

بررسی فورفورال به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در محلول اسید کلریدریک

چنگیز دهقانیان* و علی شب زنده آذری**

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

مرکز پژوهش‌های علمی و صنعتی تبریز

(دریافت مقاله: ۱۳۷۵/۴/۱۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۷۵/۱۱/۲۸)

چکیده - تأثیرپذیری فورفورال به عنوان بازدارنده آلی در محلول ۵ درصد اسید کلریدریک که در اسید شویی فولاد به کار می‌رود، بررسی و مطالعه شد. ایزوترم‌های فرایند جذب لنگمویر، فرامکین و فلوری - هوگینس [۱ و ۲] برای جذب فورفورال بر سطح فولاد و تعیین پارامترهای مؤثر در جذب و همچنین تعیین انرژی آزاد و انتروپی جذب به کار گرفته شدند. فورفورال در دماهای ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی گراد در غلظت ۰/۰۰۱ مول در لیتر بازدارندگی کمتر از ۱۷ درصد را در زمان ۲ ساعت از خود نشان داد. در غلظت ۸٪ مول در لیتر و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد فولاد را تا حدود ۹۰ درصد در محلول ۵ درصد اسید کلریدریک حفاظت کرد. جذب فورفورال در سطح فولاد از ایزوترم لنگمویر تبعیت می‌کند.

Investigation of Furfural as Corrosion Inhibitor in Hydrochloric Acid Solution

Ch. Dehghanian, and A. Shabzنده Azari

Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology

Tabriz Research Organization

ABSTRACT- *Effectiveness of furfural as an organic inhibitor in 5 percent hydrochloric acid which is used in*

** کارشناس ارشد

* دانشیار

acid pickling of steel was evaluated. Lungmuir, Frumkin and Flory-Huggins isotherms [1, 2] were used to determine the parameters of effective adsorption, free energy and entropy of adsorption. Furfural indicated an inhibition less than 17 percent in concentrations of 0.001 mole per liter for a duration of two hours at temperatures of 50, 60 and 70 degrees centigrade. Steel was protected up to 90 percent in concentration of 0.08 mole per liter at temperature of 70 degrees centigrade in 5 percent hydrochloric acid solution. Adsorption of furfural on the steel surface obeyed lungmuir isotherm.

۱- مقدمه

منفی باشد کاتیونها جذب آن می‌شوند. بازدارنده‌های مولکولی در هر دو مورد جذب می‌شوند. براون [۵] تأثیر طول زنجیر کربن را در بازدارندگی آمینهای خطی مورد مطالعه قرار داده است. او مشخص کرد که با افزایش طول زنجیر، بازدارندگی بهبود می‌یابد. بازدارندگی مواد استیلنی در طول زنجیر کربن ۶ الی ۱۰ رابطه مستقیمی با طول زنجیر کربن ندارد.

ایزوترمهای فرایند جذب لنگمویر، فرامکین و فلوری - هوگینس برای جذب فورفورال بر سطح فولاد و تعیین پارامترهای مؤثر در جذب به کار گرفته شده‌اند. از ایزوترم فرامکین که به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$f(z, a) = \frac{z}{1-z} \exp(-az) = \frac{C}{55.5} (-\Delta G^\circ / RT) \quad (1)$$

می‌توان مقدار پارامتر کنش جانبی را تعیین کرد، که z درصد بازدارندگی بازدارنده، a پارامتر کنش جانبی و ΔG° انرژی گیبس فرایند جذب، C غلظت بازدارنده، R ثابت گازها و T دمای مطلق است. برای تعیین پارامتر کنش جانبی، شیب منحنی حاصل برابر با:

$$\frac{1}{55.5} \exp(-\Delta G^\circ / RT)$$

است. در صورتی که مقدار پارامتر کنش جانبی درست انتخاب شده باشد، در این صورت شیب منحنی مقداری ثابت خواهد داشت. برای تعیین پارامتر اندازه از ایزوترم فلوری - هوگینس استفاده می‌شود که به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$\ln \frac{z}{e^{1-x} \cdot (1-z)^x} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} - \ln \left(\frac{C}{55.5} \right) \quad (2)$$

بازدارنده‌ها مواد شیمیایی هستند که برای جلوگیری از خوردگی فلزات مخصوصاً فولاد در محیطهای اسیدی، قلیایی و خنثی به کار می‌روند. یکی از امتیازهای این مواد آن است که با اضافه کردن مقدار کمی از آنها به محلول خورنده، سرعت خوردگی فولاد را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهند [۳]. بازدارنده‌های متفاوتی در بازار موجود است که مکانیزم عملکرد آنها برای جلوگیری از خوردگی متفاوت است. در محیطهای اسیدی معمولاً از بازدارنده‌های آلی که خاصیت جذب در سطح را داشته باشند استفاده می‌شود. بازدارنده‌های آلی به سه طریق عمل می‌کنند: بعضی در مناطق کاتدی سطح فلز جذب می‌شوند و سرعت خوردگی را کاهش می‌دهند، بعضی در مناطق آندی سطح فلز جذب شده و بدین وسیله سرعت خوردگی را کاهش می‌دهند و دسته سوم در هر دو نوع مناطق کاتدی و آندی سطح فلز جذب شده و از خوردگی فلز جلوگیری می‌کنند. فرایند جذب و عوامل مؤثر بر آن از پارامترهای مهم در تشخیص میزان بازدارندگی بازدارنده‌های آلی در محیطهای اسیدی است. اولین شرط بازدارندگی، جذب بازدارنده بر روی سطح نمونه فلزی است. پیش بینی کردن آنکه بر روی یک فلز معین، کدام ماده و در چه پتانسیلی توانایی جذب شدن را دارد از اهمیت بالایی برخوردار است. اگر جذب از طبیعت الکترواستاتیک برخوردار باشد، در این صورت جذب به بار روی فلز و بازدارنده بستگی پیدا خواهد کرد. بنابراین با دانستن خواص الکتریکی فلز و بازدارنده می‌توان نوع ترکیباتی را که قابلیت جذب روی سطح فلز در پتانسیل خوردگی را دارند حدس زد.

برای تعیین بار روی سطح فلز حین خوردگی، پتانسیل خوردگی را با پتانسیل بار-صفر مقایسه می‌کنند [۴]. در صورتی که بار سطح مثبت باشد، آنیونها جذب فلز خواهند شد و اگر بار روی سطح فلز

جدول ۱- درصد ترکیبات فلز فولاد به کار رفته در آزمایشها

درصد وزنی	ترکیبات
۰/۰۳۳۹	Cu
۰/۰۰۴۸	W
۰/۰۰۲۱	Ti
۰/۰۱۱۲	Sn
۰/۰۰۲۲	Co
۰/۰۰۳۵	Al
۰/۰۰۶۴	P
۰/۰۰۰۱	Ca
۰/۰۰۲۵	Zn
۰/۰۷۸۲	C
۰/۲۳۲۵	Si
۰/۰۲۰۹	S
۰/۰۱۶۲	P
۰/۵۲۴۸	Mn
۰/۰۲۱۸	Ni
۰/۰۴۵۹	Cr
۰/۰۰۰۳	Mo
۰/۰۰۱۵	V

اسید قرار داده تا با هوا و رطوبت تماس پیدا نکند که باعث اکسید شدن آن شود [۴، ۶ و ۷].

۲-۲ روش اندازه گیری سرعت خوردگی

دو روش در این آزمایشها برای بررسی و مطالعه تأثیر فورفورال بر خوردگی فولاد در محیط اسیدی انتخاب شدند: ۱- روش وزن سنجی و ۲- روش الکتروشیمیایی.

روش وزن سنجی ساده ترین روشهای اندازه گیری سرعت خوردگی فولاد در محیطهای اسیدی است. در اغلب موارد سرعت به دست آمده از این روش بیشتر از سرعت خوردگی به دست آمده از روشهای الکتروشیمیایی است. خطایی که در روش وزن سنجی می تواند وجود داشته باشد مربوط به باقی ماندن محصولات واکنشهای کاتدی، یا جذب بازدارنده روی سطح الکتروود است که

x پارامتر اندازه است و مقدار آن باید طوری انتخاب شود تا تغییرات انرژی گیبس ناشی از تغییرات درجه پوشش سطح را جبران کند و همچنین فرض مستقل بودن ΔG° نسبت به درجه پوشش سطح را برآورده سازد.

امروزه بازدارنده های متعددی برای محیطهای مختلف ساخته شده که با نامهای تجارتي به بازار عرضه شده است اما اکثر آنها گرانتقیمت بوده و مبالغ زیادی ارز را به خود اختصاص می دهند که در بعضی مواقع دسترسی به آنها برای بعضی صنایع اگر ناممکن نباشد مشکل است. هدف اصلی این مطالعه یافتن بازدارنده ای است که بتواند در داخل کشور سنتز شده و مواد اولیه آن نسبتاً فراوان و ارزان باشد. مطالعات زیادی انجام شده و نهایتاً ماده ای به نام فورفورال در آزمایشگاه سنتز شده و آزمایشهای متعددی برای یافتن خاصیت بازدارندگی این ماده در محیط اسید کلریدریک ۵ درصد که در اسید شویی فولاد از آن استفاده می شود انجام شد. فورفورال از این جهت مورد توجه قرار گرفت که قابلیت جذب شیمیایی بر روی سطح نمونه فولادی را داشت. فورفورال در داخل کشور قابل تهیه بوده و ماده اولیه آن به هر مقدار در دسترس است.

در این تحقیق برای مطالعه و بررسی تأثیر فورفورال بر خوردگی فولاد در محیط اسیدی از دو روش استفاده شد: ۱- روش وزن سنجی و ۲- روش الکتروشیمیایی که در بخش روشهای آزمایش در مورد آنها به طور کامل شرح داده خواهد شد.

۲- روشهای آزمایش

۲-۱ جنس و آماده سازی نمونه

تحلیل شیمیایی نمونه های فولادی استفاده شده در آزمایشها در جدول (۱) نشان داده شده است. نمونه ها به صورت قرصی به ضخامت ۳ و قطر ۱۵/۵ میلیمتر بودند. این نمونه ها قبل از هر آزمایش با کاغذ سمپاده از شماره ۸۰ الی ۱۰۰۰ پرداخت داده شدند و سپس توسط پودر آلومینا براق شدند.

برای جلوگیری از اکسید شدن سطح نمونه بعد از فرایند براق کردن، نمونه ها را با الکل آبیگری کرده و با هوای گرم کاملاً خشک شدند. در صورت وجود چربی در سطح نمونه ها، آنها با استون تمیز شدند. برای این عمل، نمونه به مدت ده دقیقه در استون قرار داده شد و سپس با هوای گرم خشک شد. بعد از مراحل بالا نمونه را در

روش دوم اندازه گیری سرعت خوردگی فولاد از طریق روشهای الکتروشیمیایی بود. مزیتی که این آزمایشها بر روش وزن سنجی داشت این بود که زمان اندازه گیری نسبتاً کوتاه، دقت بالا و نشان دادن سرعت خوردگی به طور پیوسته انجام می گرفت. روشهای الکتروشیمیایی انتخاب شده برای تعیین سرعت خوردگی نمونه شامل:

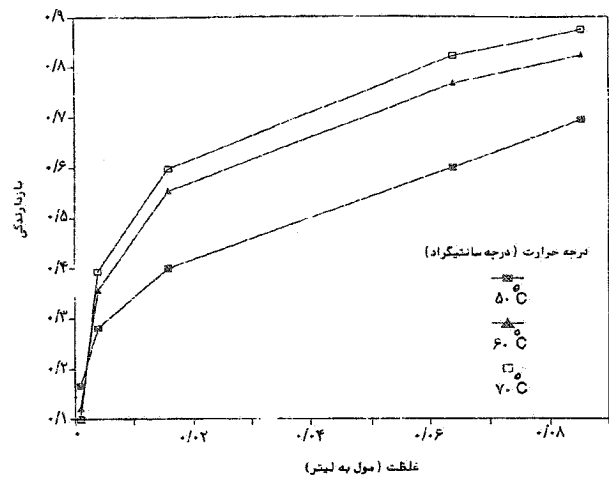
۱- پلاریزاسیون خطی [۸]، ۲- روش تافل و ۳- روش چهار نقطه [۹] هستند. در روش چهار نقطه، جریانهایی از روی منحنی پلاریزاسیون خطی در ΔE ، $2\Delta E$ ، $-\Delta E$ و $-2\Delta E$ خوانده می شود و در فرمولی که در مرجع [۹] آمده است گذاشته شده و مقدار سرعت خوردگی محاسبه می شود. منحنیهای پلاریزاسیون با سرعت اسکن $0/3$ میلی ولت بر ثانیه از پتانسیل مدار باز به دست آمده اند. در پلاریزاسیون خطی پتانسیل از -20 تا $+20$ میلی ولت اسکن شده اند.

در آزمایشهای الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیوستات ساخته شده در ایران و الکتروود کمکی از جنس گرافیت، الکتروود مرجع کالومل و الکتروود نمونه فولادی استفاده شدند. برای تهیه محلول ابتدا بازدارنده را داخل سل ریخته و سپس اسید به آن اضافه شد، این کار باعث شد که همزن به کار گرفته نشود. تکرار پذیری همه آزمایشها بررسی شده است.

۳- نتایج و بحث در باره آنها

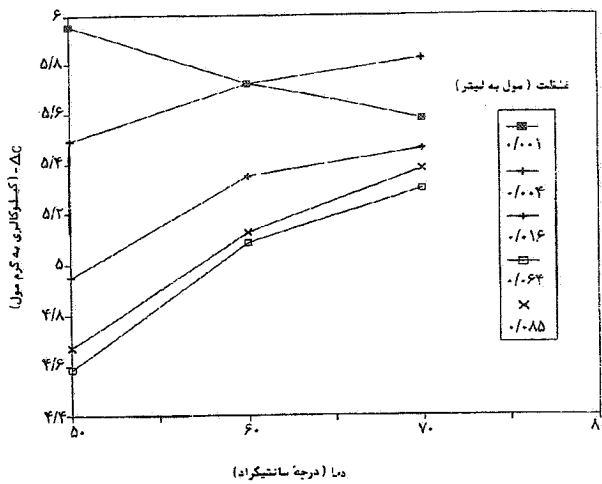
۳-۱ نتایج وزن سنجی

شکل (۱) بازدارندگی فورفورال را برحسب غلظت آن در دماهای مختلف در اسید کلریدریک ۵ درصد نشان می دهد. این ماده با غلظت $0/04$ مول در لیتر در هر سه دمای 50 ، 60 و 70 درجه سانتی گراد، بازدارندگی کمتر از 40 درصد در زمان ۲ ساعت از خود نشان داد. غلظت در حدود $0/08$ مول در لیتر در دمای 70 درجه سانتی گراد فولاد را تا حدود 90 درصد حفاظت کرد. در این شکل منحنیهای مربوط به دماهای 60 و 70 درجه سانتی گراد خطی اند و شیب این دو خط مساوی است. منحنی مربوط به دمای 50 درجه سانتی گراد اندکی از این دو منحنی متفاوت است. در حالت کلی با توجه به این منحنیها می توان دریافت که جذب از نوع لنگه‌مویری بوده و فورفورال به صورت یک لایه‌ای جذب سطح شده است و

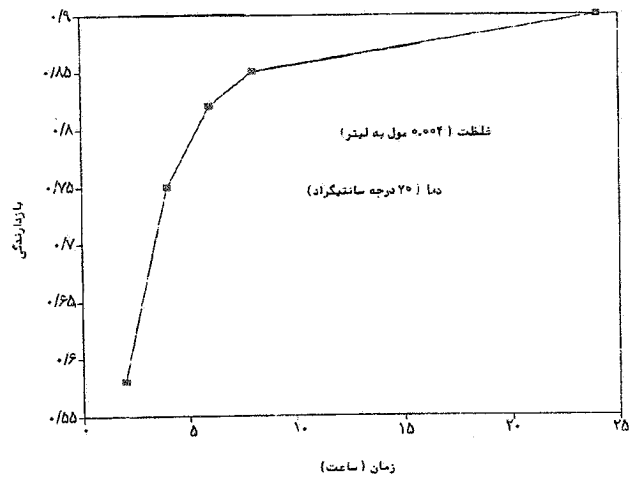


شکل ۱- بازدارندگی فورفورال برحسب غلظت آن در محلول اسید کلریدریک ۵ درصد و در دماهای مختلف

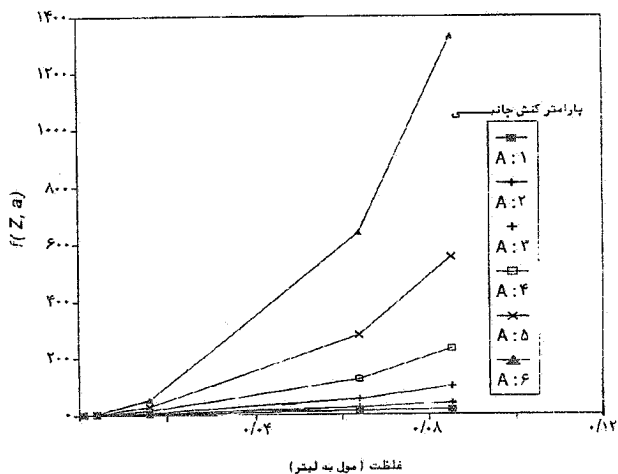
خوشبختانه در محیطهای اسیدی هیچ لایه‌ای از محصولات واکنش کاتدی روی سطح باقی نمی ماند. در این روش از شش سل خوردگی به طور همزمان استفاده شد. برای کنترل دما، سلها در حمام آب قرار داده شدند. حجم اسید داخل هر سل 100 میلی متر و سطح الکتروود که در معرض اسید قرار گرفته یک سانتی متر مربع انتخاب شد. مزیتی که این تعداد سل داشت این بود که در شش غلظت متفاوت از بازدارنده در شرایط یکسان از نظر دما به طور همزمان آزمایش شدند. سرعت خوردگی شدیداً تابعی از دماست، لذا یکسان بودن شرایط دما باعث بالا رفتن دقت نتایج شد. در دماهای بالاتر از 60 درجه سانتی گراد کنترل دما مشکلاتی در برداشت، چون نمونه و نگهدارنده نمونه در دمای محیط بودند و موقعی که در معرض اسید 70 درجه سانتی گراد قرار می گرفتند نمونه به تدریج گرم می شد که در نتیجه دمای آزمایش با دمای اسید برابر نبود. این مسئله زمانی که آزمایشهای زمانی مد نظر بودند بیشتر خطا ایجاد می کرد. برای رفع این مشکل نمونه و نگهدارنده آن، قبل از آزمایش به دمای حدود دمای اسید گرم شدند. در روش وزن سنجی، زمان آزمایش ۲ ساعت انتخاب شد. در زمانی که بررسی تغییرات سرعت خوردگی نسبت به زمان مد نظر بود آزمایش با دوره‌های زمانی دو ساعته ادامه یافت. بعد از اتمام آزمایش نمونه بیرون آورده شد و با آب دوبار تقطیر شده، شسته شد و بعد از خشک کردن وزن شد.



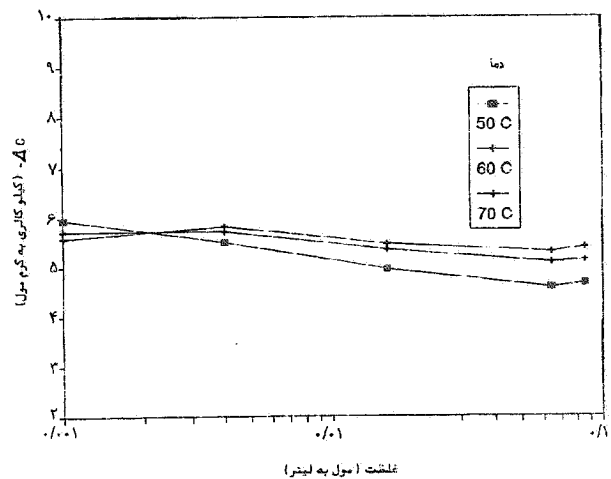
شکل ۴- انرژی گیبس که از ایزوترم لنگمویر برحسب دما در غلظتهای مختلف فورفورال محاسبه شده است



شکل ۲- بازدارندگی فورفورال برحسب زمان



شکل ۵- مقدار $f(Z, a)$ برحسب غلظت فورفورال در دمای 70 درجه سانتی گراد



شکل ۳- مقدار انرژی گیبس فرایند جذب که از ایزوترم لنگمویر برحسب غلظت فورفورال محاسبه شده است

شکل (۳) مقدار انرژی گیبس فرایند جذب را که از ایزوترم لنگمویر محاسبه شده است برحسب غلظت فورفورال نشان می‌دهد. با صرف نظر کردن از غلظتهای پایینتر از 0/004 مول در لیتر، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت فورفورال، انرژی گیبس فرایند جذب کم شده است که به معنی کاهش تمایل مولکول فورفورال برای جذب روی سطح الکتروود است.

شکل (۴) انرژی گیبس فرایند را که از ایزوترم لنگمویر محاسبه شده است برحسب دما در غلظتهای مختلف فورفورال نشان می‌دهد. با افزایش دما انرژی گیبس جذب افزایش یافته است و

نتیجتاً می‌توان از ایزوترمهای لنگمویر، فرامکین و فلوری - هوگینس برای محاسبه برخی پارامترهای فرایند جذب استفاده کرد. لازم به یادآوری است که ایزوترمهای فرامکین و فلوری - هوگینس ΔG° را مقداری ثابت فرض کرده و پارامترهای کنش جانبی و اندازه را به دست آورده‌اند. شکل (۲) بازدارندگی فورفورال را برحسب زمان و در دمای 70 درجه سانتی گراد در غلظت 0/004 مول در لیتر نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود با گذشت زمان شیب منحنی کمتر می‌شود. بازدارندگی در 2 ساعت اول حدود 58 درصد و بعد از 24 ساعت به 90 درصد رسید.

جدول ۲- انرژی گیبس فرایند جذب که از ایزوترم

لنگمویر محاسبه شده است

انرژی گیبس (Kcal/mol)	دما (C°)
۴/۹۲۵	۵۰
۵/۳۲۲	۶۰
۵/۴۹۴	۷۰

جدول ۳- انرژی گیبس فرایند جذب که از

ایزوترم فرامکین محاسبه شده است

انرژی گیبس (Kcal/mol)	پارامترکنش جانبی	دما (C°)
۵/۲۴۱	-۱	۵۰
۵/۸۹۹	-۱	۶۰
۹/۲۹	-۱	۷۰

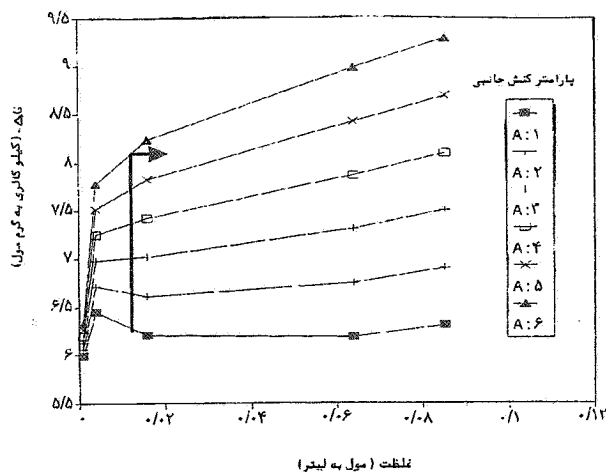
جدول ۴- مقادیر انرژی گیبس فرایند جذب که از ایزوترم

فلوری - هوگینس محاسبه شده است

انرژی گیبس (Kcal/mol)	پارامترکنش جانبی	دما (C°)
۴/۹۲۵	۱	۵۰
۵/۳۲۲	۱	۶۰
۵/۴۹	۱	۷۰

برای غلظتهای بالاتر از ۰/۰۲ مول در لیتر از فورفورال و پارامتر اندازه معادل یک، ΔG° تقریباً ثابت است و با نتایج حاصل از آزمایش مطابقت دارد. پارامترهای اندازه بزرگتر از یک، موجب انحراف زیادتر در انرژی گیبس می شوند.

جدول (۴) مقادیر انرژی گیبس فرایند جذب را که از ایزوترم فلوری - هوگینس در دماهای مختلف محاسبه شده نشان می دهد. در این جدول با افزایش دما انرژی گیبس افزایش یافته است. همان طوری که در جدولهای (۲) و (۴) مشاهده می شود زمانی که در ایزوترم فلوری - هوگینس مقدار پارامتر اندازه یک باشد به ایزوترم لنگمویر تبدیل می شود. شکل (۹) انرژی گیبس را که از ایزوترم لنگمویر (جدول ۲) و ایزوترم فرامکین (جدول ۳) محاسبه شده است



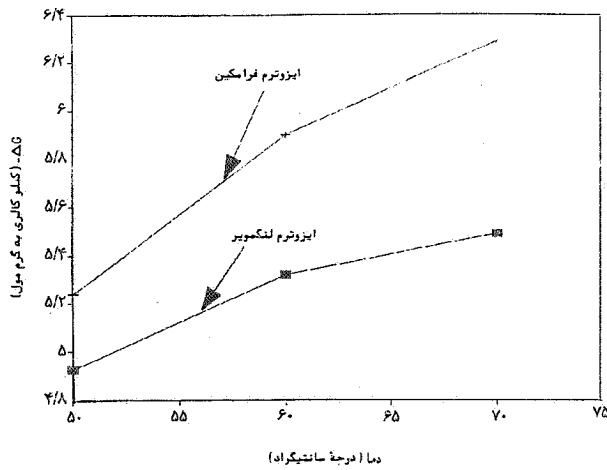
شکل ۶- انرژی گیبس که از ایزوترم فرامکین برحسب غلظت فورفورال برای پارامترهای کنش جانبی مختلف محاسبه شده است.

تمایل بازدارنده به جذب بر روی سطح الکتروود افزایش یافته است. جدول ۲ انرژی گیبس به دست آمده از ایزوترم لنگمویر را نشان می دهد.

در شکل (۵) مقدار $f(Z, a)$ از معادله (۱) که در مقدمه ارائه شد برحسب غلظت فورفورال در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد رسم شده است. همان طوری که مشاهده می شود منحنی مربوط به پارامتر کنش جانبی یک خط راست است. بنابراین پارامترکنش جانبی این فرایند یک است.

شکل (۶) انرژی گیبس را که از ایزوترم فرامکین محاسبه شده است برحسب غلظت فورفورال برای پارامترهای کنش جانبی مختلف نشان می دهد. دما ۷۰ درجه سانتی گراد است. همان طور که دیده می شود بعد از خطی که توسط فلش مشخص شده، به ازای مقدار عددی پارامترکنش جانبی برابر یک مقدار انرژی گیبس فرایند جذب مقادیر تقریباً ثابتی دارد.

جدول (۳) مقادیر انرژی گیبس را که از ایزوترم فرامکین در دماهای مختلف محاسبه شده داده است. با افزایش دما انرژی گیبس نیز افزایش یافته است که نشانگر تمایل جذب بیشتر بازدارنده بر روی سطح با افزایش دماست. شکل (۷) این روند را تأیید می کند. شکل (۸) مقادیر انرژی گیبس فرایند جذب را برحسب لگاریتم غلظت فورفورال در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد و مقادیر مختلف پارامتر اندازه که از معادله (۲) محاسبه شده است نشان می دهد. این ایزوترم



شکل ۹- انرژی گیبس که از ایزوترم لنگمویر (جدول ۲) و ایزوترم فرامکین (جدول ۳) برحسب دما محاسبه شده است

جدول ۵- انتروپی جذب براساس ایزوترمهای لنگمویر و فرامکین

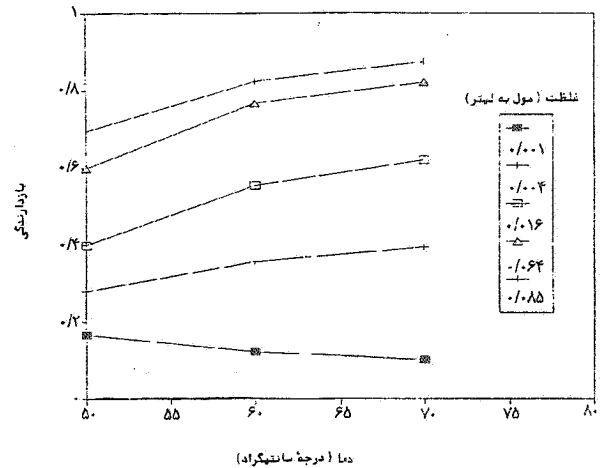
ایزوترم	انتروپی (Kcal/mol)
لنگمویر	۰/۰۲۸۵
فرامکین	۰/۰۵۲۹

کنش جانبی، طبق ایزوترم فرامکین بین مولکولهای جذب شده نیروی دافعه‌ای وجود دارد ولی در ایزوترم لنگمویر فرض بر این است که مولکولهای جذب شده اثری برهم ندارند. بنابراین از دید ایزوترم لنگمویر، مولکولها از نظم بیشتری روی سطح برخوردارند.

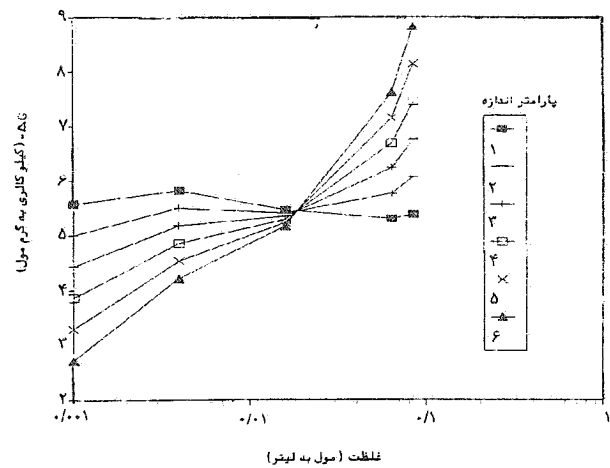
۳-۲ نتایج از روشهای الکتروشیمیایی

غلظتهایی از فورفورال که در آزمایشهای الکتروشیمیایی استفاده شدند شامل ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۴، ۰/۰۱۶ و ۰/۰۶۴ مول در لیتر بودند. شکلهای (۱۰ و ۱۱) منحنیهای پلاریزاسیون فولاد در غلظتهای مختلف فورفورال در اسید کلریدریک ۵ درصد را نشان می‌دهند. فورفورال با غلظت ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۴ مول در لیتر بیشتر بر روی منحنی پلاریزاسیون کاتدی اثر گذاشته است و از غلظت ۰/۰۱۶ مول در لیتر بر روی هر دو منحنی های آندی و کاتدی به طور قابل توجهی اثر گذاشته است.

جدول (۶) نتایج حاصل از شکلهای (۱۰ و ۱۱) را نشان می‌دهد. جدول (۷) نتایج حاصل از منحنیهای پلاریزاسیون فولاد در حضور



شکل ۷- بازدارندگی فورفورال برحسب دما در غلظتهای مختلف فورفورال در محلول اسید کلریدریک ۵ درصد



شکل ۸- انرژی گیبس فرایند جذب برحسب غلظت فورفورال در مای ۷۰ درجه سانتی گراد و مقادیر مختلف پارامتر اندازه

برحسب دما نشان می‌دهد. با توجه به رابطه ترمودینامیکی

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

شیب خطوط در شکل بالا مقدار تغییرات انتروپی جذب است. مقدار این انتروپی براساس ایزوترمهای لنگمویر و فرامکین در جدول (۵) داده شده است. مقادیر این انتروپی برای این دو ایزوترم اختلاف قابل توجهی را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر پارامتر

جدول ۶- نتایج حاصل از منحنیهای پلاریزاسیون فولاد در حضور فورفورال

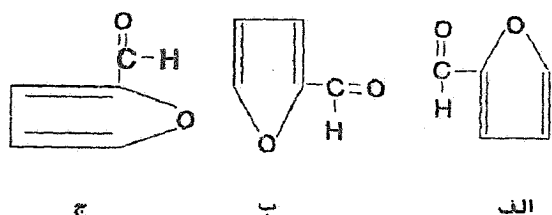
مقاومت پلاریزاسیون Ω/cm^2	*پتانسیل mv	بازدارندگی	سرعت خوردگی mA/m^2	شیب تافل (mv) کاتدی	غلظت g/lit آندی	آزمایش
۱۶/۶	-۴۹۳	۰/۴۵	۱/۲۲	-۸۱	۱۹	۱
۱۵/۵	-۴۹۳	۰/۵۱	۱/۱	-۹۵	۱۸	۲
۴۰	-۴۹۳	۰/۶۹	۰/۶۷۸	-۸۷	۱۲	۳
۹۰/۹	-۴۸۳	۰/۸۷	۰/۲۸۵	-۸۴	۱۵	۴

* برحسب الکتروود کالومل

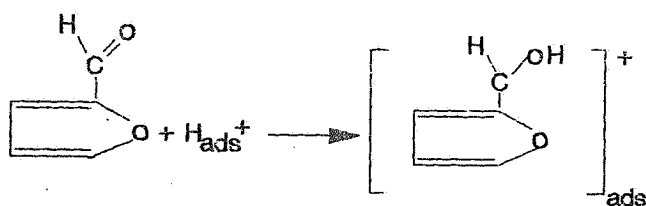
جدول ۷- اطلاعات حاصل از روش چهار نقطه

%Z	p	غلظت g/lit	آزمایش
۰/۴۸	۰/۶۸۲	۰/۰۰۱	۱
۰/۵	۰/۶۷۸	۰/۰۰۴	۲
۰/۷۵	۰/۸۱	۰/۰۱۶	۳
۰/۹۲۷	۱/۰۵	۰/۰۶۴	۴

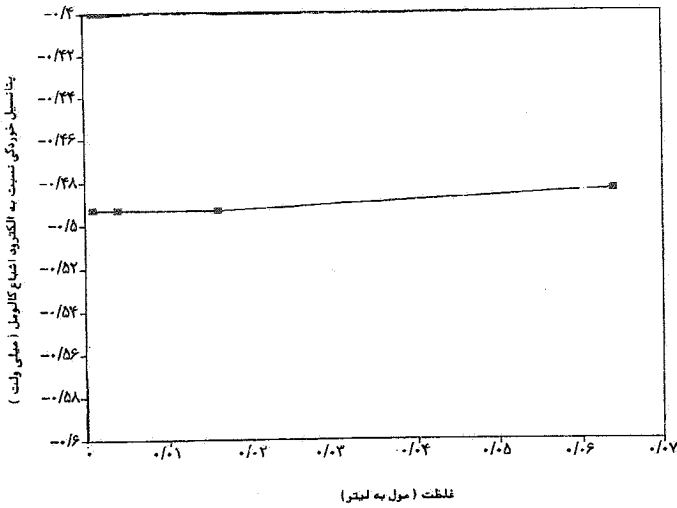
مول در لیتر فورفورال و در زمانهای ۰/۵، ۴ و ۸ ساعت نشان می دهد. همان طوری که مشاهده می شود در این غلظت از فورفورال در اسید کلریدریک ۵ درصد، زمان تأثیر چندانی در رفتار منحنیهای پلاریزاسیون آندی و کاتدی نمی گذارد. با توجه به نتایج ارائه شده و ساختمان گسترده فورفورال، مکانیزم پیشنهادی و ممکن برای جذب فیزیکی فورفورال روی فولاد می تواند به صورت زیر باشد.



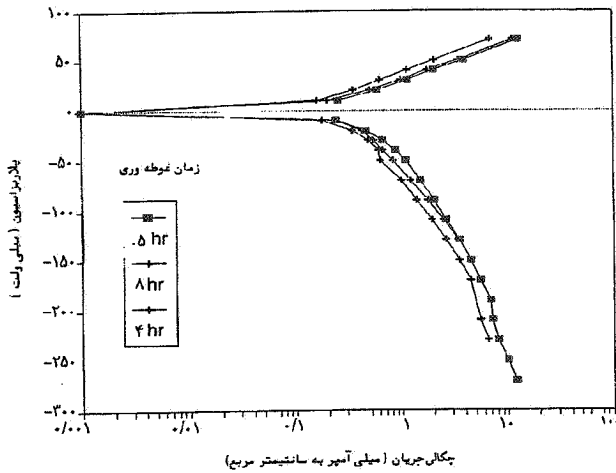
مقدار پارامتر اندازه که از ایزوترم فلوری - هوگینس محاسبه شده یک است. این به این معناست که یک مولکول فورفورال با یک مولکول آب موجود در لایه متراکم لایه مضاعف جایگزین شده است. با توجه به مکانیزم پیشنهادی بالا اگر فورفورال به شکل (الف) جذب سطح شود تعداد مولکولهای آب جابه جا شده بیشتر از یک خواهد بود پس فورفورال با توجه به ایزوترم فلوری - هوگینس نمی تواند به شکل (الف) جذب شود و به همین دلیل به شکل (ب) نیز ممکن نخواهد بود. واکنش الکتروشیمیایی فورفورال می تواند به صورت زیر انجام شود:



فورفورال است که بر اساس محاسبات روش چهار نقطه به دست آمده اند. در این جدول p پارامتری است که از محاسبات روش چهار نقطه به دست آمده و تعیین کننده نوع بازدارندگی است. مثلاً در غلظتهای از ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۱۶ مول در لیتر فورفورال در اسید کلریدریک ۵ درصد به طور کاتدی جذب می شود چون $p < 1$ است و در غلظت ۰/۰۶۴ مول در لیتر چون $p = 1/0.5$ است که می توان $p \approx 1$ گرفت و نتیجه گرفت که جذب به طور مخلوط انجام می شود یعنی بازدارنده هم در سطوح آندی و هم کاتدی جذب می شود. Z در این جدول فاکتور بازدارندگی است. در این تحقیق بازدارندگی فورفورال با استفاده از روشهای مختلف و بر اساس منحنیهای پلاریزاسیون محاسبه شده است. شکل (۱۲) پتانسیل خوردگی را برحسب غلظت فورفورال نشان می دهد. با افزایش غلظت، پتانسیل به طور جزئی به سمت پتانسیلهای مثبت حرکت می کند، اما دامنه تغییرات در حدود ۱۰ میلی ولت است. بنابراین ماهیت سطح نمونه عوض نشده است [۱۰].
شکل (۱۳) منحنیهای پلاریزاسیون فولاد را در حضور ۰/۰۱۶



شکل ۱۲- پتانسیل خوردگی برحسب غلظت فورفورال در محلول اسید کلریدریک ۵ درصد

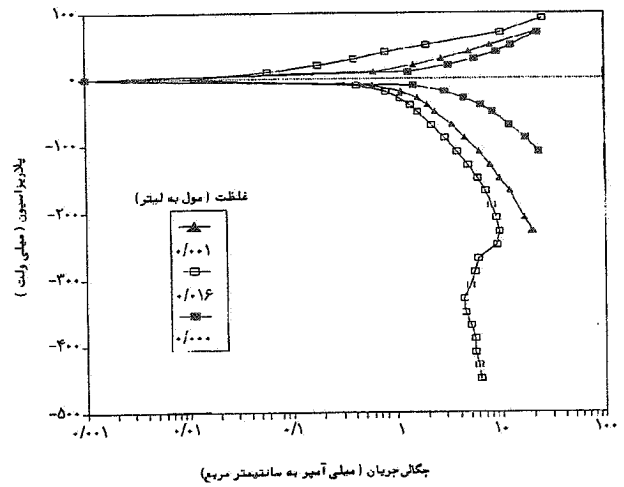
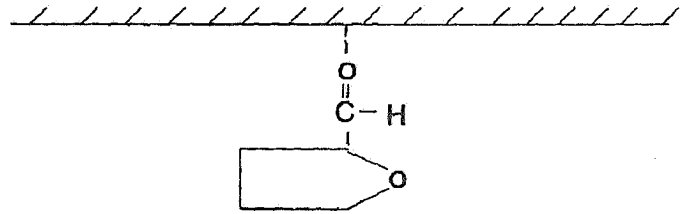


شکل ۱۳- منحنیهای پلاریزاسیون آنودی و کاتدی نمونه‌ها در حضور ۰/۰۱۶ مول در لیتر فورفورال و در زمانهای مختلف

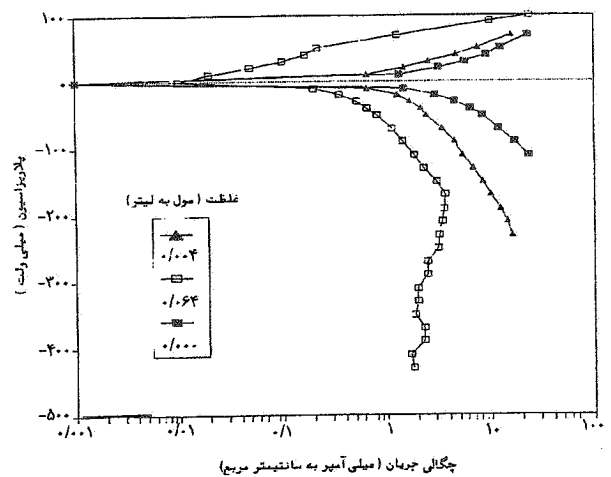
۴- نتیجه گیری

- ۱- فورفورال در غلظت ۰/۰۸ مول در لیتر و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد فولاد را تا حدود ۹۰ درصد در محلول اسیدی کلریدریک ۵ درصد حفاظت می‌کند.
- ۲- جذب فورفورال در سطح فولاد از ایزوترم لنگمویر تبعیت می‌کند.
- ۳- با افزایش دمای محلول اسید و فورفورال انرژی آزاد افزایش می‌یابد که نشان دهنده جذب بیشتر فورفورال در سطح است.

در واکنش بالا باید گروه آلدئیدی جذب سطح شود. با توجه به مقدار پارامتر اندازه‌گیری حاصل از ایزوترم فلوری - هوگینس این عمل منطقی به نظر می‌رسد. با توجه به مطالب بالا شکل جذب فورفورال روی سطح فولاد می‌تواند به صورت زیر باشد.



شکل ۱۰- منحنیهای پلاریزاسیون آنودی و کاتدی نمونه‌ها در غلظتهای مختلف فورفورال در محلول اسید کلریدریک ۵ درصد



شکل ۱۱- منحنیهای پلاریزاسیون آنودی و کاتدی نمونه‌ها در غلظتهای مختلف فورفورال در محلول اسید کلریدریک ۵ درصد

۵- فورفورال در غلظت کم کاتدی عمل کرده و در غلظتهای بالا، روی فرایند آندی نیز اثر قابل ملاحظه‌ای دارد. بازدارندگی فورفورال با گذشت زمان افزایش می‌یابد.

۴- نهایتاً فورفورال را می‌توان به عنوان بازدارنده مناسب برای استفاده در محیط اسید کلریدریک مورد استفاده در اسید شویی به کار برد.

مراجع

1. Lantropov, L. I., *Theoretical Electrochemistry*, 2nd ed. Mir publisher, Moscow, 1977.
2. Frumkin, A. N., *Fundamental Problems of Modern Electrochemistry*, 3rd ed. Mirpublisher, Moscow, 1989.
3. Hausler, R. H., *Corrosion Inhibition*, NACE, Dallas, Texas, 1983.
4. Banergee, G. and Malhotra, S. N., "Contribution to Adsorption of Aromatic Amines on Mild Steel Surface from HCL Solution by Impedance, UV and Raman Spectroscopy," *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 10-15, 1992.
5. Braun, R.D., et. al., "Low Molecular Weight Straight-Chain Amines as corrosion Inhibitor," *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 1251-1257, 1992.
6. Agrawal, R., et. al., "The Effect of Sulfuric Acid Corrosion of 410 ss by Thiorea," *Corrosion Science*, Vol. 34, pp. 37-52, 1990.
7. Saber, T. M. H., et. al., "Dibutyl Thiorea as Corrosion Inhibitors for Acid Washing of Multistage Flash Distillation Plant," *British Corrosion Journal*, Vol. 27, pp. 139-143, 1992.
8. Sykes, J. M., "25 years of Progress in Electrochemical Methods," *British Corrosion Journal*, Vol. 25, pp. 175-183, 1990.
9. Jankowski, J., and Juchniewicz, Z., "A Four-Point Method for Corrosion Rate Determination," *Corrosion Science*, Vol. 20, pp. 841-851, 1980.
10. Chandra Sekara Pillai, K., et. al., "The Corrosion of Mild Steel in O, 0.1M, 1M, 3M HCl," *Corrosion Science*, Vol. 22, pp. 13-19, 1982.