

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



مطالعه و بررسی خواص بازدارندگی خوردگی برخی از ترکیبات ارگانوفسفر در محیط‌های خوردنده

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد

فاطمه ابراهیمی

استاد راهنما: دکتر محسن لشگری

استاد مشاور: دکتر بابک کبودین

اردیبهشت ۱۳۸۸

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

چکیده

با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیوپویش، طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی و آنالیز سطح مبتنی بر میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی مادون قرمز انعکاسی و فوتوالکترون پرتو ایکس، عملکرد بازدارندگی برخی ترکیبات ارگانو فسفر بر روی خوردگی آهن در محیط‌های کلریدی خنثی و اسیدی مورد بازنگری قرار گرفت. بررسی‌ها بیانگر آن بود ترکیب (۴-فسفونومتیل‌پای‌پرازین-۱-ایل‌متیل)-فسفونیک اسید (PPPA) در مقایسه با پای‌پریدین-۱-ایل‌متیل-فسفونیک اسید (PPA) در محیط NaCl سه درصد، بازدارنده مؤثری بوده که باعث می‌شود حملات حفره‌ای شدن کلریدی در پتانسیل‌های مثبت تر (آندی) رخ دهد. برای مورد PPA، در حضور Zn^{2+} اثر تزیادی مشاهده گردید که در اثر آن بواسطه تشکیل کمپلکس فلز-بازدارنده و رسوب $Zn(OH)_2$ بر روی سطح آهن از انجام هر دو فرایند آندی و کاتدی خوردگی ممانعت به‌عمل می‌آید. همچنین برای سیستم سه تایی [t-بوتیل فسفونات / Zn^{2+} / سیترات] در محیط کلریدی رقیق (60 ppm) مکانیسم مشابهی پیشنهاد گردید. در مورد محلول کلریدریک اسید (6 مولار) معلوم شد ترکیبات فسفونیمی بازدارنده‌های خوبی از نوع مختلط هستند ولیکن در غلظتهای پایین از کلرید (1 مولار) از عملکرد ضعیفی برخوردار می‌باشند. این یافته‌ها با برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین کاتیونهای آلی و آنیونهای کلریدی جذب شده (به صورت شیمیایی) مرتبط بوده و از مطالعات خازن سنجی استنتاج می‌گردند. بر اساس اصل اسید-باز سخت-نرم و محاسبات اربیتال مولکولی این امکان نیز وجود دارد که کاتیون بازدارنده بطور مستقیم با سطح فلز برهم‌کنش نموده و در آن مولکول بازدارنده به عنوان گیرنده الکترونی عمل کرده و آنیونهای جذب شده بر روی سطح فلز باعث تقویت برهم‌کنش می‌شوند. در پایان رفتار بازدارندگی برخی ترکیبات فسفات و فسفونات سنتزی بصورت پتانسیوپویش مورد ارزیابی قرار گرفت که در آن عملکرد قابل توجهی برای این ترکیبات در محیط کلریدریک اسید نیم مولار حاصل نگردید.

واژه‌های کلیدی: بازدارنده‌های خوردگی آهن؛ ترکیبات ارگانوفسفری؛ محیط‌های خورنده کلریدی؛ اثر تزیادی Zn^{2+} ؛ تکنیک‌های آنالیز سطح و الکتروشیمی

فهرست

شماره صفحه	عناوین
	فصل اول
۱	تاریخچه خوردگی و بازدارنده‌های خوردگی
۱	۱.۱ مقدمه
۲	۲.۱ واکنش‌های خوردگی
۲	۱.۲ عوامل مؤثر در بروز پدیده خوردگی
۴	۳.۱ روش‌های کنترل خوردگی
۴	۱.۳.۱ حفاظت کاتدی
۴	۲.۳.۱ حفاظت آنودی
۴	۳.۳.۱ پوشش‌ها
۵	۴.۳.۱ ترکیبات ممانعت‌کننده
۵	۴.۱ بازدارنده‌های خوردگی
۶	۱.۴.۱ طبقه بندی بازدارنده‌ها
۶	۱.۴.۱.۱ بازدارنده‌های محیطی
۶	۱.۴.۱.۲ بازدارنده‌های بین فازی
۷	۱.۴.۱.۳ بازدارنده فاز مایع
۷	۱.۴.۱.۴ بازدارنده فاز بخار
۷	۵.۱ مطالعات بازدارندگی در محیط‌های مختلف
۷	۱.۵.۱ بازدارندگی در محلول‌های اسیدی
۸	۲.۵.۱ بازدارندگی در محلول‌های خنثی
۸	۳.۵.۱ بازدارندگی در محلول‌های قلیایی
۸	۶.۱ بازدارندگی ترکیبات حاوی فسفر
۹	۱.۶.۱ فسفر
۹	۲.۶.۱ ترکیبات معدنی فسفردار
۹	۱.۲.۶.۱ فسفات‌ها

۱۱	۱.۲.۲ پلی فسفات‌ها
۱۲	۱.۲.۳ ترکیبات آلی فسفردار
۱۲	۱.۳.۱ فسفونات‌ها و فسفونیک اسیدها
۱۳	۱.۳.۲ فسفونیم‌ها
۱۴	۱.۳.۳ آمینو فسفونات‌ها
۱۴	۱.۳.۴ استرهای فسفات
۱۵	۱.۴.۱ سنتز ترکیبات ارگانو فسفر
۱۵	۱.۴.۲ آمینو فسفونات‌ها
۱۵	۱.۴.۳ فسفروتیوات‌ها

فصل دوم

ابزارهای مطالعاتی

۱۶	۱.۲ روش کاهش وزن
۱۶	۲.۲ روش‌های الکتروشیمی
۱۷	۱.۲.۲ مقاومت پلاریزاسیون خطی
۱۸	۲.۲.۲ پلاریزاسیون تافلی
۱۹	۳.۲.۲ طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی
۲۰	۳.۲ مطالعات میکروسکوپی و آنالیز سطح
۲۱	۱.۳.۲ طیف‌سنجی مادون قرمز انعکاسی
۲۱	۲.۳.۲ بازتاب کلی تضعیف شده
۲۲	۳.۳.۲ طیف‌نگاری فوتوالکترونی پرتو X
۲۳	۴.۳.۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی
۲۵	۵.۳.۲ (EDX) EDS

فصل سوم

مطالعات موردی

۲۶	۱.۳ بررسی بازدارندگی از خوردگی دو ترکیب فسفونیک اسیدی در محیط خشتی
۲۶	۱.۱.۳ مقدمه
۲۷	۲.۱.۳ بخش تجربی

۲۷	۳.۱.۲.۱ سل الکتروشیمیایی
۲۷	۳.۱.۲.۲ آزمایشات خوردگی کاهش وزن نمونه‌های
۲۸	۳.۱.۲.۳ منحنی‌های پلاریزاسیون
۲۸	۳.۱.۲.۴ بررسی‌های امپدانس الکتروشیمی (EIS)
۲۸	۳.۱.۲.۵ مورفولوژی سطح
۲۸	۳.۱.۳ نتایج و بحث
۲۸	۳.۱.۳.۱ آزمایشات کاهش وزن
۳۰	۳.۱.۳.۲ منحنی‌های پلاریزاسیون
۳۰	۳.۱.۳.۳ اثر غلظت محیط خورنده
۳۲	۳.۱.۳.۴ اثر غلظت بازدارنده
۳۶	۳.۱.۳.۵ اثر دما
۳۹	۳.۳.۱ بررسی‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)
۴۲	۳.۱.۳.۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۴۴	۳.۱.۴ بررسی اثر تزیید در بازدارندگی از خوردگی آهن در حضور (PPA) و Zn^{2+}
۴۴	۳.۱.۴.۱ منحنی‌های پلاریزاسیون
۴۵	۳.۱.۴.۲ روش کاهش وزن
۴۶	۳.۱.۴.۳ طیف مادون قرمز (FTIR)
۵۰	۳.۱.۴.۴ بررسی سطح با روش EDS
۵۱	۳.۱.۴.۵ مکانیسم بازدارندگی از خوردگی
۵۲	۳.۲ اثر برخی از ترکیبات ارگانوفسفر بر خوردگی آهن در محیط اسیدکلریدریک شش مولار
۵۲	۳.۲.۱ مقدمه
۵۳	۳.۲.۲ بخش تجربی
۵۳	۳.۲.۲.۱ آزمایشات الکتروشیمی
۵۴	۳.۲.۲.۲ محاسبات پلاریزاسیون
۵۶	۳.۲.۲.۳ بررسی ظرفیت خازن لایه دوگانه
۵۷	۳.۲.۲.۴ محاسبات اربیتال مولکولی
۶۰	۳.۳ بازدارندگی تزییدی فولاد کربن توسط ترشیاری بوتیل فسفونات، یون‌های روی و سترات

۶۰	۳.۳.۱ مقدمه
۶۱	۳.۳.۲ تهیه نمونه
۶۱	۳.۳.۳ روش کاهش وزن
۶۲	۳.۳.۴ مطالعات پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی
۶۳	۳.۳.۵ مطالعات امپدانس
۶۳	۳.۳.۶ طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)
۶۵	۳.۳.۷ طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتوهای ایکس (XPS)
۶۶	۳.۳.۸ مکانسیم بازدارندگی
۶۶	۳.۴ بررسی بازدارندگی خوردگی آهن توسط برخی از ترکیبات فسفونیم کلرید در محیط اسیدی
۶۶	۳.۴.۱ مقدمه
۶۶	۳.۴.۲ بخش تجربی
۶۷	۳.۴.۳ نتایج آزمایشات تجربی
۷۹	۳.۵ بررسی خواص بازدارندگی خوردگی آهن توسط مشتقات تیوفسفاتی: تیوفسفوریک اسید S-6-(دی‌اتوکسی-فسفوریل سولفانیل متیل)-پیریدین-۲-یل متیل] استر- O,O-دی‌اتیل استر و تیوفسفوریک اسید O,O-دی‌اتیل استر S-پیریدین-۴-یل متیل استر و مشتقات آمینو فسفوناتی: (فنیل-فنیل آمینو-متیل)-فسفونیک اسید دی‌اتیل استر و [۴-متوکسی-فنیل آمینو]-پارا-تولیل-متیل]-فسفونیک اسید دی‌اتیل استر در محیط ۰/۵ HCl مولار به روش الکتروشیمی (منحنی پلاریزاسیون Tafel)
۷۹	۳.۵.۱ وسایل و ابزار
۷۹	۳.۵.۲ تهیه الکتروود کار
۸۰	۳.۵.۳ بازدارنده‌ها و محلول‌ها
۸۱	۳.۵.۴ روش ثبت نمودارهای Tafel در حضور و غیاب بازدارنده‌ها در محلول ۰/۵ مولار اسید کلریدریک
۸۱	۳.۵.۴.۱ روش ثبت نمودار مربوط به ترکیب‌های TPhSP و TPhOP
۸۲	۳.۵.۴.۲ روش ثبت نمودار مربوط به MPhAph و PhPhAph
۸۳	۳.۵.۵ تعیین پارامترهای خوردگی با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون
۸۴	۳.۵.۵.۱ پارامترهای خوردگی دو ترکیب TPhSP و TPhOP
۸۴	۳.۵.۵.۲ پارامترهای خوردگی دو ترکیب MPhAph و PhPhAph
۸۵	۳.۶ نتیجه‌گیری

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار شیمیایی پلی فسفات‌ها ۱۱
- شکل ۲-۱: ساختار شیمیایی فسفونات‌ها: R معرف هیدروژن، آلکیل یا آریل است؛ با جایگزینی اتیل توسط هیدروژن، فسفونیک اسید حاصل می‌شود. ۱۲
- شکل ۳-۱: ساختار شیمیایی آمینو فسفونات‌ها ۱۴
- شکل ۴-۱: ساختار شیمیایی فسفرو دی تیوات‌ها ۱۴
- شکل ۱-۲: تصویری از سل سه الکترودی به همراه متعلقات آن ۱۷
- شکل ۲-۲: منحنی مقاومت پلاریزاسیون خطی ۱۸
- شکل ۳-۲: منحنی پلاریزاسیون تافلی ۱۹
- شکل ۴-۲: مسیر پرتو IR درون عنصر بازتاب درونی ۲۲
- شکل ۵-۲: اصول طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتو X ۲۲
- شکل ۶-۲: نمونه‌ای از طیف XPS مربوط به سطح Zn پس از دو روز قرارگیری در محلول باران اسیدی، اشباع از رنگ‌دانه‌های Actirox (شامل ۰/۳ ppm کلسیم، ۰/۲ ppm روی، ۶/۹ ppm فسفر و ۰/۶ ppm مولیبدات) و Shieldex (شامل ۱۸/۴ ppm کلسیم و ۲/۲ ppm روی) ۲۳
- شکل ۷-۲: اصول کار دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ۲۴
- شکل ۱-۳: فرمول شیمیایی فسفونیک‌اسیدهای مورد نظر ۲۶
- شکل ۲-۳: ایزوترم جذبی لانگمویر در محلول NaCl ۳٪ حاوی بازدارنده‌ها PPA (a) و PPPA (b) ۳۰
- شکل ۳-۳: منحنی‌های پتانسیوپویش آهن در غلظت‌های مختلف از محلول NaCl منحنی‌های ۱ تا ۶ به ترتیب معرف غلظت‌های ۱ تا ۶ درصد است ۳۱
- شکل ۴-۳: پتانسیل خوردگی حفره‌ای به‌عنوان تابعی از غلظت NaCl ۳۲
- شکل ۵-۳: منحنی‌های پلاریزاسیون کاتدی و آندی آهن در محلول NaCl ۳٪ در غیاب و حضور غلظت‌های مختلفی از PPA: شاهد (a)، $10^{-4} M$ (b)، $5 \times 10^{-4} M$ (c)، $10^{-3} M$ (d)، $10^{-3} M$ (e) ۳۳
- شکل ۶-۳: منحنی پلاریزاسیون کاتدی و آندی آهن در محلول NaCl ۳٪ در غیاب و در حضور غلظت‌های مختلفی از PPPA: شاهد (a)، $10^{-4} M$ (b)، $5 \times 10^{-4} M$ (c)، $10^{-3} M$ (d)، $5 \times 10^{-3} M$ (e) ۳۳

- شکل ۳-۷: منحنی پتانسیوپویش در محلول ۳٪ NaCl (a)، در حضور ۵ میلی مولار از PPA (b) و PPA (c)
- شکل ۳-۸: E_{pitt} به صورت تابعی از غلظت PPA
- شکل ۳-۹: E_{pitt} به صورت تابعی از غلظت PPPA
- شکل ۳-۱۰: ارتباط بین سرعت خوردگی با دمای محلول خورنده: (a) شاهد (b) PPA، (c) PPPA (به غلظت ۵ میلی مولار از بازدارنده‌ها)
- شکل ۳-۱۱: منحنی‌های نایکوئیست (a) و بُد (b) مربوط به خوردگی آهن در محلول ۳٪ NaCl
- شکل ۳-۱۲: منحنی‌های نایکوئیست مربوط به خوردگی آهن در محلول ۳٪ شامل غلظت‌های مختلف از بازدارنده PPA
- شکل ۳-۱۳: منحنی‌های نایکوئیست مربوط به خوردگی آهن در محلول ۳٪ NaCl شامل غلظت‌های مختلف از بازدارنده PPPA
- شکل ۳-۱۴: مدار معادل آهن پوشش یافته جهت مدل‌سازی طیف EIS
- شکل ۳-۱۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آهن صیقل شده (a) قبل از قرارگیری در محلول خورنده، (b) پس از دو روز غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید فاقد بازدارنده، حاوی بازدارنده به غلظت ۵ میلی مولار از PPA (c) و PPPA (d)
- شکل ۳-۱۶: تاثیر یون Zn^{2+} بر عملکرد بازدارندگی PPA در خوردگی آهن در محیط NaCl: (۱) شاهد، (۲) PPA به غلظت $(5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1})$ Zn^{2+} (۳) Zn^{2+} به غلظت $(5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1})$ ، (۴) Zn^{2+} ۲۰٪ + PPA $(5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1})$ + Zn^{2+} ۵۰٪، (۵) Zn^{2+} ۲۰٪ + PPA $(5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1})$ ، (۶) Zn^{2+} ۸۰٪ + PPA $(5.7 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1})$ + Zn^{2+} ۱۰۰٪
- شکل ۳-۱۷: طیف IR عبوری ترکیب PPA
- شکل ۳-۱۸: طیف IR انعکاسی فیلم PPA بر روی سطح آهن، پس از قرارگیری نمونه به مدت چهار روز داخل محلول ۳٪ NaCl حاوی ۵ میلی مولار بازدارنده
- شکل ۳-۱۹: طیف IR انعکاسی فیلم بازدارنده بر روی سطح آهن در محلول ۳٪ NaCl حاوی ۵ میلی مولار PPA به همراه ۲۰٪ کاتیون روی
- شکل ۳-۲۰: طیف IR انعکاسی از سطح آهن در محلول شاهد (سدیم کلرید ۳٪)
- شکل ۳-۲۱: آنالیز EDS آهن: قبل از قرارگیری داخل محلول خورنده (a)، پس از غوطه‌ور سازی به مدت دو روز در محلول شاهد (b)، حاوی بازدارنده PPA (c)، حاوی مخلوط بازدارنده و ۲۰ درصد Zn^{2+} (d)، غلظت بازدارنده ۵ میلی مولار و غلظت سدیم کلرید ۳٪ بود.
- شکل ۳-۲۲: ساختار شیمیایی تری‌فنیل فسفین (TPP)، تترافنیل فسفونیم کلراید (TPC)، بنزیل تری‌فنیل فسفین کلراید (BPC)، کلرومتیل تری‌فنیل فسفونیم کلراید (CTPC)
- شکل ۳-۲۳: منحنی پلاریزاسیون آهن در محلول HCl در غلظت‌های مختلف از تری‌فنیل فسفین
- شکل ۳-۲۴: رابطه بین خازن لایه دوگانه و پتانسیل اعمال شده برای خوردگی آهن در محلول

HCl شش مولار در غلظت‌های مختلفی از ترکیب تری‌فنیل فسفین

- ۵۷ شکل ۳-۲۵: ارتباط بین خازن لایه دوگانه و پتانسیل اعمالی (غلظت بازدارنده: ۵ میلی‌مولار)
- ۶۰ شکل ۳-۲۶: ساختار شیمیایی ترشباری بوتیل فسفات
- ۶۰ شکل ۳-۲۷: ساختار شیمیایی سترات
- ۶۲ شکل ۳-۲۸: منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد کربنی در محیط‌های
۶۰ ppm Zn^{۲+} / ۵۰ ppm Cl⁻ (a)، ۶۰ ppm Cl⁻ (b)،
۱۵۰ ppm TBP / ۶۰ ppm Cl⁻ (c)،
۱۷۵ ppm TBP / ۵۰ ppm Zn^{۲+} / ۶۰ ppm Cl⁻ (d)،
۱۵۰ ppm TBP / ۵۰ ppm Zn^{۲+} / ۶۰ ppm Cl⁻ (e) سترات
- ۶۴ شکل ۳-۲۹: طیف FTIR t-بوتیل فسفونیک اسید خالص
- ۶۴ شکل ۳-۳۰: طیف FTIR فیلم محافظ (سترات) ۱۵۰ ppm TBP / ۷۵ ppm Zn^{۲+} / ۱۰ Cl⁻ ppm روی سطح فلز
- ۶۵ شکل ۳-۳۱: طیف XPS فیلم تشکیل شده بر روی سطح فولاد کربنی
- ۶۶ شکل ۳-۳۲: ساختار شیمیایی ترکیب تری‌فنیل فسفین اکسید
- ۶۸ شکل ۳-۳۳: خطوط تافل کاتدی و آنودی آهن در اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور ۱۰^{-۴} مولار از ترکیبات فسفونیم: (a) TPP، (b) blank، (c) CTPC، (d) TPC، (e) TPO، (f) BPC
- ۶۸ شکل ۳-۳۴: خطوط تافل کاتدی و آنودی آهن در اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور ۳×۱۰^{-۴} مولار از ترکیبات فسفونیم: (a) TPP، (b) blank، (c) CTPC، (d) TPC، (e) TPO، (f) BPC
- ۶۹ شکل ۳-۳۵: خطوط تافل کاتدی و آنودی آهن در اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور ۵×۱۰^{-۴} مولار از ترکیبات فسفونیم: (a) TPP، (b) blank، (c) CTPC، (d) TPC، (e) TPO، (f) BPC
- ۶۹ شکل ۳-۳۶: خطوط تافل کاتدی و آنودی آهن در اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور ۱۰^{-۳} مولار از ترکیبات فسفونیم: (a) TPP، (b) blank، (c) CTPC، (d) TPC، (e) TPO، (f) BPC
- ۷۱ شکل ۳-۳۷: منحنی نایکوئیست آهن در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور ۱۰^{-۴} مولار از ترکیبات فسفونیم
- ۷۱ شکل ۳-۳۸: منحنی نایکوئیست آهن در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور ۳×۱۰^{-۴} مولار از ترکیبات فسفونیم
- ۷۲ شکل ۳-۳۹: منحنی نایکوئیست آهن در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور ۵×۱۰^{-۴} مولار از ترکیبات فسفونیم
- ۷۲ شکل ۳-۴۰: منحنی نایکوئیست آهن در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور ۱۰^{-۳} مولار از ترکیبات فسفونیم

- شکل ۳-۴۱: (a) منحنی نایکوئیست خوردگی آهن در اسیدکلریدریک ۱ مولار در پتانسیل خوردگی،
(b) منحنی بُد/ فاز خوردگی آهن در اسیدکلریدریک ۱ مولار در پتانسیل خوردگی
- شکل ۳-۴۲: (a) منحنی نایکوئیست خوردگی آهن در اسیدکلریدریک ۱ مولار در حضور 3×10^{-4}
مولار از TPC در پتانسیل خوردگی، (b) منحنی بُد/ فاز خوردگی آهن در اسیدکلریدریک ۱ مولار در
حضور 3×10^{-4} مولار از TPC در پتانسیل خوردگی
- شکل ۳-۴۳: (a) منحنی نایکوئیست خوردگی آهن در اسیدکلریدریک ۱ مولار در حضور 3×10^{-4}
مولار از TPO در پتانسیل خوردگی (b) منحنی بُد/ فاز خوردگی آهن در اسیدکلریدریک ۱ مولار
در حضور 3×10^{-4} مولار از TPO در پتانسیل خوردگی
- شکل ۳-۴۴: مدار معادل فیلم از بین رفته در مرز فلز/ الکترولیت
- شکل ۳-۴۵: مدار معادل فیلم تشکیل شده
- شکل ۳-۴۶: منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی خوردگی آهن در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار:
(a) در غیاب بازدارنده، (b) حاوی ۰/۰۱ مولار TPhSP و (c) حاوی ۰/۰۱ مولار TPhOP
- شکل ۳-۴۷: منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی خوردگی آهن در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار: شاهد (a)،
پس از غوطه‌ور سازی نمونه آهن در محلول ۰/۲ میلی‌مولار از ترکیب MPhAph به مدت یک
چهار (c) و پانزده (d) ساعت
- شکل ۳-۴۸: منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی خوردگی آهن در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار:
پس از غوطه‌ور سازی نمونه آهن در محلول ۰/۲ میلی‌مولار از ترکیب PhPhAph به مدت یک (a)،
چهار (b) و پانزده (c) ساعت

فهرست جداول

- جدول ۳-۱: راندمان بازدارندگی آهن در محلول ۳٪ NaCl در غلظت‌های مختلف از بازدارنده PPA و PPPA بدست آمده از روش کاهش وزن و جذب اتمی
- جدول ۳-۲: پارامترهای الکتروشیمی بدست آمده از مطالعات پلاریزاسیونی خوردگی آهن در غلظت‌های مختلف NaCl
- جدول ۳-۳: پارامترهای الکتروشیمی پلاریزاسیون آهن در محلول ۳٪ NaCl در غیاب و حضور غلظت‌های مختلفی از PPA و PPPA
- جدول ۳-۴: پارامترهای الکتروشیمی خوردگی آهن در محلول ۳٪ NaCl در غیاب و حضور ۵ میلی‌مولار از PPA و PPPA
- جدول ۳-۵: مقادیر E_a ، ΔG_{ads} ، ΔH_{ads} و ΔS_{ads} جذب PPA و PPPA بر روی سطح آهن (غلظت بازدارنده: ۵ میلی‌مولار)
- جدول ۳-۶: پارامترهای امیدانس آهن در محلول ۳٪ NaCl در غلظت‌های مختلف از بازدارنده‌ها
- جدول ۳-۷: پارامترهای الکتروشیمی برای خوردگی آهن در محلول ۳٪ NaCl حاوی PPA و Zn^{2+}
- جدول ۳-۸: راندمان بازدارندگی آهن در محلول ۳٪ NaCl شامل $PPA - Zn^{2+}$ ؛ بدست آمده از اندازه‌گیری‌های وزن‌سنجی و جذب اتمی
- جدول ۳-۹: فرکانس‌های ارتعاشی PPA
- جدول ۳-۱۰: فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به فیلم تشکیل شده از PPA بر روی سطح آهن
- جدول ۳-۱۱: ارتباط پتانسیل خوردگی به غلظت بازدارنده‌ها
- جدول ۳-۱۲: درصد راندمان بازدارندگی در غلظت‌های مختلف
- جدول ۳-۱۳: انرژی‌های HOMO و LUMO برای آهن و کاتیونهای بازدارنده به همراه دانسیته بار الکترونی بر روی اتم فسفر
- جدول ۳-۱۴: اختلاف HOMO - LUMO در برهم‌کنش آهن - کاتیون بازدارنده
- جدول ۳-۱۵: راندمان بازدارندگی خوردگی فولاد کربنی در محلول ۶۰ ppm کلریدی در حضور

- غلظت‌های متفاوتی از مخلوط سه‌تایی TBP / Zn^{2+} / سیترات
- ۶۲ جدول ۳-۱۶: پارامترهای خوردگی فولاد کربنی، بدست آمده از روش پلاریزاسیون در حضور و غیاب بازدارنده‌ها
- ۶۳ جدول ۳-۱۷: پارامترهای خوردگی فولاد کربنی بدست آمده از روش امپدانس در حضور غلظت‌های متفاوت از مخلوط سه‌تایی TBP / Zn^{2+} / سیترات
- ۶۵ جدول ۳-۱۸: نتایج به‌دست آمده از تفسیر طیف XPS (شکل ۳-۳۱)
- ۷۰ جدول ۳-۱۹: پارامترهای الکتروشیمی آهن در اسیدکلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده‌ها
- ۷۷ جدول ۳-۲۰: پارامترهای امپدانس الکتروشیمی آهن در اسیدکلریدریک ۱ مولار در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف از بازدارنده‌ها
- ۸۱ جدول ۳-۲۱: ترکیبات به‌کار رفته در این پایان‌نامه به همراه فرمول شیمیایی آنها
- ۸۴ جدول ۳-۲۲: پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از مطالعات پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی آهن در محیط کلریدریک اسید ۰/۵ مولار در حضور غلظت ۰/۰۱ مولار از دو ترکیب TPhOP و TPhSP
- ۸۵ جدول ۳-۲۳: پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از پلاریزاسیون تافلی برای خوردگی آهن در محیط اسیدکلریدریک ۰/۵ مولار در حضور ۰/۲ میلی‌مولار از ترکیب MPhAPh و PhPhAPh در زمان‌های غوطه‌وری متفاوت

فصل اول

تاریخچه خوردگی و بازدارنده‌های خوردگی

۱.۱ مقدمه

خوردگی^۱ فرآیندی است مخرب که در اثر آن فلز به تدریج اکسید شده و از بین می‌رود. در سیستم‌های آبی، خوردگی به صورت یک فرایند الکتروشیمیایی تعریف می‌گردد. به طور کلی می‌توان خوردگی را یک برهم‌کنش فیزیکی شیمیایی بین فلز و محیط اطراف تعریف نمود. خوردگی باعث تغییر در خصوصیات فلزی شده و اغلب به عملکرد سیستم‌هایی که فلز بخشی از آن می‌باشد، صدمه وارد می‌سازد. محیط می‌تواند آب، هوا، دی‌اکسید کربن، سیالات آلی، نمک‌های مذاب، گازهای گوگردی یا سایر سیستم‌های حاوی گونه‌های خورنده^۲ باشد.

به طور کلی می‌توان گفت تمامی موادی که در مهندسی کاربرد فراوان دارند نظیر فلزات، پلاستیک، لاستیک، جامدات یونی و کوالانسی، سیالات فوق سرد^۳، توده‌هایی همچون بتون، چوب و مواد کامپوزیتی، در معرض خوردگی قرار دارند. بهای خوردگی، طبق آمار منتشره، ۱ تا ۵ درصد تولید ناخالص ملی یک کشور را تشکیل می‌دهد. اثرات خوردگی بر روی همه‌ی شاخه‌های صنعت در همه‌ی کشورها دیده می‌شود. برای نمونه در سال ۱۹۹۳، ۶۰ درصد بهای نگهداری سکوه‌های تولید نفت در دریای جنوب^۴، به طور مستقیم یا غیر مستقیم، ناشی از خوردگی برآورد گردید [۱-۲].

¹ Corrosion

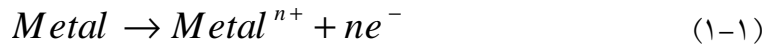
² Corrosive agents

³ Super cooling fluid

⁴ South sea

۱. ۲ واکنش‌های خوردگی

واکنش‌های خوردگی، در حقیقت شامل واکنش‌های اکسایشی (آندی) و کاهش (کاتدی) هستند، در واکنش‌های اکسایشی، فلز خورده شده و حل می‌گردد.



حال آنکه در واکنش‌های کاهش، در غیاب اکسیژن، گاز هیدروژن و در حضور اکسیژن، مولکول‌های آب تولید می‌شود.



۱. ۲. ۱ عوامل موثر در بروز پدیده خوردگی

۱. درجه حرارت

افزایش درجه حرارت معمولاً موجب تسریع و تشدید خوردگی می‌شود.

۲. اختلاف پتانسیل

در صورتیکه فلزات غیر همجنس در محیط مشترکی به یکدیگر متصل باشند به علت اختلاف در پتانسیل الکترودی، فلزی که در جدول سری گالوانیکی در ردیف بالاتری قرار دارد، آند بوده (خورده می‌شود) که در نتیجه آن، فلز دیگر محافظت می‌شود.

۳. شرایط سطحی

شروع خوردگی و پیشرفت آن در سطوح صیقلی و تمیز نسبت به سطوح زبر و خشن یا سطوحی که دارای فیلم سطحی^۱ هستند، به شدت تغییر می‌کند.

۴. سرعت سائیدگی

محصولات خوردگی، اغلب نقش لایه محافظ را بر روی سطح فلز ایفا نموده و از پیشرفت خوردگی جلوگیری به عمل می‌آورند. این لایه در اثر سایش مکانیکی تخریب شده که در نتیجه سطح عریان و فعال فلز در محیط قرار گرفته و خوردگی‌های بعدی را موجب می‌گردد. از اینرو در مطالعات خوردگی (به‌ویژه در طراحی‌های مهندسی) به عامل سرعت سائیدگی می‌بایستی توجه نمود.

¹ Surface film

۵. تشعشع

درباره صدمات ناشی از محیط‌های حاوی پرتوهای اتمی بر روی خوردگی فلزات، آزمایشاتی انجام گرفته و مشخص شده است که در چنین محیط‌هایی میزان و شدت خوردگی تا حدودی افزایش می‌یابد [۳].

۶. ناخالصی‌های محیط

وجود ناخالصی‌های مختلف در محیط خوردنده یا فلز خوردنده شونده از دیگر عوامل مهم و تعیین کننده در بروز پدیده خوردگی است. ناخالصی‌ها ممکن است باعث تشدید خوردگی یا بالعکس نقش بازدارندگی داشته باشند.

۷. زمان

خوردگی فلزات اغلب از سرعت یکنواختی برخوردار نبوده بلکه با گذشت زمان ممکن است افزایشی یا کاهشی باشد. مشاهده چنین رفتارهایی از طریق پدیده‌های خودکاتالیزوری^۶ یا تشکیل لایه محافظ از محصولات خوردگی بر روی سطح فلز قابل توجیه است [۴].

۸. تنش^۷

مواد و قطعات در شرایطی که تحت تنش‌های کششی^۸ بوده و در معرض محیط‌های خوردنده قرار گیرند، شدیدتر و سریع‌تر از بین می‌روند؛ به‌خصوص زمانی که این تنش‌ها بیش‌تر از حد ارتجاعی آنها باشد.

۹. فشار

همانطوریکه از بحث‌های شیمی فیزیکی می‌دانیم عامل فشار بر روی فوگاسیته و فعالیت گونه‌ها تأثیر گذار است. از اینرو در مطالعه سیستم‌های خوردگی به‌ویژه مواردی که در فشارهای غیر اتمسفری (به‌عنوان مثال، توربین‌ها و بویلرهای تحت فشار) کار می‌کنند، توجه به عامل فشار به‌ویژه در طراحی‌های مهندسی و انتخاب آلیاژهای مناسب ضروری است.

۱۰. خواص فلزی

توجه به خواص و مشخصات متالورژیکی فلزات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. ساختمان بلوری مرزخانه‌ها^۹، خواص مکانیکی فلزات، روش‌های ریخته‌گری، عملیات حرارتی و ترکیب

^۱ Autocatalysis

^۲ Stress

^۳ Tensile stress

^۴ Intergranular

شیمیایی، از عوامل مهم و مؤثری هستند که در انتخاب فلز و آلیاژ مناسب می‌بایستی مدنظر قرار گیرند.

۱.۳ روش‌های کنترل خوردگی

مهم‌ترین و معمولی‌ترین روش‌های کنترل خوردگی عبارتند از:

۱.۳.۱ حفاظت کاتدی

عبارت است از کاهش یا متوقف کردن خوردگی با اعمال یک جریان خارجی مستقیم و یا اتصال فلز مورد نظر به آند فداشونده^۱ به طوری که در آن فلز مورد نظر به صورت کاتد درآمده و محافظت می‌شود.

۱.۳.۲ حفاظت آندی

در این روش، توسط جریان مستقیمی که به فلز اعمال می‌شود، پتانسیل فلز مورد نظر الکتروپوزیتیو شده و به ناحیه روئین^۱ منتقل می‌شود.

۱.۳.۳ پوشش‌ها

به طور کلی موادی هستند که با ایجاد مانع فیزیکی از رسیدن گونه‌های خورنده به سطح فلز یا خروج محصولات خوردگی به درون محیط جلوگیری به عمل آورند. نقش محافظتی پوشش‌ها بسته به مکانیسم آن در چهار گروه زیر طبقه‌بندی می‌شود:

- جلوگیری کامل از تماس فلز با محیط اطراف (نظیر پوشش‌های نیکلی حاصل از فرایند آبکاری)
 - ایجاد محدودیت تماس بین فلز با محیط خورنده (نظیر پوشش‌های اپوکسی در سل‌های الکترولیز و خطوط انتقال نفت)
 - انتشار ممانعت‌کننده‌های خوردگی (نظیر آسترهای کرومات یا ضدزنگ‌ها)
 - حفاظت گالوانیکی (نظیر ورقه‌های گالوانیزه)
- پوشش‌ها همچنین با توجه به جنس آنها به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- پوشش‌های فلزی
- پوشش‌های آلی
- پوشش‌های معدنی

¹ Sacrificial anode

² Passive

پوشش‌های فلزی خود به دو دسته تقسیم می‌شوند: پوشش‌های نجیب (کاتدی) و پوشش‌های ازبین رونده (آندی).

پوشش‌های آلی نیز انواع زیادی دارند که از این طبقه می‌توان به لاک‌ها، رنگ‌ها و لعاب‌ها، لاستیک‌ها، پلاستیک‌ها، مواد قیری و... اشاره نمود.

از میان پوشش‌های معدنی مهم، می‌توان پوشش‌های شیشه‌ای، سیمانی و پوشش‌های تبدیل شیمیایی را ذکر کرد [۵].

۱.۳.۴ ترکیبات ممانعت‌کننده

یکی از ساده‌ترین و مؤثرترین روش‌های مبارزه با خوردگی، استفاده از ترکیباتی موسوم به ممانعت‌کننده‌ها یا بازدارنده‌هاست که حضورشان به میزان کم در محیط خوردنده قادر است سرعت خوردگی را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد [۶-۷]. به دلیل اهمیت این ترکیبات که موضوع اصلی این پژوهش می‌باشد، توضیحات آن به‌طور مفصل در بخش جداگانه‌ای تحت عنوان "بازدارنده‌های خوردگی" ارائه می‌گردد.

۱.۴ بازدارنده‌های خوردگی

هر فرایند شیمیایی که انجام خوردگی را با اختلال همراه سازد بازدارندگی از خوردگی محسوب می‌شود. به طور کلی بازدارندگی خوردگی به معنای کاهش سرعت اکسایش فلز با افزودن یک ترکیب شیمیایی به محیط خوردنده است که در تماس با فلز می‌باشد. بازدارنده‌های خوردگی ممکن است به صورت مایع، بنجار یا هر دو شکل باشد. بازدارندگی از خوردگی در گذشته یک هنر اجرایی محسوب می‌شد. حال آنکه امروزه به اندازه کافی رشد نموده و به یک موضوع علمی تبدیل شده است.

اساس عملکرد بازدارندگی به‌واسطه جذب مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح فلز است که موجب افزایش اضافه ولتاژ مربوط به فرایندهای آندی یا کاتدی (واکنش‌های ۱-۱ تا ۳-۱) و یا افزایش در مقاومت اهمی بین فلز-الکترولیت می‌شود. جذب بازدارنده‌ها ممکن است به‌واسطه جاذبه‌های الکتروستاتیکی بین بازدارنده و سطح با بار اضافه یا از طریق برهم‌کنش‌های شیمیایی بازدارنده با سطح فلز انجام شود [۱].

بازدارنده‌ها دارای موارد استعمال بسیار می‌باشند؛ از آن جمله می‌توان به استفاده در سیستم‌های آب خنک‌کننده^{۱۲}، انتقال مواد توسط خطوط لوله، عملیات اسیدشویی و رسوب زدایی، سیستم‌های

^۱ Cooling water system

غیر آبی (نظیر دستگاه‌های عملیاتی و پالایشگاه‌ها و دیگر صنایع شیمیایی، سوخت‌های نفتی، روغن‌ها و غیره اشاره نمود [۵].

بازدارنده‌ها اغلب ترکیباتی آلی شامل هترواتم‌های دهنده جفت الکترون بوده که برای محافظت از خوردگی فلزات، مفید هستند. جذب بازدارنده‌ها از طریق هترواتم‌هایی از قبیل نیتروژن، اکسیژن، فسفر، سولفور یا پیوندهای π و حلقه‌های آروماتیکی صورت می‌گیرد [۸-۹]. راندمان بازدارندگی یک مولکول بسته به نوع هترواتم‌های به‌کار رفته در آن متفاوت بوده و اغلب به ترتیب زیر گزارش شده است [۱۰-۱۱]:



ساختار شیمیایی مولکول بازدارنده و نحوه توزیع بار بر روی اتم‌های آن، ماهیت فلز و میزان بار اضافه موجود بر روی سطح، جنس محیط و گونه‌های خورنده موجود در آن، از جمله عوامل مهمی هستند که بر روی جذب و در نهایت عملکرد بازدارندگی مولکول‌ها تأثیر گذار است [۴، ۶، ۱۲]. مطالعه روی بازدارنده‌های خوردگی از سه جهت مورد توجه بوده است [۱۳، ۱۴]:

۱. یافتن بازدارنده مناسب از بین ترکیبات موجود
 ۲. سنتز ترکیبات جدید در جهتی که به‌طور تئوری نیز قابل بررسی باشد
 ۳. یافتن اثر تزیاد بین ترکیبات گوناگون به‌منظور توسعه دامنه کاربردی آنها
- درحقیقت راندمان یک بازدارنده به قدرت و توانایی جذب آن بر روی سطح فلز بستگی دارد.

۱. ۴. ۱ طبقه بندی بازدارنده‌ها [۱۵]

۱. ۴. ۱. ۱ بازدارنده‌های محیطی

این‌گونه از بازدارنده‌ها، خوردگی را با حذف گونه‌های خورنده در محیط کنترل می‌کنند. به‌طور نمونه، در محلول‌های تقریباً خنثی یا قلیایی، واکنش کاتدی خوردگی احیای اکسیژن است؛ در چنین محلول‌هایی با حذف اکسیژن توسط ترکیبی مثل هیدرازین خوردگی کنترل می‌شود.

۱. ۴. ۱. ۲ بازدارنده‌های بین فازی

بازدارنده‌های بین فازی با تشکیل یک فیلم در مرز بین فلز-محیط، باعث می‌شود خوردگی کنترل شود. این نوع از بازدارنده‌ها به دو دسته فاز مایع^{۱۳} و فاز بخار^{۱۴} تقسیم می‌شوند.

^۱ Liquid-phase inhibitor

^۲ Vapor-phase inhibitor