

ارزیابی عملکرد عصاره پنیرک (*Malva sylvestris*) بر بازدارندگی از خوردگی فولاد API 5L در محیط اسیدی شامل H_2S

بهناز همراهی^۱، علی خانلرخانی^{۲*}، آرش فتاح الحسینی^۳، سید مرتضی مدنی^۴

^۱ دکتری مهندسی مواد، ^۲ استادیار، ^۳ دکتری مهندسی مواد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۴ استاد، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده فنی مهندسی، گروه مواد، همدان

*نویسنده مسئول: alikhanlarkhani@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۱۹

چکیده

چکیده: برای اولین بار، اثر عصاره پنیرک به عنوان بازدارنده سبز بر رفتار خوردگی فولاد API 5L در محیط اسیدی شامل H_2S در دمای $37^\circ C$ ارزیابی شد. آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای ارزیابی رفتار خوردگی تا ۱۵۰ h انجام شد. آزمون پلاریزاسیون تافل برای تعیین مکانیزم بازدارندگی مورد استفاده قرار گرفت. آزمون کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی (GC-MS) برای تعیین ترکیبات اصلی عصاره و آزمون‌های اسپکتروفتومتر مرئی ماوراء بنفش (UV-Vis) و طیف سنج مادون قرمز (FTIR) برای بررسی لایه حفاظتی بازدارنده روی سطح فولاد مورد استفاده قرار گرفتند. شناسایی فازی با XRD و بررسی مورفولوژی با آزمون‌های AFM و FESEM انجام شد. نتایج EIS نشان داد که 3 g.L^{-1} عصاره پنیرک منجر به اثر بازدارندگی از خوردگی تا ۹۸٪ می‌شود که تا ۱۵۰ h پایدار است. بیشترین مقاومت به خوردگی در حدود $11016\ \Omega.\text{cm}^2$ در غلظت 3 g.L^{-1} عصاره پنیرک ثبت شد. بازدارنده مورد بررسی در این پژوهش از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می‌کند و نوع جذب فیزیکی و شیمیایی است.

کلیدواژه: بازدارنده خوردگی سبز، عصاره پنیرک، خوردگی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل

Evaluation of the Performance of *Malva sylvestris* Extract on the Corrosion Inhibition of API 5L Steel in Acidic Media Including H₂S

Behnaz Hamrahi¹, Ali Khanlarkhani^{2*}, Arash Fattah-alhosseini³, Seyed Morteza Madani⁴

¹Materials and Energy Research Center, Research Department of Nano-Technology and Advanced Materials, Karaj, Iran and department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

²Materials and Energy Research Center, Research Department of Nano-Technology and Advanced Materials, Karaj, Iran

³Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

⁴Materials and Energy Research Center, Research Department of Nano-Technology and Advanced Materials, Karaj, Iran

* **Corresponding Author:** alikhanlarkhani@gmail.com

Submission: 2023, 01, 27 **Acceptance:** 2023, 07, 10

Abstract

For the first time, the effect of Malva extract as a green inhibitor on the corrosion behavior of API 5L steel in acidic media including H₂S was evaluated at 25 °C. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test was performed to evaluation the corrosion behavior up to 150 h. The Tafel polarization test was performed to determination the inhibitory mechanism. The Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) test to determination the main components of the extract and UV-Vis and FTIR to evaluation of inhibitor protective layer on the steel surface were used. The phase identification was done by XRD and morphology was investigated by AFM and FESEM tests. The results of EIS showed that the using of 3 g.L⁻¹ Malva extract leads to a corrosion inhibition effect of up to 98%, which is stable up to 150 h. The highest corrosion resistance was recorded about 11016 Ω.cm² at concentration of 3 g.L⁻¹ Malva extract. The studied inhibitor in this work follows the Langmuir adsorption isotherm and the type of surface adsorption is physical and chemical.

Keywords: Corrosion, Inhibitor, Malva extract, Corrosion, EIS, Tafel polarization

۱- مقدمه

فولادها فراوان‌ترین آلیاژهایی هستند که در بیشتر صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. فولادها، آلیاژهای پرمصرف در زمینه‌های مختلف به دلیل خواص فیزیکومکانیکی در کنار هزینه متوسطشان هستند. با این حال، خسارات ناشی از خوردگی هر ساله هزینه زیادی را تحمیل می‌کند که مقاومت به خوردگی نامطلوب این آلیاژها را نشان می‌دهد. بنابراین، راه‌های اقتصادی کاهش خسارت مربوط به خوردگی مخصوصاً در سیستم‌های بسته مثل مخازن آب و لوله‌ها همیشه مورد توجه محققین زیادی بوده است [۱].

در صنعت پتروشیمی محصولاتی مانند سولفید هیدروژن، کربن دی اکسید، آب، اسیدهای آلی، کلریدها و باکتری‌ها وجود دارد که هر کدام اثری خاص بر رفتار خوردگی فولاد کربنی دارند [۲]. هیدروژن سولفید در آب محلول است. انحلال هیدروژن سولفید در آب خوردگی ترش نامیده می‌شود. هیدروژن سولفید فولاد را دچار خوردگی کرده و سولفید آهن در سطح فولاد ایجاد می‌شود [۳]. یون‌های هیدروژن با انحلال هیدروژن سولفید در آب ایجاد شده و محیط اسیدی می‌شود. حفاظت از خوردگی هیدروژن سولفید اهمیت زیادی دارد زیرا هر دو واکنش کاتدی و آندی را تسریع کرده و فولاد به شدت خورده می‌شود [۲-۴].

استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از بهترین روش‌های جلوگیری از تخریب سطوح فلزی در محیط‌های خورنده است. ویژگی اصلی مهم‌ترین بازدارنده‌های مورد استفاده وجود پیوندهای چندگانه و اتم‌های هترو مثل نیتروژن، اکسیژن، فسفر و گوگرد می‌باشد. عملکرد و مقدار حفاظت بازدارنده به عواملی مثل ساختار مولکولی، چگالی الکترون دهی، مقدار بازدارنده، محیط خورنده و نوع فلز وابسته

است. بازدارنده‌ها در سطح فلز جذب شده و لایه‌ای محافظ از مولکول‌های جذب سطحی شده ایجاد می‌کنند که در نتیجه مانعی برای انحلال فلز در الکترولیت می‌شوند [۵]. در محیط‌های اسیدی اتم‌های هترو در گروه‌های قطبی بازدارنده‌ها روی واکنش‌های آندی یا کاتدی یا هر دو اثر گذاشته و مانع این واکنش‌ها می‌شوند. هترو اتم‌ها در مولکول‌های بازدارنده مراکز فعال برای فرآیند جذب بازدارنده روی سطح فلز بوده که در محلول‌های اسیدی پروتونه شده و باعث جذب بازدارنده بر سطح فلز می‌شوند. جفت الکترون‌های بازدارنده آلی و اوربیتال‌های d خالی فلزی به عنوان پذیرنده/گیرنده الکترون عمل کرده و جذب بازدارنده روی سطح فلز اتفاق می‌افتد [۶].

اگرچه استفاده از بازدارنده‌ها در کنترل فرآیند خوردگی می‌تواند موثر و عملی باشد، با این حال بیشتر ترکیبات این بازدارنده‌ها برای انسان و محیط زیست سمی و مضر هستند. کشف بازدارنده‌های جدید سازگار با محیط زیست که با نام بازدارنده‌های خوردگی سبز شناخته می‌شوند، راه حل عملی برای رفع این مشکل است. این ترکیبات غیر سمی منشأ گیاهی دارند و شامل برگ‌ها، عصاره برخی دانه‌ها، ترکیبات سنتزی غیر سمی مثل داروها، رنگ‌ها و غیره می‌باشد [۷]. عصاره‌های گیاهی منبعی غنی از ترکیبات شیمیایی طبیعی هستند که با هزینه کم و با روش‌های ساده از گیاهان استخراج می‌شوند. اخیراً عصاره‌های گیاهان مانند *Fatsia japonica* برگ [۸]، هیبیسکوس^۱ [۹]، برگ *Carissa macrocarpa* [۱۱] و عصاره پوست *Passiflora edulis Sims* [۱۲] به عنوان بازدارنده خوردگی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. حضور آلکالوئیدها در بسیاری از گیاهان دلیل بازدارندگی آنهاست زیرا هترو

¹ hibiscus

اتم‌ها در آنها مثل نیتروژن و در بیشتر موارد اکسیژن با پیوندهای دوگانه باعث جذب بازدارنده بر سطح فلز می‌شود.

گیاه پنیرک^۱ به طور گسترده در اروپا، آفریقا شمالی و آسیا رشد می‌کند. خواص ضد آلرژیک، ضد التهاب، ضد سرطان و آنتی اکسیدان از ویژگی‌های شناخته شده این گیاه است. علاوه بر این، این گیاه به عنوان داروی مقوی پاک کننده کبد شناخته می‌شود و آنتی بیوتیک ضد زخم معده، سرفه خشک و سوزش سر دل است. ساقه، برگ‌ها و گل این گیاه شامل انواع مختلفی از ساختارهای آلی است [۱]. گیاه پنیرک کاربردهای پزشکی مانند دارویی برای مقوی پاک کننده کبد، سرفه خشک، دل درد و آنتی بیوتیک برای زخم معده است. علاوه بر این، در اقلیم‌های مختلف جغرافیایی مانند اروپا، شمال آفریقا و آسیا در شرایط مختلف آب و هوا رشد می‌کند. ساقه، برگ و ریشه از ساختارهای آلی مختلفی تشکیل شده است و از دوجنبه از نظر بازدارندگی از خوردگی مهم است: (۱) هیچگونه محصول خطرناکی در محیط افزوده نمی‌شود. علاوه بر این، گیاهی در دسترس و کم هزینه و پتانسیل رشد در شرایط مختلف آب و هوایی دارد (۲) وجود ترکیبات مختلف آلی و الکترون‌های پای موجود این گیاه را به گزینه خوبی برای بازدارندگی تبدیل می‌کند. با این حال مطالعات کمی در رابطه با بازدارندگی این گیاه انجام شده است [۱] و هیچ تحقیقی در رابطه با اثر بازدارندگی این گیاه پنیرک در محیط ترش اسیدی موجود نیست.

در این تحقیق، اثر افزودن گیاه پنیرک با روش‌های الکتروشیمیایی مثل EIS و پلاریزاسیون تافل مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر این، مشخصات سطحی با AFM،

FESEM و XRD برای بررسی لایه تشکیل شده روی سطح آنالیز شد.

۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱- استخراج عصاره

عصاره مورد آزمایش با روش ماسراسیون^۲ تهیه شد. بدین منظور ۵۰ g پودر برگ گیاه پنیرک را در ظرفی شیشه‌ای قرار داده و ۱۰۰ mL اتانول روی آن می‌ریزیم. به منظور جلوگیری از فعل و انفعالات شیمیایی حاصل از تابش نور بر روی مواد گیاهی، عصاره‌گیری در مکانی که از تابش نور مستقیم خورشید محفوظ است انجام شد و با محکم کردن درب ظرف عصاره‌گیری از تبخیر حلال جلوگیری به عمل آمد. عمل عصاره‌گیری با تکان دادن و همزدن مکرر ۵ روز تمام در دمای ۲۵ °C ادامه می‌یابد. سپس عصاره حاصل را صاف کرده و باقیمانده گیاهی با دستگاه پرس تحت فشار قرار می‌دهیم. در نهایت عصاره‌ها را با هم مخلوط کرده و جهت ته نشین شدن رسوبات حاصله، در درجه حرارت کمتر از ۱۵ °C نگهداری می‌شود و سپس با احتیاط از تبخیر شدن حلال، آن را با کاغذ صافی صاف می‌کنیم.

۲-۲- آماده سازی فولاد

ترکیب شیمیایی فولاد API 5L Gr.B، که به عنوان الکتروود کار در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت، به روش کوانتومتری در آزمایشگاه رازی تعیین شد که در جدول ۱ نشان داده شده است.

² Maceration

¹ *Malva sylvestris*

جدول ۱- ترکیب شیمیایی الکتروکاتود کار از جنس فولاد API 5L Gr.B

عنصر	C	Mn	P	S	Ti	Fe
درصد وزنی	۰/۲۸	۱/۲	۰/۳	۰/۳	۰/۰۴	بالانس

افزودن Na_2S (و تولید H_2S)، گاز آرگون در بالای محلول (و نه در داخل آن) در فاصله ایمنی از سطح محلول با کمترین فشار ممکن برای جلوگیری از ورود اکسیژن، در حین انجام آزمایش دمیده می شود. این امر از کاهش غلظت H_2S در حین تست جلوگیری خواهد کرد. سپس محلول-های حاوی ۰/۲، ۰/۶، ۱، ۲ و 3 g.L^{-1} از بازدارنده الکلی عصاره پنیرک مورد پژوهش در محیط ذکر شده تهیه گردید.

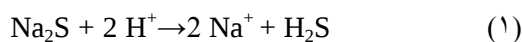
۲-۴- آزمون های الکتروشیمیایی

آزمایشات خوردگی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG & G 263A در محلول اسیدی حاوی هیدروژن سولفید در دمای 37°C انجام شد. یک سل سه الکترودی استاندارد برای همه آزمایشات وردگی استفاده شد که نمونه ها به الکتروکاتود کار، صفحه پلاتین به الکتروکاتود کمکی و الکتروکاتود $Ag/AgCl$ به الکتروکاتود مرجع متصل بودند. سپس 1 cm^2 از هر نمونه با پوشاندن بقیه سطح در معرض محلول قرار گرفت. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده پتانسیل ۴۰۰- تا 400 mV نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ جاروب 1 mV.s^{-1} انجام شد و نتایج با نرم افزار Corr view مورد بررسی قرار گرفت. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) تا 150 h غوطه وری در محلول اسیدی حاوی H_2S در دمای 37°C انجام شد. نتایج طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس 10^{-2} تا 10^5 Hz با اعمال سیگنال اغتشاش دامنه متغیر 10 mV در محدوده

برای تهیه الکتروکاتود کار قطعات با مساحت یک سانتی متر مربع از فولاد مورد پژوهش تهیه شد. برای انجام آزمون های الکتروشیمیایی، پس از اتصال سیم مسی روکش دار به نمونه ها و انجام مانت سرد با زمینه رزین پلی استر، عملیات سنباده زنی تر به ترتیب با سنباده های ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ انجام شد. سپس نمونه ها با آب دوبار تقطیر شسته و پس از خشک کردن با دمش هوا، به سرعت تحت آزمون ها قرار گرفتند.

۲-۳- ساخت محلول اسیدی حاوی H_2S

جهت ساخت محلول حاوی گاز H_2S [۱۳] ابتدا، Na_2SO_4 ، Na_2S و H_2SO_4 و آب مقطر تهیه شد. برای تحقیق درباره خوردگی H_2S ، دمش گاز خنثی در محلول به منظور حذف اکسیژن معمول است [۱۳-۱۵]. در نتیجه قبل از هر آزمایشی، محلول ۱ مولار Na_2SO_4 به مدت ۱۵ دقیقه توسط گاز آرگون تصفیه می شود در غیر این صورت امکان انجام چند واکنش کاتدی (احیا اکسیژن) در محلول را خواهیم داشت. سپس pH محلول یک مولار Na_2SO_4 را توسط H_2SO_4 به مقدار برابر ۳ رسانده و در نهایت به مقدار مورد نیاز Na_2S برای رساندن مقدار H_2S به مقدار ۱۵ ppm می افزاییم. طبق رابطه (۱) Na_2S حل شده و تولید گاز H_2S خواهد کرد [۱۱].



از آنجایی مقدار کمی گاز H_2S در مجاورت سطح وجود دارد، در نتیجه دمش گاز آرگون و اکسیژن زدایی باید در طی انجام همه آزمایشات نیز، اعمال شود. قبل از افزودن Na_2S ، دمش گاز آرگون با فشار ۴/۵ bar انجام شد. بعد از

۳- نتایج

۳-۱- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای ارزیابی رفتار خوردگی و تخریب نمونه فولادی در محلول بلنک و حاوی غلظت‌های مختلف عصاره پنیرک در محلول اسیدی حاوی H₂S در دمای ۲۵ °C تا ۱۵۰ h غوطه‌وری مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱ منحنی‌های بدست آمده از آزمون EIS در محلول اسیدی حاوی گاز H₂S در غلظت-های مختلف عصاره پنیرک تا ۱۵۰ h در دمای ۲۵ °C را در نشان می‌دهد. همانطور که می‌بینیم منحنی بد-فاز هم در نمونه بلنک و هم در نمونه‌های حفاظت شده با عصاره پنیرک دارای دو قله بوده و فقط در نمونه‌های حفاظت شده به سمت فرکانس‌های کمتر و زوایای بزرگتر جا به جا شده است. همچنین مقدار امپدانس در کمترین فرکانس ($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$) در نمونه بلنک در تمامی مدت زمان غوطه‌وری کمترین بوده که با افزودن ۰/۲ g.L⁻¹ عصاره پنیرک مقدار آن زیادتر شده و در نمونه حفاظت شده با ۳ g.L⁻¹ عصاره بیشترین مقدار در مدت زمان ۱۵۰ h غوطه‌وری است. در مورد منحنی‌های بد حداکثر زوایای فاز نزدیک به ۹۰° و مقادیر $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ بالا نشان دهنده مقاومت به خوردگی بالا می‌باشد [۱۶]. در نتیجه می‌توان گفت داده-های تجربی طیف امپدانس نشان می‌دهد که عصاره پنیرک سبب بهبود مقاومت به خوردگی نمونه فولادی در محلول اسیدی حاوی H₂S شده است.

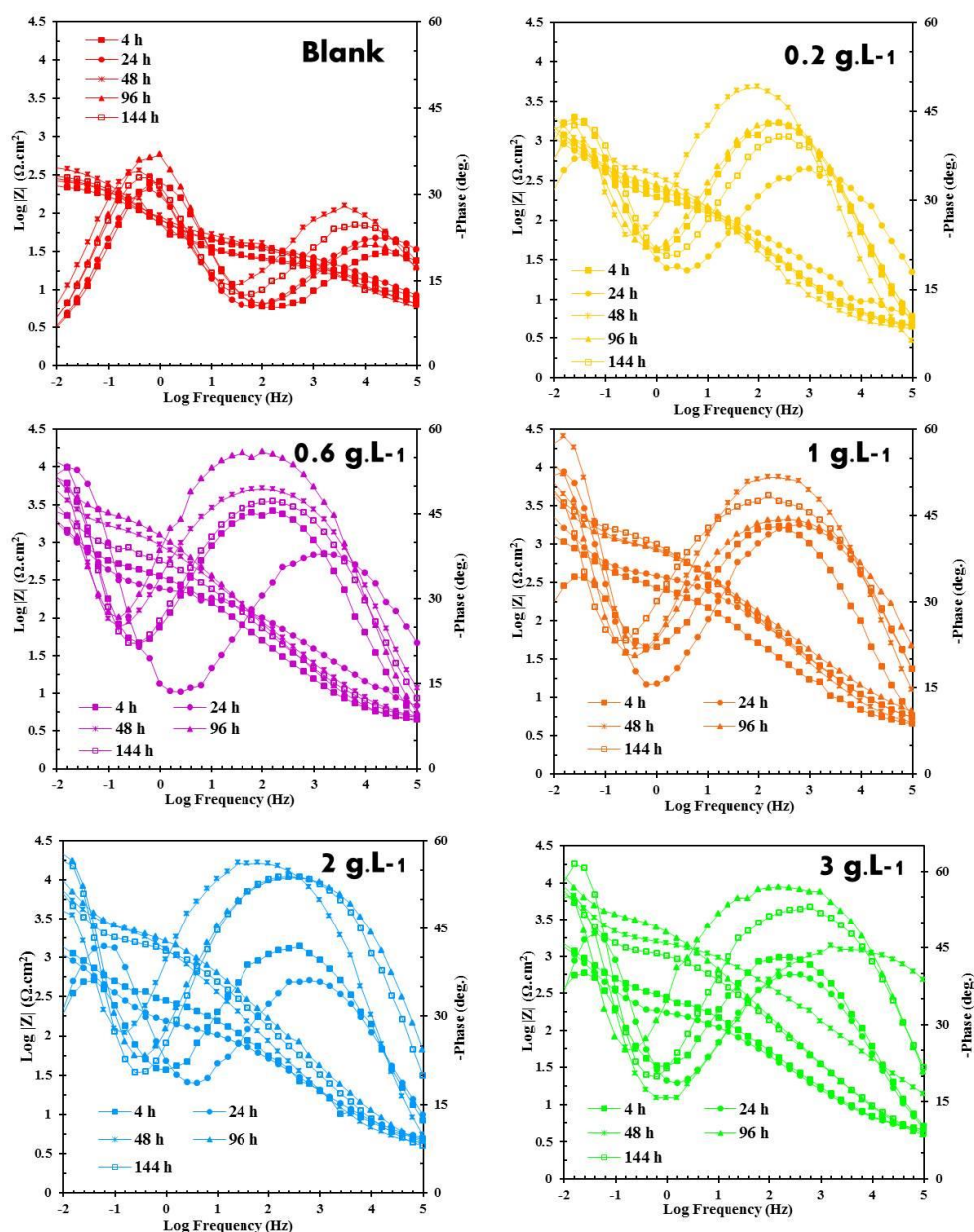
پتانسیل مدار باز انجام شد. نتایج بدست آمده با استفاده از نرم افزار Zview مدل شدند.

۲-۵- روش‌های مشخصه یابی

آنالیز گاز کروماتوگرافی متصل به طیف نگار جرمی (GC-MS) برای شناسایی عصاره پنیرک با Perkin Elmer GC SQ8 S mass spectrometer مجهز به (U.S.A) انجام گرفت. نوع ستون Elite-5MS (ضخامت ۲۵ میلی‌متری) بود. برنامه ریزی حرارتی ستون از ۵۰ تا ۳۰۰ °C با سرعت افزایش دمای ۷ °C در دقیقه انجام گرفت. گاز حامل هلیوم (۹۹/۹۹۹ درصد) و مقدار تزریق یک میکرولیتر تنظیم شد. حجم یک میکرولیتر از عصاره گیاه به دستگاه GC-MS تزریق شد و سپس نتایج بدست آمده از دستگاه بر اساس اندیس کوتاس و مراجعه به فرهنگ ترکیبات طبیعی مورد شناسایی قرار گرفت.

آنالیز عنصری و میکروساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل TESCAN MIRA3 و یک اسپکتروسکوپی انرژی پراش اشعه ایکس (EDS) OXFORD INCA Energy 300 انجام شد. تست ترشوندگی با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس^۱ (Cam) انجام شد. تصاویر با استفاده از دوربین رنگی صنعتی DFK 23U618 به کمک یک لنز ۲ X گرفته شدند. شناسایی فازی با استفاده از اشعه Cu K α در محدوده ۹۰° < ۲θ < ۱۰ انجام شد. برای شناسایی ساختار آلی عصاره و لایه تشکیل شده روی سطح فولاد در حضور عصاره از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل Perkin Elmer Spectrum 100 استفاده شد. آزمون UV-vis برای بررسی محلول اسیدی حاوی H₂S مورد استفاده قرار گرفت.

¹ Contact Angle Measuring



شکل ۱- منحنی‌های بد نمونه بلنک و حاوی غلظت‌های مختلف عصاره تا ۱۵۰ h غوطه وری.

معادل ذکر شده برای برازش منحنی‌های امپدانس بدست آمده در محلول اسیدی حاوی H_2S ، R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، CPE_{dl} عنصر ثابت فازی خازن لایه دو گانه، R_a مقاومت لایه سطحی و CPE_a عنصر ثابت فازی خازن لایه سطحی است. امپدانس عنصر ثابت فازی (Z_{CPE}) با معادله زیر محاسبه شد که T برابر با ادمیتانس^۱ سیستم، j

در محلول‌های شامل H_2S ، از مدار معادل $R_s[(CPE1[R1(CPE2(R2))])]$ برای برازش منحنی‌های امپدانس استفاده می‌شود [۱۲]. داده‌های امپدانس نمونه‌های فولادی با مدار معادل دو ثابت زمانی $R_s[(CPE_{dl}[R_{ct}(CPE_a(R_a))])]$ برازش شدند. در این مدار معادل به دلیل نواقص ساختاری عنصر ثابت فازی برای مطابقت بهتر با نتایج تجربی با خازن جایگزین شد. در مدار

¹ Admittance

عدد موهومی، ω فرکانس زاویه‌ای و n پارامتر غیر یکنواختی توزیع جریان به دلیل زبری، واکنش پذیری و ناهمگنی سطح است که از ۰ تا ۱ تغییر می‌کند.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T \times (j\omega)^n} \quad (2)$$

مطابق جدول ۲ پارامترهای استخراج شده از مدار دو ثابت زمانی در نمونه‌های حفاظت شده با عصاره دارای R_a و R_{ct} با مقادیر بالاتری هستند. این پارامترها فاکتورهای کلیدی برای ارزیابی لایه ایجاد شده روی سطح فولاد در غلظت‌های مختلف عصاره پنیرک است. اثر همزمان لایه تشکیل شده و مقاومت انتقال بار را می‌توان به عنوان پارامتر مقاومت کل (R_t) در نظر گرفت. این پارامتر به منظور تعیین بازده بازدارنده بر اساس معادله زیر استفاده می‌شود [۱].

$$R_t = R_a + R_{ct} \quad (3)$$

$$\eta\% = \left(\frac{R^{(protected)} - R^{(unprotected)}}{R^{(protected)}} \right) \times 100 \quad (4)$$

که در این معادله $R^{(protected)}$ و $R^{(unprotected)}$ به ترتیب مقاومت کل در حالت حفاظت شده و حفاظت نشده هستند. بر اساس جدول ۲، عملکرد حفاظتی در محلول اسیدی حاوی H_2S با غلظت عصاره پنیرک در ارتباط مستقیم است. در نتیجه می‌توان گفت که در مقدار کم عصاره پنیرک، ترکیبات آلی ناکافی منجر به تشکیل لایه ای با سبب گسترش لایه ممانعتی شده است. در این شرایط مقادیر بالاتر عصاره منجر به تولید لایه ممانعتی با حفاظت بهتر بر روی سطح فولاد شده است. بر اساس جدول ۲ غلظت بالاتر عصاره پنیرک در محیط خورنده منجر به افزایش مقاومت لایه سطحی و انتقال بار می‌شود. مقادیر بازده حفاظت نیز نشان می‌دهد که راندمان بازدارندگی از ۸۳٪ به ۹۸٪ در غلظت 3 g.L^{-1} افزایش پیدا می‌کند. این کارایی بازدارندگی یک عملکرد حفاظتی برجسته در محیط اسیدی

حاوی H_2S را نشان می‌دهد. حفاظت کمتر می‌شود. مقادیر کمتر مقاومت انتقال بار و مقاومت لایه سطحی در غلظت 0.2 g.L^{-1} این مطلب را تایید می‌کند که ماکزیمم کارایی ۸۳٪ ایجاد می‌کند. در حالی که، در غلظت‌های بالاتر عصاره در محلول اسیدی حاوی H_2S اجزای آلی در دسترس بیشتر بوده است و بر اساس نتایج جدول ۲، افزایش CPE_a و CPE_{dl} با افزودن عصاره پنیرک بخصوص در غلظت‌های بالاتر مشاهده می‌شود. این رفتار می‌تواند به دلایل زیر باشد [۶]. اولین دلیل این است که مولکول‌های عصاره پنیرک با جذب بر سطح فلز سبب افزایش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی شده و با قرار گیری در فصل مشترک فلز - محلول حفاظت بیشتری را فراهم می‌کنند. دلیل دوم کاهش نقاطی است که جریان عبور می‌کند و دلیل سوم جایگزینی مولکول‌های بازدارنده با مولکول‌های آب در سطح فلز و کاهش سطح پروتونه یا ثابت الکتریکی لایه روی آن و یا افزایش ضخامت لایه سطحی با جذب عصاره روی سطح فولاد است. در نتیجه نرخ خوردگی فولاد کاهش پیدا می‌کند.

همانگونه که در گفته شد در محلول‌های حاوی گاز H_2S ، یک حلقه خازنی مربوط به خصوصیات جذب نیز علاوه بر

حلقه خازنی مربوط به لایه‌ی دوگانه الکتریکی در نمونه بلنک مشاهده می‌گردد. وجود این حلقه‌ی خازنی را می‌توان تشکیل فیلم سولفیدی تشکیل شده بر روی سطح به دلیل خوردگی سطح فولاد در محیط حاوی گاز H_2S دانست. جونون تانگ^۱ و همکارانش مکانیزم تشکیل محصولات خوردگی بر روی سطح فولاد در محیط حاوی گاز H_2S را به صورت رابطه ۵ تا ۷ بیان نمودند. نتایج

¹ Junwen Tang

بدست آمده براساس نتایج آزمون امپدانس و محصولات

خوردگی تشکیل شده بر روی سطح فولاد می باشد [۱۷].

جدول ۲- پارامترهای حاصل از برازش منحنی های امپدانس تا ۱۵۰ h غوطه وری در محلول اسیدی حاوی H_2S

نمونه	Time (d)	R_s ($\Omega.cm^2$)	Y_0	CPE_{dl} ($\mu S^n.\Omega^{-1}.cm^{-2}$)	n	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	Y_0	CPE_a ($\mu S^n.\Omega^{-1}.cm^{-2}$)	n	R_a ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	η (%)
Blank	۴	۳۲/۴	۶۵۲	۸۸/۰	۲۳/۶	۲۱۳	۶۸/۰	۷۹/۲۳۵	۲۴۲	—	—	—
	۲۴	۹۵/۶	۷۲۱	۸۴/۰	۱۳/۸	۲۶۱	۵۷/۰	۸۹/۲۴۶	۲۵۵	—	—	—
	۴۸	۲۵/۶	۶۵۰	۷۳/۰	۱۶/۹	۲۴۶	۶۱/۰	۸۱/۳۳۶	۳۴۶	—	—	—
	۹۶	۲۹/۷	۷۴۱	۸۶/۰	۲۳/۷	۲۸۶	۶۵/۰	۷۲/۲۸۲	۲۹۰	—	—	—
	۱۴۴	۱۱/۶	۶۳۰	۸۳/۰	۱۱/۷	۲۱۶	۵۱/۰	۷۱/۳۰۷	۳۱۵	—	—	—
۰/۱	۴	۲۸/۵	۵۶۳	۸۸/۰	۱۱/۳۲۰	۱۶۹	۵۹/۰	۸۸/۱۱۳۱	۱۴۵۲	۸۳	—	—
	۲۴	۵۸/۱۱	۵۱۹	۷۵/۰	۵۲/۳۳۳	۱۵۸	۵۳/۰	۲۸/۹۸۰	۱۳۱۳	۸۰	—	—
	۴۸	۵۲/۱۰	۴۱۳	۷۹/۰	۱۹/۲۵۵	۱۵۵	۶۲/۰	۹۱/۱۶۷۹	۱۹۰۵	۸۱	—	—
	۹۶	۵۲/۶	۵۷۹	۸۹/۰	۲۹/۱۱۱	۱۸۸	۶۱/۰	۷۰/۱۳۱۶	۱۴۲۸	۷۹	—	—
	۱۴۴	۲۳/۵	۵۱۹	۸۲/۰	۹۲/۳۱۸	۱۸۶	۵۲/۰	۳۵/۱۱۳۹	۱۴۵۸	۷۸	—	—
۰/۶	۴	۷۹/۸	۵۰۱	۸۵/۰	۳۶/۴۱۰	۱۶۳	۶۸/۰	۵۴/۱۴۹۴	۱۹۰۵	۸۷	—	—
	۲۴	۸۶/۹	۵۴۷	۸۸/۰	۶۹/۳۲۱	۱۵۲	۵۶/۰	۲۱/۱۵۲۰	۱۸۴۲	۸۶	—	—
	۴۸	۵۶/۷	۴۱۰	۷۸/۰	۵۹/۶۳۸	۱۲۰	۵۱/۰	۳۱/۴۲۳۶	۴۸۷۵	۹۲	—	—
	۹۶	۸۹/۵	۳۸۹	۸۹/۰	۲۸/۹۷۶	۹۵	۵۴/۰	۶۲/۵۴۹۱	۶۴۷۴	۹۵	—	—
	۱۴۴	۷۹/۱۱	۴۷۰	۸۹/۰	۰۳/۷۵۱	۱۱۰	۵۲/۰	۸۷/۲۴۰۴	۳۱۵۶	۹۰	—	—
۱	۴	۲۵/۱۰	۴۸۶	۷۶/۰	۱۳/۳۱۲	۱۴۶	۵۸/۰	۲۷/۹۷۱	۱۲۸۴	۸۱	—	—
	۲۴	۵۴/۱۱	۴۲۰	۸۴/۰	۵۶/۴۲۰	۱۳۶	۵۶/۰	۴۴/۱۸۹۵	۲۳۱۶	۸۸	—	—
	۴۸	۴۵/۱۳	۲۱۰	۸۱/۰	۶۸/۲۰۱۳	۶۳	۶۲/۰	۱۲/۸۳۳۶	۱۰۳۵۰	۹۶	—	—
	۹۶	۷۴/۸	۳۲۸	۸۷/۰	۵۹/۵۵۲	۱۱۴	۶۵/۰	۶۱/۳۶۲۰	۴۱۷۳	۹۳	—	—
	۱۴۴	۲۹/۷	۳۱۶	۸۸/۰	۶۹/۸۲۶	۱۶۳	۵۲/۰	۵۱/۳۸۳۸	۴۶۶۵	۹۳	—	—
۲	۴	۵۹/۸	۴۵۷	۸۸/۰	۰۳/۳۱۰	۱۵۲	۵۶/۰	۷۹/۹۸۵	۱۲۹۶	۸۱	—	—
	۲۴	۱۶/۷	۴۳۵	۸۴/۰	۶۵/۲۱۹	۱۶۸	۵۲/۰	۶۵/۸۸۴	۱۱۰۴	۷۶	—	—
	۴۸	۵۹/۱۲	۳۱۶	۷۶/۰	۶۲/۹۸۵	۸۴	۶۸/۰	۱۸/۶۲۲۶	۷۲۱۲	۹۵	—	—
	۹۶	۵۲/۱۱	۲۰۱	۸۸/۰	۴۶/۲۰۵۴	۵۱	۶۱/۰	۱۴/۸۵۳۸	۱۰۵۹۳	۹۷	—	—
	۱۴۴	۴۶/۹	۲۸۳	۸۸/۰	۲۳/۸۵۲	۷۴	۵۹/۰	۶۷/۶۱۹۱	۷۰۴۴	۹۵	—	—
۳	۴	۶/۴	۴۷۷	۸۴/۰	۲۱/۴۱۲	۱۹۵	۵۷/۰	۹۹/۱۰۱۲	۱۴۲۵	۸۳	—	—
	۲۴	۱۹/۷	۴۴۶	۸۶/۰	۲۵/۳۲۶	۱۶۲	۶۳/۰	۶۵/۱۰۳۲	۱۳۵۹	۸۱	—	—
	۴۸	۲۶/۸	۳۲۳	۷۲/۰	۲۹/۶۸۵	۸۲	۶۷/۰	۵۱/۶۸۱۴	۷۵۰۰	۹۵	—	—
	۹۶	۲۹/۱۰	۲۰۹	۸۴/۰	۸۲/۲۲۲۹	۵۴	۶۱/۰	۴۸/۸۹۸۶	۱۳۰۱۶	۹۸	—	—
	۱۴۴	۴۶/۱۱	۲۶۱	۸۵/۰	۱۳/۸۷۴	۸۹	۶۳/۰	۶۷/۷۰۱۸	۷۸۹۳	۹۶	—	—

تافل (B) و هر یک از شیب‌های تافل آندی (β_a) و تافل

کاتدی (β_c) از معادلات زیر بدست می‌آیند [۱۸]:

$$i_{corr} = \frac{I_1 I_{-1}}{\sqrt{I_2 I_{-2} - 4 I_1 I_{-1}}} \quad (9)$$

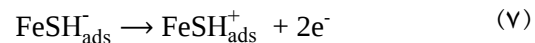
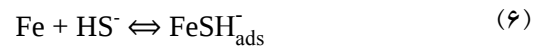
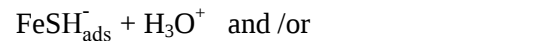
$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} = \quad (10)$$

$$\beta_a = \frac{\Delta E}{\log \{I_1 / i_{corr} [1 - \exp(\Delta E/B)]\}} \quad (11)$$

$$\beta_c = \frac{2.3 \beta_a B}{b_a - 2.3 B} \quad (12)$$

I_2 و I_1 ، I_{-2} و I_{-1} برابر با چگالی‌های جریان چهار پتانسیل اضافی (ΔE ، ΔE ، $2\Delta E$ و $-2\Delta E$) هستند. معادلات بالا از معادلات بالتر-ولمر در محدوده ولتاژی که فرآیند اکتیواسیون کنترل کننده واکنش است، قابل قبول هستند. پارامترهای خوردگی فولاد کربنی با روش چهار نقطه ای و نرم افزار Corr view بدست آمدند. جدول ۳، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) و شیب های تافل بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون در محلول اسیدی حاوی گاز H_2S در غلظت‌های مختلف بازدارنده مورد آزمایش را نشان می‌دهد. با توجه به مراجع اگر با افزایش غلظت بازدارنده، پتانسیل خوردگی به میزان ۸۵ جابجا شود، در صورت کم شدن پتانسیل، بازدارنده کاتدی و در صورت افزایش پتانسیل، بازدارنده آندی نامیده می‌شود. با توجه به تغییر پتانسیل کمتر از ۸۵ mV این بازدارنده جزء بازدارنده‌های مختلط دسته بندی می‌شود [۱۹].

بر اساس شکل ۲ هر دو چگالی جریان آندی و کاتدی و چگالی جریان کلی با افزایش غلظت عصاره کاهش پیدا می‌کند. بازدارنده می‌تواند با تغییر خواص لایه دوگانه



ads به معنای جذب بر سطح فولاد است. به طور کلی محصولات خوردگی در سطح فولاد لایه‌های سولفید آهن غیر استوکیومتری شامل مکیناویت^۱ و پیروتیت^۲ در محیط شامل H_2S است. مکیناویت که فرمول شیمیایی آن FeS_{1-x} (که $X=0.054-0.061$) می‌باشد، نوع رایج سولفید آهن و پیش ماده تبدیل به سولفیدهای دیگر آهن است. محصولات رسوب کریستالی یون‌های آهن با H_2S یا نمک‌های آنان در زیر $100^\circ C$ در نبود اکسیداسیون فقط از مکیناویت تشکیل می‌شود.

گونه‌ی $FeSH_{ads}^+$ جذب شده بر سطح فولاد به طور مستقیم از طریق رابطه ۸ به مکیناویت تبدیل می‌شود.



۲-۳- پلاریزاسیون تافل

جهت تایید نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، آزمون پلاریزاسیون نیز بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. شکل ۲ منحنی پلاریزاسیون فولاد مورد پژوهش را در محیط اسیدی حاوی گاز H_2S در حضور و نبود عصاره پنیرک در دمای $25^\circ C$ را نشان می‌دهد. تعیین پارامترهای خوردگی (i_{corr} ، β_a ، β_c ، E_{corr}) اطلاعات بیشتری درباره فرآیند کلی خوردگی ارائه می‌کند. ژوچنویچ و جانکوفسکی روش چهار نقطه را برای تعیین نرخ خوردگی به عنوان روشی دقیق و ساده را معرفی کردند. بر اساس این روش، جریان خوردگی (i_{corr}) ثابت

¹ Mackinawite

² Pyrrhotite

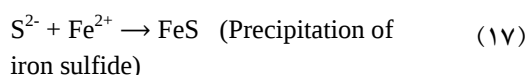
$$\eta\% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100$$

(۱۳)

الکتریکی و به عبارتی کاهش واکنش پذیری فلز از طریق مشارکت در واکنش جزئی فلز و ایجاد سد فیزیکی مانع خوردگی فلز شود. بازده بازدارندگی گزارش شده در جدول ۳ طبق رابطه زیر محاسبه شد [۱۹]:

جدول ۳- پارامترهای بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون تافل نمونه فولادی بلنک و حاوی غلظت‌های مختلف بازدارنده در محلول اسیدی حاوی H_2S

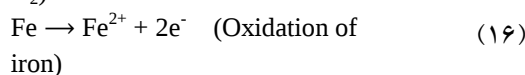
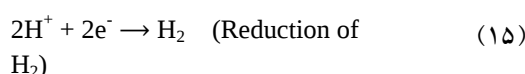
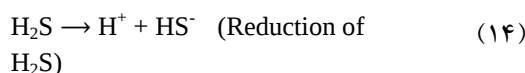
نمونه	H_2S					θ
	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	$-\beta_c$ (mv.dec $^{-1}$)	β_a (mv.dec $^{-1}$)	η (%)	
Blank	۳۰/۴۱۸	۸۸/۸	۸۲/۹۷	۵/۱۶۴	-	
g/L ۰/۱	۷۴/۴۳۷	۸۱/۶	۸۳/۸۴	۶/۹۶	۲۳	۲۳/۰
g/L ۰/۶	۳۵/۴۳۸	۶۱/۴	۶۱/۶۸	۶۷/۱۱۰	۴۷	۴۷/۰
g/L ۱	۵۶/۴۳۶	۳۵/۳	۰۳/۱۳۰	۹۱/۱۸۲	۶۲	۶۲/۰
g/L ۲	۳۹/۴۵۴	۵۹/۱	۳۶/۱۳۸	۱/۱۵۳	۸۲	۸۲/۰
g/L ۳	۴۳/۴۳۰	۰۱/۱	۸۵/۱۴۸	-	۸۸	۸۸/۰



دلیل تسريع انحلال فولاد در محیط اسیدی شامل گاز H_2S کاهش pH محلول (۲/۷۵ تا ۳) است که سبب می‌شود مولکول‌های H_2S بر سطح فولاد جذب شوند و انحلال را تسريع کنند. تحت این شرایط، لایه سولفید آهن تشکیل شده خیلی متخلخل است و در نتیجه یون‌های خورنده به آسانی به سطح فلز می‌رسند و نرخ خوردگی تسريع می‌شود. با افزودن بازدارنده خوردگی در محیط اسیدی شامل H_2S ، مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز جذب می‌شوند و چگالی جریان خوردگی کاهش پیدا می‌کند.

که i_{corr}^0 و i_{corr} به ترتیب چگالی جریان خوردگی در غیاب و حضور در بازدارنده در غلظت‌های مختلف می‌باشد. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) در حضور بازدارنده کاهش می‌یابد که این امر نشانگر تاثیرگذار بودن این بازدارنده بر روی کاهش نرخ خوردگی نمونه‌های فولادی در محلول اسیدی حاوی گاز H_2S است. هم‌چنین داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهد که بازده بازدارندگی با افزایش غلظت بازدارنده، افزایش پیدا کرده که دلیلی بر جذب بیشتر بازدارنده در غلظت‌های بالاتر در فصل مشترک فلز-محلول می‌باشد.

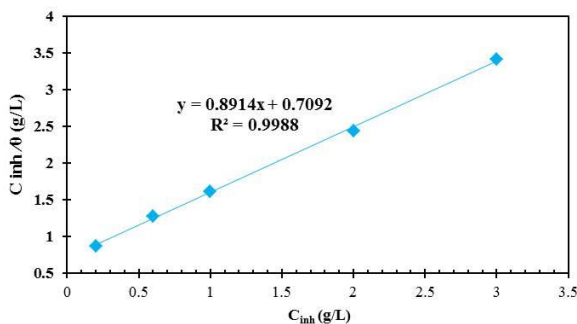
واکنش‌های آندی و کاتدی بر روی فولاد کربنی درون محلول اسیدی حاوی گاز H_2S به صورت زیر است [۱۷]:



$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} \cdot C \quad (19)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$$

با مرتب سازی داریم:

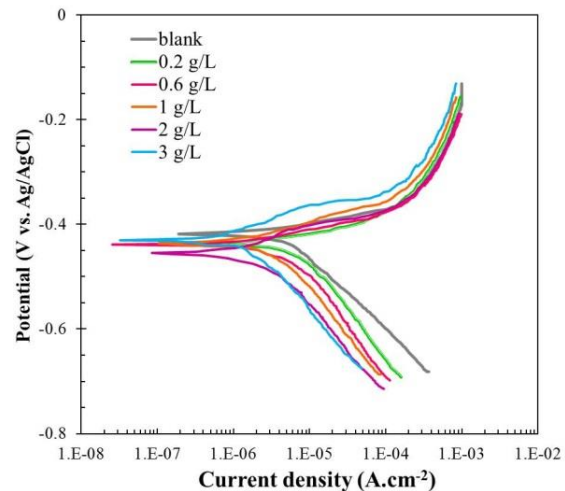


شکل ۳- ایزوترم لانگمویر برای جذب بازدارنده مورد پژوهش بر روی فولاد API 5L در محلول اسیدی حاوی H_2S دمای $25^\circ C$.

که K_{ads} ثابت تعادلی برای واکنش جذب است. همانطور که در شکل ۳ دیده می شود از آنجایی که مقدار R_2 بزرگتر از 0.998 است بنابراین بازدارنده از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند. مقدار پوشش سطحی (θ) بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون در جدول ۳ برای تعیین ایزوترم جذب استفاده می شود. مقدار K_{ads} طبق معادله زیر برای بدست آوردن انرژی آزاد استفاده می شود [۲۰]:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln (55.5 K_{ads}) \quad (20)$$

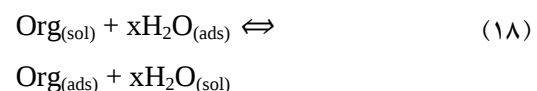
که R ، T و 55.5 به ترتیب ثابت گاز، دمای مطلق و غلظت آب در محلول بر حسب $mol.L^{-1}$ هستند. مقدار منفی انرژی آزاد نشان دهنده جذب بازدارنده بر سطح فلز است. اگر $\Delta G_{ads}^0 \geq -20$ بر هم کنش الکترواستاتیک بین مولکول بازدارنده و سطح باردار فلز رخ می دهد (جذب فیزیکی) و اگر $\Delta G_{ads}^0 \leq -40$ انتقال بار یا اشتراک گذاری بار از مولکول بازدارنده به سطح فلز برای تشکیل پیوند فلزی اتفاق می افتد (جذب شیمیایی). مقدار ΔG_{ads}^0 عصاره پنیرک برابر -33 KJ.mol^{-1} بود که نشان دهنده جذب فیزیکی و شیمیایی بازدارنده بر سطح فلز است.



شکل ۲- منحنی های پلاریزاسیون تافل نمونه فولادی بلنک و حاوی غلظت های مختلف بازدارنده در محلول اسیدی حاوی H_2S

۳-۳- ایزوترم جذب

ایزوترم جذب اطلاعات ترمودینامیکی پایه درباره برهم کنش مولکول های بازدارنده و سطح فلز را فراهم می کند با استفاده از داده های بدست آمده از ایزوترم جذب، نوع جذب بازدارنده تعیین می شود. جایگزینی مولکول بازدارنده با مولکول آب در سطح فلز (فرآیند جذب مولکول بازدارنده) به صورت زیر است [۲۰]:

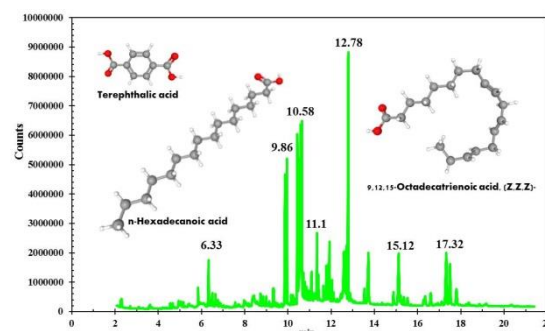


که $\text{Org}_{(sol)}$ و $H_2O_{(sol)}$ به ترتیب مولکول بازدارنده و آب در محلول و $\text{Org}_{(ads)}$ و $H_2O_{(ads)}$ به ترتیب مولکول بازدارنده و آب جذب شده بر سطح فلز باشند. x نیز تعداد مولکول آب جایگزین شده با مولکول بازدارنده است. چندین ایزوترم جذب وجود دارد، اما ایزوترم لانگمویر مهمترین آن هاست و برای مطالعه بازدارنده استفاده می شود. بر اساس این مدل، پوشش سطحی (θ) و غلظت بازدارنده (C) به صورت زیر با هم رابطه دارند:

۳-۴- مکانیزم بازدارندگی

در شکل ۴ آنالیز GC-MS از عصاره پنیرک دیده می‌شود. همانطور که دیده می‌شود این عصاره دارای ترکیبات زیادی است که سه ترکیب *n*-Hexadecanoic acid، *(Z,Z,Z)*-9,12,15-Octadecatrienoic acid، و Terephthalic acid به ترتیب در زمان بازداری ۱/۸۶، ۱۰/۵۸ و ۱۲/۷۸ بیشترین مقدار را دارند و بنابراین به عنوان ترکیبات اصلی عصاره پنیرک شناسایی شدند.

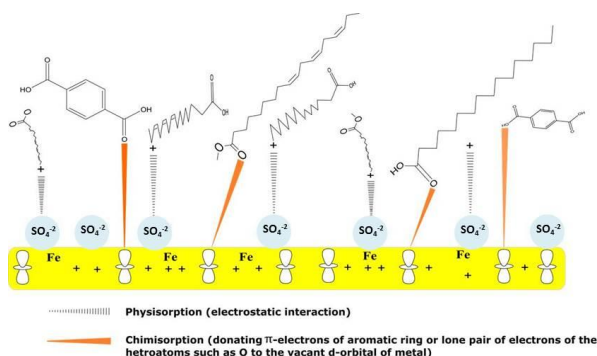
مکانیزم بازدارندگی از خوردگی فولاد کربنی با عصاره پنیرک در محلول اسیدی حاوی H_2S بر اساس جذب مولکول‌های عصاره بر سطح فولاد است که در شکل ۵ نشان داده است. در محلول اسید هیدروکلریک یون کلر بر سطح فلز جذب شده و بار منفی دارد. مولکول بازدارنده به آسانی به صورت معادله زیر پروتونه می‌شود [۲۱].



شکل ۴- آنالیز GC-MS عصاره پنیرک.

در نتیجه، مولکول‌های بازدارنده توسط نیروی الکترواستاتیک به سطح فلز باردار جذب می‌شوند (جذب فیزیکی). جذب مولکول‌های بازدارنده روی سطح فلز انحلال آهن را کاهش می‌دهد. جذب شیمیایی نوعی دیگر از انواع جذب مولکول‌های بازدارنده روی سطح فلزی است. در این جذب الکترون‌های پای حلقه اروماتیک یا هترواتم‌هایی مثل اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد یک الکترون

با اوربیتال خالی فلزی به اشتراک می‌گذارند. بازدارنده مورد مطالعه در این بررسی، باعث کاهش خوردگی با جذب فیزیکی و شیمیایی روی سطح فولاد سبب کاهش خوردگی شد. بازدارنده‌ها می‌توانند توسط یک روش فیزیکی، شیمیایی یا هر دو به سطح فلز جذب شوند.



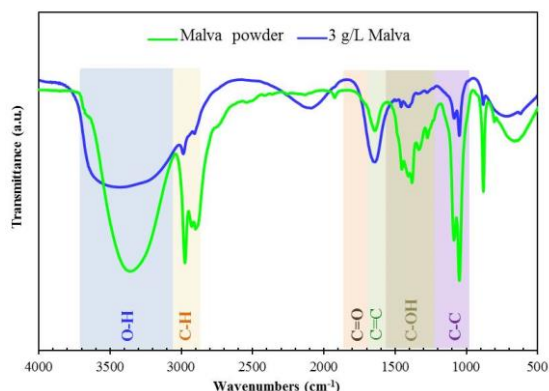
شکل ۵- مکانیزم بازدارندگی عصاره پنیرک.

۳-۵- مطالعات طیفی FTIR و UV-vis

شکل ۶ طیف UV-vis محلول بلنک و محلول حاوی عصاره پنیرک را بعد از ۶ ساعت غوطه وری نمونه فولادی نشان می‌دهد. این روش برای شناسایی تشکیل یون کمپلکس در محلول بکار می‌رود. ماکزیمم جذب در محلول حاوی عصاره پنیرک به سمت طول موج بیشتر در حضور بازدارنده تغییر یافت (از ۹۶۰ به ۹۸۰ nm^{-1}) که نشان دهنده تشکیل کمپلکس بین یون‌های آهن و اجزای فعال محلول بازدارنده است [۲۲]. علاوه بر این باندهای جذب عصاره (۴۵۰ تا ۷۰۰ nm^{-1}) در محلول حاوی عصاره پنیرک با مقداری جا به جایی دیده می‌شوند.

¹ Retention Time

شامل H_2S بدون و با 3 g.L^{-1} عصاره پنیرک در شکل ۸ نشان داده شده است.

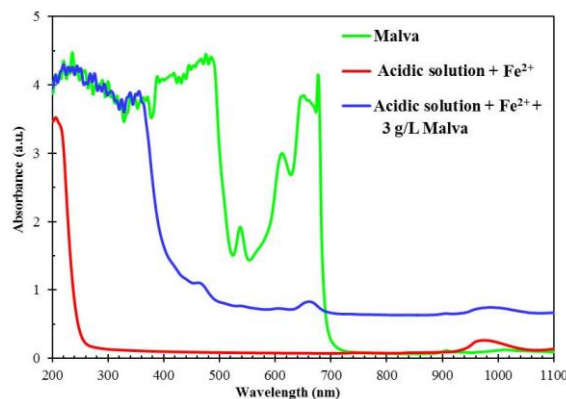


شکل ۷- آنالیز FT-IR از پودر عصاره پنیرک و سطح فولاد غوطه ور شده در محلول اسیدی حاوی H_2S حاوی 3 g.L^{-1} بازدارنده عصاره پنیرک.

۳-۶- مشخصات سطح

آنالیز پراش اشعه ایکس ترکیبات تشکیل شده بر سطح فولاد کربنی بعد از ۱۸ h غوطه وری در محلول اسیدی شامل H_2S بدون و با 3 g.L^{-1} عصاره پنیرک در شکل ۸ نشان داده شده است.

پیک کوچک در زوایای 20° تا 30° مربوط به تشکیل سولفید آهن در سطح نمونه فولادی حفاظت نشده است. در حالی که همانطور که در شکل ۸ دیده می‌شود، در سطح نمونه فولادی غوطه ور در محلول اسیدی شامل بازدارنده عصاره پنیرک این پیک مشاهده نمی‌شود. این پدیده نشان دهنده خوردگی آهن در محلول اسیدی بدون بازدارنده است. زیرا سطح نمونه فولادی در حضور بازدارنده محافظت شده و سولفید آهن تشکیل نمی‌شود. پیک‌های اصلی در زوایای 40° تا 90° مربوط به آهن است.



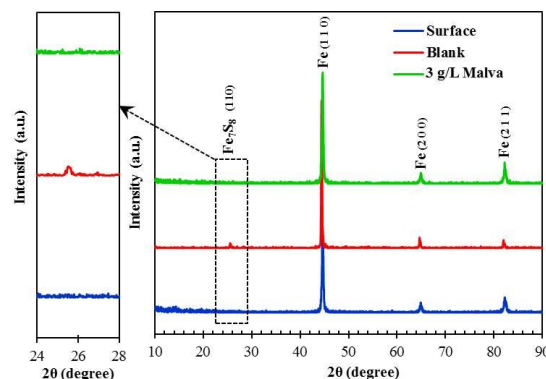
شکل ۶- طیف UV-vis از محلول اسیدی حاوی H_2S بدون و حاوی بازدارنده شامل یون‌های Fe^{2+} .

بررسی گروه‌های عاملی و اثر مکانیزم اهدا کنندگی/پذیرندگی گیاه پنیرک با آنالیز FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس شکل ۷ پیوندهای C-C، C-OH، C=O، C=C و O-H فراوان‌ترین گروه‌های عاملی گیاه پنیرک بودند. در طیف FT-IR گیاه پنیرک این گروه‌های عاملی تشکیل کمپلکس‌های روی سطح را آسان می‌کنند. گروه‌های کربوکسیلیک و O-H به عنوان گروه‌های اصلی در تشکیل لایه آلی روی سطح هستند. پیک‌های اصلی عصاره پنیرک شامل C=O، C=C، C-OH، C-C و OH و C-H را با شدت کمتر در طیف FTIR فولاد محافظت شده می‌توان تشخیص داد. حضور گروه‌های عاملی مربوط به پنیرک در نمونه حفاظت شده با بازدارنده تایید می‌کند که لایه آلی می‌تواند روی سطح فولاد در محیط اسیدی حاوی H_2S می‌تواند تشکیل شود. همانطور که دیده می‌شود علاوه بر این در محدوده 2000 تا 2550 cm^{-1} پیکی ظاهر می‌شود که به پیوند Fe-C، تشکیل کمپلکس در سطح فولاد با مکانیزم پذیرش/دهندگی الکترون نسبت داده می‌شود [۱].

۳-۶- مشخصات سطح

آنالیز پراش اشعه ایکس ترکیبات تشکیل شده بر سطح فولاد کربنی بعد از ۱۸ h غوطه وری در محلول اسیدی

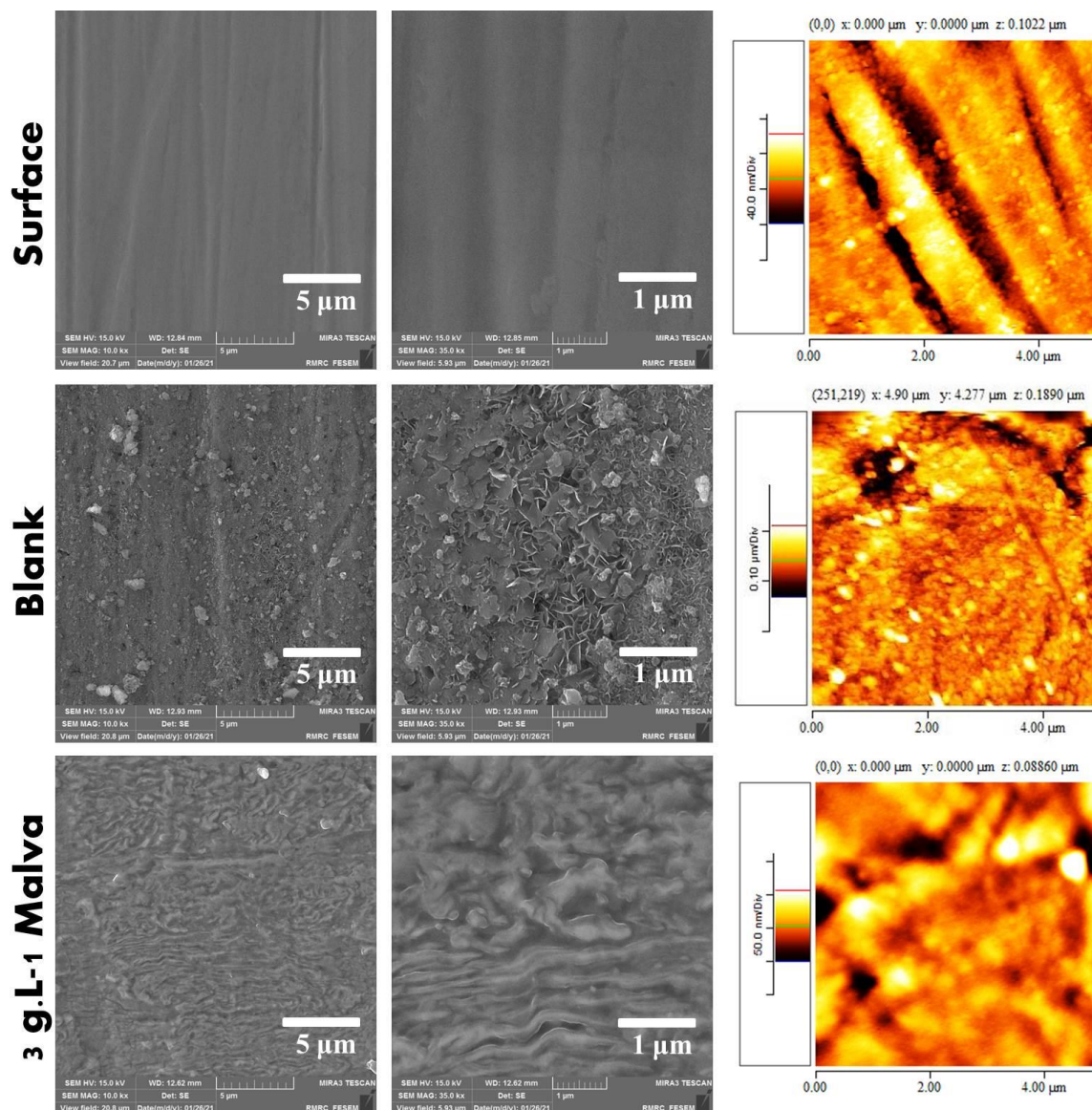
علاوه بر این، نتایج آنالیز EDS در شکل ۱۰ در توافق با نتایج بدست آمده از پراش اشعه ایکس هستند که نشان می‌دهند لایه‌ی تشکیل شده در سطح فولاد کربنی در حضور عصاره پنیرک، دارای اکسید کمتر و بدون گوگرد است. آنالیز AFM مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۹ دیده می‌شود. بر اساس شکل ۹، نمونه بلنک سطحی خشن دارد که نشان دهنده خوردگی عمیق و شدید سطح است. تشکیل اکسید/هیدروکسید آهن با پیشرفت واکنش‌های خوردگی منجر به مقدار بالای زبری سطح می‌شود که به خوبی نمایان است. از طرف دیگر، سطح محافظت شده با عصاره پنیرک سطح صاف تری از نمونه بلنک دارد. این نشان دهنده این است که مکانیزم پذیرنده/دهندگی الکترون سبب تشکیل یک لایه متراکم بر روی سطح می‌شود که خوردگی سطح را به طور قابل توجهی به تاخیر می‌اندازد که نتایج FTIR را نیز تایید می‌کند.



شکل ۸- آنالیز XRD از سطح فولاد، نمونه فولادی غوطه ور در محلول اسیدی حاوی H_2S بدون و حاوی 3 g.L^{-1} بازدارنده عصاره پنیرک.

تصاویر FE-SEM برای بررسی مورفولوژی محصولات خوردگی بعد از ۱۸ h غوطه وری در محلول خورنده گرفته شدند. تصاویر FE-SEM در شکل ۹ در نمونه بلنک نشان دهنده خوردگی سطح فولاد کربنی است. در حالی که در نمونه محافظت شده نشان دهنده یک لایه چگال و نرم جذب شده بر سطح به دلیل پیوند بین عصاره پنیرک و فولاد کربنی است [۲۳].

این تصاویر تایید کننده نتایج بدست آمده از منحنی‌های امپدانس و دلیل افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های شامل عصاره پنیرک در محلول اسیدی حاوی H_2S است.



شکل ۹- آنالیز FESEM و AFM از سطح فولاد، نمونه فولادی غوطه ور در محلول اسیدی حاوی H_2S بدون و حاوی 3 g.L^{-1} بازدارنده عصاره پنیرک ترشوندگی نمونه‌ها با استفاده از زاویه تماس آب با نمونه‌ها مورد ارزیابی گرفت. مقدار کار چسبندگی (W_A) و انرژی آزاد سطحی (γ_{SV}) با استفاده از معادله یانگ^۱ (معادله ۲۱) و نویمان^۲ (معادله ۲۲) به صورت زیر بدست می‌آید [۲۴].

که γ_{LV} کشش سطحی آب (72.8 mJ.m^{-2})، θ زاویه تماس آب و β یک ثابت (0.01247 ± 0.010) است. مقادیر زاویه ترشوندگی، کار چسبندگی و انرژی آزاد

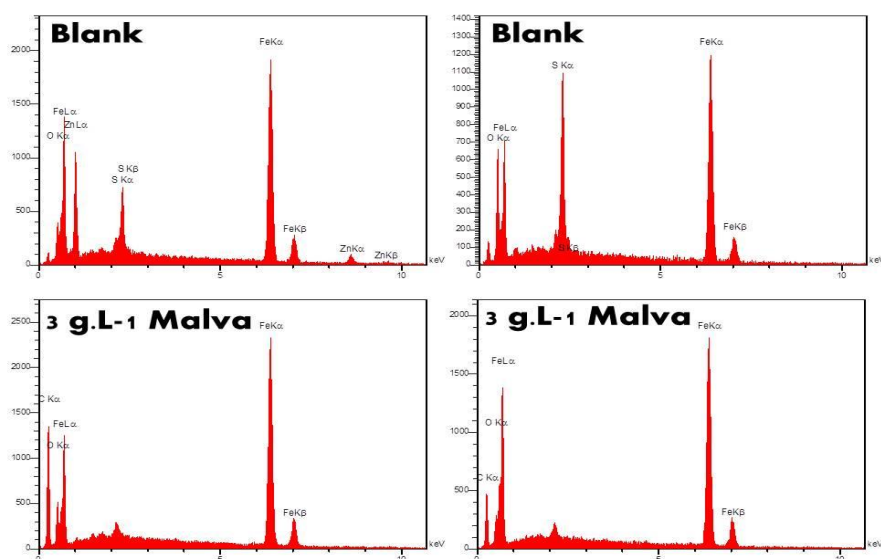
سطحی نمونه فولادی، محافظت شده و محافظت نشده در شکل ۱۱ دیده می‌شود. همانطور که دیده می‌شود در نمونه محافظت نشده زاویه تماس کاهش پیدا می‌کند و از $118.5 \pm 2.1^\circ$ برای سطح فولاد به $89.7 \pm 2.6^\circ$ برای نمونه محافظت نشده می‌رسد. در حقیقت سطح محافظت نشده در محلول اسیدی حاوی H_2S متحمل خوردگی شدید می‌شود. بنابراین، سطح به دلیل حفره‌ها و تخلخل‌های روی سطح بسیار ناهموار می‌شود. در این شرایط حباب‌های هوا در بین منافذ سطحی به دام می‌افتد و در نتیجه زاویه

¹ Young

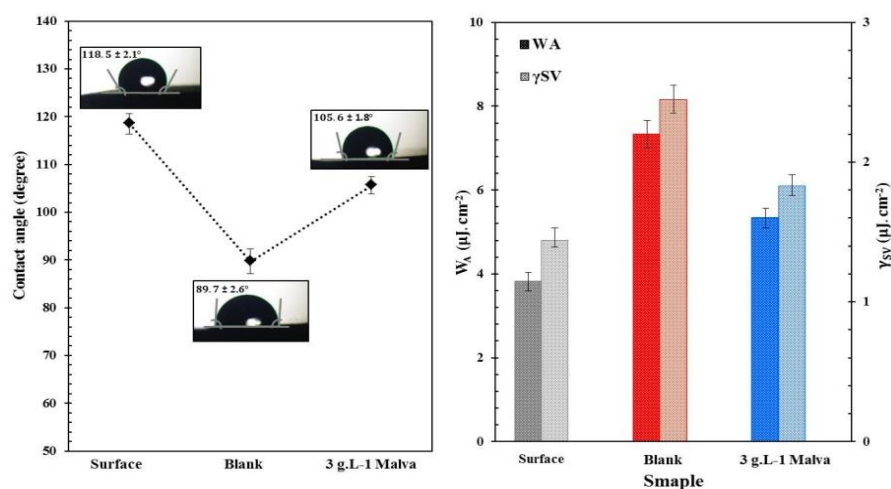
² Neumann

خوبی ثابت شده است که انرژی سطحی بالاتر در زوایای تماس کمتر به دلیل توانایی انرژی سطحی برای غلبه بر کشش سطحی است که اجازه می‌دهد قطرات آب روی سطح پهن شوند [۲۵].

تماس کمتری در نمونه بلنک ایجاد می‌شود. از طرف دیگر، لایه محافظ از عصاره پنیرک به دلیل ایجاد پیوندهای OH شرایط مناسبی برای رسیدن به زوایای کمتر از سطح فولاد فراهم می‌کند ولی این کاهش زاویه چشمگیر نیست. همچنین مقادیر W_A و γ_{SV} در نمونه بلنک و حفاظت شده در مقایسه با سطح فولاد افزایش پیدا می‌کنند. این مطلب به



شکل ۱۰- آنالیز EDS از نمونه فولادی غوطه ور در محلول اسیدی حاوی H_2S بدون و حاوی 3 g.L^{-1} بازدارنده عصاره پنیرک.



شکل ۱۱- تغییر در زاویه تماس و مقادیر W_A و γ_{SV} از سطح فولاد، نمونه فولادی غوطه ور در محلول اسیدی حاوی H_2S بدون و حاوی 3 g.L^{-1} بازدارنده عصاره پنیرک

نتیجه گیری

در این مطالعه، لایه ضد خوردگی آلی پایدار طولانی مدت با مقاومت به خوردگی $11016 \Omega.cm^2$ با افزودن $3 g.L^{-1}$ بازدارنده عصاره پنیرک در محلول اسیدی حاوی H_2S ایجاد شد. عملکرد قابل توجه کاهش خوردگی عصاره پنیرک تا ۹۸٪ کارایی بازدارندگی تا ۱۵۰ ساعت برای غلظت $3 g.L^{-1}$ بدست آمد. این نتایج در توافق با نتایج AFM و FESEM بود که در آن سطح فولاد غوطه ور شده در محلول حاوی عصاره پنیرک در مقایسه با نمونه بلنک به خوبی حفاظت شد. حفاظت از سطح با ایجاد لایه ممانعتی از طریق مکانیزم پذیرش-دهندگی الکترون انجام می شود که با آنالیزهای FT-IR و UV-vis تایید شد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از پژوهشگاه مواد و انرژی و دانشگاه بوعلی سینا جهت فراهم کردن مواد مورد آزمایش تشکر و قدردانی می کنند.

مراجع

- [1] M. E. H. N. Tehrani, P. Ghahremani, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Theoretical and experimental assessment of a green corrosion inhibitor extracted from *Malva sylvestris*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(3), 105256.
- [2] M. Vakili Azghandi, A. Davoodi, G.A. Farzi, A. Kosari, Water-base acrylic terpolymer as a corrosion inhibitor for SAE1018 in simulated sour petroleum solution in stagnant and hydrodynamic conditions, Corrosion science, 2012, 64, 44-54.
- [3] P. Bai, S. Zheng, C. Chen, Electrochemical characteristics of the early corrosion stages of API X52 steel exposed to H_2S environments, Mater Chem Phys, 2015, 149, 295-301.
- [4] Y.S. Choi, S. Netic, S. Ling, Effect of H_2S on the CO_2 corrosion of carbon steel in acidic solutions. Electrochim Acta, 2011, 56(4), 1752-1760
- [5] M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J.M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H_2SO_4 , Arab. J. Chem, 2012, 5(4), 467-474
- [6] A. Fattah-alhosseini, M. Noori, Corrosion inhibition of SAE 1018 carbon steel in H_2S and HCl solutions by lemon verbena leaves extract, Meas. J. Int. Meas, 2016, 94, 787-793
- [7] M.A. Chowdhury, M.M.S. Ahmed, N. Hossain, M.A. Islam, S. Islam, M.M. Rana, Tulsi and green tea extracts as efficient green corrosion inhibitor for the corrosion of aluminum alloy in acidic medium, Results in Engineering, 2023, 17, p.100996.
- [8] Z. Zhou, X. Min, S. Wan, J. Liu, B. Liao, X. Guo, A novel green corrosion inhibitor extracted from waste feverfew root for carbon steel in H_2SO_4 solution, Results in Engineering, 2023, 1(17), 100971.
- [9] Z. Xu, B. Tan, S. Zhang, J. Chen, W. Li, Exploring of an ecological corrosion inhibitor of wood hibiscus leaf extract for the Cu/H_2SO_4 system based on experimental study and theoretical calculations, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023, p.104686.
- [10] Q. Wang, X. Wu, H. Zheng, L. Liu, Q. Zhang, A. Zhang, Z. Yan, Y. Sun, Z. Li, X. Li, Evaluation for *Fatsia japonica* leaves extract (FJLE) as green corrosion inhibitor for carbon steel in simulated concrete pore solutions, Journal of Building Engineering, 2023, 1(63), 105568.
- [11] A. El-Asri, M.M. Rguiti, A. Jmiai, R. Oukhrib, H. Bourzi, Y. Lin, S. El. Issami, Carissa macrocarpa extract (ECM) as a new efficient and ecologically friendly corrosion inhibitor for copper in nitric acid: Experimental and theoretical approach, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023, 1(142), 104633.
- [12] B. Lin, J. Shao, C. Zhao, X. Zhou, F. He, Y. Xu, Passiflora edulis Sims peel extract as a renewable corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid solution, Journal of Molecular Liquids, 2023, 21, 121296.
- [13] A. Davoodi, M. Pakshir, M. Babaiee, G.R. Ebrahimi, Z.A comparative, H_2S corrosion study of 304L and 316L stainless steels in acidic media, Corrosion Science, 2011, 53, 399-408.
- [14] H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions, Corros. Sci, 2000, 42, 1669-1683.
- [15] X. Cheng, H. Ma, S. Chen, X. Chen, Z. Yao, Corrosion of nickel in acid solutions with hydrogen sulfide, Corros. Sci, 2000, 42, 299-31

- [16] A. Bordbar-Khiabani, S. Ebrahimi, B. Yarmand, Highly corrosion protection properties of plasma electrolytic oxidized titanium using rGO nanosheets, *Applied Surface Science*, 2019, 486, 153-165.
- [17] J. Tang, Y. Shao, J. Guo, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, The effect of H_2S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90 C, *Corrosion Science*, 2010, 30, 52(6), 2050-8.
- [18] J. Tang, Y. Shao, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, Corrosion behaviour of carbon steel in different concentrations of HCl solutions containing H_2S at 90 C, *Corros. Sci.*, 2011, 53(5), 1715-1723s
- [19] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Corros. Sci.*, 2009, 51(8), 1836-1843
- [20] A. Kosari, M. Momeni, R. Parvizi, M. Zakeri, M.H. Moayed, A. Davoodi, H. Eshghi, Theoretical and electrochemical assessment of inhibitive behavior of some thiophenol derivatives on mild steel in HCl, *Corros. Sci.*, 2011, 53(10), 3058-3067
- [21] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer, 2010
- [22] S.H. Jessima, S. Subhashini, J. Arulraj, Sunova spirulina powder as an effective environmentally friendly corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2020, 6, 1-3.
- [23] A. Solehudin, Performance of benzotriazole as corrosion inhibitors of carbon steel in chloride solution containing hydrogen sulfide, *Int. Refereed J. Eng. Sci.*, 2012, 1, 21-26
- [24] B. Ramezanzadeh, A. Ahmadi, M. Mahdavian, Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets, *Corrosion Science*, 2016, 109, 182-205.
- [25] T. C. Lee, Precipitation of bone-like apatite on anodised titanium in simulated body fluid under UV irradiation, *Surface and Coatings Technology*, 2016, 301, 20-28.