

<http://onsh.science-journals.ir>

سنتز و ارزیابی بازدارنده خوردگی ۳-نیتروبنزوئیل-N⁻-فسفریک اسید تیواوره

شهرزاد جهانگیری^{۱*}، فاطمه کرمانی زاده^۱، کامران جهانگیری^۲

^۱گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی مالک اشترشاهین شهر، صندوق پستی ۱۱۵/۸۳۱۴۵، ایران

^۲گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور شاهین شهر، ایران

^{۳*}گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی مالک اشترشاهین شهر، صندوق پستی ۱۱۵/۸۳۱۴۵، ایران

*پست الکترونیکی (مربوط به نگارنده مسئول): shahzadjahangiri@gmail.com، jahangiri@mut-es.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، ترکیب ۳-نیتروبنزوئیل-N⁻-فسفریک اسید تیواوره (NBPATU) و ۳-نیتروبنزوئیل-N⁻-فسفریل کلراید تیواوره (NBPCTU) و نیتروبنزوئیل تیواوره (NBTU) سنتز و اثر بازدارندگی خوردگی ترکیب NBPATU روی فولاد کربنی در محیط هیدروکلریک اسید ۱ مولار مورد بررسی قرار گرفت. شناسایی ساختار این ترکیبات با استفاده از طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR) تأیید شد. اثر بازدارندگی خوردگی NBPATU از طریق روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون، همچنین آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیفسنجی پراش اشعه ایکس (EDX) و ایزوترم جذب، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غلظت ۲۰۰ (ppm) از بازدارنده NBPATU بالاترین بازدهی در کاهش خوردگی را دارد. همچنین، نتایج آزمون قطبش نشان داد که این بازدارنده به عنوان یک بازدارنده مختلط عمل می‌کند و با جذب بر سطح فولاد در محیط خورنده، هر دو واکنش آندی و کاتدی خوردگی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. یافته‌های حاصل از FE-SEM و داده‌های EDX از سطح نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول هیدروکلریک اسید با و بدون بازدارنده، نتایج ارزیابی‌های الکتروشیمیایی را تأیید کرد.

کلیدواژگان: بازدارنده خوردگی، ۳-نیتروبنزوئیل-N⁻-فسفریک اسید تیواوره، ایزوترم جذب، پلاریزاسیون، نیتروبنزوئیل تیواوره

<http://onsh.science-journals.ir>

۱. مقدمه

خوردگی، یکی از چالش‌های اصلی در صنایع مختلف است که منجر به تخریب تجهیزات و افزایش هزینه‌ها می‌شود. برای مقابله با این پدیده، روش‌های مختلفی مانند رنگ‌آمیزی، حفاظت کاتدی و آنودی، و استفاده از بازدارنده‌های خوردگی مورد بررسی قرار گرفته است [۱-۲]. از میان این روش‌ها، بازدارنده‌های خوردگی به دلیل سادگی کاربرد و هزینه پایین، محبوبیت بیشتری پیدا کرده‌اند [۳-۴].

بازدارنده‌های خوردگی با ایجاد یک لایه محافظ بر روی سطح فلز، از خوردگی جلوگیری می‌کنند. این مواد به ویژه بازدارنده‌های آلی، به دلیل سازگاری بالا با فلزات، سمیت کم و اثربخشی در دماهای مختلف، کاربرد گسترده‌ای دارند [۵-۶]. این ترکیبات با جذب بر روی سطح فلز، از طریق ایجاد پیوندهای شیمیایی، مانع از خوردگی می‌شوند. عملکرد بازدارنده‌های آلی به عواملی مانند نوع فلز، غلظت بازدارنده و شرایط محیط بستگی دارد. این بازدارنده‌ها معمولاً دارای ساختاری با حلقه‌های آروماتیک و اتم‌های الکترونگاتیو هستند که به آن‌ها توانایی جذب بر روی سطح فلز را می‌دهد. هرچه تعداد این اتم‌ها

و حلقه‌ها بیشتر باشد، بازدارنده موثرتر خواهد بود [۷]. با افزودن مقدار کمی از این بازدارنده‌ها به محیط خورنده، می‌توان خوردگی فلزات و آلیاژها را به طور قابل توجهی کاهش داد. در نتیجه، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی، امکان استفاده از فولادهای با کیفیت پایین‌تر را فراهم کرده و هزینه‌های تولید را کاهش می‌دهد [۸-۱۰]. در مجموع، بازدارنده‌های خوردگی به عنوان یکی از روش‌های موثر و اقتصادی برای کنترل خوردگی، نقش مهمی در صنایع مختلف ایفا می‌کنند. به‌طور کلی، هرچه تعداد هترواتم‌ها و حلقه‌های آروماتیک در ساختار بازدارنده بیشتر باشد، اثربخشی آن‌ها نیز بیشتر خواهد بود [۱۱-۱۲]. جذب این بازدارنده‌ها از طریق تعامل جفت‌الکترون‌های تنها و اوربیتال‌های π با اوربیتال‌های d سطح فلز انجام می‌گیرد، که در نهایت منجر به ایجاد یک لایه محافظتی بر سطح فلز می‌شود [۱۳-۱۴]. در سال ۲۰۱۸، پژوهشگران به بررسی تأثیر تیواوره (TU) و N-متیل تیواوره (MTU) بر روی خوردگی فولاد نرم در محلول اسید فسفریک پرداختند. آن‌ها از روش‌های پیشرفته‌ای مانند اندازه‌گیری منحنی پلاریزاسیون، طیف‌سنجی امپدانس و محاسبات شیمی کوانتومی برای بررسی

دقیق این پدیده استفاده کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که ترکیب MTU در مقایسه با TU، عملکرد بهتری در کاهش خوردگی فولاد در محیط اسیدی دارد. محققان با استفاده از مدل‌های مختلف مانند لانگمویر و تمکین، به تحلیل دقیق نحوه جذب این ترکیبات بر روی سطح فولاد پرداختند. همچنین، آن‌ها با محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی و شیمی کواتنومی، به درک عمیق‌تری از مکانیسم‌های حفاظتی این ترکیبات دست یافتند. مطالعات نشان داد که تیواوره از طریق مکانیسم جذب شیمیایی به سطح فولاد متصل می‌شود، در حالی که مکانیسم جذب N-متیل تیواوره ترکیبی از جذب شیمیایی و فیزیکی است. به عبارت دیگر، TU پیوندهای قوی‌تری با سطح فلز برقرار می‌کند، در حالی که MTU علاوه بر پیوندهای شیمیایی، نیروهای فیزیکی مانند نیروهای واندروالسی نیز در جذب آن نقش دارند. [۱۶]. در سال ۲۰۲۴، پژوهشگران ترکیبی جدید به نام نمک چهارگانه آمونیوم روزین تیواوره ایمیدازول (RTIQAs) را سنتز کردند. این ترکیب با اتصال واحدهای روزین و ایمیدازول از طریق پیوند تیواوره ساخته شده است. هدف از این پژوهش، بررسی عملکرد این ترکیب به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد سرد در محلول اسید کلریدریک بود. نتایج تحقیقات نشان

داد که RTIQAs یک بازدارنده بسیار مؤثر است و می‌تواند تا ۹۵ درصد از خوردگی فولاد جلوگیری کند. این بازدارنده به عنوان یک بازدارنده مختلط عمل می‌کند، یعنی هم از طریق تشکیل یک لایه محافظ بر روی سطح فلز و هم با تأثیر بر واکنش‌های الکترو شیمیایی خوردگی، از خوردگی جلوگیری می‌کند. مطالعات نشان داد که جذب RTIQAs بر روی سطح فولاد با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد. این بدان معنی است که مولکول‌های RTIQAs به صورت یک لایه منظم بر روی سطح فلز قرار می‌گیرند. علاوه بر این، تصاویر میکروسکوپی (SEM, AFM) و CLSM تأیید کردند که این ترکیب به طور مؤثری از سطح فولاد در برابر خوردگی محافظت می‌کند. همچنین، آنالیزهای EDX و XPS شواهدی مبنی بر جذب مستقیم مولکول‌های RTIQAs بر روی سطح فولاد ارائه دادند. [۱۷]. دانشمندان در سال ۲۰۱۶ به دنبال راهی برای محافظت از آلومینیوم در برابر خوردگی ناشی از اسیدها بودند. آن‌ها ده نوع ماده جدید را طراحی کردند که بر پایه ترکیبات تیوره ساخته شده بودند. این مواد جدید مثل یک سپر محافظتی روی سطح آلومینیوم قرار می‌گیرند و از آن در برابر آسیب‌های اسید هیدروکلریک محافظت می‌کنند. دانشمندان با استفاده از رایانه‌های قدرتمند، نحوه تعامل این مواد با سطح

طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (EDX) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲. بخش تجربی

۱.۲. مواد شیمیایی و روش‌ها

در این پژوهش از فولاد ساده کربنی خریداری شده از شرکت فولاد مبارکه اصفهان استفاده شد. عناصر موجود در این فولاد عبارتند از: $C = 0.053$ wt%; $Si = 0.013$ wt%; $Mn = 0.192$ wt%, $P = 0.010$ wt%, $S = 0.006$ wt%; $Cr = 0.006$ wt%; $Ni = 0.270$ wt%; $Al = 0.054$ wt%, $Co = 0.008$ wt%; $Cu = 0.011$ wt%; $V = 0.002$ wt%; $Nb = 0.003$ wt%; $Ca = 0.001$ wt%; $As = 0.006$ wt%; $MO < 0.002$ wt%; $Zr < 0.002$ wt%; $W < 0.010$ wt%; $Ti < 0.001$ wt%; $B < 0.001$ wt%; $Bi < 0.002$ wt%; $Sn < 0.001$

برای آماده‌سازی سطوح نمونه‌های فولادی ابتدا، سطح آنها با سمباده‌های ۶۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پرداخت شد و سپس با استون چربی‌زدایی شدند. برای بررسی‌های الکتروشیمیایی به جز ناحیه (۱) سانتیمتر، بقیه قسمت‌ها پوشش داده شد. ترکیبات فسفروس اکسی کلراید ($POCl_3$) تولید شده در دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، اتانول (C_2H_5OH)، دی‌متیل استامید (C_4H_9NO)، تیواوره (CH_4N_2S)، دی‌اکسان ($C_4H_8O_2$)، ۳- نیتروبنزوئیل کلراید ($C_7H_5ClNO_3$) از شرکت مرک خریداری شدند.

۲.۲. سنتز نیتروبنزوئیل تیواوره (NBTU)

ابتدا ۷ میلی مول (۰/۵۴ گرم) تیواوره در یک بالن یک دهانه ۱۰ میلی لیتری تزریق و بر روی همزن قرار داده شد. سپس ۳ میلی لیتر حلال

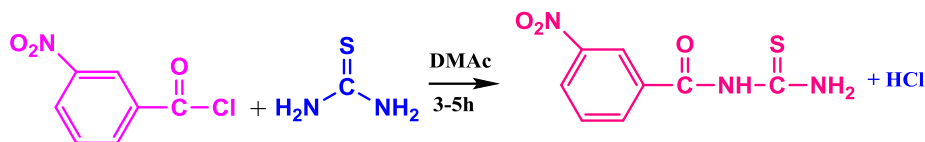
آلومینیوم را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که این مواد با ایجاد پیوندهای قوی به سطح آلومینیوم می‌چسبند و مانند یک سپر محافظتی عمل می‌کنند. همچنین، این مواد با جذب الکترون‌ها از سطح آلومینیوم، مانع از واکنش‌های شیمیایی مخربی می‌شوند که باعث خوردگی می‌شوند. آزمایش‌های عملی نیز نتایج مشابهی را نشان داد. این مواد جدید به طور مؤثری از خوردگی آلومینیوم جلوگیری کردند. دانشمندان دریافتند که این مواد با ایجاد یک لایه محافظتی بر روی سطح آلومینیوم، مانع از رسیدن اسید به سطح فلز می‌شوند. [۱۸].

در این پژوهش، ۳ ترکیب ۳-نیتروبنزوئیل -

N^1 -فسفریک اسید تیواوره (NBPATU) و ۳-نیتروبنزوئیل N^1 -فسفریل کلراید تیواوره (NBPCTU) و نیتروبنزوئیل تیواوره (NBTU) سنتز شدند و اثر بازدارندگی خوردگی ترکیب NBPATU روی فولاد کربنی در محیط هیدروکلریک اسید ۱ مولار بررسی شد. ساختار این ترکیبات با استفاده از تکنیک‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) تأیید گردید. همچنین، اثر بازدارندگی خوردگی NBPATU از طریق روش‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون و ایزوترم جذب، به همراه آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و

دی‌متیل‌استامید به داخل آن اضافه شد و در دمای اتاق (۲۵ درجه-ی سانتی-گراد) قرار گرفت. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه و حل شدن کامل تیواوره در حلال، میزان ۵ میلی مول (۰/۷ گرم) ۳-نیتروبنزوئیل کلراید به ظرف واکنش اضافه شد. در حین انجام واکنش رنگ محلول زرد شد که این نشان‌دهنده‌ی انجام واکنش است. این واکنش به مدت ۵ ساعت انجام شد. بعد از خالص‌سازی و جداسازی رسوب، به کمک کاغذ صافی جدا شد و در آن تحت دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. محصول جامدی زرد رنگ با بازده ۲۶٪ بدست آمد. به منظور بهینه

سازی، واکنش در پنج زمان ۳، ۳/۵، ۴، ۴/۵ و ۵ ساعت انجام شد و هر بار بازده واکنش ثبت شد و زمان ۴ ساعت و دمای ۷۰ سانتی‌گراد به عنوان زمان بهینه انتخاب شد (جدول ۱). در این سنتز، افزایش دما تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای بر افزایش راندمان محصول داشته است و اثر آن بسیار قابل‌ملاحظه‌تر از افزایش زمان است به طوری که افزایش دما از ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد به ۷۰ درجه-ی سانتی‌گراد باعث افزایش راندمان محصول شده است. سپس با استفاده از FT-IR شناسایی شد. (شماتیک ۱) تصویری از این واکنش را نشان می‌دهد [۱۹].

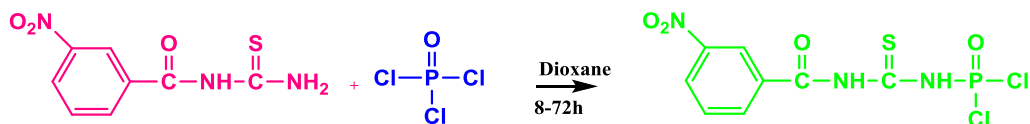


شماتیک ۱. سنتز NBTU

جدول ۱. نتایج مربوط به بهینه‌سازی NBTU

راندمان (%)	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (ساعت)
۲۶	۲۵	۵
۴۳	۷۰	۳
۴۱	۷۰	۳/۵
۴۸	۷۰	۴
۳۷	۷۰	۴/۵
۲۲	۷۰	۵

رسوبی به رنگ زرد تشکیل شد. سپس، مخلوط واکنش را از حمام یخ برداشته و روی استیرر قرار داده تا حلال تحت دمای اتاق تبخیر شود. و به مدت زمان ۷۲ ساعت در دمای اتاق توسط همزن الکتریکی هم زده شد. به منظور بهینه سازی، واکنش در طی زمان‌های ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۴ و ۴۸ و ۷۲ ساعت انجام شد (جدول ۲). محصول به دست آمده به وسیله‌ی آزمون‌های FT-IR شناسایی شد. (شماتیک ۲) این واکنش را نشان می‌دهد.



شماتیک ۲: سنتز NBPCTU

۲،۳-سنتز ۳-نیتروبنزوئیل -N'-فسفریل

کلراید تیواوره (NBPCTU)

ابتدا ۲ میلی مول (۰/۱۱ میلی لیتر) از فسفریل کلراید به یک بالن ۱۰ میلی لیتری تزریق شد؛ و بر روی همزن قرار گرفت. سپس به آن ۰/۵ میلی مول حلال دی اکسان اضافه شد و در حمام آب - نمک در دمای ۵- درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس ۱ میلی مول (۰/۲۲۵ گرم) از ۳-نیترو بنزوئیل تیواوره که در ۳ میلی لیتر حلال دی اکسان حل شده بود، به صورت قطره‌ای به محلول واکنش اضافه شد. بعد از چند دقیقه

همان‌طور که مشاهده می‌شود زمان واکنش ۴۸

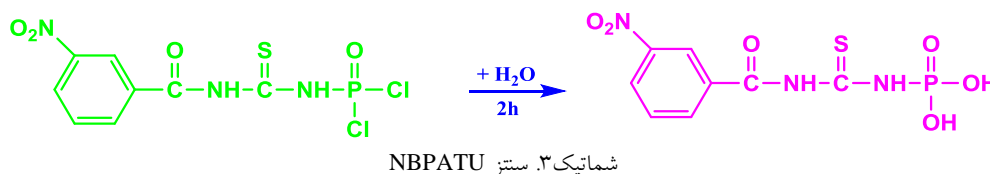
ساعت بهترین راندمان را دارد.

<http://onsh.science-journals.ir>

جدول ۲. نتایج مربوط به بهینه‌سازی NBPCTU

زمان واکنش (ساعت)	دمای واکنش (°C)	نقطه‌ی ذوب محصول (°C)	راندمان (%)
۸	-۵	۲۰۰	۲۰
۱۲	-۵	۲۰۰	۳۰
۱۶	-۵	۲۰۰	۴۰
۲۴	-۵	۲۰۰	۵۵
۴۸	-۵	۲۰۰	۶۰
۷۲	-۵	۲۰۰	۵۵

دمای اتاق به بالن اضافه شد و بر روی استیرر به مدت ۲ ساعت قرارداد شد. محصول به دست آمده به وسیله‌ی طیف های FT-IR، H-NMR و $^{31}\text{P-NMR}$ شناسایی گردید. در شماتیک ۳ سنتز واکنش نمایش داده شده است.



۴,۳-سنتز ۳-نیتروبنزوئیل -N-فسفریک اسید تیواره (NBPATU)

ابتدا به بالن یک دهانه ۲۵ میلی لیتری ترکیب NBPCTU اضافه شد. سپس ۱۰ میلی لیتر آب مقطر در

۳

۳. بحث و نتیجه گیری

۱,۳. بررسی و شناسایی طیف FT-IR ترکیبات سنتز شده (NBTU، NBPATU، NBPCTU)

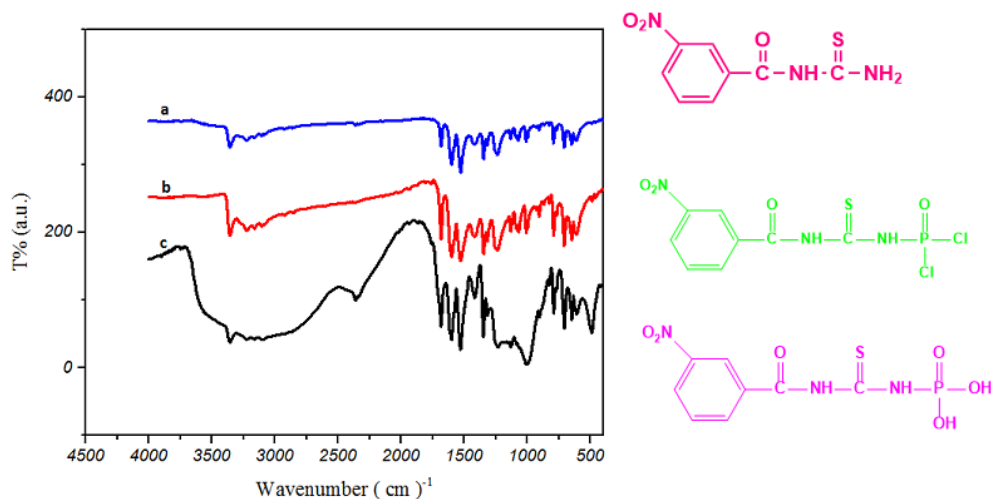
نمودار a در شکل (۱) مربوط به طیف NBTU بوده و همچنین نمودار b و c به ترتیب مربوط به NBPCTU و NBPATU می‌باشد.

ملاحظه می‌گردد که در هر سه طیف a و b و c، پیک مربوط به پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک در ناحیه cm^{-1}

1600 و 1601 cm^{-1} ظاهر شده است؛ همچنین پیک مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل مربوط به گروه آمید موجود در ترکیب، در طیف b و c در ناحیه 1684 cm^{-1} و 1685 cm^{-1} قرار دارد. پیک‌های دوتایی در ناحیه cm^{-1} 1200 و 1500 cm^{-1} مربوط به گروه $\text{C}-\text{NO}_2$ در هر سه ترکیب مشاهده می‌شود. پیک در ناحیه 3359 cm^{-1} و 3325 در شکل ۴-۱ مربوط به حضور گروه N-H موجود در سه نمودار مشخص می‌باشد. پیک‌های مربوط به وجود

حلقه‌ی آروماتیک در ترکیب در ناحیه‌ی 500 cm^{-1} الی 700 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. پیک در ناحیه 1250 cm^{-1} الی 1300 در هر دو طیف مربوط به گروه P=O است. در ادامه در هر سه طیف، پیک مربوط به پیوند دوگانه C=S در ناحیه 600 cm^{-1} و 700 cm^{-1} ظاهر شده است. وجود یک ناحیه‌ی جذبی پهن از 3000 الی 3500 cm^{-1} در شکل مربوط به همپوشانی گروه‌های N-H و O-H موجود در ترکیب نهایی ما (NBPATU) است. طیف‌های FT-IR صحت سنتز را تأیید می‌کند.

<http://onsh.science-journals.ir>



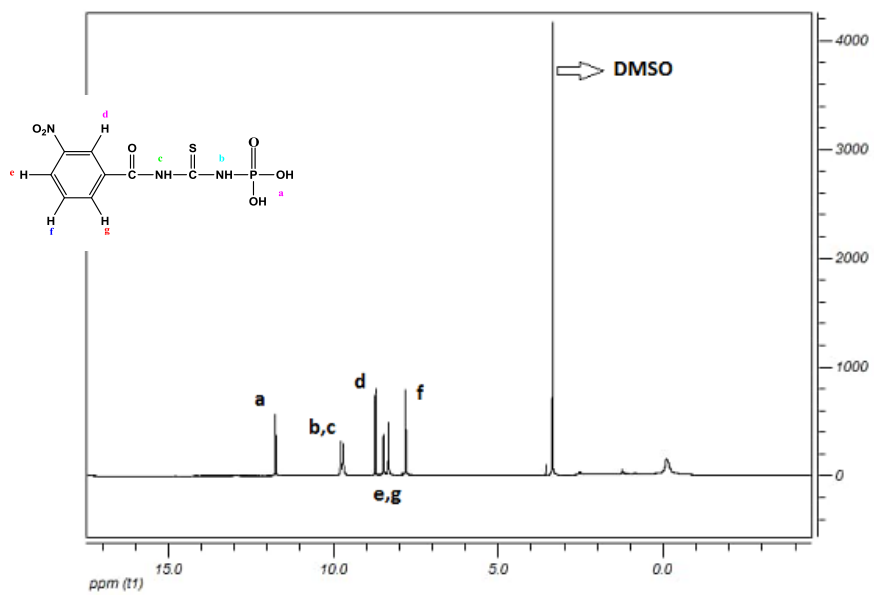
شکل ۱. طیف FT-IR ترکیبات سنتز شده (NBTU, NBPATU, NBPCTU)

گروه N-H در ناحیه موردنظر $\delta = 9-10$ ppm ظاهر شده‌اند. هیدروژن متعلق به گروه O-H در ناحیه $\delta = 11-12$ ppm ظاهر شده است.

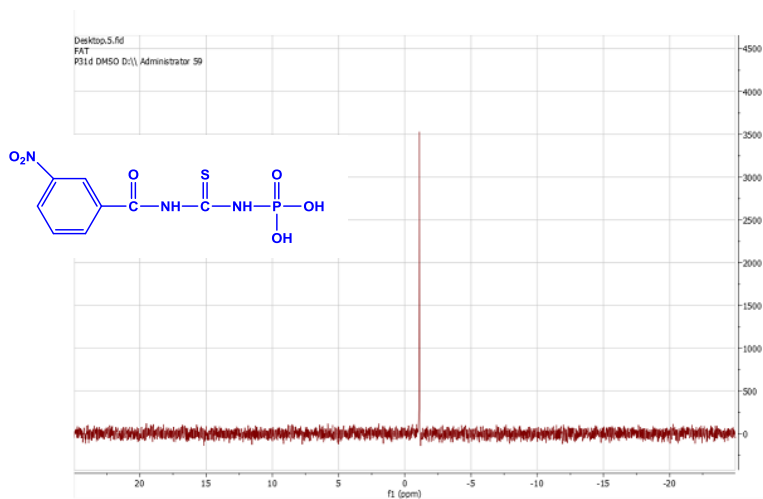
برای اطمینان از صحت سنتز، از محصول موردنظر طیف $^{31}\text{P-NMR}$ (شکل ۳) گرفته شد. حضور یک پیک تک شاخه و قوی در طیف، حضور گروه فسفر و خلوص آن را در ترکیب اثبات می‌کند.

۲,۳. بررسی و شناسایی NBPATU به وسیله آزمون $^1\text{H-NMR}$ و $^{31}\text{P-NMR}$

ساختار شیمیایی NBPATU پس از سنتز آن به وسیله آزمون $^1\text{H-NMR}$ و $^{31}\text{P-NMR}$ شناسایی شد. همان‌طور که در شکل ۲ ($^1\text{H-NMR}$) مشخص می‌باشد، پیک هیدروژن‌های حلقه‌ی آروماتیک موجود در ترکیب در ناحیه $\delta = 7-9$ ppm و همچنین پیک هیدروژن‌های



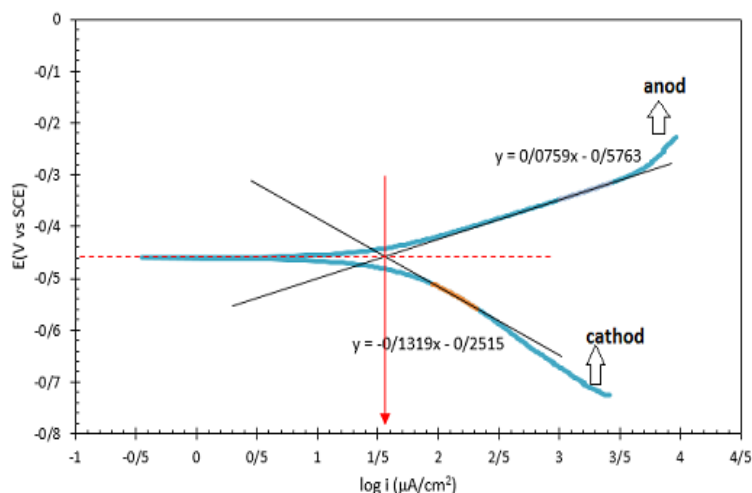
شکل ۲. طیف H-NMR مربوط به NBPATU در حلال DMSO



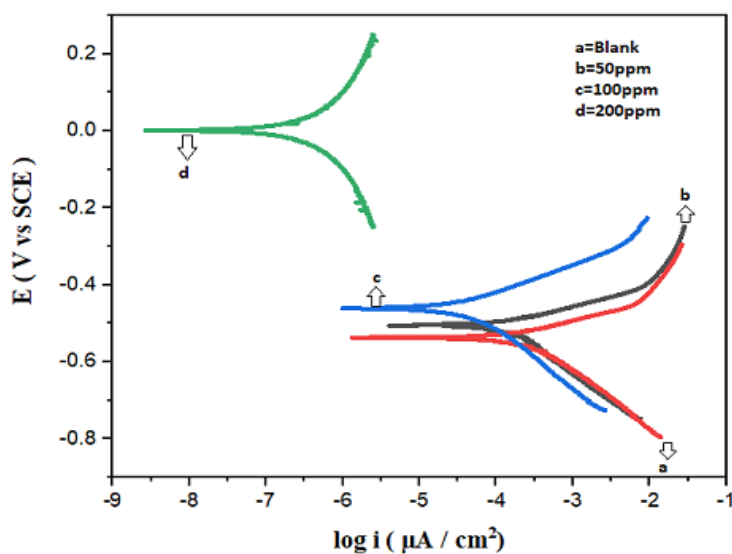
شکل ۳. طیف ³¹P-NMR مربوط به NBPATU در حلال DMSO

<http://onsh.science-journals.ir>

۳,۳. بررسی عملکرد بازدارنده با روش
پلاریزاسیون
نمودار کامل جریان-پتانسیل یک نمونه می تواند در
زمانی کوتاه و در برخی موارد در اندک دقایقی اندازه گیری
شود.



شکل ۴. نمودار پلاریزاسیون نمونه بدون بازدارنده



شکل ۵. نمودار پلاریزاسیون غلظت های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ ppm از بازدارنده NBPATU

نتایج استخراج شده به قرار زیر است:

جدول ۴. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون نمونه های بازدارنده NBPATU

Samples	$\beta_a(v.dec^{-1})$	$\beta_c(v.dec^{-1})$	$E_{con}SCE$ (V)	$R_p(Kohm.cm^2)$	$i_{con}(\mu A/cm^2)$	%IE
Ref	۰/۰۵۸	۰/۱۰۳	-۰/۴۵	۰/۰۳۳۷	۳۶/۵۷	-
50ppm	۰/۰۶۳	۰/۱۵۶	-۰/۵۴	۰/۰۶۵	۳۴	۸۷/۰۹

100ppm	•/•••	•/••	–•/••	•/••	••/••	••/••
200ppm	•/••	•/••	–•/••	••/••	•/••	••/••

<http://onsh.science-journals.ir>

بازدارندگی غالب در نظر گرفت. برای یافتن جریان خوردگی، ضمن امتداد قسمت‌های خطی شاخه‌های آندی و کاتدی نمودار تافل مطابق شکل ۳-۶، محل تقاطع این دو امتداد را پیدا می‌کنیم. به‌طور کلی جریان خوردگی می‌تواند معیاری از سرعت خوردگی فلزات باشد.

R_p (مقاومت پلاریزاسیون) از رابطه زیر (معادله ۳) به دست می‌آید.

$$R_p = \beta_a \beta_c / 2.3031 I_{corr} (\beta_a + \beta_c) \quad (3)$$

این مقدار بیانگر مقاومت سیستم در برابر خوردگی می‌باشد؛ که در آن ماکسیمم مقاومت نسبت به خوردگی مربوط به نمونه بازدارنده NBPATU با غلظت ۲۰۰ ppm است. به‌طور کلی جریان خوردگی می‌تواند معیاری از سرعت خوردگی فلزات باشد. برای محاسبه سرعت خوردگی از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$CR = 0.13 \times I_{corr} \times M.W / d \times 0/025 \quad (4)$$

که در این معادله به ترتیب CR: سرعت خوردگی (mmy)، I_{corr} : دانسیته جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)، M.W: جرم مولکولی ماده خورده شده (gr/ew)، d: دانسیته فلز خورده شده (gr/cm^3) می‌باشد. بیشترین سرعت خوردگی مربوط به نمونه بازدارنده با غلظت ۵۰ ppm است.

۴.۳. بررسی پارامترهای ایزوترم جذب

هم دمای جذب لانگمویر یکی از پرکاربردترین مدل‌های ترمودینامیکی است که معادله آن به صورت معادله (۵) بیان شده است.

$$KC = (1-\theta) / \theta$$

(5)

در جدول‌های (۳ و ۴) β_c و β_a به ترتیب شیب شاخه‌های آندی و کاتدی، SCE پتانسیل خوردگی نمونه‌ها، i_{corr} دانسیته جریان خوردگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون است. $\%IE$ بازده بازدارندگی است که از رابطه زیر در معادله ۱ به دست می‌آید.

$$\%IE = 100 \times \theta \quad (1)$$

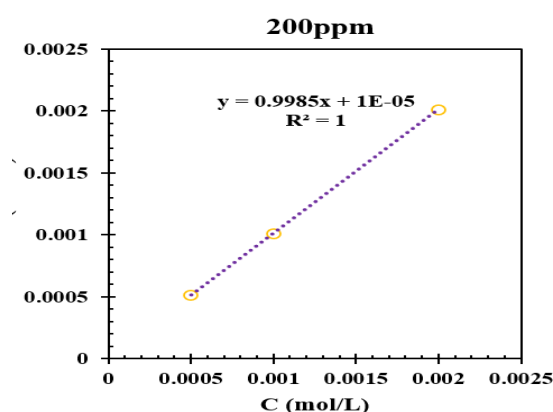
که در این معادله θ درجه‌ی پوشانندگی بوده توسط رابطه زیر (معادله ۲) محاسبه می‌شود:

$$\theta = (i_{corr}^0 - i_{corr}) / i_{corr}^0 \quad (2)$$

که در این معادله i_{corr}^0 دانسیته جریان خوردگی بدون بازدارنده و i_{corr} دانسیته جریان خوردگی حاوی بازدارنده می‌باشد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت بازدارنده، راندمان بازدارندگی و مقاومت نسبت به خوردگی افزایش می‌یابد؛ که این به معنی ایجاد پوششی از بازدارنده بر روی سطح فلز و جلوگیری از تماس مستقیم الکترولیت با سطح مشترک الکترولیت/ فلز است. نتایج از بازدهی ۹۹/۷ درصدی نمونه‌ی با غلظت ۲۰۰ ppm و ۹۵/۴ درصدی نمونه با غلظت ۱۰۰ ppm حکایت دارد که این بازدارندگی به نسبت قابل توجهی می‌باشد. مطابق با شکل‌های بالا و همچنین مقادیر گزارش شده در جدول بالا، تغییرات در شاخه‌های آندی و کاتدی قابل ملاحظه است و بنابراین بازدارندگی این سیستم را می‌توان به‌صورت ترکیبی در نظر گرفت ولی با این حال با افزایش غلظت بازدارنده‌ها (خصوصاً در غلظت ۲۰۰ ppm) و رفتن پتانسیل خوردگی نمونه‌ها به سمت شاخه آندی (تغییرات شیب شاخه‌ی آندی نسبت به شاخه کاتدی بیشتر است) می‌توان بازدارندگی آندی را در این نمونه‌ها به‌عنوان مکانیزم

مطابق با شکل ۶، در هر سه بازدارنده، نمودارهای C/θ بر حسب غلظت به صورت خطوط مستقیمی با شیب تقریباً ثابت به دست آمده‌اند. این نشان می‌دهد که فرآیند جذب از الگوی همدمای جذب لانگمویر پیروی می‌کند. بر اساس پیش فرض‌های مدل لانگمویر، می‌توان نتیجه گرفت که جذب بازدارنده‌ها بر روی سطح به صورت تک لایه است، مناطق جذب تمایل یکسانی به جذب ترکیبات آلی دارند و مولکول‌های جذب شده با یکدیگر برهم کنش نمی‌کنند. نتایج ترمودینامیکی حاصل از استفاده از مدل لانگمویر در جدول ۵ گزارش شده است.

که در این رابطه K و C به ترتیب مقدار ثابت جذب لانگمویر و غلظت بازدارنده می‌باشد. در شکل (۶) تغییرات C/θ بر حسب غلظت بازدارنده جهت بررسی مدل جذب لانگمویر رسم شده است.



شکل ۶. تغییرات C/θ بر حسب غلظت ۲۰۰ ppm بازدارنده جهت بررسی مدل جذب لانگمویر

جدول ۵. نتایج حاصل از مدل همدمای لانگمویر برای جذب بازدارنده های مورد مطالعه بر روی سطح فولاد

نمونه	K_{ads} (l/mol)	ΔG_{ads} (KJ/mol)
۲۰۰ ppm	۹۸۰۰۱	-۳۸/۱۰

<http://onsh.science-journals.ir>

بررسی کیفی سطح نمونه‌ها به وسیله آزمون‌های FE-SEM و EDX، نتایج کمی آزمون پتانسیودینامیک را مورد تأیید قرار می‌دهد. تصاویر و طیف‌های مربوطه حاکی از آن است که محصول بازدارنده، (۳-نیتروبنزوئیل-N⁻ فسفریک اسید تیواوره) پوششی مانند فیلم نازک را بر سطح فلز با جذب فیزیکی و شیمیایی تشکیل داده و فلز را از حمله عوامل خوردنده محافظت می‌کنند. (شکل‌های ۷ و ۸).

در جدول ۵ مقدار ΔG_{ads} از معادله (۶) بدست آمده است.

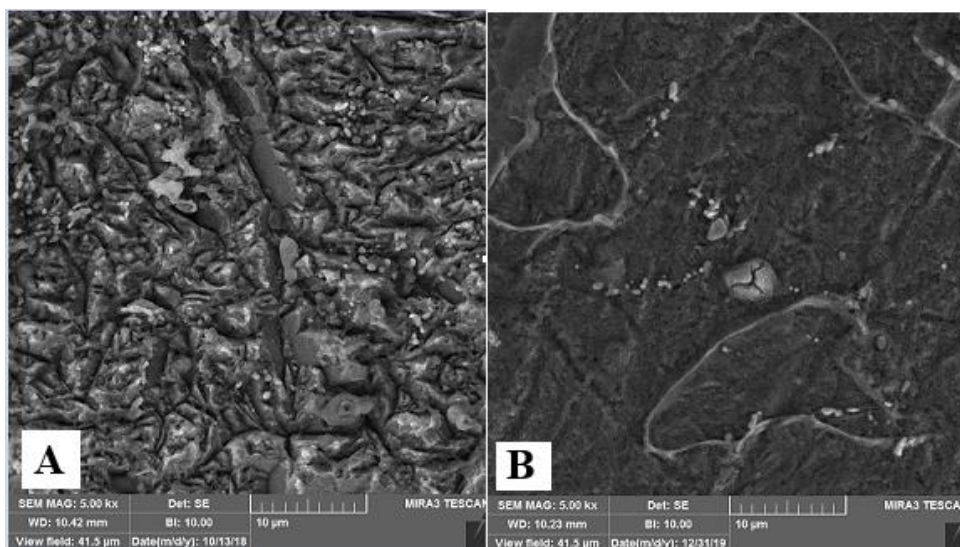
$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (55.5 K_{ads}) \quad (6)$$

که در این رابطه، مقادیر T و R به ترتیب ثابت جهانی گازها و دمای مطلق (بر حسب کلوین) می‌باشد. مقادیر منفی ΔG_{ads} در جدول ۵ نشان می‌دهد که جذب بازدارنده‌ها بر روی سطح فولاد از نظر ترمودینامیکی فرآیندی خودبخودی است. همچنین، منفی‌تر بودن مقدار این پارامتر در نمونه ۲۰۰ ppm به معنای سهولت بیشتر جذب این بازدارنده نسبت به دو بازدارنده دیگر است. به علاوه، مقادیر بالای به دست آمده برای پارامتر K_{ads} نشان‌دهنده تمایل ترمودینامیکی بالای این بازدارنده‌ها به جذب بر روی سطح فلز می‌باشد.

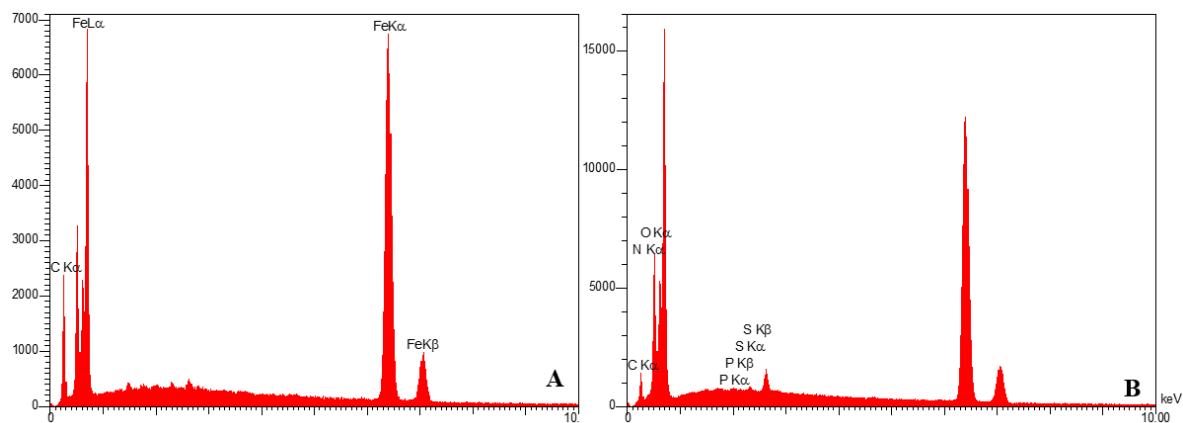
اگر مقدار قدر مطلق ΔG_{ads} برای یک جذب‌شونده بر روی جاذب برابر یا کمتر از ۲۰ kJ/mol باشد، فرآیند جذب به طور عمده فیزیکی است. اگر این مقدار برابر یا بیشتر از ۴۰ kJ/mol باشد، جذب شیمیایی غالب است. با توجه به مقادیر گزارش شده در جدول ۵، مشاهده می‌شود که مقدار قدر مطلق ΔG_{ads} برای هر سه بازدارنده بین ۲۰ تا ۴۰ kJ/mol است، که نشان‌دهنده حاکم بودن مکانیزم جذب فیزیکی-شیمیایی برای هر سه بازدارنده است.

۵,۳. بررسی آزمون FE-SEM و EDX

<http://onsh.science-journals.ir>



شکل ۷. تصویر FE-SEM سطح نمونه‌ی فولاد فاقد بازدارنده (A) و دارای بازدارنده (B)



شکل ۸. تصویر طیف EDX سطح نمونه‌ی فولاد فاقد بازدارنده (A) و دارای بازدارنده (B)

۴. مکانیسم بازدارندگی

روی سطح فلز کمک می‌کند. ابتدا، مولکول‌های بازدارنده به دلیل وجود نیروهای واندروالسی و برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی به سطح فلز جذب می‌شوند و یک لایه محافظ اولیه را بر روی فلز ایجاد می‌کنند. سپس اتم‌های نیتروژن، اکسیژن، فسفر و گوگرد موجود در مولکول بازدارنده با اتم‌های سطح فلز برهم‌کنش‌های شیمیایی برقرار کرده و

بازدارنده NBPATU دارای ساختار مولکولی قطبی است که اتم‌های گوگرد و فسفر آن باعث ایجاد برهم‌کنش‌های قوی بین مولکول‌های بازدارنده و سطح فلز می‌شوند. حضور اتم‌های کلر در ساختار این ترکیب، حلالیت آن را در حلال‌های آلی افزایش داده و به بهبود جذب آن بر

میکروسکوپی همبستگی خوبی با داده‌های الکتروشیمیایی داشتند. این یافته‌ها نشان می‌دهد که NBPATU می‌تواند به‌عنوان یک بازدارنده مؤثر برای کاهش خوردگی فولاد در محیط‌های خورنده مورد استفاده قرار گیرد.

۶. تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی دانشگاه صنعتی مالک اشتر صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایند.

پیوندهای کووالانسی ضعیفی تشکیل می‌دهند. این پیوندها باعث تقویت لایه محافظ و کاهش نفوذپذیری آن در برابر یون‌های خورنده می‌شود. با افزایش غلظت بازدارنده، یک لایه محافظتی متراکم بر روی سطح فلز ایجاد می‌شود که به عنوان مانعی فیزیکی در برابر نفوذ یون‌های خورنده به سطح فلز عمل کرده و سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی خوردگی را کاهش می‌دهد. مولکول‌های بازدارنده با ایجاد یک میدان الکتریکی در اطراف سطح فلز، فلز را قطبی کرده و در نتیجه، سرعت واکنش‌های آندی و کاتدی مرتبط با خوردگی را کاهش می‌دهند.

۵. نتیجه گیری

در این پژوهش، سنتز و بررسی بازدارندگی خوردگی ترکیب NBPATU بر روی فولاد کربنی در محیط هیدروکلریک اسید نتایج قابل توجهی به همراه داشت. طیف‌سنجی‌های FT-IR و NMR به‌خوبی ساختار ترکیب را تأیید کردند، و ارزیابی‌های الکتروشیمیایی مانند پلاریزاسیون، همراه با آنالیزهای FE-SEM و EDX، نشان دادند که NBPATU به‌عنوان یک بازدارنده مختلط عمل می‌کند و هر دو واکنش آندی و کاتدی خوردگی را به‌طور مؤثر کنترل می‌کند. کارایی بالای این بازدارنده در غلظت ۲۰۰ ppm تأیید شد و نتایج

<http://onsh.science-journals.ir>

۷. فهرست منابع و ماخذ

- [1] Adamaa, K. K., & Onyeachub, I. B. (2022). The corrosion characteristics of SS316L stainless steel in a typical acid cleaning solution and its inhibition by 1-benzylimidazole: Weight loss, electrochemical and SEM characterizations. *Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences*, 4, 214.
- [2] Vijayan, P., & Maadeed, M. (2019). Self-Repairing Composites for Corrosion Protection: A Review on Recent Strategies and Evaluation Methods. *Materials*, 12, 2754.
- [3] Finsgar, M., & Jackson, J. (2014). Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corrosion Science*, 86, 17.
- [4] Dariva, C. G., & Galio, A. F. (2014). Corrosion Inhibitors - Principles, Mechanisms and Applications, in *Developments in Corrosion Protection*. In-Tech, 365.
- [5] Meng, Y., Ning, W., Xu, B., Yang, W., Zhang, K., & Chen, Y. (2017). Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using two novel pyridine Schiff base derivatives: A comparative study of experimental and theoretical results. *RSC Advances*, 7, 43014.
- [6] Krim, O., Elidrissi, A., Hammouti, B., Ouslim, A., & Benkaddour, M. (2009). Synthesis, characterization, and comparative study of pyridine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in HCl medium. *Chemical Engineering Communications*, 196, 1536.
- [7] Madkour, L. H., & Elroby, S. K. (2014). Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic and alkaline media: A combined experimental and DFT studies. *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 17, 745.
- [8] Umoren, S. A., Solomon, M. M., Obot, I. B., & Suleiman, R. K. (2019). A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 91-115.
- [9] Atabaki, F., Jahangiri, Sh., & Sadati, Z. S. (2017). Synthesis of nitro-containing derivatives of phenylhydrazinocarbonyl acrylic acid and their use as inhibitors of corrosion in temporary protective coatings. *AMNC*, 23, 1169-1179. (In Persian).
- [10] Atabaki, F., Jahangiri, Sh., & Pahnavar, Z. (2019). Thermodynamic and electrochemical investigations of poly(methyl methacrylate-maleic anhydride) as corrosion inhibitors for mild steel in 0.5 M HCl. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55, 1161-1172.
- [11] Javidparvar, A. A., Naderi, R., & Ramezanzadeh, B. (2020). L-cysteine reduced/functionalized graphene oxide application as a smart/control release nanocarrier of sustainable cerium ions for epoxy coating anti-corrosion properties improvement. *Journal of Hazardous Materials*, 389, 122135.
- [12] Loto, R. T., Loto, C. A., & Fedotova, T. (2012). Inhibition effect of N, N'-dimethylaminoethanol on the corrosion of austenitic stainless steel type 304 in 3M H₂SO₄. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 10763-10778.

- [13] Atabaki, F., & Jahangiri, Sh. (2017). Presentation of a new organic inhibitor as temporary protection of steel corrosion. *Journal of Applied Chemistry*, 11, 67-74. (In Persian).
- [14] Krim, O., Jodeh, S., Messali, M., Hammouti, B., Elidrissi, A., Khaled, K., & Salghi, R. (2016). Synthesis, characterization and corrosion protection properties of imidazole derivatives on mild steel in 1.0 M HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 34, 213–229.
- [15] Chandrabhan, V., Quraishi, M. A., & Yop, K. R. (2022). Corrosion inhibition relevance of semicarbazides: electronic structure, reactivity and coordination chemistry. *Reviews in Chemical Engineering*, 6, 1005-1026.
- [16] Saad, I. R., Abdel-Gaber, A. M., Younes, G. O., Nsouli, B. (2018). Thiourea and N-Methylthiourea as Corrosion Inhibitors for Steel in Phosphoric Acid, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 18, 1-7.
- [17] Zhongwen, S., Hao, W., Gaofei, W., Ruilin, Zh., Shuduan, D., Ran, L., Dake, X., Xianghong, L. (2024). Adsorption and inhibition of rosin thiourea imidazole quaternary ammonium salt on steel surface in HCl solution. *Colloid and Interface Science Communications*, 60, 100788.
- [18] Nicola W., Roger A., Ralph, K., (2016). Thiourea derivatives as potent inhibitors of aluminum corrosion: atomic-level insight into adsorption and inhibition mechanisms. *Journal of Physical Chemistry C*, 120, 1770-1777.
- [19] Shalas, A. F. and Siswandono, R. M. (2016), Synthesis and structure-activity relationship of 1-allyl-3-(2-chlorobenzoyl) thiourea as analgesic, *IJPPS* 8 , 297-8.