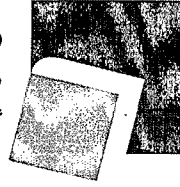


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّعَةَ
وَالْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّعَةَ

١٥/١٤٣٣

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه
گاوزنگ - زنجان



بررسی روند بازدارندگی خوردگی برخی ترکیبات هتروسیکل ۵-عضوی به عنوان بازدارنده مس در محیط اسیدی

پایان نامه کارشناسی ارشد

معصومه بیگلر

دانشگاه زنجان
گاوزنگ

۱۳۸۷ / ۱۵ / ۲۸

استاد راهنما: دکتر محسن لشگری

خرداد ۱۳۸۷

۱۰۱۸۵۳

به پاس زحمات فراوان و الطاف بی دریغشان
تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادر عزیزم

تقدیر و تشکر:

خداوند بزرگ را شاکرم که توانستم این مرحله از تحصیلاتم را با یاری او به پایان برسانم، بر خود لازم می‌دانم تا از همه عزیزانی که مرا در این راه یاری رساندند، تشکر نمایم.

از پدر و مادر عزیزم، برادران و خواهران مهربانم که در تمام مراحل زندگی راهنما و مشوق من بوده‌اند و تمام موفقیت‌های من مرهون زحمات و فداکاری‌های آنها می‌باشد سپاسگزارم.

از استاد راهنمای این پایان‌نامه جناب آقای دکتر لشگری که بدون اغراق تمام تلاش‌های خود را صرف راهنمایی‌های آگاهانه و دلسوزانه خود جهت به پایان رساندن این رساله نمودند کمال تشکر را دارم.

از خانم دکتر نظری بخاطر بهره‌های علمی که از محضرشان بردم و همین‌طور از جناب آقای دکتر واحدپور و جناب آقای دکتر رفیعی که داوری این پایان‌نامه را به عهده داشتند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از دیگر اساتید بخش شیمی جناب آقای دکتر کریمی، دکتر کبودین، دکتر کاظمی، دکتر یداللهی، دکتر عبداللهی، دکتر کمپانی و دکتر عمادی تشکر و قدردانی می‌نمایم و برایشان سلامتی و موفقیت از خداوند منان خواستارم.

از استاد بزرگوارم در دانشگاه پیام نور ابهر جناب آقای دکتر مرسلی که همواره راهنما و مشوق من در طی مدت تحصیل در این دانشگاه بودند کمال تشکر را دارم و برایشان آرزوی سلامتی و موفقیت دارم.

از دوست خوب و همیشه همراهم سرکار خانم قراچلو بخاطر تمام صمیمیتها و محبت‌های خواهرانه‌اش ممنون و سپاسگزارم و برایشان در همه زمینه‌های زندگی بخصوص عرصه علم آرزوی موفقیت و بهروزی از خداوند متعال خواهانم.

از تمامی دوستان خوبم که در این مدت روزهای خوبی را با آنها داشتم تشکر می‌نمایم و برای همگی آرزوی موفقیت دارم.

چکیده

رفتار بازدارندگی خوردگی مس (با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد) در سه محیط اسیدی کلریدریک، سولفوریک و فسفریک (۵/۰ مولار)، در حضور ترکیبات ۲- آمینوتیازول (ATZ)، ۳- مرکاپتو او ۲ و ۴- تری آزل (MTZ)، بنزوتری آزل (BTA) و ۲- آمینو ۵- مرکاپتو او ۳ و ۴- تیادیازول (AMT)، به دو روش تجربی (کاهش وزن، پتانسیو پویش، میکروسکوپ نوری) و نظری (مبتنی بر نظریه اختلال) مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات تجربی به روش کاهش وزن نشان دادند که خوردگی مس در محیط کلریدریک اسید با مکانیسم خود کاتالیزوری انجام می‌شود که این امر به انحلال پیوسته و فزاینده یون‌های مس در حضور یون‌های کلریدی مرتبط می‌گردد. در دو محیط دیگر (سولفوریک و فسفریک اسید)، رفتارها مشابه و در عین حال متفاوت از محیط اول (کلریدریک اسید) به دست آمد. همچنین در این مطالعات تأثیر بازدارنده (۰/۰۱ مولار) بر کاهش سرعت خوردگی در هر سه محیط خورنده به ترتیب $AMT > MTZ > ATZ > BTA$ (برای HCl) و $AMT > BTA > MTZ > ATZ$ (برای H_2SO_4 و H_3PO_4) مشاهده گردید. به علت راندمان بالای AMT و عملکرد خوب آن در هر سه محیط خورنده، مطالعات تکمیلی بر روی این ترکیب انجام گرفت و نمودارهای همدمای جذبی برای آن ترسیم گردید. این نمودارها بیانگر آن است که جذب عمدتاً از همدمای لانگمویر پیروی می‌نماید. مقادیر ΔG_{ads} برای هر سه محیط، محاسبه گردید و در توجیه رفتار بازدارندگی ترکیب مذکور مورد استفاده قرار گرفت. جهت مطالعات مکانیسمی پدیده بازدارندگی، اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون تافلی (به روش پتانسیو پویش) تحت شرایط هوادهی (توسط اکسیژن) و هوازدایی (توسط نیتروژن) در حضور و غیاب مولکول‌های بازدارنده انجام گرفت. بررسی‌ها نشان دادند که مکانیسم بازدارندگی عموماً از نوع مختلط بوده و در بین ترکیبات، AMT بیشترین جابجایی را در پتانسیل خوردگی ایجاد می‌نماید که این امر به واسطه تشکیل لایه سطحی مقاوم از کمپلکس بازدارنده با محصولات خوردگی، قابل توجیه است. عملکرد بازدارندگی به دست آمده از مطالعات الکتروشیمیایی در حضور O_2 و عدم حضور آن، به ترتیب عبارتند از: $AMT > BTA > ATZ > MTZ$ و $ATZ > MTZ > AMT > BTA$ برای کلریدریک اسید، $AMT > BTA > ATZ > MTZ$ و $AMT > ATZ > BTA > MTZ$ برای سولفوریک اسید، $AMT > BTA > MTZ > ATZ$ و $AMT > MTZ > BTA > ATZ$ برای فسفریک اسید که توسط مکانیسم‌های مربوطه توجیه گردید. در ادامه، مقادیر θ (کسر پوشیده شده سطح توسط بازدارنده) برای غلظت‌های متفاوت AMT به سه طریق: الف- شدت جریان خوردگی، ب- مقاومت پلاریزاسیون خطی و

ج- بار آندی، محاسبه گردید که همدم‌های متناظر با آنها، جذب لانگمویر را مورد تأیید قرار دادند. در بخش پایانی با استفاده از روش کوانتومی مولرپلست مرتبه دو (MP2) و مجموعه اساسی **6-311G**، از بین چهار توتومر AMT، شکل پایدار آن از طریق محاسبات ترموشیمی تعیین شد. سپس به روش ساده با استفاده از بار مولیکن اندیس‌های فوکویی محاسبه گردید و واکنش‌پذیری مراکز جذبی موجود بر روی مولکول، مورد ارزیابی قرار گرفت. محاسبات نشان دادند که بیشترین اندیس فوکویی مربوط به گوگرد مرکاپتو بوده، در نتیجه مستعد فعالیت بیشتر برای حملات الکتروفیلی و نوکلئوفیلی است.

واژه‌های کلیدی: بازدارنده‌های خوردگی؛ خوردگی مس؛ منحنی‌های پلاریزاسیون؛ ترکیبات هتروسیکل؛ مطالعات کوانتومی.

فهرست

صفحه	عنوان
V	فهرست شکل‌ها
IX	فهرست جدول‌ها
۱	فصل اول: مطالعات خوردگی و بازدارندگی
۱	۱.۱ خوردگی و تاریخچه آن
۲	۲.۱ شرایط لازم برای خوردگی
۲	۳.۱ واکنش‌های خوردگی
۳	۴.۱ روش‌های اندازه‌گیری خوردگی
۳	۱.۴.۱ روش کاهش وزن
۵	۲.۴.۱ روش‌های الکتروشیمیایی
۶	۱.۲.۴.۱ روش پلاریزاسیون تافلی
۸	۲.۲.۴.۱ روش مقاومت پلاریزاسیون خطی
۹	۵.۱ مس و اهمیت مطالعات خوردگی
۹	۶.۱ مکانیسم خوردگی مس
۱۰	۱.۶.۱ انحلال مس در محیط کلریدریک اسید
۱۱	۲.۶.۱ انحلال مس در محیط سولفوریک اسید
۱۱	۷.۱ بازدارنده‌های خوردگی
۱۲	۱.۷.۱ مقدمه و تاریخچه
۱۲	۲.۷.۱ انواع بازدارنده‌ها
۱۲	۱.۲.۷.۱ روئین‌کننده‌ها (بازدارنده‌های آندی)
۱۳	۲.۲.۷.۱ بازدارنده‌های کاتدی
۱۴	۳.۲.۷.۱ مواد فعال سطحی

۱۴	۴.۲.۷.۱ بازدارنده‌های معدنی
۱۴	۵.۲.۷.۱ بازدارنده‌های مخلوط
۱۵	۳.۷.۱ مکانیسم بازدارندگی خوردگی
۱۵	۱.۳.۷.۱ جذب فیزیکی
۱۵	۲.۳.۷.۱ جذب شیمیایی
۱۵	۸.۱ همدماهای جذبی
۱۶	۱.۸.۱ همدمای جذبی لانگمویر
۱۶	۲.۸.۱ همدماهای جذبی فرامکین و تمکین
۱۷	۳.۸.۱ محاسبه انرژی آزاد گیبس برای جذب بازدارنده بر روی سطح فلز (ΔG_{ads})
۱۷	۹.۱ خصوصیات شیمیایی ترکیبات AMT و BTA ، MTZ ، ATZ
۱۷	۱.۹.۱ ترکیب ATZ
۱۸	۲.۹.۱ ترکیب MTZ
۱۹	۳.۹.۱ ترکیب BTA
۲۰	۴.۹.۱ ترکیب AMT
۲۱	۱۰.۱ مطالعات کوانتیمی بازدارنده‌های خوردگی
۲۲	۱.۱۰.۱ روش اختلال مولرپلست (MP)
۲۲	۲.۱۰.۱ اندیس‌های فوکویی و اهمیت آن در مطالعات بازدارندگی
۲۴	فصل دوم: بخش تجربی
۲۴	۱.۲ وسایل و ابزار
۲۵	۲.۲ بازدارنده‌ها و محلول‌ها
۲۶	۳.۲ دستورالعمل تهیه ژل لاگین کاپیلاری
۲۷	۴.۲ روش آزمایش
۲۷	۱.۴.۲ مطالعات کاهش وزن
۲۹	۱.۴.۲ دستورالعمل از بین بردن محصولات خوردگی
۲۹	۲.۴.۲ مطالعات الکتروشیمیایی
۲۹	۱.۲.۴.۲ تهیه الکتروود کار جهت مطالعات الکتروشیمیایی

- ۳۰ ۲.۲.۴.۲ روش ثبت نمودارهای تافلی در حضور و عدم حضور بازدارنده‌ها در محلول‌های ۰/۵ مولار کلریدریک، سولفوریک و فسفریک اسید
- ۳۰ ۳.۲.۴.۲ تعیین پارامترهای خوردگی با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیونی
- ۳۰ ۵.۲ اندازه‌گیری pH محلول‌های اسیدی
- ۳۱ فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
- ۳۱ ۱.۳ آنالیز مس
- ۳۲ ۲.۳ مطالعات کاهش وزن: خوردگی مس در غیاب بازدارنده
- ۳۵ ۳.۳ مطالعات میکروسکوپ نوری
- ۳۶ ۴.۳ مطالعات بازدارندگی به روش کاهش وزن
- ۳۹ ۵.۳ مطالعات تکمیلی بازدارنده AMT به روش کاهش وزن
- ۴۲ ۶.۳ رسم همدماهای جذبی بازدارنده AMT به روش کاهش وزن
- ۴۴ ۷.۳ مطالعات الکتروشیمی
- ۴۵ ۱.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار
- ۴۶ ۲.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار
- ۴۷ ۳.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار
- ۴۸ ۴.۷.۳ مقایسه منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک، سولفوریک و فسفریک اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن
- ۴۹ ۵.۷.۳ مقایسه منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک، سولفوریک و فسفریک اسید ۰/۵ مولار، هوادایی شده با نیتروژن
- ۵۰ ۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در حضور مولکول‌های ATZ, MTZ, BTA و AMT
- ۵۰ ۱.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار ATZ
- ۵۱ ۲.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار MTZ
- ۵۲ ۳.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار BTA
- ۵۳ ۴.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار AMT

- ۵۴ ۵.۶.۷.۳ پارامترهای خوردگی به دست آمده از مطالعات پلاریزاسیون Tafلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار
- ۵۷ ۶.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون Tafلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار ATZ
- ۵۸ ۷.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون Tafلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار MTZ
- ۵۹ ۸.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون Tafلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار BTA
- ۶۰ ۹.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون Tafلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار AMT
- ۶۱ ۱۰.۶.۷.۳ پارامترهای خوردگی به دست آمده از مطالعات پلاریزاسیون Tafلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار
- ۶۳ ۱۱.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون Tafلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار ATZ
- ۶۴ ۱۲.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون Tafلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار MTZ
- ۶۵ ۱۳.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون Tafلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار BTA
- ۶۵ ۱۴.۶.۷.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون Tafلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار AMT
- ۶۶ ۱۵.۶.۷.۳ پارامترهای خوردگی به دست آمده از مطالعات پلاریزاسیون Tafلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار
- ۶۸ ۸.۳ مطالعات تکمیلی بازدارنده AMT در سه محیط اسیدی به روش الکتروشیمی
- ۷۴ ۹.۳ منحنی‌های راندمان بازدارندگی AMT بر حسب غلظت
- ۷۵ ۱۰.۳ تعیین همدمای جذبی AMT به روش الکتروشیمیایی
- ۷۹ ۱۱.۳ نتیجه‌گیری
- ۸۰ ۱۲.۳ مطالعات کوانتومی بازدارنده AMT
- ۸۴ مراجع

فهرست شکل‌ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۱	فرایند خوردگی آهن در تماس با آب. ۲
شکل ۲-۱	سل استاندارد سه الکترودی (الف) به همراه لاگین کاپیلاری (ب). ۵
شکل ۳-۱	منحنی پلاریزاسیون تافلی. ۷
شکل ۴-۱	منحنی مقاومت پلاریزاسیون خطی. ۸
شکل ۵-۱	رفتار عمومی یک فلز فعال- غیر فعال. ۱۳
شکل ۶-۱	ساختار ۲- آمینوتیازول. ۱۸
شکل ۷-۱	ساختار ۳- مرکاپتو او ۲ و ۴- تری آزول. ۱۸
شکل ۸-۱	ساختار بنزوتتری آزول. ۱۹
شکل ۹-۱	ساختار ۲- آمینو ۵- مرکاپتو او ۳ و ۴- تیادیازول. ۲۰
شکل ۱-۲	دستگاه پتانسیو- گالوانواستات Autolab. ۲۵
شکل ۲-۲	گیره نگهدارنده نمونه‌های مسی جهت آزمایشات کاهش وزن. ۲۷
شکل ۳-۲	تصاویر میکروسکوپ نوری گرفته شده از سطح نمونه‌های مسی: الف) قبل و ب) بعد از فرایند اچینگ در محلول ۷ نرمال نیتریک اسید؛ بزرگنمایی تصاویر (۱۰×). ۲۸
شکل ۴-۲	آزمایش تعیین سرعت خوردگی به روش کاهش وزن. ۲۸
شکل ۱-۳	نمودار تغییرات کاهش وزن بر حسب زمان در محیط کلریدریک (A)، سولفوریک (B) و فسفریک (C) اسید ۰/۵ مولار. ۳۳
شکل ۲-۳	نمودار تغییر سرعت خوردگی مس بر حسب زمان در محیط کلریدریک (A)، سولفوریک (B) و فسفریک (C) اسید ۰/۵ مولار. ۳۴
شکل ۳-۳	تصاویر میکروسکوپ نوری گرفته شده از سطح نمونه‌های مسی، هنگامی که نمونه‌ها به مدت یک شبانه روز داخل محلول‌های کلریدریک (A)، سولفوریک (B) و فسفریک (C) اسید بودند. بزرگنمایی تصاویر: (۱۰×). ۳۵
شکل ۴-۳	فیلم زرد رنگ تشکیل شده روی سطح مس در محیط کلریدریک (A)، سولفوریک (B) و فسفریک (C) اسید ۰/۵ مولار، به همراه ۰/۰۱ مولار از AMT. ۳۸
شکل ۵-۳	تصاویر میکروسکوپ نوری گرفته شده از سطح مس هنگامی که نمونه‌ها درون ۳۹

- ۰/۰۱ مولار از بازدارنده AMT، در محیط‌های کلریدریک (A)، سولفوریک (B) و فسفریک (C) اسید ۰/۵ مولار قرار داشتند. بزرگنمایی تصاویر: (۱۰×).
- ۴۱ شکل ۳-۶ منحنی تغییر راندمان بازدارندگی با غلظت AMT، در محیط‌های کلریدریک (A)، سولفوریک (B) و فسفریک اسید ۰/۵ مولار.
- ۴۲ شکل ۳-۷ منحنی تغییر کاهش وزن با غلظت AMT در محیط‌های کلریدریک (A)، سولفوریک (B) و فسفریک اسید ۰/۵ مولار.
- ۴۳ شکل ۳-۸ همدمای جذبی لانگمویر مربوط به بازدارنده AMT: در محیط کلریدریک (a)، سولفوریک (b) و فسفریک (c) اسید ۰/۵ مولار.
- ۴۵ شکل ۳-۹ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن (a) و هوازدایی شده با نیتروژن (b).
- ۴۷ شکل ۳-۱۰ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن (a) و هوازدایی شده با نیتروژن (b).
- ۴۷ شکل ۳-۱۱ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن (a) و هوازدایی شده با نیتروژن (b).
- ۴۸ شکل ۳-۱۲ مقایسه منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک (a)، سولفوریک (b) و فسفریک (c) اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن.
- ۴۹ شکل ۳-۱۳ مقایسه منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک (a)، سولفوریک (b) و فسفریک (c) اسید ۰/۵ مولار، هوازدایی شده با نیتروژن.
- ۵۰ شکل ۳-۱۴ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده ۲-آمینوتیازول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B).
- ۵۱ شکل ۳-۱۵ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده ۳-مرکاپتو ۱ و ۲-تری‌آزول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B).
- ۵۲ شکل ۳-۱۶ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده بنزوتری‌آزول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B).
- ۵۳ شکل ۳-۱۷ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده ۲-آمینو ۵-مرکاپتو ۱ و ۳ و ۴-تیادیازول: الف- هوادهی با اکسیژن،

- در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B).
- شکل ۳-۱۸ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده ۲-آمینوتیازول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B). ۵۷
- شکل ۳-۱۹ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده ۳-مرکاپتو ۲ و ۴-تری‌آزول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B). ۵۸
- شکل ۳-۲۰ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده بنزوتتری‌آزول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B). ۵۹
- شکل ۳-۲۱ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده ۲-آمینو ۵-مرکاپتو ۳ و ۴-تیادیازول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B). ۶۰
- شکل ۳-۲۲ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده ۲-آمینوتیازول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B). ۶۳
- شکل ۳-۲۳ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده ۳-مرکاپتو ۲ و ۴-تری‌آزول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B). ۶۴
- شکل ۳-۲۴ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده بنزوتتری‌آزول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B). ۶۵
- شکل ۳-۲۵ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از بازدارنده ۲-آمینو ۵-مرکاپتو ۳ و ۴-تیادیازول: الف- هوادهی با اکسیژن، در غیاب (a) و حضور بازدارنده (A). ب- هوازدایی با نیتروژن، در غیاب (b) و حضور بازدارنده (B). ۶۶

- شکل ۳-۲۶ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی خوردگی مس در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن، حاوی غلظت‌های مختلف AMT: شاهد (a)، ۰/۰۰۰۱ مولار (b)، ۰/۰۰۰۵ مولار (c)، ۰/۰۰۱ مولار (d)، ۰/۰۰۵ مولار (e) و ۰/۰۱ مولار (f).
- شکل ۳-۲۷ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی خوردگی مس در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن، حاوی غلظت‌های مختلف AMT: شاهد (a)، ۰/۰۰۰۱ مولار (b)، ۰/۰۰۰۵ مولار (c)، ۰/۰۰۱ مولار (d)، ۰/۰۰۵ مولار (e) و ۰/۰۱ مولار (f).
- شکل ۳-۲۸ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی خوردگی مس در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن، حاوی غلظت‌های مختلف AMT: شاهد (a)، ۰/۰۰۰۱ مولار (b)، ۰/۰۰۰۵ مولار (c)، ۰/۰۰۱ مولار (d)، ۰/۰۰۵ مولار (e) و ۰/۰۱ مولار (f).
- شکل ۳-۲۹ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مس در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار در حضور غلظت‌های مختلف AMT. (با افزایش غلظت، ارتفاع پیک کوتاهتر می‌گردد).
- شکل ۳-۳۰ نمودار راندمان بازدارندگی بر حسب غلظت AMT: به دست آمده برای محیط کلریدریک (A)، سولفوریک (B) و فسفریک اسید (C) ۰/۵ مولار.
- شکل ۳-۳۱ همدماهای جذبی لانگمویر، AMT در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن، به دست آمده از شدت جریان خوردگی (a)، مقاومت پلاریزاسیون تجربی (b) و بار آندی (c).
- شکل ۳-۳۲ همدماهای جذبی لانگمویر، AMT در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن، به دست آمده از شدت جریان خوردگی (a)، مقاومت پلاریزاسیون تجربی (b) و بار آندی (c).
- شکل ۳-۳۳ همدماهای جذبی لانگمویر، AMT در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، هوادهی شده با اکسیژن، به دست آمده از شدت جریان خوردگی (a)، مقاومت پلاریزاسیون تجربی (b) و بار آندی (c).
- شکل ۳-۳۴ ساختار تعادلی توتومر پایدار AMT.

فهرست جدول‌ها

صفحه	جدول
۴	جدول ۱-۱ پارامتر K به ازای واحدهای مختلف سرعت خوردگی.
۲۶	جدول ۱-۲ برخی از خصوصیات موادی که در این پایان نامه به کار رفته است.
۳۱	جدول ۱-۳ درصد وزنی ناخالصی‌های موجود در نمونه‌های مسی؛ به دست آمده از آنالیز کوانتومتری.
۳۲	جدول ۲-۳ داده‌های به دست آمده از مطالعات کاهش وزن برای خوردگی مس در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار (بدون افزایش بازدارنده).
۳۲	جدول ۳-۳ داده‌های به دست آمده از مطالعات کاهش وزن برای خوردگی مس در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار (بدون افزایش بازدارنده).
۳۳	جدول ۳-۴ داده‌های به دست آمده از مطالعات کاهش وزن برای خوردگی مس در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار (بدون افزایش بازدارنده).
۳۶	جدول ۳-۵ داده‌های به دست آمده از روش کاهش وزن برای خوردگی مس در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از ترکیبات بازدارنده.
۳۶	جدول ۳-۶ داده‌های به دست آمده از روش کاهش وزن برای خوردگی مس در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از ترکیبات بازدارنده.
۳۷	جدول ۳-۷ داده‌های به دست آمده از روش کاهش وزن برای خوردگی مس در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی ۰/۰۱ مولار از ترکیبات بازدارنده.
۴۰	جدول ۳-۸ داده‌های به دست آمده از روش کاهش وزن برای خوردگی مس در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی غلظت‌های مختلف از بازدارنده AMT.
۴۰	جدول ۳-۹ داده‌های به دست آمده از روش کاهش وزن برای خوردگی مس در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی غلظت‌های مختلف از بازدارنده AMT.
۴۱	جدول ۳-۱۰ داده‌های به دست آمده از روش کاهش وزن برای خوردگی مس در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار، حاوی غلظت‌های مختلف از بازدارنده AMT.
۴۴	جدول ۳-۱۱ انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل جذب مولکول AMT، روی سطح مس، در محیط کلریدریک، سولفوریک و فسفریک اسید؛ به دست آمده از مطالعات کاهش وزن.
۵۵	جدول ۳-۱۲ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی مس در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار هوادهی شده با اکسیژن، حاوی ۰/۰۱ مولار از

- ترکیبات بازدارنده.
- جدول ۳-۱۳ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی
 ۵۵ مس در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار هوازدایی شده با نیتروژن، حاوی ۰/۰۱ مولار از
 ترکیبات بازدارنده.
- جدول ۳-۱۴ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی
 ۶۲ مس در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار هوادهی شده با اکسیژن، حاوی ۰/۰۱ مولار از
 ترکیبات بازدارنده.
- جدول ۳-۱۵ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی
 ۶۲ مس در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار هوازدایی شده با نیتروژن، حاوی ۰/۰۱ مولار از
 ترکیبات بازدارنده.
- جدول ۳-۱۶ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی
 ۶۷ مس در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار هوادهی شده با اکسیژن، حاوی ۰/۰۱ مولار از
 ترکیبات بازدارنده.
- جدول ۳-۱۷ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی
 ۶۷ مس در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار هوازدایی شده با نیتروژن، حاوی ۰/۰۱ مولار از
 ترکیبات بازدارنده.
- جدول ۳-۱۸ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی
 ۷۱ فلز مس در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار هوادهی شده با اکسیژن، در حضور
 غلظت‌های مختلف از بازدارنده AMT.
- جدول ۳-۱۹ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی
 ۷۲ مس در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار هوادهی شده با اکسیژن، در حضور غلظت‌های
 مختلف از AMT.
- جدول ۳-۲۰ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی
 ۷۳ مس در محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار هوادهی شده با اکسیژن، در حضور غلظت‌های
 مختلف از AMT.
- جدول ۳-۲۱ ضرایب همبستگی (R^2) که از سه روش شدت جریان خوردگی، مقاومت
 ۷۹ پلاریزاسیون تجربی و بار آندی در سه محیط کلریدریک، سولفوریک و فسفریک اسید ۰/۵
 مولار محاسبه شده است.
- جدول ۳-۲۲ پایداری نسبی (ΔG بر حسب $kcal / mol$) برخی از ساختارهای توتومری
 ۸۱ AMT نسبت به ساختار مرجع (i) در فاز گازی.

فصل اول

مطالعات خوردگی و بازدارندگی

۱. خوردگی و تاریخچه آن

فلزات اغلب به لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار بوده، به تدریج اکسید شده و از بین می‌روند. این پدیده مخرب که به خوردگی معروف است^۱، سالیانه خسارات هنگفتی را در حد بیلیون‌ها دلار به تأسیسات و سازه‌های فلزی وارد می‌سازد^۲ [۱-۲]. مخازن شیمیایی، تأسیسات آب و فاضلاب، سازه‌های دریایی، نیروگاه‌ها (حرارتی و اتمی)، منابع نفت و گاز، پتروشیمی و ... از جمله مکان‌هایی هستند که مطالعات خوردگی در آنها به دلایل اقتصادی و ایمنی حائز اهمیت بوده و نیازمند کنترل و محافظت هستند.

موضوع خوردگی و حفاظت فلزات در برابر آن از جمله موضوعات قدیمی است که مباحث آن به بدو پیدایش و استخراج فلزات از سنگ معادن مربوط می‌گردد. شواهد تاریخی موجود، نشان از آن است که یونانیان باستان به این امر واقف بوده و در ساخت عرشه کشتی‌ها از پوشش‌های سربی استفاده می‌نمودند [۳-۴]. بعلاوه آنها اتصالات کشتی‌ها را توسط میخ‌های مسی با روکش سربی انجام

^۱ واژه خوردگی (Corrosion) بعضاً با معانی متفاوتی همچون انحلال و فرسایش مکانیکی موادی همچون شیشه، سرامیک، چوب، پلاستیک و غیره به کار برده می‌شود. ولیکن در کاربرد علمی و دقیق این واژه، منظور، خوردگی فلز در اثر انحلال آنندی است.

^۲ هزینه‌های خوردگی ممکن است به صورت مستقیم یا غیر مستقیم صرف شود که از آن جمله می‌توان به هزینه‌های مربوط به انتخاب و جایگزینی فلزات و آلیاژهای مقاوم (نجیب)، نیروی انسانی کارگر و متخصص جهت تعمیر، تعویض و نگهداری قطعه، خسارات ناشی از ایجاد وقفه در تولید و ... اشاره نمود.

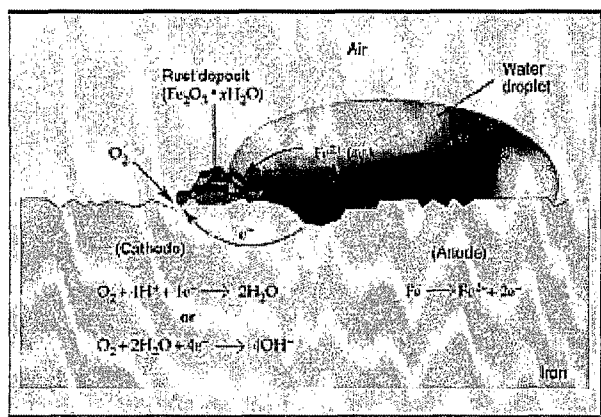
می‌دادند. رومی‌ها نیز برای کاهش خسارات خوردگی از پوشش‌های قیر و قطران در سازه‌های آهنی استفاده می‌نمودند [۴].

۲.۱ شرایط لازم برای خوردگی

از آن جایی که خوردگی ماهیت الکتروشیمیایی دارد لذا انجام آن نیازمند فراهم بودن کلیه موارد زیر است:

۱. آند: فلزی که قرار است خورده شود.
۲. کاتد: محلی که در برابر خوردگی محافظت می‌شود.
۳. الکترولیت: برقراری اتصال یونی آند با کاتد.
۴. هادی الکترونی: جهت انتقال الکترون‌های حاصل از خوردگی (آند) به محل مصرف آن (کاتد).

برای انجام فرایند خوردگی وجود هر یک از عوامل فوق ضروری بوده که این امر در شکل (۱-۱) به صورت شماتیک برای خوردگی آهن نمایش داده شده است.

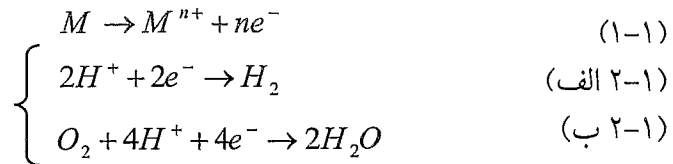


شکل ۱-۱ فرایند خوردگی آهن در تماس با آب.

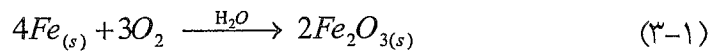
۳.۱ واکنش‌های خوردگی

خوردگی از دو فرایند آندی و کاتدی تشکیل می‌شود که به طور همزمان بر روی سطح فلز رخ می‌دهند. فرایند آندی عبارتست از: اکسایش فلز و انحلال تدریجی آن به درون محلول (رابطه ۱-۱).

فرایند کاتدی نیز بسته به حضور یا عدم حضور اکسیژن در محلول خورنده، می‌تواند به صورت احیای پروتون (رابطه ۲-۱ الف) یا اکسیژن (رابطه ۲-۱ ب) باشد:



در بعضی از موارد به جای انحلال کامل فلز و انتقال آن به درون الکترولیت (محلول خورنده)، محصولات خوردگی بر روی سطح رسوب کرده و به صورت زنگ^۱ مشاهده می‌گردد که در مورد آهن، فرایند مربوطه عبارتست از:



۱. ۴ روش‌های اندازه‌گیری خوردگی

سرعت خوردگی، معمولاً به طرق مختلفی قابل اندازه‌گیری بوده که از معروف‌ترین آنها می‌توان به روش‌های کاهش وزن^۲ و الکتروشیمی اشاره نمود که در ادامه به توضیح هر یک می‌پردازیم.

۱. ۴. ۱ روش کاهش وزن

یکی از روش‌های قدیمی و رایج در مطالعات خوردگی، روش کاهش وزن می‌باشد که در آن قطعه فلزی با ابعاد مشخص تحت شرایط دمایی و زمانی معین درون محلول خورنده قرار می‌گیرد. سپس با استفاده از کاهش وزن به دست آمده، سرعت خوردگی توسط رابطه زیر تعیین می‌گردد [۵]:

$$CR = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \quad (4-1)$$

در این رابطه: W کاهش وزن (gr)، A سطح نمونه (cm^2)، T مدت زمان غوطه‌وری (hr)، D دانسیته فلز (gr/cm^3) و K پارامتری است که بسته به نوع واحدی که سرعت خوردگی در آن گزارش می‌شود، مقادیر مختلفی داشته که در جدول ۱-۱ نشان داده شده است.

¹ Rust

² Weight loss