصورت یکتایی در جابجایی های شیمیایی ۹/۵۷ ppm و ۱۱/۷۶ به روشنی در طیف ^1H NMR دیده می شود. همچنین پروتون گروه هیدروکسی (OH) بخش فنولی بصورت یکتایی پهن در ۱۰/۰۷ ppm ظاهر شده است. در طیف ^{13}C NMR ترکیب 3-HTSC (شکل S5، اطلاعات تکمیلی)، سیگنال مربوط به ۱۲ کربن در محدوده ۱۱۳/۸ ppm تا ۱۷۵/۹ ppm به وضوح در جابجایی های شیمیایی مربوطه قابل مشاهده است. بنابراین نتایج آنالیزهای FTIR و NMR و مقایسه آنها با دستاوردهای پژوهشی پیشین در این زمینه نشان می دهد که بازهای شیف موردنظر بدون هیچگونه ناخالصی با موفقیت سنتز شده است [۲۷-۲۵].

۲-۳- بررسی عملکرد بازدارنده ها با روش کاهش وزن

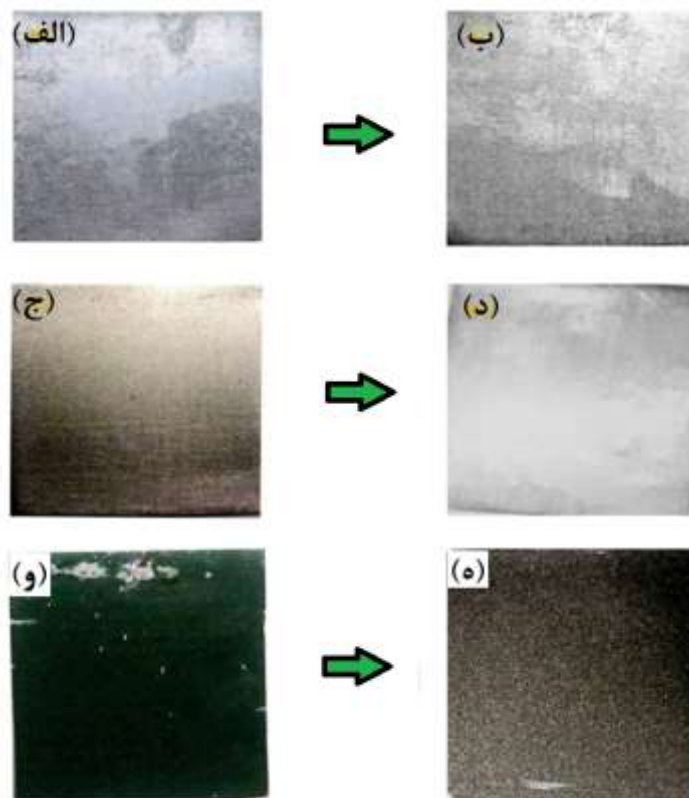
نمونه‌ها طبق روش مذکور در بخش دوم آماده و آزمایش کاهش وزن انجام شد. در این آزمایش غلظت‌های $(10^{-3} \times 0.5)$ ، 10^{-3} و 1×10^{-3} ، $10^{-3} \times 1/5$ و 2×10^{-3} مولار) از هر دو باز شیف تهیه و نمونه‌ها به مدت ۱ و ۳ و ۷ و ۱۴ روز در هیدروکلریک اسید ۱۵٪ در غیاب و حضور دو بازدارنده، غوطه ور شدند که میانگین نتایج حاصل از انجام سه بار آزمون کاهش وزن فولاد در جدول ۱ آورده شده است.

نتایج حاصل از داده های کاهش وزن نشان‌دهنده ی قدرت بازدارندگی موثر بازهای شیف است. بطوریکه، سرعت کاهش وزن خوردگی نمونه‌های فولاد کربنی با افزودن بازدارنده نسبت به عدم حضور بازدارنده کاهش یافت. همچنین، میزان کاهش وزن نمونه‌های فولاد کربنی با افزایش غلظت بازدارنده‌ها تا ۱/۵ mM (غلظت بهینه) کاهش یافت و این درحالیست که افزایش بیشتر غلظت باعث تغییرات قابل توجهی در عملکرد بازدارنده‌ها نشد. با توجه به نتایج بدست آمده در بازه های زمانی مختلف مشاهده شد که باز شیف 3-HTSC کارایی بیشتری در مقایسه با 2-HTSC نشان می‌دهد. شایان ذکر است، درصد بازدارندگی برای هر دو بازدارنده بالاتر از حد استاندارد تعیین شده ۸۷٪ برای بازدارنده‌های اسید شویی بود [۲۸]. با افزایش زمان غوطه‌وری، به دلیل واجذب برخی از مولکول‌های بازدارنده از سطح فلز و تشکیل محصولات حاصل از خوردگی فلز روی سطح فلز درصد بازدارندگی برای بازدارنده 3-HTSC اندکی کاهش نشان داد که میزان این کاهش در مورد بازدارنده 2-HTSC بیشتر بود. اما با این حال، این دو بازدارنده حتی با گذشت زمان‌های طولانی هم (بعد از ۱۴ روز) در محلول بسیار خورنده HCl، بازدارندگی قابل توجهی

نشان دادند. علت کارایی کمتر بازدارنده 2-HTSC نسبت به بازدارنده 3-HTSC احتمالاً مربوط به ممانعت فضایی گروه عاملی هیدروکسی (OH) متصل به کربن شماره ۲ آن است که منجر به عدم جذب بهتر آن روی سطح فلز شده است. در شکل ۲ عکس دیجیتالی از سطح نمونه‌ها بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری قبل و بعد از تمیز کردن سطوح مشاهده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود در حضور بازدارنده‌ها بعد از شستشو و تمیزکاری سطح فلز با استون سطح سالمی نمایان شده است، در حالی که در نمونه بدون بازدارنده آثار محصولات خوردگی به وضوح بر بستر فولاد نمایان است.

جدول ۱. میانگین نتایج حاصل از سه بار انجام آزمون کاهش وزن فولاد

نمونه	غلظت (mM)	روز ۱		روز ۳		روز ۷		روز ۱۴	
		IE (%)	C.R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	C.R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	C.R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	C.R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)
شاهد	-	-	۲/۷۸	-	۱/۷۱	-	۱/۴۱	-	۰/۹۹
2-HTSC	۰/۵	۸۵/۱۸	۰/۴۲۶	۸۸/۶۴	۰/۱۹۴	۸۹/۳۴	۰/۱۵	۲۹/۱۳	۰/۸۰۷
	۱/۰	۹۱/۵۲	۰/۲۴۳	۹۵/۲۰	۰/۸۲۱	۹۳/۶۱	۰/۰۵۴	۹۳/۳۸	۰/۰۶۶
	۱/۵	۹۲/۶۸	۰/۲۱	۹۵/۳۱	۰/۸۰۳	۹۸/۲۰	۰/۰۲۴	۹۶/۰۲	۰/۰۳۹
	۲/۰	۸۷/۱۹	۰/۳۶۸	۸۸/۹۰	۰/۱۹	۹۲/۱۸	۰/۱۱	۷۵/۸۵	۰/۲۴۱
3-HTSC	۰/۵	۸۶/۴۳	۰/۳۹	۹۸/۲۹	۰/۱۳۲	۹۴/۸۷	۰/۰۷۲	۸۳/۸۷	۰/۱۶۱
	۱/۰	۹۵/۱۲	۰/۱۴	۹۷/۸۹	۰/۰۳۶	۹۷/۹۳	۰/۲۹۳	۹۷/۴۳	۰/۰۲۵
	۱/۵	۹۵/۷۲	۰/۱۲۲	۹۸/۹۸	۰/۰۱۷	۹۹/۸۵	۰/۰۰۰۵	۹۷/۶۱	۰/۰۲۳
	۲/۰	۸۶/۵۴	۰/۳۸۶	۹۶/۸۱	۰/۰۵۴	۹۷/۸۹	۰/۰۲۹۷	۹۵/۶۲	۰/۰۶۶



شکل ۲- عکس سطوح قطعات فولادی بعد از ۱۴ روز غوطه وری (الف) محلول اسیدی حاوی بازدارنده HTSC-2 قبل از تمیز کردن سطح (ب) بعد از تمیز کردن سطح، (ج) محلول اسیدی حاوی بازدارنده HTSC-3 قبل از تمیز کردن سطح (د) بعد از تمیز کردن سطح، (و) محلول اسیدی شاهد قبل از تمیز کردن سطح، (ه) بعد از تمیز کردن سطح

۳-۳- بررسی خوردگی به روش طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

برای اندازه گیری سرعت خوردگی به روش امپدانس، سطحی از فلز به مساحت 1 cm^2 (به عنوان الکترود کار) در معرض محلول هیدروکلریک اسید در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف از بازدارنده‌ها (10^{-3} M ، $0.5 \times 10^{-3}\text{ M}$ ، $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ و $1/5 \times 10^{-3}\text{ M}$) قرار گرفت. بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌ها، سطوح فلزی با روش طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی در دمای محیط بررسی شدند. منحنی‌های نایکوئیست و بد فولاد در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف از بازدارنده‌ها در اشکال ۳ و ۴ آمده است. با شبیه سازی داده‌های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل الکتریکی نمونه‌ها تعیین شد و پارامترهای الکتروشیمیایی R_p و C_{dl} و درصد بازدارندگی که از روی R_p در حضور و غیاب بازدارنده‌ها به دست آمد، به طور خلاصه در جدول ۲ آورده شدند. همانطور که در نمودارهای نایکوئیست مشاهده می‌شود، منحنی‌ها به صورت نیم‌دایره‌های خوابیده هستند که علت آن مربوط به زبری و عدم یکنواختی سطح الکترود و همچنین مقاومت انتقال بار است [۲۹]. در منحنی‌های نایکوئیست به دست آمده، عنصر ثابت فاز^۱ (CPE) به منظور انطباق بهتر داده‌ها در نرم افزار، جایگزین عنصر خازن ایده آل می‌شود که این انحراف از خازن ایده آل معمولاً مربوط به زبری سطح الکترود و یا ناهمگونی سطح در اثر جذب بازدارنده است [۲۹]. CPE به صورت موازی

¹ - Constant phase element

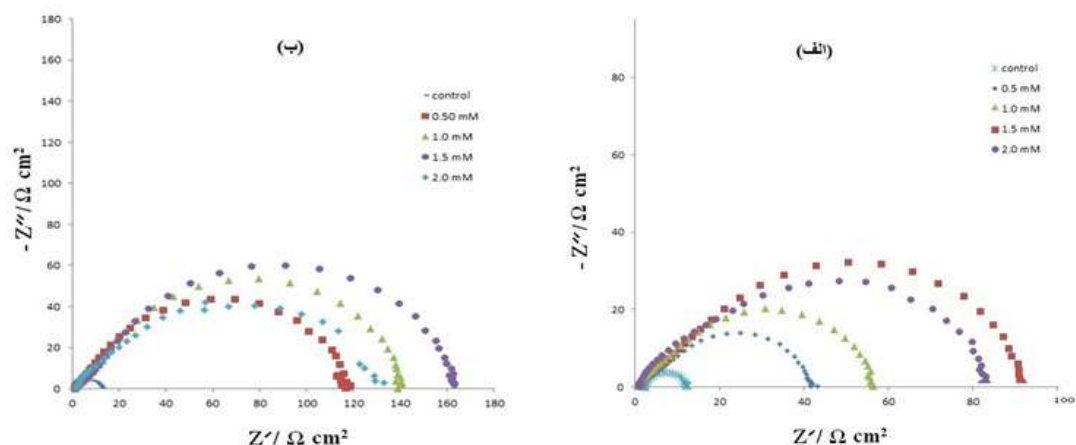
با مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و سری با مقاومت محلول (R_s) قرار دارد. در نمودارهای نایکوئیست مربوط به یک فلز غوطه‌ور در یک محیط خورنده (در حضور و یا غیاب بازدارنده خوردگی) تفاوت مقدار امپدانس واقعی در فرکانس‌های بالا و پایین به‌عنوان مقاومت انتقال بار یا R_{ct} در نظر گرفته می‌شود که مقاومت الکتریکی بین سطح فلز و لایه خارجی هلمهولتز^۱ (OHP) است. مدارهای معادل استفاده شده برای شبیه‌سازی داده‌های امپدانس در غیاب و حضور بازدارنده در شکل ۵ آورده شده است، که در این مدارها به جای R_{ct} از یک مقاومت کلی تر (مقاومت پلاریزاسیون) تحت عنوان R_p استفاده شده است [۳۰]. در مدار الکتریکی مربوط به محیط خورنده بدون بازدارنده (شکل ۵-الف)، R_s نشان دهنده مقاومت محلول خورنده، R_p که معادل قطر نیم دایره است شامل مقاومت انتقال بار (R_{ct})، مقاومت لایه نفوذ (R_d) و مقاومت تمام گونه‌های تجمع یافته در فصل مشترک بین فلز و محلول خورنده است از جمله یونهای Cl^- ، مولکول‌های آب و کاتیون‌های حاصل از انحلال فلز (R_a) است. در این حالت، مقدار R_{ct} سرعت خوردگی فلز را نشان می‌دهد اما سایر مقاومت‌ها (R_d ، R_a) نیز به مقدار جزئی بر میزان عبور جریان تاثیر دارند که قابل تفکیک از R_{ct} نمی‌باشند [۳۰]. در حضور بازدارنده مقاومت مربوط به فیلم (R_f) یا لایه بازدارنده بر سطح فلز نیز در مقاومت کلی R_p حضور دارد (شکل ۵-ب) [۳۰]. میزان یا بزرگی عنصر ثابت فاز (Y_0) به‌دست آمده از نرم‌افزار Zsim به‌منظور بررسی بهتر لایه دوگانه الکتریکی و همچنین مقایسه بهتر رفتار خازنی سیستم‌های خوردگی که رفتار خازن غیر ایده‌آل را نشان می‌دهند، با استفاده از معادله (۳) قابل تبدیل به عنصر خازن است که مقادیر هر دو پارامتر در جدول ۲ آورده شده است. در معادله (۳) Y_0 ، بزرگی عنصر ثابت فاز، R_{ct} مقاومت انتقال بار و n نیز میزان زبری سطح یا ضریب غیر یکنواختی سطح در اثر جذب مولکول‌های بازدارنده است که با افزایش زبری سطح مقدار آن کاهش می‌یابد [۳۱].

$$C_{dl} = (Y_0 R_{ct}^{1/n})^{1/n} \quad (3)$$

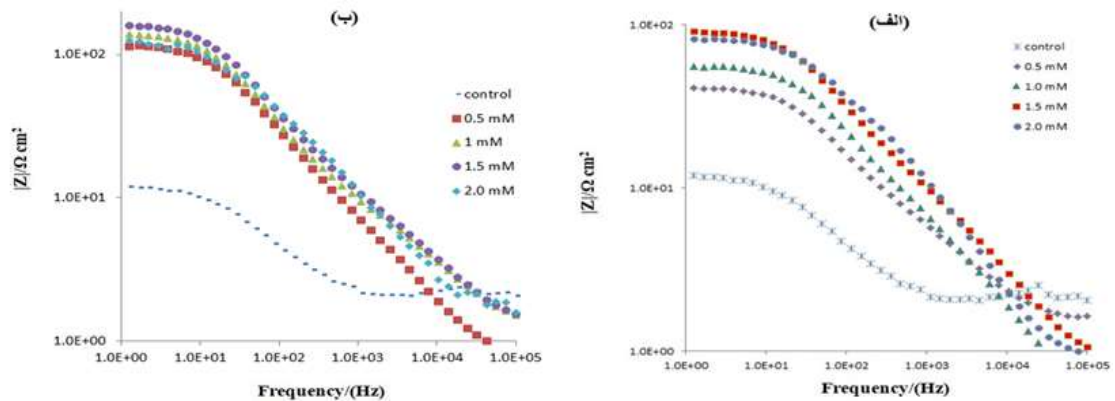
همانطور که در نمودارهای نایکوئیست مشاهده می‌شود، مقدار امپدانس فولاد غوطه‌ور در محیط اسیدی در حضور بازدارنده افزایش قابل توجهی نشان داده است و مقدار افزایش امپدانس برای بازدارنده 3-HTSC بیشتر از بازدارنده 2-HTSC است. طبق نمودارهای نایکوئیست، مقدار R_p برای بازدارنده‌ها رفته رفته با افزایش غلظت تا ۱/۵ mM افزایش و سپس کاهش نشان می‌دهد. همچنین مقادیر CPE تا غلظت ۱/۵ mM به دلیل کاهش حضور الکترولیت در سطح فلز و کاهش ثابت دی الکتریک سطح فلز که نتیجه جایگزینی تدریجی مولکول‌های آب و یونهای خورنده جذب سطحی شده با مولکول‌های آلی بازدارنده است، یک روند کاهشی داشت. این پدیده نشان دهنده تشکیل یک فیلم محافظ از بازدارنده بر سطح فلز است. طبق نمودارهای بد و نایکوئیست، در حضور بازدارنده فقط یک ثابت زمانی در نمودار مشاهده می‌شود که منطبق با مدار معادل الکتریکی پیشنهاد شده در (شکل ۵ ب) است. از طرفی افزایش مقدار R_p در حضور بازدارنده نشان می‌دهد که نقل و انتقالات الکترونی و خروج کاتیون‌های

¹ - Outer Hemholtz plane

فلز از سطح به سختی انجام می‌شود. در اینجا ثابت زمانی (نیم دایره) مشاهده شده، مجموعه‌ای از مقاومت‌های لایه‌ی دوگانه الکتریکی و مقاومت حاصل از فیلم بازدارنده جذب سطحی شده بر سطح فلز است که قابل تفکیک از یکدیگر نبوده و در نتیجه در نمودارهای امپدانس به صورت یک ثابت زمانی ظاهر شده‌اند [۳۲]. به دلیل دقت بیشتر تست‌های الکتروشیمیایی در بررسی‌های خوردگی و همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، بالاترین میزان کارایی برای بازدارنده‌ها در غلظت ۱/۵ mM به دست آمد و این غلظت به عنوان غلظت بهینه برای بررسی سایر تست‌ها مورد استفاده قرار گرفت. نکته دیگری که در نمودارهای امپدانس واضح است این است که کارایی بازدارنده‌ها با افزایش غلظت تا ۱/۵ mM افزایش داشته و سپس در غلظت ۲ mM کاهش یافته است. یک فرضیه برای این اتفاق این است که در غلظت‌های بالاتر از بازدارنده، به دلیل برهمکنش‌های بین مولکول‌های بازدارنده جذب سطحی شده و مولکول‌های بازدارنده جذب نشده (آزاد در محلول) فیلم یکنواختی که در غلظت بهینه (۱/۵ mM در این پژوهش) می‌تواند روی سطح فلز تشکیل شود، در این حالت از فرم یکنواخت خود خارج می‌شود و کارایی بازدارنده کاهش می‌یابد [۳۳ و ۳۴]. فرضیه دیگر این است که در حضور غلظت‌های بالاتر از بازدارنده، به دلیل فرم غیر یکنواخت فیلم تشکیل شده بر بستر فلز و عدم حفاظت کافی از بستر فلز، با خوردگی و انحلال فلز، کاتیون‌های فلزی از سطح فلز با سرعت بیشتری خارج می‌شوند و درصد بیشتری از مولکول‌های بازدارنده در اثر واکنش با کاتیون‌های فلزی موجب تشکیل کمپلکس‌های کاتیون فلز- بازدارنده شده و میزان نفوذ این کمپلکس‌ها از داخل محلول به سطح فلز در مقایسه با مولکول‌های بازدارنده آزاد کاهش و در نتیجه فیلم محافظ کاملی بر سطح فلز تشکیل نمی‌شود و با نفوذ عوامل خوردنده به سطح فلز، سرعت خوردگی افزایش می‌یابد [۳۳ و ۳۴].



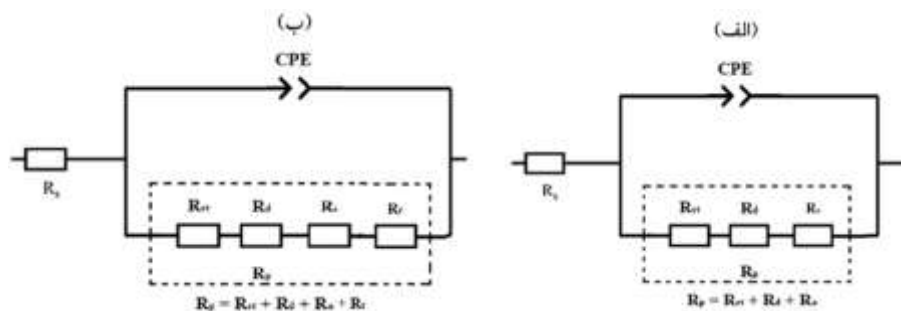
شکل ۳- منحنی‌های نایکوئیست فولاد در محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ (شاهد) و محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ حاوی ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ میلی‌مولار از الف) بازدارنده 2-HTSC و ب) 3-HTSC



شکل ۴- منحنی های باد فولاد در محلول هیدروکلریک اسید ۰.۱۵٪ (شاهد) و محلول هیدروکلریک اسید ۰.۱۵٪ حاوی ۰.۵، ۱، ۱.۵ و ۲ میلی مولار از الف) بازدارنده 2-HTSC و ب) 3-HTSC

جدول ۲. داده های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی فولاد در محیط اسیدی و محیط اسیدی حاوی غلظت های مختلف بازدارنده ها بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری

IE %	n	$Y_0(\Omega^{-1}S^n cm^{-2})$	$C_{dl} (\mu F. Cm^{-2})$	$R_p(\Omega.cm^2)$	$R_s(\Omega.cm^2)$	غلظت (M)	نمونه
-	۰.۹۷۸۹	۱۹۸۶	۲۴۲۶	۱۲/۳	۱		شاهد
۷۰	۰.۹۷۳۸	۶۰۵	۶۳۵	۴۱/۷	۱/۱۲	۰.۵×10^{-3}	بازدارنده 2-HTSC
۷۷	۰.۹۸۸۱	۴۲۹	۴۸۵	۵۵/۵	۱/۳۲	۱.۰×10^{-3}	
۸۶/۵	۰.۹۸۵۰	۲۴۶	۲۸۵	۹۱/۵	۱/۳۶	۱.۵×10^{-3}	
۸۵	۰.۹۸۲۳	۳۲۳	۳۶۵	۸۲/۷	۱/۲۰	۲.۰×10^{-3}	
۸۹/۴	۰.۹۷۸۹	۲۴۶	۲۶۸	۱۱۶	۱/۱۵	۰.۵×10^{-3}	
۹۱/۲	۰.۹۸۹۲	۱۹۶	۲۱۵	۱۴۰	۱/۲۹	۱.۰×10^{-3}	بازدارنده 3-HTSC
۹۲/۵	۰.۹۸۹۸	۱۵۲	۱۹۲	۱۶۳	۱/۴۳	۱.۵×10^{-3}	
۹۰	۰.۹۸۷۵	۱۸۶	۲۰۶	۱۳۲	۱/۲۰	۲.۰×10^{-3}	



شکل ۵- مدار معادل حاصل از تطابق داده های امپدانس الف) برای نمونه شاهد (اسید ۰.۱۵٪) و ب) هر دو بازدارنده

۴-۳- بررسی عملکرد بازدارنده ها با روش پلاریزاسیون

تست پلاریزاسیون به منظور ارزیابی کمی و همچنین بررسی ساز و کار بازدارنده ها انجام شد. منحنی های پلاریزاسیون سطح فولاد بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری در محیط اسیدی در غیاب و حضور بازدارنده ها در شکل ۶ آورده شده اند. داده های الکتروشیمیایی خوردگی نظیر پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب تافل کاتدی (β_c) و شیب تافل آنودی (β_a) با برون یابی خطوط

تافل به دست آمدند که در جدول ۳ آورده شده‌اند. مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، سرعت خوردگی (i_{corr}) و درصد بازدارندگی نیز با استفاده از معادلات (۴) تا (۶) محاسبه شدند [۳۵ و ۳۶].

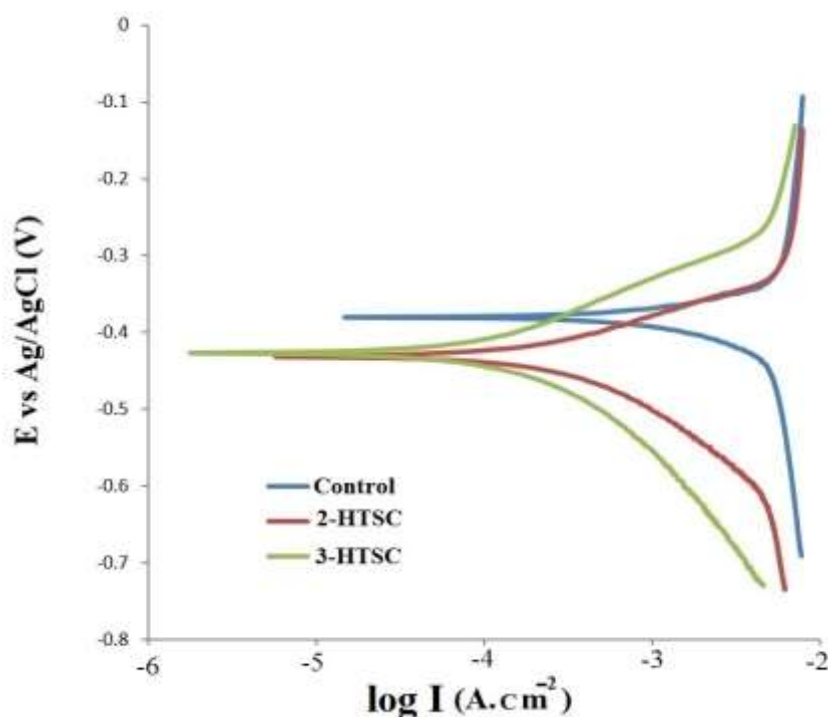
$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2 \cdot 303 \cdot i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (۴)$$

$$i_{corr} = \frac{0 \cdot 0032 \cdot i_{corr} \cdot M}{n \cdot d} \quad (۵)$$

$$IE\% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (۶)$$

در رابطه (۴)، R_p مقاومت پلاریزاسیون، i_{corr} دانسیته جریان خوردگی بر حسب ($A \cdot cm^{-2}$) و در رابطه (۵)، i_{corr} سرعت خوردگی، i'_{corr} بر حسب ($\mu A \cdot cm^{-2}$) است. M جرم اتمی آهن ($55/85 \text{ g/mol}$)، d دانسیته آهن ($7/87 \text{ g/cm}^3$) و n تعداد الکترون‌های مبادله شده از فصل مشترک فولاد/الکترولیت است. در رابطه (۶)، i_{corr} دانسیته جریان خوردگی فولاد در محلول بدون بازدارنده و i'_{corr} دانسیته جریان خوردگی فولاد در محلول حاوی بازدارنده است [۳۵ و ۳۶]. از داده‌های پلاریزاسیون واضح است که در حضور بازدارنده‌ها دانسیته جریان خوردگی کاهش پیدا کرده است و این نشانه‌ای است از تشکیل یک فیلم محافظ از مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح فلز که موجب مسدود شدن سایت‌های فعال واکنشگر روی سطح فلز شده است. مقایسه‌ی منحنی‌های به دست آمده از تست پلاریزاسیون و همچنین داده‌های حاصل از پلاریزاسیون نمونه‌های بازدارنده و به‌ویژه بازدارنده 3-HTSC با نمونه شاهد طبق جدول ۳ نشان می‌دهد که مقادیر شیب‌های تافلی آندی و کاتدی بازدارنده‌ها در مقایسه با نمونه شاهد تغییر کرده‌اند. این موضوع بیانگر آن است که افزودن بازدارنده به محیط موجب کاهش انحلال فلز و همچنین کاهش میزان احیای یون‌های پروتون در سایت‌های کاتدی شده است. طبق جدول ۳ تغییرات β_c نشان دهنده‌ی اثر بازدارنده روی سینتیک واکنش احیای پروتون هست. علاوه بر این، شکل شاخه آندی در منحنی مربوط به بازدارنده در مقایسه با شاخه آندی نمونه شاهد تغییر کرده است. این حالت در برخی از مقالات نیز گزارش شده است و نشان دهنده‌ی اثر مثبت بازدارنده بر کاهش جریان آندی در پتانسیل‌های کمتر از $-0/350$ ولت است و بالاتر از این پتانسیل کارایی بازدارنده بر واکنش آندی کاهش یافته است. این نشان می‌دهد که کارایی بازدارنده در ناحیه آندی وابسته به پتانسیل الکتروود است [۳۷ و ۳۸]. دلیل این نوع رفتار شاخه آندی در حضور بازدارنده اینطور قابل توجیه است که با افزایش پتانسیل آندی در تست پلاریزاسیون به دلیل افزایش میزان انحلال آندی فلز، فیلم بازدارنده نیز همراه با انحلال فلز از سطح فلز جدا می‌شود [۳۷ و ۳۸]. این مشاهده خود می‌تواند تاییدی بر تشکیل یک فیلم محافظ از بازدارنده بر سطح فلز باشد. نکته دیگری که از داده‌های پلاریزاسیون در جدول ۳ قابل حصول است، کاهش دانسیته جریان خوردگی در نمونه‌های حاوی بازدارنده در مقایسه با نمونه شاهد است که در مورد بازدارنده 3-HTSC مشهودتر است و نشانه تشکیل یک فیلم کارآمدتری از بازدارنده 3-HTSC در مقایسه با بازدارنده 2-HTSC است. مطابق منابع علمی اگر

میزان جابجایی در پتانسیل خوردگی فولاد در تست پلاریزاسیون در حضور یک بازدارنده ± 85 mV و یا بیشتر از این مقدار باشد، بازدارنده از نوع کاتدیک یا آندیک در نظر گرفته می‌شود در حالی که اگر این جابجایی کمتر از 85 mV باشد، بازدارنده به‌عنوان یک بازدارنده مختلط (کاتدی-آندی) در نظر گرفته می‌شود [33-38]. بیشینه‌ی تغییر در E_{corr} در حضور بازدارنده‌های 2-HTSC و 3-HTSC، نسبت به پتانسیل خوردگی نمونه شاهد به ترتیب 50 mV و 40 mV در جهت پتانسیل‌های منفی است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بازدارنده‌های مورد استفاده در این پژوهش از نوع بازدارنده مختلط با اثر غالب کاتدی هستند. در کل بر اساس نتایج این تست، بازدارنده 3-HTSC در مقایسه با 2-HTSC کارایی بیشتری نشان داد.



شکل ۶- نمودار پلاریزاسیون فولاد در محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ (شاهد) و محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ حاوی غلظت بهینه از بازدارنده‌های 2-HTSC و 3-HTSC بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری

جدول ۳. داده‌های حاصل از تست پلاریزاسیون فولاد در محلول اسیدی و محلول اسیدی حاوی غلظت بهینه از بازدارنده 2-HTSC و 3-HTSC بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری

IE%	C.R. (mm/y)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p (K Ω .cm ²)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	(OCP)/V	نمونه
-	۴/۴۰	۰/۳۸۸	۷/۹۶	۱۵/۶۰	۱۲/۷۵	-۰/۳۸۰	شاهد
۵۷	۱/۸۹	۰/۱۶۷	۲۰/۰	۱۰/۲۷	۳۰/۸۳	-۰/۴۳	بازدارنده 2-HTSC
۶۸	۱/۴۱	۰/۱۲۵	۳۱/۵	۱۵/۷۸	۲۱/۲۲	-۰/۴۲	بازدارنده 3-HTSC

۳-۵- بررسی اثر دما

یکی از عوامل موثر بر کارایی بازدارنده‌ها دما می‌باشد. به‌منظور بررسی اثر دما بر روی عملکرد بازدارنده‌ها، ابتدا نمونه‌ها با

روش مشابه تست کاهش وزن آماده شد. سپس از تست کاهش وزن در دماهای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور غلظت‌های مختلف از بازدارنده‌های 2-HTSC و 3-HTSC استفاده شد. تمام مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها در دمای محیط انجام گرفته شد.

در این تست، میزان کارایی بازدارنده و همچنین سرعت خوردگی با استفاده از روابط (۱) و (۲) محاسبه شدند.

آزمایش طراحی و اثر افزایش دما بر درصد بازدارندگی بازدارنده‌ها بررسی و نتایج آن در جدول ۴ زیر ثبت شد. همانطور که ملاحظه می‌شود در دماهای ۴۰ °C و ۶۰ °C بازدارنده‌ها کارایی خود را حفظ کرده و درصد بالایی از بازدارندگی را از خود نشان می‌دهند که نشان دهنده تشکیل و حفظ فیلم نازک و چسبنده متشکل از مولکول‌های بازدارنده روی سطح فلز است. افزایش دما تا دمای ۸۰ °C موجب کاهش چشمگیر کارایی بازدارنده‌ها شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد بازدارنده 3-HTSC درصد بازدارندگی بالاتری را تا دمای ۶۰ °C و حتی ۸۰ °C نسبت به بازدارنده 2-HTSC از خود نشان می‌دهد که این امر می‌تواند نشان دهنده جذب بهتر بازدارنده 3-HTSC بر روی سطح فلز به دلیل ممانعت فضایی کمتر نسبت به بازدارنده 2-HTSC می‌باشد.

جدول ۴. داده‌های حاصل از تست اثر دما روی خوردگی فولاد در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف از بازدارنده 2-HTSC و 3-HTSC

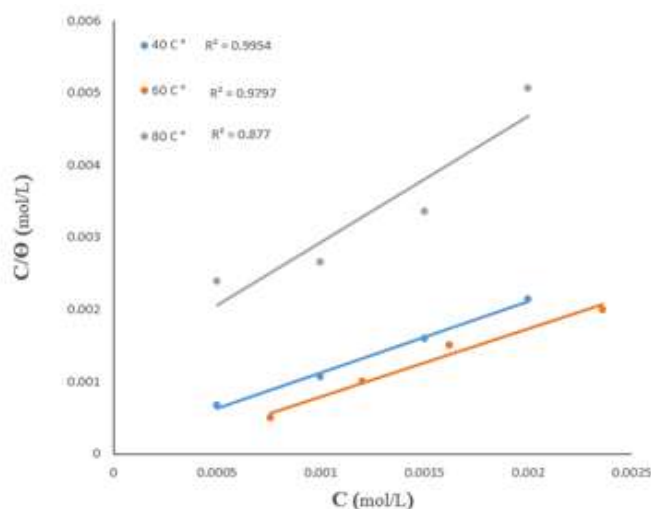
نمونه	۸۰ °C			۶۰ °C			۴۰ °C			غلظت (M)
	IE%	θ	C.R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE%	θ	C.R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE%	θ	C.R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	
شاهد	-	-	۱۷/۹۵	-	-	۱۱/۳۳	-	-	۹/۰۴	
	۲۰/۹	۰/۲۰۹	۱۴/۱۹۵	۶۵/۲	۰/۶۵۲	۳/۹۳۴	۷۴/۲	۰/۷۴۲	۲/۳۲۵	$۰/۵۰ \times ۱۰^{-۳}$
	۳۷/۶	۰/۳۷۶	۱۱/۱۹۲	۸۳/۳	۰/۸۳۳	۱/۸۸۷	۹۲/۹	۰/۹۲۹	۰/۶۳۵	$۱/۰ \times ۱۰^{-۳}$
	۴۴/۶	۰/۴۴۶	۹/۹۴۳	۹۲/۳	۰/۹۲۳	۰/۸۶۳	۹۳/۹	۰/۹۳۹	۰/۶۰۰	$۱/۵ \times ۱۰^{-۳}$
بازدارنده 2-HTSC	۳۹/۵	۰/۳۹۵	۱۰/۸۶۱	۸۴/۴	۰/۸۴۴	۱/۷۶۲	۹۳/۱	۰/۹۳۱	۰/۶۲۳	$۲/۰ \times ۱۰^{-۳}$
	۴۷/۴	۰/۴۷۴	۹/۴۳۱	۷۲/۳	۰/۷۲۳	۳/۱۳۲	۷۸/۹	۰/۷۸۹	۱/۹۰۱	$۰/۵ \times ۱۰^{-۳}$
	۵۲/۶	۰/۵۲۶	۸/۳۲۹	۸۸/۸	۰/۸۸۸	۱/۲۶۳	۹۰/۷	۰/۹۰۷	۰/۸۳۸	$۱/۰ \times ۱۰^{-۳}$
	۶۴/۹	۰/۶۴۹	۶/۲۸۹	۹۶/۰	۰/۹۶	۰/۴۴۹	۹۵/۹	۰/۹۵۹	۰/۳۶۸	$۱/۵ \times ۱۰^{-۳}$
بازدارنده 3-HTSC	۵۴/۰	۰/۵۴۰	۸/۲۴۵	۸۵/۷	۰/۸۵۷	۱/۶۱۹	۹۲/۰	۰/۹۲۰	۰/۷۱۶	$۲/۰ \times ۱۰^{-۳}$

۳-۶- بررسی پارامترهای ایزوترم جذب

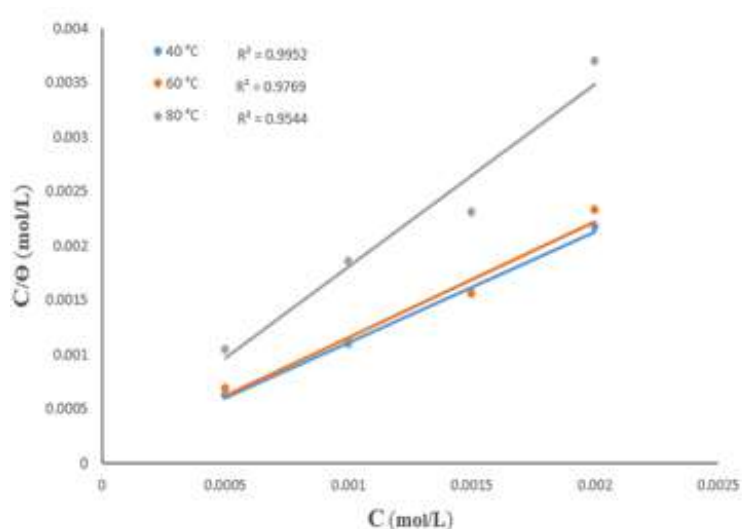
فرآیند عملکرد یک بازدارنده در محیط اسیدی به‌وسیله جذب آن بر روی سطح فلز تخمین زده می‌شود. این منحنی‌ها برای تشخیص رفتار جذبی بازدارنده‌های خوردگی بسیار مفید هستند. برای بررسی ایزوترم جذب از مقادیر θ (میزان پوشش‌دهی سطح) به‌دست آمده از تست کاهش وزن نمونه‌های فولادی در غلظت‌های مختلف و دماهای مختلف استفاده شد. چندین ایزوترم جذب برای تشریح رفتار جذب ترکیب مورد نظر بررسی شد و مشخص شد که جذب بازدارنده مطالعه شده بر روی سطح فولاد در محلول HCl از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند که به صورت معادله (۷) بیان می‌شود:

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

k ثابت تعادل فرایند جذب، C غلظت بازدارنده و θ میزان پوشش دهی سطح توسط بازدارنده است [۳۹]. در ایزوترم لانگمویر فرض بر این است که تعداد ثابتی مکان‌های جذبی بر روی سطح فلز وجود دارد که هریک از این مکان‌ها تنها با یک مولکول بازدارنده برهمکنش دارد و جذب بازدارنده بر سطح فلز به صورت تک لایه است [۳۹]. شکل ۷ و شکل ۸ به ترتیب منحنی همدمای جذب بازهای شیف 2-HTSC و 3-HTSC را بر روی سطح فولاد در دماهای ۴۰ و ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد.



شکل ۷- نمودار ایزوترم لانگمویر برای فولاد در محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ حاوی بازدارنده 2-HTSC در دماهای ۴۰ °C، ۶۰ °C و ۸۰ °C



شکل ۸- نمودار ایزوترم لانگمویر برای فولاد در محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ حاوی بازدارنده 3-HTSC در دماهای ۴۰ °C، ۶۰ °C و ۸۰ °C

انرژی آزاد استاندارد فرآیند جذب بازدارنده روی سطح فولاد از طریق معادله (۸) ارزیابی می‌شود.

$$G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (8)$$

که در آن R: ثابت گازها (KJ/mol)، ۵۵/۵ معادل غلظت آب بر حسب mol/L و T دما بر حسب K است.

میزان G_{ads}^0 بیانگر نوع برهمکنش بازدارنده (جذب فیزیکی، جذب شیمیایی / جذب فیزیکی، جذب شیمیایی) با بستر فلز است [۷]. پارامترهای جذب محاسبه شده در جداول ۵ و ۶ خلاصه شده است. همانطور که از داده‌های جدول مشخص است با افزایش دما (خصوصاً دمای 80°C)، مقدار K_{ads} کاهش می‌یابد که نشانه‌ی واجذب بازدارنده از سطح است. به طور کلی بزرگتر بودن مقدار K_{ads} به معنی ضریب بازدارندگی بهتر و همین‌طور برهمکنش قوی‌تر بازدارنده با بستر فلز است [۴۰]. از طرفی، برای مقادیر ΔG^0 بین -20 تا -40 کیلوژول بر مول، هر دو جذب فیزیکی و شیمیایی در فرآیند جذب بازدارنده بر بستر فلز دخیل هستند [۷]. بنابراین، با توجه به مقادیر ΔG^0 به دست آمده برای بازدارنده‌های مورد مطالعه، جذب بازدارنده بر سطح فلز از طریق هر دو مکانیسم فیزیکی و شیمیایی اتفاق می‌افتد. به منظور به دست آوردن آنتالپی استاندارد فرآیند جذب (ΔH_{ads}^0) نمودار $\ln K_{ads}$ در برابر $1/T$ بر اساس معادله (۱۱) رسم شد که خط راستی با شیب $-\Delta H_{ads}^0/R$ به دست آمد. مقدار منفی به دست آمده برای تغییرات آنتالپی نشان دهنده‌ی گرمازا بودن فرآیند جذب بازدارنده بر بستر فلز است.

$$\ln K_{ads} = -\left(\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT}\right) + \text{Constant} \quad (11)$$

مقدار انرژی فعال‌سازی عملکرد بازدارنده‌ها در جدول ۶ آورده شده است. همانطور که دیده می‌شود مقدار E_a در حضور بازدارنده‌ها در مقایسه با محلول شاهد افزایش یافته است که این می‌تواند به علت مسدود شدن سایت‌های فعال آندی توسط بازدارنده‌ها باشد که واکنش الکتروشیمیایی را دشوار می‌سازد [۴۰]. مقدار انرژی فعال‌سازی با افزایش غلظت بازدارنده تا غلظت بهینه افزایش و سپس کاهش می‌یابد که با نتایج تست‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون مطابقت دارد. مقدار بالای E_a که در اثر جذب بازدارنده بر سطح فلز، یک سد انرژی ایجاد می‌شود که مانع از فرآیند خوردگی فلز می‌شود. در این مطالعه میزان E_a در غلظت بهینه برای بازدارنده 3-HTSC در مقایسه با بازدارنده 2-HTSC بیشتر است که مربوط به جذب و برهمکنش موثرتر مولکول‌های بازدارنده 3-HTSC با بستر فولاد و تشکیل یک فیلم پایدار و چسبنده روی سطح فلز است که آن را از تهاجم الکتروولیت اسیدی تا حد زیادی مصون می‌دارد. مقادیر منفی ΔS_{ads}^0 در محلول‌های حاوی بازدارنده و شاهد حاکی از آن است که با عبور از واکنشگرها به کمپلکس فعال، با جذب مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح و تشکیل یک لایه بر روی سطح فلز کاهش در بی‌نظمی اتفاق می‌افتد [۴۱].

جدول ۵. پارامترهای ترمودینامیکی استاندارد جذب بازدارنده بر سطح فولاد در محیط اسیدی

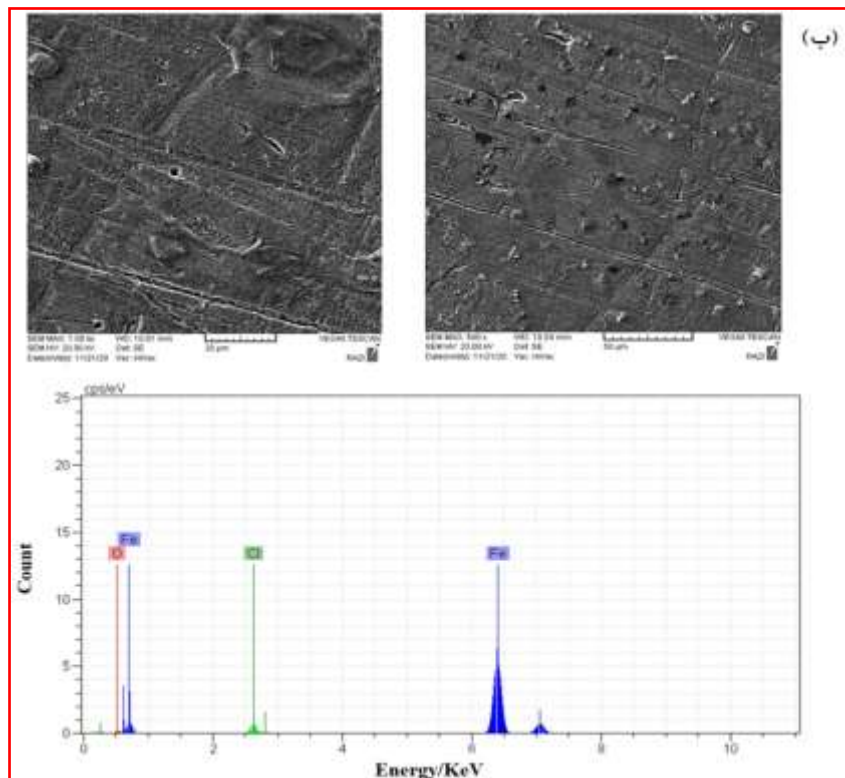
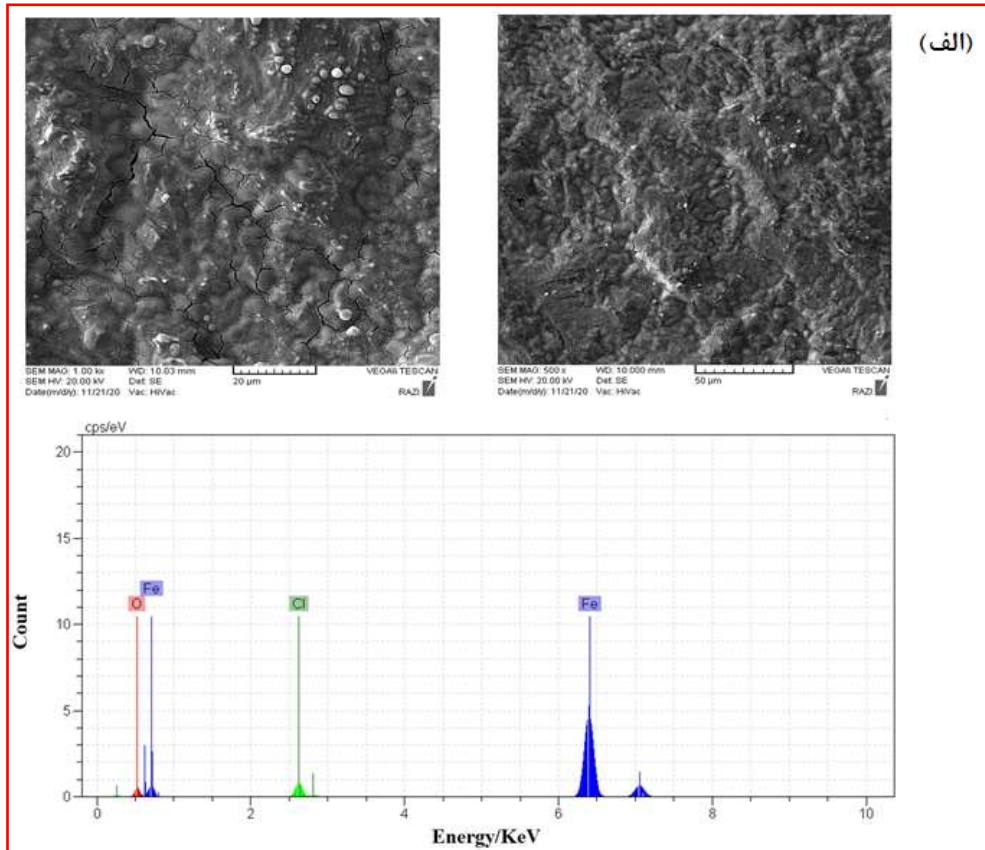
نمونه	دما ($^\circ\text{C}$)	K_{ads} (L/Mol)	ΔG_{ads}^0 (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/K.mol)
بازدارنده 2-HTSC	۴۰	۱۰۰۰۰	-۲۳/۹۷	-۵۸/۷۹	-۱۵۹/۵
	۶۰	۱۰۰۰۰	-۲۵/۵		-۳۶۳/۷
	۸۰	۸۳۳/۳۳	-۲۷/۵۷		-۱۳۱/۲
بازدارنده 3-HTSC	۴۰	۴۰۰۰۰	-۳۶/۱	-۷۳/۹۳	-۲۰۰/۵
	۶۰	۸۰۰۰۰	-۳۷/۶۴		-۶۳/۴
	۸۰	۱۰۰۰۰	-۲۷/۰۴		-۸۹/۹

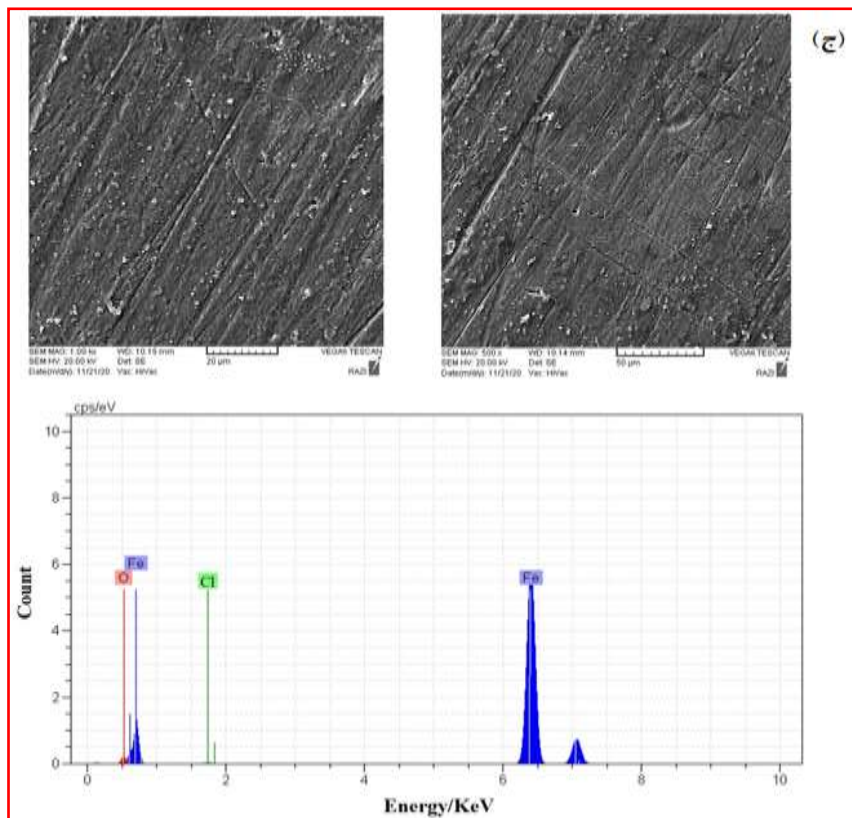
جدول ۶ پارامترهای فعالسازی برای فولاد کربنی در محیط اسیدی در غیاب و حضور غلظت های مختلف از بازدارنده 2-HTSC و 3-HTSC

نمونه	غلظت	Ea (KJ/mol)
شاهد	-	۱۹
بازدارنده 2-HTSC	0.50×10^{-3}	۵۰/۷
	1.0×10^{-3}	۷۸/۷
	1.5×10^{-3}	۸۱/۱
	2.0×10^{-3}	۷۸/۶
بازدارنده 3-HTSC	0.50×10^{-3}	۵۰/۴
	1.0×10^{-3}	۶۵/۷
	1.5×10^{-3}	۹۱/۴
	2.0×10^{-3}	۶۷/۷

۷-۳- تصاویر SEM

شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف EDX نمونه‌های فولادی را بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های HCl ۱۵٪ به عنوان شاهد و HCl ۱۵٪ حاوی بازدارنده های سنتز شده را نشان می‌دهد. نمونه‌ها از قبل گرفتن آنالیز با آب مقطر شستشو داده شدند. همانطور که از تصاویر SEM مشاهده می‌شود، سطح فولاد در محیط اسیدی و در غیاب بازدارنده (شکل ۹- الف)، دارای سطحی آسیب دیده و پر از ترک و تخلخل است. در حضور بازدارنده (شکل ۹- ب و ج)، سطح فولاد سطحی نسبتاً صاف و بدون ترک و تخلخل است که ناشی از تشکیل یک فیلم محافظ از بازدارنده بر سطح فولاد و اثر حفاظتی آن در محیط اسیدی است. این نشان می‌دهد که مولکول‌های بازدارنده از طریق تشکیل یک فیلم آب‌گریز آلی بر روی سطح فلز مانع از نفوذ عمیق الکترولیت به داخل بستر فولاد و انحلال آهن در محیط خورنده می‌شوند. بر اساس داده‌های حاصل از آنالیز EDX در جدول ۷ افزایش درصد اکسیژن و یون کلراید و کاهش درصد آهن در نمونه‌ی بدون بازدارنده نشانه‌ی اکسید شدن سطح، نفوذ یونهای کلراید در بستر فولاد و انحلال آهن در غیاب بازدارنده است. درصد بسیار پایین یون کلراید در نمونه‌ی حاوی بازدارنده در مقایسه با نمونه بدون بازدارنده نشانه‌ی این است که مولکول‌های بازدارنده با تشکیل یک فیلم آب‌گریز و محافظ، با پوشش‌دهی بالای سطح موجب دفع الکترولیت و یون کلراید از بستر فولاد شده‌اند. طبق این نتایج، کارایی بازدارنده 3-HTSC به دلیل کاهش بیشتر اکسیژن و یون‌های کلراید بر بستر فلز بیشتر از بازدارنده 2-HTSC بوده که می‌تواند مربوط به جذب بیشتر بازدارنده 3-HTSC روی سطح فلز باشد.





شکل ۹- تصاویر SEM به همراه آنالیز عنصری EDX از (الف) نمونه فولاد در محلول اسیدی، (ب) فولاد در محلول اسید حاوی بازدارنده 2-HTSC و (ج) فولاد در محلول اسید حاوی بازدارنده 3-HTSC بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری

جدول ۱. آنالیز عنصری EDX از فولاد، فولاد در محیط اسیدی بعد از ۲۴ ساعت و فولاد در محیط اسیدی حاوی بازدارنده بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری

عنصر	HCl (wt.%)	2-HTSC (wt.%)	3-HTSC (wt.%)
Fe	۸۶/۰۶	۹۲/۵	۹۵/۷۷
C	۳/۵۶	۲/۴۵	۱/۸۶
O	۶/۲۵	۲/۰۳	۱/۳۲
Cl	۴/۱۳	۳/۰۲	۱/۰۵

۴- نتیجه‌گیری

در این به طور کلی نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که هر دو ترکیب سنتز شده با عناوین 2-HTSC و 3-HTSC بازدارنده های خوردگی مناسبی در محیط اسیدی 1M HCl می باشند. نتایج حاصل از دو تست کاهش وزن و امپدانس الکتروشیمیایی نشان می دهد که درصد بازدارندگی به ویژه در بازه زمانی طولانی تر برای ترکیب 3-HTSC بیشتر از ترکیب 2-HTSC است. همچنین نتایج حاصل از این تست ها نشان داد که غلظت بهینه برای هر دو بازشیف 1.5 mM می باشد. نتایج حاصل از تست پلاریزاسیون در مورد هر دو بازدارنده نشان داد که عملکرد بازدارنده های 2-HTSC و 3-HTSC در محیط اسیدی از نوع بازدارنده

مختلط با اثر غالب کاندی است. طبق نتایج، افزایش دما تا دمای 60°C تاثیر چندانی بر کارایی بازدارنده ها نداشت و در دمای 80°C در غلظت‌های پایین از بازدارنده حدود 20% تا 60% از کارایی بازدارنده کاهش پیدا می‌کند اما در غلظت‌های بالاتر، این کاهش حدود 10% تا 20% است. حضور بازدارنده‌ها باعث افزایش انرژی فعال‌سازی نسبت به عدم حضور بازدارنده شده است. افزایش انرژی فعال‌سازی در حضور بازدارنده و مقادیر ΔH و ΔG نشان‌دهنده‌ی ترکیبی از جذب فیزیکی - شیمیایی و متمایل به جذب شیمیایی بازدارنده‌ها بر روی سطح فولاد در محیط اسیدی است. طبق نتایج به‌دست آمده از ایزوترم جذب، جذب هر دو بازدارنده روی سطح فولاد از ایزوترم جذب سطحی لانگمویر پیروی می‌کند و فرایند جذب به‌صورت خود به خود و گرمازا است. نتایج بررسی‌های SEM-EDX تصدیقی بر عملکرد جذبی بازدارنده‌ها و تشکیل لایه محافظ بر روی سطح بوده که نشان داد در حضور بازدارنده میزان جذب سطحی یون‌های مهاجم کلراید بر بستر فلز به ترتیب برای بازدارنده 2-HTSC و 3-HTSC به ترتیب 26% و 74% کاهش یافت که ناشی از غالب بودن برهمکنش‌های شیمیایی بازدارنده به ویژه 3-HTSC در مقایسه با جذب فیزیکی بر بستر فلز است.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه گیلان صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] Abd El Rehim, S. S., Hassan, H. H., & Mohamed, N. F. (2004). Anodic behaviour of tin in maleic acid solution and the effect of some inorganic inhibitors. *Corrosion science*, 46(5), 1071-1082.
- [2] Davoodi, F., & Danaee, I. (2018). Investigation of the inhibitive effect of N methyl thiourea on the corrosion of steel API X52 in 1 M HCl. *Applied Chemistry*, 13(47), 45-58. (in persian)
- [3] Rajabi, M., Arab, A., & Bagheri, A. (2021). The inhibition effect of CTAB and Triton X-100 surfactants on the corrosion of nickel in alkaline solution. *Applied Chemistry*, 16(59), 63-72. (in persian)
- [4] Quraishi, M. A. (2014). 2-Amino-3, 5-dicarbonitrile-6-thio-pyridines: new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(8), 2851-2859.
- [5] Taghavi, F., & Es' hagh, M. (2020). Investigation of the inhibition effect of 5-(3, 4, 5-Trimethoxyphenyl)-2H-tetrazole on mild steel corrosion in 1 M HCl solution. *Applied Chemistry*, 15(55), 207-220. (in persian)
- [6] Solmaz, R. (2010). Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1, 3-dienylideneamino)-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 52(10), 3321-3330.
- [7] Ju, H., Kai, Z. P., & Li, Y. (2008). Inhibition effect of Amoxycilin drug on the corrosion of mild steel in 1N hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 50, 865-871.

- [8] Kumar, S., Dhar, D. N., & Saxena, P. N. (2009). Applications of metal complexes of Schiff bases- A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 68, 181.
- [9] Gulrajani, M. L., & Deepti, G. (2011). Emerging techniques for functional finishing of textiles. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*. 36 (2011) 388.
- [10] Aramaki, K. (2001). Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5 M NaCl solution. *Corrosion science*, 43(10), 1985-2000.
- [11] Abdelsalam, M. M., Bedair, M. A., Hassan, A. M., Heakal, B. H., Younis, A., Elbially, Z. I., ... & Fareed, S. A. (2022). Green synthesis, electrochemical, and DFT studies on the corrosion inhibition of steel by some novel triazole Schiff base derivatives in hydrochloric acid solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(1), 103491.
- [12] Issaadi, S. (2011). T. Douadi a, A. Zouaoui, S. Chafaa, MA Khan, G. Bouet, Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. *Corrosion science*, 53, 1484-1488.
- [13] Farag, A. A., Migahed, M. A., & Al-Sabagh, A. M. (2015). Adsorption and inhibition behavior of a novel Schiff base on carbon steel corrosion in acid media. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(3), 307-315.
- [14] Kumar, R., Chopra, R., & Singh, G. (2017). Electrochemical, morphological and theoretical insights of a new environmentally benign organic inhibitor for mild steel corrosion in acidic media. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 9-19.
- [15] Singh, P., & Quraishi, M. A. (2016). Corrosion inhibition of mild steel using Novel Bis Schiff's Bases as corrosion inhibitors: Electrochemical and Surface measurement. *Measurement*, 86, 114-124.
- [16] Khan, G., Basirun, W. J., Kazi, S. N., Ahmed, P., Magaji, L., Ahmed, S. M., ... & Badry, A. B. B. M. (2017). Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution. *Journal of colloid and interface science*, 502, 134-145.
- [17] Heydari, H., Talebian, M., Salarvand, Z., Raeissi, K., Bagheri, M., & Golozar, M. A. (2018). Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1 M HCl solution. *Journal of Molecular liquids*, 254, 177-187.
- [18] Soliman, S. A., Metwally, M. S., Selim, S. R., Bedair, M. A., & Abbas, M. A. (2014). Corrosion inhibition and adsorption behavior of new Schiff base surfactant on steel in acidic environment: Experimental and theoretical studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4311-4320.
- [19] Negm, N. A., Ghuiba, F. M., & Tawfik, S. M. (2011). Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 53(11), 3566-3575.
- [20] Badr, G. E. (2009). The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media. *Corrosion Science*, 51(11), 2529-2536.

- [21] Goulart, C. M., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, C. A., Rodrigues, C. J. F., Maciel, M. A. M., & Echevarria, A. (2013). Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 67, 281-291.
- [22] Meng, Y., Ning, W., Xu, B., Yang, W., Zhang, K., Chen, Y., ... & Zhang, Y. (2017). Correction: Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using two novel pyridine Schiff base derivatives: a comparative study of experimental and theoretical results. *RSC advances*, 7(74), 46575-46575.
- [23] Eldesoky, A. M., Hassan, H. M., Ali, I. H., Mohamed, M. E., & Bondock, S. (2018). Electrochemical and theoretical study on the role of thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in HCl solution. *International Journal of Emerging Trends in Engineering and Development*, 5 (2018) 26808.
- [24] Nabatipour, S., Mohammadi, S., & Mohammadi, A. (2020). Synthesis and comparison of two chromone based Schiff bases containing methoxy and acetamido substitutes as highly sustainable corrosion inhibitors for steel in hydrochloric acid. *Journal of Molecular Structure*, 1217, 128367.
- [25] Marengo, M. J. C., Fowley, C., Hyland, B. W., Hamilton, G. R., Galindo-Riaño, D., & Callan, J. F. (2012). A new use for an old molecule: N-phenyl-2-(2-hydroxynaphthalen-1-ylmethylene) hydrazinecarbothioamide as a ratiometric 'Off-On' fluorescent probe for iron. *Tetrahedron Letters*, 53(6), 670-673.
- [26] Altiparmak, E. A., Yazar, S., Özdemir, N., Bal-Demirci, T., & Ülküseven, B. (2021). Supramolecular Ni (II) complex aggregates with a circular linkage of intermolecular multi-hydrogen bonding frameworks based on thiosemicarbazone, and a Cu (II) complex: Synthesis, structural, DFT, electrochemical and antioxidant studies. *Polyhedron*, 209, 115457.
- [27] Tiwari, S., Pathak, P., Singh, K. P., & Sagar, R. (2017). One-pot two-step facile synthesis of 2, 3, 4, 5-tetra substituted dihydrooxazoles and their antimicrobial activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 27(16), 3802-3805.
- [28] Capan, A., Uruş, S., & Sönmez, M. (2018). Ru (III), Cr (III), Fe (III) complexes of Schiff base ligands bearing phenoxy Groups: Application as catalysts in the synthesis of vitamin K3. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(6), 757-766.
- [29] Farag, A. A., Migahed, M. A., & Al-Sabagh, A. M. (2015). Adsorption and inhibition behavior of a novel Schiff base on carbon steel corrosion in acid media. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(3), 307-315.
- [30] Solmaz, R., Kardaş, G. Ü. L. F. E. Z. A., Yazıcı, B., & Erbil, M. E. H. M. E. T. (2008). Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(1), 7-17.

- [31] Quraishi, M. A., Singh, A., Singh, V. K., Yadav, D. K., & Singh, A. K. (2010). Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Materials chemistry and Physics*, 122(1), 114-122.
- [32] Ahamad, I., Prasad, R., & Quraishi, M. A. (2010). Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study. *Corrosion Science*, 52(9), 3033-3041.
- [33] Alhaffar, M. T., Umoren, S. A., Obot, I. B., & Ali, S. A. (2018). Isoxazolidine derivatives as corrosion inhibitors for low carbon steel in HCl solution: experimental, theoretical and effect of KI studies. *Rsc Advances*, 8(4), 1764-1777.
- [34] Umoren, S. A., Solomon, M. M., Madhankumar, A., & Obot, I. B. (2020). Exploration of natural polymers for use as green corrosion inhibitors for AZ31 magnesium alloy in saline environment. *Carbohydrate polymers*, 230, 115466.
- [35] Simpson, T. C. (1993). Accelerated corrosion test for aluminum-zinc alloy coatings. *Corrosion*, 49(7), 550-560.
- [36] Ahmad, Z. (2006). Principles of corrosion engineering and corrosion control. Elsevier.
- [37] Bedair, M. A., El-Sabbah, M. M. B., Fouda, A. S., & Elaryian, H. M. (2017). Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium. *Corrosion Science*, 128, 54-72.
- [38] HSISSOU, R., & Elharfi, A. (2016). Theoretical, experimental and viscometric studies of a new phosphorus trifonctionnel epoxy polymer: Triglycidyl Dihydroxy Diphenyl Ether Phosphoric Ester (TGDHDPEPE). *Moroccan Journal of Chemistry*, 4(2), 4-2.
- [39] Hegazy, M. A., Hasan, A. M., Emara, M. M., Bakr, M. F., & Youssef, A. H. (2012). Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1 M hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 65, 67-76.
- [40] Jacob, K. S., & Parameswaran, G. (2010). Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone. *Corrosion Science*, 52(1), 224-228.
- [41] Yurt, A., Duran, B., & Dal, H. (2014). An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(5), 732-740.

