

بررسی تاثیر عصاره گیاه انیسون به عنوان بازدارنده سبز خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط نمکی حاوی گاز CO₂

امین پیمانی^۱، مجتبی نصرافهانی^{۲*}، احسان صائب نوری^۱

^۱گروه مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

^۲گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۹/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۳/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۴/۰۹

چکیده خوردگی و بازدارندگی خوردگی فولاد ساده کربنی CK10 در محلول ۳٪ کلرید سدیم اشباع از گاز CO₂ توسط عصاره انیسون (AE) محلول در اتیلن گلیکول (EG) بوسیله نمودارهای پلاریزاسیون، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و روش آنالیز سطحی AFM مورد بررسی قرار گرفت. بازده بازدارندگی با افزایش غلظت عصاره انیسون و دما افزایش یافت. نتایج نشان می‌دهد که عصاره انیسون به عنوان یک بازدارنده از طریق مکانیزم مختلط عمل می‌نماید و فرآیند بازدارندگی به تشکیل یک فیلم جذب شونده شیمیایی از AE و EG بر روی سطح فلز از طریق موقعیت‌های جذب چند مرکزی نسبت داده می‌شود. پارامترهای ترمودینامیکی جذب بازدارنده با استفاده از ایزوترم جذب لانگمیر محاسبه شد. مطالعات مورفولوژیکی از سطح الکتروود فولاد ساده کربنی توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) انجام شد.

کلمات کلیدی: فولاد ساده کربنی، خوردگی CO₂، بازدارنده، عصاره انیسون، اتیلن گلیکول.

Effect of Anise Extract as Green Corrosion Inhibitor Carbon Steel in CO₂-Containing Salt

Amin Peimani¹, Mojtaba Nasr-Esfahani^{2*}, Ehsan Saebnoori¹

¹ Department of Materials, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

² Department of Chemistry, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Abstract The corrosion and corrosion inhibition of CK10 carbon steel in CO₂-saturated 3% NaCl solution by anise extract (AE) dissolved in ethylene glycol (EG) was studied using polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and surface analysis (AFM) methods. Inhibition efficiency increased with increase in AE concentration and temperature. The data suggest that AE functioned as inhibitor via a mixed-inhibitor mechanism and the inhibition process is attributed to the formation of a chemically adsorbed film of AE and EG on the surface of the metal via its polycentric adsorption sites. Thermodynamic adsorption parameters of studied inhibitor were calculated using the Langmuir adsorption Isotherm. Morphological studies of the carbon steel electrode surface were undertaken by atomic force microscopy (AFM).

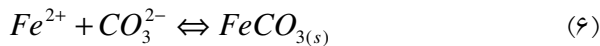
Keywords: CK10 carbon steel, CO₂ corrosion, Inhibitor, Anise extract, Ethylene glycol.

۱- مقدمه

واکنش انحلال آندی آهن نیز به این صورت می‌باشد:



محصول نامحلول خوردگی حاصل از واکنش‌های (۳)، (۴) و (۷) کربنات آهن می‌باشد که از طریق واکنش (۸) شکل می‌گیرد:



خوردگی CO_2 در فولادهای کربنی و کم آلیاژی به میزان زیادی وابسته به فیلم‌های سطحی تشکیل شده در طی فرآیند خوردگی دارد [۳]. پوسته‌ی $FeCO_3$ رسوب کرده در سطح فولاد کربنی می‌تواند از طریق تعدیل و تغییر برخی پارامترهای محیطی نظیر pH، دما و ترکیبات محلول بهبود دهنده‌ی خواص خوردگی فولاد باشد [۴]. بر حسب میزان کاهش خوردگی $FeCO_3$ مهمترین فیلمی است که می‌تواند بر روی فولادهای کربنی در محیط‌های شیرین رشد کند. این فیلم باعث کاهش سرعت خوردگی از طریق کاهش سطح تماس فولاد با محلول می‌گردد. این لایه جریان‌های نفوذی اجزای تشکیل دهنده واکنش‌های الکتروشیمیایی را محدود می‌کنند [۵].

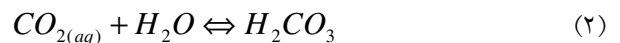
در این تحقیق از عصاره گیاه انیسون محلول در اتیلن گلیکل بعنوان یک بازدارنده خوردگی سبز استفاده می‌شود. رفتار بازدارندگی آن بر خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط $NaCl$ ۳٪ اشباع از CO_2 با استفاده از آزمون‌های کاهش وزن، پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دماهای ۲۵، ۵۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- روش تحقیق

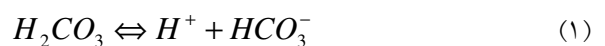
۲-۱- آماده‌سازی بازدارنده

عصاره انیسون (AE) به روش پراکلاسیون با استفاده از اتانل عصاره‌گیری شد. جهت استفاده از عصاره در آزمون‌های الکتروشیمیایی، اتانل موجود در عصاره تبخیر و باقیمانده در اتیلن گلیکل (EG) حل شد و در محیط واکنش مورد بررسی قرار گرفت.

در سال ۱۹۷۵ دی اوارد و ویلسون برای اولین بار به بررسی خوردگی CO_2 (خورگی شیرین) پرداختند. خوردگی CO_2 از مهم‌ترین مشکلات موجود در صنایع نفت و گاز می‌باشند که منجر به خسارات جبران ناپذیری در خطوط انتقال می‌شوند [۱]. از طرفی فولادهای کم آلیاژ و کم کربن به کار رفته در ساخت لوله‌های انتقال از نظر استحکام، قابلیت جوش پذیری و سایر خواص مکانیکی تقریباً پاسخگوی صنایع خط لوله و گاز هستند ولی این فولادها مقاومت به خوردگی پایینی دارند [۲]. یکی از راه‌های جلوگیری از خوردگی در صنایع استفاده از بازدارنده‌های آلی و معدنی می‌باشد. اما یک نکته قابل ذکر، تخلیه مواد شیمیایی بازدارنده‌های خوردگی در فاز آبی به داخل دریاها می‌باشد که زندگی موجودات زنده را با خطر مواجه می‌سازد. در حال حاضر نگرانی‌هایی در مورد سمیت، تجزیه پذیر بودن و تجمع مواد شیمیایی بازدارنده در بدن موجودات زنده در اثر تخلیه بازدارنده‌ها در محیط زیست افزایش یافته است. از این رو استفاده از بازدارنده‌های سبز در اولویت کار می‌باشد. گاز CO_2 به تنهایی خورنده نیست و تا زمانی که در سیستم آب وجود نداشته باشد هیچ مشکلی ایجاد نمی‌کند، اما به محض آن که در آب حل شود اسید کربنیک تولید نموده که به شدت برای آهن خورنده می‌باشد. از این رو محققین در تلاشند، در راستای حفظ محیط زیست از بازدارنده‌های سبز بازده‌های قابل قبولی برای مقابله با این نوع خوردگی پیدا کنند. مکانیزم خوردگی CO_2 را می‌توان اینگونه بیان نمود که [۳]:



با بونیزاسیون اسید کربنیک، بی‌کربنات تشکیل شود که آن نیز تجزیه می‌شود و منجر به تولید یون‌های کربنات و هیدروژن می‌شود.



۲-۲- تهیه الکتروود

از یک نمونه فولاد ساده کربنی با نام تجاری CK10 و با ترکیب شیمیایی مطابق جدول شماره (۱) که توسط آزمون کوانتومتری اندازه‌گیری شده است، استفاده شد. نمونه‌های آزمون پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی استوانه‌ای شکل با قطر ۱۱ میلی‌متر و سطح مقطع یک سانتی‌متر مربع و ضخامت ۵ میلی‌متر بوده که با رزین اپوکسی مانده شد تا فقط یک طرف سطح آن در معرض محلول قرار گیرد. نمونه‌ها با لحیم به سیم مسی متصل شده است. برای آماده‌سازی سطحی، نمونه‌ها قبل از قرارگیری در محلول اسید کلریدریک تحت عمل سمباده‌زنی به ترتیب ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ و شستشو با آب مقطر و سپس چربی‌زدایی با اتانل خالص و در نهایت خشک کردن با هوای خشک قرار گرفت.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد ساده کربنی (درصد وزنی).

Mn	۰/۳۴۶
Cr	۰/۱۳۱
Si	۰/۱۶۶
C	۰/۰۹۹
Fe	۹۸/۹۷
Mo	۰/۰۴۰

۲-۳- روش تهیه الکتروولیت

عصاره گیاه انیسون در ۵ میلی‌لیتر اتیلن گلایکل با غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppm حل و به ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول NaCl ۳٪ اضافه شد. به منظور رسیدن به حالت پایا قبل از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، به مدت ۳۰ دقیقه الکتروود در محلول نمکی اشباع از گاز کربنیک و در دماهای ۲۵، ۵۵ و ۷۵ درجه سلسیوس قرار داده شد و سپس تحت دمش گاز کربنیک آزمون‌های الکتروشیمیایی انجام شد.

۲-۴- روش آزمون‌های الکتروشیمیایی

مطالعات پلاریزاسیون با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه و دامنه پتانسیل از ۲۵۰- تا ۲۵۰+ نسبت به ocp با دستگاه پتانسیو استات مدل Parstat 2273 A انجام شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری

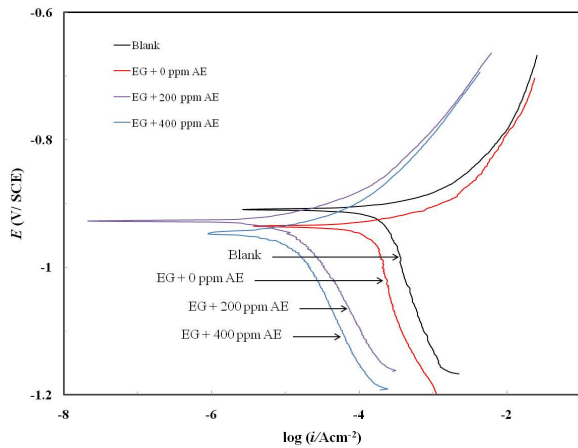
در الکتروولیت انجام شد. آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز در محدوده فرکانس ۱۰۰KHz تا ۱۰MHz DC به صورت پیک به پیک و با پتانسیل AC برابر ۵ mV و DC برابر ۰ نسبت به ocp و تعداد نقاط ۳۶ عدد به دست آمد. به منظور کسب اطمینان از تکرار پذیری نتایج، آزمون‌های الکتروشیمیایی سه مرتبه انجام شد. از نرم افزار CorrView برای استخراج مقادیر β_c ، E_{corr} ، I_{corr} و همچنین از نرم افزار Zview برای دستیابی به مقادیر R_p ، C_{dl} استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نمودارهای پلاریزاسیون

برای اثبات عملکرد بازدارندگی عصاره ی انیسون، آزمون‌های الکتروشیمیایی انجام شد. شکل (۱) عملکرد غلظت‌های مختلف عصاره گیاه انیسون محلول در اتیلن گلایکل در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۱) مشهود است جریان کاتدی در حضور اتیلن گلایکول خالص افزایش یافته در صورتی که دانسیته‌ی جریان کاتدی با افزایش عصاره‌ی انیسون به اتیلن گلایکل کاهش پیدا کرده است. با افزایش غلظت عصاره‌ی انیسون پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی‌تر و جریان کاتدی کاهش یافته است. عملاً جابجایی موازی شاخه‌های کاتدی نشان می‌دهد که جذب ترکیبات عصاره‌ی انیسون تا پتانسیل ۲۰۰- میلی‌ولت به پتانسیل خوردگی وابسته نیست و ملکول‌های نواحی کاتدی از سطح فلز واجذب نمی‌شوند. بمحض انجام پلاریزاسیون آندی، شیب این منحنی‌ها نسبت به نمونه بدون بازدارنده، با کاهش شدید جریان آندی مواجه می‌شود. تغییرات در جریان‌های آندی و کاتدی همزمان رخ داده است بنابراین نشان می‌دهد که ترکیبات عصاره‌ی انیسون از نوع بازدارنده‌ی مختلط می‌باشد.

در جدول (۲) پارامترهای الکتروشیمیایی برای فولاد ساده کربنی در محلول نمکی ۳٪ حاوی گاز دی‌اکسید کربن را نشان می‌دهد. دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) شیب نمودار کاتدی (β_c) راندمان بازدارندگی ($\eta\%$) برای غلظت‌های مختلف عصاره‌ی انیسون در دمای ۲۵،



شکل ۱. نمودار پلاریزاسیون Tafel فولاد ساده کربنی در محلول نمکی ۳٪ اشباع از گاز دی اکسید کربن در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

۳-۲- آزمون طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی

شکل (۲) نمودارهای نایکوئیست فولاد ساده کربنی را در محلول NaCl اشباع از دی اکسید کربن بدون بازدارنده و در محلول NaCl با غلظت‌های متفاوت از عصاره انیسون در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد نشان می‌دهد. در غیبت بازدارنده نمودار امپدانس که در بیشتر مواقع در محیط دی اکسید کربن مشاهده می‌شود [۷]، دارای یک حلقه ی خازنی بزرگ در فرکانس بالا و یک حلقه ی القایی غیر دقیق در فرکانس‌های پایین می‌باشد. ماهیت فشردگی اندک این نیم دایره که دارای مرکزی زیر محور x است. مشخصه‌ی الکترودهای جامد می‌باشد و چنین پراکنندگی فرکانس به ناهموازی و سایر ناهمگنی‌های الکترودها جامد نسبت داده می‌شود. با افزایش غلظت بازدارنده محلول در اتیلن گلیکول، قطر حلقه ی خازنی افزایش یافته و در فرکانس‌های بالاتر رشد کرده است. در مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که حلقه‌ی خازنی به فرآیند انتقال بار از میان محصولات خوردگی جذب شده بستگی دارد [۸]. در این آزمایش از جریان هموار و یکنواخت با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه استفاده شد و در این محدوده فرکانس خط راستی مشاهده نشد (امپدانس واربرگ). نشان می‌دهد که انتقال جرم همرفتی محدود است.

۵۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. جهت محاسبه راندمان بازدارندگی عصاره‌ی انیسون از فرمول زیر استفاده شد.

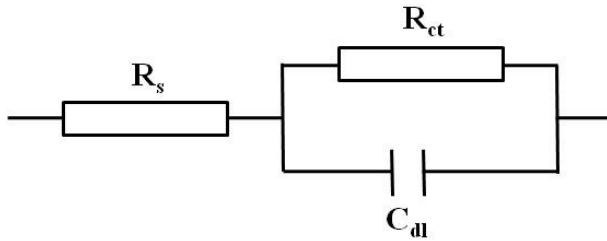
$$\eta(\%) = \frac{100 \times [i_{cor}^0 - i_{cor}]}{I_{cor}^0} \quad (V)$$

که در آن i_{cor}^0 و i_{cor} دانسیته جریان خوردگی در غیاب و در حضور بازدارنده است [۶].

با توجه به این نتایج می‌توان نتیجه گرفت که عصاره انیسون بازدارندگی مطلوبی بر خوردگی فولاد ساده کربنی دارد. میزان عملکرد بازدارندگی آن به مقدار غلظت بازدارنده در تمامی دماها بستگی دارد. مطالعات پتاسیودینامیک نشان می‌دهد که این بازدارنده با مسدود کردن سطح فلز و تغییر در مکانیسم آنودی و کاتدی از خوردگی فلز جلوگیری می‌کند. تغییرات در منحنی‌های پلاریزاسیون نشان دهنده مهار یک یا چند واکنش خوردگی در مجاورت سطح فلز می‌باشد.

جدول ۲. پارامترهای الکتروشیمیایی برای فولاد ساده‌ی کربنی در محلول نمکی ۳٪ حاوی گاز دی اکسید کربن.

دما (°C)	سیستم	E_{corr} (mV)	i_c (μAcm^{-2})	$-\beta_c$ (mV)	$\eta\%$	mpy
25	3.0% NaCl	900	59.4	271	-	27.3
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 0 ppm AE	940	70.1	322	-18	32.2
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 200 ppm AE	920	15.2	218	74.4	6.9
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 400 ppm AE	935	4.2	200	92.8	1.9
55	3.0% NaCl	913	102	240	-	46.9
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 0 ppm AE	920	112	384	-9.8	51.5
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 200 ppm AE	939	9.4	230	90.8	4.3
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 400 ppm AE	946	10.1	213	90.1	5.6
75	3.0% NaCl	910	236.7	430	-	108.9
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 0 ppm AE	937	160.9	507	32.0	74.0
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 200 ppm AE	927	12.4	170	94.7	5.7
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 400 ppm AE	948	12.5	219	94.6	5.8



شکل ۴. مدار معادل منطبق بر طیف امپدانس‌های الکتروشیمیایی فولاد CK10 در حضور و عدم حضور بازدارنده.

جدول ۳. پارامترهای الکتروشیمیایی برای فولاد ساده کربنی در محلول نمکی ۳٪ اشباع از دی اکسید کربن در غلظت‌های مختلف.

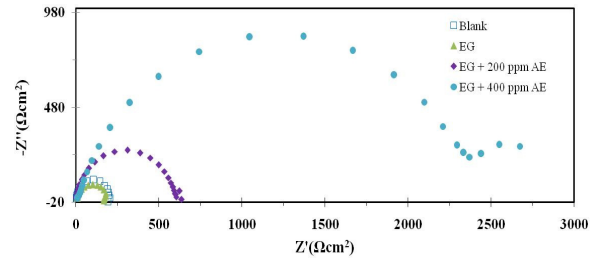
دما (°C)	سیستم	C _{dl} (μFcm ⁻²)	R _s (Ω)	R _{ct} (Ω)	%IE
25	3.0% NaCl	1965.1	3.929	203.6	-
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 0 ppm AE	575.4	7.728	175	-16.3
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 200 ppm AE	36.5	2.551	606.2	66.4
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 400 ppm AE	39.7	9.591	2528	91.9
55	3.0% NaCl	1255.2	5.125	80.1	-
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 0 ppm AE	978.4	6.475	88	-9.9
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 200 ppm AE	74.6	3.72	1346.9	94.1
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 400 ppm AE	100.6	5.4	1052	92.0
75	3.0% NaCl	5048.6	4.68	64.5	-
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 0 ppm AE	298.4	4.625	120.8	45.8
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 200 ppm AE	71.7	7.9	491	86.9
	3.0% NaCl + 5 ml EG + 400 ppm AE	103.5	6.217	970.3	93.4

۳-۳ - ایزوترم جذب

در واقع ایزوترم جذب، فعل و انفعالات مولکول‌های بازدارنده در سایت‌های فعال بر روی سطح فولاد را توصیف می‌کند. به منظور محاسبه‌ی این ایزوترم، فرض شد که فرایند خوردگی فقط در سایت‌های فعال و بر روی سطح فلز اتفاق می‌افتد. این سایت‌های فعال که سرعت خوردگی ناچیزی دارند با مولکول‌های جذب شده پوشیده شده‌اند. ضریب پوشاندگی سطح فلز (θ) را می‌توان از فرمول زیر محاسبه کرد.

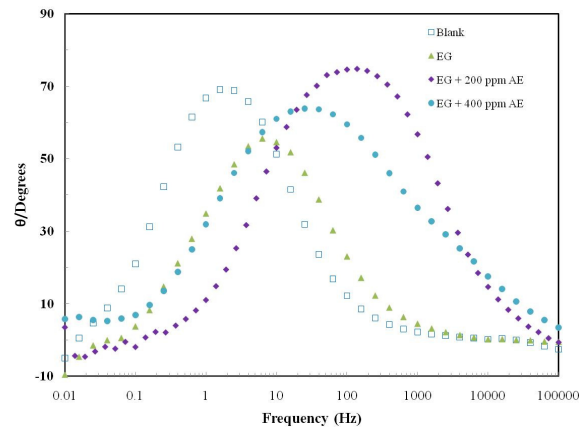
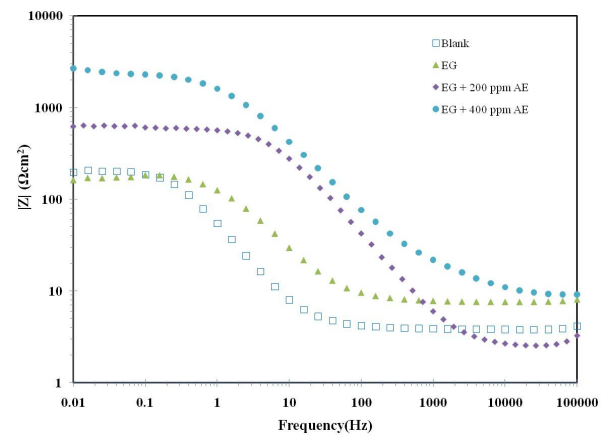
$$\theta = \frac{V_0 - V_{inh}}{V_0} \quad (۸)$$

مقدار پوشاندگی سطح فلز (θ) در دیگر ایزوترم‌ها مقادیر متفاوتی می‌باشد. ایزوترم لاگمویر بهترین توصیف را از جذب عصاره‌ی انیسون بر روی سطح فلز ارائه می‌کند.



شکل ۲. نمودار نایکوئیست فولاد ساده کربنی در محلول نمکی ۳٪ اشباع از گاز دی اکسید کربن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

علاوه بر این در نمودارهای بد شکل (۳) فقط یک ماکزیمم وجود دارد که با افزایش غلظت عصاره‌ی انیسون در ناحیه کم فرکانس، بشدت افزایش پیدا می‌کند. در واقع این نشان دهنده آن است که واکنش‌های الکتروود توسط انتقال بار کنترل می‌شود [۹]. بنابراین در یک تقریب اولیه با مدل طیف سنج امپدانس یک مدار کلاسیک تشکیل مقاومت سری از آب نمک (R_s) با زنجیرهای موازی از لایه‌ی دوگانه (C_{dl}) و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۳. نمودار بد-فاز فولاد ساده کربنی در محلول نمکی ۳٪ اشباع از گاز دی اکسید کربن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

می‌رود راندمان بازدارندگی با افزایش دما کاهش پیدا کند در صورتی که در مکانیزم شیمیایی با افزایش دما راندمان بازدارندگی افزایش می‌یابد.

جدول ۴. پارامترهای ایزوترم جذب برای عصاره انیسون برای فولاد ساده کربنی در محلول ۳٪ نمکی حاوی گاز دی‌اکسید کربن در دماهای مختلف.

Temperature (°C)	R ²	Slope	Intercept (g/l)	K (l/g)	ΔG_{ads} (kJ/mol)
25	0.998	1.048	0.00393	254.5	23.7
55	0.997	1.101	0.000025	4000	30.5
75	0.997	1.176	0.00046	2174	28.9

۳-۴- تاثیر دما

در شکل‌های (۵) و (۶) نمودارهای پلاریزاسیون تافل، تاثیر دما بر روی فولاد ساده ی کربنی در محلول نمکی ۳٪ حاوی گاز دی‌اکسید کربن در عدم حضور بازدارنده و حضور اتیلن گلايکول به علاوه ۳۰۰ ppm عصاره انیسون و اتیلن گلايکول خالص را در دماهای ۲۵، ۵۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد.

مشاهدات نشان می‌دهد که افزایش دما باعث تسریع در واکنش آندی و کاتدی در حضور و عدم حضور عصاره انیسون گردیده است. این امر به طور آشکار با افزایش i_{corr} مشخص می‌باشد. با این اصل افزایش دما باعث افزایش سرعت خوردگی می‌گردد [۱۲]. راندمان بازدارندگی عصاره انیسون با افزایش دما، افزایش یافته است. در این فرایند وابستگی سرعت خوردگی به دما طبق فرمول زیر می‌باشد:

$$C_R = A \exp(-E_a^* / RT) \quad (10)$$

در این رابطه (C_R) میزان سرعت خوردگی (E_a^*) انرژی فعال‌سازی، R ثابت گاز مولار و (T) دمای محلول و (A) ثابت فرکانس می‌باشد.

در شکل (۷) نمودار آرنیوس $\log(C_R)$ نسبت به $1/T$ برای فولاد ساده کربنی (CK10) در عدم حضور اتیلن گلايکول و عصاره انیسون و در حضور اتیلن گلايکول خالص

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (9)$$

K ثابت تعادل جذب، در فرآیند جذب می‌باشد. خط مستقیم در نمودار ایزوترم که به صورت تابعی خطی از C/θ برحسب C می‌باشد و ضریب پوشاندگی (R^2) را برای بررسی همسازگاری با نمودار ایزوترم استفاده می‌کنند. ضریب پوشاندگی نشان می‌دهد که جذب عصاره گیاه انیسون بر روی سطح فلز از ایزوترم لاگمویر تبعیت می‌کند. در جدول (۴) نشان می‌دهد در دمای ۵۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد عصاره انیسون نسبت به دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تمایل بیشتری جهت جذب بر روی سطح فلز داشته است.

مهمترین پارامترهای جذب ترمودینامیکی، انرژی آزاد جذب (ΔG_{ads}) انرژی جذب گرمایی (ΔH_{ads})، انتروپی جذب (ΔS_{ads})، ضریب ثابت جذب، k که به انرژی آزاد استاندارد جذب (ΔG_{ads}) نیز بستگی دارد. طبق واکنش زیر داریم [۱۰]:

$$K = (1/55.5) \exp(-\Delta G_{ads} / RT) \quad (9)$$

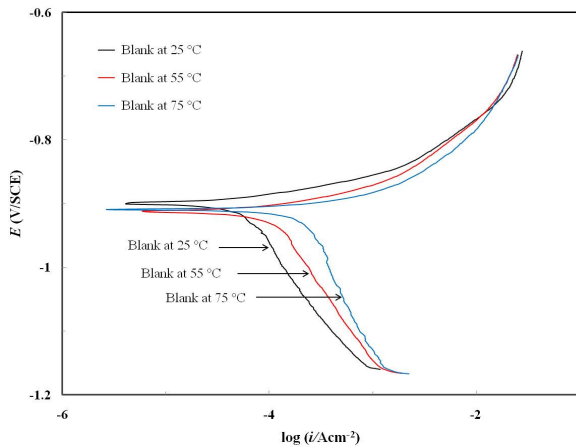
مقدار انرژی آزاد استاندارد جذب (ΔG_{ads}) محاسبه شده، در جدول (۴) قرار دارد. با توجه به مقدار منفی آن، جذب به صورت خودبه خودی بوده است. وابستگی (ΔG_{ads}) به دما را می‌توان با دو مورد زیر بیان کرد [۱۱]:

(۱) ΔG_{ads} ممکن است با افزایش دما افزایش یابد (کمتر منفی شود) که این نشان دهنده گرمازا بودن فرایند می‌باشد.

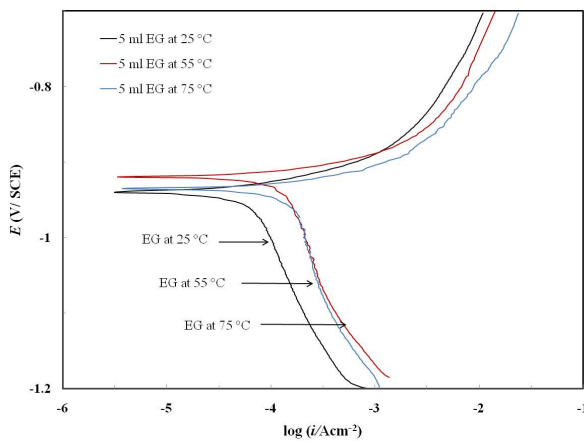
(۲) ΔG_{ads} ممکن است با افزایش دما کمتر کاهش یابد که نشان دهنده ی گرماگیر بودن این فرایند می‌باشد.

بنابراین کاهش ΔG_{ads} با دما نشان می‌دهد که بازدارندگی فولاد ساده کربنی به وسیله عصاره انیسون یک فرایند گرماگیر می‌باشد.

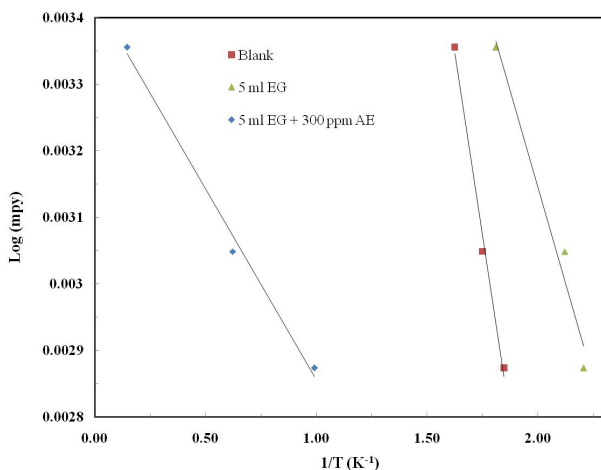
در فرایند گرماگیر با افزایش دما جذب بر روی سطح فلز در شرایط مطلوبتری صورت می‌گیرد [۱۰]. این دلالت بر فرایند جذب بازدارنده بر روی سطح فولاد ساده ی کربنی با مکانیزم جذب شیمیایی دارد. برای جذب فیزیکی، انتظار



شکل ۵. تاثیر دما بر روی نمودار پلاریزاسیون فولاد ساده‌ی کربنی در محلول نمکی ۳٪ اشیاع از گاز دی‌اکسید کربن در سه دمای ۲۵-۵۵-۷۵ سانتی گراد.



شکل ۶. تاثیر دما بر روی نمودار پلاریزاسیون فولاد ساده‌ی کربنی در حضور اتیلن گلایکول خالص در سه دمای ۲۵-۵۵-۷۵ در جهی سانتی گراد.



شکل ۷. نمودار آرنیوس $\log CR$ نسبت به $1/T$ برای فولاد ساده‌ی کربنی (CK10) در غیاب بازدارنده، حضور اتیلن گلایکول خالص و حضور ۳۰۰ ppm عصاره‌ی انیسون محلول در اتیلن گلایکول.

و به همراه ۳۰۰ ppm در محلول نمکی ۳٪ حاوی گاز دی اکسید کربن در محدوده‌ی دمایی ۲۵، ۵۵ و ۷۵ درجه سانتی گراد نشان می‌دهد. در عدم حضور عصاره انیسون و اتیلن گلایکول، انرژی اکتیواسیون محاسبه شده برای فولاد ساده کربنی غوطه‌ور شده در گاز دی اکسید کربن برابر 1 kJ mol^{-1} می‌باشد. این مقدار، کمی بالاتر از ضریب نفوذ آبی می‌باشد که نشان دهنده ترکیب واکنش میانی و کنترل دیفوزیونی است [۱۳]. در صورتی که در حضور اتیلن گلایکول مقدار انرژی اکتیواسیون برای فولاد ساده کربنی در حضور گاز دی اکسید کربن به 2 kJ mol^{-1} کاهش یافته است. همچنین در حضور اتیلن گلایکول به همراه ۳۰۰ ppm عصاره انیسون انرژی اکتیواسیون به 9 kJ mol^{-1} کاهش یافته است. کاهش انرژی اکتیواسیون بعد از اضافه کردن عصاره انیسون نشان دهنده مکانیزم شیمیایی این نوع بازدارنده است.

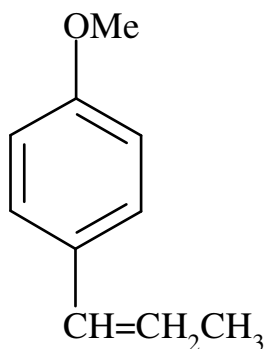
جهت محاسبه گرمای جذب (Q_{ads}) در روند پوشش سطح با استفاده از درجه حرارت از رابطه زیر استفاده شد [۱۴]:

$$(11)$$

$$Q_{\text{ads}} = 2.303R \left[\log \left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2} \right) - \log \left(\frac{\theta_1}{1-\theta_1} \right) \right] \times \left(\frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \right)$$

در اینجا (Q_{ads}) گرمای جذب، R ثابت گاز، θ_1 و θ_2 ضریب پوششاندگی سطح فلز توسط بازدارنده در دمای T_1 (۲۹۸K) و در دمای T_2 (۳۴۸K) می‌باشد. مقدار محاسبه شده گرمای جذب شده (Q_{ads}) برابر با 3 kJ mol^{-1} برای فولاد ساده کربنی می‌باشد. مقادیر مثبت نشان می‌دهد جذب بازدارنده بر روی سطح فلز فرایندی گرماگیر بوده و از جذب شیمیایی تبعیت می‌کند. بیان این پدیده توسط سینگ و همکارانش [۱۵] مورد بحث قرار گرفته شد. طبق این نظریه با افزایش دما، تغییراتی در فرمولاسیون مولکول‌های بازدارنده ایجاد می‌شود که خود باعث افزایش تراکم در دانسیته الکترون شده و از طرفی راندمان بهره وری بازدارنده را افزایش می‌دهد. افزایش سرعت خوردگی با افزایش دما، که نتیجه آن مقدار منفی گرمای جذب شده، نشان دهنده برگشت ناپذیر بودن این بازدارنده دارد.

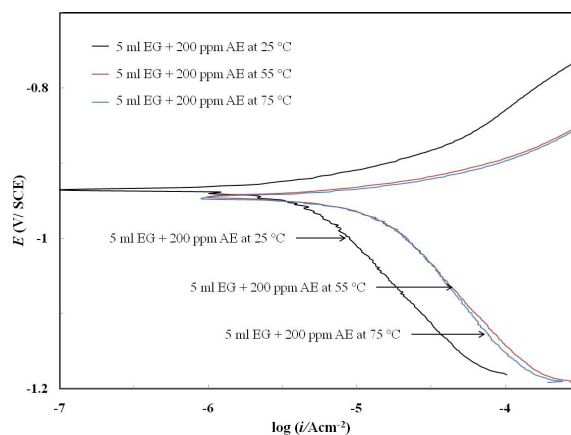
مولکول‌های بازدارنده می‌تواند بر روی سطح فلز به صورت گونه‌هایی با بار منفی به طور الکترواستاتیک به سطح فلز با بار مثبت جذب شود، که منجر به افزایش پوشش سطح و در نتیجه محافظت از سطح فلز حتی غلظت کم بازدارنده شود. به سبب گروه‌های هیدروکسیل، گلابکول ساختاری شبیه به آب دارد [۱۸] و به طور کامل قابل اختلاط با آب است. ثابت خودیونش (pK_a) اتیلن گلابکول نزدیک به ۱۴ می‌باشد و بسیار شبیه به آب است که نشان‌دهنده تعادل بین اسید و باز است. یافته‌های آزمایشگاهی از خواص شیمیایی آب و گلابکول نشان می‌دهد که سرعت خوردگی را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۹]. گرانیوی محلول با افزایش غلظت گلابکول افزایش می‌یابد و نفوذ دی اکسید کربن کاهش می‌یابد. افزایش راندمان بازدارندگی در اثر دما را با تغییر در مکانیسم جذب می‌توان توضیح داد: جذب در دمای پایین فیزیکی - شیمیایی است و با افزایش دما شیمیایی می‌شود و برهمکنش ویژه‌ای بین مولکول بازدارنده و سطح فولاد ساده کربنی ایجاد می‌شود [۲۰ و ۲۱]. از این رو نشان می‌دهد که جذب مولکول‌های EG با تشکیل پیوندهای شیمیایی قوی از بخش عمده‌ای از موقعیت‌های فعال سطح فولاد کربنی محافظت می‌کند.



شکل ۹. ساختار شیمیایی انتول موجود در عصاره‌ی انیسون.

۳-۶- مورفولوژی سطح (AFM):

مورفولوژی سطح نمونه فولاد ساده کربنی غوطه‌ور در محلول‌های مختلف با استفاده از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد مطالعه قرار گرفت. (AFM) آزمونی برای

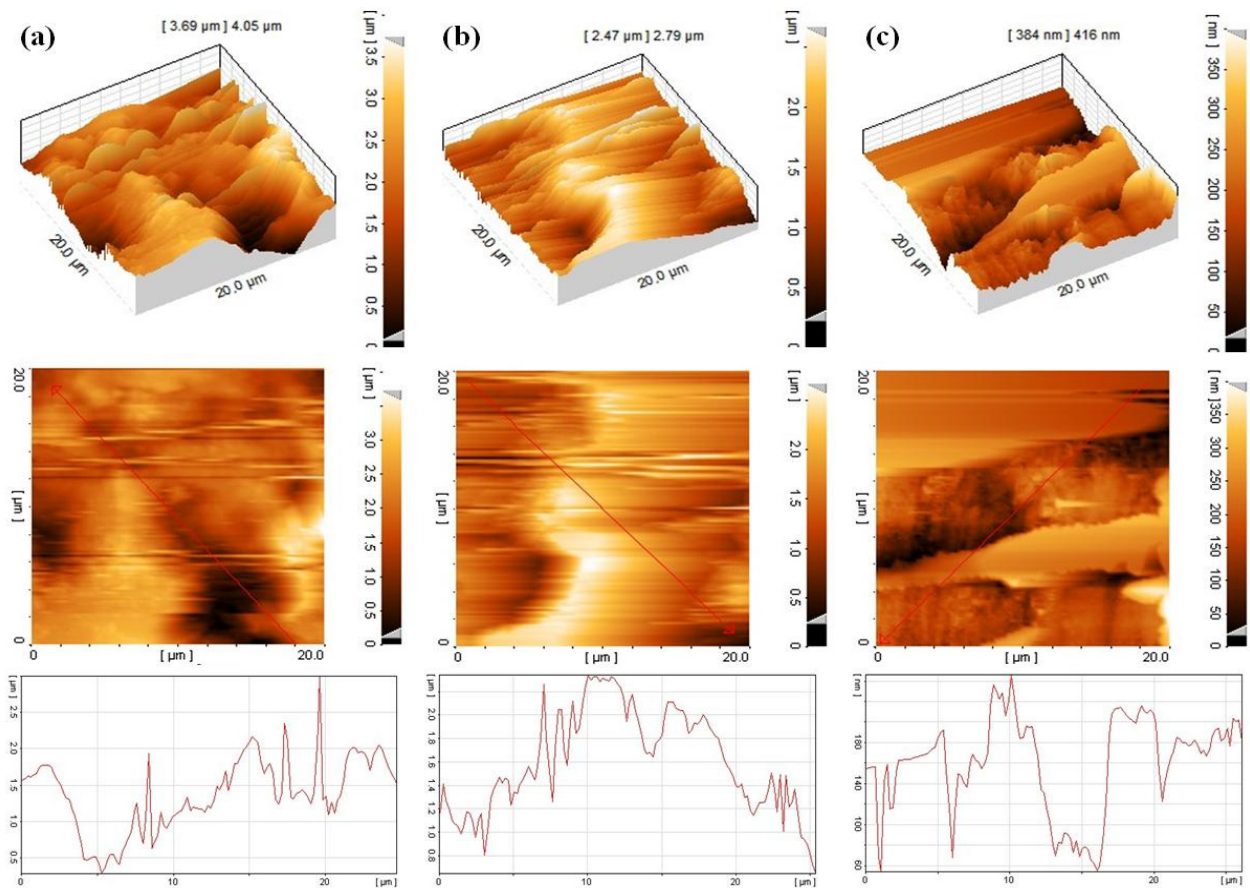


شکل ۸. تاثیر دما بر روی نمودار پلاریزاسیون فولاد ساده‌ی کربنی در حضور ۲۰۰ ppm عصاره‌ی انیسون محلول در اتیلن گلابکول در دماهای ۲۵، ۵۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد.

۳-۵- مکانیسم بازدارندگی

تا اینجا بازدارندگی عصاره‌ی انیسون و اتیلن گلابکول برای فولاد ساده کربنی در محلول نمکی ۳٪ اشباع از گاز دی اکسید کربن به اثبات رسید. هر چند مشخصات اجزای اصلی بازدارنده مشخص نیست. ترکیبات شیمیایی عصاره انیسون به وسیله‌ی کروماتوگرافی و طیف سنج جرمی مورد مطالعه قرار گرفته است. آنالیز عصاره گیاه انیسون به کمک کروماتوگرافی و طیف سنج جرمی نشان می‌دهد که این ماده حاوی انتول (۸۱،۵٪) لیمونن (۶،۵٪) کاویکل (۲،۱٪) انیسالدهید (۱،۸۱٪) می‌باشد [۱۶]. ساختار مولکولی ترانس انتول در شکل (۹) نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود انتول از اجزای اصلی عصاره انیسون می‌باشد و می‌تواند ترکیبات کمپلکس تشکیل دهد. بنابر این اجزای تشکیل دهنده عصاره انیسون می‌توان بر روی سطح فلز جذب شود. این نشان می‌دهد که راندمان بازدارندگی حاصل از عصاره به سبب حضور تعدادی یا همه اجزای ذکر شده در بالا می‌باشد. جذب مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح فولاد ساده کربنی به سبب برهمکنش انتقال الکترونی π بین اتم اکسیژن و حلقه آروماتیک و اوربیتال‌های خالی d از اتم‌های سطح آهن رخ می‌دهد [۱۷].



شکل ۱۰. تصاویر دوبعدی و سه بعدی از (a) فولاد ساده کربنی درغیاب بازدارنده و (b) حضور اتیلن گلاپیکل و (c) عصاره‌ی انیسون محلول در اتیلن گلاپیکول در دمای ۷۵ درجه‌ی سانی گراد.

۴- نتیجه گیری

اثر عصاره انیسون به همراه اتیلن گلاپیکول در محلول ۳٪ نمکی حاوی گاز دی اکسید کربن بر روی فولاد ساده کربنی بررسی شد که نتایج زیر حاصل شد:

۵ عصاره انیسون به همراه اتیلن گلاپیکول در محیط ۳٪ نمکی حاوی گاز دی اکسید کربن جهت جلوگیری فولاد ساده کربنی به مراتب نتایج قابل توجهی داشته و راندمان بازدارندگی به مقدار غلظت عصاره انیسون بستگی دارد.

۱. با افزایش غلظت عصاره انیسون، بر شاخه‌های آندی و کاتدی نمودار تافل تاثیر گذاشته و نشان دهنده بازدارنده مختلط می‌باشد.

۲. عصاره انیسون جهت جذب بر روی سطح فولاد ساده کربنی از ایزوترم لاگمویر تبعیت می‌کند.

۳. مطالعات مورفولوژی سطح نشان می‌دهد در حضور عصاره انیسون میزان ناهمواری سطح کاهش می‌یابد.

بررسی ناهمواری و زبری سطح می‌باشد. در شکل (۱۰) تصاویر 2D و 3D پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در حضور و عدم حضور بازدارنده می‌باشد. سطح فولاد ساده کربنی در محلول نمکی ۳٪ حاوی گاز دی اکسید کربن اشباع بسیار خشن می‌باشد. این خشن بودن سطح فولاد به علت خوردگی سریع فولاد در محلول ۳٪ نمکی اشباع شده با گاز دی اکسید کربن می‌باشد. با این حال در حضور اتیلن گلاپیکول و مخلوطی از اتیلن گلاپیکول و عصاره انیسون، زبری سطح فولاد به طور چشمگیری کاهش یافته است که نشان دهنده اثر بازدارندگی مخلوط اتیلن گلاپیکول با عصاره انیسون می‌باشد. از تصاویر سه بعدی (3D) نمی‌توان زبری سطح را برای محلول خالی در نظر گرفت زیرا سطح بسیار خشن می‌باشد. در حضور اتیلن گلاپیکول میانگین زبری سطح به حدود ۲/۷۹ میکرومتر کاهش پیدا می‌کند. علاوه بر این زبری سطح در حضور اتیلن گلاپیکول به همراه عصاره انیسون به ۴۱۶ نانومتر کاهش پیدا کرده است. نتایج حاصل از مورفولوژی سطح با نتایج حاصل از آزمون‌های خوردگی تطابق کامل دارد.

10. Bouklah M., Hammouti B., Lagrenée M., Bentiss F., Thermodynamic properties of 2,5-bis (4-methoxyphenyl) -1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium, *Corros. Sci.*, 2006, 48, 2831–2842.
11. Noor E.A., Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of fenugreek leaves, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2007, 2, 996–1017.
12. Nestic, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines-A review. *Corros. Sci.* 2007, 49, 4308–4338.
13. West, J. M. *Basic Corrosion and Oxidation*; Ellis Horwood: London, 1980.
14. Okafor P.C., Liu C.B., Zhu Y.J., Zheng Y.G., Corrosion and Corrosion Inhibition Behavior of N80 and P110 Carbon Steels in CO₂-Saturated Simulated Formation Water by Rosin Amide Imidazoline, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 7273–7281.
15. Singh D.D.N., Chaudhary R.S., Prakash B., Agarwal C.V., *Br. Corros. J.* 1979, 14, 235–240.
16. Gholivand M.B., Rahimi-Nasrabadi M., Chalabi H., Determination of Essential Oil Components of Star Anise (*Illicium verum*) Using Simultaneous Hydrodistillation–Static Headspace Liquid-Phase Microextraction–Gas Chromatography Mass Spectrometry, *Analytical Letters*, 2009, 42, 1382–1397.
17. Pourriahia M., Nasr_Esfahani M., Motalebi A., Effect of Henna and Rosemary Extracts on the Corrosion of 304L Stainless Steel in 3.5% NaCl Solution, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, 50(6), 525–533.
18. Marcus Y., Recommended Methods for the Purification of Solvents and Test for Impurities. 1,2-Ethandiol and 2,2,2-Trifluoroethanol, *Pure Appl. Chem.* 1990, 62, 139-47.
19. Gulbrandsen E., Morard J.H., Why does glycol inhibit CO₂ corrosion?, *corrosion*, 1998, Paper No. 221.
20. Ivanov E.S., *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow, 1986.
21. Ammar I.A., El Khorafy F.M., Absorbability of thiourea on iron cathodes, *Werkstoffe Korrosion*, 1973, 24, 702–711.

۴. بنابراین عصاره‌ی انیسون ثابت کرد علاوه بر دستدار محیط زیست بودن، بازدارنده مطلوبی نیز می‌باشد.

تشکر و قدردانی

هزینه‌های این پژوهش با کمک مالی معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد انجام شده است.

مراجع

1. Wiston R., UHLIG S *CORROSION Handbook*, 2nd edition, page 1093, john wiley and sons , 2000.
2. Shrier L., Jarman, R.A., Burstein G.T., *Corrosion 3th Edition, Volume 1, Page 115, Butterworth, Heinemann, 1994 .*
3. Robergem P.R., *Handbook of Corrosion Engineering*, Page 13 and 14, McGraw-Hill, 1999.
4. Kermani, B., *Materials Optimization for Oil and Gas Sour Production, CORROSION/2000. 2000, NACE International*
5. Roberge P.R., *Hand book of corrosion engineering .page 837,1999*
6. Altoé P., Pimenta, G., Moulin, C.F., Diaz S.L., Mattios O.R., Evaluation of oil field corrosion inhibitors in CO₂ containing media: a kinetic study, *Electrochim. Acta* 1996, 41, 1165–1172.
7. López D.A., Simson S.N., de Sánchez S.R., Inhibitors performance in CO₂ corrosion EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure, *Corros. Sci.* 2005, 47, 735–755.
8. Zhang G.A., Cheng Y.F., On the fundamentals of electrochemical corrosion of X65 steel in CO₂-saturated oilfield formation water in the absence and presence of acetic acid, *Corros. Sci.* 2009, 51, 87–94.
9. Reznik V.S., Akamsin V.D., Khodyrev Y.P., Galiakberov R.M., Efremov Y.Y., Tiwari L., Mercapto pyrimidines as inhibitors of carbon dioxide corrosion of iron, *Corrosion Science*, 2008, 50, 392–403.