تهیه یک شیف باز جدید بر پایه کرومون به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد کربنی در محیط هیدروکلریک اسید

سمانه نباتی‌پور[۱]، اسداله محمدی[۲]*، سمیه محمدی[۳]*

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد، شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان
[۲] دانشیار شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان
[۳] استادیار شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان

* نویسنده مسئول: a_mohammadi@guilan.ac.ir, somaye.mohammadi32@guilan.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱/۲۸ تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۱۱

چکیده

دراین پژوهش یک ترکیب باز شیف بر پایه کرومون سنتز شد و اثر بازدارندگی آن روی خوردگی فولادکربنی در محیط هیدروکلریک اسید بررسی شد. در این راستا اثر بازدارندگی این ترکیب به وسیله‌ی روش‌های کاهش وزن، تست UV-Vis، روش‌های الکتروشیمیایی نظیر اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پراش اشعه X (EDX) و ایزوترم جذب بررسی شد. نتایج بررسی‌ها حاکی از اثر بازدارندگی خوب با کارایی بالای ۹۲٪ برای باز شیف سنتز شده در محیط اسیدی بود. غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ میلی مولار از بازدارنده بررسی شدند که بهترین نتیجه در غلظت ۱ میلی‌مولار به‌دست آمد. نتایج SEM-EDX نشان داد که در حضور بازدارنده میزان جذب سطحی یون‌های کلراید بر بستر فولاد به میزان ۹۰٪ کاهش می‌یابد و طبق بررسی‌های ایزوترم جذب سطحی، جذب بازدارنده بر سطح فولاد از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

کلمات کلیدی: باز شیف، بازدارنده، فولاد کربنی، پلاریزاسیون، امپدانس الکتروشیمیایی، اسید هیدروکلریک،

Preparation of Chromone-Based Schiff Base as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid

S. Nabatipour[1], A. Mohammadi[2*], S. Mohammadi[3*]

[1] MSc. Student, Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran
[2]Associate professor, Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran
[3] Assistant professor, Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

[*]Corresponding author: a_mohammadi@guilan.ac.ir, somaye.mohammadi32@guilan.ac.ir

Submission: 2019, 04, 17 Acceptance: 2019, 06, 01

Abstract
In this study, a novel Schiff base compound based on chromone was synthesized and its inhibition efficiency on corrosion of carbon steel in the hydrochloric acid was investigated. In this regard, the inhibition efficiency of the compound were investigated by weight loss methods, UV-Vis test, electrochemical methods such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction spectroscopy (EDX) and absorption isotherm. The results of the studies indicated good inhibition efficiency with an efficiency above 92% for the synthesized Schiff base in the acidic media. Concentrations of 0.5, 1, 1.5 and 2 mM were investigated for the inhibitor, and the best result was obtained at concentration of 1 mM. SEM-EDX results showed that in the presence of inhibitor, the adsorption amount of chloride ions on the steel surface decreased to 90% and according to the adsorption isotherm, Inhibitor absorption on the steel surface follows Langmuir adsorption isotherm.

Keywords: Schiff base, Inhibitor, Carbon steel, Polarization, Impedance spectroscopy, Hydrochloric acid

۱ ـ مقدمه

خوردگی یکی ازمشکلات عمده و پرهزینه صنایع مختلف بویژه صنایع شیمیایی، نفت، گاز و پتروشیمی به حساب می آید. عملا کلیه محیط‌ها خورنده هستند اما قدرت خوردگی محیط‌ها با هم متفاوت است. فولاد و آلیاژهای فولادی از جمله فولادهای کربنی به‌دلیل استحکام بالا، سهولت ساخت و صرفه اقتصادی یکی از پرمصرف‌ترین فلزات در صنایع مختلف و در عین حال بسیار آسیب‌پذیر در برابر خوردگی هستند. هرچند واکنش‌های خوردگی قابل توقف کامل نیستند اما کنترل و کاهش سرعت آنها با استفاده از روش‌های مختلف از نقطه‌نظر حفظ منابع طبیعی و جنبه اقتصادی بسیار حایز اهمیت است[۱]. روش‌های مختلفی برای حفاظت از خوردگی فلزات مورد استفاده واقع می‌شود که استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از پرکاربردترین این روش‌ها در محیط‌های مختلف خورنده است. بازدارنده‌های خوردگی ترکیبات شیمیایی یا طبیعی هستند که به میزان بسیار کم با غلظت‌های میلی‌مولار، میکرومولار و قسمت در میلیون قادرند اثر حفاظتی خود را اعمال کنند و به طور موثر موجب مهار یا کاهش سرعت خوردگی یک فلز شوند. برای هر فلز در هر محیط خورنده لازم است از بازدارنده مخصوص به آن محیط استفاده کرد. یکی از موارد اصلی مصرف بازدارنده ها، محیط‌های اسیدی هستند. هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید معمول‌ترین اسیدهای مورد استفاده در اسیدشویی و همچنین رسوب‌زدایی تجهیزات فولادی در محدوده غلظت ٪۱۵-۵ و دمای تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد هستند که این فرایند با انحلال قابل توجهی از فلز همراه است و به دلیل اینکه پایان فرآیند اسیدشویی به‌طور دقیق قابل تشخیص نیست، می‌توانند مشکلات عدیده‌ای از جنبه خوردگی ایجاد کنند[۵-۲].

بنابراین استفاده از یک بازدارنده مناسب و کارآمد در این فرآیند کاملاً ضروریست. چندین نوع از بازدارنده برای جلوگیری ازانحلال فلز در محیط اسیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد که بازدارنده‌های آلی معمولاً گزینه‌ای مناسب هستند. در محیط اسیدی، سطح فلز عاری از هرگونه لایه‌ی اکسیدی است که بازدارنده‌های آلی که اغلب از نوع مختلط هستند قادرند اتصالات خوبی با سطح آن برقرار کنند. این بازدارنده‌ها اغلب حاوی هترواتم‌های O، P، N و S و الکترون‌های π موجود در پیوندهای غیر اشباع و همچنین حلقه‌های آروماتیک هستند [۶]. بازهای شیف گروهی ازترکیبات آلی هستند که به عنوان بازدارنده های خوردگی کارآمد (در محیط اسیدی) اخیراً مورد توجه قرارگرفته اند و دارای فرمول کلی R´-C=N-R″ هستند. که R´ و R″ گروه‌های آریل، آلکیل، سیکلوآلکیل یا هتروسیکل هستند. گروه‌های عاملی در بازهای شیف -C=N- (آزومتین یا ایمین) می‌باشند[۷]. حضورگروه -C=N- و همچنین هترو سیکل حاوی هترو اتم و الکترون‌های π درمولکول‌های بازشیف موجب جذب خودبخودی این ترکیبات بر بستر فولاد و ایجاد یک لایه محافظ و چسبنده بر بستر فلز می‌شود [۷]. نتایج برخی مطالعات نشان داده است که کارایی حفاظت از خوردگی بازهای شیف به دلیل وجود گروه آزومتین از آمین و آلدهید اولیه بیشتر است[۱۰-۸]. همچنین این ترکیبات به عنوان مواد ضد باکتری، ضد قارچ و ضد سرطان شناخته شدند و به عنوان داروهای ضد افسردگی و فشارخون بالا در پزشکی و داروسازی کاربرد وسیع دارند[۱۱]. علت مقبولیت بازهای شیف به‌عنوان بازدارنده، مربوط به قیمت پایین مواد اولیه آنها، سهولت سنتز، خلوص بالا و سمیت کمتر در مقایسه با سایر بازدارنده‌ها است[۱۲]. بازهای شیف از واکنش تراکمی آمین نوع اول و آلدهید حاصل می شوند[۱۳و۱۴] . مشخص شده است که بازدارنده های آلی حاوی اتم N، برای حفاظت از خوردگی فولاد در محلول هیدروکلریک اسید و بازدارنده‌های آلی حاوی اتم S، برای حفاظت از خوردگی فولاد در محلول سولفوریک اسید مناسب هستند. ترکیبات حاوی هر دو نوع اتم N و S ، به عنوان بازدارنده‌های کارآمد برای هر دو محیط قابل استفاده هستند [۱۵ و ۱۶]. این بازدارنده‌ها ازطریق جذب روی سطوح فلزی و تشکیل فیلم محافظتی عمل می‌کنند و مکان‌های فعال خوردگی را مسدود می‌کنند. در سال‌های اخیر بازدارنده‌های مختلفی بر پایه ترکیبات باز شیف سنتز و کارایی آنها در محیط اسیدی هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید بررسی شده است [۲۳-۱۷].

در این بررسی‌ها اثر ساختار مولکولی، نوع و تعداد اتم‌های هترواتم و همچنین نوع و تعداد استخلاف‌های موجود بر روی حلقه‌های آروماتیک در ترکیبات باز شیف به‌صورت تجربی و محاسباتی بررسی شدند [۲۲-۱۷]. طبق نتایج برخی از محققین، وجودگروه OCH_3- (متوکسی) و OH– بر روی حلقه آروماتیک به دلیل خاصیت الکترون دهندگی بیشتر، در مقایسه با گروه‌های NO_2– ، CH_3- اثر بیشتری

بر بازدارندگی باز شیف دارد[۲۴-۲۲] . اغلب مولکول‌های باز شیف سنتز شده دارای ساختارهای پیچیده با وزن مولکولی بالا هستند که این منجر به کاهش حلالیت آنها در محیط اسیدی و در نتیجه کاهش غلظت موثر آنها می‌شود و به منظور افزایش حلالیت نیاز به کمک حلال (اغلب استون) دارند[۲۵]. علاوه بر این در برخی از این ترکیبات نیاز به روش‌های سنتز دو یا چند مرحله‌ای است [۱۹و۲۵-۲۷]. در این پژوهش یک باز شیف جدید بر پایه کرومون با ساختار خطی و با روشی ساده سنتز و خاصیت بازدارندگی خوردگی آن بررسی شد. آلدهید مورد استفاده در سنتز این باز شیف (۳- فرمیل ۶-متیل کرومون) جزء فلاون‌هاست. فلاون‌ها عمدتاً در غلات وگیاهان یافت می‌شوند و ترکیبات فعال بیولوژیکی هستند. کلمه کرومون از کلمه یونانی کروما مشتق شده است. به معنی "رنگ" که نشان می دهد که بسیاری از مشتقات کرومونی رنگ های متنوعی را ایجاد می‌کنند. کرومون‌ها یا کمپلکس‌های فلزات آلی آنها به عنوان ضد قارچ، ضد باکتری، ضدHIV، ضد سرطان، خواص ضد ویروس استفاده می‌شوند [۲۸]. به دلیل ساختار ساده و خطی بازدارنده، هترواتم‌های O و N و همچنین گروه متوکسی قادر به جهت‌گیری مناسب و درنتیجه برهمکنش‌های موثر با بستر فلز هستند. همچنین بازشیف سنتز شده بدون نیاز به هیچ گونه کمک حلالی، حلالیت بسیار خوبی در محیط اسیدی دارد. در مقایسه با بازهای شیف سنتز شده با ساختارهای نسبتاً ساده‌تر، باز شیف سنتز شده در این پژوهش کارایی بیشتری نشان می‌دهد[۷و۱۳و ۲۹و۳۰].

۲ ـ بخش تجربی

۲ ـ ۱ ـ مواد و روش‌ها

در این مطالعه مواد شیمیایی ۴- متوکسی آنیلین و اسید هیدروکلریک ۳۷٪ از شرکت شیمیایی مرک تهیه شدند. همچنین ترکیبات ۳- فرمیل ۶- متیل کرومون و اسید استیک گلاسیال از شرکت شیمیایی سیگما-آلدریچ تهیه شده و بدون هیچ گونه خالص سازی اضافی مورد استفاده قرارگرفتند. صفحات فولادی ST37 تهیه شده از شرکت نماپوشش اعتماد رشت به عنوان فلز پایه استفاده شدند. نمونه‌های فلزی با رزین اپوکسی مانت شدند، به گونه ای که ناحیه‌ای دایره‌ای شکل به مساحت یک سانتی متر مربع در معرض محلول الکترولیت قرار گرفت و به منظور انجام تست کاهش وزن از قطعات فولادی با ابعاد $1/5 \times 1/5\ cm^2$ استفاده شد. قبل از آزمون‌ها سطح نمونه ها با استفاده از کاغذ سمباده شماره ۶۰۰ سائیده و با آب دیونیزه و استون شستشو داده شدند. محلول‌های مورد استفاده شامل هیدروکلریک اسید ۱۵٪ به عنوان شاهد و هیدروکلریک اسید ۱۵٪ حاوی غلظت‌های ۰/۵ ، ۱، ۱/۵ و ۲ میلی‌مولار از بازدارنده بودند. در این پروژه از دستگاه پتاسیواستات/گالوانواستات مدل ۸۴۱۶۵، از شرکت Autolab و مجهز به نرم افزار NOVA 1.6 جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. نمونه‌های فولاد به عنوان الکترود کار در یک سل شیشه‌ای حاوی الکترود مرجع Ag/AgCl و الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی در محلول‌های آزمایشی غوطه‌ور شدند. آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی[۱](EIS) در دمای محیط و گستره‌ی فرکانس ۱۰۰kHz تا ۱۰ mHz با دامنه نوسان ۱۰ میلی‌ولت و آزمون پلاریزاسیون با روبش پتانسیل در محدوده حدود mV ۲۵۰ ± از پتانسیل مدار باز (OCP) و سرعت اسکن ۱ mV/s انجام گرفت و منحنی پتانسیل در مقابل لگاریتم دانسیته جریان توسط نرم‌افزار ارائه شد. مقدار مقاومت پلاریزاسیون الکترود با استفاده از رسم شیب خط در نمودارهای پلاریزاسیون بدست آمد. قبل از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌ها به منظور ثابت ماندن پتانسیل مدار باز (OCP) به مدت ۲ ساعت در محلول غوطه‌ور شدند.

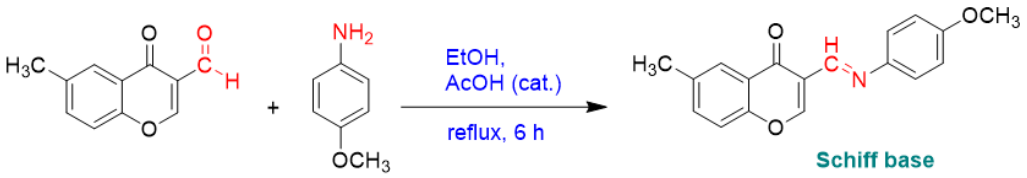
طیف زیر قرمز به وسیله دستگاه طیف سنج Shimadzou8400,FT-IR ثبت گردید. طیف های ^{1}H NMR و ^{13}C NMR با استفاده از دستگاه Brucker،FT-NMR (۴۰۰MHz) و در حلال دی متیل سولفوکسید دوتریم‌دار ($DMSO-d_6$) در دمای ۲۵ °C ثبت شدند به طوری که جابجایی شیمیایی (δ) برحسب ppm با استفاده از تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی و مقادیر ثابت کوپلاژ برحسب هرتز (Hz) داده شده است. آنالیز سطح نمونه‌ها بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل

۱- Electrochemical impedance spectroscopy

VEGA\\TESCAN-LMU مجهز به طیف سنج پراش اشعه ایکس (EDX) و با ولتاژ شتابدهنده ۳۰ KV انجام شد و همچنین طیف های UV-Vis با استفاده از طیف سنج Cary 100 Scan و درناحیه ۲۰۰-۸۰۰ nm ثبت شده است.

۲ ـ ۲ ـ روش سنتز باز شیف مشتق شده از ۳- فرمیل ٦- متیل کرومون

باز شیف موردنظر از واکنش تراکمی بین ۴- متوکسی آنیلین و ۳- فرمیل ۶- متیل کرومون با نسبت مولی ۱:۱ در ۱۵میلی لیتر حلال اتانول در شرایط رفلاکس و مدت زمان ۶ ساعت سنتز شد. در این روش برای تسریع واکنش از استیک اسید (۳ قطره) به عنوان کاتالیزور آلی و اسیدی استفاده شد. پیشرفت واکنش با TLC (کروماتوگرافی لایه نازک) و با استفاده از حلال های پترولیوم اتر و اتیل استات (۱:۲) بررسی شد. پس از کامل شدن واکنش و تبخیر حلال، رسوب زرد رنگ حاصل با کاغذ صافی جمع آوری شد و با استفاده از حلال‌های اتانول و آب مجدد متبلور و خالص‌سازی شد. روش سنتز و ساختار شیمیایی باز شیف در شکل ۱ ارائه شده است.

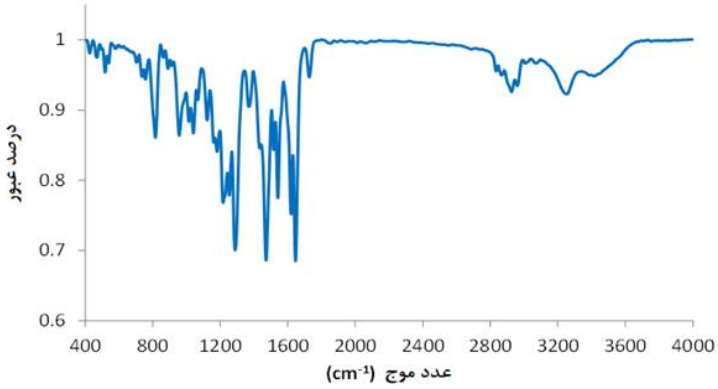


شکل ۱- مسیر سنتز باز شیف

۳-نتایج و بحث

۱-۳-خصوصیات باز شیف سنتزشده

ساختار شیمیایی باز شیف سنتز شده توسط آنالیزهای FTIR، ^{13}C NMR ، ^{1}H NMR تایید شد. در طیف FT-IR (شکل۲) پیک‌های موجود در اعداد موجی ۳۰۶۶ مربوط به پیوندهای C-H حلقه‌های آروماتیک، ۲۸۹۹ و ۲۸۶۶ مربوط به پیوندهای C-H آلیفاتیک، پیک موجود در ۱۶۴۸ مربوط به گروه کربونیل (C=O) و پیک موجود در ۱۶۱۶ مربوط به گروه ایمین (C=N) است.



شکل ۲- طیف FTIR باز شیف در محدوده عدد موج cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰

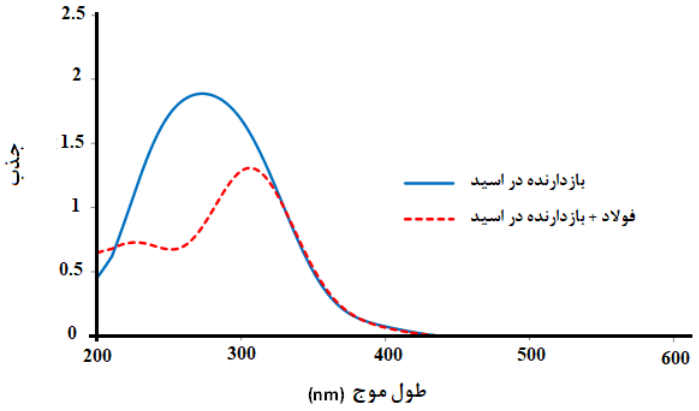
همچنین داده‌های حاصل از طیف‌های NMR ساختار باز شیف سنتز شده را تایید کردند. طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (^{1}H NMR) در حلال DMSO-d_6، جابجایی شیمیایی پروتون ایمینی را به صورت یکتایی در ۷/۶۴ ppm، پروتون های گروه متیل (CH_3) و متوکسی (OCH_3) را به صورت یکتایی به ترتیب در جابجایی های شیمیایی ۲/۳۲ ppm و ۳/۷۳ پیک نشان می دهد. جابجایی شیمیایی

سایر پروتون‌ها با ساختار باز شیف سنتز شده مطابقت دارد. همچنین خواص فیزیکی و داده‌های طیفی باز شیف سنتز شده در ادامه ارائه شده است.

3-(((4-methoxyphenyl)imino)methyl)-6-methyl-4H-chromen-4-one (Schiff base): Light yellow solid (yield 95 %), M.p 166-168 °C, FT-IR (KBr) ν cm^{-1}: 3067 (aromatic C-H), 2959 and 2925 (aliphatic C-H), 1646 (C=O), 1619 (C=N), 1541, 1471, 1288, 1217, 1181, 957, 815, 518. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, 298 K): δ (ppm) 2.32 (s, 3H, CH_3), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 5.91 (s, 1H, ArH), 6.97 (d, 2H, J = 8.0 Hz, ArH), 6.98 (d, 1H, J = 8.8 Hz, ArH), 7.32 (d, 2H, J = 8.0 Hz, ArH), 7.35 (d, 1H, J = 9.2 Hz, ArH), 7.64 (s, 1H, ArH), 8.02 (d, 1H, J = 12.4 Hz, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6, 298 K): δ (ppm) 20.7, 55.8, 100.4, 103.2, 115.3, 118.1, 118.6, 122.9, 125.7, 131.0, 133.4, 135.1, 146.1, 153.8, 156.6, 180.0.

۲ ـ ۳ ـ تست UV-Vis

جهت بررسی برهمکنش‌های میان نمونه‌های فولادی و مولکول‌های بازدارنده در محیط اسیدی از آنالیز طیف سنجی UV-Vis استفاده شد. برای این منظور طیف‌های جذبی باز شیف یک‌بار به‌تنهایی و بار دیگر در حضور ورق فولادی بعد از غوطه‌وری در محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ در محدوده طول موج ۲۰۰–۸۰۰ نانومتر ثبت شدند (شکل۳). همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در طیف جذبی UV-Vis باز شیف سنتز شده در محلول اسیدی یک پیک جذبی در ناحیه ۲۸۳ نانومتر مشاهده می شود که مربوط به انتقالات الکترونی از نوع π-π^* و یا n-π^* است[۳۱]. پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه فولادی در حضور بازدارنده و در محیط هیدروکلریک اسید ۱۵٪ مقادیر جذب بازدارنده به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و پیک‌های جذب مربوط به انتقال‌های الکترونی یک اثر باثوکرومی (جابجایی به سمت طول موج‌های بالاتر) را نشان می دهد که ناشی از برهمکنش موثر بازدارنده سنتز شده با سطح نمونه فولادی است. برهمکنش بازهای شیف با فولاد و کاهش شدت جذب در طیف UV-Vis باز شیف در گزارش قبلی نیز مشاهده شد [۱].



شکل۳- طیف Uv-Vis بازدارنده در محلول اسیدی و بازدارنده + فولاد در اسید.

۳ ـ ۳ ـ اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

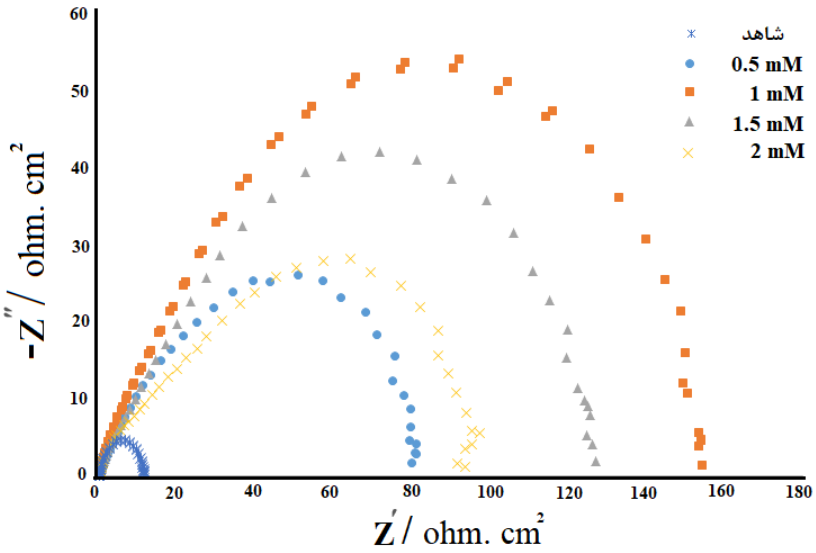
نمودارنایکوئیست فولاد درمحلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ در غیاب و حضور بازدارنده با غلظت‌های مختلف و در دمای محیط درشکل ۴ آورده شده است و نتایج حاصل از این آزمون در جدول۱ خلاصه شده است. نمودارهای نایکوئیست برای بازدارنده تقریباً به صورت نیم دایره هستند که بیانگر مکانیسم انتقال بار در فصل مشترک الکترود / الکترولیت هستند [۳۲]. با استفاده از داده‌های امپدانس، مقاومت انتقال بار(R_{ct}) و ظرفیت خازنی لایه دوگانه (C_{dl}) با استفاده از مفهوم مدار معادل رندلز محاسبه شدند. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت بازدارنده تا mM ۱، مقاومت انتقال بار افزایش یافته است که نشان‌دهنده‌ی جذب مولکول بازدارنده بر سطح فلزاست. از طرفی، افزودن بازدارنده به محلول اسیدی موجب افزایش ضخامت لایه دوگانه یا کاهش ثابت دی الکتریک (کاهش ظرفیت خازن) می‌شود که نشان‌دهنده جایگزینی مولکول‌های آب (باثابت دی الکتریک بالاتر) با مولکول‌های بازدارنده (با ثابت دی الکتریک پایین‌تر)

است [۲۹]. درواقع مولکول‌های بازدارنده با جذب سطحی موثر بر بستر فلز موجب تشکیل یک فیلم محافظ روی سطح آن می‌شوند. با افزایش غلظت بازدارنده تا ۱/۵ mM ، R_{ct} مجدداً کاهش می‌یابد. اثر بازدارندگی با استفاده از مقدار R_{ct} و از معادله (۱) حساب شد. که درآن R_{ct} و$R_{ct(inh)}$ به ترتیب مقاومت انتقال بار در غیاب و حضور بازدارنده است.

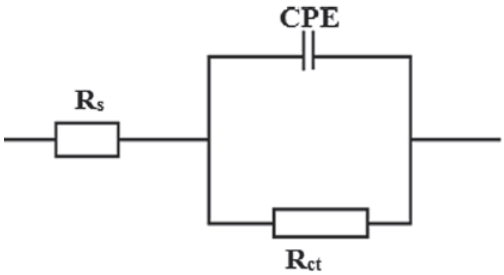
$$IE\% = \left(\frac{R_{ct}-R_{ct(inh)}}{R_{ct}}\right) \times 100 \qquad (۱)$$

در نمودار نایکوئیست بازدارنده تنها یک ثابت زمانی مشاهده شد و داده‌های امپدانس با مدار معادل پیشنهادی در شکل ۵ مطابقت کامل داشتند. مدار معادل شکل ۵ با یک ثابت زمانی یک مدار معادل معمول به منظور بررسی فصل مشترک فلز/الکترولیت است [۳۳]. اما در محیط حاوی بازدارنده، ثابت زمانی مشاهده شده، مربوط به جمع اثرات لایه دوگانه الکتریکی و لایه متشکل از جذب بازدارنده بر بستر فلز است که غیر قابل تفکیک هستند و منجر به ایجاد یک ثابت زمانی در نمودار نایکوئیست می‌شوند [۳۳].

با توجه به نتایج امپدانس، غلظت ۱ mM به عنوان غلظت بهینه برای این بازدارنده به منظور ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.



شکل٤- نمودار نایکویست فولاد در محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ (شاهد) و محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ حاوی ۰/۵ ، ۱ ، ۱/۵ و ۲ میلی‌مولار از بازدارنده.



شکل ۵- مدارمعادل آنالیز EIS

جدول ۱- داده‌های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی فولاد در محیط اسیدی و محیط اسیدی حاوی غلظت‌های مختلف بازدارنده بعد از ۲٤ ساعت غوطه‌وری.

غلظت	R_S ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F. Cm^{-2}$)	Y_0($\Omega^{-1}S^n cm^{-2}$)	n	IE %
شاهد	۱	۱۲/۲	۲۵۱۹	۲۰۲۷	۰/۹۷۸۹	–
بازدارنده (۰/۵ mM)	۱/۱۰	۸۱	۳۷۹	۳۴۴	۰/۹۸۴۰	۸۵
بازدارنده (۱ mM)	۱/۲۵	۱۵۴	۱۵۰	۱۳۴	۰/۹۸۸۲	۹۲
بازدارنده (mM ۱/۵)	۱/۲۰	۱۲۷	۱۸۲	۱۶۳	۰/۹۸۹۵	۹۰
بازدارنده (۲ mM)	۱/۳۰	۹۴	۳۲۷	۲۷۸	۰/۹۸۴۵	۸۷

۳ ـ ٤ ـ پلاریزاسیون

آزمون پلاریزاسیون به منظور ارزیابی کمی کارایی بازدارنده انجام شد. شکل ۵ منحنی پلاریزاسیون فولاد را بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول هیدروکلریک اسید ٪ ۱۵ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در غیاب و حضور بازدارنده با غلظت بهینه ۱ mM نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این آزمون به‌طور خلاصه در جدول ۲ آورده شده است که شیب تافل کاتدی (β_c) و شیب تافل آندی (β_a) از روش برون‌یابی نمودارها به‌دست آمدند و مقاومت پلاریزاسیون و سرعت خوردگی با استفاده از معادلات ۲ و ۳ محاسبه شدند [۳۵ و ۳۶].

$$\mathbf{R_p} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \qquad (۲)$$

$$r_{corr} = \frac{0.0032 \cdot i_{corr} \cdot M}{n \cdot d} \qquad (۳)$$

این آزمون عموماً برای تشخیص نوع بازدارنده به کار می رود و به این صورت ارزیابی می شود[۱و۱۲و۱۷و۳۷].

اگراختلاف پتانسیل خوردگی محلول شاهد (HCl) نسبت به محلول بازدارنده:

۱) بیشتر از ۸۵ mV باشد و به سمت مقادیرمثبت تر نسبت به محلول شاهد جابجا شده باشد، بازدارنده از نوع آندی است.

۲) بیشتر از ۸۵ mV باشد و به سمت مقادیر منفی تر نسبت به محلول شاهد جابجا شده باشد، بازدارنده از نوع کاتدی است.

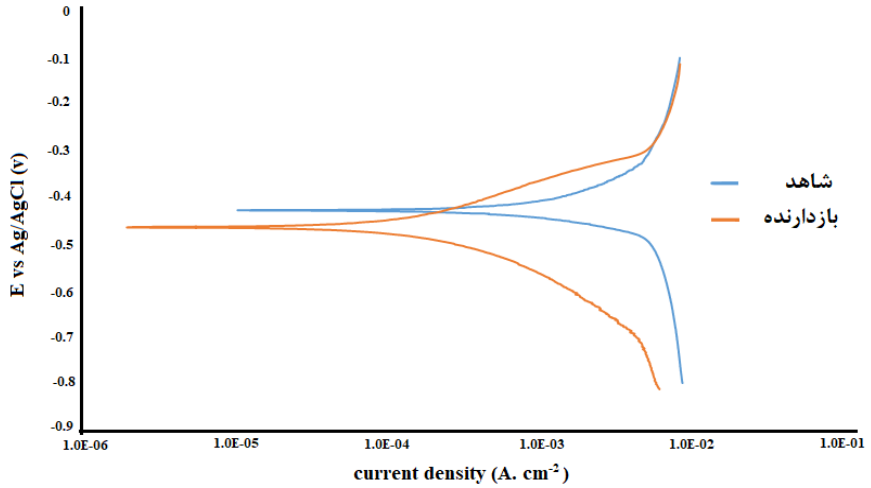
۳) اگرکمتر از ۴۰ mV باشد، بازدارنده از نوع مختلط است.

۴) اگر بین ۴۰ mV و ۸۵ mV باشد، بازدارنده از نوع مختلط و با اثر غالب کاتدی یا آندی است.

همانطور که مشاهده می‌شود جابجایی E_{corr} در محلول حاوی بازدارنده نسبت به محلول شاهد به سمت مقادیر منفی‌تر و به میزان ۴۰ mV است که نشان می‌دهد بازدارنده از نوع مختلط با اثر غالب کاتدی است.

از طرفی، دانسیته جریان آندی و کاتدی در نمونه حاوی بازدارنده نسبت به نمونه شاهدکاهش نشان می‌دهد که نشانه‌ی کارایی بازدارنده در کاهش سرعت خوردگی است. همچنین مشاهده می‌شود که شیب واکنش کاتدی در حضور بازدارنده تغییر زیادی نشان نمی‌دهد که بیانگر این است که مکانیسم واکنش احیای پروتون در سطح فلز در حضور بازدارنده تغییر نکرده و از طریق مکانیسم انتقال بار صورت می‌گیرد [۱۲و۳۳و۳۴] . تغییر در ظاهر و رفتار شاخه آندی در مقایسه با شاهد ممکن است مربوط به جذب سطحی یون‌های کلراید و مولکول‌های بازدارنده بر سطح فلز باشد[۱۲و۳۳و۳۴] . کارایی بازدارنده به روش پلاریزاسیون با استفاده از رابطه‌ی زیر ٪ ۸۵ به دست آمد. که در آن i_{corr} و$i_{corr(inh)}$ به ترتیب دانسیته جریان خوردگی در غیاب و حضور بازدارنده است.

$$IE\% = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}}\right) \times 100 \qquad (٤)$$



شکل٦- نمودار پلاریزاسیون فولاد در محلول اسید (شاهد) و فولاد در حضور بازدارنده با غلظت بهینه بعد از ٢٤ ساعت غوطه‌وری.

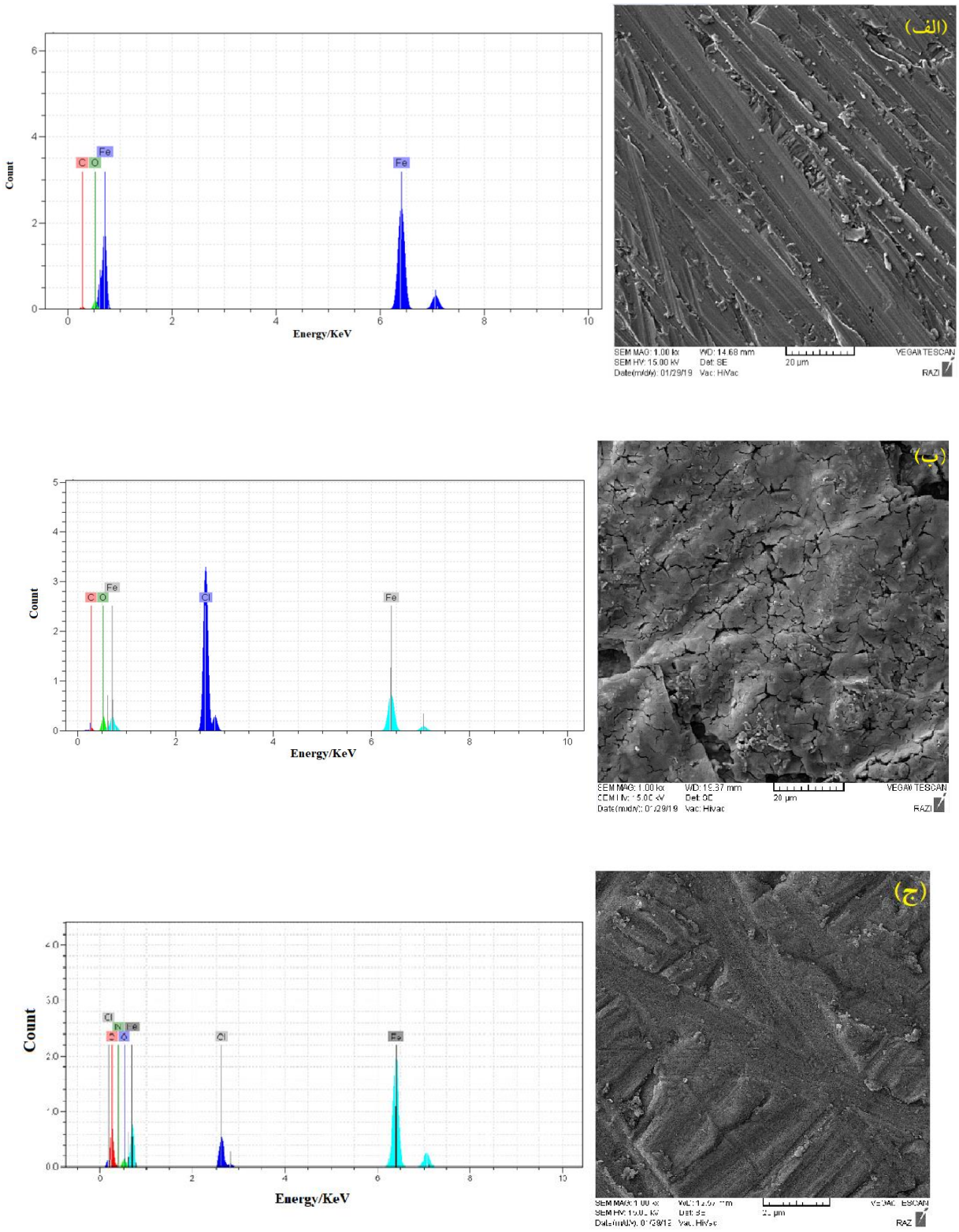
جدول۲-پارامترهای حاصل از تست پلاریزاسیون فولاد در محلول اسید و محلول اسید حاوی غلظت بهینه از بازدارنده بعد از ٢٤ ساعت غوطه‌وری.

نمونه	(OCP)/V	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R_p ($K\Omega.cm^2$)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	سرعت خوردگی(mm/y)
شاهد	-۰/۴۲	۰/۲۳	۰/۲۲	۴/۵	۱۰/۶	۰/۱۲
بازدارنده	-۰/۴۶	۰/۲۱	۰/۲۰	۲۹/۳	۱/۵۲	۰/۰۱۷

۳ ـ ۵ ـ آنالیز SEM

به‌منظور داشتن یک دید بهتر از اثر بازدارنده بر حفاظت از خوردگی بستر فلز، آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM) به همراه آنالیز عنصری (EDX) از نمونه‌های فولاد در حضور و بدون حضور بازدارنده گرفته شد. این آزمون بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول هیدروکلریک اسید ۱۵٪ در غیاب و حضور غلظت بهینه از بازدارنده گرفته شد. همانطور که از تصاویر SEM مشاهده می‌شود، سطح فولاد در محیط اسیدی و در غیاب بازدارنده (شکل ۶ ب)، سطحی پر از ترک و تخلخل است و آسیب زیادی دیده است. در حضور بازدارنده (شکل ۶ ج)، سطح فولاد در مقایسه با فولاد پایه سطح صاف‌تری نشان می‌دهد که مربوط به تشکیل فیلم محافظ بازدارنده بر سطح فولاد و اثر حفاظتی آن در محیط اسیدی است. بنابراین با توجه به این تصاویر واضح است که بازدارنده اثر حفاظتی بسیار موثری برای فولاد در محیط اسیدی دارد. ترکیب درصد عناصر مختلف سطح فولاد در جدول۳ آورده شده است. وجود درصد بالاتر کربن و همچنین ظاهر شدن پیک نیتروژن در سطح فولاد در محیط حاوی بازدارنده نشانه‌ی جذب سطحی بازدارنده بر بستر فولاد است.

همچنین افزایش درصد اکسیژن و کاهش درصد آهن در نمونه بدون بازدارنده نشانه اکسید شدن سطح و انحلال آهن در غیاب بازدارنده است. درصد بسیار پایین یون کلراید در نمونه حاوی بازدارنده در مقایسه با نمونه بدون بازدارنده نشانه‌ی این است که مولکول‌های بازدارنده با تشکیل یک فیلم محافظ با پوشش‌دهی بالای سطح موجب دفع الکترولیت و یون کلراید از بستر فولاد شده اند.



شکل۷-تصاویر SEM به همراه آنالیز عنصری EDX از الف) نمونه فولاد ب) فولاد در محلول اسیدی و ج) فولاد در محلول اسید حاوی بازدارنده بعد از ۲٤ ساعت غوطه‌وری.

جدول۳-آنالیز عنصری EDX از فولاد، فولاد در محیط اسیدی بعد از ۲٤ ساعت و فولاد در محیط اسیدی حاوی بازدارنده بعد از ۲٤ ساعت غوطه‌وری.

عنصر	فولاد	فولاد در محلول اسیدی	فولاد در محلول اسیدی حاوی بازدارنده
	٪ اتم – ٪ وزنی	٪ اتم – ٪ وزنی	٪ اتم – ٪ وزنی
Fe	۹۸/۱۷ –۹۳/۴۴	۴۸/۴۳ –۳۱/۳۵	۸۱/۵۹ –۵۳/۷۰
C	۰/۴۵ – ۲/۱	۲/۵۹ – ۷/۸۱	۱۱/۸۶ –۳۶/۲۹
O	۱/۳۷ –۴/۵۶	۸/۷۹ – ۱۹/۸۶	۲/۵۲ –۵/۷۸
N	–	–	۰/۵۳ –۱/۲۶
Cl	–	۴۰/۱۹ – ۴۰/۹۸	۴/۰۱ –۴/۱۶

۳ـ٦ـ اثر دما بر کارایی بازدارنده

اثر افزایش دما بر کارایی حفاظت از خوردگی بازدارنده با تست کاهش وزن بررسی شد و داده‌های حاصل از این آزمون از جمله سرعت خوردگی ($mg/h.cm^2$) ، درصد کارایی (IE%) و میزان پوشش‌دهی سطح به‌منظور بررسی ایزوترم جذب و پارامترهای ترمودینامیکی به‌صورت خلاصه در جدول۴ آورده شده است. در این تست، میزان کارایی بازدارنده و همچنین سرعت خوردگی با استفاده از روابط زیر محاسبه شدند.

$$IE\% = \left(\frac{W-W_{inhib}}{W}\right)\times ۱۰۰ \qquad (۵)$$

$$C.R = \Delta w/st \qquad (٦)$$

که درآن W و W_{inhib} به ترتیب کاهش وزن فولاد در غیاب و حضوربازدارنده است. S، مساحت قطعه فولادی و t زمان غوطه‌وری است.

جدول ٤-مقادیر سرعت خوردگی (C.R) ، بازده و میزان پوشش‌دهی (θ) سطح فولاد توسط بازدارنده در دماهای مختلف.

دما	شاهد	بازدارنده (۰/۵mM)			بازدارنده (۱mM)			بازدارنده (۱/۵mM)			بازدارنده (۲mM)		
	C.R ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	θ	IE%	C.R	θ	IE%	C.R	θ	IE%	C.R	θ	IE%	C.R
۲۰	۲/۱۴	۰/۹۴۳	۹۴/۳	۰/۱۹	۰/۹۸۴	۹۸/۴	۰/۰۵۶	۰/۹۸۵	۹۸/۵	۰/۰۴۵	۰/۹۸	۹۸	۰/۰۴۲
۴۰	۷	۰/۹۴		۹۴	۰/۹۵	۹۵	۰/۳۹	۰/۹۷۵	۹۷/۵	۰/۱۴	۰/۹۷۹	۹۷/۹	۰/۱۳
		۰/۵۵	۰/۵۵										
۶۰	۱۰	۰/۴	۴۰	۶/۱	۰/۷۶۹	۷۶/۹	۲/۳	۰/۸۵۳	۸۵/۳	۱/۵۹	۰/۹۱	۹۱	۱/۳۷

همانطورکه مشاهده می‌شود افزایش دما تا دمای ۴۰ درجه تاثیری بر کارایی بازدارنده ندارد و در دمای ۶۰ °C در غلظت‌های پایین از بازدارنده حدود ۲۰٪ تا ۵۰٪ از کارایی بازدارنده کاهش پیدا می‌کند اما در غلظت‌های بالاتر تاثیری بر کارایی ندارد. این نشان‌دهنده این است که مولکول‌های بازدارنده فیلم محافظ بسیار چسبنده‌ای بر سطح فلز تشکیل داده‌اند که حتی با افزایش دما تا ۶۰ °C (درغلظت‌های بالا) به‌راحتی از سطح فلز واجذب نمی‌شود.

۳ ـ ۷ ـ ایزوترم جذب

جذب مولکول‌های بازدارنده آلی از محلول آبی می‌تواند به عنوان یک فرایند جانشینی بین ترکیبات آلی در فاز آب $org_{(sol)}$ و مولکول‌های آب درسطح الکترود $H_2O_{(ads)}$ درنظر گرفته شود.

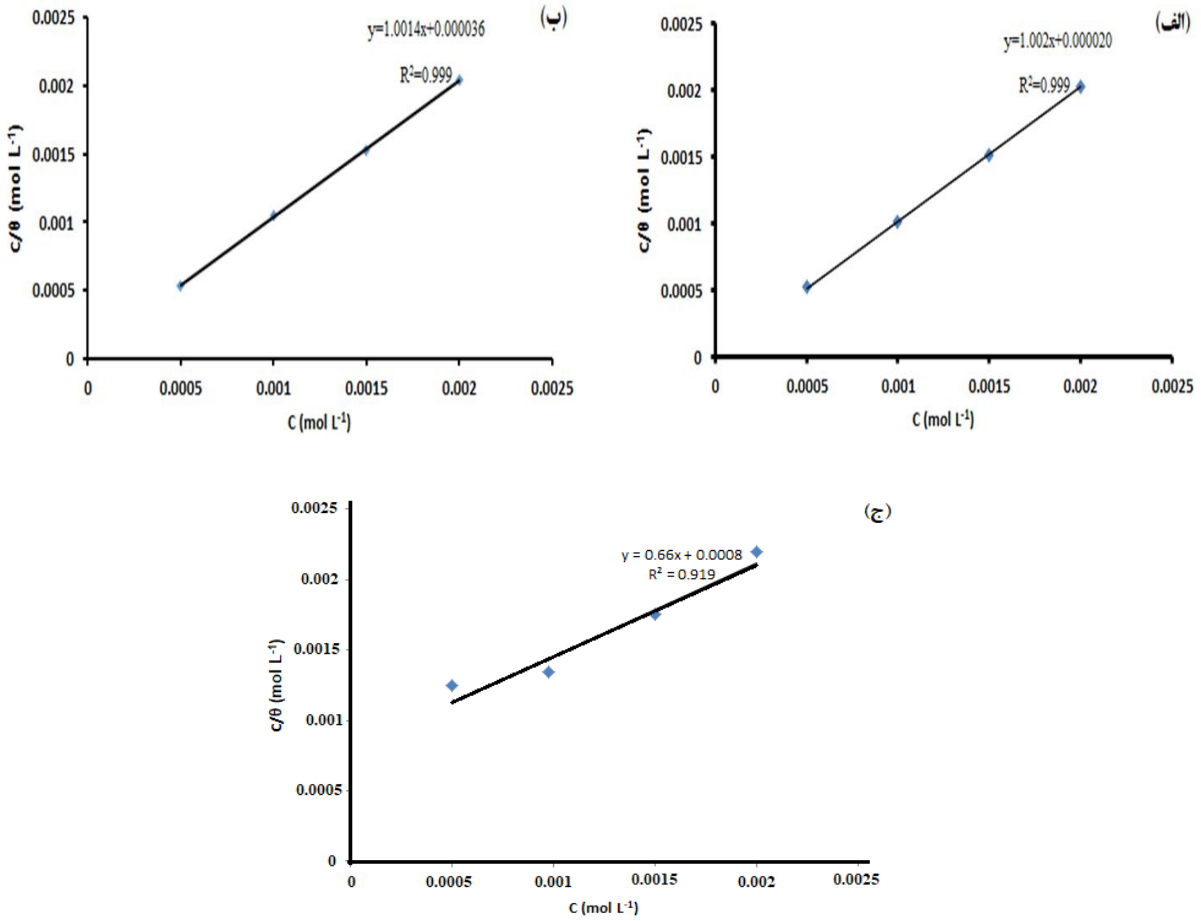
$$Org_{(sol)} + x\ H_2O_{(ads)} \leftrightarrow Org_{(ads)} + x\ H_2O_{(sol)}$$

X تعداد مولکول‌های آب جایگزین شده است. کارایی بازهای شیف به عنوان بازدارنده خوردگی موفق عمدتاً بستگی به توانایی جذب بازدارنده روی سطح فلز دارد. بنابراین روش‌های جذب و ایزوترم جذب اطلاعات ارزشمندی در مورد برهمکنش بازدارنده و سطح فلز در پی خواهد داشت. به طورکلی جذب بستگی به طبیعت و سطح فلز، نوع محیط خورنده و ساختارشیمیایی بازدارنده دارد [۳۸ و ۳۹]. برای بررسی ایزوترم جذب از مقادیر θ (میزان پوشش‌دهی سطح) به‌دست آمده از تست کاهش وزن نمونه‌های فولادی در غلظت‌های مختلف و دماهای مختلف استفاده شد.

چندین ایزوترم جذب برای تشریح رفتار جذب ترکیب مورد نظر بررسی شد و مشخص شد که جذب بازدارنده مطالعه شده بر روی سطح فولاد در محلول HCl ازایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{۱}{K_{ads}} + C_{inh} \qquad (۷)$$

k ثابت تعادل فرایند جذب، C غلظت بازدارنده و Θ میزان پوشش‌دهی سطح توسط بازدارنده است. نمودار لانگمویر درشکل ۷ و پارامترهای حاصل از آن در جدول ۵ خلاصه شده است.



شکل۸- نمودار ایزوترم لانگمویر جذب بازدارنده بر سطح فولاد در دماهای الف) ۲۰ °C ب) ۴۰ °C و ج) ۶۰ °C

انرژی آزاد استاندارد فرآیند جذب بازدارنده روی سطح فولاد ازطریق معادله زیر ارزیابی می شود.

$$G^0_{ads} = -RTLn(55.5K_{ads}) \qquad (۸)$$

که در آن R: ثابت گازها (KJ/mol)، ۵۵/۵ معادل غلظت آب بر حسب mol/L و T دما بر حسب K است.
میزان G^o_{ads} بیانگر نوع برهمکنش بازدارنده (جذب فیزیکی، جذب شیمیایی / جذب فیزیکی، جذب شیمیایی) با بستر فلز است [۴۰]. پارامترهای جذب محاسبه شده در جدول ۵ و ۶ خلاصه شده است.

جدول۵- پارامترهای ترمودینامیکی جذب بازدارنده بر سطح فولاد در محیط اسیدی

دما(k)	K_{ads} (L/Mol)	ΔG^o_{ads} (KJ/mol)	ΔH(KJ/mol)	ΔS (J/K.mol)
۲۹۳	۵۰۰۰۰	−۳۶/۱	−۷۷/۵۰	−۱۴۱
۳۱۳	۲۷۷۷۷/۷	−۳۷		−۱۲۹
۳۳۳	۱۲۵۰	−۳۰/۸۶		−۱۴۰

جدول٦- انرژی فعالسازی جذب بازدارنده بر سطح فولاد در غلظت‌های مختلف.

نمونه	E_a (KJ/mol)
شاهد	۲۷/۶
بازدارنده (۰/۵ mM)	۷۱/۹
(۱ mM)	۷۵/۸
(۱/۵ mM)	۷۴/۲
(۲ mM)	۷۲/۳

مقادیر بالا ازK_{ads} نشانگرجذب بیشتر بازدارنده بر بستر و بنابراین اثر بازدارندگی بهتراست. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقدار K_{ads} کاهش می‌یابدکه نشانه‌ی واجذب بازدارنده از بستر بویژه در دمای ۶۰ ^oC است. از طرفی، مقادیر منفی برای ΔG^o نشان دهنده‌ی جذب خودبه خودی مولکول‌های بازدارنده روی سطح فولاد است. بسته به نوع برهمکنش بین بازدارنده و سطح محلول فلزی، دو نوع جذب روی سطح الکترود اتفاق می افتد [۷].

۱) جذب فیزیکی: برهمکنش الکترواستاتیکی بین مولکول‌های باردار بازدارنده و سطح الکترود (برای مقادیر ΔG^o تا KJ/mol ۲۰ −).

۲) جذب شیمیایی: برهمکنش بین جفت الکترون‌های آزاد اتم های هترو و یا الکترون‌های π پیوندهای دوگانه و سه گانه و یا حلقه‌های آروماتیک با اوربیتال خالی d در آهن. این جذب مستلزم اشتراک یا انتقال الکترون ازمولکول بازدارنده به سطح فلز است و بسیار پایدار است (برای مقادیر ΔG^o منفی‌تر از KJ/mol ۴۰−).

برای مقادیر ΔG^o بین KJ/mol ۲۰− تا KJ/mol ۴۰−، هر دو جذب فیزیکی و شیمیایی در فرآیند جذب بازدارنده بر بستر فلز دخیل هستند. بنابراین، با توجه به مقادیر ΔG^o به‌دست آمده برای بازدارنده مورد مطالعه، جذب بازدارنده بر سطح فلز از طریق هر دو مکانیسم فیزیکی و شیمیایی اتفاق می افتد.

به منظور به‌دست آوردن آنتالپی استاندارد فرآیند جذب (ΔH_{ads}^{o}) نمودار $\ln K_{ads}$ در برابر ۱/T بر اساس معادله ۹ رسم شد که خط راستی با شیب $-\Delta H^{o}_{ads}/R$ به‌دست آمد. مقدار منفی به‌دست آمده برای تغییرات آنتالپی (۷۷/۵۰-) نشان دهنده‌ی گرمازا بودن فرآیند جذب بازدارنده بر بستر فلز است.

$$\mathrm{Ln}K_{ads} = -\left(\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT}\right) + \mathrm{Constant} \qquad (۹)$$

در یک فرآیند گرمازا، جذب شیمیایی از جذب فیزیکی با درنظر گرفتن مقدار ΔH^{o}_{ads} قابل تشخیص است. در فرآیند جذب شیمیایی، این مقدار نزدیک به KJ/mol ۱۰۰ است درحالیکه در فرآیند جذب فیزیکی، کمتر از KJ/mol ۴۰ است[۷]. بنابراین با توجه به نزدیکی مقدار به ΔH^{o}_{ads} به ۱۰۰ در مورد بازدارنده مورد مطالعه، به‌نظر می رسد که درصد بالایی از مولکول‌های بازدارنده توسط جذب شیمیایی که پایداری بیشتری نسبت به جذب فیزیکی دارد به بستر فولاد متصل شده اند. از طرفی منفی بودن مقادیر ΔS_{ads}^{o} نشانه‌ی کاهش بی‌نظمی مولکول‌های بازدارنده در اثر فرآیند جذب بر بستر فولاد است. در ادامه بررسی پارامترهای ترمودینامیکی، نمودارهای آرنیوس از رسم ln (C.R) بر حسب ۱/T برای نمونه شاهد و غلظت‌های مختلف از بازدارنده رسم شد و انرژی فعال‌سازی (E_a) از شیب خطوط بدست آمده طبق رابطه ۱۰ محاسبه شد.

همانطور که مشاهده می‌شود E_a در حضور بازدارنده نسبت به حالت شاهد افزایش نشان می‌دهد. این می‌تواند مربوط به بلوکه شدن سایت‌های فعال آندی توسط بازدارنده باشد که انجام واکنش الکتروشیمیایی خوردگی را با سختی مواجه می‌کند.

$$\mathrm{Ln}C.R = \left(\frac{-E_a}{RT}\right) + \mathrm{Ln}A \qquad (۱۰)$$

انرژی فعال‌سازی با افزایش غلظت بازدارنده تا غلظت بهینه افزایش و مجدداً کاهش می‌یابد که در تطابق کامل با نتایج حاصل از آزمون‌های امپدانس و پلاریزاسیون است.

٤ ـ مکانسیم بازدارندگی

در حالت کلی جذب مولکول‌های بازدارنده آلی بر بستر فلز به‌صورت ۱۰۰٪ فیزیکی یا ۱۰۰٪ شیمیایی نیست بلکه به‌صورت ترکیبی از جذب فیزیکی و شیمیایی است. در محیط اسیدی جذب Cl^- بر سطح فولاد موجب منفی شدن سطح فلز می‌شود.

$$Fe + cl^- \leftrightarrow (Fecl^-)_{ads}$$

از طرفی هترو اتم های O و N درمولکول‌های بازدارنده باز شیف درمحلول اسیدی پروتونه می‌شوند.

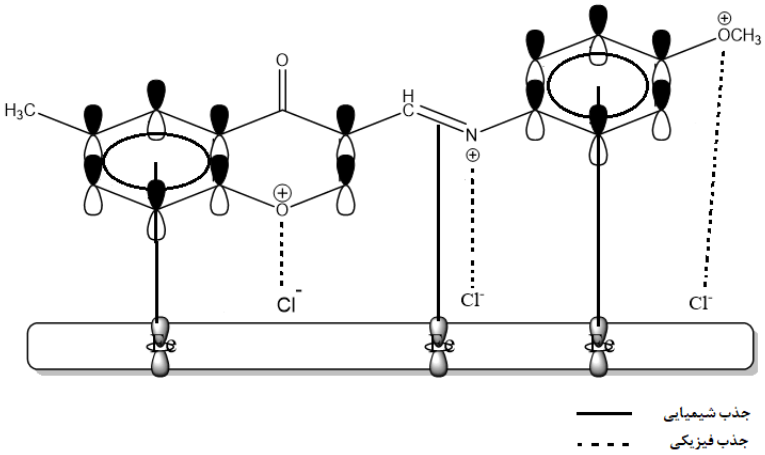
$$Inhib + H^+ \leftrightarrow inhibH^+$$

در نتیجه، برهمکنش‌های الکتروستاتیک بین بازدارنده و فلز موجب جذب فیزیکی بازدارنده بر بستر فلز می‌شود.

در باز شیف سنتز شده در این پژوهش نتایج تست SEM-EDX نشان دادند که مولکول‌های بازدارنده با جذب بر بستر فلز موجب کاهش ۹۰ درصدی جذب یون‌های Cl^- (از ۴۰٪ در نمونه شاهد به حدود ۴٪ در نمونه حاوی بازدارنده) بر بستر فلز شدند. با توجه به نتایج حاصل از ایزوترم جذب، جذب باز شیف مورد مطالعه بیشتر از نوع شیمیایی است تا فیزیکی و این موجب کاهش قابل توجه در میزان یون‌های

Cl^- مهاجم جذب شده بر بستر و افزایش کارایی بازدارنده می‌شود. جذب شیمیایی ناشی از برهمکنش‌های زوج الکترون های آزاد در هترو اتم‌های O و N و همچنین الکترون‌های π در پیوندهای غیراشباع و حلقه‌های آروماتیک با اوربیتال‌های d خالی آهن است.

در واقع ساختار نسبتاً ساده و خطی در این بازدارنده موجب جهت‌گیری مناسب هترو اتم‌ها و سیستم الکترونی π در پیوند ایمین و حلقه‌های آروماتیک بازدارنده نسبت به بستر فلز و برقراری پیوندهای مستحکم بازدارنده با بستر فلز می‌شود. این برهمکنش‌ها به‌طور شماتیک در شکل۸ نشان داده شده‌اند.

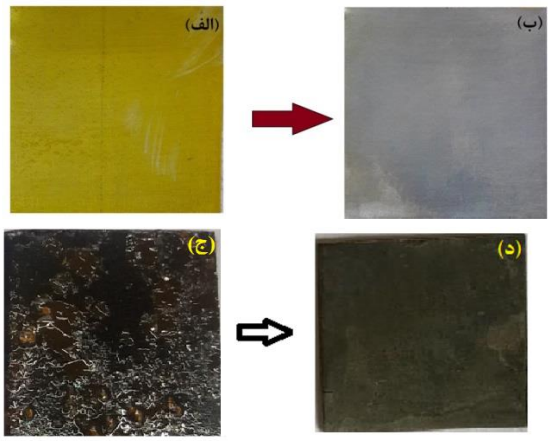


شکل۹- شمای مکانیسم جذب بازدارنده بر بستر فلز

واکنش احیای کاتدی هیدروژن به‌صورت زیراست [۵ و ۳۹]:

$$Fe + H^+ \leftrightarrow (FeH^+)_{ads}$$
$$(FeH^+)_{ads} + e^- \rightarrow (FeH)_{ads}$$
$$(FeH)_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow Fe + H_2$$

که مولکول‌های بازشیف پروتونه شده درمکان های کاتدی فلز در رقابت بایون های هیدروژن جذب سطح فلز می‌شوند. جذب مولکول‌های بازشیف پروتونه شده، سرعت واکنش انحلال هیدروژن را کاهش می‌دهد.



شکل۱۰- عکس سطوح قطعات فولادی بعد از ٤٨ ساعت غوطه‌وری الف) محلول اسیدی حاوی بازدارنده قبل از تمیز کردن سطح ب) بعد از تمیز کردن سطح، ج) محلول اسیدی شاهد قبل از تمیز کردن سطح، د) بعد از تمیز کردن سطح.

نتیجه‌گیری

باز شیف سنتز شده در این مطالعه کارایی خوبی برای حفاظت از فولاد کربنی در محیط اسیدی و گستره دمایی ۲۰ ^{o}C تا ۴۰ ^{o}C در همه غلظت‌ها و ۲۰ ^{o}C تا ۶۰ ^{o}C در غلظت بالا (۲ mM) نشان داد. نتایج حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش غلظت تا ۱ mM میزان R_{ct} افزایش و C_{dl} کاهش می‌یابد. طبق نتایج تست پلاریزاسیون عملکرد بازدارنده از نوع مختلط است و نتایج بررسی‌های SEM-EDX نشان دادند که در حضور بازدارنده میزان جذب سطحی یون‌های مهاجم کلراید بر بستر فلز به میزان ۹۰٪ کاهش می‌یابد که ناشی از غالب بودن برهمکنش‌های شیمیایی بازدارنده در مقایسه با جذب فیزیکی بر بستر فلز است. طبق نتایج به‌دست آمده از ایزوترم جذب، جذب بازدارنده بر بستر فلز از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت می‌کند.

مراجع

[1] M.A.Bedair, M.M.B.El-Sabbah, A.S.Fouda, H.M.Elaryian, Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium, Corrosion Science, Vol.128, 2017, Pp.54-72.

[2] A. Aouniti , H. Elmsellem , S. Tighadouini , M. Elazzouzi , S. Radi , Chetouani , B. Hammouti , A. Zarrouk , Schiff's base derived from 2-acetyl thiophene as corrosion inhibitor of steel in acidic medium, Journal of Taibah University for Science. Vol.10, No.5, 2016, Pp. 774-785.

[3] D.M. Strickland, The resistivity of iron and its application to the chemical industry, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.15, No.6, 1923, Pp. 566–569.

[4] J.D. Hatfield, A.V. Slack, G.L. Crow, H.B. Shaffer, Corrosion in fertilizer equipment, corrosion of metals by liquid mixed fertilizers, Agricultural and Food Chemistry, Vol.6, No.7, 1958, Pp. 524–531.

[5] R. Solmaz, Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole 2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, Corrosion Science, Vol.52, 2010, Pp. 3321–3330.

[6] P. Kumari, S. Rao, P. Shetty, Corrosion inhibition of mild steel in 2M HCl by a Schiff base derivative, procedia materials science, Vol.5, 2014, Pp. 499-507.

[7] K. Stanly Jacob, G. Parameswaran, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone, Corrosion Science, Vol.52, No.1, 2010, Pp. 224–228.

[8] H. Shokry, M. Yuasa, I. Sekine, R.M. Issa, H.Y. El-Baradie, G.K. Gomma, Corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds in various aqueous solutions: part 1, Corrosion Science, Vol.40, 1998, 2173−2186.

[9] K. C.Emregül, M. Hayvalí, Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2 M HCl, Corrosion Science, Vol.48, No.4, 2006, Pp.797-812.

[10] M.N. Desai, M.B. Desai, C.B. Shah, S.M. Desai, Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, Corrosion Science. Vol.26, 1986, 827–837.

[11] F.I.Abdullah, M.M. Elajaily, R.A.Ockasha, M.S.Suliman, A.A.Maihub, Preparation, Spectroscopic investigation and Corrosion inhibition of some azo Schiff base chelate, Internationl Journal of Advances In Pharmacy, Biology And Chemistry,Vol.3, No.2, 2014, 256-265.

[12] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, Corrosion Science, Vol.52, No.12, 2010, 4046–4057.

[13] M.A. Hegazy , Ali M. Hasan ,M.M. Emara ,Mostafa F. Bakr ,Ahmed H. Youssef , Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1 M hydrochloric acid, Corrosion Science, Vol.65, 2012, pp. 67–76.

[14] R. Solmaz, E. Altunbas¸ , G. Kardas¸ , Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3, 4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel, Materials Chemistry and Physics, Vol.125, No.3, 2011, pp. 796–801.

[15] S. Ahmad Quraishi, M. Ahmad Quraishi 2-Amino-3,5-dicarbonitrile-6-thio-pyridines: New and Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol.53, No. 8, 2014, Pp. 2851–2859.

[16] A.Y.Musa, A.Amir,H.kadhum,A.B.Mohamad,M.S.Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion,Corrosion science, Vol.52, No.10, 2010, Pp.3331-3340.

[17] M. Behpour Æ S. M. Ghoreishi Æ A. Gandomi-Niasar Æ N. Soltani M. Salavati-Niasari, The inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by two Schiff base compounds, Journal of Materials Science, Vol.44, 2009, Pp. 2444–2453.

[18] S. Chitra, K. Parameswari, C. Sivakami, sulpha Schiff base as corrosion inhibitors for nild steel in 1M sulphuric acid, Chemical engineering research bulletin, Vol.14, 2010, Pp. 1-6.

[19] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, Corrosion Science, Vol.53, 2011, Pp. 1484–1488.

[20] Ahmed A. Farag, M.A. Migahed, A.M. Al-Sabagh, Adsorption and inhibition behavior of a novel Schiff base on carbon steel corrosion in acid media, Egyptian Journal of Petroleum, Vol.24 ,2015, Pp. 307–315.

[21] R. Kumar, R. Chopra, G. Singh, Electrochemical, morphological and theoretical insights of a new environmentally benign organic inhibitor for mild steel corrosion in acidic media, Journal of Molecular Liquids, Vol.241, 2017, Pp.9-19.

[22] P. Singh, M.A. Quraishi, Corrosion inhibition of mild steel using Novel Bis Schiff's Bases as corrosion inhibitor: Electrochemical and Surface measurement, Measurement, Vol.86, 2016, Pp. 114–124.

[23] G. Khan, W. J. Basirun, S. N. Kazi, P. Ahmed, L. Magaji, S. M. Ahmed, G. M. Khan, M. A. Rehman, Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.502, 2017, Pp. 134–145.

[24] N. Soltani, M. Behpour, S.M. Ghoreishi, H. Naeimi, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double schiff bases, Corrosion Science, Vol.52, 2010, Pp. 1351–1361.

[25] H. Heydari, M. Talebian, Z. Salarvand, K. Raeissi, M. Bagheri, M. A Golozar, Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1 M HCl solution, Journal of Molecular Liquids, Vol.254, 2018, Pp. 177–187.

[26] S.A. Soliman, M.S. Metwally, S.R. Selim, M.A. Bedair, Mohamed A. Abbas, Corrosion inhibition and adsorption behavior of new Schiff base surfactant on steel in acidic environment: Experimental and theoretical studies, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol.20, 2014, Pp.4311-4320.

[27] N.A. Negm, F.M. Ghuib, S.M. Tawfik, Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid, Corrosion Science, Vol.53, 2011, Pp. 3566–3575.

[28] A. Gaspar, M.J. Matos, J. Garrido, E. Uriarte, F. Borges, Chromone: a valid scaffold in medicinal chemistry, Chemical reviews, Vol.114, 2014, P_p. 4960-4992.

[29] S. Chitra, K. Parameswari, A. Selvaraj, Dianiline Schiff Bases as Inhibitors of Mild Steel Corrosion in Acid Media, International Journal of Electrochem Science, Vol.5 ,2010, Pp. 1675 – 1697.

[30] D. K. Singh, E. E. Ebenso, M. K. Singh, D. Behera, G. Udayabhanu, R. P. John, Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies, Journal of Molecular Liquids, Vol.250 ,2018, Pp.88-99.

[31] A. Capan, S. Urus, M. Sonmez, Ru(III), Cr(III), Fe(III) complexes of Schiff base ligands bearing phenoxy Groups: Application as catalysts in the synthesis of vitamin K3, Journal of Saudi Chemical Society, Vol.22, 2018, P_p.757-766.

[32] M. Lebrini, M, Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, Corrosion Science,Vol.49, No.5, 2007, 2254-2269.

[33] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, Corrosion Science, Vol. 52,2010, Pp. 933–942.

[34] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, Ambrish Singh, Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol.79, 2014, Pp.5-15.

[35] T.C. Simpson, Accelerated corrosion test for aluminum-zinc alloy coatings, Corrosion Science, Vol.49, 1993, PP.550- 560.

[36] Z. Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control, 1st ed., Oxford, UK, 2006.

[37] M. Larouj, H. Lgaz, R. Salghi, S. Jodeh, M. Messali, M. Zougagh, H.Oudda , A. Chetouani, **Effect** of chlorine group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of Chlorobenzylideneamino-5-methyl-2, 4-dihydro-1, **2, 4-triazole- 3-thione Schiff bases: Experimental study, Moroccan Jornal of** Chemistry, **Vol.4, No.2, 2016, P_p.567-583.**
[38] E.S. Meresht, T.S. Farahani, J. Neshati, 2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate /bicarbonate solution, Corrosion Science, Vol. 54 ,2012, P_P. 36–44.
[39] A. Yurt, B. Duran, H. Dal, An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface, Arabian Journal of Chemistry, Vol.7, No.5, 2014, P_P.732-740.
[40] P. Rugmini Ammal, M. Prajila, Abraham Joseph, Physicochemical studies on the inhibitive properties of a 1,2,4-triazole Schiff's base, HMATD, on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. Egyptian Journal of Petroleum, Vol.27, 2018, P_p. 307-317.