

مطالعه اثر بازدارندگی خوردگی یک ترکیب شیف باز با استفاده از روش های نویز الکتروشیمیایی، اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

داود سیف زاده^۱، وحیده ولیزاده^۲

^۱ دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی

^۲ دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی

نام نویسنده مسئول:

داود سیف زاده

چکیده

در این کار پژوهشی اثر بازدارندگی یک ترکیب بر روی خوردگی فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۰/۵ مولار با روش هایی همچون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی و نویز الکتروشیمیایی بررسی شده است. جریان های آندی و کاتدی نمودارهای پلاریزاسیون بعد از اضافه کردن ترکیب شیف باز دچار کاهش شدند و این کاهش جریان با افزایش غلظت ترکیب شیف باز تشدید گردید که نشان دهنده عملکرد موفق ترکیب مذکور به عنوان یک بازدارنده مختلط خوردگی می باشد. هم چنین نتایج حاصل از مطالعات اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش غلظت بازدارنده مقدار مقاومت انتقال بار سطح فولاد نرم افزایش یافته در حالی که مقدار ظرفیت خازنی لایه دوگانه شکل گرفته در سطح مشترک فلز/محلول کاهش می یابد. این نتایج به احتمال زیاد حاکی از آن است که ترکیب فوق از طریق جذب سطحی بر روی نمونه فولادی عمل می نماید. داده های نویز الکتروشیمیایی برای غلظت های مختلف ترکیب شیف باز در دو حوزه زمانی و فرکانسی تحت آنالیزهای آماری قرار گرفتند که داده های حاصل از آنالیز در حوزه فرکانسی تطابق خوبی با نتایج حاصل از دو روش الکتروشیمیایی دیگر داشت. بررسی ها نشان داد که جذب ترکیب شیف باز مطالعه شده بر روی فولاد نرم از ایزوترم لانگمویر تبعیت می نماید. همچنین محاسبات ترمودینامیکی نشان دادند که مکانیزم جذب اساساً از نوع جذب شیمیایی می باشد اگر چه احتمال مشارکت جذب فیزیکی نیز وجود دارد. به علاوه نتایج حاصل از روش های الکتروشیمیایی با استفاده از تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترون مورد تایید قرار گرفت.

واژگان کلیدی: فولاد، خوردگی، بازدارندگی، شیف باز، نویز الکتروشیمیایی، اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

محلول‌های اسیدی از جمله اسید کلریدریک کاربردهای فراوانی در فرآیندهای صنعتی نظیر اسید شویی فلزات و اسیدی کردن چاه‌های نفت و گاز دارند [۱]. در طی این فرآیندها، خوردگی شدیدی روی ساختارهای فلزی روی می‌دهد که برای کنترل اثرات مخرب ناشی از آن استفاده از ترکیبات بازدارنده خوردگی ضرورت دارد. از بین فلزات مختلف، فولاد نرم به دلیل کاربردهای بسیار فراگیر آن از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. لذا یافتن بازدارنده‌های مؤثر بر خوردگی فولاد در محیط‌های اسیدی ضرورت دارد. بازدارنده خوردگی به ماده‌ای گفته می‌شود که بعد از اضافه شدن به محیط خورنده تا حد زیادی از خوردگی فلز ممانعت به عمل آورد. مکانیزم بازدارندگی بستگی به ماهیت شیمیایی بازدارنده، فلز و محیط خورنده دارد. در کل می‌توان گفت که اکثر بازدارنده‌های آلی از طریق جذب سطحی (- فیزیکی یا شیمیایی) و ایجاد یک لایه حائل نازک بین فلز و محیط خورنده عمل می‌نمایند [۲]. ترکیبات زیادی به عنوان بازدارنده خوردگی فلزات معرفی شده‌اند که از بین آنها می‌توان به آمین‌ها، تری آزول‌ها، شیف‌ها و غیره اشاره نمود [۳ و ۵]. ترکیبات شیف باز که حاصل تراکم بین آلدهید یا کتون با یک ترکیب آمینی می‌باشند، به عنوان بازدارنده‌های قدرتمندی برای فلزات مختلف و به ویژه فولاد نرم معرفی شده‌اند. ترکیبات شیف باز به راحتی و با خلوص بالا قابل سنتز هستند. همچنین این مواد ارزان قیمت بوده و از خواص ضد میکروبی و دارویی نیز برخوردار هستند [۶].

در کار پژوهشی اخیر، اثر بازدارندگی یک ترکیب شیف باز با نام N,N-بیس (۵- متوکسی سالیسیلیدن)-۱ و ۲ فیل دی آمین بر روی خوردگی فولاد نرم در محیط اسید کلریدریک بررسی شده است. برای بررسی این موضوع از روش نوین الکتروشیمیایی به عنوان جدید ترین روش آنالیز رفتار خوردگی فلزات در کنار روشهای سنتی اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شده است. هم چنین مکانیزم جذب سطحی این ترکیب با استفاده از ایزوترم جذبی مناسب بررسی شده است. هم چنین از تصاویر میکروسکوپی برای تأیید نتایج تستهای خوردگی استفاده شد.

۲- بخش تجربی

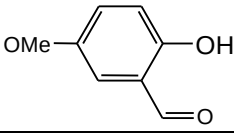
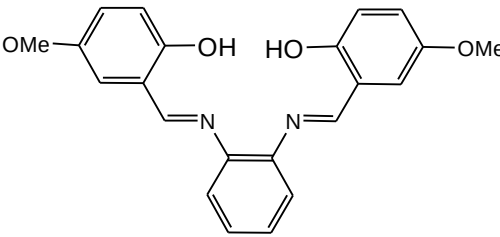
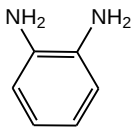
آنالیز شیمیایی نمونه فولادی استفاده شده با استفاده از دستگاه کوانتومتر WAS مطابق با استاندارد ASTM E415-1 انجام پذیرفت که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه فولاد نرم استفاده شده

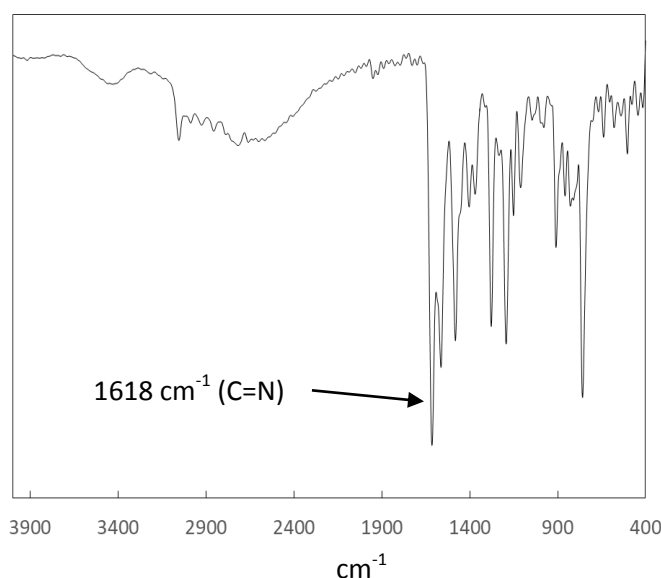
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Sn	Fe
۰/۰۲	۰/۳۷	۰/۲۴	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۱۰	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۱	باقیمانده

ابتدا نمونه‌های فولادی در ابعاد ۱×۱×۰/۲ سانتیمتر مکعب بریده و سپس یک سیم مسی به وسیله لحیم به آنها متصل شد. نمونه ها به کمک جلای پلی استری مانت شدند به نحوی که فقط یک سانتیمتر مربع از سطح آنها در تماس با محلول خورنده بود. در ادامه نمونه‌ها با کاغذهای سمباده شماره‌های ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ ساییده شده و بعد از چربی گیری با اتانول و شستشو با آب دو بار تقطیر، به وسیله هوای فشرده خشک شدند. در نهایت نمونه ها در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول اسید کلریدریک ۰/۵ مولار حاوی غلظت‌های مختلف از ترکیب شیف باز غوطه ور شده و آزمایشات الکتروشیمیایی روی آن‌ها انجام پذیرفت. ساختار شیمیایی ترکیب شیف باز مطالعه شده در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- ساختار شیمیایی ترکیب شیف باز سنتز شده به همراه مواد اولیه

مواد اولیه	ساختار شیمیایی شیف باز
۵-متوکسی-سالیسیل آلدهید 	
اورتو فنیل دی آمین 	

برای سنتز این ترکیب، ابتدا ۵ میلی مول اورتو فنیل دی آمین در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد. سپس محلول بدست آمده قطره قطره به محلول حاصل از افزایش ۱۰ میلی مول ۵-متوکسی سالیسیل آلدهید به ۱۰ میلی لیتر اتانول اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت به همراه استفاده از همزن مغناطیسی تحت رفلکس قرار گرفت. در نهایت بعد از قرار گرفتن محصول در هوای آزاد به مدت ۴۸ ساعت، کریستال‌های نارنجی بدست آمد. طیف FT-IR شیف باز سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. وجود پیک‌های ارتعاشی مربوط به گروه ایمینی به وضوح مؤید تشکیل ترکیب شیف باز می باشد.



شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به لیگاند سنتز شده

به منظور انجام تست‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات میکرواتولب ۳ استفاده گردید. تست های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از سل الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکترود کار (نمونه فولادی با سطح یک سانتی متر مربع)، الکترود مخالف (پلاتین با سطح یک سانتیمتر مربع) و الکترود مرجع (اشباع نقره-کلرید نقره) انجام شدند. جهت انجام تست‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پتانسیل الکترود کار با سرعت ۱ میلی ولت بر ثانیه در جهت کاتدی به آندی روبش شد. برای انجام تست‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی، موج پتانسیل متناوب سینوسی با دامنه ۱۰ میلی ولت در محدوده فرکانسی ۱۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز حول پتانسیل خوردگی الکترودهای کار اعمال گردید. برای انجام آزمایشات نویز الکتروشیمیایی، از سیستم سه الکترودی شامل دو الکترود کار یکسان (هر کدام با سطح ۱ سانتی متر مربع) و الکترود مرجع اشباع نقره-کلرید نقره استفاده گردید. برای این منظور نوسانات خود به خودی جریان بین دو الکترود کار (نویز جریان الکتروشیمیایی یا ECN) با

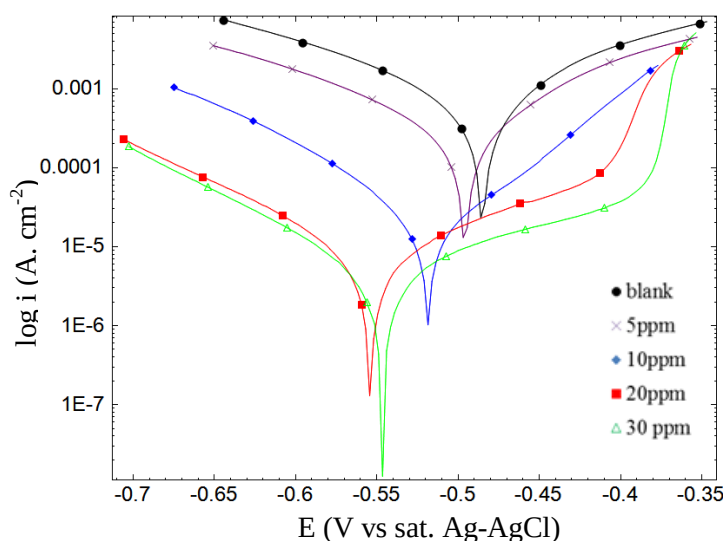
استفاده از یک آمپر متر با مقاومت درونی صفر اندازه‌گیری شد. هم زمان نوسانات خود به خودی پتانسیل نقطه اتصال دو الکترود کار (نویز پتانسیل الکتروشیمیایی یا EPN) نسبت به الکترود مرجع اندازه‌گیری گردید. برای ثبت داده‌ها از فرکانس نمونه برداری ۲ داده بر ثانیه استفاده گردید و در هر مورد ۵۱۲ داده ثبت گردید. همه آزمایشات الکتروشیمیایی تحت فشار اتمسفر، بدون هم زدن و در دمای آزمایشگاه انجام شدند. همچنین قبل از انجام تستهای خوردگی نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در محیط خورنده غوطه ور شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد در محلول اسیدی شاهد و محلولهای اسیدی حاوی غلظت‌های مختلف از شیف باز سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. منحنی‌های بدست آمده نشان می‌دهند که فرایندهای اصلی دخیل در فرایند خوردگی شامل واکنشهای آندی (اکسایش فلز) و کاتدی (احیاء یون هیدروژن) تحت پلاریزاسیون فعال سازی قرار دارند به نحوی که کنترل نفوذی در شاخه کاتدی و ناحیه رویینگی در شاخه آندی منحنی‌های پلاریزاسیون قابل مشاهده نیستند. مقادیر جریان آندی و کاتدی بعد از اضافه کردن غلظتهای مختلف از ترکیب شیف باز کاهش نشان داده‌اند که این اثر به ویژه در غلظتهای بالاتر از شیف باز مشهود است. این کاهش جریان به احتمال زیاد در نتیجه مسدود شدن سایت‌های فعال آندی و کاتدی به واسطه جذب ترکیب شیف باز اتفاق افتاده است. این نتایج نشان دهنده کاهش موثر سرعت خوردگی فولاد نرم در حضور ترکیب شیف باز می‌باشد.

نتایج کمی حاصل از تست‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، شیب‌های تافل آندی و کاتدی (به ترتیب b_a و b_c) و شدت جریان خوردگی (j_{corr}) در جدول ۳ آورده شده‌اند. همچنین مقادیر درصدی بازدارندگی (%IE) خوردگی فولاد در حضور غلظتهای مختلف از ترکیب شیف باز به کمک مقادیر شدت جریانهای خوردگی نیز حساب شده‌اند که در جدول فوق آورده شده‌اند. با توجه به نتایج بدست آمده، راندمان بازدارندگی با افزایش غلظت شیف باز به میزان قابل توجهی افزایش و جریان خوردگی کاهش یافته است و این نتیجه به این معنی است که ترکیب یاد شده به عنوان بازدارنده موثر خوردگی در محیط اسید کلریدریک عمل می‌نماید. همچنین مشاهده می‌گردد که مقادیر پتانسیل خوردگی بعد از اضافه شدن ترکیب شیف باز در غلظتهای مختلف دچار تغییرات چندانی نشده است. معمولاً اگر تغییرات جابجایی پتانسیل خوردگی بزرگتر از ۸۵ میلی ولت باشد، بازدارنده به عنوان بازدارنده آندی یا کاتدی طبقه‌بندی می‌شود ولی اگر کوچکتر از این مقدار باشد، جزء بازدارنده‌های مختلط محسوب می‌گردد [۷]. پتانسیل خوردگی نمونه فولاد نرم بعد از افزودن شیف باز حداکثر در حدود ۶۰ میلی ولت به سمت مقادیر منفی‌تر جابجا شده و لذا بازدارنده به عنوان بازدارنده مختلط (با اثر غالب کاتدی) محسوب می‌شود. وجود یک ناحیه غیر یکنواخت در شاخه آندی در حضور غلظت ۲۰-۳۰ ppm از بازدارنده احتمالاً به دلیل دفع بازدارنده (واجذب) از سطح فولاد در پتانسیل‌های خیلی مثبت نسبت به پتانسیل خوردگی می‌باشد [۷ و ۸].



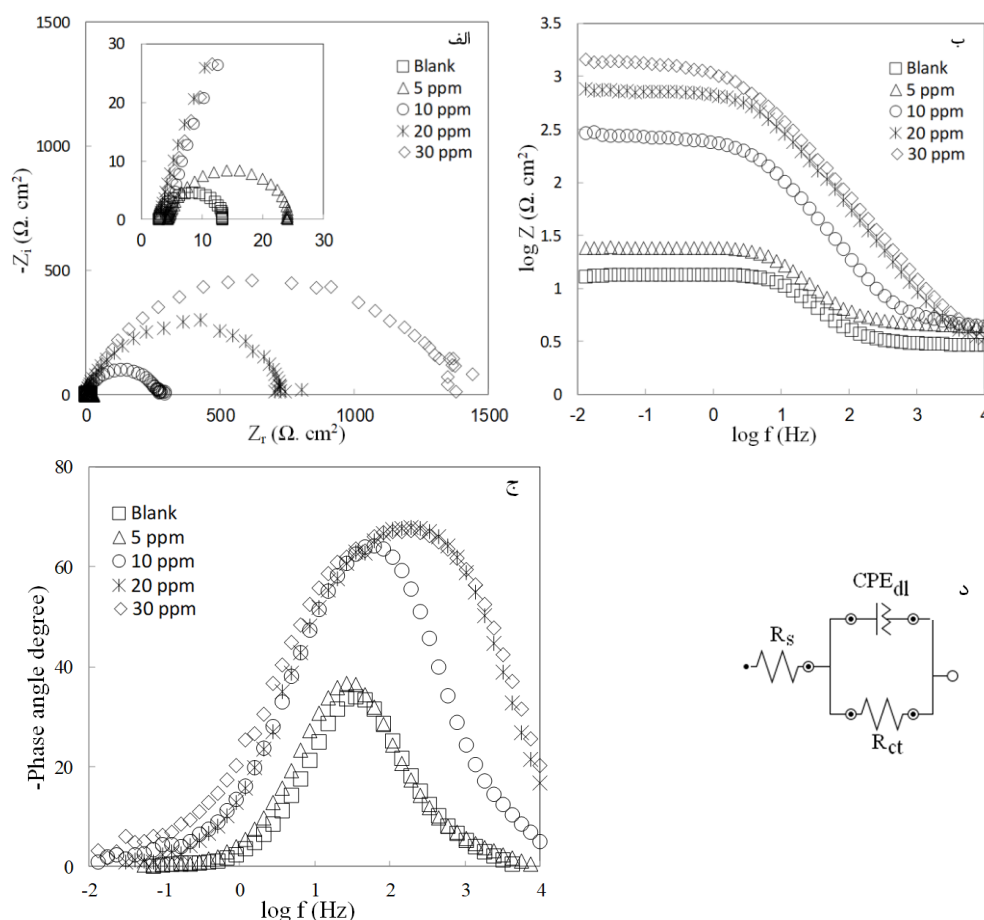
شکل ۲- منحنیهای پلاریزاسیون در غیاب و حضور غلظتهای مختلف از شیف باز در اسیدکلریدریک ۰/۵ مولار

جدول ۳- نتایج آزمایشات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف از شیف باز

Con.	E_{corr}	b_c	b_a	j_{corr}	%IE
(ppm)	(V)	(mV. dec ⁻¹)	(mV. dec ⁻¹)	(A. cm ⁻²)	
۰	-۰/۴۸۶	۱۱۳	۱۰۰	۲۱۱۳/۶۰	-
۵	-۰/۴۹۷	۱۱۰	۸۴	۸۸۰/۱۰	۵۸/۳۶
۱۰	-۰/۵۱۹	۷۷	۶۷	۶۰/۸۵	۹۷/۱۲
۲۰	-۰/۵۵۴	۸۱	۱۱۸	۲۳/۳۹	۹۸/۸۹
۳۰	-۰/۵۴۷	۸۹	۱۳۸	۱۶/۱۶	۹۹/۲۴

۳-۲- مطالعات اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

برای تأیید نتایج آزمایشات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و نیز بدست آوردن اطلاعات اضافی، از تست‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده گردید. نمودارهای ناپکوئیست، مدول بد و بد فازی مربوط به نمونه‌های فولاد غوطه ور شده در محلول اسید کلریدریک ۰/۵ مولار حاوی غلظت‌های مختلف از ترکیب شیف باز در شکل ۳ نشان داده شده است. پاسخ امپدانس شامل یک نیم دایره خازنی غیر ایده‌آل است که حاکی از وجود یک ثابت زمانی در سیستم مورد مطالعه است و بنابراین مدار معادل شامل یک ثابت زمانی برای آنالیز داده‌ها استفاده گردید که در شکل ۳-د نمایش داده شده است [۹].



شکل ۳- نمودارهای نایکویست (الف)، مدول بد (ب) و بد فازی (ج) نمونه های فولاد در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار حاوی غلظت های مختلف از شیف باز به همراه مدار معادل الکتریکی متناسب (د)

در این مدار R_s و R_{ct} به ترتیب جهت مدلسازی مقاومت انتقال بار در سطح فولاد و مقاومت محلول استفاده شده‌اند. همچنین CPE_{dl} یک المان ثابت فازی^۱ است که برای مدلسازی رفتار خازنی لایه دوگانه الکتریکی موجود در سطح فولاد نرم استفاده شده است. در مدار فوق، به جای استفاده از خازن ایده آل از المان ثابت فازی استفاده شده است. دلیل این امر آن است که خازن لایه دوگانه الکتریکی به دلیل زبری سطح الکتروود، غیر یکنواختی سطح الکتروود و جذب گونه‌های بازدارنده رفتار غیر ایده آل خازنی از خود نشان می‌دهد. مقدار امپدانس یک المان ثابت فازی از طریق رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۱۰]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (۱)$$

در این رابطه Z_{CPE} امپدانس، j عدد موهومی، ω فرکانس زاویه‌ای، Q مقدار ثابت المان CPE و n ضریبی بین ۰ و ۱ است. همچنین مقدار ظرفیت خازنی لایه‌ی دو گانه‌ی الکتریکی (C_{dl}) می‌تواند از رابطه زیر بدست آید [۱۰ و ۱۱]:

$$C_{dl} = (Q.R_{ct}^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (۲)$$

نمودارهای تجربی نایکویست با استفاده از مدار معادل توصیف شده و با استفاده از نرم افزار Zview2 برازش شده و پارامترهای کمی امپدانس در جدول ۴ گردآوری شدند.

¹ Constant Phase Element

جدول ۴- داده‌های روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه فولادی در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار حاوی غلظت‌های مختلف از شیف باز

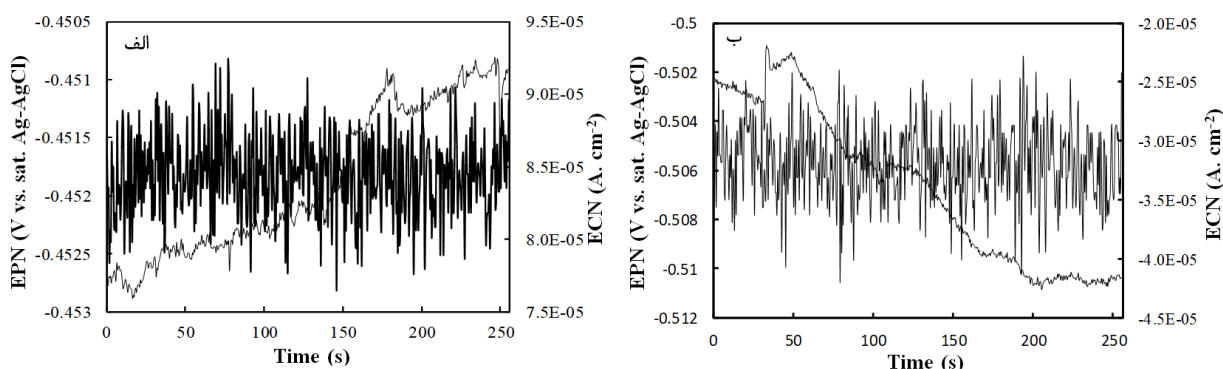
Con. (ppm)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q ($\mu\text{s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	n	C_{dl} ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	%IE
۰	۲/۹	۱۴۹۳/۴	۰/۸۹۸	۴/۴۶۵	۱۰/۴۸	-
۵	۴/۵	۱۱۹۹/۷	۰/۸۷۷	۴/۹۵۲	۱۹/۹۰	۴۷/۳۴
۱۰	۴/۴	۲۱۱/۳	۰/۸۶۰	۱/۲۵۵	۲۵۷/۱۱	۹۵/۹۲
۲۰	۲/۸	۷۸/۸۵	۰/۸۳۶	۰/۶۷۵	۷۳۴/۵۸	۹۸/۵۷
۳۰	۲/۸	۷۷/۴	۰/۸۰۴	۱/۳۰۲	۱۳۴۲/۱۰	۹۹/۲۱

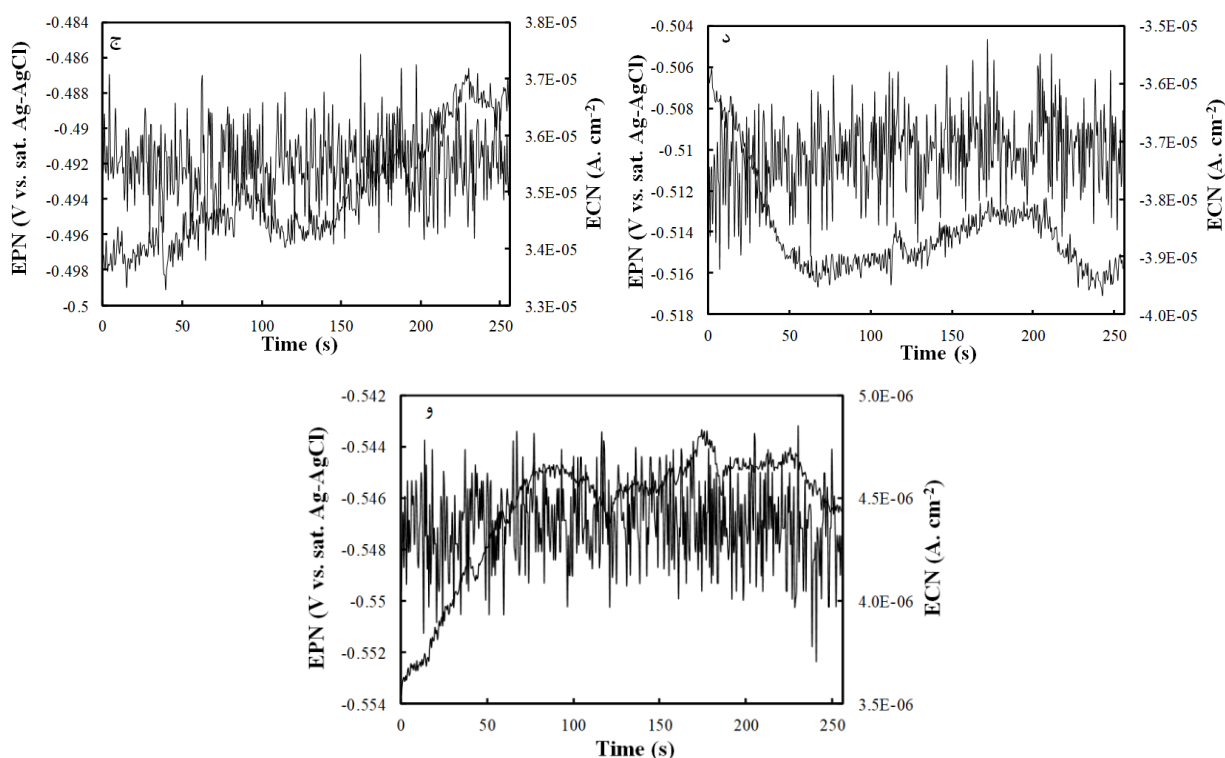
در جدول فوق، مقادیر درصد راندمان بازدارندگی از رابطه زیر بدست آمده اند.

$$\%IE = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \quad (۳)$$

در رابطه اخیر، R_{ct} و R_{ct}^0 به ترتیب مقدار مقاومت انتقال بار سطح فولاد نرم در حضور و در غیاب بازدارنده می‌باشند. با ملاحظه نتایج موجود در جدول مشاهده می‌گردد که مقدار درصد بازدارندگی خوردگی فولاد با افزایش غلظت شیف باز زیادت‌تر شده است. همچنین مشاهده می‌گردد که با افزایش غلظت بازدارنده، مقدار مقاومت انتقال بار افزایش یافته و مقدار ظرفیت خازنی لایه دوگانه کاهش پیدا می‌کند. نتایج فوق نشان دهنده آن است که ترکیب شیف باز به عنوان بازدارنده موثر خوردگی برای فولاد عمل می‌نماید و اثر بازدارندگی به احتمال زیاد ناشی از جذب سطحی بازدارنده بر روی سطح می‌باشد. جذب سطحی بازدارنده باعث ایجاد یک لایه محافظ می‌گردد که باعث افزایش مقاومت انتقال بار فرایند خوردگی در سطح می‌گردد. هم چنین جذب بازدارنده با افزایش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی و همچنین کاهش ثابت دی الکتریک (با جایگزین کردن مولکولهای بازدارنده به جای مولکولهای آب جذب شده) باعث کاهش ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی می‌گردد [۱۲].

اندازه‌گیری نويز الکتروشیمیایی عبارت از اندازه‌گیری نوسانات خود به خودی جریان و پتانسیل الکتروشیمیایی بین دو الکترود کار یکسان از طریق آمپرومتر با مقاومت صفر و به طور همزمان اندازه‌گیری نويز پتانسیل آنها نسبت به یک الکترود رفرنس می‌باشد [۱۰]. آزمایشات نويز الکتروشیمیایی با استفاده از دو الکترود کار یکسان فولاد نرم (هر کدام با سطح یک سانتیمتر مربع) در محلولهای شاهد و محلولهای حاوی غلظتهای مختلف از بازدارنده انجام گردید. برای هر یک از محلولها، آزمایشات نويز الکتروشیمیایی ۱۰ بار تکرار گردید. نمودار یک تکرار از نمودارهای نويز الکتروشیمیایی برای هر کدام از نمونه‌های فلز فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۰/۵ مولار و محلول-های اسیدی حاوی غلظتهای مختلف از شیف باز در شکل ۴ آورده شده اند.





شکل ۴- نمودارهای نویز الکتروشیمیایی در محلول اسید کلریدریک ۰/۵ مولار حاوی غلظت‌های ۰ (الف)، ۵ (ب)، ۱۰ (ج)، ۲۰ (د) و ۳۰ ppm (و) از شیف باز

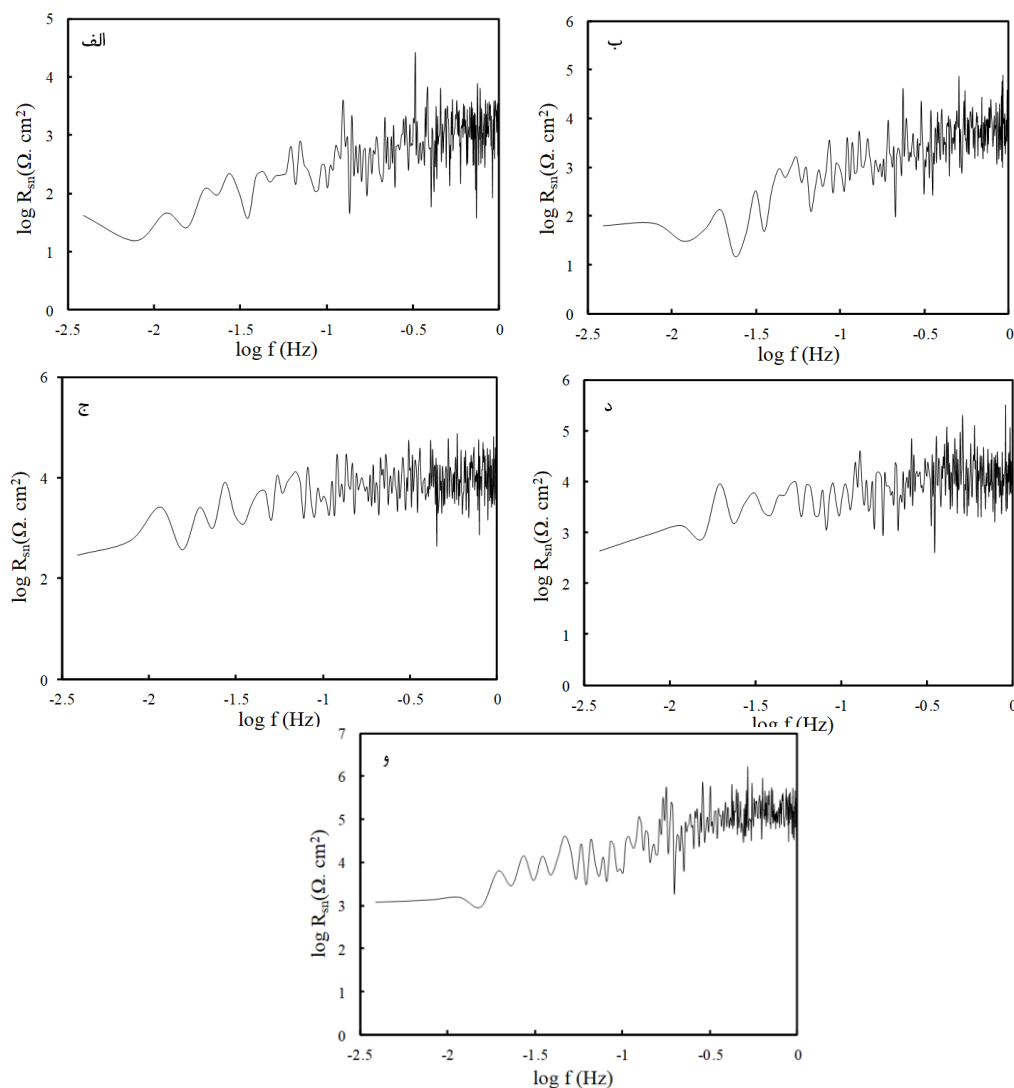
داده‌های نویز الکتروشیمیایی دارای انحراف DC می‌باشند که روی صحت داده‌های حاصل از آنالیزهای آماری این روش اثر مخربی دارد. منظور از انحراف DC تغییر خط پایه مربوط به نوسانات می‌باشد. مثلاً در مورد نویز پتانسیل، خط پایه همان پتانسیل خوردگی است که در حالت ایده‌آل نوسانات باید حول آن اتفاق بیفتد. ولی از آنجایی که پتانسیل خوردگی فلز در طی اندازه‌گیری نویز دچار تغییرات می‌گردد، اندازه‌گیری از وضعیت ایده‌آل توصیف شده خارج می‌گردد به نحوی که نه تنها نوسانات ثبت می‌گردند، بلکه تغییرات پتانسیل خوردگی نیز خود را نشان می‌دهد. برای رفع این مشکل، داده‌های نویز الکتروشیمیایی قبل از هر گونه آنالیز آماری با روش انحراف زدائی خطی اصلاح شدند [۷]. آنالیز داده‌های نویز الکتروشیمیایی شامل محاسبه مقدار مقاومت نویز در حوزه زمانی (R_n) و مقاومت امپدانس نویز طیفی در حد فرکانس صفر، R_{sn}^0 است [۱۰]. ابتدا داده‌های مقاومت نویز برای هر کدام از تکرارها در مورد غلظت‌های مختلف از شیف باز از طریق رابطه (۴) بدست آمد.

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (4)$$

که در این رابطه δv و δ_i به ترتیب انحراف استاندارد نویز پتانسیل الکتروشیمیایی و انحراف استاندارد نویز جریان الکتروشیمیایی می‌باشند. میانگین هر ۱۰ داده R_n بدست آمده در غلظت‌های مختلف از شیف باز به عنوان مقدار میانگین مقاومت نویز در جدول ۵ گزارش شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد، مقدار مقاومت نویز برای نمونه فولاد نرم با افزایش غلظت‌های مختلف از بازدارنده روند فزاینده‌ای داشته است که نشان دهنده خاصیت بازدارندگی ترکیب مطالعه شده می‌باشد. علیرغم این، توافق عددی بین این مقادیر و مقادیر مقاومت در دو روش دیگر استفاده شده وجود ندارد. این مسئله نشان دهنده آن است که پارامتر مذکور برای مطالعه خاصیت بازدارندگی این ترکیب به صورت موفق عمل نمی‌نماید. علت این امر به احتمال زیاد ناشی از وابستگی فرکانسی مقاومت نویز در محدوده فرکانسی اندازه‌گیری نویز الکتروشیمیایی می‌باشد. لذا محققین مقاومت نویز وابسته به فرکانس R_{sn} را به عنوان جایگزینی برای پارامتر مقاومت نویز بعد از انجام محاسبات نسبتاً مفصل و با استفاده از دانستیه توان طیفی تعریف کردند:

$$R_{sn} = \frac{\sqrt{PSD(V)}}{\sqrt{PSD(I)}} \quad (5)$$

که در این رابطه PSD_V و PSD_I به ترتیب دانسیته طیف توانی نویز پتانسیل و نویز جریان می‌باشند. در این کار، مقدار R_{sn} در فرکانس های مختلف برای نمودارهای نویز الکتروشیمیایی ثبت شده برای هر کدام از نمونه‌های فلز فولاد نرم در محلول اسیدی شاهد و محلول های اسیدی حاوی غلظت های مختلف شیف باز در شکل ۵ آورده شده اند. برای محاسبه مقادیر دانسیته توان طیفی، داده های نویز الکتروشیمیایی بعد از انحراف زدایی با استفاده از تبدیل فوریه به حوزه فرکانسی منتقل شدند.



شکل ۵- نمودارهای امپدانس نویز طیفی در محلول اسید کلریدریک ۰/۵ مولار حاوی غلظتهای ۰ (الف)، ۵ (ب)، ۱۰ (ج)، ۲۰ (د) و ۳۰ ppm (ه) از شیف باز

در مورد هر کدام از تکرارهای انجام شده، مقدار امپدانس نویز طیفی در پایین ترین فرکانس اندازه گیری شده به عنوان R_{sn}^0 انتخاب گردید. در ادامه میانگین R_{sn}^0 در هر غلظت از شیف باز با استفاده از میانگین گیری از نتایج حاصل از ۱۰ تکرار مختلف به دست آمد. نتایج بدست آمده برای هر کدام از غلظت ها در جدول ۵ آورده شده است. در صدد بازراندگی در حضور غلظتهای مختلف از ترکیب شیف باز از طریق رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$\%IE = \frac{R_{Sn(inh)}^0 - R_{Sn}^0}{R_{Sn(inh)}^0} \times 100 \quad (6)$$

در این رابطه R_{Sn}^0 و $R_{Sn(inh)}^0$ به ترتیب مقدار حدی امپدانس طیفی در فرکانس‌های پایین در حضور و عدم حضور بازدارنده می‌باشند. مقایسه‌ی مقادیر مقاومت و درصد راندمان بازدارندگی ترکیب شیف باز در غلظت‌های مختلف از ترکیب شیف باز با نتایج دیگر روش‌های الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که توافق خوبی بین داده‌های حاصل وجود دارد. این مسئله نشان می‌دهد که مقدار حدی امپدانس نويز در حد فرکانس‌های پایین پارامتر خوبی برای تحلیل نتایج حاصل از روش نويز الکتروشیمیایی می‌باشد [۷].

جدول ۵- داده‌های حاصل از اندازه‌گیری‌های نويز الکتروشیمیایی برای نمونه فولاد در محیط اسیدکلریدریک ۰/۵ مولار در حضور

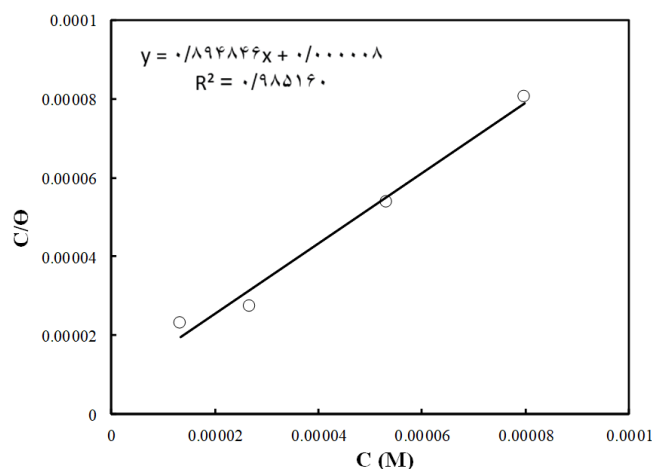
غلظت‌های مختلف شیف باز			
غلظت (ppm)	$R_n (\Omega \cdot cm^2)$	$R_{sn}^0 (\Omega \cdot cm^2)$	%IE
۰	۹۹/۹۸	۱۲/۲۰	-
۵	۲۰۱/۹۷	۳۷/۱۴	۶۷/۱۵
۱۰	۳۳۲۱/۳۷	۳۶۴/۶۶	۹۶/۶۵
۲۰	۳۶۹۵/۸۵	۶۶۷/۵۵	۹۸/۱۷
۳۰	۷۹۵۵/۲۳	۱۰۸۰/۹۸	۹۸/۸۷

۳-۴- بررسی جذب سطحی و محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی جذب

جذب سطحی بازدارنده بر روی سطح فلز فلزات با استفاده از ایزوترم‌های جذبی قابل مطالعه هست. معادله عمومی ایزوترم لانگمویر به صورت زیر می‌باشد:

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

در رابطه فوق، C غلظت تعادلی بازدارنده، K ثابت تعادل و θ پوشش سطح می‌باشد. در مطالعات بازدارندگی خوردگی، مقدار θ به راحتی با تقسیم مقادیر درصد‌های بازدارندگی بر ۱۰۰ قابل محاسبه هست [۱۳ و ۱۴]. نمودار مربوط به ایزوترم جذب سطحی لانگمویر در شکل ۶ نشان داده شده است که خطی بودن نمودار تغییرات C/θ بر حسب C نشان دهنده تبعیت فرایند جذب سطحی بازدارنده از ایزوترم لانگمویر می‌باشد. لازم به ذکر است که مقدار θ با استفاده از میانگین درصدهای بازدارندگی حاصل از هر سه روش الکتروشیمیایی محاسبه گردید.



شکل ۶- ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای جذب شیف باز

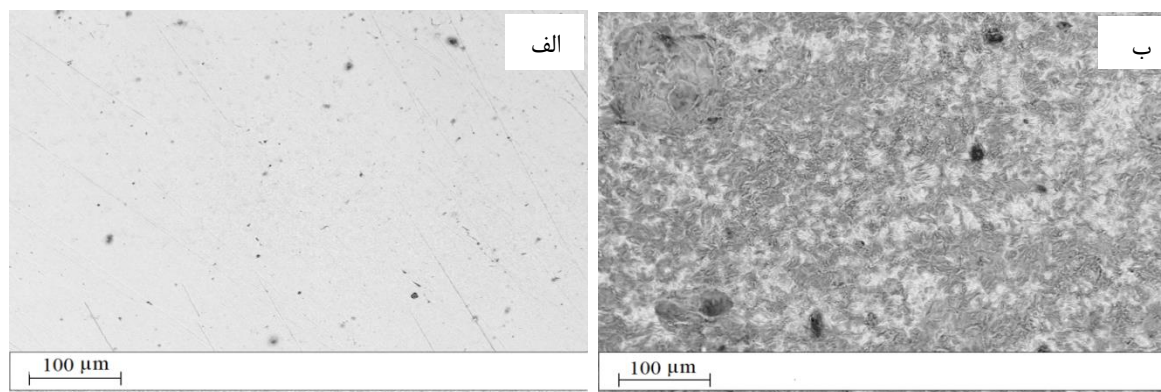
مکانیزم جذب این ترکیب با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی بررسی گردید. جذب سطحی بر روی فلز از دو طریق شیمیایی و فیزیکی امکان پذیر است. جذب شیمیایی از طریق ایجاد پیوندهای شیمیایی بین ترکیب بازدارنده و سطح فلز صورت می‌گیرد. در حالی که جذب فیزیکی از طریق جاذبه الکترواستاتیکی بین مولکول بازدارنده و سطح باردار شده فلز امکان پذیر است. مقدار ثابت تعادل جذب را می‌توان از طریق عرض از مبدا نمودار ایزوترم لانگمویر بدست آورد که مقدار آن $131525/3$ بود. برای بدست آوردن مقدار انرژی آزاد گیبس جذب سطحی از رابطه زیر استفاده شده می‌شود:

$$\Delta G = -2/30.3 RT \log (\Delta\delta/\delta K_{ads}) \quad (8)$$

که R ثابت عمومی، T دما برحسب کلونین می‌باشد. با توجه به مقدار ثابت تعادل بدست آمده، مقدار تغییرات استاندارد انرژی گیبس به میزان $39/154$ کیلو ژول بر مول محاسبه گردید. با توجه به مقدار منفی بدست آمده برای انرژی آزاد گیبس می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب از نوع خودبخودی بوده و به علاوه بزرگ بودن مقدار ΔG_{ads} نشان دهنده این است که بازدارنده از طریق جذب سطحی شیمیایی مانع از خوردگی نمونه‌های فولاد نرم شده است. البته مقدار بدست آمده اگر چه به مقدار حدی 40 - کیلو ژول بر مول که مختص جذب شیمیایی است، نزدیک است ولی منفی‌تر از آن نمی‌باشد و این بدین معنی است که مکانیزم جذب سطحی نمی‌توان به صورت خالص شیمیایی باشد بلکه جذب فیزیکی بازدارنده نیز از طریق نیروهای الکترواستاتیک بین بازدارنده و سطح فلز امکان پذیر است - [۷].

۳-۵- تصاویر SEM

اشکال ۷-الف و ب به ترتیب تصاویر SEM از سطح نمونه‌های فولاد نرم بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول $0/5$ مولار اسید کلریدریک حاوی غلظت 30 ppm از بازدارنده و بدون بازدارنده را نشان می‌دهند. سطح فولاد نرم در محلول شاهد به شدت دچار تخریب شده است درحالی که نمونه در محلول حاوی بازدارنده به مقدار بسیار کم‌تری خورده شده و حتی خراش‌های حاصل از سمباده کاری کماکان نمایان است.



شکل ۱۰- تصویر SEM از سطح فلز فولاد نرم بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول $0/5$ مولار اسید کلریدریک در حضور غلظت 30 ppm از شیف باز (الف) و در غیاب آن (ب)

۴- نتیجه گیری

- ۱- ترکیب شیف باز N,N - بیس (۵- متوکسی سالیسیلین) - ۲۱ فنیل دی آمین بازدارنده بسیار خوب از نوع مختلط برای کاهش سرعت خوردگی فولاد نرم در محیط اسید کلریدریک $0/5$ مولار است.
- ۲- نتایج حاصل از اندازه گیریهای اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که مقدار مقاومت انتقال بار سطح نمونه فولاد نرم در اسید کلریدریک $0/5$ مولار با افزایش غلظت شیف باز افزایش و مقدار ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی کاهش پیدا می‌کند که نشان دهنده جذب بازدارنده بر روی سطح فلز می‌باشد.
- ۳- نتایج حاصل از آنالیز داده های نوین الکتروشیمیایی در حوزه فرکانسی همخوانی خوبی با نتایج حاصل از دو روش الکتروشیمیایی دیگر داشت.
- ۴- جذب بازدارنده مذکور بر روی سطح فولاد نرم از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند و محاسبات ترمودینامیکی نشان داد که جذب بازدارنده بر روی سطح فلز به صورت خودبخودی و اساساً از طریق مکانیزم جذب شیمیایی رخ می‌دهد.

۵- مشاهده تصاویر SEM سطح نمونه فولادی بعد از غوطه وری در محلول اسید کلریدریک ۰/۵ مولار در غیاب و حضور بازدارنده شیف باز نتایج حاصل از مطالعات خوردگی را تایید نمود.

منابع و مراجع

- [1] Zhang, Q. B. and Hua, Y. X. (2009). "Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid." *Electrochimica Acta*. Vol. 54, PP. 1881-1887.
- [2] Ashassi-Sorkhabi, H., Shaabani, B., and Seifzadeh, D. (2009). "Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid." *Applied Surface Science*. Vol. 239, PP.154-164.
- [3] Behpour, M., Ghoreishi, S. M. Salavati-Niasari, M. and Ebrahimi, B. (2008). "Evaluating two new synthesized S-N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid." *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 107, PP.153-157.
- [4] Stanly Jacob, K., and Parameswaran, G. (2010). "Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone." *Corrosion Science*. Vol. 52, PP. 224-228.
- [5] Solmaz, R. (2010). "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, PP. 3321-3320.
- [6] Solmaz, R. Altunbas, E. and Kardas, G. (2011). "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, PP. 796-801.
- [7] Seifzadeh, D. Basharnavaz, H. and Bezaatpour, A. (2013). "A Schiff base compound as effective corrosion inhibitor for magnesium in acidic media." *Materials Chemistry and Physics*. Vol.138, PP. 794-802.
- [8] Ashassi-Sorkhabi, H. Shaabani, B. and Seifzadeh, D. (2006). "The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution." *Applied Surface Science*. Vol. 252, PP. 4039-4047.
- [9] Seifzadeh, D. and Golmoghani-Ebrahimi, E. (2102). "Formation of novel and crack free nanocomposites based on sol gel process for corrosion protection of copper." *Surface and Coatings Technology*. Vol.210, PP. 103-112.
- [10] Ashassi-Sorkhabi, H. and Seifzadeh, D. (2008). "EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1M HCl solution." *Corrosion Science*. Vol.50, PP. 3363-3370.
- [11] Zhang, Q. B. and Hua, Y. X. (2009). "Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid." *Electrochimica Acta*. Vol. 54, PP. 1881-1887.
- [12] Ashassi-Sorkhabi, H., Ghasemi, Z. and Seifzadeh, D. (2005). "The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1M HCl+1M H₂SO₄ solution." *Applied Surface Science*. Vol. 249, PP. 408-418.
- [13] Pavithra, M.K., Venkatesha T.V.K. and Vathsala, K.O. (2010). "Synergistic effect of halide ions on improving corrosion inhibition behaviour of benzisothiozole-3-piperizine hydrochloride on mild steel in 0.5M H₂SO₄ medium." *Corrosion Science*. Vol. 52, PP. 3811-3819.
- [14] Oguzie, E. E., Li, Y. and Wang, F. H. (2007). "Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion." *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol.310, PP. 90-98.