

بررسی کاربرد پروب کلوین روبشی (SKP) در ارزیابی کارایی بازدارنده‌های خوردگی بر پایه‌ی نمک‌های آمونیوم برای کنترل خوردگی فولاد در محیط ترش

اسمعیل اکبری نژاد^{۱*}، دانیال ایروانی^۲، علی شفیع‌زاده اسفندآبادی^۳، ناصر اسمعیلی^۴

^۱ استادیار، گروه پژوهشی پوشش، پردیس انرژی و محیط زیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

^۲ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

^۳ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه‌نصیرالدین طوسی، تهران

^۴ استادیار، گروه پژوهشی الکتروشیمی و بازدارنده، پردیس انرژی و محیط زیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

* نویسنده مسئول: akbarinezhade@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

چکیده

پروب کلوین روبشی (SKP) یک روش غیرمخرب و بدون تماس برای بررسی سطح است که به‌طور گسترده در ارزیابی عملکرد بازدارنده‌های خوردگی، بررسی مکانیسم بازدارندگی، تعیین غلظت بهینه و ارزیابی اثربخشی بازدارنده‌ها در محیط‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش، بر اساس اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل تماسی (CPD) بین سطح نمونه و الکتروود مرجع، اطلاعاتی در مورد رفتار الکتروشیمیایی سطح ارائه می‌دهد. با استفاده از روش SKP و مقایسه نتایج آن با آزمون‌های الکتروشیمیایی نظیر طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP)، به درک جامع‌تری از فرآیند خوردگی می‌توان دست یافت. در این پژوهش، رفتار بازدارندگی نمک‌های چهارتایی آمونیوم (QAS) از خوردگی فولاد آلیاژی X65 در محیط ترش (H_2S) و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، با استفاده از روش‌های EIS و PDP مورد بررسی قرار گرفت، سپس نتایج این بررسی‌ها با پروب کلوین روبشی مورد تأیید قرار گرفت.

کلیدواژه: پروب کلوین روبشی، بازدارنده‌های خوردگی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

Investigating the Use of Scanning Kelvin Probe (SKP) in Evaluating the Effectiveness of Ammonium-Based Corrosion Inhibitors to Control Steel Corrosion in the Sour Media

E. Akbarinezhad ^{1*}, D. Iravani ², A. Sh. Esfandabadi ³, N. Esmaili ⁴

¹Assistant Professor, Coating Research Group, Faculty of Energy and Environment, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran

²MS.c., Chemical Engineering Group, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

³MSC., Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran

⁴Assistant Professor, Electrochemistry and Inhibitors Research Group, Faculty of Energy and Environment, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran

* **Corresponding Author:** akbarinezhade@ripi.ir

Submission: 2023, 03, 21 **Acceptance:** 2023, 07, 22

Abstract

The scanning Kelvin probe (SKP) is a non-destructive and non-contact method for surface inspection, which is widely used in evaluating the performance of corrosion inhibitors, investigating the mechanism of inhibition, determining the optimal concentration, and evaluating the effectiveness of inhibitors in different environments. This method provides information about the electrochemical behavior of the surface based on the measurement of the contact potential difference (CPD) between the sample surface and the reference electrode. A more comprehensive understanding of the corrosion process can be achieved by using the SKP method and comparing its results with electrochemical measurements such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization (PDP). In this research, the inhibition behavior of quaternary ammonium salts (QAS) against the corrosion of X65 carbon steel in the sour environment (H₂S) at 60 °C was investigated using EIS and PDP tests, then the results were confirmed with the scanning Kelvin probe.

Keywords: SKP, Corrosion inhibitors, EIS, PDP.

۱- مقدمه

روش پروب کلون روبشی^۱ (SKP)، مبتنی بر آزمایش‌های خازن با صفحات موازی است که توسط لرد کلون در سال ۱۸۹۸ میلادی انجام شد. در دهه ۱۹۳۰ میلادی، ویلیام زیسمن مطالعاتی بر اساس فعالیت‌های لرد کلون، به منظور توسعه روشی جهت اندازه‌گیری تفاوت پتانسیل تماس فلزات غیرمشابه انجام داد [۱]. در این روش، اختلاف پتانسیل بین نوک ارتعاشی و نمونه رسانا، از طریق اندازه‌گیری جریان AC اندازه‌گیری می‌گردد. اختلاف پتانسیل تماسی^۲ (CPD) بین نوک رسانا و نمونه، پتانسیل ولتا^۳ نامیده و با توجه به رابطه رابطه (۱) تعریف می‌شود [۲].

$$\text{Voltpotential} = \frac{\Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{sample}}}{-e} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که Φ تابع کار و e میزان شارژ الکترون است. تابع کار مقدار انرژی لازم برای جدا کردن یک الکترون از نمونه به موقعیتی خارج از آن است تا اثر نیروهای اتمی از بین رود. با دستیابی به تابع کار سطح مورد نظر که مشخص کننده خواص ترکیب سطح و همچنین حالت‌های الکتریکی در سطوح جامد می‌باشد، نقشه پتانسیل سطح قابل رسم شدن است. در شکل ۱، تغییرات در سطح نمونه و نوک روبشگر در طول اندازه‌گیری نشان داده شده است. در اتصال الکتریکی نوک و نمونه، بار الکتریکی و به پیروی از آن یک خازن با صفحات موازی تشکیل می‌شود، بنابراین پس از اعمال پتانسیل پشتیبان، این شارژ خالی و نمونه به موقعیت اولیه خود باز می‌گردد. با توجه به اینکه نوک دستگاه و نمونه غیرهم جنس هستند، هر جزء در ابتدا سطح فرمی مجزایی دارد. هنگامی که اتصال الکتریکی بین دو قسمت اشاره شده برقرار می‌شود، جریان الکترون در جهت تراز فرمی پایین به بالا رخ می‌دهد، که باعث ایجاد تعادل بین نوک و نمونه می‌گردد. علاوه بر این، اختلاف پتانسیل تماسی (V_c) میان نوک و نمونه نیز ایجاد می‌شود [۳-۷].

با ارتعاش نوک، عمود بر نمونه، فاصله کاوشگر تا نمونه تغییر پیدا می‌کند و جریان سینوسی ایجاد می‌شود. موج سینوسی

به دست آمده از طریق تقویت کننده به جریان مستقیم تبدیل می‌شود. به طور معمول کاربر باید مقدار فاز مرجع صحیح مورد استفاده توسط تقویت کننده را انتخاب کند. هنگامی که پتانسیل تعیین شد، با اعمال یک پتانسیل خارجی به اسم پتانسیل پشتیبان^۴ (V_b) بار بین نوک و نمونه را تخلیه می‌شود، که در این حالت V_b برابر با $-V_c$ است. در شکل ۲ شماتیک کلی دستگاه پروب کلون روبشی قابل مشاهده است [۳-۷].

قطر نوک کاوشگر، از جمله مهمترین عوامل موثر در روش پروب کلون روبشی می‌باشد، به طوری که با کاهش قطر نوک، وضوح تصویر به دست آمده بیشتر می‌شود. عامل تأثیرگذار دیگر بر وضوح نتایج، جنس نوک است. نوک‌های تجاری از جنس تنگستن هستند، اگرچه از سایر مواد نظیر پلاتین، مس و طلا نیز در تهیه نوک دستگاه استفاده می‌شود. همچنین، فاصله نوک کاوشگر تا نمونه بر اندازه‌گیری نهایی تأثیر می‌گذارد. از کاربردهای این روش می‌توان به بررسی فرآیند خوردگی، تأثیر بازدارنده‌های خوردگی بر پتانسیل سطح فلز، خوردگی فلز در حضور پوشش‌های غیرفلزی (پلیمری) و لایه‌های عایق، اثر لایه نازک روی سطوح در فرآیندهای الکتروشیمیایی و مطالعه پتانسیل سطحی نواحی جوش اشاره نمود [۲، ۴ و ۸ و ۹].

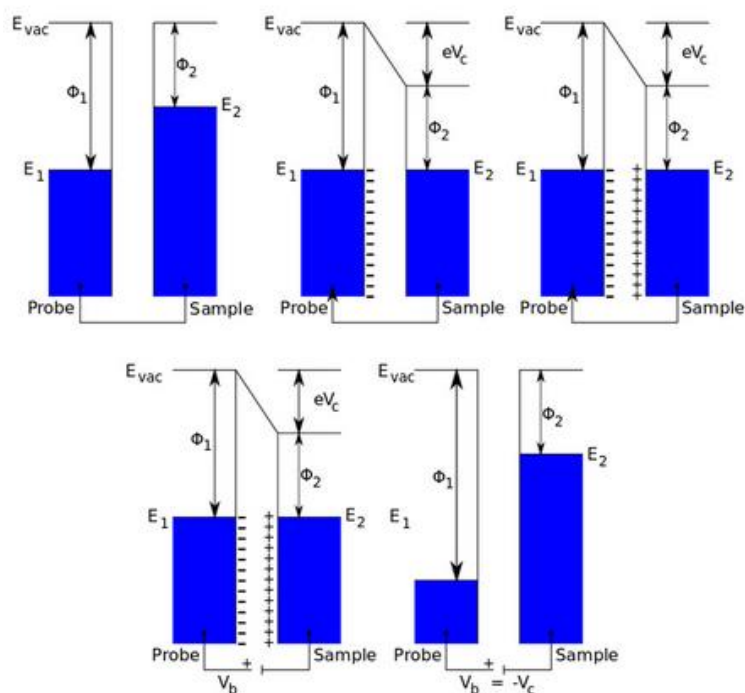
از آنجایی که پتانسیل اندازه‌گیری شده توسط پروب کلون روبشی به طور مستقیم با پتانسیل خوردگی یک ماده متناسب است، بررسی و تحقیق در زمینه خوردگی، با بررسی این پتانسیل امکان پذیر است. ژاتنگ و همکاران [۱۰]، در زمینه پوشش‌ها، یک ناحیه خراشیده در پوشش پلیمری خود ترمیم شونده حاوی یک عامل مولد گرما روی آلیاژهای آلومینیوم را توسط پروب کلون روبشی بررسی کردند. طبق شکل ۳ پس از ایجاد خراش، در ابتدا پتانسیل ولتا به طور قابل توجهی روی ناحیه خراش بیش از سایر نواحی است، که احتمال خوردگی را نشان می‌دهد. اما مقدار این پتانسیل در طول زمان کاهش و در نهایت به حداقل ممکن رسید، که دلیل بر بهبود شرایط پوشش است. با استفاده از پروب کلون روبشی، علاوه بر بررسی خوردگی آلیاژهای صنعتی، تأثیر محرک‌های محیطی به خصوص خوردگی حاصل از گونه‌های مختلف میکروبی نیز قابل بررسی است [۱۱ و ۱۲].

¹ Scanning Kelvin probe

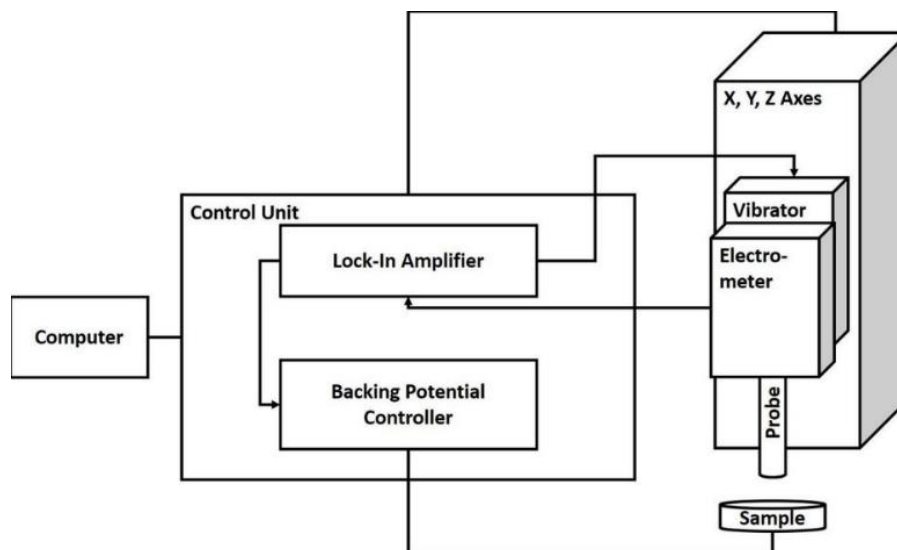
² Contact potential difference

³ Volta potential

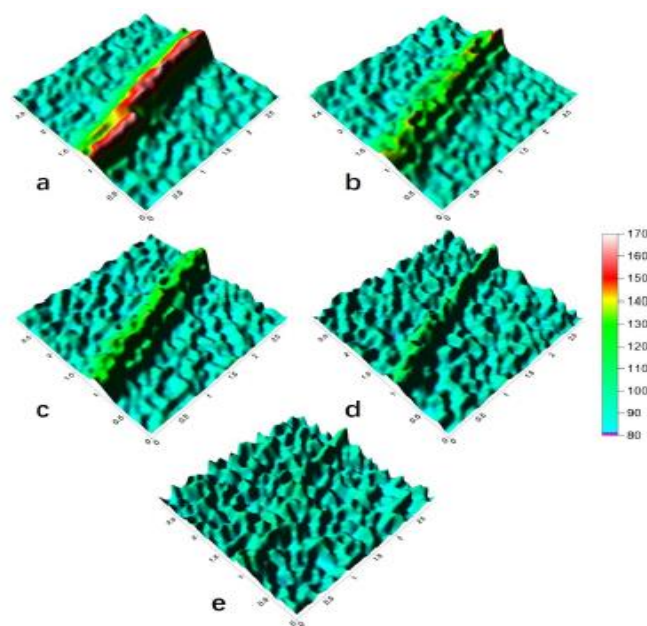
⁴ Backup potential



شکل ۱ - تغییرات در سطح نمونه و نوک روبشگر در طول اندازه‌گیری [۷-۳]



شکل ۲ - شماتیک کلی دستگاه پروب کلومین روبشی [۷-۳]



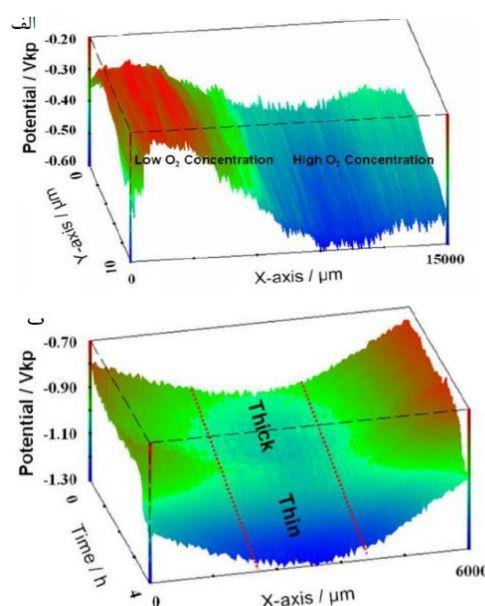
شکل ۳ - تغییرات پتانسیل در ناحیه خراش ایجاد شده بر پوشش پلیمری [۱۰]

چنگ و همکارانش [۱۳] اثر اکسیژن، ضخامت پوشش و زمان غوطه‌وری را روی یک پوشش اپوکسی با زیرلایه فولادی بررسی نمودند. مطابق با شکل ۴، افزایش میزان اکسیژن در زیر پوشش، میزان پتانسیل ولتا را کاهش داد. همچنین نمونه با ضخامت کمتر دارای پتانسیل ولتای کمتری نسبت به نمونه با ضخامت بیشتر می‌باشد. ضخامت پوشش روی جابجایی الکترون از نمونه به نوک تأثیرگذار است و پوشش ضخیم‌تر باعث افزایش پتانسیل ولتا در لحظات اولیه می‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از فولاد آلیاژی API 5L X65 به‌عنوان الکتروود کار و کالومل و گرافیت به‌ترتیب به‌عنوان الکتروود مرجع و

کمکی استفاده شد. که ترکیب شیمیایی الکتروود کار در جدول ۱ آورده شده است. نمونه‌های فولادی به شکل استوانه‌ای با قطر ۱۰ و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی در نظر گرفته شدند. سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سمباده سیلیسیوم کاربید تا درجه ۳۰۰۰ سائیده و صیقل داده شدند، تا نتایج به‌دست آمده حداقل خطای ممکن را داشته باشند. در انتها، نمونه‌ها با استفاده از استون چربی‌زدایی، با آب مقطر دوبار تقطیر شست‌وشو و با هوای گرم خشک شدند. آزمون‌های الکتروشیمیایی درون ظرف شیشه‌ای سه الکتروودی در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، توسط دستگاه AutoLab مدل PGSTAT-302N، با استفاده از انجام شد.



شکل ۴ - تأثیر افزایش میزان اکسیژن در زیر پوشش بر پتانسیل ولتا [۱۳]

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فولاد آلیاژی API 5L X65 بر حسب درصد وزنی

Element	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
Content	0.039	0.314	1.3627	0.0148	0.0001	0.005	0.0396	0.0184
Element	Cu	Cr	Mo	Ni	Al	Ca	B	Fe
Content	0.0311	0.0384	0.0073	0.0329	0.0328	0.001	0.0001	balance

الکترولیت استفاده شد. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، با خلوص آزمایشگاهی و از شرکت مرک^۶ تهیه شدند. جهت حذف اکسیژن موجود درون الکترولیت، تزریق گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد، به مدت ۳۰ دقیقه صورت پذیرفت. پس از آن، تزریق گاز سولفید هیدروژن با خلوص آزمایشگاهی و نرخ ۱۰۰ میلی لیتر بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه برای ایجاد محیطی اشباع انجام و در نهایت غوطه‌وری نمونه‌ها انجام شد. باید به این نکته اشاره کرد که تزریق گاز سولفید هیدروژن تا پایان زمان انجام آزمون‌ها ادامه یافت.

سنتز نمک‌های چهارتایی آمونیوم^۱ (QAS) بر اساس واکنش بنزیل کلرید و ۱-(کلرومتیل)نفتالین به ترتیب با پیریدین و کینولین، در فشار اتمسفر با حلال دیکلرومتان در دمای رفلاکس انجام شد. محصولات به دست آمده، به ترتیب بنزیل پیریدینیوم کلراید^۲ (BPC)، بنزیل کینولینیوم کلراید^۳ (BQC)، نفتیل متیل پیریدینیوم کلراید^۴ (NMPC) و نفتیل متیل کینولینیوم کلراید^۵ (NMQC) نام گذاری شدند. در، ساختار مولکولی بازدارنده‌های سنتز شده نشان داده شده است. همچنین از آب مخزن بنابر استاندارد NACE 1D182 به عنوان

¹ Quaternary ammonium salts

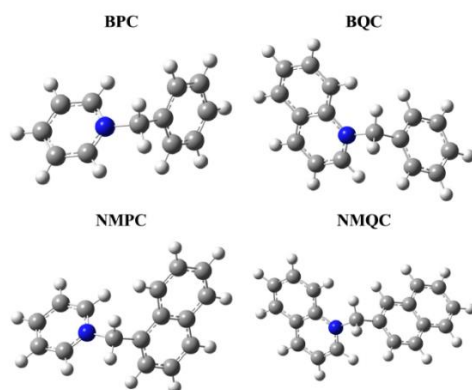
² Benzyl pyridinium chloride

³ Benzyl quinolinium chloride

⁴ Naphthyl methyl pyridinium chloride

⁵ Naphthyl methyl quinolinium chloride

⁶ Merck



شکل ۵ - ساختار مولکولی بازدارنده‌های خوردگی مورد مطالعه در این پژوهش

۳- نتایج و بحث

رفتار خوردگی فولاد در حضور و عدم حضور بازدارنده‌های خوردگی با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی شامل طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. در شکل ۶ نتایج به‌دست آمده از آزمون امپدانس برای بررسی رفتار خوردگی فولاد نشان داده شده است. در فرآیند خوردگی فلز درون محلول شاهد^۱، نیم حلقه‌ای کوچک در نمودار نایکوئیست ایجاد و لذا خوردگی توسط پدیده انتقال بار^۳ کنترل می‌شود. اما در حضور بازدارنده‌ها، با جذب بازدارنده بر سطح فلز، حلقه نمودار نایکوئیست بزرگ می‌گردد، که نشان‌دهنده جذب بازدارنده بر سطح فلز و مسدودسازی انتقال بار است. همچنین در نمودار^۲، افزایش مدول امپدانس^۴ در ناحیه فرکانس پایین، نشان‌دهنده تشکیل فیلم بازدارنده بر سطح فولاد و افزایش مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد، که با افزایش غلظت، افزایش پیدا می‌کند.

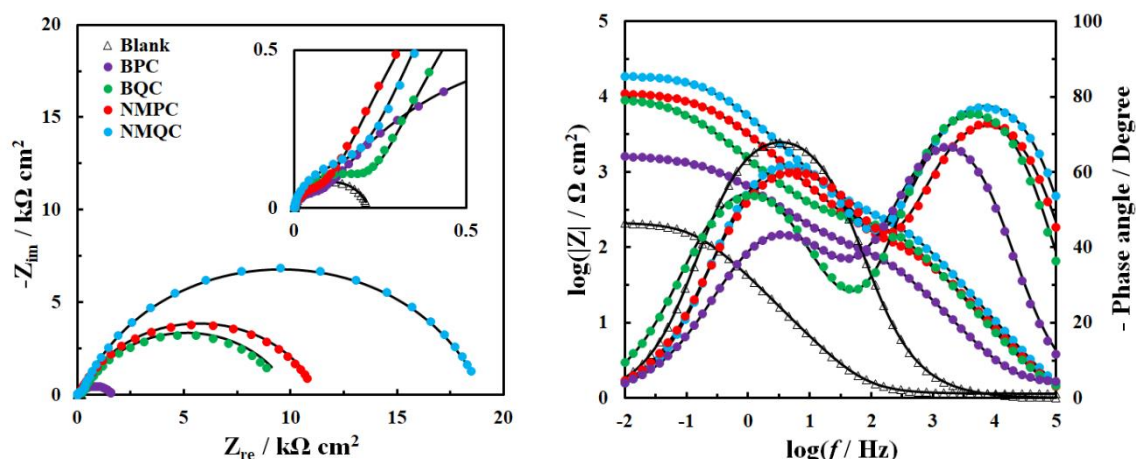
پس از غوطه‌وری الکتروود کار درون محلول‌های مورد نظر و ثابت شدن تغییرات پتانسیل مدار باز^۱ (OCP)، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با توجه به استاندارد ASTM G106-89 در دامنه نوسان ± 10 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و بازه فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز انجام شد و طیف‌های امپدانس به‌دست آمده با استفاده از نرم‌افزار ZviewTM مورد برازش قرار گرفتند. سپس، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بر طبق استاندارد ASTM G5-94 با اعمال پتانسیل از ۲۰۰- تا ۲۰۰+ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز، با نرخ روبش ۵۰۰ میکروولت بر ثانیه صورت پذیرفت. تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی با انجام سه مرتبه تکرار به‌منظور اطمینان از صحت نتایج به‌دست آمده انجام شد. همچنین برای بررسی سطح با روش پروب کلوین روبشی، بعد از ۲ ساعت غوطه‌وری الکتروودهای کار در محلول، از داخل پیل شیشه‌ای خارج و پس از آبکشی خشک شدند. آنالیز SKP با دستگاه SKP5050, KP Technology انجام شد.

¹ Open circuit potential

² Blank

³ Charge-transfer phenomena

⁴ Impedance modulus



شکل ۶. نتایج آزمون EIS فولاد X65 در حضور و عدم حضور بازدارنده‌های خوردگی: نمودارهای بُد (سمت راست) و نمودار نایکویست (سمت چپ)

$$IE\% = \left(\frac{R_{ct}^I - R_{ct}^O}{R_{ct}^I} \right) \times 100 \quad \text{رابطه (۴)}$$

در روابط بالا Y پارامتر شبه خازن، n ثابت توان و پارامتر f_0 فرکانس ویژه^۴ است که برابر با ۱۰۰ کیلوهرتز می‌باشد. علاوه بر این R_{ct}^O و R_{ct}^I به ترتیب مقاومت انتقال بار در عدم حضور و حضور بازدارنده‌ها می‌باشند. داده‌های حاصل از برازش نتایج آزمون امپدانس برای فولاد X65 در جدول ۲ آورده شده است. باید به این نکته اشاره کرد که مربع کای^۵ (χ^2)، دقت در برازش^۶ نتایج آزمون امپدانس را نشان می‌دهد و حاصل اختلاف بین مربع انحراف معیار^۷ داده‌های اصلی و مقادیر برازش شده است. هر اندازه که مربع کای کوچکتر باشد، برازش از صحت بالاتری برخوردار است.

برازش نتایج آزمون امپدانس با استفاده از مدارهای معادل موجود در

شکل ۷ انجام شد، که در آن از مدار تک حلقه رندلس^۱ برای نمونه شاهد و از مدار دو حلقه برای فیلم استفاده شد. در این مدارها، R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، R_f مقاومت فیلم بازدارنده، CPE_{dl} عنصر فاز ثابت^۲ لایه دوگانه و CPE_f عنصر فاز ثابت فیلم می‌باشد. ظرفیت ایده‌آل خازن^۳ لایه دوگانه (C_{dl}) و فیلم (C_f) به ترتیب با استفاده از رابطه (۲) (معادله براگ) و رابطه (۳) (معادله هیرسون) محاسبه شد. همچنین درصد بازدارندگی با استفاده از رابطه (۴) به دست آمد.

$$C_{dl} = Y_{dl}^{1/n_{dl}} \times \left(\frac{R_t \cdot R_s}{R_t + R_s} \right)^{(1-n_{dl})/n_{dl}} \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$C_f = Y_f \times (1 + 2.88(1 - n_f)^{2.375}) \times (2\pi f_0)^{n_f - 1} \quad \text{رابطه (۳)}$$

¹ Randles circuit

² Constant phase element

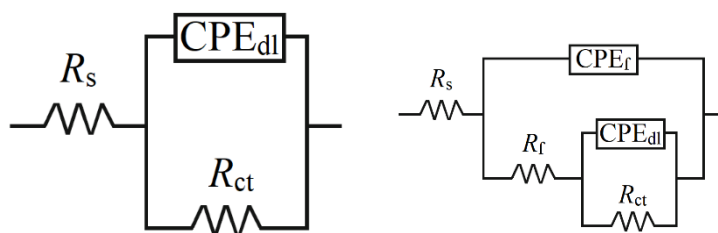
³ Ideal capacitance value

⁴ Characteristic frequency

⁵ Chi-squared

⁶ Goodness of fit

⁷ Standard deviation



شکل ۲ - مدارهای معادل استفاده شده در برازش نتایج آزمون امپدانس

جدول ۲ - پارامترهای آزمون EIS فولاد در حضور و عدم حضور بازدارنده‌ها

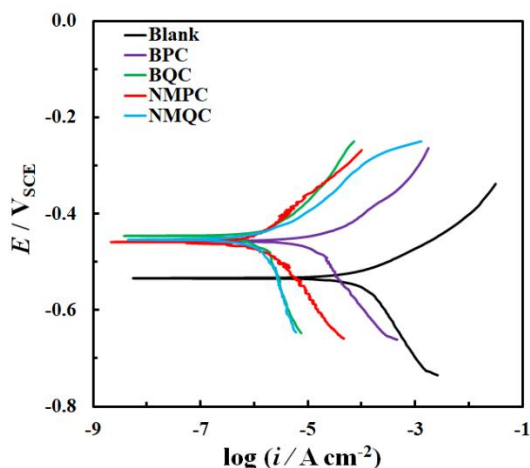
Inhibitor	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_f ($k\Omega \text{ cm}^2$)	n_f	C_f ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_{ct} ($k\Omega \text{ cm}^2$)	n_{dl}	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	IE %	$\chi^2 \times 10^{-3}$
Blank	1.14±0.009	-	-	-	0.21±0.005	0.84±0.001	1813.16	-	0.8
BPC	1.55±0.005	0.10±0.002	0.89±0.002	4.63	1.55±0.011	0.68±0.001	10.96	86.2	0.2
BQC	1.06±0.012	0.23±0.002	0.92±0.001	1.71	9.58±0.035	0.75±0.003	9.06	97.8	0.5
NMP C	0.85±0.011	0.12±0.002	0.91±0.001	1.53	11.09±0.045	0.75±0.002	2.58	98.1	0.3
NMQ C	0.78±0.009	0.29±0.001	0.92±0.001	1.25	18.72±0.052	0.79±0.001	2.06	98.9	0.2

دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، شیب تافل آنودی (β_a) و کاتدی (β_c) در جدول ۳ گزارش شده است. تخمین این پارامترها با استفاده از روش برون‌یابی تافل^۱ انجام شد. با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون و رابطه (۵)، درصد بازدارندگی برای بازدارنده‌های مورد بررسی محاسبه شد. در این رابطه، i_{corr}^0 و i_{corr}^I به ترتیب دانسیته جریان خوردگی در عدم حضور و حضور بازدارنده‌ها می‌باشند.

$$\text{IE\%} = \left(\frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}^I}{i_{\text{corr}}^0} \right) \times 100 \quad (5)$$

با توجه به نتایج، در حضور بازدارنده‌ها، با تشکیل فیلم دارای تخلخل بسیار پایین (n_f بالا) بر سطح فولاد، مقاومت انتقال بار افزایش و ظرفیت ایده‌آل خازن لایه دوگانه کاهش می‌یابد، لذا مقاومت در برابر خوردگی افزایش پیدا می‌کند. بهترین کارایی متعلق به نفتیل متیل کینولینیوم کلراید (NMQC) و کمترین آن مربوط به بنزیل پیریدینیوم کلراید (BPC) است. در ادامه آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شد که نمودار آن در شکل ۸ قابل مشاهده می‌باشد. پارامترهای حاصل از آزمون پلاریزاسیون شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr}).

¹ Tafel extrapolation method



شکل ۸- نتایج آزمون PDP فولاد X65 در حضور و عدم حضور بازدارنده‌های خوردگی

این آزمون، مساحت ناحیه اسکن برابر 4×4 میلیمتر مربع و شامل ۱۶۸۱ نقطه انتخاب شد. نمودارهای توزیع پتانسیل در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمودار توزیع پتانسیل برای نمونه اولیه (پیش از غوطه‌وری) منفی است. از آنجایی که این نمودار برای محلول بدون بازدارنده (نمونه شاهد) به سمت مقادیر مثبت‌تر در حال تغییر است، نشان‌دهنده فرآیند خوردگی فولاد و تشکیل محصولات خوردگی روی سطح است که به دلیل پایداری بیشتر دارای پتانسیل ولتای بیشتری می‌باشد. اما برای نمونه‌های حاوی بازدارنده، به دلیل جذب مولکول‌های بازدارنده و ایجاد لایه محافظ بر سطح فولاد، توزیع مقادیر پتانسیل به نزدیک حالت اولیه (وضعیت پایه) رسیده است، که با نتایج کار سایر محققان هم‌خوانی دارد. همچنین ترتیب توزیع پتانسیل برای بازدارنده‌ها (از مقادیر منفی‌تر به مثبت‌تر) به ترتیب $NMPC < BQC < NMQC$ است، که این روند با نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی مطابقت دارد.

با توجه به جدول ۳، نمک‌های چهارتایی آمونیوم باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی میشوند، علاوه بر آن پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر تغییر پیدا می‌کند. این تغییرات اختلاف پتانسیل خوردگی برای نمونه فولادی در حضور و عدم حضور بازدارنده در حدود ۸۵ میلی‌ولت است، بنابراین عملکرد بازدارنده‌ها از نوع آندی می‌باشد. مقاومت خوردگی نسبی^۱ برای فولاد X65 درون محلول شاهد در حالت نسبتاً خوب^۲، در حضور بنزیل پیریدینیوم کلراید (BPC)، خوب^۳ و برای سایر بازدارنده‌ها در حالت عالی^۴ است. همچنین، روند نتایج به‌دست آمده، در تطابق با نتایج آزمون امپدانس می‌باشد.

به منظور بررسی کارایی روش SKP برای بررسی خواص ضدخوردگی بازدارنده‌های منتخب، آزمون SKP برای نمونه آلیاژ فولادی پولیش شده (نمونه ی اولیه)، نمونه فولادی پولیش شده بعد از غوطه‌وری در محیط ترش فاقد بازدارنده (نمونه شاهد) و نمونه ی فولادی پولیش شده بعد از غوطه‌وری در محیط ترش حاوی بازدارنده‌های مختلف انجام شده است. در

¹ Relative corrosion resistance

² Fair

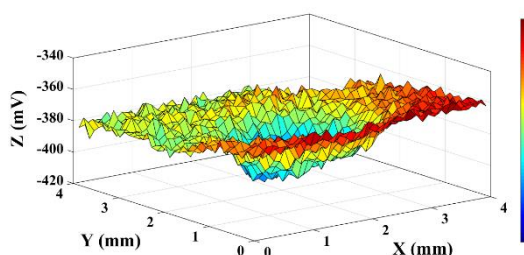
³ Good

⁴ Excellent

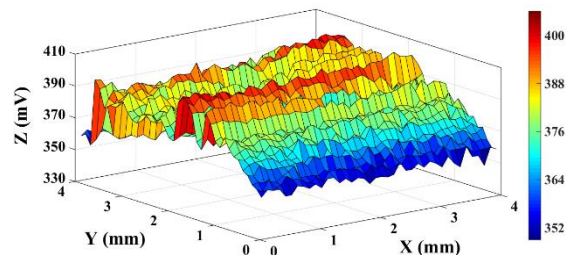
جدول ۳- پارامترهای آزمون PDP فولاد در حضور و عدم حضور بازدارنده‌ها

Inhibitor	E_{corr} (mV _{SCE})	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	IE%
Blank	-536±1	54±2	-162±2	93.42±0.20	-
BPC	-457±4	71±2	-144±3	13.37±0.02	85.7
BQC	-443±1	81±1	-264±1	2.69±0.05	97.1
NMPC	-459±9	92±5	-172±2	2.52±0.02	97.3
NMQC	-451±8	87±4	-289±7	1.64±0.07	98.2

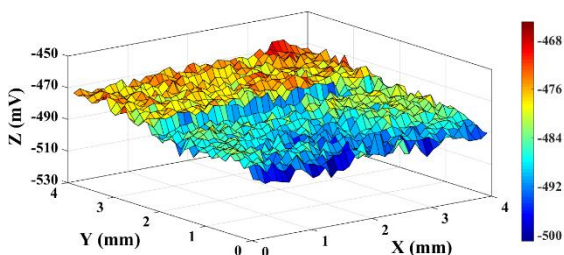
نمونه اولیه



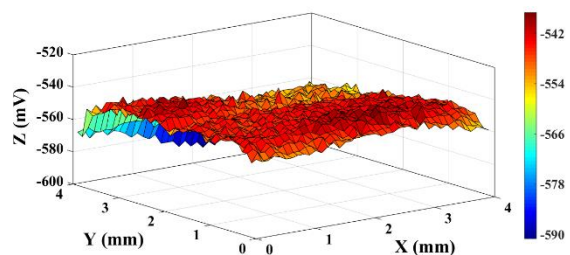
شاهد



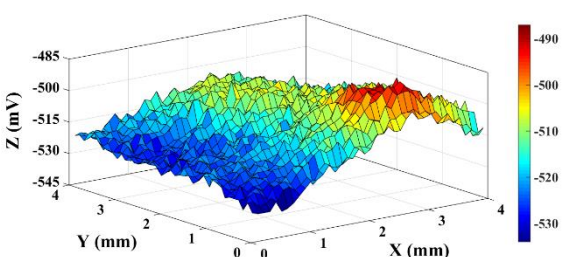
بنزیل پیریدینیوم کلراید



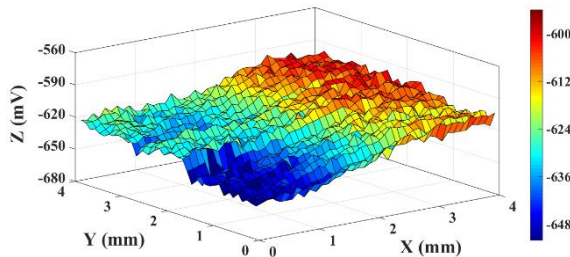
بنزیلکینولینیوم کلراید



نفتیل متیل پیریدینیوم کلراید



نفتیل متیلکینولینوم کلراید



شکل ۹- نمودار توزیع پتانسیل SKP برای فولاد X65 قبل و بعد از غوطه‌وری در محیط ترش

نتیجه گیری

کارآیی روش پروب کلون روبشی برای ارزیابی رفتار بازدارندگی نمک‌های چهارتایی آمونیوم از خوردگی فولاد در محیط ترش اثبات شد. ارزیابی SKP به صورت غیرمخرب، غیرتماسی و به سهولت روی نمونه‌های فولادی X65 انجام شد و داده‌های حاصل شده با نمونه اولیه مقایسه و مورد تفسیر قرار گرفت. همچنین، نتایج روش پروب کلون روبشی با سایر روش‌های ارزیابی

الکتروشیمیایی از جمله EIS و PDP دارای همخوانی می‌باشد. باید به این نکته اشاره کرد در مواردی که امکان غوطه‌ورسازی نمونه در محیط خورنده و استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل محدودیت‌های فرآیندی و تجهیزاتی میسر نباشد، به راحتی می‌توان از روش SKP استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

از پژوهشگاه صنعت نفت بابت فراهم آوردن تجهیزات آزمایشگاهی جهت استفاده در این پژوهش سپاسگزاریم.

مراجع

- [1] W.A. Zisman, A NEW METHOD OF MEASURING CONTACT POTENTIAL DIFFERENCES IN METALS, Review of Scientific Instruments 3(7) (1932) Pp. 367-370.
- [2] F. Mansfeld, Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering”, P. Marcus and F. Mansfeld (Eds.), (2006).
- [3] B. Reddy, M.P. Doherty, J. Sykes, Breakdown of organic coatings in corrosive environments examined by scanning kelvin probe and scanning acoustic microscopy, Electrochimica Acta 49 (2004) Pp. 2965-2972.
- [4] M. Rohwerder, F. Turcu, High-Resolution Kelvin Probe Microscopy in Corrosion Science: Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) Versus Classical Scanning Kelvin Probe (SKP), Electrochimica Acta 53 (2007) Pp. 290-299.
- [5] W. Melitz, J. Shen, A.C. Kummel, S. Lee, Kelvin probe force microscopy and its application, Surface Science Reports 66(1) (2011) Pp. 1-27.
- [6] A. Nazarov, Scanning Kelvin probe study of metal/polymer interfaces, Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA 49 (2004) Pp. 2955-2964.
- [7] C. Senöz, A. Maljusch, M. Rohwerder, W. Schuhmann, SECM and SKPFM Studies of the Local Corrosion Mechanism of Al Alloys – A Pathway to an Integrated SKP-SECM System, Electroanalysis 24 (2012).
- [8] A. Maljusch, C. Senöz, M. Rohwerder, W. Schuhmann, Combined high resolution Scanning Kelvin probe- Scanning electrochemical microscopy investigations for the visualization of local corrosion processes, Electrochimica Acta 82 (2012) Pp. 339-348.
- [9] M. Doherty, J. Sykes, Micro-cells beneath organic lacquers: A study using scanning Kelvin probe and scanning acoustic microscopy, Corrosion Science 46 (2004) Pp. 1265-1289.
- [10] W. Fan, Y. Zhang, W. Li, W. Wang, X. Zhao, L. Song, Multi-level self-healing ability of shape memory polyurethane coating with microcapsules by induction heating, Chemical Engineering Journal 368 (2019) Pp. 1033-1044.
- [11] H. Zhou, W. Yao, C. Du, S. Song, R. Wu, Corrosion behavior of the Al₂Cu intermetallic compound and coupled Al₂Cu/Al, Int. J. Electrochem. Sci 12 (2017) Pp. 9542-9554.
- [12] D. Zhang, F. Zhou, K. Xiao, T. Cui, H. Qian, X. Li, Microbially Influenced Corrosion of 304 Stainless Steel and Titanium by *P. variotii* and *A. niger* in Humid Atmosphere, Journal of Materials Engineering and Performance 24 (2015) Pp. 2688-2698.
- [13] A.Q. Fu, Y.F. Cheng, Characterization of corrosion of X65 pipeline steel under disbonded coating by scanning Kelvin probe, Corrosion Science (2009) Pp. 914-920.