

۱- مقدمه

باز می‌گویند. اگرچه کمپلکس‌های لیگاندهای شیف‌باز برای بسیاری از فلزات انتقالی گزارش شده است ولی گزارشهای بسیار محدودی درخصوص استفاده از این کمپلکس‌ها به عنوان بازدارنده خوردگی فلزات ارائه شده است [۷-۱۱].

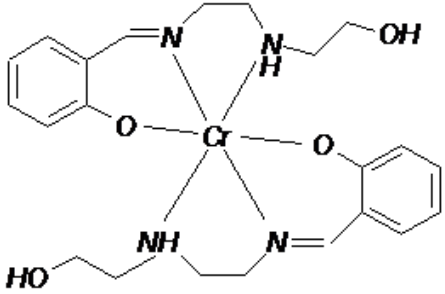
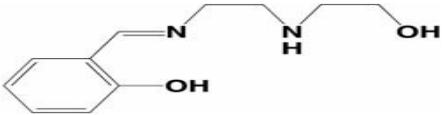
سری و همکارش به بررسی بازدارندگی خوردگی و ارتباط عوامل جانشین‌گر کلرید (Cl) و متوکسی (OCH_3) با یکدیگر در شیف‌باز ۲- آمینو فنول و کمپلکس‌های فلزی آن با Cu(II) ، Co(II) و Ni(II) پرداختند. راندمان بازدارندگی کمپلکس مس ۶۴٪، نیکل ۵۹٪ و کبالت ۲۹٪ در محلول ۰/۱ مولار HCL بر روی آلومینیوم به دست آمد [۱۲]. تفاوت در راندمان بازدارندگی کمپلکس‌های شیف‌باز به ترتیب افزایش ثابت پایداری کمپلکس‌های شیف‌باز از کبالت به مس نسبت داده شد. جذب الکترون در گروه جانشین‌گر متوکسی در حلقه آروماتیک به نسبت جانشین‌گر اتم کلر بیشتر است که منجر به کاهش خاصیت اهدای الکترون بازدارنده به فلز می‌شود. در نتیجه راندمان بازدارندگی در جانشین‌گر کلر به دلیل جذب بهتر بازدارنده بر سطح فلز بیشتر می‌باشد [۱۳]. عبدالقابر و همکارانش به بررسی تأثیر کمپلکس شیف‌باز سالپر کبالت Co(salpr) و شیف‌باز سالپر (Salpr) در محلول یک مولار اسید سولفوریک بر روی فولاد نرم پرداختند [۱۴]. آنها دریافتند که موکول حجیم کمپلکس می‌تواند بیش از یک موقعیت فعال را بر روی سطح فلز بپوشاند، در نتیجه بازدارندگی کمپلکس از بازدارندگی لیگاند سالپر به تنهایی بیشتر است.

هدف از این تحقیق بررسی مشخصات جذب و خواص بازدارندگی یک کمپلکس فلزی بر پایه فلز کروم و لیگاند شیف‌باز ۱- [(۲-هیدروکسی اتیل) آمینو]، ۲- (۳- سالیسیلن دی آمینو) اتان بر روی فولاد کم‌کربن در محیط اسید کلریدریک با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس می‌باشد. ساختار شیمیایی لیگاند و کمپلکس آن با کروم در جدول (۱) آمده است. این شیف‌باز دارای یک اتم اکسیژن فنولیک و یک اتم اکسیژن الکی است و پس از تشکیل کمپلکس گروه‌های هیدروکسیل آزاد می‌تواند با سطح فلز برهمکنش نشان دهد. علاوه بر این، کمپلکس به اندازه کافی حجیم می‌باشد تا سطح بزرگی از فلز را مسدود نماید.

خوردگی یکی از مشکلات عمده و پرهزینه صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به شمار می‌آید. فولاد ساده کربنی در این صنایع کاربرد زیادی دارد. خوردگی اسیدی فولاد ساده کربنی در صنعت و به خصوص در مرحله اسیدشویی از جمله مشکلات صنعت است و استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از راه‌های مهم و موثر برای جلوگیری از خوردگی فولاد کربنی در محیط‌های بسیار خورنده می‌باشد [۱۵]. استفاده از بازدارنده‌های آلی در محیط اسیدی با سرعت خوردگی بالا بسیار معمول است. محیط‌های اسیدی به صورت گسترده در صنعت به کار می‌رود که از آن جمله می‌توان به اسیدشویی، تمیزکاری صنعتی و پوسته برداری شیمیایی با اسید اشاره کرد [۱۶]. بیشتر بازدارنده‌های اسیدی شناخته شده، ترکیبات آلی محتوی نیتروژن، سولفور و اتم اکسیژن می‌باشد. اطلاعات به دست آمده نشان می‌دهد که بازدارنده‌های آلی به وسیله جذب بر روی سطح فلز/محلول عمل می‌کنند. این پدیده ممکن است از طریق: ۱- جاذبه الکترواستاتیکی بین فلز باردار شده و ملکول‌های بازدارنده باردار شده، ۲- برهم کنش دوقطبی بین جفت الکترون آزاد در بازدارنده با فلز ۳- برهمکنش الکترون پای با فلز ۴- ترکیب همه موارد بالا رخ دهد [۱۷]. بعضی از بازدارنده‌های آلی ممکن است با یون‌های فلز واکنش نشان دهند که ناشی از فرایند خوردگی است و همزمان ترکیب‌های مشابه ایجاد می‌کنند که احتمال دارد سرعت خوردگی را کاهش یا افزایش دهد [۱۸].

شیف‌بازها با فرمول کلی $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$ دسته‌ای از ترکیبات آلی است که به عنوان بازدارنده‌های جذبی عمل می‌نمایند. طرز تهیه آنها آسان بوده و براساس خواص مورد انتظار می‌توان گروه‌های جانبی روی آنها ایجاد نمود. بسیاری از شیف‌بازها به عنوان بازدارنده‌های خوردگی برای فلزات مختلف در محیط‌های اسید مورد بررسی قرار گرفته است [۱۹-۲۰]. شیف‌بازها محصول تغلیظ یک آمین و یک کتون یا آلدئید می‌باشد. بازدارندگی خوردگی شیف‌بازها در مقایسه با آمین‌های و آلدئیدهای مربوطه به دلیل حضور گروه $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$ بیشتر است. شیف‌بازها به راحتی با یون‌های فلزات واسطه، کمپلکس‌های پایدار ایجاد می‌کنند، که به آنها کمپلکس شیف

جدول ۱. ساختار شیمیایی لیگاند و کمپلکس شیف باز کروم.

ساختار شیمیایی	نام
	<p>بیس [۱]-[۲-هیدروکسی اتیل] آمینو، [۲]-[۳]- سالیسیلن دی آمینو] اتان [کروم(III) کلرید $C_{22}H_{30}CrN_4O_4Cl$</p>
	<p>[۲]-[۲-هیدروکسی اتیل] آمینو، [۲]-[۳]- سالیسیلن دی آمینو] اتان</p>

جدول ۲. ترکیب شیمیایی فولاد ساده کربنی.

عناصر	درصد وزنی	عناصر	درصد وزنی
Fe	۹۷/۹۸	Cr	۰/۱۲۹
C	۰/۹۹۹/۰	Mo	۰/۰۴۰۲
SI	۰/۱۶۴	Cu	۰/۱۸۵
Mn	۰/۳۴۲	Al	۰/۰۱۲۴
P	<۰/۰۰۸	V	۰/۰۰۶۸
S	۰/۰۰۷۲	Ti	۰/۰۰۶۶
Ni	<۰/۰۳۰		

۲- روش تحقیق

۲-۱- سنتز بازدارنده

۱۲۲ میلی گرم معادل ۱/۲ میلی مول ۲-۲- آمینو اتیل (۲- آمینو اتیل آمینو) اتانل و ۱۰۳ میلی گرم سالیسیل آلدهید معادل ۰/۸۴ میلی مول در ۱۰ میلی لیتر اتانل حل شد تا یک محلول زرد رنگ حاصل شود. در ادامه ۲۸ میلی گرم معادل ۰/۱۱ میلی مول کلرید کروم (III) شش آبه به آرامی به مخلوط اضافه شد و به مدت یک دقیقه با همزن مغناطیسی همزده و در دمای $70^{\circ}C$ به مدت یک هفته نگهداری شد تا کریستال های قهوه ای به دست آید [۱۵]. کلیه مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته است.

۲-۲- الکتروود

ترکیب شیمیایی نمونه فولاد کم کربن مورد استفاده، در جدول (۲) آمده است. نمونه های آزمون پلاریزاسیون استوانه ای شکل با قطر ۱۱ میلی متر، سطح مقطع ۱ سانتی متر مربع و ضخامت ۵ میلی متر بود که با رزین اپوکسی مانع شد تا فقط یک طرف سطح آن در معرض محلول قرار گیرد. نمونه ها با لحیم به سیم مسی متصل شدند.

۲-۳- اندازه گیری الکتروشیمیایی

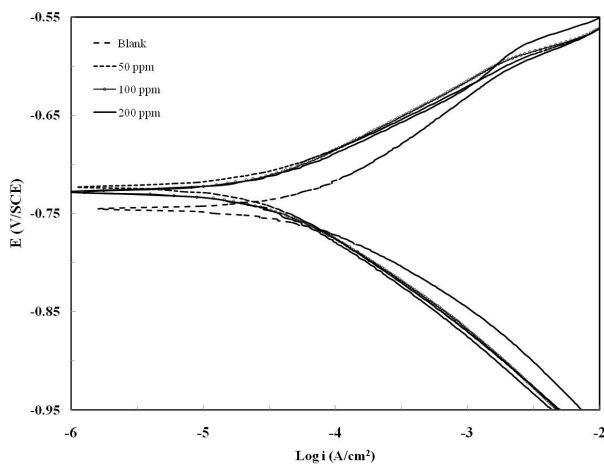
اندازه گیری های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه Princeton Applied Research نوع Par stat ۲۲۷۳ انجام شد. روش کار مرسوم به روش سه الکترودی می باشد که در آن الکتروود شمارنده پلاتین، الکتروود مرجع، الکتروود کالومل و الکتروود کاری نمونه فولاد مورد آزمون است. آزمون های تافل با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه و دامنه پتانسیل ۲۵۰- تا ۲۵۰+ به نسبت OCP استفاده گردید. آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی در دامنه فرکانس ۱ MHz تا ۱۰۰ kHz و ولتاژ AC برابر ۵ mV و DC برابر ۰ به نسبت OCP و تعداد نقاط ۳۷ عدد به دست آمده است. از نرم افزار Power suite ویرایش ۲/۵۸ به منظور جمع آوری اطلاعات دستگاه استفاده شد. به

زمان آزمون‌های پلاریزاسیون را انجام داد.

۲-۳- پلاریزاسیون

شکل (۱) منحنی‌های پلاریزاسیون برای فولاد ساده کربنی در محلول ۰/۵ مولار HCl در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده را نشان می‌دهد. در جدول (۳) پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی مانند پتانسیل خوردگی، شیب‌های آندی و کاتدی و دانسیته جریان خوردگی محاسبه و آورده شده است.

با افزایش غلظت بازدارنده، دانسیته جریان خوردگی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به آرامی به سمت مقادیر مثبت میل کرده و راندمان افزایش یافته است. تغییر در شیب‌های خطوط آندی و کاتدی نشان می‌دهد که بازدارنده فوق از نوع مختلط می‌باشد.



شکل ۱. منحنی پلاریزاسیون آندی و کاتدی فولاد ساده کربنی در اسید کلریدریک نیم نرمال در غیاب و حضور بازدارنده در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر.

منظور رسیدن به حالت پایا قبل از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، به مدت ۳۰ دقیقه الکتروود در محلول اسید و در دمای ثابتی قرار داده شد. هر آزمون به منظور کاهش خطا سه بار تکرار شد. راندمان بازدارندگی (IEP%) و پوشاندگی سطح از روابط زیر محاسبه گردید:

$$IE(\%) = \frac{(I_0 - I)}{I_0} \times 100 = \frac{(R - R_p)}{R} \times 100$$

$$\theta = \frac{(I_0 - I)}{I_0} = \frac{(R - R_p)}{R}$$

که در آن I_0 و I دانسیته جریان خوردگی در غیاب و حضور بازدارنده در غلظت‌های مختلف در آزمون‌های پلاریزاسیون و R و R_p نیز مقاومت الکتروولیت در حضور بازدارنده در غلظت‌های مختلف و در غیاب بازدارنده در آزمون‌های امیدانس الکتروشیمیایی می‌باشد [۱۶].

۲-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی

مشخصه‌یابی میکروساختار نمونه‌های فولاد ساده کربنی با استفاده از دستگاه SEM مدل فلیپس (XL30) ساخت کشور هلند انجام شد. نمونه‌های مورد استفاده در مشاهدات SEM به طور مکانیکی پولیش شد و در محلول اسیدکلریدریک ۰/۵ مولار به مدت ۴ ساعت در حضور ۱۰۰ ppm بازدارنده و بدون حضور بازدارنده مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پتانسیل - زمان

آزمون پتانسیل-زمان برای تعیین مدت زمان لازم برای رسیدن نمونه به حالت پایا در محلول قبل از آزمون پلاریزاسیون انجام شد. این آزمون نشان داد که پس از زمان ۲۵ دقیقه، پتانسیل تقریباً ثابت شده است و می‌توان پس از این

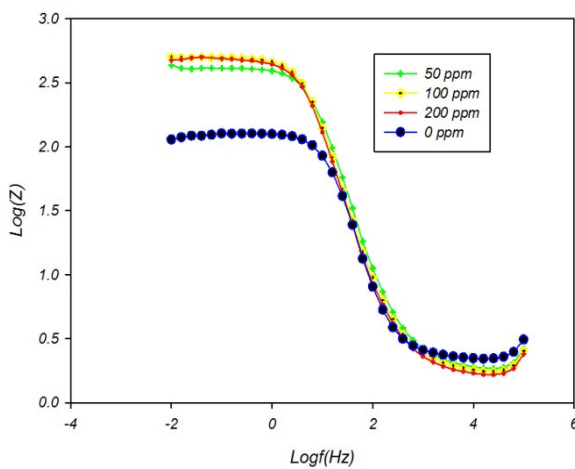
جدول ۳. پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی برای بازدارنده کروم.

غلظت بازدارنده (ppm)	$-E_{\text{corr vs. Ag/AgCl}}$ (mV)	$-\beta_c$ (mV decade ⁻¹)	β_a (mV decade ⁻¹)	I_{corr} (mAcm ⁻²)	IE (%)
۰	۰/۵۰۳۹۷	۸۸/۹۰۸	۹۶/۲۲۴	۰/۰۶۶۶۹۷	-
۵۰	۰/۴۸۱۶	۹۴/۵۸۸	۶۵/۶۰۳	۰/۰۲۸۳۸	۵۷/۴
۱۰۰	۰/۴۸۰۸	۷۷/۳۷۷	۵۸/۲۲۴	۰/۰۱۳۸۱۵	۷۹/۳
۲۰۰	۰/۴۸۶۴۱	۹۱/۹۷	۷۱/۳۴۷	۰/۰۲۹۰۲۸	۵۶/۵

۳-۳- امیدانس الکتروشیمیایی

شکل‌های (۲) و (۳) نمودار نایکویست و بد نمونه فولاد ساده کربنی در محلول اسیدکلریدریک نیم مولار در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار نایکویست مشاهده می‌شود افزایش غلظت بازدارنده افزایش انحنای منحنی را در پی داشته که نشان دهنده افزایش مقاومت انتقال بار می‌باشد. همچنین افزایش ضخامت لایه دوگانه و نیز کاهش ظرفیت لایه دوگانه خازنی نشان دهنده افزایش بازده بازدارندگی می‌باشد.

مقدار R_p که مقاومت انتقال بار بوده برابر با قطر نمودارهای نایکویست شبه‌دایره یا به عبارت دیگر تفاوت میان مقدار امیدانس حقیقی در فرکانس‌های پایین و بالا که توسط بوتلا و همکاران او پیشنهاد شده است [۱۷]. این مقادیر به صورت معکوس با سرعت خوردگی متناسب است [۱۸].

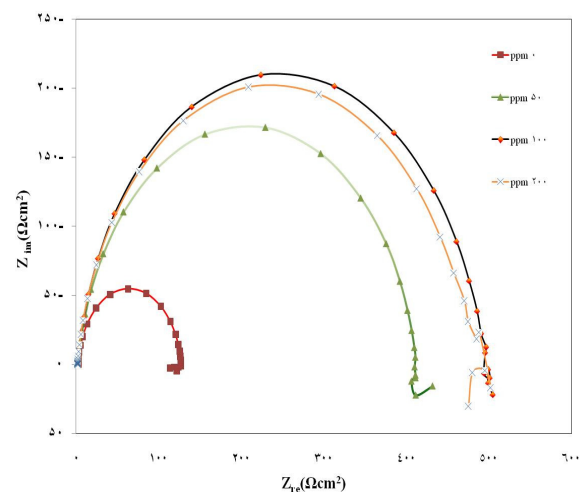


شکل ۳. نمودار بد امیدانس برحسب فرکانس برای بازدارنده کمپلکس کروم.

نتایج داده‌های امیدانس در جدول (۴) آورده شده است. بررسی این نتایج نشان می‌دهد، با افزایش غلظت بازدارنده مقدار R_p افزایش یافته و این امر به معنای کاهش میزان خوردگی است. البته در غلظت ۲۰۰ ppm کاهش کمی در مقاومت نشان می‌دهد که این خود تاییدی بر نتایج آزمون پلاریزاسیون است. مدار معادل مورد استفاده در سیستم فوق در شکل (۴) نشان داده شده است.

جدول ۴. پارامترهای خازنی حاصل از آزمون امیدانس.

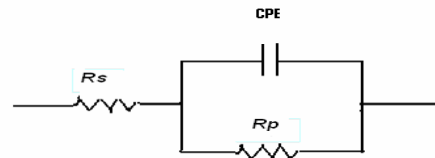
غلظت بازدارنده (ppm)	C(μf)	Rs(Ωcm ²)	Rp(Ωcm ²)	IE %	θ
-	/۰۰۰۰۷۲۲۹۳	۲/۵۶۲	۱۱۹/۲	-	-
۵۰	/۰۰۰۰۳۹۳۱۴	۲/۲۲۶	۳۸۴/۱	۶۸/۹۷	۰/۶۸۹۷
۱۰۰	/۰۰۰۰۴۳۵۹۵	۲/۱۳	۴۶۵/۱	۷۴/۳۷	۰/۷۴۳۷
۲۰۰	/۰۰۰۰۴۵۹۶	۱/۷۸۱	۴۵۴/۴	۷۳/۷۷	۰/۷۳۷۷



شکل ۴. نمودار نایکویست مربوط به غلظت‌های مختلف از بازدارنده کمپلکس کروم.

شکل (۳) نیز نمودار بد $\text{Log}(Z)$ برحسب $\text{Log}(f)$ نمونه فولاد ساده کربنی در حضور بازدارنده کمپلکس کروم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود این نمودارها دارای سه

دهد. در عوض جذب یونهای کلرید رخ می‌دهد و سطح فولاد به طور منفی باردار می‌شود. در اثر جذب الکتروستاتیک، ملکولهای کاتیونی کمپلکس شیف باز کروم به طور فیزیکی جذب سطح فلز شده و باعث بازدارندگی از خوردگی فولاد می‌شود [۲۲].



شکل ۴. مدار معادل به کار گرفته شده.

۳-۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی

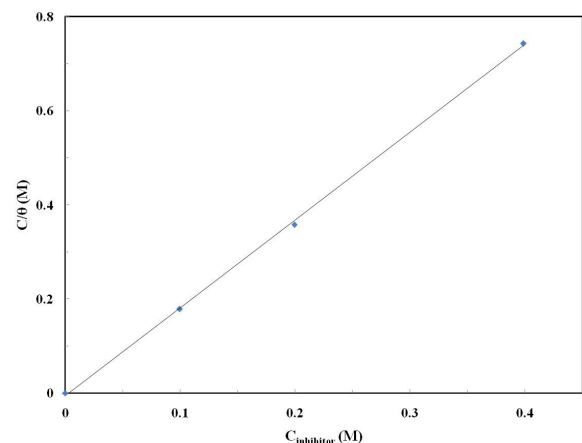
تصاویر SEM همراه با داده‌های EDX حاصل از سطح نمونه‌های فولادی پس از ۴ ساعت غوطه‌وری در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار بدون بازدارنده و در حضور بازدارنده در شکل (۶) نشان داده شده است. شکل شماره (۶-الف) تصویر SEM نمونه فولاد را قبل از غوطه‌وری نشان می‌دهد. تصاویر بعد از غوطه‌وری نشان می‌دهد که سطح نمونه شدیداً در غیاب بازدارنده آسیب دیده است (شکل ۶-ب) و در حضور بازدارنده میزان خسارت کمتری به سطح وارد شده است (شکل ۶-پ). از مقایسه داده‌های EDX می‌توان بهتر فرآیند بازدارندگی را درک کرد. کاهش درصد عنصر کلر بر روی سطح فولاد از ۲/۴۶ به ۰/۹۲ در اثر حضور بازدارنده نشان می‌دهد که خوردگی فولاد تا اندازه زیادی کاهش یافته است. از سوی دیگر مشاهده درصد کمی کروم بر روی سطح نمونه تشکیل یک فیلم جذبی از بازدارنده را بر روی سطح فولاد اثبات می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

- ۱- با افزایش غلظت بازدارنده تا غلظت ۱۰۰ ppm، راندمان بازدارندگی تا ۷۹٪ افزایش یافت.
- ۲- بازدارنده فوق از نوع مختلط عمدتاً آندی می‌باشد.
- ۳- فرایند جذب بازدارنده کروم از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند.
- ۴- مقادیر منفی انرژی آزاد گیس بیان می‌کند که جذب کمپلکس بازدارنده به صورت خودبخودی است و عمدتاً از نوع فیزیکی است.
- ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی تأییدی بر رفتار بازدارندگی بازدارنده کمپلکس شیف باز کروم می‌باشد.

۳-۴- بررسی ترمودینامیکی جذب بازدارنده

همان‌گونه که در شکل (۵) مشخص است، نمودار به صورت تابعی خطی از C/θ بر حسب C می‌باشد، بنابراین می‌توان گفت که این بازدارنده از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند که این ایزوترم بیانگر آن است که خوردگی یکنواخت و جذب به صورت تک لایه صورت گرفته است. با در نظر گرفتن ایزوترم جذب لانگمیر، مولکولهای جذب شده تنها یک سایت را اشغال نموده و هیچ برهم کنشی بین اجزای جذب شده وجود ندارد [۱۹].



شکل ۵. منحنی جذب لانگمیر برای فولاد در اسیدکلریدریک ۰/۵ مولار در حضور بازدارنده کمپلکس کروم.

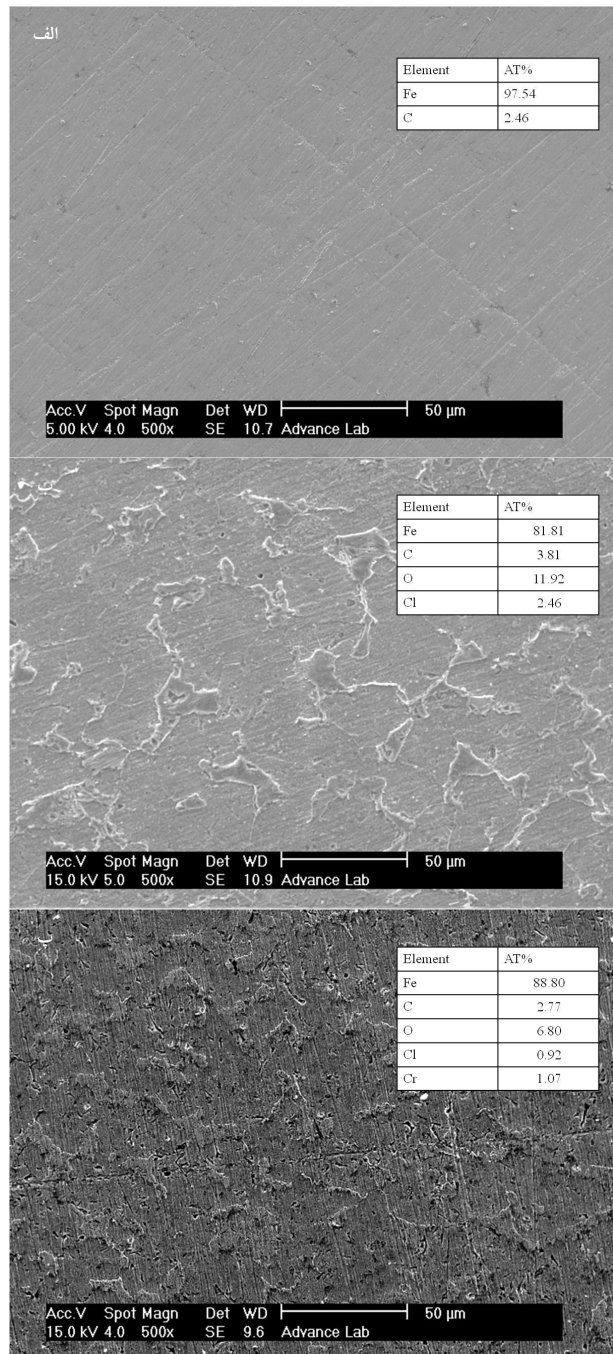
با استفاده از داده‌های شکل (۷) ثابت جذب و انرژی آزاد جذب بازدارنده کمپلکس کروم به ترتیب ۲۰۰ و ۲۳/۱- کیلوژول بر مول محاسبه شد. با توجه به کمتر بودن قدر مطلق انرژی آزاد استاندارد از ۴۰ (KJ/mol) می‌توان نتیجه گرفت که جذب از نوع فیزیکی است و با توجه به منفی بودن آن جذب بر سطح فلز به طور خود به خودی و پایدار می‌باشد [۲۰]. مطابق با نظر بنریجی و همکارانش [۲۱] فولاد ساده کربنی در اسید کلریدریک به طور مثبت باردار می‌شود. بنابراین جذب کمپلکس کاتیونی کروم بر روی فولاد نمی‌تواند رخ

سپاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد بابت کمک‌های مالی هزینه‌های این پژوهش سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- Benali, O., Larabi, L., Traisnel, M., Gengember L. and Harek, Y., *Applied Surface Science*, 2007, 253, 6130-6139.
- الجورانی ج، رئیسی ک، گل‌عذار م، پژوهش نفت، ۱۳۸۸ سال نوزدهم، ۲۷، ۳۵.
- Ashossi-Sorkhabi, h., Majidi, M.R., Seyyedi, K., *Applied Surface Science*, 2004, 225, 176-185.
- Morad, M.S., Sarhan, A.A.O., *Corrosion Science*, 2008, 50, 744-753.
- Rangelov, S., Mircheva, V., *Corrosion Science*, 1996, 38, 301.
- Prabhu, R.A., Venkatesha, T.V., Shanbhag, A.V., Kulkarni, G.M., Kalkhambkar, R.G., *Corrosion Science*, 2008, 50, 3356-3362.
- Küstü, C., Emregül, K.C., Atakol, O., *Corrosion Science*, 2007, 49, 2800-2814.
- Talati, J.D., Desai, M.N., Shah, N.K., *Material Chemistry Physics*, 2005, 93, 54-64.
- Amin, M.A., Abd El-Rehim, S.S., El-Sherbini, E.E.F., Bayoumi, R.S., *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 3588-3600.
- جعفری ب، نصراصفهان‌ی م، اشرفی ع، مجله مهندسی مواد مجلسی، ۱۳۹۲، ۶۷-۷۶، ۲.
- Abdallah, M., *Corrosion Science*, 2002, 44(4), 717-728.
- Bouklah, M., Ouassini, A., Hammouti, B., *Applied Surface Science*, 2005, 250, 50.
- Sari N., Aytac, A., *Asian Journal of Chemistry*, 2009, 21(2) 839-848.
- Abdel-Gaber, A.M., Masoud, M.S., Khalil, E.A., *Corrosion Science*, 2009, 51, 3021-3024.
- Shokry, H., Yuasa, M., Sekine, I., Issa, R.M., El-Baradie, H.Y., Gomma, G.K., *Corrosion Science*, 1998, 40(12), 2173-2186.
- Shukla, S.K., Singh, A.K., Ahamad, I., Quraishi, M.A., *Materials Letters*, 2009, 63, 819-822.
- Bentiss, F., Lagrenee, M., Traisnel, M., *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31, 41-48.
- Derya Lece, H., Emregül, K.C., Atakol, O., *Corrosion Science*, 2008, 50, 1460-1468.
- Kosari, A., Momeni, M., Parvizi, R., Zakeri, M., *Corrosion Science*, 2011, 3058-3067.
- Emregul, K., Kurtaran, R., Atacol, O., *Corrosion Science*, 2003, 45, 2803-2817.
- G. Benerijee, S.N. Mahotra, *Corrosion (NACE)*, 1992, 48, 10-15.
- M.S. Morad, *Corrosion Science*, 1992, 50, 436-448



شکل ۶: تصاویر SEM همراه با داده‌های EDX برای فولاد خام (الف) و فولاد بعد از غوطه‌وری در محلول ۰/۵ مولار HCl بدون بازدارنده (ب) و در حضور بازدارنده (پ).