

## مطالعه الکتروشیمیایی اثر بازدارندگی ترکیب اکسازول در خوردگی استیل زنگ نزن

## ۳۱۶ در محیط اسیدی

علی احسانی\*<sup>۱</sup>، مجتبی هادی، حسین مستعان زاده، ابراهیم هنرمند

قم- دانشگاه قم- دانشکده علوم پایه- گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۵/۰۹

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۵/۰۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۰۸

## چکیده

اثر بازدارندگی ترکیب آلی *2,3 dihydro-2-imino-3-p-tolylbenzo[d]oxazol-5-ol* در خوردگی استیل زنگ نزن ۳۱۶ به کمک روشهای متداول الکتروشیمی مانند منحنی های پلاریزاسیون و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. اثر بازدارندگی ترکیب مربوط به جذب آن در سطح فلز می باشد. نتایج مطالعات الکتروشیمیایی اثر بازدارندگی خوبی با افزایش غلظت بازدارنده نشان داده اند. فرایند جذب بازدارنده از اینوترم لانگمویر پیروی نموده و پارامترهای ترمودینامیکی جذب مانند انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل جذب به کمک این اینوترم محاسبه شده اند. از نتایج مطالعات نظریه تابعی دانسیته هم موقعیت آخرین اوربیتال مولکولی اشغال شده و اولین اوربیتال مولکولی اشغال نشده، اختلاف انرژی بین دو لایه و نحوه جذب بازدارنده بر سطح فلز بدست آمده است.

واژگان کلیدی: بازدارنده آلی، جذب، استیل زنگ نزن، امپدانس، تابعیت چگالی الکترون

## ۱- مقدمه

مصرف روز افزون مواد شیمیایی خورنده همراه با فرایندهای مختلف و بحرانی در واحدهای صنعتی، موجب افزایش رو به رشد زیان های مالی و جانی شده است. براین اساس مطالعات متنوع و جامعی در زمینه انواع خوردگی در صنایع مختلف (نفت، گاز و پتروشیمی، تولید برق، ذوب آهن، حمل و نقل، آب و فاضلاب و...) صورت گرفته و نتایج این مطالعات نشان می دهد که خوردگی یک زیان اقتصادی عظیم را در این صنایع ایجاد می کند. اگرچه حذف کامل خوردگی غیرممکن است، اما این امکان وجود دارد تا با روش هایی علمی و عملی هزینه خوردگی را کاهش داد.

با توجه به گستردگی استفاده از فولاد در مصارف صنعتی و خوردگی آن در محیط های مختلف بررسی میزان خوردگی و پایداری انواع فولادها اهمیت ویژه ای دارد. یکی از مهمترین چالش های استفاده از فولاد در محیط اسیدی یا شستشوی اسیدی در صنایع مختلف، ایجاد خوردگی آن در این محیط می باشد. در این باره افزودنی های زیادی توصیه گردیده و در مقالات مختلفی گزارش شده اند (۵-۱). در این میان استفاده از ترکیبات آلی دارای گروههای عاملی که توانایی جذب بر سطح گونه فلزی را داشته باشند بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. این ترکیبات بیشتر شامل اتم هایی با دانسیته الکترونی

بالا مانند اکسیژن، گوگرد و نیتروژن می باشند که می توانند از طریق واگذاری الکترون به اوربیتال های خالی فلز در فرایند جذبی شرکت نمایند (۱۰-۶). ترکیباتی که در ساختار خود همزمان گوگرد و نیتروژن دارند اثر بازدارندگی موثرتری نشان داده اند. مقالات متعددی در مورد اثر بازدارندگی تiazول ها گزارش گردیده است (۱۵-۱۱). در این گزارش در ادامه کارهای تحقیقاتی بر روی ترکیبات آلی که در مقالات پیشین به چاپ رسیده است (۱۸-۱۶) از ترکیب جدید سنتز شده برای خوردگی استیل زنگ نزن ۳۱۶ در محیط خورنده اسیدی استفاده شده است. از تکنیک های متداول الکتروشیمیایی مانند منحنی های پلاریزاسیون تافل و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی برای بررسی میزان خوردگی و درصد بازدارندگی غلظت های مختلف بازدارنده آلی در محیط اسیدی استفاده شده است. به کمک محاسبات نظریه تابعی دانسیته ساختار بهینه، و میزان شکاف انرژی که حاصل اختلاف بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده می باشد بدست آمده است.

## ۲-بخش تجربی

در این آزمایش از سیستم سه الکترودی برای انجام آزمایشات الکتروشیمیایی استفاده شده است. از الکتروکاتود کالومل و سیم پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروکاتود مرجع و الکتروکاتود کمکی استفاده شده است. برای الکتروکاتود کارگر از یک دیسک استیل ۳۱۶ با مشخصات عنصری ارایه شده در جدول ۱ استفاده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی استیل ۳۱۶

ترکیب	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	P	S
درصدوزنی	0.03	0.45	1.75	16.52	2.09	10.20	0.32	0.01	0.03	0.02

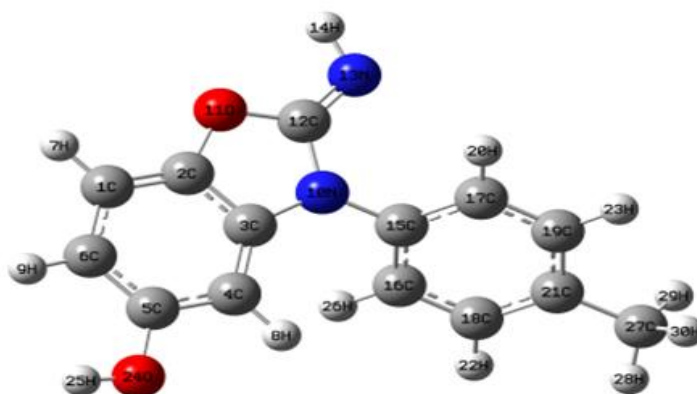
نمونه استیل از یک انتها به سیم مسی برای اتصال الکتریکی وصل شده و در انتهای دیگر به وسیله اپوکسی رزین و هاردنر (یک عایق الکتریکی مناسب) به صورت سرد مانت شده است. سطح الکتروکاتود کارگر در هر تست به وسیله کاغذ سیلیکون کاربید از ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ سمباده زده شد و با آب مقطر شستشو و با استفاده از استون چربی زدایی شد. برای امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، یک سل استاندارد الکتروشیمیایی با سه الکتروکاتود استفاده شده است. اندازه گیری های امپدانس و پلاریزاسیون بوسیله دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات Eviume دارای آنالیزکننده پاسخ فرکانس متصل به یک سیستم کامپیوتر انجام شده است. اندازه گیری های امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز با اعمال جریان متناوب 100 mV در محدوده فرکانس 100 kHz تا 10 mHz انجام شده اند. نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با جاروب اتوماتیک

پتانسیل الکتروود از  $-0.5\text{ V}$  تا  $0.5\text{ V}$  در پتانسیل مدار باز و با سرعت روبش  $10\text{ mV/s}$  ثبت شده است. محاسبات تئوری نظریه تابعی دانسیته با نرم افزار گوسین ۰۳ و مجموعه پایه  $G(d,p)++311-6$  انجام شده است.

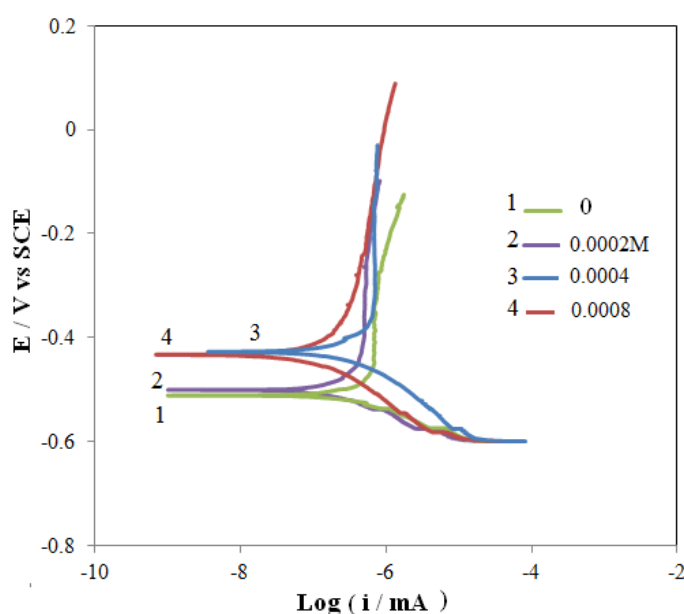
### ۳- بحث و نتیجه گیری:

#### ۳-۱- منحنی های پلاریزاسیون

شکل ۲ منحنی پلاریزاسیون نمونه استیل را در محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید در غیاب و حضور غلظت های مختلف بازدارنده  $2,3\text{ dihydro-2-imino-3-p-tolylbenzo[d]oxazol-5-ol}$  (شکل ۱) را نشان می دهد. اندازه گیری های پلاریزاسیون اطلاعات مفیدی درباره ی سینتیک واکنش های آندیک و کاتدیک فراهم میکند. آنالیز داده های منحنی شامل پتانسیل و جریان خوردگی در شکل ۲ برای نمونه استیل در جدول ۲ ارایه شده است



شکل ۱. ساختار بهینه بازدارنده  $2,3\text{ dihydro-2-imino-3-p-tolylbenzo[d]oxazol-5-ol}$



شکل ۲ - منحنی های پلاریزاسیون نمونه استیل در محلول هیدروکلریک اسید نیم مولار با غلظت های مختلف از بازدارنده

جدول ۲- مقادیر جریان (I)، پتانسیل خوردگی (E)، شیب آندی و کاتدی و درصد بازدارندگی حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون برای غلظت های مختلف از بازدارنده در ۲۹۸ کلین.

Inhi. Con.	Ba(v/decade)	Bc(v/decade)	I(uA.cm <sup>-2</sup> )	E(mv)	Efficiency%
0	0.61	0.14	8.542	-546	-
0.00.2M	0.11	0.15	7.241	-564	15.27
0.00.4M	0.07	0.16	4.452	-452	47.68
0.00.8M	0.03	0.17	2.217	-448	74.04

همانطور که از جدول ۲ مشخص است، با افزایش غلظت بازدارنده، دانسیته جریان خوردگی کاهش می یابد. با استفاده از تغییرات حاصل در منحنی های پلاریزاسیون می توان مشاهده کرد، اضافه کردن بازدارنده به محلول اسیدی بر روی شاخه ی آندیک منحنی های پلاریزاسیون تاثیر می گذارد، بنابراین بازدارنده به کار رفته به عنوان یک بازدارنده ی آندی عمل می کند. پتانسیل خوردگی نیز به طور قابل ملاحظه ای به سمت مقادیر مثبت جا به جا می شود که تایید می کند واکنش آندی تحت تاثیر بازدارنده است [۱۸]. بازه بازدارنده خوردگی با استفاده از فرمول زیر محاسبه شده است:

$$\eta(\%) = 100 \left( \frac{i_{corr}^* - i_{corr}}{i_{corr}^*} \right) \quad \text{معادله (۱)}$$

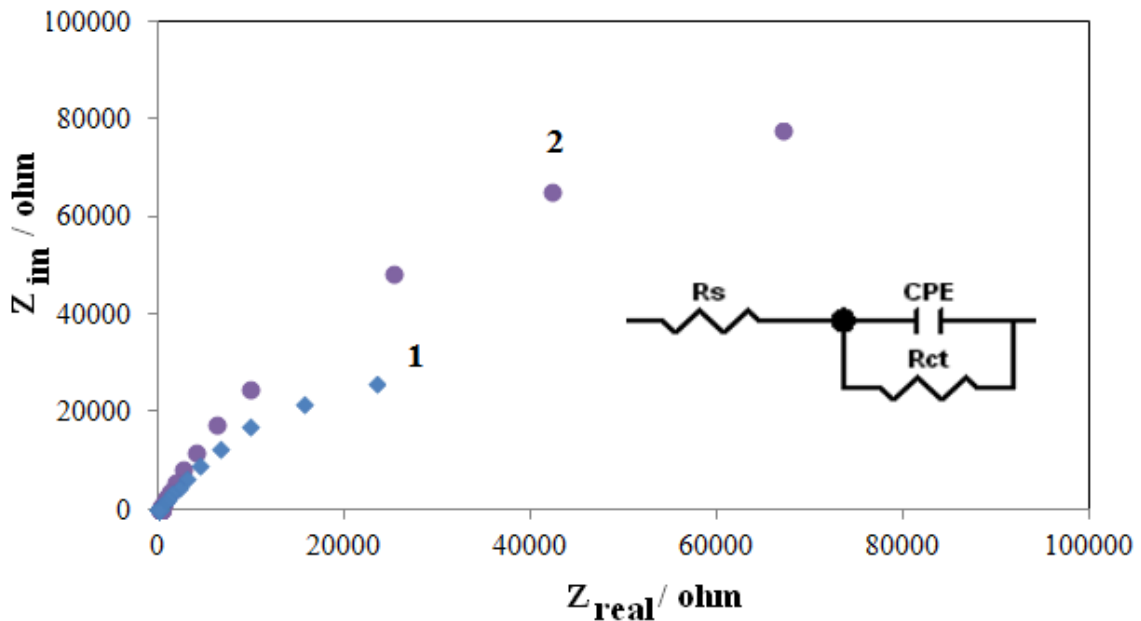
در این رابطه  $i_{corr}^*$  دانسیته جریان خوردگی بدون بازدارنده و  $i_{corr}$  دانسیته جریان خوردگی با بازدارنده است که از منحنی های پلاریزاسیون بدست آمده اند. با افزایش غلظت بازدارنده درصد بازدارندگی افزایش یافته و در نهایت در غلظت های نزدیک به ۰,۰۰۱ مولار به ۷۴ درصد می رسد.

### ۳-۲- منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی

نمودارهای نایکوئیست برای نمونه استیل در محلول هیدروکلریک اسید نیم مولار در غیاب و حضور غلظت های مختلف بازدارنده و پتانسیل مدار باز در شکل ۳ نشان داده شده است. از شکل ۳ واضح است که امپدانس با افزایش بازدارنده به طور چشم گیری تغییر می کند. مدار الکتریکی معادل به کار برده شده برای بررسی نمودارهای امپدانس در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۸]. در این مدار معادل  $R_s$  مقاومت محلول و  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار است. در این مدار عنصر ثابت فاز (CPE) به صورت معادله ۲ تعریف می شود:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(jw)^n} \quad \text{معادله (۲)}$$

$Y_0$  ثابت CPE است،  $Z$  معادل  $\sqrt{-1}$  است،  $\omega$  فرکانس زاویه ای و  $n$  توان CPE است [۱۹-۲۵]. با توجه به اینکه  $n$  چه مقداری است، CPE می تواند مقاومت ( $n = 0, Z_{CPE} = R$ )، ظرفیت ( $n = 1, Z_{CPE} = C$ ) و مقاومت واربرگ ( $n = 0.5, Z_{CPE} = W$ ) را نشان دهد. مقدار  $n$  در حداکثر غلظت موثر بازدارنده ۰/۸۷ بدست آمده است که نشان میدهد سطح فلز به علت جذب بازدارنده مانند یک خازن ایده آل عمل نمی کند.



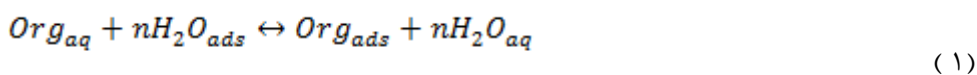
شکل ۳- نمودارهای نایکوئیست برای نمونه استیل در محلول هیدروکلریک اسید نیم مولار در غیاب (۱) و حضور غلظت ۰,۰۰۰۸ مولار بازدارنده (۲) در ۲۵°C. راندمان بازدارنده توسط رابطه ۳ محاسبه شده است [۱۸]:

$$\eta_{EIS} (\%) = 100 \left( \frac{R_{ct}^* - R_{ct}}{R_{ct}^*} \right) \quad \text{معادله (۳)}$$

در رابطه ی بالا  $R_{ct}^*$  مقاومت انتقال بار بعد از اضافه کردن بازدارنده و  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار قبل از اضافه کردن بازدارنده به محیط خوردگی می باشد. در غلظت های نزدیک به ۰/۰۰۱ مولار از بازدارنده در صد بازدارندگی در حدود ۸۱ درصد بدست آمده است.

### ۳-۳- پارامتر ایزوترم جذب سطحی

واکنش (۱) جذب سطحی مولکول های بازدارنده و جانشین شدن آنها به جای مولکول های آب روی سطح فلز را نشان می دهد [۱۸]. فرایند جذب سطحی و برهمکنش بین مولکول های بازدارنده و سطح فلز توسط ایزوترم جذب سطحی مشخص میشود.



ایزوترم های لانگمویر، تمکین و فرانکلین مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که ایزوترم جذب لانگمویر به خوبی با داده های تجربی، منطبق است. ایزوترم لانگمویر به صورت معادله (۴) تعریف می شود:

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad \text{معادله (۴)}$$

که می توان به صورت معادله (۵) نیز نوشت:

$$\frac{c}{\theta} = c + \frac{1}{K} \quad \text{معادله (۵)}$$

در معادله (۴) و (۵)  $\theta$  پوشش سطح،  $C$  غلظت بازدارنده و  $K$  ثابت تعادل جذب است.

$$\theta = \frac{\eta(\%)}{100} \quad \text{معادله (۶)}$$

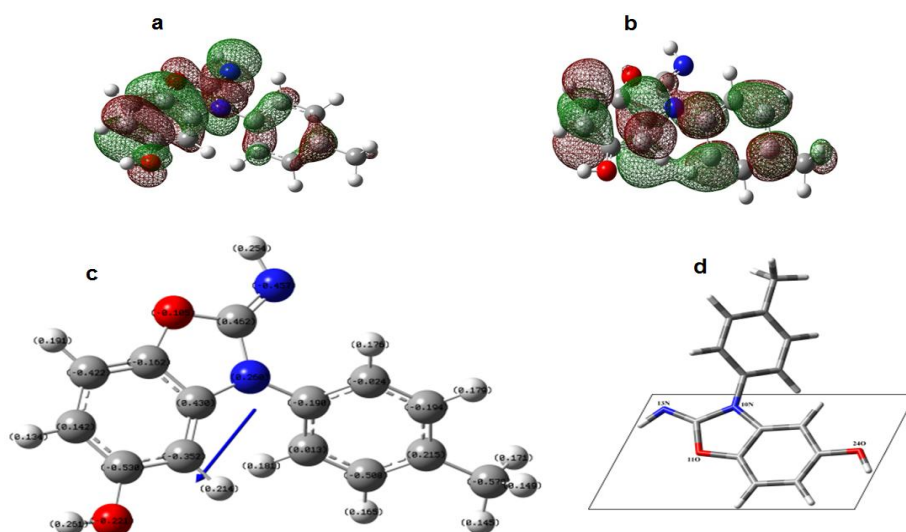
با توجه به محاسبه پوشش سطح از داده های منحنی پلاریزاسیون و رسم نمودار  $C/\theta$  بر حسب  $C$ ، نمودار به صورت خط راست با شیب نزدیک به یک بدست آمده که نشان می دهد جذب این بازدارنده روی استیل به خوبی توسط ایزوترم جذب لانگمویر تعریف می شود.

ثابت تعادل جذب  $K$  برای فرآیند جذب-واجذب وابسته به انرژی آزاد جذب  $\Delta G$  است. رابطه بین ثابت تعادل جذب و انرژی آزاد گیبس در معادله (۷) نشان داده شده است.

$$\Delta G = -RT \ln(55.5K) \quad \text{معادله (۷)}$$

در این معادله ۵۵,۵ غلظت مولی آب در محلول است که به صورت  $\text{molL}^{-1}$  بیان می شود.  $R$  ثابت جهانی گازها ۸.۳۱۴  $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  و  $T$  دمای مطلق ( $K$ ) است. مقدار  $K$  از عرض از مبدا نمودار ایزوترم لانگمویر حاصل شده و از جاگذاری آن در معادله ۷ مقدار انرژی آزاد گیبس در حدود  $-7.254\text{kJmol}^{-1}$  بدست آمده است. مقدار انرژی آزاد گیبس نشان می دهد که جذب بازدارنده در سطح استیل بصورت خودبخودی انجام گردیده و نوع جذب فیزیکی می باشد.

برای تعیین ساختار بهینه، موقعیت آخرین اوربیتال مولکولی اشغال شده و اولین اوربیتال مولکولی اشغال نشده و فاصله شکاف انرژی بازدارنده که نشان دهنده میزان برهم کنش الکترون های آزاد بازدارنده و فلز در فرایند جذبی می باشد از مطالعات نظریه تابعی دانسیته توسط نرم افزار گوسین ۰۳ استفاده شده است. نتایج در شکل ۴ و جدول ۳ و ۴ ارائه شده است. نتایج نشان دهنده این است که جذب بازدارنده بیشتر از طریق اتم نیتروژن و اکسیژن که دانسیته ابر الکترونی بیشتری دارند در ساختار بهینه رخ می دهد. شماتیک نشان داده شده در بخش d شکل ۴ نحوه قرار گرفتن بازدارنده بر سطح فلز را که می تواند بیشترین کارایی را در فرایند جذب داشته باشد نشان می دهد.



شکل ۴- (a) بالاترین اوربیتال ملکولی اشغال شده در (HOMO)، (b) پایین ترین اوربیتال ملکولی اشغال نشده (LUMO)، (c) آنالیز جمعیت بار مولیکن و (d) نمایش طرح کلی رفتار جذب سطحی بازدارنده روی سطح فلز. نتایج با نرم افزار گوسین ۰۳ و مجموعه پایه 6-311++G(d,p) انجام شده است.

جدول ۳- مقادیر پارامترهای انرژی برای مولکول بازدارنده بدست آمده از محاسبات DFT

phase	$E_{HOMO}(ev)$	$E_{LUMO}(ev)$	$\Delta E(ev)$	$\mu(D)$
G	-5.687	-0.894	4.793	2.3223
A	-5.889	-0.884	5.005	3.7856

جدول ۴- مقادیر پارامترهای الکترونگاتیوی و دانسیته الکترونی برای مولکول بازدارنده بدست آمده از محاسبات DFT در فاز گازی و محلول آبی

phase	$\chi$	$\eta$	$\Delta N$
G(gas)	3.290	2.396	0.774
A(aqueous)	3.386	2.502	0.722

#### ۴- نتیجه گیری

۱- ترکیب 2,3 dihydro-2-imino-3-p-tolylbenzo[d]oxazol-5-ol بازدارنده موثری برای استیل در محلول هیدروکلریک اسید شناخته شده است.

۲- راندمان بازدارنده با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می یابد.

۳- منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی نشان می دهد که مقاومت انتقال بار با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می یابد و تا غلظت  $10^{-3} mol/L$  از بازدارنده راندمان بازدارندگی افزایش می یابد.

۴- مقدار منفی  $\Delta G_{ads}^0$  نشان دهنده جذب سطحی قوی مولکول بازدارنده روی سطح فلز است که از هم دمای جذب سطحی لانگمویر تبعیت می کند.

۵- محاسبات شیمی کوآنتومی نشان می دهد بازدارنده اکسازول، از طریق اتم نیتروژن و اکسیژن جذب سطح فلز می گردد.

#### ۵-مراجع:

- [1] I. Ahamad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci*, **51** (2009) 2006.
- [2] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 1881.
- [3] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 6386-.
- [4] R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazıcı, M. Erbil, *Prot. Met*, **41** (2005) 581.
- [5] G. Kardas, *Mater. Sci*, **41** (2005) 337.
- [6] V. Mohammadi, A. Taheri, A. Mohammadi, M.Z. Nezhadmiri. *J. Appl. Chem.* **39** ( 2016 ) 149.
- [7] M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, *Corros. Sci*, **47** (2005) 3368.
- [8] F. Atabaki, S. Jahangiri, *J. Appl. Chem*, **11**(2017) 67.
- [9] M.G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 3680.
- [10] S. S. Afak, B. Duran, A. Yurt, G. Turkoglu, *Corros. Sci*, **54** (2012) 251.
- [11] H.H. Hassan, E. Adbelghani, M.A. Amin, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 6359.
- [12] Y. Abdoud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, *Mater. Chem. Phys*, **105** (2007) 1.
- [13] M.A. Quaraishi, J. Rawat, M. Ajmal, *J. Appl. Electrochem*, **30** (2000) 745.
- [14] K.F. Khaled, M.A. Amin, *Corros. Sci*, **51** (2009) 1964.
- [15] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corros. Sci*, **52** (2010) 282.
- [16] A. Ehsani, M.G. Mahjani, R. Moshrefi, H. Mostaanzadeh, J. Shabani Shayeh, *RSC Adv*, **4**(2014) 20031-20037.
- [17] ) A. Ehsani, R. Moshrefi, A. Khodadadi, A. Yeganeh-Faal, *S. Afr. J. Chem*, **67**( 2014) 198.
- [18] A. Ehsani, R. Moshrefi, M. Ahmadi, *Electrochem. Sci. Tech*, **6**(1) (2015) 7.
- [19] M.G. Mahjani, R. Moshrefi, A. Ehsani, M. Jafarian, *Anti- Corros. Method. M*, **58** (2011) 250.
- [20] T. Zhihua, Z. Shengtao, L. Weihua, H. Baorong, *Ind. Eng. Chem. Res*, **50** (2011) 6082-6088.
- [21] A. Ehsani, M.G. Mahjani, M. Jafarian, *Turk. J. Chem*, **35** (2011) 1.
- [22] A. Ehsani, M. G. Mahjani, M. Jafarian, A. Naeemy, *Electrochim. Acta*, **71** (2012) 128.
- [23] A. Ehsani, M.G. Mahjani, M. Jafarian, A. Naeemy, *Prog. Org. Coat*, **69** (2010) 510.
- [24] A. Ehsani, M.G. Mahjani, M. Jafarian, *Synth. Met*, **161** (2011) 1760.
- [25] A. Ehsani, M.G. Mahjani, S. Adeli, S. Moradkhani, *Prog. Org. Coat*, **77** (2014) 1674.