

بررسی رفتار ترمودینامیکی و اثر بازدارندگی ترکیب نیترا مید تیازولی بر خوردگی فولاد X۷۰ خطوط لوله گاز در محیط اسیدی

نیلو فر بهرامی پناه^{۱*}، ایمان دانایی^۲، فهیمه ظهورزاعی^۳

^۱دانشیار، ^۲کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۳دانشیار، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

* نویسنده مسئول: bahramipناه@pnu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۲۸

چکیده

در این تحقیق، محافظت از خوردگی فولاد X۷۰ در محیط کلریدریک اسید در حضور ترکیب ۲- آمینو - ۵- نیترو تیازول به عنوان بازدارنده توسط روش های پلاریزاسیون Tafel مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه گیری های الکتروشیمیایی نشان دادند که این ترکیب به عنوان بازدارنده مناسب خوردگی عمل می کند و راندمان بازدارندگی با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می یابد. اثر دما بر رفتار خوردگی فولاد X۷۰ نیز بررسی گردید. با افزایش دما، دانسیته جریان خوردگی افزایش و بازدهی کاهش پیدا می کند. مدل های جذب مختلفی در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد جذب این بازدارنده ها بر روی سطح از مدل جذب لانگمویر تبعیت می کند. پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از جریان خوردگی در دماهای مختلف و با استفاده از ایزوترم جذب محاسبه گردید. مقدار منفی انرژی آزاد گیبس بیانگر جذب خود به خودی بازدارنده روی سطح می باشد. بررسی های ترمودینامیکی نشان داد که خوردگی فولاد X۷۰ گرمازا بوده و مولکول های بازدارنده از طریق فرآیند جذب شیمیایی و فیزیکی بر روی سطح فولاد جذب می شوند.

کلیدواژه: رفتار ترمودینامیکی، اثر بازدارندگی، ترکیب نیترا مید تیازولی، خوردگی، فولاد X۷۰، خط لوله، محیط اسیدی.

Investigation of Thermodynamic Behavior and Inhibition Effect of Thiazole Nitramide Compound on Corrosion of Steel Pipeline X70 in Acidic Solution

N. Bahrami Panah^{1*}, I. Danaee², F. Zohoor Zarei³

¹Assistant Professor, ³M.Sc, Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran

² Assistant Professor, Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran

* Corresponding Author: bahramipanah@pnu.ac.ir

Submission: 2022, 02, 05 Acceptance 2023, 02 , 17

Abstract

In this research, the corrosion inhibition of X70 steel in HCl containing 2-amino-5-nitrothiazole as an inhibitor has been investigated by Tafel polarization technique. The electrochemical measurements showed that this compound is a suitable corrosion inhibitor for mild steel and the inhibition efficiency increased with inhibitor concentration. The effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel was studied. As the temperature increases, the corrosion current density increases and the inhibition efficiency decreases. Different adsorption models were investigated and the results showed that the adsorption of this inhibitor follows the Langmuir adsorption isotherm. The values of the thermodynamic parameters were calculated by the corrosion currents at different temperatures and using the adsorption isotherm. The negative sign of Gibbs free energy indicated spontaneous adsorption of inhibitor on steel surface. Thermodynamic investigations showed that corrosion of steel X70 is exothermic and the molecules of inhibitor are adsorbed on the steel surface by the process of chemisorption and physisorption.

Keywords: Thermodynamic behavior, Inhibition effect, Thiazole nitramide compound, Corrosion, X70 steel, Pipeline, Acidic solution.

۱- مقدمه

خوردگی یک فرآیند الکتروشیمیایی است که توسط آن ساختارهای فلزی به تدریج از طریق انحلال آندی نابود می شود [۱]. فلزات و آلیاژها کاربردهای متعددی در صنعت دارند و می توانند در محیط های مختلف دچار خوردگی شوند. در این میان، فولاد نرم بسیار به خوردگی حساس است. خطوط لوله انتقال نفت و گاز و مخازن نگهداری معمولاً از جنس فولاد کم کربن بوده و تنوع زیادی در استحکام و ریزساختار دارند. این فولادها معمولاً از استاندارد API پیروی می کنند و به عنوان زیر مجموعه هایی از فولادهای کم آلیاژ و پر استحکام دسته بندی می شوند. شکست یک خط لوله بسیار فاجعه انگیز بوده و ممکن است ضررهای اقتصادی و محیط زیستی فراوانی داشته باشد. عبور گاز همراه با رطوبت از درون لوله و شرایط خاص آن که مربوط به نوع منبع گاز است، می تواند سبب بروز خوردگی در درون لوله شود. در سطح بیرونی نیز در صورت تخریب پوشش و عملکرد نامطلوب حفاظت کاتدی احتمال بروز انواع خوردگی و تخریب لوله وجود دارد.

محلول های اسیدی به طور گسترده برای مقاصد مختلف در بسیاری از فرآیندهای صنعتی مانند اسیدشویی، مواد پاک کننده رسوب اسیدی، اسیدکاری روغن و غیره استفاده می شود. در میان اسیدها، کلریدریک اسید در بسیاری از فرآیندهای صنعتی استفاده می شود. این اسید یکی از پرکاربردترین مواد برای اسید شویی است که به شدت خوردنده می باشد. خوردگی شدید ناشی از وجود چنین ترکیبات مهاجم یکی از مسائل مشکل ساز صنایع است [۲ و ۳]. یکی از مؤثرترین روش های جلوگیری از خوردگی در محلول های آبی، استفاده از ترکیبات بازدارنده خوردگی است. مواد طبیعی مختلفی تا به امروز برای حفاظت از خوردگی فلزات به عنوان بازدارنده مورد استفاده قرار گرفته اند [۴]. بازدارنده ها ترکیبات آلی یا معدنی هستند که در غلظت های کم به سیستم افزوده شده و قادرند با مکانیسم های مختلف نرخ خوردگی را کاهش دهند و به عنوان یک روش مؤثر و مقرون به صرفه در نظر گرفته

می شوند [۵ و ۶]. این روش معمولاً توسط بسیاری از محققان در مطالعات اخیر جهت توسعه روش های کنترل خوردگی مورد استفاده قرار گرفته است [۷، ۸ و ۹].

به دلیل حضور هترواتم های مختلف، پیوندهای دوگانه مزدوج، گروه های قطبی و حلقه های آروماتیک، ترکیبات آمینی و تیازولی بازدارنده بسیار مؤثر در صنایع مختلف در نظر گرفته می شوند [۱۰]. در بسیاری از موارد دانشمندان به طور موفقیت آمیز از مهار کننده ای برای محافظت از خوردگی آلیاژهای آهن استفاده کردند [۱۱]. بعد از آن به دلیل حفظ هزینه و نگرانی های زیست محیطی، شروع به استفاده از محصولات طبیعی به عنوان بازدارنده های دیگر کردند. انتخاب یک بازدارنده مناسب فرآیندی پیچیده است زیرا به عوامل زیادی از جمله حلالیت و واکنش پذیری آن با محیط خوردنده بستگی دارد [۱۲ و ۱۳]. ناجور حلقه های آروماتیک از مهمترین مواد مورد استفاده به عنوان ترکیبات ضد خوردگی هستند و به دلیل دارا بودن مناطق فعال و گروه های عملکردی علاوه بر الکترون های π که با سطح فلز برهم کنش می دهند، برای تشکیل یک مانع در روش های مختلف از طریق جذب شیمیایی یا فیزیکی یا هر دوی آنها مناسب هستند [۱۴، ۱۵ و ۱۶].

در این تحقیق رفتار ترکیب ۲- آمینو - ۵- نیترو تیازول به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد X70 در محیط ۱ مولار کلریدریک اسید با استفاده از روش های پلاریزاسیون تافل مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین اثرات غلظت بازدارنده و دما در قدرت بازدارندگی بررسی شد. پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس با استفاده از نتایج آزمایشگاهی در دماهای مختلف محاسبه گردید. فولاد X70 تقریباً فاقد کروم و نیکل آلیاژی بوده و کاربردی و مرسوم در خطوط لوله اصلی انتقال گاز در بسیاری از کشورها است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و روش ها

به منظور تهیه کامپوزیت های $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ ، پودر مس در دو اندازه ذره مختلف ($D_{50} = 63 \mu\text{m}$ ، $D_{50} = 150 \mu\text{m}$) و ذرات

محلول و افت ولتاژ بین الکترو د مرجع و الکترو د کار در امان باشند. الکترو د مرجع دارای پتانسیل ثابتی است.

۲-۳- دستگاه‌ها

جهت ارزیابی رفتار خوردگی فولاد X۷۰ در محلول اسیدی در حضور و غیاب بازدارنده از آزمون پلاریزاسیون تافل استفاده شد. برای این منظور از دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات اتولب^۱ استفاده شد. از این دستگاه جهت اعمال پتانسیل کنترل شده به الکترو د کار و کنترل جریان در سل استفاده شد. قبل از هر آزمایش، الکترو د کار به مدت ۳۰ دقیقه در ظرف نمونه آزمایش تا رسیدن به شرایط حالت پایا غوطه‌ور بود. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل با سرعت پوشش ۱mV/s در محلول کلریدریک اسید ۱M ثبت شدند. مقاومت پلاریزاسیون از شیب نمودار جریان بر حسب پتانسیل محاسبه شد. به کمک نرم افزار نوآ داده‌ها تحلیل شدند. به منظور به دست آوردن نتایج دقیق، هر آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شدند.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش، اثر بازدارنده ۲-آمینو - ۵-نیترو تیازول بر روی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در دماهای مختلف و غلظت‌های مختلف بازدارنده به روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون تافل بررسی شد.

۳-۱- اثر دما بر منحنی‌های پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ در حضور بازدارنده

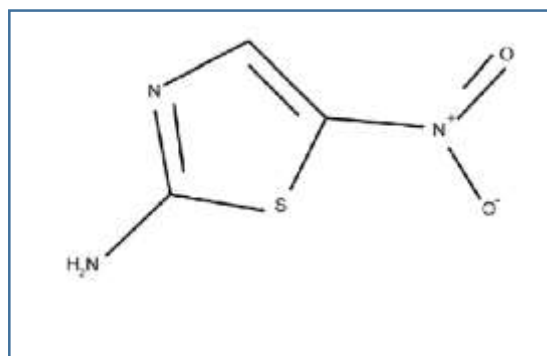
منحنی‌های پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در حضور بازدارنده ۲-آمینو - ۵-نیترو تیازول با غلظت‌های گوناگون (۰/۰۰۲ M - ۰/۰۰۱ M) و در غیاب بازدارنده در دمای ۲۵°C با سرعت پوشش ۱mV/s ثبت شدند (شکل ۲).

کلیه مواد شیمیایی مصرفی در این تحقیق (به جز ۲-آمینو - ۵-نیترو تیازول) از شرکت مرک آلمان تهیه شد و بدون خالص سازی استفاده شدند.

از ۲-آمینو - ۵-نیترو تیازول به عنوان بازدارنده آلی به صورت تجاری استفاده شد (شکل ۱). از محلول کلریدریک اسید ۱M به عنوان محلول الکترو لیت استفاده شد. از مزایای ترکیبات نیترا مید تیازولی داشتن ابر الکترونی روی حلقه کربنی یا اتم‌های الکترونگاتیو از قبیل نیتروژن و گوگرد بر روی ترکیبات است. همچنین، این ترکیبات خواص دارویی داشته و از نظر محیط زیست مناسب هستند. ۲-آمینو - ۵-نیترو تیازول عضوی از خانواده تیازول‌ها و یک ترکیب C نیترو است. این ترکیب یک داروی ضد میکروبی است که برای درمان یا جلوگیری از عفونت‌های عفونی روده‌ای به کار می‌رود. جدول (۱) درصد وزنی عناصر موجود در ترکیب شیمیایی لوله فولادی مورد آزمایش را نشان می‌دهد [۱۷].

۲-۲- الکترو د کار

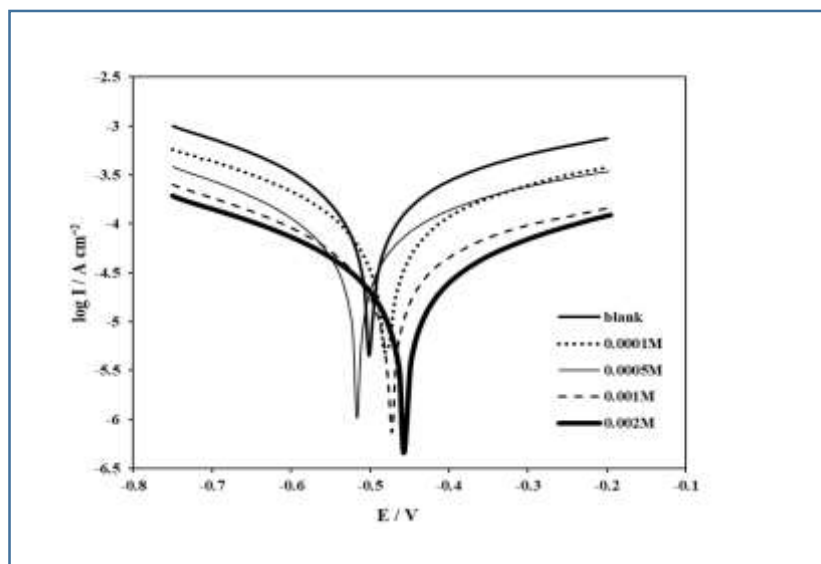
این تحقیق الکترو د فولاد کاربردی خط لوله مدل API X۷۰ به صورت تجاری تهیه شده است. الکترو د مکعبی پس از برش به قطعات کوچک در رزین اپوکسی مانت می‌شود تا سطح الکترو د جهت آزمایش به مساحت ۱ cm² شود. سطح الکترو دها قبل از انجام هر آزمایش با استفاده از کاغذ سمباده نرم شماره ۲۰۰۰ و پودر آلومینا به طور کامل صیقل داده شد و با استون و آب مقطر شسته و در نهایت خشک شد. در این پژوهش سیستم سه الکترو دی الکتروشیمیایی شامل الکترو د کار فولاد X۷۰، الکترو د کمکی پلاتین و الکترو د مرجع نقره / نقره کلرید برقرار شد. الکترو د مرجع تا حد امکان به الکترو د کار نزدیک قرار داده شد تا نتایج از اثرات مقاومت جبران ناپذیر



شکل ۱ - ساختار شیمیایی ۲-آمینو-۵-نیتروتiazول.

جدول ۱ - درصد وزنی عناصر موجود در فولاد API X70

نام عنصر	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	B
درصد وزنی	۰/۰۵۳	۰/۱۹	۱/۶	۰/۰۱۲	۰/۰۰۰۸	۰/۰۱	۰/۱۷	۰/۰۰۰۱
نام عنصر	Ca	Cu	Mo	N	Nb	Ti	V	Al
درصد وزنی	۰/۰۰۲۳	۰/۰۱	۰/۲۴	۰/۰۰۴۷	۰/۰۴۳	۰/۰۲۳	۰/۰۴۴	۰/۰۴۲



شکل ۲ - منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده با غلظت‌های مختلف در دمای ۲۵ °C سرعت پویش: ۱mV/s.

در جدول‌های (۲) تا (۴)، پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی از جمله پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (I_{corr})، نرخ خوردگی (C_R)، شیب‌های کاتدی و آندی تافل (β_a و β_c)، مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، کسر پوشاندگی سطح جاذب (θ) و راندمان بازدارندگی (IE) نشان داده شده است که از برون‌یابی خطوط تافل به دست آمده‌اند.

واکنش آندی و کاتدی خوردگی الکتروود با افزایش غلظت بازدارنده کاهش می‌یابند. افزودن بازدارنده باعث کاهش انحلال آندی فلز و همچنین به تأخیر افتادن واکنش احیای هیدروژن می‌شود. دانسیته جریان خوردگی تمایل فولاد را برای خوردگی نشان می‌دهد. با افزایش غلظت بازدارنده، دانسیته جریان و نرخ خوردگی کاهش یافته ولی مقاومت و راندمان افزایش می‌یابد که نشان دهنده جذب بیشتر بازدارنده روی سطح و پوشش گسترده‌تر سطح است [۱۸]. بازدهی بازدارنده با افزایش غلظت افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده جذب بیشتر مولکول‌های بازدارنده روی سطح و در نتیجه پوشش گسترده‌تر سطح می‌شود. روند مشخصی در تغییرات پتانسیل خوردگی وجود ندارد که نشان‌دهنده این است بازدارنده از نوع مختلط است. این سیستم تحت کنترل انتشار نیست زیرا در اینجا واکنش کاتدی در شاخه کاتدی مربوط به احیا هیدروژن است و واکنش آندی در شاخه آندی مربوط به انحلال آهن است. همچنین، یون H^+ در محلول اسیدی زیاد است و اکسیژن تأثیرگذار نیست، سیستم در این حالت تحت کنترل سینتیک واکنش است. از قانون فارادی می‌توان برای محاسبه نرخ خوردگی براساس پارامتر نرخ خوردگی (معادله ۱) استفاده کرد.

$$C_R = k_1 \frac{I_{\text{corr}}}{\rho} \times EW \quad (1)$$

طوری که C_R نرخ خوردگی بر حسب mpy ، I_{corr} بر حسب $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ، ثابت k_1 مقدار 3×10^{-3} بر حسب $\frac{\text{mmg}}{\mu\text{A cm year}}$ ، ρ دانسیته بر حسب $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ هستند. کسر پوشاندگی سطح جاذب با جذب شونده (θ) و درصد راندمان بازدارندگی ($IE\%$) در سه دمای 25°C ، 45°C و 65°C با استفاده از معادله‌های زیر محاسبه و در جداول (۲) تا (۴) فهرست شده‌اند.

$$\theta = 1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \quad (2)$$

در این معادله I_{corr} و I_{corr}^0 دانسیته جریان خوردگی در غیاب و در حضور بازدارنده هستند که از تقاطع خطوط تافل در نمودار جریان خوردگی بر حسب پتانسیل خوردگی به دست آمد.

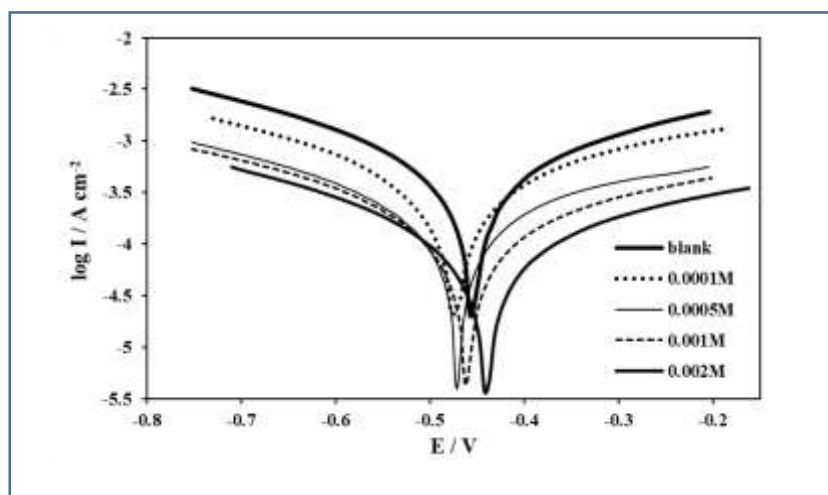
$$IE\% = \theta \times 100 \quad (3)$$

مقاومت پلاریزاسیون از معادله استرن - گری به دست می‌آید [۱۹ و ۲۰]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2/303(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{I_{\text{corr}}} \quad (4)$$

به طوری که I_{corr} بر حسب A/cm^2 است.

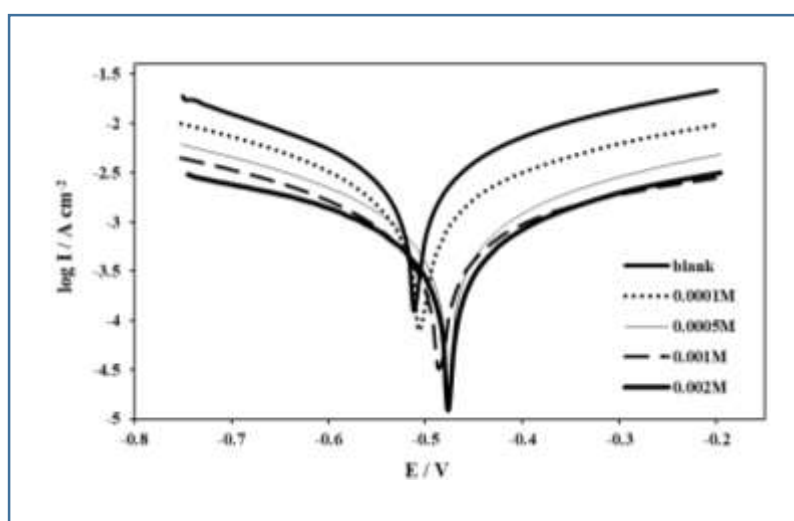
همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود بیشترین راندمان بازدارندگی برابر ۹۰٪ در غلظت ۰/۰۰۲ در دمای 25°C مشاهده می‌شود. نمودارهای پلاریزاسیون تافل فولاد محلول X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده با غلظت‌های مختلف در دمای 45°C نیز ثبت شدند (شکل ۳).



شکل ۳ - منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده در دمای ۴۵ °C سرعت پوش: ۱mV/s.

جدول ۳ - پارامترهای پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده در دمای ۴۵ °C.

C (M)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$-E_{corr}$ (mV)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	C_R (mpy)	R_p (Ωcm^2)	θ	%IE
Blank	۲۶۹/۰	۴۵۱/۰	۱۵۵/۴	۱۴۲/۶	۲/۷۹	۱۷۶/۱	-	-
۰/۰۰۰۱	۱۴۱/۰	۴۷۰/۹	۱۴۶/۵	۱۴۵/۷	۱/۴۶	۲۶۴/۱	۰/۴۷	۴۷
۰/۰۰۰۵	۸۵/۱	۴۵۱/۳	۱۵۵/۳	۱۶۶/۲	۰/۸۸	۴۸۸/۹	۰/۶۸	۶۸
۰/۰۰۱	۶۷/۶	۴۵۷/۷	۱۴۴/۶	۱۶۱/۶	۰/۷۰	۶۳۸/۰	۰/۷۴	۷۴
۰/۰۰۲	۴۹/۰	۴۳۷/۲	۱۴۷/۳	۱۵۸/۴	۰/۵۰	۹۲۴/۴	۰/۸۱	۸۱



شکل ۴ - منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده در دمای ۶۵ °C سرعت پوش: ۱mV/s.

جدول ۴ - پارامترهای پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده در دمای ۶۵ °C.

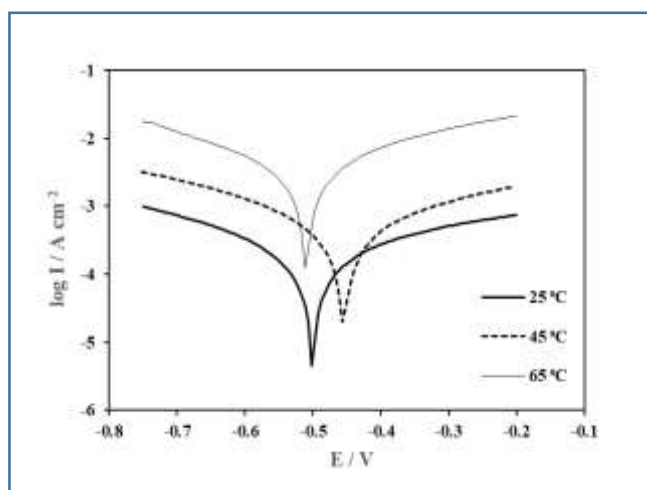
C (M)	I _{corr} (μA/cm ²)	-E _{corr} (mV)	-β _C (mV/dec)	β _a (mV/dec)	C _R (mpy)	R _P (Ωcm ²)	θ	%IE
Blank	۱۶۲۰	۵۱۱/۱	۱۶۰/۲	۱۵۳/۲	۱۶/۸۳	۲۱۶/۶	-	-
۰/۰۰۰۱	۱۱۷۰	۵۰۴/۰	۱۴۸/۰	۱۵۶/۳	۱۲/۱۵	۴۳۲	۰/۲۷	۲۷
۰/۰۰۰۵	۶۷۶	۴۷۴/۷	۱۴۵/۵	۱۴۹/۹	۷/۰۲	۸۵۰	۰/۵۸	۵۸
۰/۰۰۱	۴۵۷	۴۸۰/۷	۱۴۷/۶	۱۵۶/۹	۴/۷۴	۱۱۰۹	۰/۷۱	۷۱
۰/۰۰۲	۳۳۱	۴۷۴/۴	۱۵۳/۸	۱۴۶/۷	۳/۴۳	۱۲۶۰	۰/۷۹	۷۹

بازدارنده در محلول کلریدریک اسید ۱M و جذب آن بر روی فولاد، دانسیته جریان خوردگی کاهش ولی راندمان بازدارندگی افزایش می‌یابد. افزایش مقاومت پلاریزاسیون نشان می‌دهد بازدارنده مکان‌های فعال را مسدود می‌کند و روی سطح فلز جذب شده است تا بتواند میزان خوردگی را مهار کند.

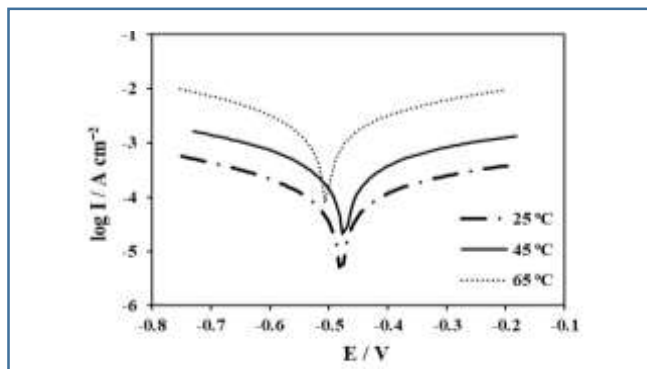
نتایج به دست آمده از جدول (۲) تا (۴) نشان می‌دهد که بیشترین بازدارندگی مربوط به بیشترین غلظت بازدارنده است. اثر دما بر میزان خوردگی فولاد X۷۰ در حضور و غیاب بازدارنده در دماهای ۲۵°C، ۴۵ و ۶۵ در شکل‌های (۵) و (۶) نشان داده شده است.

نتایج به دست آمده از شکل (۴) در جدول (۴) نمایش داده شده است. طبق نتایج حاصل، با افزایش غلظت بازدارنده، راندمان بازدارندگی از ۲۷ به ۷۹ درصد افزایش یافته است. از طرف دیگر، دانسیته جریان و نرخ خوردگی با ازدیاد غلظت بازدارنده کاهش و مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابد.

همان‌طور که در جدول (۲) تا (۴) نشان داده شده نتایج حاکی از این است که با افزایش دما پتانسیل خوردگی در غیاب و حضور بازدارنده تغییرات چندانی از خود نشان نمی‌دهد ولی دانسیته جریان خوردگی افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، خوردگی فولاد با افزایش دما زیاد می‌شود. با اضافه شدن غلظت



شکل ۵ - منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب بازدارنده در دماهای ۲۵°C، ۴۵ و ۶۵.



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در حضور بازدارنده با غلظت ۰/۰۰۰۱ در دماهای ۲۵°C، ۴۵ و ۶۵.

مطالعات ترمودینامیکی می‌تواند به ما در شناخت هر چه بیشتر فرآیند جذب و در نتیجه به کارگیری تمهیداتی برای افزایش راندمان جذب کمک کند. پارامترهای ترمودینامیکی، منعکس‌کننده امکان‌پذیری و خود به خودی بودن فرآیندها، گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش و تغییرات آنتروپی در طی عمل جذب است.

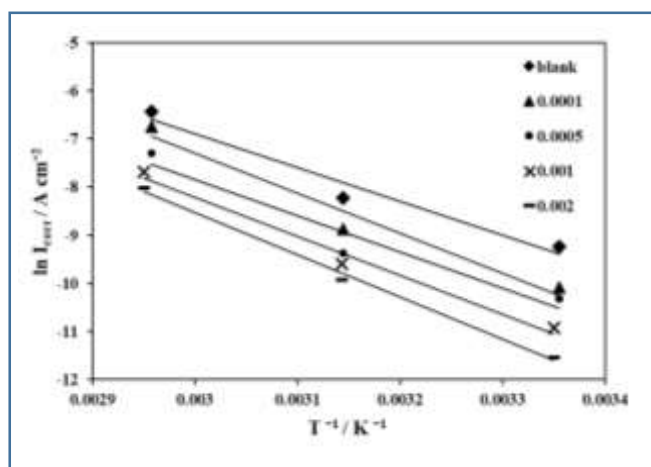
معادله آرنیوس (۵) نشان‌دهنده وابستگی دانسیته جریان خوردگی به دمای مطلق T است، که در آن I_{corr} دانسیته جریان خوردگی، E_a انرژی فعال‌سازی، R ثابت جهانی گازها و A فاکتور پیش‌نمایی است [۲۲].

$$\ln I_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

شکل (۷) نمودار تغییرات I_{corr} برحسب T^{-1} را در حضور و عدم حضور بازدارنده را نشان می‌دهد که مقدار انرژی فعال‌سازی از شیب خط آن ($-E_a/R$) به دست می‌آید.

مقایسه شکل (۵) و (۶) نشان می‌دهد که در حضور بازدارنده افزایش دما دانسیته جریان خوردگی افزایش می‌یابد و اثر بازدارندگی در دمای کم بهتر است زیرا بازدارنده در این شرایط بهتر جذب سطح فولاد می‌شود. در کل، میزان خوردگی در حضور بازدارنده کمتر از این مقدار در غیاب بازدارنده است. در حضور بازدارنده شیب آندی و کاتدی تغییر چندانی ندارد و این نشان‌دهنده این است که مکانیسم از نوع مختلط است. در طرحی مشابه در سال ۹۵ [۲۱]، بازدارنده تیازولی برای فولاد کم آلیاژی ۴۱۳۰ استفاده گردیده است اما بازدارنده رفتار کاملاً متفاوتی را برای فولاد آلیاژی نشان داده است و در دمای محیط حدود ۷۰ درصد بازدهی داشته و با افزایش دما بازدهی افزایش داشته است.

۳ - ۲ - محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی خوردگی فولاد X۷۰ در غیاب و حضور بازدارنده در دماهای مختلف



شکل ۷- تغییرات لگاریتم دانسیته جریان خوردگی فولاد X۷۰ بر حسب عکس دما در محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده با غلظت‌های مختلف.

منحنی تغییرات $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ بر حسب $1/T$ در شکل (۸) نشان داده شده است. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی ΔS_a° ، ΔH_a° و ΔG_a° با استفاده از شیب خط و عرض از مبدأ شکل (۸) و رابطه (۶) محاسبه شد و در جدول (۵) خلاصه شد.

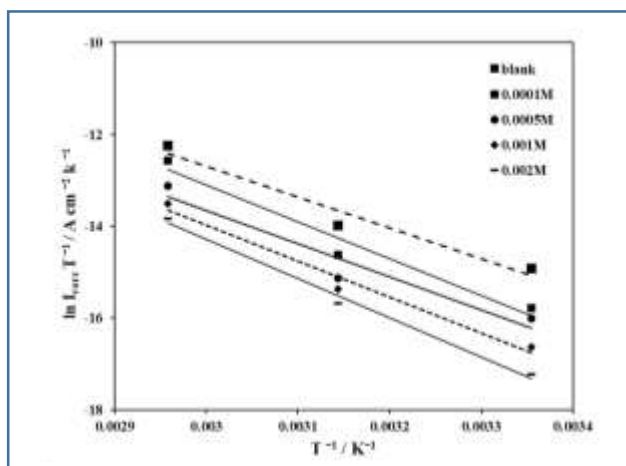
مقادیر مثبت ΔH_a° به این معنی است که واکنش انحلال یک فرآیند گرماگیر است [۲۳]. مقادیر منفی آنتروپی ΔS_a° نشان دهنده آن است که تبدیل واکنش دهنده ها به ترکیبات حالت گذرا منجر به کاهش بی نظمی می شود و نشان دهنده تجمعی بودن فرآیند و همچنین فرآیند جذب بازدارنده است. مقادیر مثبت ΔG_a° نشان دهنده غیر خود به خودی بودن جذب است [۲۴ و ۲۵].

اگر انرژی فعال سازی در حضور بازدارنده در مقایسه با محلول بدون بازدارنده پایین تر شود، به طور معمول نشان دهنده جذب شیمیایی است و اگر E_a در حضور بازدارنده نسبت به محلول فاقد بازدارنده بالاتر شود نشانه جذب فیزیکی است. در نتیجه، با توجه به مقادیر E_a در جدول (۵)، مقدار محاسبه شده E_a در غیاب بازدارنده برابر با $58/29 \text{ kJ/mol}$ به دست آمد که نشان دهنده این است که جذب از نوع فیزیکی می باشد.

آنتروپی (ΔS_a°) و آنتالپی فعال سازی (ΔH_a°) حالت گذار در رابطه (۶) محاسبه شده است.

$$I_{\text{corr}} = \frac{RT}{N_h} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (6)$$

به طوری که در آن h ثابت پلانک و N عدد آووگادرو است.



شکل ۸ - نمودار تغییرات لگاریتم دانسیته جریان خوردگی به دما در محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده با غلظت های مختلف.

جدول ۵ - پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از خوردگی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M.

C (M)	E_a (kJ/mol)	ΔH_a° (kJ/mol)	$-\Delta S_a^\circ$ (J/mol K)	$\Delta G_a^\circ(45^\circ\text{C})$ (kJ/mol)	$\Delta G_a^\circ(45^\circ\text{C})$ (kJ/mol)	$\Delta G_a^\circ(65^\circ\text{C})$ (kJ/mol)
Blank	۵۸/۲۹	۵۵/۶۷	۱۳۵/۵۰	۹۶/۰۷	۹۸/۷۵	۱۰۱/۴۶
۰/۰۰۰۱	۶۹/۲۲	۶۶/۶۰	۱۰۶/۱۴	۹۸/۲۳	۱۰۰/۳۶	۱۰۲/۴۸
۰/۰۰۰۵	۶۲/۴۹	۵۹/۸۷	۱۳۰/۹۳	۹۸/۸۸	۱۰۱/۵۰	۱۰۴/۱۲
۰/۰۰۱	۶۷/۰۴	۶۴/۸۹	۱۱۸/۵۳	۱۰۰/۲۱	۱۰۲/۵۸	۱۰۴/۹۵
۰/۰۰۲	۷۲/۹۹	۷۰/۸۰	۱۰۳/۳۴	۱۰۱/۶۰	۱۰۳/۶۷	۱۰۵/۷۳

۳-۳- همدمای جذب سطحی و مدل‌های همدمای

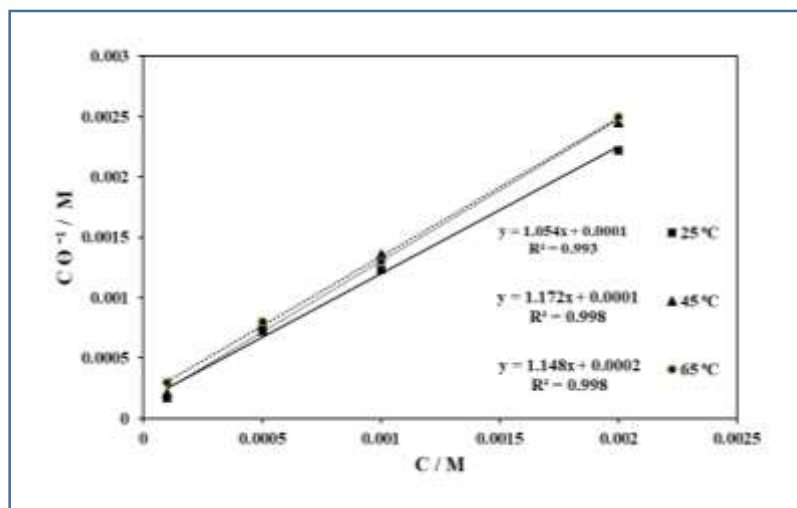
بهره‌وری مولکول‌های آلی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی به طور عمده به توانایی جذب آن‌ها روی سطح فلز بستگی دارد. بهترین روش برای نشان دادن نوع برهم کنش بین سطح فولاد و بازدارنده‌های آلی، همدمای جذب سطحی است که نوع جذب (شیمیایی یا فیزیکی) را بیان می‌کند و مکانیزم بازدارندگی را شناسایی می‌کند [۲۶].

همدماهای جذب غالباً رابطه بین میزان غلظت بازدارنده در محلول با میزان کسری از سطح که توسط مولکول‌های بازدارنده اشغال شده (کسر پوشاندگی) است برقرار می‌کند. اهمیت همدمای در این مسئله است که آن‌ها با محاسبه انرژی آزاد جذب می‌توانند نوع جذب بازدارنده بر روی سطح (فیزیکی یا شیمیایی) و همچنین میزان گرمای جذب را تعیین نمایند. همدماهای مختلفی برای ایجاد یک رابطه بین غلظت بازدارنده و کسر پوشاندگی سطح ارائه شده‌اند. تفاوت اصلی همدماهای موجود بیشتر به فرضیات آن‌ها در برقراری ارتباط بین غلظت بازدارنده و درصد کسر پوشاندگی سطح برمی‌گردد [۲۲ و ۲۴ و ۲۷]. فرض همدمای لانگمویر بر این اساس است که تمام مکان‌های سطح یکنواخت است یعنی اینکه سطحی که بازدارنده روی آن جذب می‌شود به صورت همگن بوده و هیچ‌گونه تغییری در گرمای جذب با عوض شدن مکان جذب حاصل نشود. همان‌طور که ذکر شد، در این همدمای فرض شده است که گرمای جذب بازدارنده مستقل از مکان‌های سطح است. اما این فرض همیشه درست نیست و گرمای جذب با افزایش میزان پوشش سطح کاهش می‌یابد. این کاهش در گرمای جذب به دو دلیل است. اول اینکه سطح فلز که در معرض خوردگی است به خاطر طبیعت پلی کریستالین و وجود مرز دانه‌ها یکنواخت

نیست، در نتیجه، مکان‌های با انرژی بالا و فعال سطح اولین محل‌هایی هستند که توسط بازدارنده اشغال شده و بیشترین انرژی و گرمای جذب را خواهند داشت. دوم اینکه هر چه میزان جذب بازدارنده افزایش یابد، نیروی دافعه بین گونه‌های جذب شده افزایش یافته و در نتیجه گرمای جذب کاهش می‌یابد. اطلاعات تجربی حاصل از آزمون پلاریزاسیون تافل توسط همدماهای جذب مختلف از جمله لانگمویر، سیس، تمکین، فروندلیچ و فلوری - هاگینز برآزش شد. مقادیر ضریب رگرسیون خطی (R^2) تعیین شده از منحنی‌های رسم شده برای همدماهای مختلف بررسی و براساس مقادیر R^2 نوع همدمای جذبی انتخاب شد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که بهترین توصیف از رفتار جذب ۲- آمینو - ۵- نیترو تیازول را می‌توان با همدمای جذب لانگمویر توضیح داد. رابطه همدمای لانگمویر^۱ رابطه کسر پوشاندگی با غلظت بازدارنده توسط معادله (۷) بیان می‌شود [۲۸ و ۲۹].

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

که در آن C غلظت تعادلی بازدارنده، θ کسر پوشاندگی و K_L ثابت تعادل جذب لانگمویر است. نمودار C/θ بر حسب C در دماهای (25°C ، 45°C و 65°C) مختلف رسم شده است که شیب خط نزدیک به یک است (شکل ۹). در همدمای جذب لانگمویر فرض می‌شود که جذب بر روی سطح تنها یک لایه است و مولکول‌های آلی تنها یک مکان را اشغال کرده و هیچ فعل و انفعالاتی بین گونه‌های جذب وجود ندارد [۲۵].



شکل ۹- نمودار همدمای لانگمویر روی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در حضور بازدارنده با غلظت‌های مختلف در دماهای ۴۵، ۲۵ و ۶۵ °C

شیمیایی) است [۲۴ و ۲۵]. مقادیر ΔG_{ads}° حاصل بین این دو مقدار هستند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که جذب این بازدارنده‌ها بر روی سطح فولاد X۷۰ از طریق هر دو نوع جذب فیزیکی و شیمیایی، صورت می‌گیرد. از نظر ترمودینامیکی، ΔG_{ads}° به آنتروپی استاندارد و آنتالپی فرآیند جذب مربوط است. اثرات بازدارنده به کمک رابطه وانت - هوف (۹) و معادله ترمودینامیکی گیبس - هلمولتز (۱۰) و با استفاده از مقادیر ΔH_{ads}° و ΔS_{ads}° بهتر قابل توضیح هستند [۳۲ و ۳۳].

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} - \ln(55/5) \quad (9)$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -\Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (10)$$

به کمک شیب خط نمودار وانت - هوف (نمودار تغییرات $\ln K_L$ برحسب $1/T$) مقدار $-\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT}$ و از عرض از مبدأ آن مقدار $[\frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} - \ln(55/5)]$ به دست می‌آید (شکل ۱۰) پارامترهای ترمودینامیکی جذب بازدارنده در دماهای مختلف در جدول (۶) آورده شده است.

جذب گرماگیر بازدارنده ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) به جذب شیمیایی نسبت داده شده است، در حالیکه جذب گرمازا ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$)

مقدار K_L با استفاده از عرض از مبدأ شکل (۹) در دماهای ۴۵، ۲۵ و ۶۵ °C و ۱۰۰۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ L/mol به ترتیب محاسبه شده که نشان می‌دهد با بالاتر رفتن دما ثابت تعادل کاهش یافته و میزان جذب کم می‌شود. رابطه انرژی آزاد گیبس استاندارد جذب بازدارنده ΔG_{ads}° و ثابت تعادل جذب (K_L) را می‌توان با استفاده از معادله (۸) مورد بررسی قرار داد [۳۰]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55/5K_{ads}) \quad (8)$$

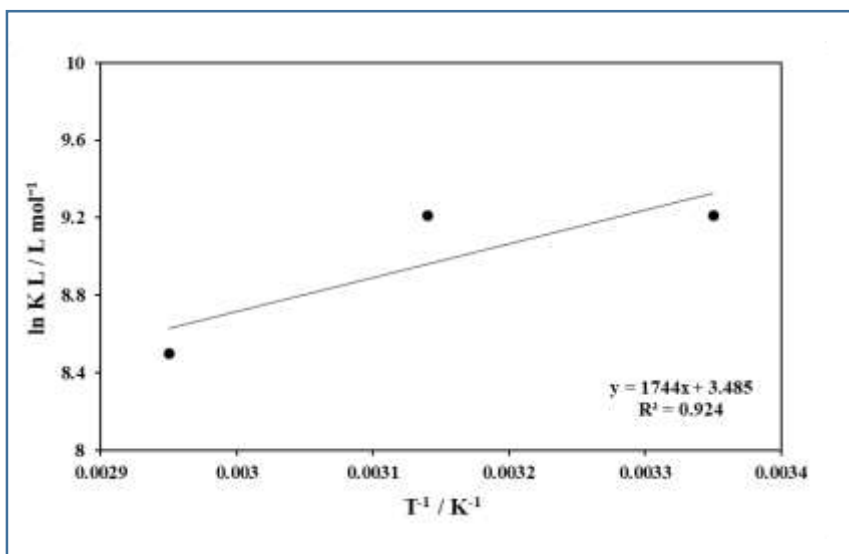
به طوری که در آن R ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق و ۵۵/۵ غلظت یک مول آب در یک لیتر محلول بر حسب مولار است [۳۱]. مقادیر ΔG_{ads}° در جدول (۶) خلاصه شده است. مقدار بالای ثابت تعادل جذب نشان‌دهنده توانایی جذب بالای بازدارنده بر روی سطح فولاد است. علامت منفی ΔG_{ads}° نشان‌دهنده خود به خودی بودن جذب و مقادیر آن نشان‌دهنده وجود جذب فیزیکی است. به طور کلی، مقادیر ΔG_{ads}° تا ۲۰ kJ/mol - تعامل الکترواستاتیکی بین فلز باردار و مولکول‌های باردار (جذب فیزیکی) را نشان می‌دهد [۲۰]. در حالی که در مقادیر ۴۰ kJ/mol - و کم‌تر به معنی اشتراک‌گذاری و یا انتقال الکترون‌ها از مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز برای تشکیل یک نوع مختصات پیوند (جذب

$$\log(\theta C^{-1}) = \frac{\theta}{K_T} \quad (11)$$

به طوری که در آن θ کسر پوشاندگی سطح، K_T ثابت تعادل جذب تمکین و C غلظت تعادلی بازدارنده است. با توجه به شکل (۱۱) از رسم منحنی تغییرات $\log \theta / C$ بر حسب θ در دمای 25°C خط راستی به دست می‌آید که شیب آن برابر عکس ثابت تعادل جذب تمکین $\frac{1}{K_T}$ است.

ممکن است به جذب شیمیایی، فیزیکی و یا ترکیبی از هر دو نسبت داده شود.

در این تحقیق $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} < 0$ پس جذب از نوع گرمازا است. $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ مثبت است که نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در اثر جذب است و تعداد بیشتری مولکول آب از سطح در اثر جذب یک مولکول بازدارنده دفع می‌شوند [۳۴].



شکل ۱۰ - نمودار وانت - هوف برای جذب بازدارنده روی سطح فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M.

جدول ۶ - پارامترهای ترمودینامیکی جذب بازدارنده روی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید در دماهای مختلف.

نوع معادله ترمودینامیکی	$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ (J/molK)	$-\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ/mol)	($^{\circ}\text{C}$)
وانت - هوف	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۳۲/۷۲	۲۵
گیس هلمولتز	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۱۶/۴۱	۲۵
وانت - هوف	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۳۴/۹۲	۴۵
گیس هلمولتز	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۱۷/۶۵	۴۵
وانت - هوف	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۳۵/۱۶	۶۵
گیس هلمولتز	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۱۹/۰۲	۶۵

است که از ضریب رگرسیون مدل لانگمویر کوچکتر است. این مسأله نشان‌دهنده این است که جذب بازدارنده از مدل فروندلیچ پیروی نمی‌کند. در همدمای فلوری - هاگینز مدل خطی معادله به صورت رابطه (۱۳) است:

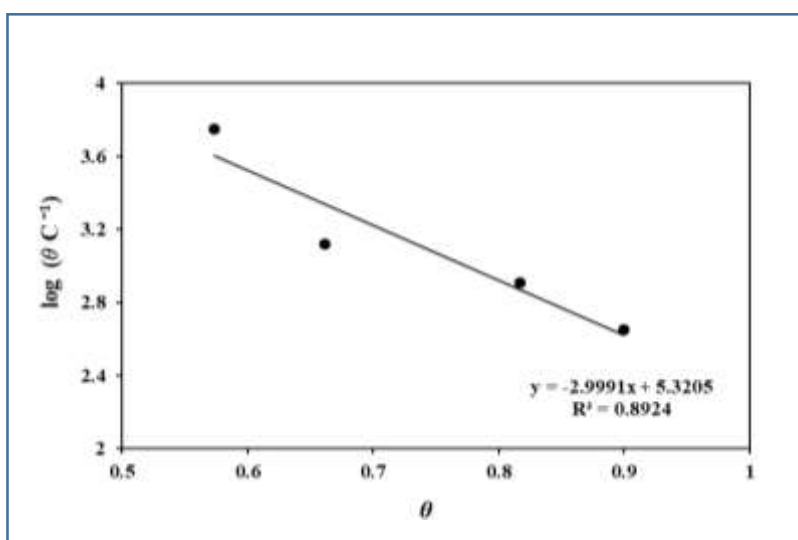
$$\log \frac{\theta}{C} = \log K_{FH} + n \log(1-\theta) \quad (13)$$

مقدار عرض از مبدأ شکل (۱۳) برابر با مقدار ۲/۳۳ به دست آمده است و K_{FH} با استفاده از عرض از مبدأ ۰/۴۲ است. مقدار ضریب رگرسیون خطی R^2 طبق مدل فلوری - هاگینز به کمک معادله خط نمودار (۱۳) برابر با ۰/۸۱۳ به دست آمد که از ضریب رگرسیون مدل لانگمویر کم‌تر است. در نتیجه، همدمای فلوری - هاگینز قادر به توصیف تغییرات در غلظت‌های کم بازدارنده نیست.

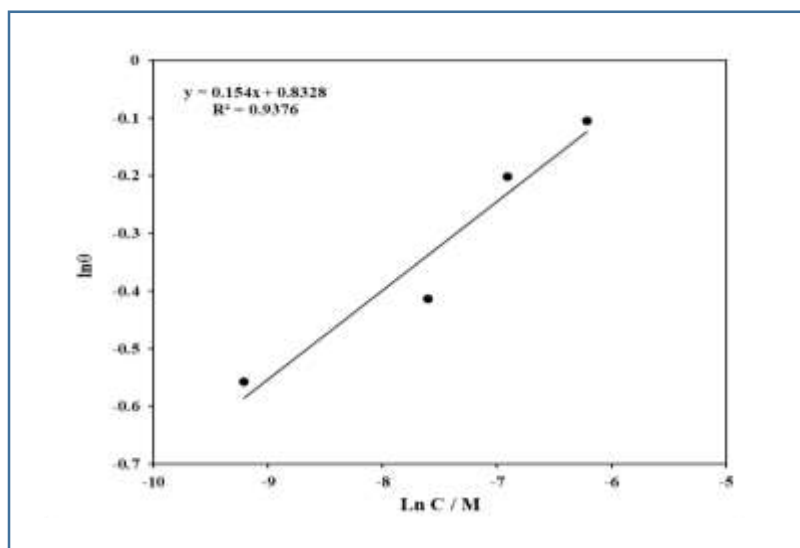
مقدار عرض از مبدأ شکل (۱۱) برابر با مقدار ۵/۳۲ به دست آمده و مقدار K_T با استفاده از عرض از مبدأ ۰/۱۸ است. مقدار ضریب رگرسیون خطی R^2 طبق مدل تمکین برابر ۰/۸۹۲ است. با توجه به این مسأله، جذب بازدارنده به کاررفته در این پژوهش از مدل تمکین پیروی نمی‌کند. مدل جذب فروندلیچ با افزودن فرض توزیع نمایی انرژی جذب به معادله لانگمویر به دست می‌آید. شکل خطی آن به صورت معادله (۱۲) است که در آن K_F ثابت جذب فروندلیچ و n نشان‌دهنده میزان جذب است [۳۵].

$$\ln \theta = \log K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (12)$$

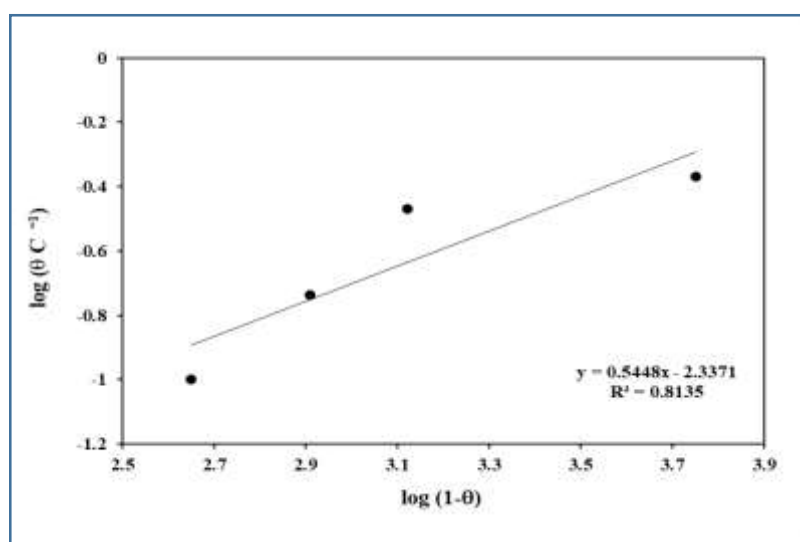
مقدار عرض از مبدأ شکل (۱۲) برابر با مقدار ۰/۸۳ به دست آمده و K_F با استفاده از عرض از مبدأ ۱/۲۰ است. همچنین، مقدار ضریب رگرسیون خطی R^2 طبق این مدل برابر ۰/۹۳۷



شکل ۱۱ - نمودار همدمای جذب تمکین بر روی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای ۲۵ °C.



شکل ۱۲- نمودار همدمای جذب فروندلیچ بر روی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای ۲۵ °C.



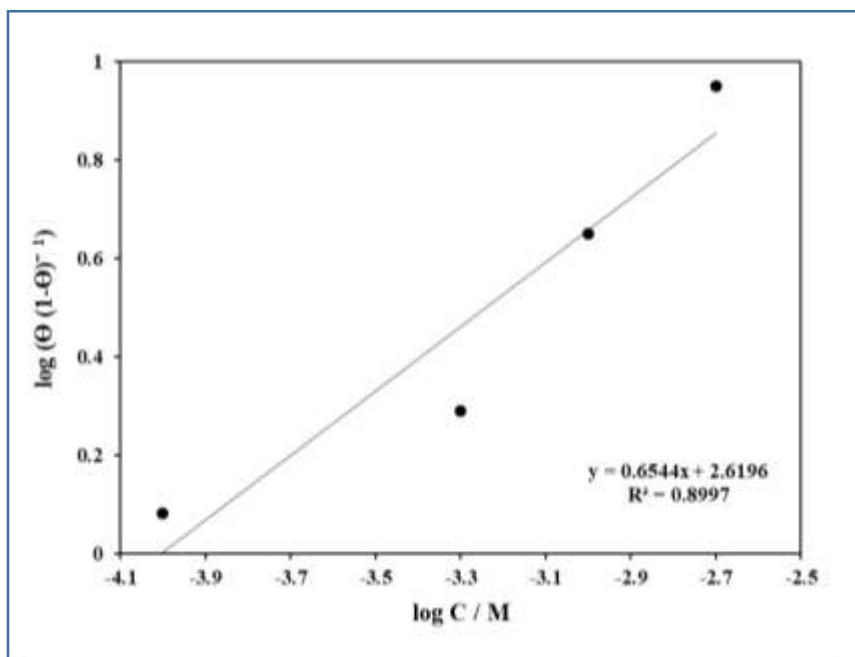
شکل ۱۳ - نمودار همدمای جذب فلوری - هاگینز بر روی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای ۲۵ °C.

همدمای سیس به صورت رابطه (۱۴) است:
 دست آمده است که پایین تر بودن مقدار R^2 از این مقدار در مدل لانگمویر نشان می‌دهد که جذب از مدل سیس پیروی نمی‌کند.

با بررسی و مقایسه پنج همدمای مختلف در جذب بازدارنده ۲- آمینو - ۵ - نیترو تیازول بر روی فولاد X۷۰ مشخص شد که براساس ضریب رگرسیون R^2 ، همدمای لانگمویر برازش بهتری به داده‌ها نسبت به سایر همدها دارد.

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K_S + n \log C \quad (14)$$

مقدار عرض از مبدأ شکل (۱۴) برابر با مقدار ۲/۶۱ به دست آمد و مقدار K_S با استفاده از عرض از مبدأ ۰/۳۸ است. طبق نمودار همدمای سیس مقدار ضریب رگرسیون برابر ۰/۸۹۹ به



شکل ۱۴ - نمودار همدمای جذب سیس بر روی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای ۲۵ °C.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق ترکیب ۲- آمینو - ۵- نیترو تیازول در محلول کلریدریک اسید ۱M اثر بازدارنده‌ای مناسبی را برای خوردگی فولاد نشان داد. با افزایش غلظت بازدارنده ۲- آمینو - ۵- نیترو تیازول و جذب آن بر روی فولاد X۷۰، دانسیته جریان خوردگی کاهش و راندمان بازدارندگی افزایش می‌یابد. با افزایش دما، دانسیته جریان خوردگی فولاد X۷۰ افزایش می‌یابد. افزایش مقاومت پلاریزاسیون با افزایش غلظت بازدارنده نشان می‌دهد که بازدارندگی در نتیجه جذب بازدارنده بر روی سطح فولاد و مسدود کردن مکان‌های فعال سطح است که می‌تواند میزان خوردگی را مهار کند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که بیشترین بازدارندگی مربوط به بالاترین غلظت بازدارنده است. افزایش در غلظت بازدارنده به راندمان بالاتر منجر می‌شود. بازدارنده نیترا مید تیازولی در محیط اسیدی از خوردگی فولاد توسط هر دو فرآیند جذب فیزیکی و شیمیایی جلوگیری می‌کند. جذب این بازدارنده بر روی سطح فلز از همدمای جذب لانگمویر تبعیت می‌کند. پارامترهای جذب ترمودینامیکی نشان داد که این بازدارنده بر سطح فولاد توسط یک فرآیند گرمازا و خود به خود جذب شده است. مقدار مثبت پارامتر ΔS_{ads} نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در اثر جذب بازدارنده بر روی سطح فولاد است و تعداد بیشتری مولکول آب از سطح در اثر جذب یک مولکول بازدارنده دفع می‌شود. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس بیانگر خود به خودی بودن مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح هستند.

مراجع

- [1] O.S.I. Fayomi, A.P.I. Popoola, O.O. Joseph, Assessment of Potassium Chromate Inhibition and Adsorption on Type A513 Mild Steel in Simulated Contaminated Media, Energy Procedia, Vol. 119, 2017, Pp. 883-890.
- [2] E. Alibakhshi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, Motamedi, Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, Journal of Molecular Liquids, Vol. 255, 2018, Pp. 185-198.

- [3] J. Cruz, R. Martinez, J. Genesca, E. Garcia-Ochoa, Experimental and theoretical study of 1- (2-ethylamino)-2-methylimidazole as inhibitor of carbon steel corrosion in acid media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 566, 2004, Pp. 111-121.
- [4] P. Shweta, J. Gopal, L. Hassane, M. Chung, R. Prakash, Lemon seeds as green coating material for mitigation of mild steel corrosion in acid media: Molecular dynamics simulations, quantum chemical calculations and electrochemical studies, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 316, 2020, Pp. 113797-113813.
- [5] M.E. Mashuga, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, Experimental and theoretical investigation of the inhibitory effect of new pyridazine derivatives for the corrosion of mild steel in 1 M HCl, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1136, 2017, Pp. 127-139.
- [6] M. Rbaa, B.Lakhrissi, Novel oxazole and imidazole based on 8-hydroxyquinoline as a corrosion inhibition of mild steel in HCl solution: Insights from experimental and computational studies, *Surfaces and Interfaces*, Vol. 15, 2019, Pp. 43-59.
- [7] V. Hemapriya, M. Prabakaran, .K. Parameswar, S. Chitra, S.H. Kim, I.M. Chung, Dry and wet lab analysis on benzofused heterocyclic compounds as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 40, 2016, Pp. 106-117.
- [8] M. Talari, S. Mozafari Nezhad, S.J. Alavi, M. Mohtashamipour, A. Davoodi, S. Hosseinpour, Experimental and computational chemistry studies of two imidazolebased compounds as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 286, 2019, Pp. 110915-110924.
- [9] Y. El-Bakri, J. Sebhaoui, Y. El Aoufir, E.H. Anouar, A. Guenbour, A.A. Nasser, E.Mokhtar Essassi, Synthesis, NMR characterization, DFT and anti-corrosion on carbon steel in 1M HCl of two novel 1,5-benzodiazepines, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1182, 2019, Pp. 123-130.
- [10] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, G. Singh, A. Kumar, Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 258, 2018, Pp. 89-97.
- [11] G. Ji, P. Dwivedi, S. Sundaram, R. Prakash, Aqueous extract of Argemone Mexicana roots for effective protection of mild steel in HCl environment, *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 42, 2016, Pp. 439-459.
- [12] P. Rugmini Ammal, M. Prajila, A. Joseph, Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for 19 mild steel in sulphuric acid: Physicochemical and theoretical studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, 2018, Pp. 1072-1085.
- [13] M. Bouanis, M. Tourabi, A. Nyassi, A. Zarrouk, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion inhibition performance of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole for carbon steel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and XPS studies, *Applied Surface Science*, Vol. 389, 2016, Pp. 952-966.
- [14] C.M. Fernandes, L.X. Alvarez, N.E. dos Santos, A.C. Maldonado Barrios, E.A. Ponzio, Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses, *Corrosion Science*, Vol. 149, 2019, Pp. 185-194.
- [15] S. Fatima, R. Sharma, F. Asghar, A. Kamal, A. Badshah, H.B. Kraatz, Study of new amphiphiles based on ferrocene containing thioureas as efficient corrosion inhibitors: Gravimetric, electrochemical, SEM and DFT studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 76, 2019, Pp. 374-387.
- [16] M. Verma, C. Quraishi, M.A. Lgaz, H. Olasunkanmi, L.O. Sherif, E.S.M. Salghi, R. Ebenso, Adsorption and anticorrosion behaviour of mild steel treated with 2-((1Hindol-2-yl)thio)-6-amino-4-phenylpyridine-3,5-dicarbonitriles in a hydrochloric acid solution: Experimental and computational studies, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 283, 2019, Pp. 491-506.
- [۱۷] فروزان، م. حیدری، ع. گلستانه، ج.، شبیه‌سازی اجزای محدود فرآیند جوشکاری زیرپودری لوله‌های با درز جوش مستقیم مورد استفاده در صنایع نفت و گاز، استقلال، اصفهان، شماره ۱، ۱۳۸۸، صفحه ۹۳-۱۱۰.
- [18] K.C. Emregül, O. Atakol, Corrosion inhibition of mild steel with schiff base compound 25 in 1 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 2003, 82, Pp. 188-193.
- [19] M.A. Migahed and F. I. Nasser, Corrosion inhibition of tubing steel during acidization of oil and gas wells, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, Pp. 2877-2882.
- [20] B. Tan, S. Zhang, Y. Qiang, L. Guo, L. Feng, C. Liao, Y. Xu, S.A. Chen, combined experimental and theoretical study of the inhibition effect of three disulfide-based flavouring agents for copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 526, 2018, Pp. 268-280.
- [21] علیرضا حسین زاده، ایمان دانایی، محمدحسین مداحی، بررسی اثرات بازدارندگی خوردگی دو مشتق تiazولی برآلیاژ فولاد در اسیدکلریدریک، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد / سال دهم / شماره چهارم / زمستان ۱۳۹۵ صفحه ۱۳-۲۴
- [22] J. Aljourani, K. Raeissi, M. A. Golozar, Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 1836-1843.
- [23] L. Herrag, A. Chetouani, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, Pyrazole derivatives as corrosion inhibitors for steel in hydrochloric acid, *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 26, 2008, Pp. 211-220.
- [24] R. Solmaz, G. Kardas, M. Culha, B. Yazici. Inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, Pp. 5941-5952.

- [25] E. Bayol, T. Gurtenb, A.A. Gurtena, M. Erbil, Interactions of some schiff base compounds with mild steel surface in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, 2008, Pp. 624-630.
- [26] G.M.A. El-Hafez, W.A. Badawy, The use of cysteine, N-acetyl cysteine and methionine as environmentally friendly corrosion inhibitors for Cu-10Al-5Ni alloy in neutral chloride solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 108, 2013, Pp. 860-866.
- [27] F. Betiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption process in mild steel 1/5- bis (n-thienyl) - 1. 3. 4- triazoles / hydrochloric acid system, *Corrosion Science*, Vol. 47, 2005, Pp. 2915-2931.
- [28] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 40, 1918, Pp. 1361-1403.
- [29] M. Ghanbari, M. Attar, M. Mahdavian, Corrosion inhibition performance of three imidazole derivatives on mild steel in 1 M phosphoric acid, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 124, 2010, Pp. 1205-1209.
- [30] N. Shet, R.Nazareth, P.A. Suchetan, Corrosion inhibition of 316 stainless steel in 2M HCl by 4-[(4-(dimethylamino)benzylidene)amino]-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol, *Chemical Data Collections*, Vol. Pp. 20, 2019, 100-209.
- [۳۱] محمدی، م. طاهری، ا. محمدی، ا. میری نژاد، م.، ارزیابی اثربازدارندگی دی اتیلن گلیکول بر روی خوردگی فولاد A۱۰۵ در محیط آب دریا و HCl. نشریه شیمی کاربردی- دانشگاه سمنان، شماره ۴۰، ۱۳۹۵، صفحه ۱۶۴-۱۴۹.
- [32] M. Tourabi, H. Ouici, O. Benali, C. Selles, C.A. Jama, F. Zarrouk, Bentiss, Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 803, 2017, Pp. 125-134.
- [33] A.M. Badiya, O.N. Mohana, Effect of temperature and fluid velocity on corrosion mechanism of low carbon steel in presence of 2-Hydrazino, 4, 7-Dimethylbenzothiazole in industrial water medium, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 2231-2241.
- [34] H. Keles, Electrochemical and thermodynamic studies to evaluate inhibition effect of 2- [(4- phenoxy-phenylimino) methyl] - phenol in 1 M HCl on mild steel, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 130, 2011, Pp. 1317-1324.
- [35] H. Freundlich, Uber die adsorption in lasugen, *Zeitschrift, Fur Physikalische Chemie*, Vol. 57, 1906, Pp. 385-470.