

بررسی رفتار بازدارندگی خوردگی ترپلیمر اکریلیکی پایه آبی و سازگار با محیط زیست بر روی فولاد SAE1018 در محیط نفتی در شرایط استاتیکی و دینامیکی

مجتبی وکیلی ازغندی^{۱*}، علی داودی^۲ و غلامعلی فرزی^۲

۱- گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

۲- گروه مواد و پلیمر، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۱۳

چکیده

در این مقاله رفتار بازدارندگی خوردگی ترپلیمر متیل متاکریلات، بوتیل اکریلات، اکریلیک اسید بر روی فولاد SAE1018 در محیط نفتی (مطابق با استاندارد NACE) دارای ترکیبی از H_2S ، CO_2 و CH_3COOH در محلول ۳/۵٪ وزنی کلرید سدیم بررسی شده است. تکنیک‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون، طیف نگاری امپدانس و میکروسکوپ نوری جهت بررسی رفتار خوردگی و مکانیزم بازدارندگی در غلظت‌های گوناگون بازدارنده در شرایط استاتیکی و دینامیکی به کار گرفته شد. نتایج نشان می‌دهند که جذب بازدارنده روی سطح و در نتیجه مسدود کردن نقاط آندی و تقویت لایه‌های الکتریکی سطح عامل‌های کاهش‌دهنده سرعت خوردگی در شرایط استاتیکی و دینامیکی در حضور بازدارنده هستند. اعمال چرخش الکتروود کاری باعث افزایش بازده بازدارندگی در غلظت بهینه در مقایسه با حالت استاتیکی شده است، به طوری که بازده در تمامی سرعت‌های چرخش از حالت استاتیکی بالاتر است. علت این افزایش بازدارندگی، تسهیل در رسیدن بازدارنده به سطح می‌باشد. لازم به ذکر است که مطالعات متالوگرافی در شرایط مختلف خوردگی نتایج مربوط به آزمون‌های الکتروشیمیایی مبنی بر کاهش نرخ خوردگی در حضور بازدارنده را تایید می‌کند. بررسی ساختار مولکولی توسط روش تئوری اساسی چگالی، نشان داد که اتم‌های اکسیژن موجود در ساختار مونومرهای این بازدارنده نقاط فعال و مناسب جهت جذب روی سطح هستند. در نهایت محاسبات ترمودینامیکی نیز نشان دادند که بازدارنده حاضر از ایزوترم جذب لانگمایر پیروی کرده و جذب بازدارنده روی سطح مخلوطی از شیمیایی و فیزیکی می‌باشد.

کلمات کلیدی: فولاد SAE1018، بازدارنده‌های خوردگی پلیمری، تست پلاریزاسیون، طیف‌نگاری امپدانس، محلول محیط نفتی

مقدمه

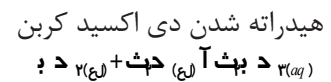
گزارش شده است که تشکیل فیلم محافظ خوردگی متشکل از سولفور آهن و کربنات آهن در سطح، با حضور مقادیر کم سولفید هیدروژن منجر به کاهش قابل توجه خوردگی CO_2 و H_2S در محیط نفتی خواهد شد [۶].

تجهیزات در صنعت و به‌ویژه در صنعت نفت اغلب در معرض شرایط هیدرودینامیکی محلول خورنده هستند. اثر شرایط هیدرودینامیکی بر خوردگی و بازدارندگی خوردگی فلزات و به‌ویژه فولاد در محیط‌های مختلف مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است و نشان داده شده است که افزایش سرعت جریان سیال و یا حرکت و چرخش الکتروود کاری باعث اختلاط بیشتر محلول، کاهش ضخامت لایه نفوذی و در نتیجه تسهیل در رسیدن عامل‌های خورنده و مخصوصاً HS^- ، CO_3^{2-} ، Cl^- و O_2^- که دارای قدرت نفوذ کم در محلول نفتی در شرایط استاتیکی هستند شده و خوردگی را تسریع می‌بخشند [۷ و ۸]. ضمن اینکه خوردگی سایشی در دوره‌های بالا قابل ملاحظه خواهد بود [۹]. اثر استفاده از بازدارنده‌های خوردگی که روشی مناسب جهت کاهش خوردگی در صنعت می‌باشد تحت شرایط استاتیک و هیدرودینامیک متفاوت خواهد بود، به طوری که برابر برخی تحقیقات علیرغم افزایش سرعت خوردگی با افزایش سرعت چرخش الکتروود کاری در محلول، دیده شده مقدار بازده بازدارندگی نیز افزایش می‌یابد، که این پدیده می‌تواند به اثر چرخش الکتروود و اختلاط محلول و در نتیجه تسهیل در رسیدن و جذب بازدارنده به سطح به علت کاهش لایه نفوذی باشد و حال اینکه با بالا رفتن بیشتر سرعت چرخش الکتروود بازده ثابت و یا کاهش خواهد یافت که می‌تواند ناشی از کنده‌شدن لایه بازدارنده تشکیل شده در سطح و یا وابسته نبودن نفوذ و جذب بازدارنده به سرعت‌های چرخش بالا باشد [۱۰ و ۱۱].

پلیمرها در جلوگیری از خوردگی در تجهیزات صنعت نفت

یکی از بخش‌های صنعتی مهم در معرض خوردگی، واحدهای پالایش، ذخیره و انتقال مواد نفتی و گازی است [۱-۳]. محیط مواد نفتی عموماً دارای ترکیبی از باکتری‌ها، آب، کلرید، H_2S ، CO_2 ، O_2 و اسیدهای آلی مانند اسید استیک هستند، که هر کدام به طور خاصی بر خوردگی موثرند و یا بر سنتیک و یا ترمودینامیک خوردگی یکدیگر تاثیر فزاینده و یا کاهش می‌گذارند [۴ و ۵].

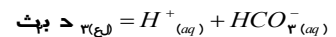
عموماً واکنش‌های آندی و کاتدی در محیط آبی در حضور دی اکسیدکربن، سولفید هیدروژن و اسید استیک عبارتند از:



احیای اسید کربنیک



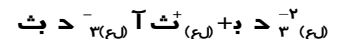
تجزیه اسید کربنیک



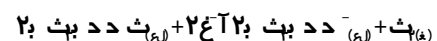
احیای سولفید هیدروژن



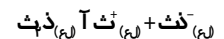
تجزیه یون بی کربنات



احیای اسید استیک



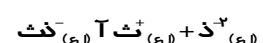
تجزیه سولفید هیدروژن



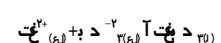
اکسایش آهن



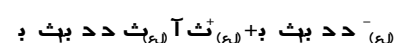
تجزیه HS^-



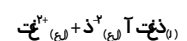
رسوب کربنات آهن



تجزیه اسید استیک



رسوب سولفور آهن



عدد ۳/۹ خواهد رسید.

بازدارنده پلیمری استفاده شده در این مقاله ترپلیمر اکریلیکی پایه آبی متیل متاکریلات، بوتیل اکریلات، اکریلیک اسید به ترتیب با درصد وزنی ۲، ۴۹ و ۴۹ دارای ۵۰٪ آب و سنتز شده با مکانیزم کوپلیمریزاسیون افزایشی می‌باشد. این ترپلیمر دارای وزن مولکولی ۱۰۵ g/mol، میانگین اندازه ذرات ۱۶۰ nm و دمای شیشه‌ای شدن ۲۰°C بوده و جهت استفاده به عنوان بازدارنده نیازی به حلال ندارد. الکتروود کاری مانع شده در رزین اپوکسی از میله فولاد SAE1018 با سطح موثر 0.785 cm^2 را قبل از هر تست تا سمباده شماره ۱۲۰۰ صیقل کاری کرده و جهت ایجاد تعادل و پایداری نسبی نمونه با محیط به مدت ۱۰ min در محلول فوق با دمای ۲۵°C قرار داده می‌شود. جهت تست پلاریزاسیون پتانسیل نسبت به الکتروود اشباع کالومل و جریان نسبت به الکتروود کمکی از سیم پلاتینی قرار گرفته شده در محلول ثبت می‌شود. این تست برای فولاد مذکور در غلظت‌های مختلف بازدارنده در شرایط استاتیک و در شرایط دینامیکی در دوره‌های مختلف الکتروود ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ دور بر دقیقه برای غلظت بهینه ۰/۸ ppm در این مقاله برحسب mmol/L در نظر گرفته شده است) در محدوده پتانسیل متغیر ۳۰۰ mV- تا ۳۰۰ mV+ نسبت به پتانسیل خوردگی با نرخ جاروب ۱ mV/s انجام می‌شود. جهت تست طیف نگاری امپدانس فرکانس بین ۰/۱ Hz تا ۱۰۰۰۰۰ Hz در دامنه پتانسیل ۱۰ mV بالاتر و پایین‌تر از پتانسیل مدار باز اعمال کرده و این تست برای بررسی اثر غلظت در شرایط استاتیک با همان شرایط تست پلاریزاسیون مورد مطالعه قرار گرفت.

جهت بررسی بازدارندگی ترپلیمر کار شده از مطالعه سطح توسط متالوگرافی سطح نیز بهره برده شده است که سطح ۴ نمونه از فولاد مذکور تا سمباده ۲۵۰۰ و سپس ماموت با ذرات آلومینا صیقل کاری شده و پس از شستشو و خشک شدن به مدت ۱۵ min

به دو صورت پوشش‌های ضد خوردگی و بازدارنده‌های خوردگی کاربرد دارند، که مطالعات زیادی استفاده از پلیمرهایی مانند پلی آمیدها و پلی اکریلیک‌ها را به عنوان بازدارنده مورد بررسی قرار داده‌اند و نتیجه گرفته شده است که زنجیره‌های پلیمری به علت بزرگ بودن، داشتن قابلیت انحلال کمتر و نقاط جذب بیشتر نسبت به مونومرشان، دارای قدرت جذب سطحی، پایداری و بازدارندگی خوردگی بالاتری هستند، به علاوه اینکه ارزان، در دسترس، سازگارتر با محیط زیست و غیرسمی نیز هستند [۱۴-۱۲].

در این مقاله بررسی بازدارندگی ترپلیمر بوتیل اکریلات، متیل متاکریلات، اکریلیک اسید در محیط نفتی و در شرایط استاتیک و دینامیکی بر روی خوردگی فولاد SAE1018 که خود یکی از آلیاژهای پرکاربرد در صنعت نفت است توسط آزمون پلاریزاسیون تافل و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی انجام شده است، که علاوه بر نشان دادن مکانیزم واکنش و بازدارندگی، سنتیک واکنش‌های آندی و کاتدی را نشان خواهد داد. از مزایای ترپلیمر مطالعه شده در این مقاله می‌توان گفت از طرفی به علت نامحلول بودن دارای پایداری و بازدارندگی بیشتری بوده و از طرفی به علت قابلیت امولسیون بودن نیازی به حلال جهت استفاده به عنوان بازدارنده خوردگی ندارد [۱۵ و ۱۴].

مواد و روش تحقیق

محیط نفتی آزمایشگاهی برابر استاندارد NACE به ترتیب زیر آماده شد [۱۶ و ۱۷]: ابتدا محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی را به مدت ۱ hr قبل از هر تست توسط پرچ گاز CO₂ با فشار ۱ atm و با جریان آرام اکسیژن‌زدایی کرده تا O₂ محلول به زیر ۱۰ mmol/L برسد، در غیر این صورت O₂ با H₂S تولیدی واکنش داده و H₂SO₄ می‌سازد و در نتیجه از کارایی H₂S می‌کاهد. حال با افزودن اسید استیک به میزان ۱۷۰۰ mmol/L و Na₂S به میزان ۳۵۰۰ mmol/L، H₂S به میزان ۵۰۰ ppm تولید خواهد شد و pH به

بوتیل اکریلات، اکریلیک اسید بر نرخ خوردگی فولاد SAE1018 در محیط نفتی با دمای ۲۵°C در شرایط استاتیکی توسط تست پلاریزاسیون در شکل ۱ داده شده است. پارامترهای الکتروشیمیایی شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr}), دانسیته جریان خوردگی, (β_c, β_a) شیب‌های تافل آندی و کاتدی که از امتداد شیب شاخه‌های آندی و کاتدی در محدوده خطی به دست می‌آیند [۱۸] در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین (θ) میزان پوشش سطح توسط بازدارنده و (η) بازده بازدارندگی با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه شده‌اند [۱۹].

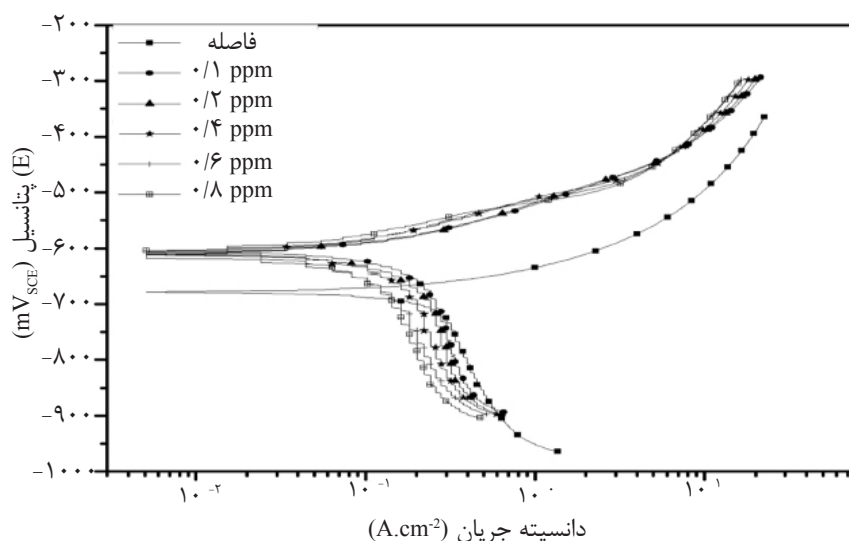
$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr}}{i_{corr}} \quad (1)$$

$$\eta = \theta \times 100\% \quad (2)$$

در محلول نفتی تهیه شده در حضور غلظت بهینه بازدارنده و عدم حضور بازدارنده، در حالت استاتیکی و حالت چرخش الکتروود با سرعت ۲۰۰۰ rpm قرار گرفته و پس از گذر این زمان و سپس شستن و خشک کردن نمونه، از سطح توسط میکروسکوپ نوری Olympus و میکروسکوپ نیروی اتمی با مد غیر تماسی عکس برداری و نتایج تحلیل شد. مطالعه ساختار مولکولی بازدارنده حاضر برابر قوانین شیمی کوانتوم توسط نرم افزار گوسین ۹۸ با روش تئوری اساسی چگالی بار در سطح B3LYP و مبنای $G^{**} 3-21$ محاسبه گردید.

نتایج و بحث

اثر غلظت‌های گوناگون ترپلیمر متیل متاکریلات،



شکل ۱- نمودار پلاریزاسیون در غلظت‌های مختلف بازدارنده خوردگی در شرایط استاتیکی

جدول ۱- پارامترهای الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در غلظت‌های مختلف بازدارنده خوردگی در شرایط استاتیکی

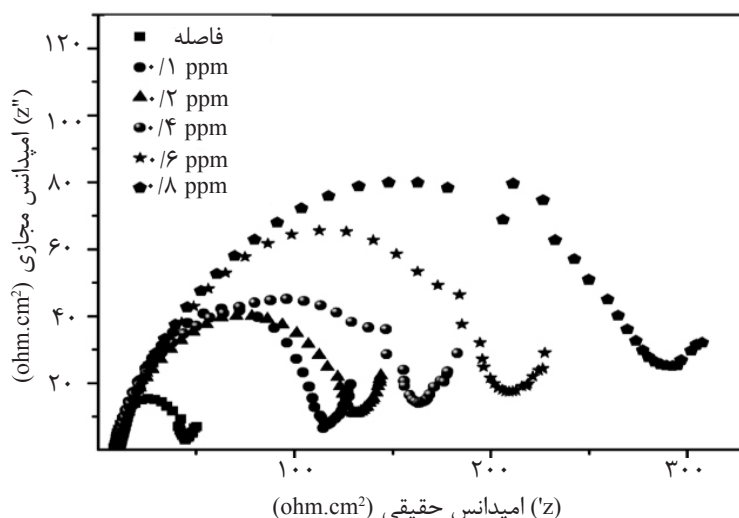
Concentration (mmol/L)	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	θ	$\theta(\%)$
Blank	-۶۶۴	۰/۱۹۰	۵۰	۶۳۰	-	-
۰/۱	-۵۹۴	۰/۱۴۰	۶۴	۷۴۶	۰/۴۲	۴۲/۴
۰/۲	۵۹۷-	۰/۱۲۸	۶۷	۷۳۹	۰/۴۷	۴۷/۲
۰/۴	۵۹۸-	۰/۱۰۷	۵۲	۷۴۶	۰/۵۶	۵۶/۰
۰/۴	۵۹۸-	۰/۰۷۲	۶۲	۵۶۰	۰/۷۰	۷۰/۳
۰/۸	۵۹۶-	۰/۰۷۱	۶۲	۵۹۷	۰/۷۱	۷۰/۵

واکنش خوردگی تغییر چندانی نیافته است. بنابراین این چنین استنباط می‌شود که کاهش غلظت عامل‌های واکنش کاتدی مانند یون‌های هیدروژن سولفور، کلر، اکسیژن و تری اکسید کربن در لایه نفوذی نزدیک سطح فلز و کاهش سطح فعال فلز عامل‌های اصلی در کاهش دانسیته جریان خوردگی در پلاریزاسیون‌های کاتدی و آنودی در حضور بازدارنده می‌باشند. در نهایت از تاثیر بازدارنده بر نمودار پلاریزاسیون که باعث کاهش جریان در هر دو شاخه آنودی و کاتدی شده و با توجه به اینکه پتانسیل خوردگی در حضور این بازدارنده به مقادیر مثبت‌تر تغییر کرده است، می‌توان این بازدارنده را از نوع بازدارنده‌های آنودی دسته‌بندی کرد [۲۳ و ۲۲].

طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی روشی مناسب برای بررسی اثر بازدارنده در کاهش خوردگی می‌باشد. اطلاعات به‌دست آمده از رفتار مقاومتی و خازنی سطح فولاد ساده کربنی در محلول ۱ M اسید کلریدریک در غلظت‌های گوناگون بازدارنده توسط این تکنیک در شکل ۲ به صورت منحنی نایکوئست نشان داده شده است این نمودار برای محلول بدون بازدارنده شامل یک نیم دایره که مربوط به لایه انتقال بار سطح الکتروود می‌باشد و برای محلول‌های دارای غلظت‌های مختلف بازدارنده دارای دو نیم دایره بوده که در این شرایط نیم دایره موجود در فرکانس‌های بالا به مقاومت ظاهری و حقیقی لایه انتقال بار سطح و نیم دایره موجود در فرکانس‌های کمتر به مقاومت لایه تشکیل شده از بازدارنده روی سطح اشاره دارد. علاوه بر این وربرگ موجود در فرکانس‌های کم، مشکل نفوذ عامل‌های خوردنده در محیط را نشان می‌دهد. منحنی نایکوئست حاضر نشان می‌دهد که افزودن بازدارنده باعث ایجاد لایه‌ای از بازدارنده روی سطح شده و همچنین با تقویت لایه انتقال بار سطح مقاومت به خوردگی را به علت مسدود کردن نقاط فعال افزایش می‌دهد [۲۴ و ۲۵].

در این روابط (i_{corr}) و (i_{corr}^0) به ترتیب دانسیته جریان خوردگی در حضور و غیاب بازدارنده هستند. شکل ۱ نشان می‌دهد که شاخه آنودی تحت پلاریزاسیون اکتیواسیون و شاخه کاتدی تحت پلاریزاسیون غلظتی قرار گرفته است، و از آنجا که هیدروژن دارای قابلیت نفوذ بالا است می‌توان گفت که عامل محدود کننده سرعت واکنش کاتدی، نفوذ کم یون‌های کلر، اکسیژن، یون‌های ناشی از تجزیه سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن و در نتیجه کاهش غلظت آنها در نزدیک سطح و لایه نفوذی است. افزودن بازدارنده به محلول باعث کاهش نرخ خوردگی شده است، ضمن اینکه شکل نشان می‌دهد که دانسیته جریان شاخه آنودی وابسته به غلظت بازدارنده نبوده و با تغییر غلظت تغییر چندانی نکرده است، و در مقابل دانسیته جریان حدی شاخه کاتدی با افزودن بازدارنده و افزایش غلظت آن تغییر زیادی داشته است. زنجیره بلند پلیمری بازدارنده حاضر جذب سطح شده است و با مسدود کردن نقاط فعال سطح و کاهش یون‌های احیا شونده موجود در لایه نفوذی با مکانیزم واکنش احیایی بازدارنده با این یون‌ها (کاتیون‌های تریپلیمر با آنیون‌های خورنده محیط مانند HS^-) باعث کند شدن انحلال فلز و واکنش احیای هیدروژن، اکسیژن، سولفور هیدروژن و اسید کربنیک می‌شود [۲۱ و ۲۰].

در اطلاعات جدول ۱ مشاهده می‌شود که افزودن بازدارنده به حدی خوردگی را کاهش می‌دهد که در غلظت ۰/۸ ppm بازده بازدارندگی به ۷۱٪ رسیده است. همچنین افزایش پتانسیل خوردگی نشان می‌دهد که با پیشرفت واکنش‌های الکتروشیمیایی، جذب بازدارنده به سطح اتفاق می‌افتد که به علت نجیب‌تر بودن نسبت به فلز، پتانسیل خوردگی را افزایش داده است. همچنین مشاهده می‌شود که در حضور بازدارنده در غلظت‌های مختلف، شیب شاخه کاتدی و آنودی تغییر چندانی نیافته است که نشان می‌دهد در حضور و یا عدم حضور بازدارنده با پلاریزاسیون کاتدی و آنودی، مکانیزم



شکل ۲- نمودار نایکوئست در غلظت‌های مختلف بازدارنده خوردگی

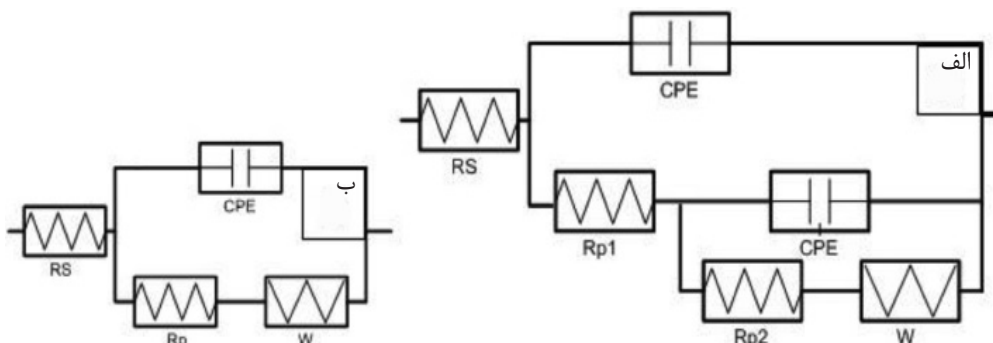
که در این رابطه R^0 و R مجموع مقاومت لایه انتقال بار و لایه اضافی تشکیل شده در سطح به ترتیب در غیاب و حضور بازدارنده هستند.

به علاوه ظرفیت لایه‌های ایجاد شده روی سطح توسط رابطه ۴ محاسبه گردیده است [۲۰]

$$C_{dl} = P \frac{1}{n} R_p^{\frac{n-1}{n}} \quad (۴)$$

مدار پیشنهادی استفاده شده در نتایج تست امپدانس الکتروشیمیایی به صورت شکل ۳ الف و ۳ ب بوده و نتایج آنالیز شده این تست توسط نرم‌افزار تحلیلی و شبیه‌ساز EIS Analyzer در جدول ۲ نشان داده شده است، و همچنین بازده بازدارنده برابر رابطه ۳ محاسبه گردیده است [۲۱].

$$\eta = \frac{R - R^0}{R} \times 100 \quad (۳)$$



شکل ۳- مدار پیشنهادی در تحلیل داده‌های EIS در شرایط استاتیک الف) در حضور بازدارنده ب) بدون حضور بازدارنده

جدول ۲- پارامترهای طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در غلظت‌های مختلف بازدارنده خوردگی

Concentration (mmol/L)	$R_s (\Omega.cm^2)$	$R_{p1} (\Omega.cm^2)$	$R_{p2} (\Omega.cm^2)$	θ	$\theta (\%)$	$C_1 (\mu F/cm^2)$	$C_2 (\mu F/cm^2)$
Blank	۸/۲	۳۶/۰	-	-	-	۳۲۰/۳	-
۰/۱	۹/۰	۶۸/۶	۳۶/۴	۰/۶۶	۶۶	۷۴/۳	۱۷۲/۴
۰/۲	۹/۳	۱۰۲/۹	۲۰/۴	۰/۷۱	۷۱	۷۲/۶	۱۴۵/۰
۰/۴	۹/۴	۱۰۳/۳	۴۶/۲	۰/۷۶	۷۶	۶۳/۳	۱۴۳/۱
۰/۴	۱۰/۶	۸۹/۰	۱۰۴/۱	۰/۸۱	۸۱	۵۸/۴	۸۹/۸
۰/۸	۱۰/۴	۹۰/۵	۱۸۳/۰	۰/۸۷	۸۷	۵۱/۶	۴۷/۴

پوشش سطح برحسب (C) غلظت، جذب بازدارنده از قانون لانگمایر پیروی می‌کند و با توجه به رابطه ۶ و ۷ می‌توان به ترتیب ابتدا ثابت واکنش و سپس میزان انرژی آزاد جذب را محاسبه کرد [۲۸].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (6)$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (7)$$

که در این روابط R، ثابت گازها و T دمای آزمایش به کلوین می‌باشد. حال با به‌دست آوردن ΔG_{ads}° می‌توان نوع جذب سطحی را چنین تفسیر کرد که علامت منفی نشانه خودبخودی جذب بازدارنده به سطح است و اگر ΔG_{ads}° کمتر از -20 kJ/mol باشد جذب از نوع فیزیکی و اگر بیشتر از -40 kJ/mol باشد جذب از نوع شیمیایی و اگر بین این دو باشد جذب ترکیبی از نوع شیمیایی و فیزیکی خواهد بود [۲۹]. بازدارنده کار شده با انرژی آزاد جذب -31 kJ/mol دارای جذب مختلط با تمایل بیشتر به شیمیایی می‌باشد.

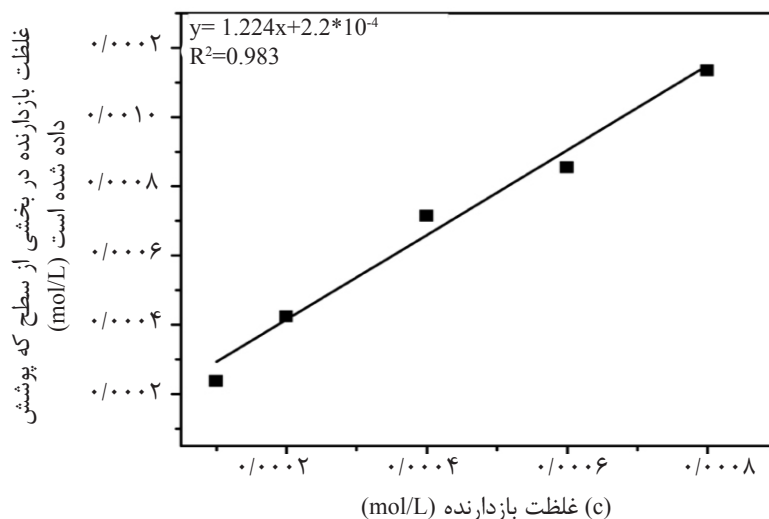
شکل ۵ نتایج تست پلاریزاسیون در شرایط دینامیکی و سرعت‌های چرخش الکتروود کاری ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ دور بر دقیقه را برای غلظت بهینه بازدارنده خوردگی فولاد SAE1018 در محیط نفتی نشان می‌دهد. پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از این تست‌ها نیز در جدول ۳ آورده شده‌اند.

در رابطه بالا R_p ، n و P به ترتیب مقاومت، پارامتر انحراف CPE و مقدار CPE لایه انتقال بار یا لایه تشکیل شده از بازدارنده می‌باشند. از نتایج حاضر در جدول ۲ اثبات می‌شود که افزودن بازدارنده به محلول ضمن تشکیل لایه مقاوم به خوردگی به وسیله ترپلیمر، باعث افزایش مقاومت لایه‌های سطحی الکتروود کاری یا همان لایه انتقال بار و کاهش ظرفیت خازن این لایه‌ها می‌شود. برابر رابطه ۵ ظرفیت خازن را می‌توان به مشخصات این لایه‌های سطحی نسبت داد [۲۶].

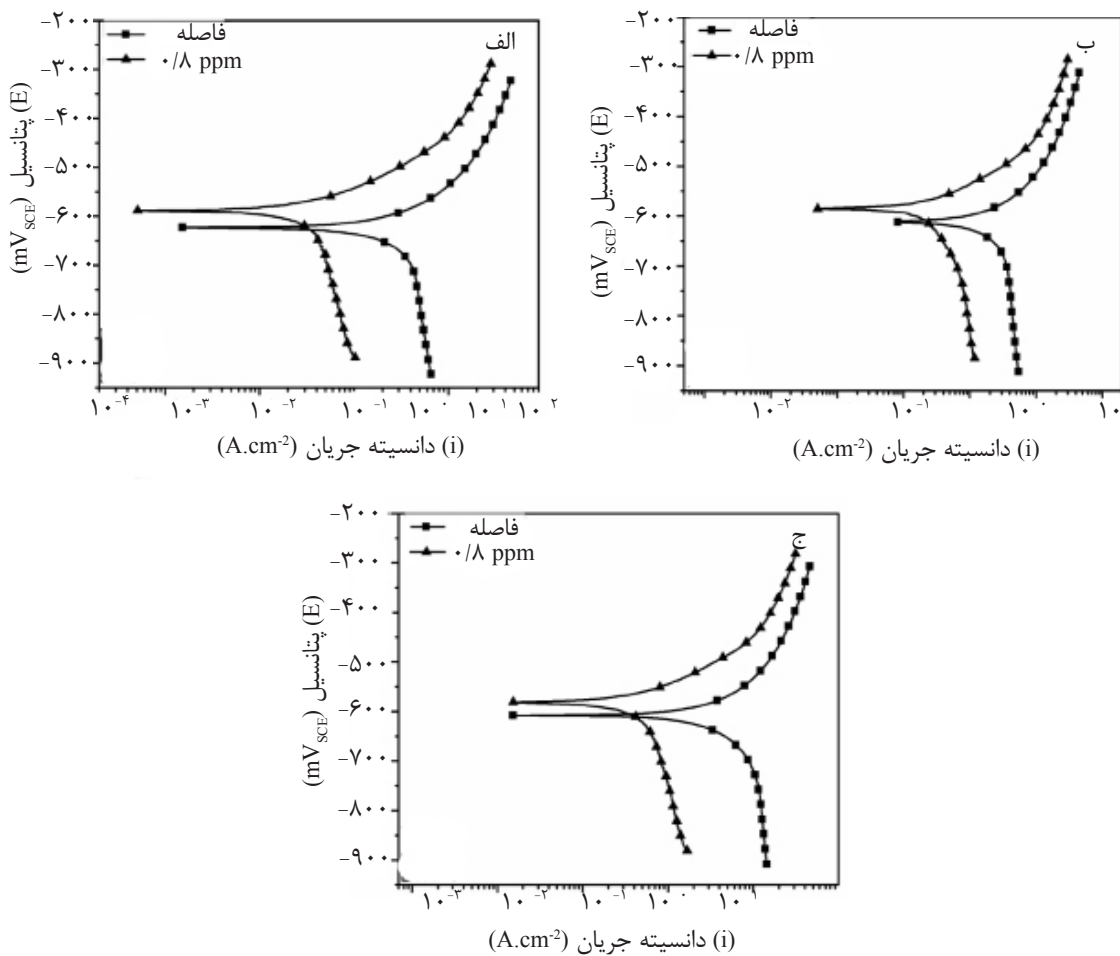
$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{d} S \quad (8)$$

در این رابطه d ، ϵ_s و ϵ_0 به ترتیب ضخامت لایه، سطح فعال الکتروود، ضریب نفوذپذیری دی الکتریک لایه انتقال بار سطح و ضریب نفوذپذیری دی الکتریک در خلا می‌باشند و می‌توان گفت که با افزودن بازدارنده، سطح موثر الکتروود در معرض خوردگی و ضریب نفوذپذیری دی الکتریک لایه‌ها کاهش و ضخامت آنها افزایش یافته است [۲۷].

قواعد تمکین و لانگمایر از جمله قوانین ترمودینامیکی جذب هم‌دما هستند که جهت بررسی پدیده جذب بازدارنده به سطح فلز در محیط خورنده استفاده می‌شوند. شکل ۴ نشان می‌دهد که با توجه به خطی شدن رابطه (C/θ) غلظت بر میزان



شکل ۴- نمودار جذب هم‌دمای بازدارنده روی سطح فولاد SAE1018 در محیط نفتی



شکل ۵- نمودار پلاریزاسیون در غلظت بهینه و بدون بازدارنده خوردگی فولاد SAE1018 در محیط نفتی در سرعت‌های چرخش الکتروود کاری الف (۵۰۰ ب) ۱۰۰۰ ج) ۲۰۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۵°C

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در غلظت‌های مختلف بازدارنده خوردگی در شرایط دینامیکی

Rotation speed (rpm)	Concentration (mmol/l)	E_{corr} (mV vs.SCE)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	θ	θ (%)
۵۰۰	Blank	-۶۱۲	۰/۵۱۸	۵۴	۷۳	-	-
	۰/۸	-۵۸۵	۰/۰۵۲	۳۱	۴۹	۰/۹۰	۹۰/۱
۱۰۰۰	Blank	-۶۲۳	۰/۷۶۰	۶۰	۸۶	-	-
	۰/۸	-۵۸۹	۰/۱۰۳	۶۴	۸۸	۰/۸۵	۸۵/۴
۲۰۰۰	Blank	-۶۰۸	۰/۹۷۹	۶۲	۷۶	-	-
	۰/۸	-۵۸۱	۰/۱۱۴	۶۲	۱۰۴	۰/۸۸	۸۸/۳

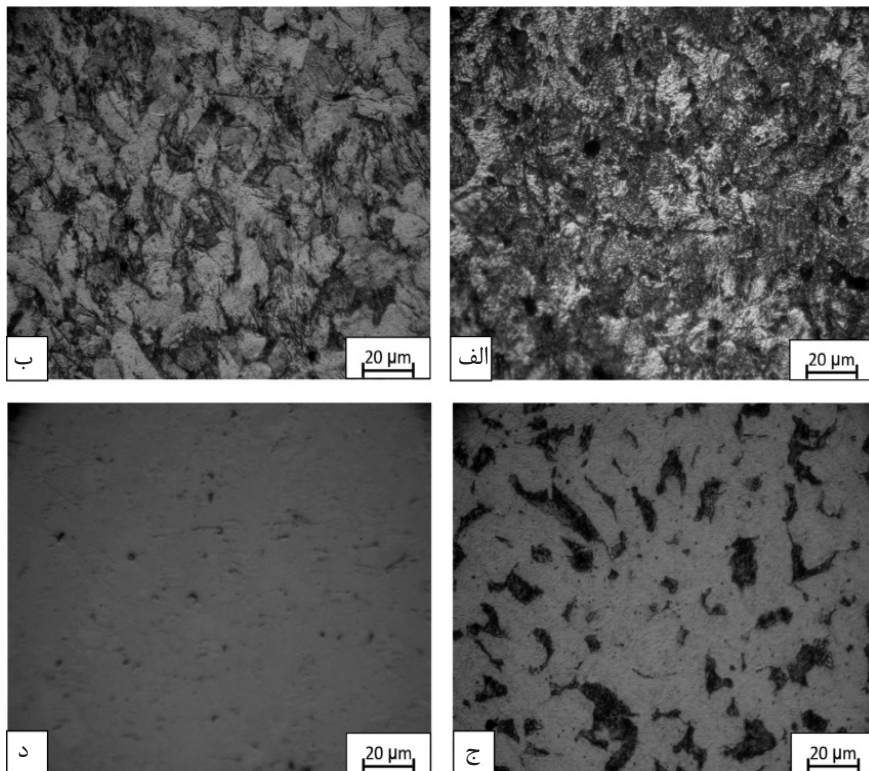
به سطح دانست. در این شرایط بازدارنده همانند شرایط استاتیکی بر کاهش نرخ خوردگی موثر است و افزودن بازدارنده به محیط در هر دور خاص، شدت جریان شاخه کاتدی و آندی را کاهش داده است. ولی علی‌رغم ثابت بودن شیب شاخه‌های آندی با

شکل‌های یاد شده نشان می‌دهند که با بالا رفتن سرعت چرخش الکتروود نرخ خوردگی تشدید شده است. علت این امر را می‌توان به رسیدن راحت‌تر عامل‌های یونی خورنده مانند یون‌های تری اکسید کربن، گوگرد، اکسیژن، هیدروژن و کلر

بهینه ppm ۰/۸ بازده بازدارندگی از ۷۱٪ به ۹۰٪ افزایش یافته است. این عامل می‌تواند به اثر حرکت الکتروود بر سرعت حرکت و اختلاط محلول و در نتیجه رسیدن زنجیره‌های پلیمری بازدارنده به سطح فلز و همچنین تسریع در واکنش‌های احیایی و رسوب سولفور و کربنات آهن روی سطح نسبت داده شود که در نتیجه می‌توانند لایه محافظ در برابر خوردگی بهتری ایجاد کنند. همچنین دیده می‌شود که با بالا بردن سرعت چرخش الکتروود کاری به ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ دور بر دقیقه بازده بازدارندگی تغییر چندانی نکرده است، که می‌توان گفت بالا رفتن دور از محدوده ۵۰۰ نیروی تنش ناشی از دورهای بالا در تقابل با جذب بازدارنده به حدی می‌رسد که از پایداری لایه جذب شده روی سطح کاسته و باعث کنده شدن آن می‌شود [۹-۱۱، ۳۰ و ۳۱].

شکل ۶ عکس‌های متالوگرافی سطح نمونه‌ها در شرایط مختلف را نشان می‌دهد.

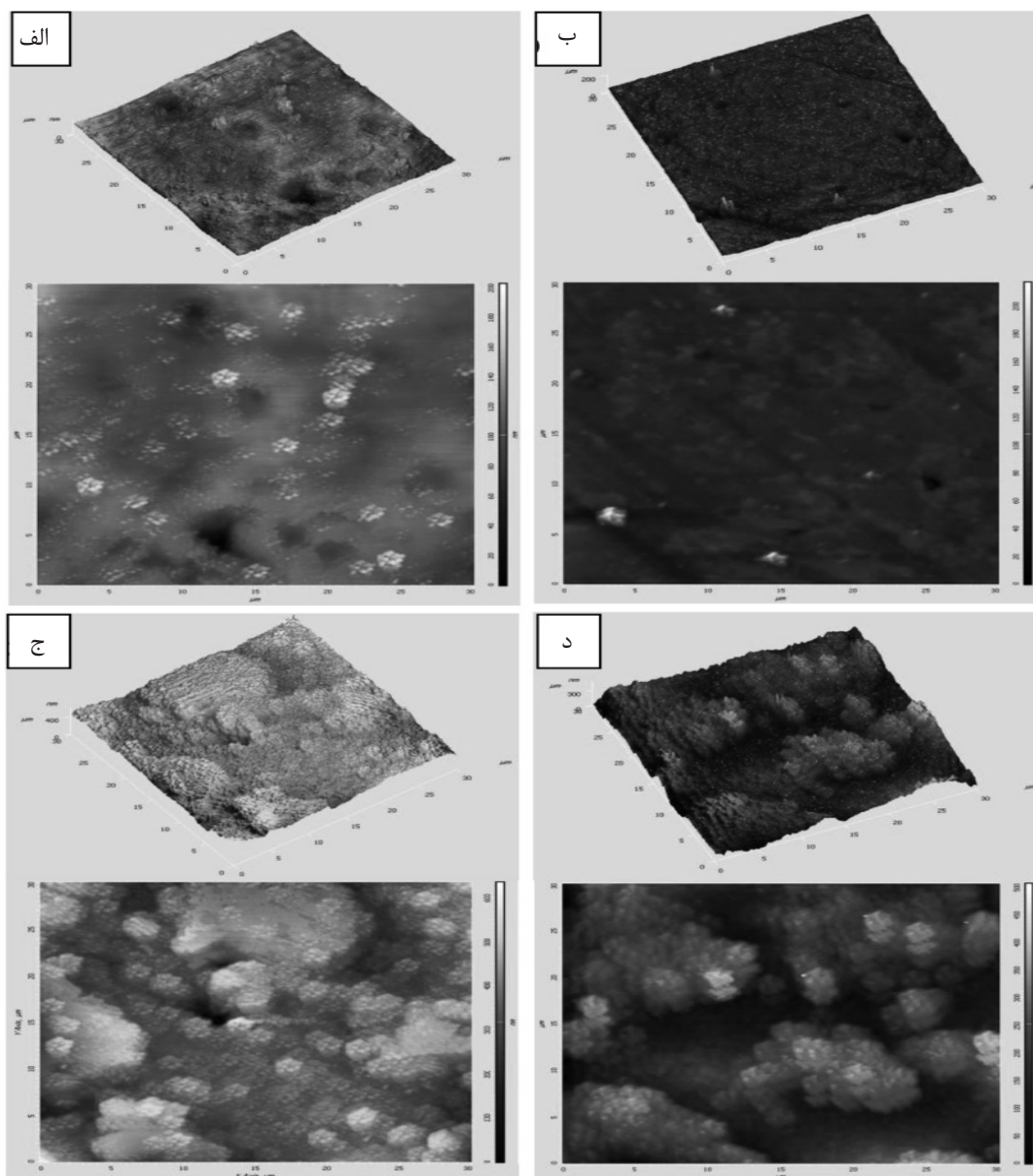
اعمال چرخش و افزایش دور، شیب شاخه کاتدی کاهش یافته است که با توجه به مثبت‌تر شدن پتانسیل خوردگی می‌توان گفت که شاخه آنودی، شاخه کاتدی را در محدوده پلاریزاسیون اکتیواسیون قطع کرده است و در این شرایط شاخه کاتدی نیز تحت پلاریزاسیون اکتیواسیون است. در این حالت بدیهی است که کاهش نرخ خوردگی در حضور بازدارنده با این وجود به دلیل کاهش سطح موثر الکتروود کاری ناشی از جذب بازدارنده و تشکیل لایه مقاوم در برابر خوردگی و مسدود کردن نقاط فعال در سطح و همچنین کاهش یون‌های احیا شونده در حضور بازدارنده می‌باشد. اطلاعات جدول ۳ اثبات می‌کند که با اعمال چرخش الکتروود کاری، ضمن اینکه نرخ خوردگی آنودی و کاتدی افزایش یافته است، افزودن بازدارنده به محلول، بازده بازدارندگی خوردگی را افزایش داده و پتانسیل خوردگی را نیز مثبت‌تر کرده است، به طوری که با افزایش سرعت چرخش از ۰ به ۵۰۰ دور بر دقیقه در غلظت



شکل ۶- متالوگرافی سطح نمونه معلق شده در محلول‌ها و شرایط الف) استاتیک بدون بازدارنده ب) دینامیک بدون بازدارنده ج) استاتیک در حضور بازدارنده د) دینامیک در حضور بازدارنده

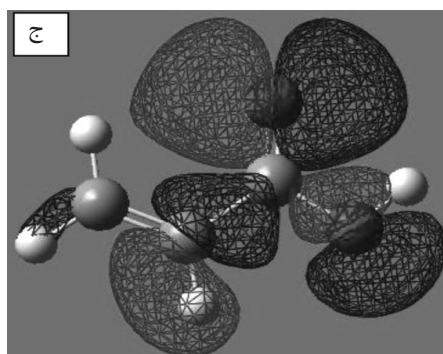
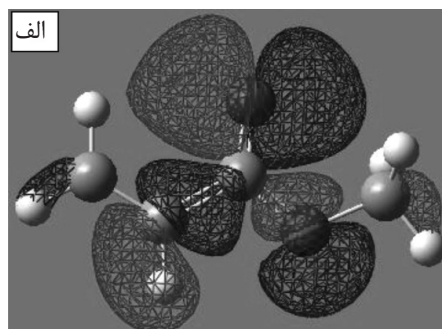
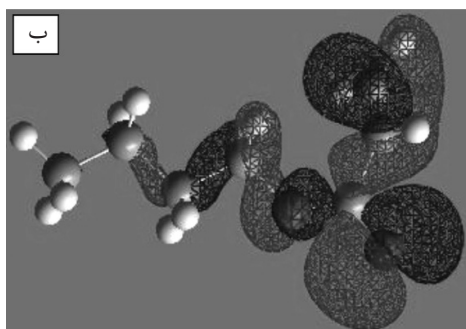
متالوگرافی با میکروسکوپ نوری و تحلیل دوبعدی و سه بعدی آن که در شکل ۷ آمده است می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دور در هر دو شرایط حضور بازدارنده و عدم حضور بازدارنده باعث تشدید خوردگی و زبر شدن بیشتر سطح می‌شود. این در حالی است که حضور بازدارنده در هر دو شرایط استاتیکی و دینامیکی شدت خوردگی و در نتیجه زبری سطح را کاهش داده است که این اطلاعات نتایج الکتروشیمیایی را به خوبی تایید می‌کند.

از مطالعه این عکس‌ها نتیجه گرفته می‌شود که علیرغم افزایش سرعت خوردگی با اعمال چرخش الکتروود کاری، افزودن بازدارنده به شدت نرخ خوردگی به ویژه خوردگی حفره‌ای را چه در شرایط استاتیکی و چه دینامیکی کاهش داده است که این موضوع به ایجاد لایه محافظ در سطح در حضور بازدارنده دلالت دارد که نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی به دست آمده را نیز تایید می‌کنند. تحلیل عکس‌های گرفته شده از سطوح نمونه‌های قرار گرفته در شرایط متفاوت همگام با شرایط تست



شکل ۷- عکس متالوگرافی توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (الف) شرایط استاتیکی و بدون حضور بازدارنده (ب) شرایط استاتیکی و حضور بازدارنده (ج) در شرایط دینامیکی و بدون حضور بازدارنده (د) در شرایط دینامیکی و حضور بازدارنده

شده در این پژوهش توسط نرم‌افزار گوسین ۹۸ و به طبع آن بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده در شکل ۸ مشاهده می‌شود، که نشان می‌دهد اتم‌های اکسیژن می‌توانند نقاط مناسبی برای الکترون‌دهی، جذب و پیوند این بازدارنده با سطح فلز باشند [۳۲]



شکل ۸- ساختار مولکولی و بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده (الف) متیل متاکریلات (ب) بوتیل اکریلات (ج) اکریلیک اسید

به سطح فولاد در محیط نفتی با پیروی از قواعد ایزوترم لانگمایر از نوع جذب شیمیایی و فیزیکی با تمایل بیشتر به شیمیایی می‌باشد.

۵- اعمال چرخش در الکتروود کاری نرخ خوردگی را افزایش داده است که ناشی از رسیدن بیشتر یون‌های خورنده به سطح می‌باشد. ولی با اعمال چرخش، بازده بازدارندگی افزایش یافت که می‌تواند به دلیل تسهیل در رسیدن و جذب بازدارنده به سطح باشد.

۶- برابر نتایج مطالعه سطح خورده شده توسط میکروسکوپ نوری و زبری سطح توسط میکروسکوپ نیروی اتمی در شرایط مختلف، نتایج گرفته شده از آزمون‌های الکتروشیمیایی تایید می‌شود. که بازدارندگی خوردگی ترپلیمر اکریلیکی در شرایط

اولین ارزیابی توانایی رفتار بازدارندگی مواد مختلف در محیط اسیدی توانایی در الکترون‌دهی بازدارنده است، تا بتواند جذب سطح شده و با سطح پیوند برقرار کند. این ارزیابی توسط مطالعه ساختار مولکولی بازدارنده انجام می‌شود، که قوانین شیمی کوانتوم جهت این مطالعه استفاده شده است. نتیجه بهینه‌سازی ساختار مونومرهای ترپلیمر کار

نتیجه‌گیری

۱- افزودن ترپلیمر متیل متاکریلات، بوتیل اکریلات، اکریلیک اسید در محیط نفتی نرخ خوردگی فولاد SAE1018 را کاهش می‌دهد که علت آن جذب بازدارنده به سطح فلز است.

۲- با توجه به نتایج پلاریزاسیون، این بازدارنده بیشتر با مکانیزم کنترل واکنش آندی نرخ خوردگی در محیط نفتی را کاهش می‌دهد.

۳- با توجه به تست طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی بازدارنده حاضر با تقویت لایه انتقال بار و ایجاد لایه مقاوم به خوردگی به وسیله ترپلیمر مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد.

۴- محاسبات ترمودینامیکی جذب با ارائه انرژی آزاد جذب 31 kJ/mol -۳ اثبات کردند که جذب بازدارنده

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه حکیم سبزواری به جهت فراهم‌سازی امکانات در حین انجام پروژه قدردانی می‌کنند.

استاتیکی و دینامیکی را تایید می‌کنند.

۷- از مطالعه ساختار مولکولی این بازدارنده می‌توان نتیجه گرفت که اتم‌های اکسیژن موجود در ساختار نقاطی مناسب جهت جذب روی سطح هستند.

مراجع

- [1]. Altoé P., Pimenta G., Moulin C. F., Díaz S. L., and Mattos O. R., "Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO₂ containing media, A kinetic study," *Electrochim Acta.*, Vol. 41, pp. 1165-1172, 1996.
- [2]. Cabrera -Sierra R., García I., Sosa E., Oropeza T., and González I., "*Electrochemical behavior of carbon steel in alkaline sour environments measured by electrochemical impedance spectroscopy*," *Electrochim Acta.*, Vol. 46, pp. 487-497, 2000.
- [3]. Roberge P. R. and Sastri V. S., "*Laboratory and field evaluation of organic corrosion inhibitors in sour media*," *Corros. Sci.*, Vol. 35, pp. 1503-1513, 1993.
- [4]. ASTM D 4810 (latest revision), "*Standard test Method for hydrogen sulfide in natural gas using length-of-stain detector tubes (west conshohocken, PA: ASTM)*," 1980.
- [5]. "*ASTM D 3227 (latest revision), Standard test method for (thiol mercaptan) sulfur in gasoline, kerosene, aviation turbine, and distillate fuels (potentiometric method) (west conshohocken, PA: ASTM)*," 1980.
- [6]. Singer M., Brown B., Camacho A., and Nescic S., "*Combined effect of CO₂, H₂S and acetic acid on bottom of the line corrosion*," Nace Corrosion International Conference, Houston, 7661, 2007.
- [7]. Bommersbach P., Alemany-Dumont C., Millet J. P., and Normand B., "*Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy*," *Electrochim Acta.*, Vol. 51, pp. 4011-4018, 2006.
- [8]. Tian B. R. and Cheng Y. F., "Electrochemical corrosion behavior of X-65 steel in the simulated oil sand slurry, *I: Effects of hydrodynamic condition*," *Corros. Sci.*, Vol. 50, pp. 773-779, 2008.
- [9]. Hamdy H. H., "*Effect of chloride ions on the corrosion behaviour of steel in 0.1 M citrate*," *Electrochim Acta.*, Vol. 51, pp. 526-535, 2005.
- [10]. Ashassi-Sorkhabi H. and Asghari E., "*Influence of flow on the corrosion inhibition of St52-3 type steel by potassium hydrogen-phosphate*," *Corros. Sci.*, Vol. 51, pp. 1828-1835, 2009.
- [11]. Jiang X., Zheng Y. G., and Ke W., "*Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution*," *Corros. Sci.*, Vol. 47, pp. 2636-2658, 2005.
- [12]. Elizabete L., Claudia M., Luciana S., and Yure Q., "*Polymer science applied to petroleum production*," *Pure Appl. Chem.*, Vol. 81, pp. 473-494, 2009.
- [13]. Grchev T., Cvetkovska M., and Schultze J. W., "*The electrochemical testing of polyacrylic acid and its derivatives as inhibitors of corrosion*," *Corros. Sci.*, Vol. 32, pp. 103-112, 1991.
- [14]. Umoren S. A., "*Poly vinylpyrrolidone and polyacrylamide as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium*," *Pigm. Resin. Technol.*, Vol. 15, pp. 277-286, 2008.
- [15]. El-Sayed A., "*A study of the inhibiting action of some polymers on the corrosion of iron in acidic media*," *corros*

prevent. contr., Vol. 43, pp. 27-34, 1996.

[16]. Boris M. M., Alla Y. F., and Margarita A. K., "Effectiveness of corrosion inhibitors for the petroleum industry under various flow conditions", NACE corrosion International Conference, Houston, 9573, 2009.

[17]. "Standard practice control of internal corrosion in steel pipelines and piping systems," Control of Internal Corrosion in Steel Pipelines and Piping Systems, Nace international, Houston, 2006.

[18]. McCafferty E., "Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method," Corros. Sci., Vol. 47, pp. 3202-3215, 1994.

[19]. Qu Q., Li L., Bai W., Jiang S., and Ding Z., "Sodium tungstate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in peracetic acid solution," Corros. Sci., Vol. 51, pp. 2423-2428, 2009.

[20]. Hirschorn B., Orazem M. E., Tribollet B., Vivier V., and Frateur I., "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters," Electrochim Acta., Vol. 55, pp. 6218-6227, 2010.

[21]. Noor E. A., "Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al-Cu alloy in hydrochloric acid," Mater Chem. Phys., Vol. 114, pp. 533-541, 2009.

[22]. Ashassi-Sorkhabi H. and Nabavi-Amri S. A., "Polarization and impedance methods in corrosion inhibition study of carbon steel by amines in petroleum-water mixtures, Electrochim Acta," Vol. 47, pp. 2239-2244, 2002.

[23]. McCafferty E. and Hackerman N., "Double Layer Capacitance of Iron and Corrosion Inhibition with Polymethylene Diamines," elec soc., Vol. 119, pp. 146-154, 1972.

[24]. Keddami M., Rosa Mottos O., and Takenouti H., "Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance," elec. soc., Vol. 128, pp. 257-266, 1981.

[25]. Lorenz W. J. and Mansfeld F., "Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods," Corros. Sci., Vol. 21, pp. 647-672, 1981.

[26]. Hamdy H. H., "Perchlorate and oxygen reduction during Zn corrosion in a neutral medium," Electrochim Acta., Vol. 51, pp. 5966-5972, 2006.

[27]. Singh A. K. and Quraishi M. A., "Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution," Corros. Sci., Vol. 52, pp. 152-160, 2010.

[28]. Bentiss F., Lebrini M., and Lagrenée M., "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system," Corros. Sci., Vol. 47, pp. 2915-2931, 2005.

[29]. Solmaz R., Kardaş G., Çulha M., and Yazıcı B., "Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercapto thiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media," Electrochim Acta., Vol. 53, pp. 5941-5952, 2008.

[30]. Ashassi-Sorkhabi H. and Asghari E., "Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of L-methionine as a "green" inhibitor," Electrochim Acta., Vol. 54, pp. 162-167, 2008.

[31]. Sfaira M., Srhiri A., Keddami M., and Takenouti H., "Corrosion of a mild steel in agricultural irrigation waters in relation to partially blocked surface," Electrochim Acta., Vol. 44, pp. 4395-4402, 1999.

[32]. Gökhan G., "The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies," Corros. Sci., Vol. 50, pp. 2981-2992, 2008.