

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

نیلوفر بهرامی پناه^{۱*}، ایمان دانایی^۲، فهیمه ظهور زارعی^۳

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

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

* نویسنده مسئول: bahramipanah@pnu.ac.ir

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

چکیده

در این تحقیق، محافظت از خوردگی فولاد X۷۰ در محیط کلریدریک اسید در حضور ترکیب ۲-آمینو-۵-نیتروتیازول به عنوان بازدارنده توسط روش های پلاریزاسیون تافلی 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 باید. 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 گیس بیانگر جذب خود به خودی بازدارنده روی سطح می باشد. بررسی های ترمودینامیکی نشان داد که خوردگی فولاد X۷۰ گرمaza 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 نیترامید 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.

می‌شوند [۵ و ۶]. این روش معمولاً توسط بسیاری از محققان در مطالعات اخیر جهت توسعه روش‌های کنترل خوردگی مورد استفاده قرار گرفته است [۷، ۸ و ۹].
به دلیل حضور هترواتم‌های مختلف، پیوندهای دوگانه مزدوج، گروه‌های قطبی و حلقه‌های آروماتیک، ترکیبات آمینی و تیازولی بازدارنده بسیار مؤثر در صنایع مختلف در نظر گرفته می‌شوند [۱۰]. در بسیاری از موارد دانشمندان به طور موفقیت‌آمیز از مهار کننده‌ای برای محافظت از خوردگی آلیاژهای آهن استفاده کردند [۱۱]. بعد از آن به دلیل حفظ هزینه و نگرانی‌های زیست محیطی، شروع به استفاده از محصولات طبیعی به عنوان بازدارنده‌های دیگر کردند. انتخاب یک بازدارنده مناسب فرآیندی پیچیده است زیرا به عوامل زیادی از جمله حلالیت و واکنش‌پذیری آن با محیط خورنده بستگی دارد [۱۲ و ۱۳]. ناجور حلقه‌های آروماتیک از مهمترین مواد مورد استفاده به عنوان ترکیبات ضد خوردگی هستند و به دلیل دارا بودن مناطق فعال و گروه‌های عملکردی علاوه بر الکترون‌های π که با سطح فلز برهم کنش می‌دهند، برای تشکیل یک مانع در روش‌های 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-نیتروتیازول به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد X70 در محیط ۱ مولار کلریدریک اسید با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون تألف مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین اثرات غلظت بازدارنده و دما در قدرت بازدارنده‌گی 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 مرسم در خطوط لوله اصلی انتقال گاز در بسیاری از کشورها است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و روش‌ها

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

۱- مقدمه

خوردگی یک فرآیند الکتروشیمیایی است که توسط آن ساختارهای فلزی به تدریج از طریق انحلال آندی نابود می‌شود [۱]. فلزات و آلیاژها کاربردهای متعددی در صنعت دارند و می‌توانند در محیط‌های 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 می‌کنند و به عنوان زیر مجموعه‌هایی از فولادهای کم آلیاژ و پر استحکام دسته‌بندی می‌شوند. شکست یک خط لوله بسیار فاجعه‌انگیز بوده و ممکن است ضررها 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، می‌تواند سبب بروز خوردگی در درون لوله شود. در سطح بیرونی نیز در صورت تخرب پوشش و عملکرد نامطلوب حفاظت کاتدی احتمال بروز انواع خوردگی و تخریب لوله وجود دارد.

محلول‌های اسیدی به طور گسترده برای مقاصد مختلف در بسیاری از فرآیندهای صنعتی مانند اسیدشویی^۱ مواد پاک‌کننده رسوب اسیدی، اسیدکاری روغن و غیره استفاده می‌شود. در میان اسیدهای کلریدریک اسید در بسیاری از فرآیندهای صنعتی استفاده می‌شود. این اسید یکی از پرکاربردترین مواد برای اسیدشویی است که به شدت خورنده می‌باشد. خوردگی شدید ناشی از وجود چنین ترکیبات مهاجم یکی از مسائل مشکل‌ساز صنایع است [۲ و ۳]. یکی از مؤثرترین روش‌های جلوگیری از خوردگی در محلول‌های آبی، استفاده از ترکیبات بازدارنده خوردگی است. مواد طبیعی مختلفی تا به امروز برای حفاظت از خوردگی فلزات به عنوان بازدارنده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴]. بازدارنده‌ها ترکیبات آلی یا معدنی هستند که در غلظت‌های کم به سیستم افزوده شده و قادرند با مکانیسم‌های مختلف نرخ خوردگی را کاهش دهند و به عنوان یک روش مؤثر و مفرونه به صرفه در نظر گرفته

محلول و افت ولتاژ بین الکترود مرجع و الکترود کار در امان باشند. الکترود 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 / گالوانوستات اتولب استفاده شد. از این دستگاه جهت اعمال پتانسیل کنترل شده به الکترود کار و کنترل جریان در سل استفاده شد. قبل از هر آزمایش، الکترود کار به مدت ۳۰ دقیقه در ظرف نمونه آزمایش تاریدن به شرایط حالت پایا غوطه‌ور بود. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل با سرعت پویش 1mV/s در محلول کلریدریک اسید M ۱ ثبت شدند. مقاومت پلاریزاسیون از شبیه نمودار جریان بر حسب پتانسیل محاسبه شد. به کمک نرم افزار نووا^۱داده‌ها تحلیل شدند. به منظور به دست آوردن نتایج دقیق، هر آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شدند.

۳ - نتایج و بحث

در این پژوهش، اثربازدارنده ۲- آمینو - ۵ - نیتروتیازول بر روی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید M 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 M در حضور بازدارنده ۲- آمینو - ۵ - نیتروتیازول با غلظت‌های گوناگون (M ۰/۰۰۱ - ۰/۰۰۰۱) و در غیاب بازدارنده در دمای 25°C با سرعت پویش 1mV/s ثبت شدند (شکل ۲).

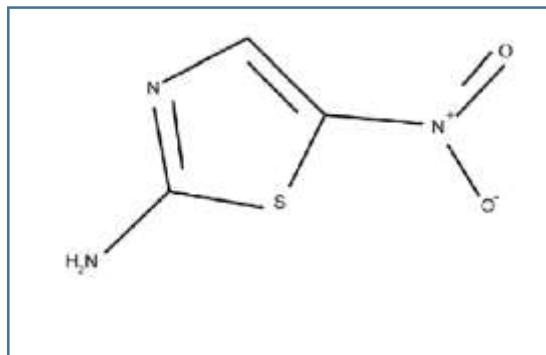
کلیه مواد شیمیایی مصرفی در این تحقیق (به جز ۲- آمینو - ۵ - نیتروتیازول) از شرکت مرک آلمان تهیه شد و بدون خالص‌سازی استفاده شدند.

از ۲- آمینو - ۵ - نیتروتیازول به عنوان بازدارنده آلی به صورت تجاری استفاده شد (شکل ۱). از محلول کلریدریک اسید M به عنوان محلول الکتروولیت استفاده شد. از مزایای ترکیبات نیترامید 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 - نیتروتیازول 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 - الکترود کار

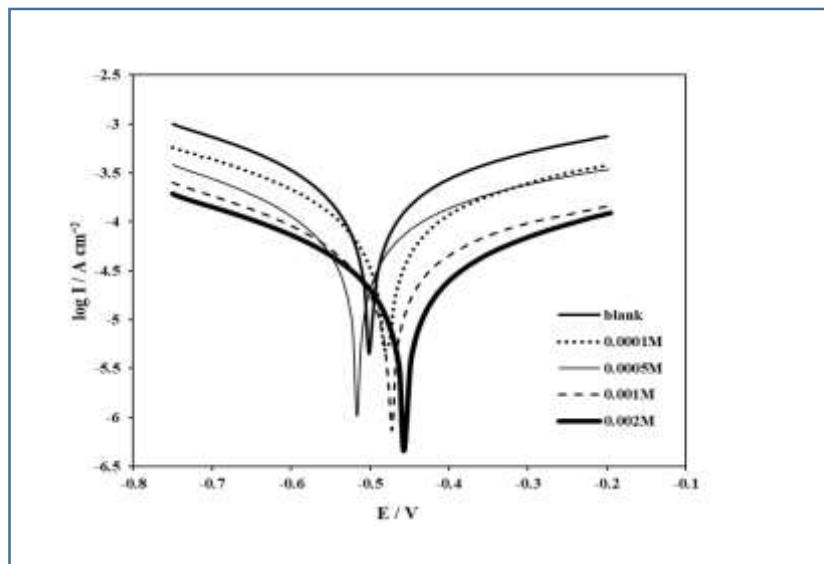
این تحقیق الکترود فولاد کاربردی خط لوله مدل API X۷۰ به صورت تجاری تهیه شده است. الکترود مکعبی پس از برش به قطعات کوچک در رزین اپوکسی مانت می‌شود تا سطح الکترود جهت آزمایش به مساحت 1 cm^2 شود. سطح الکترودها قبل از انجام هر آزمایش با استفاده از کاغذ سمباده نرم شماره ۲۰۰۰ و پودر آلمینا به طور کامل صیقل داده شد و با استون و آب مقطر شسته و در نهایت خشک شد. در این پژوهش سیستم سه الکترودی الکتروشیمیایی شامل الکترود کار فولاد X۷۰، الکترود کمکی پلاتین و الکترود مرجع نقره / نقره کلرید برقرار شد. الکترود مرجع تا حد امکان به الکترود کار نزدیک قرار داده شد تا نتایج از اثرات مقاومت جبران ناپذیر



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

جدول ۱ - درصد وزنی عناصر موجود در فولاد API X70

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



شکل ۲ - منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد X70 محلول کلرید ریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده با غلظت‌های مختلف در دمای ۲۵°C سرعت پویش: ۰.۱mV/s

طوری که C_R نرخ خوردگی بر حسب I_{corr} ، mpy بر حسب $\frac{\text{mmg}}{\mu\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{year}}$ ، ثابت k_1 مقدار $3/27 \times 10^{-3}$ بر حسب ρ دانسته بر حسب $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ هستند. کسر پوشانندگی 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.

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

در این معادله I_{corr}^0 دانسته 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.

$$\text{IE\%} = \times 100 \quad (3)$$

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

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

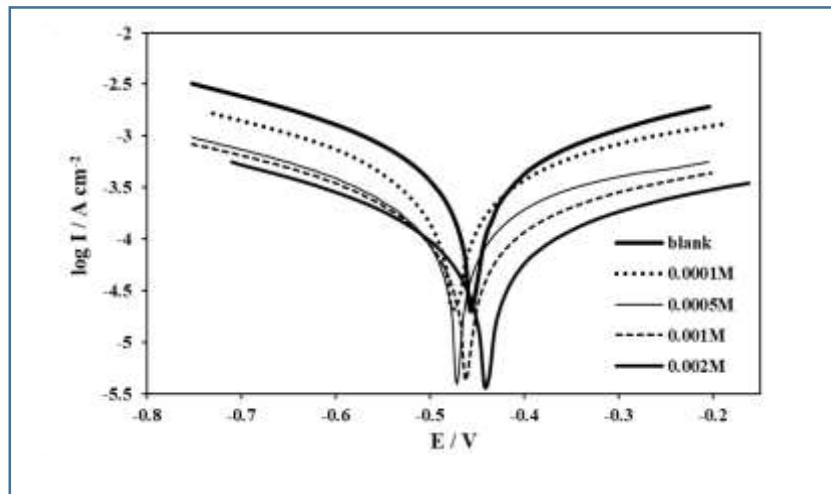
به طوری که I_{corr} بر حسب A/cm^2 است.

همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود بیشترین راندمان بازدارندگی برابر 90% در غلظت 0.002 در دمای 25°C مشاهده می‌شود. نمودارهای پلاریزاسیون تافل فولاد محلول X70 در محلول کلریدریک اسید 1M در غیاب و حضور بازدارنده با غلظت‌های مختلف در دمای 45°C نیز ثبت شدند (شکل ۳).

در جدول‌های (۲) تا (۴)، پارامترهای الکتروشیمیابی خوردگی از جمله پتانسیل خوردگی (E_{corr} ، دانسته جریان خوردگی (I_{corr} ، نرخ خوردگی (C_R ، شبیه‌های کاتدی و آندی تافل (β_c و β_a ، مقاومت پلاریزاسیون (R_P ، کسر پوشانندگی سطح جاذب (θ) و راندمان بازدارندگی (IE) نشان داده شده است که از برونو یا بخطوط تافل به دست آمده‌اند.

واکنش آندی و کاتدی خوردگی الکترود با افزایش غلظت بازدارنده کاهش می‌یابند. افزودن بازدارنده باعث کاهش انحلال آندی فلز و همچنین به تأخیر افتادن واکنش احیای هیدروژن می‌شود. دانسته جریان خوردگی تمایل فولاد را برای خوردگی نشان می‌دهد. با افزایش غلظت بازدارنده، دانسته جریان و نرخ خوردگی کاهش یافته ولی مقاومت و راندمان افزایش می‌یابد که نشان دهنده جذب بیشتر بازدارنده روی سطح و پوشش گستردہ‌تر سطح است [۱۸]. بازدهی بازدارنده با افزایش غلظت افزایش می‌یابد که نشان دهنده جذب بیشتر مولکول‌های بازدارنده روی سطح و در نتیجه پوشش گستردہ‌تر سطح می‌شود. روند مشخصی در تغییرات پتانسیل خوردگی وجود ندارد که نشان دهنده 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.

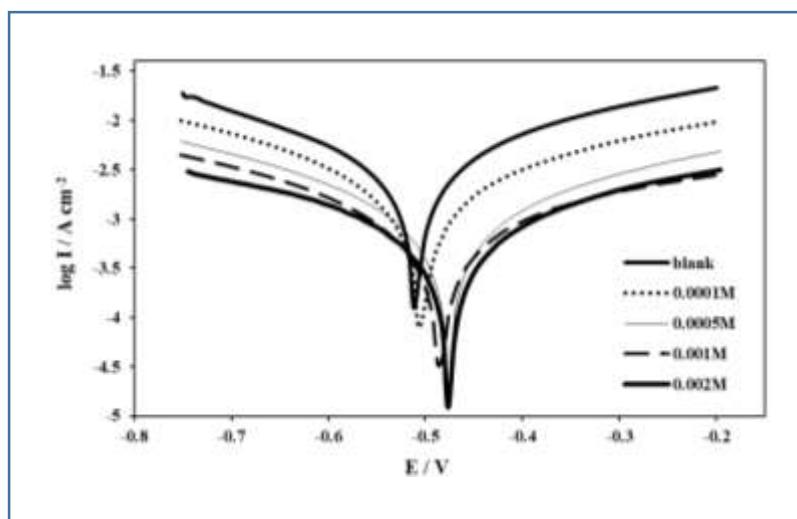
$$C_R = k_1 \frac{I_{corr}}{\rho} \times EW \quad (1)$$



شکل ۳ - منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده در دمای ۴۵ °C سرعت پویش: 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} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-E _{corr} (mV)	-β _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 پویش: ۱mV/s.

جدول ۴ - پارامترهای پلاریزاسیون تافل فولاد X70 در محلول کلریدریک اسید M۱ در غیاب و حضور بازدارنده در دمای ۶۵°C.

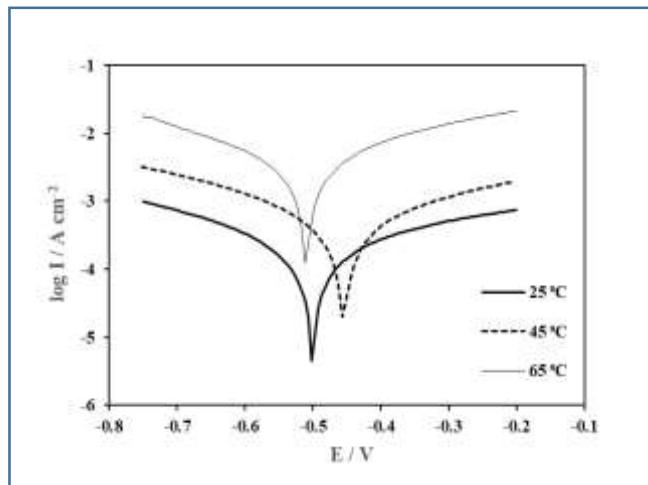
C (M)	I _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-E _{corr} (mV)	-β _C (mV/dec)	β _a (mV/dec)	C _R (mpy)	R _P (Ωcm^2)	θ	%IE
Blank	۱۶۲۰	۵۱۱/۱	۱۶۰/۲	۱۵۳/۲	۱۶/۸۳	۲۱۶/۶	-	-
۰/۰۰۰۱	۱۱۷۰	۵۰۴/۰	۱۴۸/۰	۱۵۶/۳	۱۲/۱۵	۴۳۲	۰/۲۷	۲۷
۰/۰۰۰۵	۶۷۶	۴۷۴/۷	۱۴۵/۵	۱۴۹/۹	۷/۰۲	۸۵۰	۰/۵۸	۵۸
۰/۰۰۱	۴۵۷	۴۸۰/۷	۱۴۷/۶	۱۵۶/۹	۴/۷۴	۱۱۰۹	۰/۷۱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

بازدارنده در محلول کلریدریک اسید M۱ و جذب آن بر روی فولاد، دانسیته جریان خوردگی کاهش ولی راندمان بازدارندگی افزایش می‌یابد. افزایش مقاومت پلاریزاسیون نشان می‌دهد بازدارنده مکان‌های فعل را مسدود می‌کند و روی سطح فلز جذب شده است تا بتواند میزان خوردگی را مهار کند.

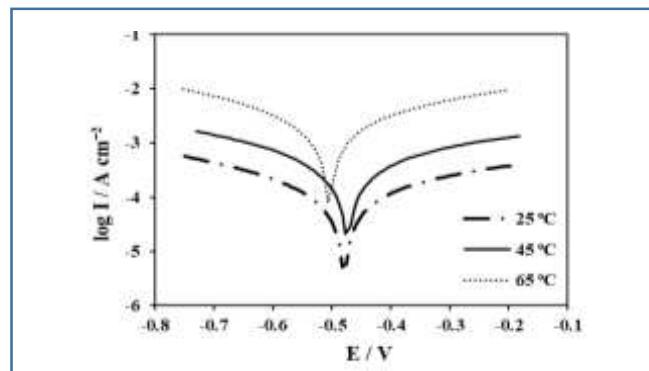
نتایج به دست آمده از جدول (۴) در جدول (۲) تا (۴) نشان می‌دهد که بیشترین بازدارندگی مربوط به بیشترین غلظت بازدارنده است. اثر دما بر میزان خوردگی فولاد X70 در حضور و غیاب بازدارنده در دمای ۲۵°C، ۴۵°C و ۶۵°C در شکل‌های (۵) و (۶) نشان داده شده است.

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 افزایش 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 X70 در محلول کلریدریک اسید M۱ در غیاب بازدارنده در دمای ۲۵°C، ۴۵°C و ۶۵°C.



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون تافل فولاد X۷۰ در حضور بازدارنده با غلظت ۱۰/۰۰۰۱ مولار در دماهای ۲۵°C و ۴۵ و ۶۵°C.

مطالعات ترمودینامیکی می‌تواند به ما در شناخت هر چه بیشتر فرآیند جذب و در نتیجه به کارگیری تمهداتی برای افزایش راندمان جذب کمک کند. پارامترهای ترمودینامیکی، منعکس کننده امکان پذیری و خود به خود بودن فرآیندها، گرمگیر یا گرمaza بودن واکنش و تغییرات آنتروپی در طی عمل جذب است.

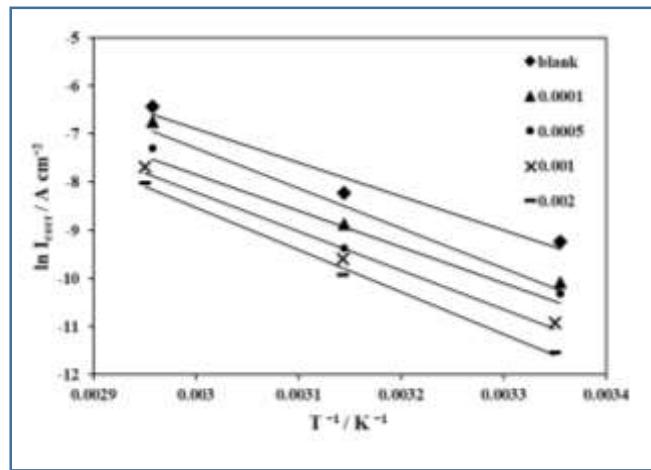
معادله آربیوس (۵) نشان‌دهنده وابستگی دانسیته جریان خوردگی به دمای مطلق T است، که در آن I_{corr} دانسیته جریان خوردگی، انرژی فعال‌سازی E_a ، ثابت جهانی گازها R و فاکتور پیش نمایی است [۲۲].

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

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

مقایسه شکل (۵) و (۶) نشان می‌دهد که در حضور بازدارنده با 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 شبکه آندی و کاتدی تغییر چندانی ندارد و این نشان دهنده این است که مکانیسم از نوع مختلط است. در مطرحی 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 دما در محلول کلریدریک اسید ۱M در غیاب و حضور بازدارنده با غلظت‌های مختلف.

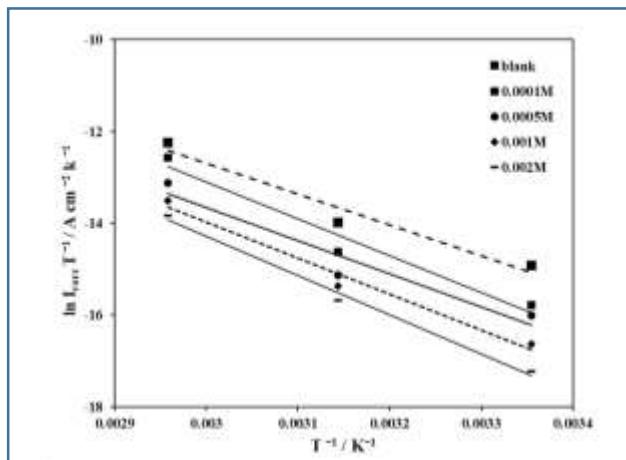
منحنی تغییرات $\ln(I_{corr}/T)$ بر حسب $1/T$ در شکل (۸) نشان داده شده است. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی ΔS_a° , ΔH_a° و ΔG_a° با استفاده از شبیه خط و عرض از مبدأ شکل (۸) و رابطه (۶) محاسبه شد و در جدول (۵) خلاصه شد.

مقادیر مثبت ΔH_a° به این معنی است که واکنش انحلال یک فرآیند گرمگیر است [۲۳]. مقادیر منفی آنتروپی ΔS_a° نشان‌دهنده آن است که تبدیل واکنش‌دهنده‌ها به ترکیبات حالت گذرا منجر به کاهش بی‌نظمی می‌شود و نشان‌دهنده تجمعی بودن فرآیند و همچنین فرآیند جذب بازدارنده است. مقادیر مثبت ΔG_a° نشان‌دهنده غیرخود به خودی بودن جذب است [۲۴ و ۲۵].

اگر انرژی فعال سازی در حضور بازدارنده در مقایسه با محلول بدون بازدارنده پایین‌تر شود، به طور معمول نشان‌دهنده جذب شیمیایی است و اگر E_a در حضور بازدارنده نسبت به محلول فاقد بازدارنده بالاتر شود نشان‌دهنده جذب فیزیکی است. در نتیجه، با توجه به مقادیر E_a در جدول (۵)، مقدار محاسبه شده در غیاب بازدارنده برابر با $58/29 \text{ kJ/mol}$ به دست آمد که نشان‌دهنده این است که جذب از نوع فیزیکی می‌باشد. آنتروپی (ΔS_a°) و آنتالپی فعال سازی (ΔH_a°) حالت گذار در رابطه (۶) محاسبه شده است.

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

به طوری که در آن h ثابت پلاتک و N عدد آوگادرو است.



شکل ۸ - نمودار تغییرات لگاریتم دانسیته جریان خوردگی به دما در محلول کلریدریک اسید M۱ در غیاب و حضور بازدارنده با غلظت‌های مختلف.

جدول ۵ - پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از خوردگی فولاد X70 در محلول کلریدریک اسید M۱.

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	58/29	55/67	135/50	96/07	98/75	101/46
0/0001	69/22	66/60	106/14	98/23	100/36	102/48
0/0005	62/49	59/87	130/93	98/88	101/50	104/12
0/001	67/04	64/89	118/53	100/21	102/58	104/95
0/002	72/99	70/80	103/34	101/60	103/67	105/73

نیست، درنتیجه، 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، سیپس، تمکین، فرونديچ و فلوری - هاگیتز بازاش 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-نیتروتیازول را می‌توان با همدماهای جذب لانگمویر توضیح داد.

رابطه همدماهای لانگمویر^۱ رابطه کسر پوشانندگی با غلظت بازدارنده توسط معادله (۷) بیان می‌شود [۲۸ و ۲۹].

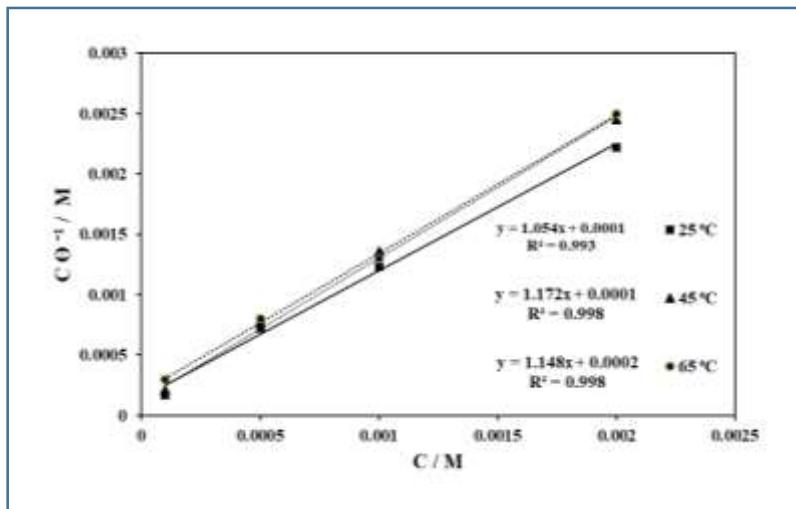
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_L} + C \quad (7)$$

که در آن C غلظت تعادلی بازدارنده، θ کسر پوشانندگی و K_L ثابت تعادل جذب لانگمویر است. نمودار C/θ بر حسب C در دماهای (25°C ، 45 و 65°C) مختلف رسم شده است که شب خط نزدیک به یک است (شکل ۹). در همدماهای 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 افعالی بین گونههای جذب وجود ندارد [۲۵].

۳- ۳- همدماهای جذب سطحی و مدل‌های همدما

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، همدماهای جذب سطحی است که نوع جذب (شیمیایی یا فیزیکی) را بیان می‌کند و مکانیزم بازدارندگی را شناسایی می‌کند [۲۶].

همدمماهای جذب غالباً رابطه بین میزان غلظت بازدارنده در محلول با میزان کسری از سطح که توسط مولکولهای بازدارنده اشغال شده (کسر پوشانندگی) است برقرار می‌کند. اهمیت همدماها در این مسئله است که آن‌ها با محاسبه انرژی آزاد جذب می‌توانند نوع جذب بازدارنده ببروی سطح (فیزیکی یا شیمیایی) و همچنین میزان گرمای جذب را تعیین نمایند. هدمداهای مختلفی برای ایجاد یک رابطه بین غلظت بازدارنده و کسر پوشانندگی سطح ارائه شده‌اند. تفاوت اصلی هدمداهای موجود بیشتر به فرضیات آن‌ها دربرقراری ارتباط بین غلظت بازدارنده و درصد کسر پوشانندگی سطح برمی‌گردد [۲۶ و ۲۷]. فرض هدمماهای 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 هیچ گونه تغییری در گرمای جذب با عوض شدن مکان جذب حاصل نشود. همان‌طور که ذکر شد، در این هدمما 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 پلی‌کریستالین و وجود مرز دانه‌ها یکنواخت



شکل ۹- نمودار همدماهی لاتگمویر روی فولاد X70 در حضور بازدارنده با غلظت‌های مختلف در دماهای ۴۵، ۲۵ و ۶۵°C

شیمیابی) 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 X70 از طریق هر دو نوع جذب فیزیکی و شیمیابی، صورت می‌گیرد. از نظر ترمودینامیکی، ΔG_{ads}° به آنتروپی استاندارد و آنالپی 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 شبیه خط نمودار وانت - هوف (نمودار تغییرات $\ln K_{ads}$ بر حسب $1/T$) مقدار ΔH_{ads}° - و از عرض از مبدأ آن مقدار ΔS_{ads}° [۱۰] 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 شیمیابی نسبت داده شده است، در حالیکه جذب گرمایزا ($\Delta H_{ads}^\circ < 0$)

مقدار K_L با استفاده از عرض از مبدأ شکل (۹) در دماهای ۴۵، ۲۵ و ۶۵°C L/mol ۱۰۰۰، ۱۰۰۰۰، ۵۰۰۰ 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]:

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

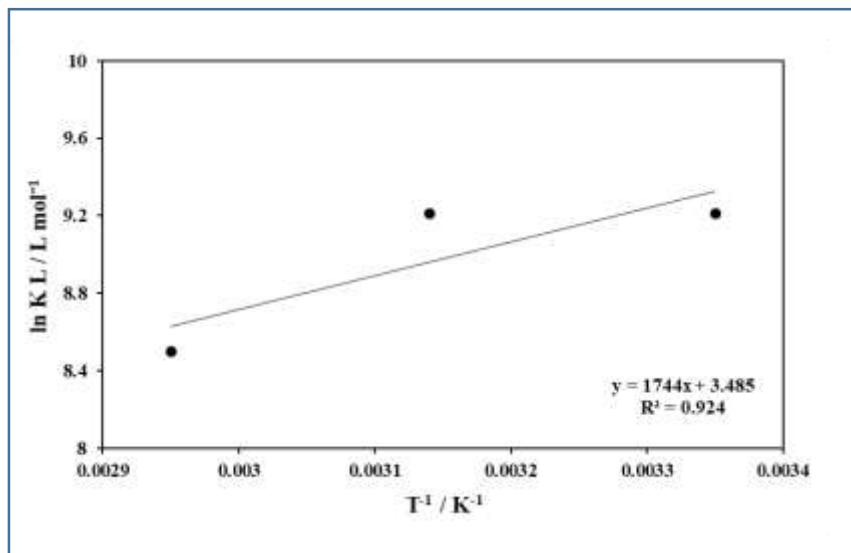
به طوری که در آن R ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق و ۵۵/۵ غلظت یک مول آب در یک لیتر محلول بر حسب مولار است [۳۱]. مقادیر ΔG_{ads}° در جدول (۶) خلاصه شده است. مقدار بالای ثابت تعادل جذب نشان دهنده توئایی جذب بالای بازدارنده بر روی سطح فولاد است. علامت منفی ΔG_{ads}° نشان دهنده خود به خودی بودن جذب و مقادیر آن نشان دهنده وجود جذب فیزیکی است. به طور کلی، مقادیر ΔG_{ads}° تا -20 kJ/mol - تعامل الکترواستاتیکی بین فلز باردار و مولکولهای باردار (جذب فیزیکی) را نشان می‌دهد [۲۰]. در حالی که در مقادیر -40 kJ/mol - و کمتر به معنی اشتراک گذاری 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 پوشانندگی 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 گرمایش 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 X70 در محلول کلریدریک اسید 1M .

جدول ۶ - پارامترهای ترمودینامیکی جذب بازدارنده روی فولاد X70 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)	(°C)
وانت - هوف	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۳۲/۷۲	۲۵
گیس هلمولتر	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۱۶/۴۱	۲۵
وانت - هوف	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۳۴/۹۲	۴۵
گیس هلمولتر	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۱۷/۶۵	۴۵
وانت - هوف	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۳۵/۱۶	۶۵
گیس هلمولتر	۶۲/۲۶	۱۴/۴۷	۱۹/۰۲	۶۵

است که از ضریب رگرسیون مدل لانگمویر کوچک‌تر است.
این مسئله نشان‌دهنده این است که جذب بازدارنده از مدل فروندلیج پیروی نمی‌کند.

در همدمای فلوری - هاگینز مدل خطی معادله به صورت رابطه (۱۳) است:

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

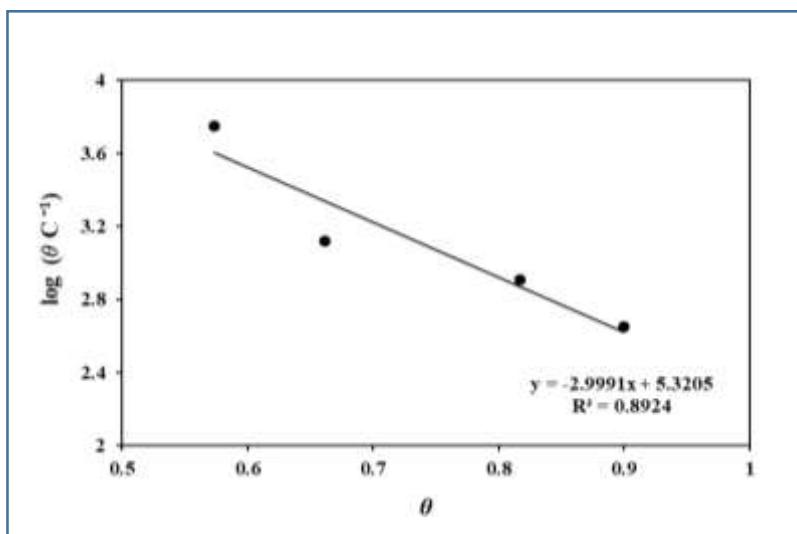
مقدار عرض از مبدأ شکل (۱۳) برابر با مقدار $2/33$ به دست آمده است و K_{FH} با استفاده از عرض از مبدأ $0/42$ است. مقدار ضریب رگرسیون خطی R^2 طبق مدل فلوری - هاگینز به کمک معادله خط نمودار (۱۳) برابر با $0/813$ به دست آمد که از ضریب رگرسیون مدل لانگمویر کم‌تر است. در نتیجه، همدمای فلوری - هاگینز قادر به توصیف تغییرات در غلظت‌های کم بازدارنده نیست.

مقدار عرض از مبدأ شکل (۱۱) برابر با مقدار $5/32$ به دست آمده و مقدار K_F با استفاده از عرض از مبدأ $0/18$ است. مقدار ضریب رگرسیون خطی R^2 طبق مدل تمکین برابر $0/892$ است. با توجه به این مسئله، جذب بازدارنده به کاررفته در این پژوهش از مدل تمکین پیروی نمی‌کند.

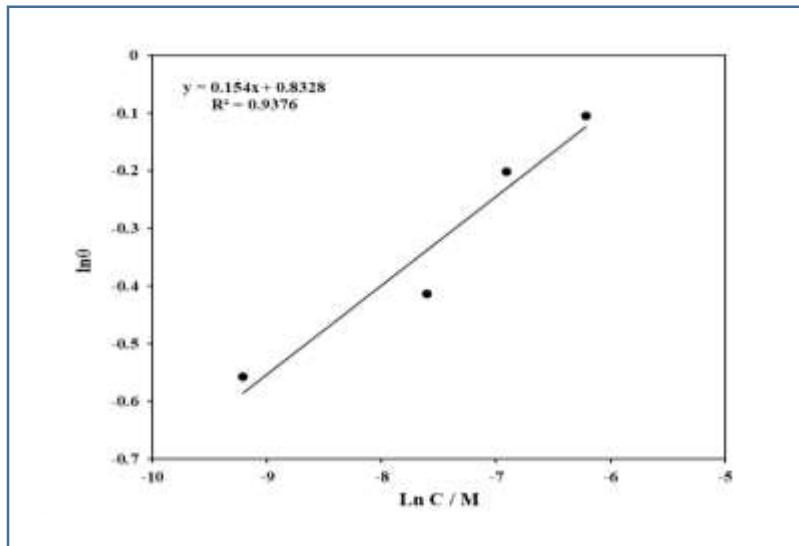
مدل جذب فروندلیج با افزودن فرض توزیع نمایی انرژی جذب به معادله لانگمویر به دست می‌آید. شکل خطی آن به صورت معادله (۱۲) است که در آن K_F ثابت جذب فروندلیج و n نشان‌دهنده میزان جذب است [۳۵].

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

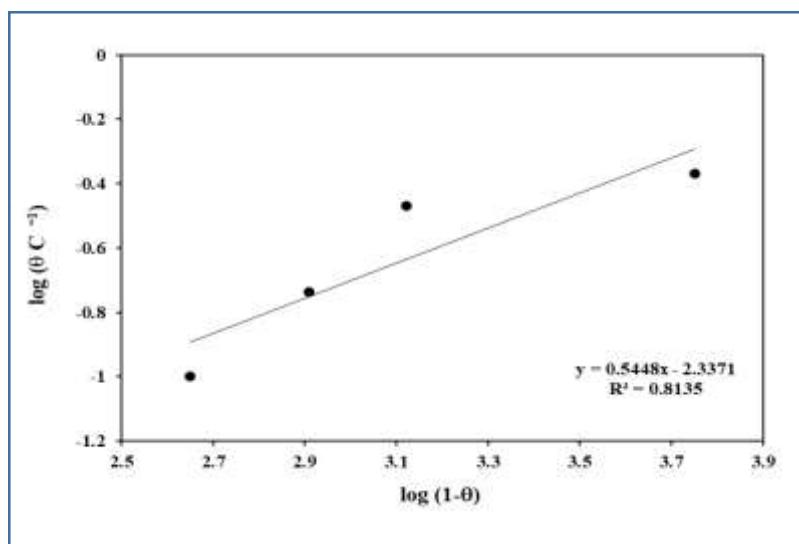
مقدار عرض از مبدأ شکل (۱۲) برابر با مقدار $0/83$ به دست آمده و K_F با استفاده از عرض از مبدأ $0/120$ است. همچنین، مقدار ضریب رگرسیون خطی R^2 طبق این مدل برابر $0/937$ است.



شکل ۱۱ - نمودار همدمای جذب تمکین بر روی فولاد X70 در محلول کلریدریک اسید ۱M در غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای 25°C



شکل ۱۲- نمودار همدماهی جذب فرونديچ بر روی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید M۱ در غلظت‌های مختلف بازدارنده در 25°C



شکل ۱۳- نمودار همدماهی جذب فلوری - هاگینز بر روی فولاد X۷۰ در محلول کلریدریک اسید M۱ در غلظت‌های مختلف بازدارنده در 25°C .

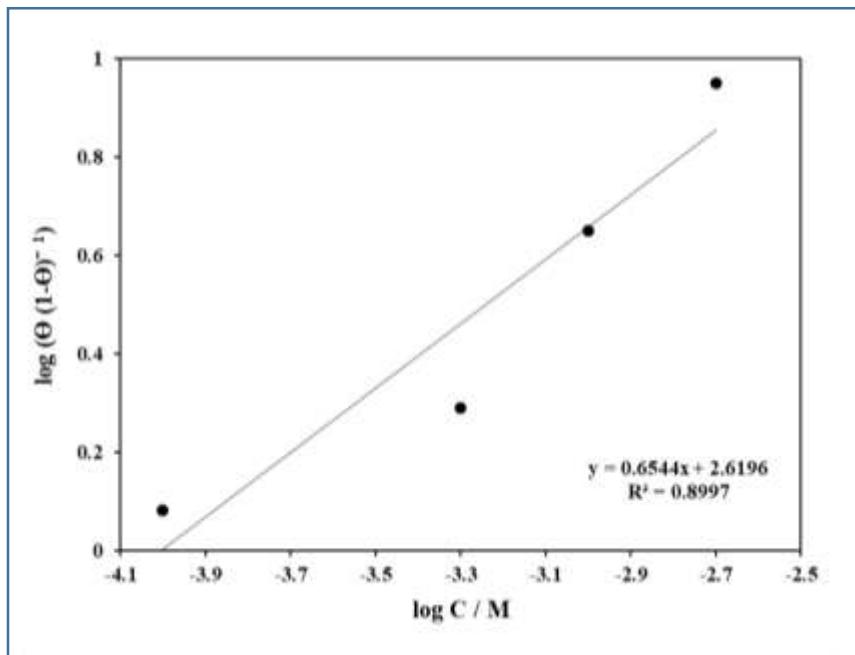
دست آمده است که پایین‌تر بودن مقدار R^* از این مقدار در مدل لانگمویر نشان می‌دهد که جذب از مدل سپیس پیروی نمی‌کند.

با بررسی و مقایسه پنج همدماهی مختلف در جذب بازدارنده ۲-آمینو - ۵- نیتروتیازول بروی فولاد X۷۰ مشخص شد که براساس ضریب رگرسیون R^* ، همدماهی لانگمویر برآش بهتری به داده‌ها نسبت به سایر همدماهای دارد.

همدماهی سپیس به صورت رابطه (۱۴) است:

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

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 همدماهی سپیس مقدار ضریب رگرسیون برابر ۰/۸۹۹ به



شکل ۱۴ - نمودار همدمای جذب سپس بر روی فولاد X70 در محلول کلریدریک اسید ۱M در غلظت‌های مختلف بازدارنده در دمای ۲۵ °C.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق ترکیب ۲- آمینو - ۵- نیتروتیازول در محلول کلریدریک اسید ۱M اثر بازدارنده‌ای مناسبی را برای خوردگی فولاد نشان داد. با افزایش غلظت بازدارنده ۲- آمینو - ۵- نیتروتیازول و جذب آن بر روی فولاد X70، دانسته جریان خوردگی کاهش و راندمان بازدارندگی افزایش می‌یابد. با افزایش دما، دانسته جریان خوردگی فولاد X70 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 نیترامید تیازولی در محیط اسیدی از خوردگی فولاد توسط هر دو فرآیند جذب فیزیکی و شیمیایی جلوگیری می‌کند. جذب این بازدارنده بر روی سطح فولاد توسط یک فرآیند گرمaza و خود به خود جذب می‌کند. پارامترهای جذب ترمودینامیکی نشان داد که این بازدارنده بر سطح فولاد توسط یک 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, Motamed, 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.
- [۲۱] علیرضا حسین زاده، ایمان دانایی، محمدحسین مداھی، بررسی اثرات بازدارندگی خوردنگی دو مشتق تیازولی برآلیاژ فولاد در اسید کلیدریک، 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. Elkadiiri, 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. Lagrenée, 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 by4-{[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. میری‌نژاد، م. ارزیابی اثربارندگی دی اتیلن گلایکول بر روی خوردگی فولاد A105 در محیط آب دریا و HCl نشریه شیمی کاربردی-دانشگاه سمنان، شماره ۴۰، ۱۳۹۵، صفحه ۱۴۹-۱۶۴.
- [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. Badiea, 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, Über die adsorption in lasugen, Zeitschrift, Fur Physikalische Chemie, Vol. 57, 1906, Pp. 385-470.