

بازدارندگی از خوردگی مس به وسیله فیلم های لایه نازک خود مجموعه ساز شیف باز در محیط های اسیدی

امیرحسین اعتضادی^۱، مجتبی نصر اصفهانی^{۲*} و احسان صائب نوری^۲

چکیده

فلز مس به دلیل ویژگی های مطلوب مکانیکی و الکتریکی کاربردهای صنعتی بسیاری دارد. اگر چه فلز مس و آلیاژهای آن عموماً به عنوان مواد مقاوم در برابر خوردگی شناخته شده اند، ولی با توجه به محیطی که در آن بکار گرفته می شوند، هنوز انواع گوناگونی از خوردگی را متحمل می شوند که عموماً کاربرد عملی آن ها را محدود می کند. روشی موثر که می تواند این مشکل را حل کند، اصلاح سطح با استفاده از فیلم های لایه نازک خود مجموعه ساز است. تک لایه های خودمجموعه ساز سامانه های ساده و انعطاف پذیری هستند که به عنوان یک لایه ایزوله عمل کرده و از نفوذ کلرید به سطح جلوگیری می کند. در این پژوهش، دو شیف باز N و N' - بیس (سالیسیدن) - ۱ و ۳ - پروپان دی آمین (شیف باز ۱) و N و N' - بیس (۴ - متوکسی سالیسیدن) - ۱ و ۳ - پروپان دی آمین (شیف باز ۲) به صورت لایه نازک خود مجموعه ساز به عنوان بازدارنده خوردگی مس در محلول اسید کلریدریک ۰/۵ مولار سنتز و بازده بازدارندگی آن ها به وسیله آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، بررسی شد. نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد که این تک لایه های خود مجموعه ساز به عنوان بازدارنده های مختلط عمل می کند و هر دو فرآیند کاتدی و آندی را متوقف می سازد. افزایش قطر منحنی ها در اندازه گیری های امپدانس نشان می دهد که تک لایه ها به عنوان بازدارنده های خوبی عمل می کنند. نتایج بدست آمده از روش پلاریزاسیون و امپدانس از مطابقت مطلوبی برخوردارند و نشان می دهند که با افزایش غلظت بازدارنده، بازدارندگی تا ۹۵ درصد افزایش می یابد. ورود گروه متوکسی در حلقه بنزن شیف باز نیز در کل باعث افزایش بازده بازدارندگی شیف باز شد که می تواند ناشی از اثرات دهنده گی الکترون و اثرات آب گریزی این گروه باشد.

واژه های کلیدی: خوردگی، فیلم های لایه نازک خودمجموعه ساز، پلاریزاسیون تافل، امپدانس الکتروشیمیایی.

۱- کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت فلزات، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد.

۲- استادیار، عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد.

پیشگفتار

مس فلزی قابل انعطاف و چکشخوار است که دارای کاربردهای زیادی در صنایع گوناگون مانند سیم ها، لوله ها، آهنرباهای الکتریکی، موتورها، کلیدها و تقویت کننده های الکتریکی، لامپ های خلاء، لامپهای پرتوی کاتدی و غیره می باشد. در صنعت، فلزات همواره در معرض محیط هایی اسیدی می باشند که فلز مس نیز از این قاعده مستثنی نیست. از جمله مشکلات استفاده از اسید می توان خوردگی در محیط های اسیدی را ذکر کرد که همیشه باید به فکر راهی جهت کاهش مقدار خوردگی و همچنین کمینه کردن آن بود [۱].

یکی از روش های ساده و مهمی که بتازگی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران دانش خوردگی قرار گرفته است، استفاده از فیلم های خود مجموعه ساز می باشد این فیلم ها که به اختصار SAM نامیده می شوند، می توانند موجب حفاظت سطح فلز شوند. SAM ها قادر به اصلاح سطوح و ایجاد فیلم های بسیار نازک منظم و چگال با ساختار و ضخامت کنترل پذیر می باشند. البته، هر ترکیبی نمی تواند روی سطح فلزات تشکیل SAM دهد. بر اساس پژوهش هایی که پژوهشگران انجام داده اند، شیف بازها (دارای گروه $C=N$) قابلیت تشکیل SAM را روی سطح فلزات دارا می باشند [۲ و ۳] و همانند یک پوشش آبریز بسیار نازک، مانع تماس محیط با فلز می شوند. تعداد محدودی از پژوهشگران در مورد خواص بازدارندگی شیف بازها روی فولاد [۴]، روی [۵] و مس [۶-۸] در محیط های خنثی و اسیدی مطالعات مهمی انجام داده اند. وجود اتم هایی همچون O و N وجود حلقه بنزن در این مواد آلی موجب ایجاد بیش از یک محل جذب شیمیایی می گردد که با استناد به تشکیل فیلم های جذب شیمیایی روی سطح فلزات می توان پی به احتمال تشکیل لایه های خود مجموعه ساز به وسیله شیف بازها برد. روی هم رفته، بازدارنده ها از راه جذبشان بر سطح فلز و تشکیل فیلم، از فلز محافظت می کنند.

در این پژوهش خواص بازدارندگی لایه های خودمجموعه سازد و شیف باز N^0 و N^- بیس (سالیسیدن)-۱ و ۳ - پروپان دی آمین و N^0 و N^- بیس (۴- متوکسی سالیسیدن)-۱ و ۳ - پروپان دی آمین روی

مس در محیط اسید کلریدریک ۰/۵ مولار به روش نمودارهای پلاریزاسیون و اسپکتروسکوپی امپدانس شیمیایی مورد ارزیابی قرار می گیرد. از روش طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز بمنظور تایید فیلم تشکیل شده به وسیله بازدارنده روی فصل مشترک فلز- محلول استفاده شده است و در آخر تصویر برداری از سطح نمونه به وسیله میکروسکوپ الکترونی، جهت بررسی و تصدیق نتایج بدست آمده از آزمایش های پلاریزاسیون انجام می گیرد.

روش پژوهش

روش سنتز شیف باز N^0 و N^- بیس (سالیسیدن)-۱ و

۳ - پروپان دی آمین

۱/ ۰ میلی مول از ۱-۳ پروپان دی آمین به وزن ۰/۰۷۴ گرم را در ۱۰ میلی لیتر حلال (اتانول) حل شد. همچنین، به روش مشابه ۰/۲ میلی مول از ۴-متوکسی سالیسیل آلدهید به وزن ۰/۰۲۴۴ گرم را در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد. دو محلول بالا روی یکدیگر ریخته شده و به مدت یک ساعت در دمای اتاق مخلوط شد که محصول این عملیات محلولی زرد رنگ بود. پس از اختلاط کامل، محلول را گرم کرده و سپس در مکانی آرام و ساکن به مدت ۲ روز قرار داده شد تا حلال به آهستگی تبخیر گردیده و کریستال های زرد رنگ شیف باز N^0 و N^- بیس (سالیسیدن)-۱ و ۳ - پروپان دی آمین، در کف ظرف رویت شود. واکنش تهیه این شیف باز به صورت زیر است:

روش سنتز شیف باز N^0 و N^- بیس (۴- متوکسی

سالیسیدن)-۱ و ۳ - پروپان دی آمین

۱/ ۰ میلی مول از ۱-۳ پروپان دی آمین به وزن ۰/۰۷۴ گرم را در ۱۰ میلی لیتر حلال (اتانول) حل شد. همچنین، به روش مشابه ۰/۲ میلی مول از ۴-متوکسی سالیسیل آلدهید به وزن ۰/۰۳۰۴ گرم را در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد. دو محلول بالا روی یکدیگر ریخته و به مدت یک ساعت در دمای اتاق مخلوط شد که محصول این عملیات یک محلول زرد رنگ بود. پس از اختلاط کامل، محلول را گرم کرده و سپس در مکانی آرام و ساکن به مدت ۲ روز قرار داده شد تا حلال به آهستگی تبخیر گردیده و کریستال های زرد رنگ شیف باز N^0 و N^- بیس

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه Parstat نوع Princeton Applied Research ۲۲۷۳ انجام شد. روش کار به روش مرسوم سه الکترودی می‌باشد که در آن الکترود شمارنده^۱ پلاتینیوم، الکترود مرجع^۲ Ag/AgCl و الکترود کاری^۳ نمونه مس مورد آزمون است. مدت زمان غوطه‌وری الکترود کاری پیش از شروع آزمایش ۳۰ دقیقه بمنظور رسیدن به حالت پایا در نظر گرفته شد. مطالعات پلاریزاسیون با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه و دامنه پتانسیل از ۲۵۰- میلی ولت به نسبت پتانسیل مدار باز تا ۵۰۰+ میلی ولت به نسبت پتانسیل مدار باز^۴ (OCP) بود. آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در دامنه فرکانس ۱ mHz تا ۱۰۰ kHz و ولتاژ AC برابر ۵ mV و DC برابر ۰ نسبت به OCP و تعداد نقطه ۳۶ عدد بدست آمده است. راندمان بازدارندگی (%IEp) از رابطه زیر محاسبه شد:

$$IE_p(\%) = \frac{(I_0 - I)}{I_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن I_0 و I دانسیته جریان خوردگی در غیاب و در حضور بازدارنده در غلظت‌های گوناگون می‌باشد [۹].

نتایج و بحث

پلاریزاسیون

شکل های ۳ و ۴ منحنی‌های پلاریزاسیون سیکیلی برای مس در غلظت ۰/۵ مولار اسید هیدروکلریک در غیاب و در حضور غلظت‌های گوناگون بازدارنده های ۱ و ۲ را به تفکیک نشان می‌دهد. جدول های شماره ۱ و ۲ پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی شامل پتانسیل خوردگی، شیب‌های آندی و کاتدی و دانسیته جریان خوردگی و درجه پوشاندگی سطحی (θ) و راندمان بازدارندگی (%IEp) را نشان می‌دهد.

دانسیته جریان خوردگی از برون‌یابی نمودار پلاریزاسیون و راندمان بازدارندگی بر اساس معادله (۱)

(۴- متوکسی سالیسیدین) ۱- و ۳ - پروپان دی آمین، در کف ظرف رویت شد.

الکترود

الکترود کار نمونه مسی می‌باشد. ورقه مسی با ضخامت یک میلیمتر به صورت نمونه های دایره ای شکل با سطح مقطع ۰/۷۸۵. سانتی متر مربع برش داده می‌شود. سیم مسی روکش دار برای اتصال الکتریکی به سطح پشتی قطعه لحیم می‌شود. پس از لحیم کاری باید مطمئن شد که اتصال الکتریکی برقرار است. اطراف سیم به جز محل اتصال باید عایق باشد. قطعه مسی با رزین اپوکسی دوجزیبی پوشش داده می‌شود. رزین اپوکسی نارسانا است و روی جریان ایجاد شده در سامانه مشکلی ایجاد نمی‌کند. پس از خشک شدن، رزین سطح نمونه که در معرض محلول قرار می‌گیرد با سمباده‌های شماره ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰ پولیش داده می‌شود. بمنظور چربی زایی و برطرف کردن موادی که جذب فیزیکی سطح شده‌اند به وسیله اتانول برای چند ثانیه شستشو داده می‌شود و سپس با آب مقطر و با فشار شسته شد.

تهیه محلول

برای تهیه محلول بازدارنده، حلالیت شیف بازهای مورد نظر در حلال اتانول مطلق ساخت کشور آلمان بررسی گردید. برای تهیه محلول‌های با غلظت های گوناگون، مقدار مورد نیاز از شیف باز را وزن نموده و با افزودن بخشی از اتانول به مقدار توزین شده (۵ میلی لیتر) در بشر محلول مورد نظر بدست آمد. در صورت نیاز بویژه برای محلول‌های غلیظ‌تر کمی حرارت به روند انحلال کمک می‌کند. محتویات بشر در بالن حجم سنجی به حجم رسانده می‌شود. بدین ترتیب که محلول‌های بازدارنده با غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ و ۱۰۰ و ۱۵۰ ppm تهیه می‌گردد. تبخیر حلال باعث تغییر غلظت محلول می‌گردد بنابراین، تا حد امکان از محلول‌های تازه استفاده شود.

1- Counter Electrode

2- Reference Electrode

3- Working electrode

4- Open Circuit Potential

منحنی های حاصل را نشان می دهند و داده های بدست آمده از نمودارها، در جداول ۳ و ۴ قابل مشاهده می باشند. نمودار نایکوئیست برای نمونه شاهد، یک حلقه خازنی که با یک خط با انحنای کم در فرکانس های پایین دنبال می شود را نشان می دهد. نیم دایره در فرکانس های بالا ممکن است حاصل فرآیند انتقال بار باشد که به مقاومت انتقال بار و خازن لایه دوگانه^۱ در سطح مشترک مس-الکترولیت مربوط می باشد.

نمودارهای نایکوئیست برای الکترو مس پوشیده شده با تک لایه های خود مجموعه ساز افزایشی را در قطر نیم دایره در فرکانس های بالا، نشان می دهد که به معنای افزایش مقاومت انتقال بار در سطح الکترو ناشی از خود مجموعه سازی مولکول های بازدارنده روی سطح مشترک الکترو-الکترولیت می باشد. به بیان دیگر رفتار امپدانس در فرکانس های پایین به صورت کاهش در قسمت حقیقی و افزایش قسمت موهومی نمایان می شود. هم چنین، مقاومت پلاریزاسیون با افزایش غلظت بازدارنده، به دلیل افزایش میزان جذب سطحی و پوشاندگی سطح الکترو به وسیله بازدارنده، افزایش یافته که این رویداد حاکی از بهبود مقاومت خوردگی الکترو با افزودن بازدارنده می باشد.

همان گونه که پیش تر هم اشاره شد، در فرآیند خود مجموعه سازی ابتدا گونه ها به سرعت روی سطح الکترو جذب می شوند و با معاوضه طی یک فرآیند تعادلی با مولکول های جذب شده روی سطح، تثبیت می شوند. با گذشت زمان، تعادل بین نیروهای بین مولکولی باعث سازمان دهی گونه های جذب شده می شود به گونه ای که به سمت تولید ساختارهای متراکم و فشرده پیش می روند بنابراین درصد بازدارندگی محاسبه شده با استفاده از R_t هم افزایش یافته است. با افزایش غلظت بازدارنده های N^+ و N^- بیس (سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین و N^+ بیس (۴- متوکسی سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین، درصد های بازدارندگی نیز افزایش می یابد. گفتنی است که بازده بازدارندگی شیف باز N^+ و N^- بیس (۴- متوکسی سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین بیش تر از

محاسبه شد. شیب خطوط تافل با شیب آندی β_a و شیب کاتدی β_c نشان داده شده است. با افزایش غلظت بازدارنده، دانسیته جریان کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به آرامی به سمت مقادیر مثبت میل کرده و راندمان افزایش یافته است. تغییر در شیب های خطوط آندی و کاتدی نشان می دهد که بازدارنده بالا از نوع مختلط می باشد.

هرچه سطح ملکول یا به بیان دیگر، سطح فلز اشغال شده با بازدارنده بیش تر باشد، بازدارندگی بیش تر خواهد شد که برای بازدارنده های N^+ و N^- بیس (سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین و N^+ و N^- بیس (۴- متوکسی سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین به ترتیب در بیش ترین غلظت دو بازدارنده ۸۸٪ و ۹۵٪ اندازه گیری شد (شکل ۵).

برای شیف باز N^+ و N^- بیس (۴- متوکسی سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین در غلظت ppm ۲۵ نسبت به نمونه شاهد درصد بازدارندگی در حدود ۷۵ درصد حاصل گردید. با افزایش غلظت به ppm ۵۰ درصد بازدارندگی به ۹۲ درصد، و هم چنین، با افزایش غلظت به ppm ۱۰۰ درصد بازدارندگی به ۹۴ درصد و در آخر با افزایش غلظت به ppm ۱۵۰ درصد بازدارندگی به ۹۵ درصد افزایش یافت.

همان گونه که از منحنی های پلاریزاسیون شکل های ۳ و ۴ مشاهده می شود، افزایش غلظت ممانعت کننده ها باعث جابه جایی منحنی های پلاریزاسیون به سمت چپ شده و در نتیجه، باعث کاهش جریان خوردگی شده است به گونه ای که افزایش غلظت ممانعت کننده تا ppm ۱۵۰ باعث افزایش راندمان بازدارندگی تا ۹۵ درصد می شود.

امپدانس

منحنی های نایکوئیست در روش امپدانس برای الکترو مس شاهد و الکترو مس پوشیده شده با فیلم های لایه نازک خود مجموعه ساز N^+ و N^- بیس (سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین و N^+ و N^- بیس (۴- متوکسی سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین نیز به وسیله دستگاه پتانسیو استات بدست می آید. شکل های ۶ و ۷

^۱ -Double layer

ایزوترم لانگمویر تک لایه‌ها در دمای مورد بررسی بسیار به یک نزدیک می‌باشد که می‌توان نتیجه گرفت هر مولکول بازدارنده یک موقعیت جذبی روی سطح مس اشغال می‌کند و بر هم کنش خاصی بین گونه‌های خودمجموعه‌سازی شده روی سطح وجود ندارد (شکل‌های ۸ و ۹).

با استفاده از این نمودارها و با اعمال رابطه ۳، ثابت جذب و انرژی آزاد استاندارد جذب برای این دو بازدارنده تعیین شد (جدول ۵). اگر قدر مطلق انرژی آزاد استاندارد جذب از ۲۰ (kJ/mol) کم‌تر باشد، جذب فیزیکی است و اگر قدر مطلق انرژی آزاد نزدیک به ۴۰ (kJ/mol) باشد، جذب شیمیایی است [۱۲]. با توجه به نتایج جدول ۵ مقادیر منفی انرژی آزاد جذب ΔG°_{ads} نشان می‌دهد که فرآیند جذب خود به خودی است و ثابت جذب K_{ads} بیان‌گر بر هم کنش قوی و پایداری لایه‌های جذبی روی سطح مس است. جذب هر دو بازدارنده بیش‌تر از نوع شیمیایی می‌باشد [۱۳].

نتیجه‌گیری

۱- دو شیف باز به گونه موفقیت آمیزی به صورت لایه نازک خود مجموعه ساز روی سطح الکتروود مس اعمال شده است.

۲- هر دو بازدارنده استعداد بازدارندگی نسبتاً خوبی دارا می‌باشند و با افزایش غلظت بازدارنده، راندمان بازدارندگی نیز افزایش می‌یابد.

۳- افزایش غلظت بازدارنده موجب بهبود جذب بازدارنده روی سطح، پوشانندگی بهتر بر سطح و افزایش مقاومت انتقال بار می‌گردد.

۴- هر دو شیف باز به صورت یک بازدارنده مختلط (آندی و کاتدی) عمل می‌کنند.

۵- مقادیر منفی انرژی آزاد جذب ΔG°_{ads} نشان می‌دهد که فرآیند جذب خود به خودی است و ثابت جذب K_{ads} بیان‌گر این است که جذب عمدتاً از نوع شیمیایی می‌باشد. ۶- فرآیند جذب هر دو بازدارنده روی سطح از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند.

شیف باز N° و N° - بیس (سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین می‌باشد.

ایزوترم جذب

انواع ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب رابطه بین غلظت بازدارنده روی سطح و در توده محلول را نشان می‌دهند و با استفاده از آن‌ها می‌توان به قدرت جذب بازدارنده در سطح و در نتیجه قدرت بازدارندگی آن پی برد. ایزوترم‌های جذب سطحی زیادی برای جذب بازدارنده‌ها ارایه شده است که از بین ایزوترم‌های رایج می‌توان ایزوترم‌های لانگمویر، تمکین و فرامکین را نام برد که در این پژوهش ایزوترم لانگمویر بررسی شد.

ایزوترم لانگمویر

در این ایزوترم فرض شده است که تک لایه‌های جذب شده هیچ‌گونه بر هم کنشی با یکدیگر ندارند و سطح یکنواخت و هموژن می‌باشد. بیان ریاضی این ایزوترم به صورت زیر می‌باشد [۱۰]:

$$C/\theta = 1/K_{ads} + C \quad (2)$$

که در آن K_{ads} ثابت جذب، θ درجه پوشانندگی سطح و C غلظت بازدارنده می‌باشد.

بدین ترتیب از رسم منحنی تغییرات C/θ بر حسب C می‌توان به نوع ایزوترم جذب پی برد. اگر شیب این خط واحد باشد نوع ایزوترم لانگمویر است و هرگونه انحراف از مقدار واحد، مربوط به جذب بازدارنده‌ها بر روی مکان‌های متفاوت می‌باشد.

افزون بر این، رابطه ۳ ثابت جذب و انرژی آزاد استاندارد جذب به صورت زیر است [۱۱]:

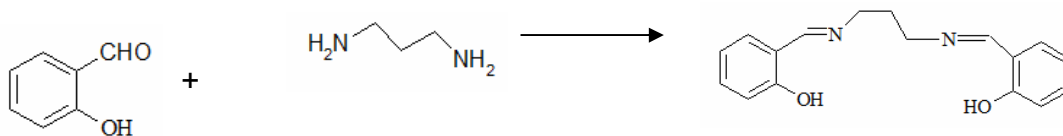
$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp [-\Delta G^{\circ}_{ads} / R.T] \quad (3)$$

ΔG°_{ads} انرژی آزاد استاندارد جذب، R ثابت برابر با $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ و T دما بر حسب کلون برابر با ۲۹۸ کلون (دمای اتاق). نتایج نشان می‌دهد که رابطه C و C/θ کاملاً خطی است و جذب هر دو بازدارنده بر روی سطح مس از ایزوترم لانگمویر پیروی کرد. شیب خط

References

- 1- V.S. Sastri, "Corrosion Inhibitor", John Wiley and Sons, New York, (1998).
- 2- H.Y. Ma, C. Yang, S.H. Chen, Y.L. Jiao, S.X. Huang, D.G. Li, and J.L. Luo, *Electrochimica Acta*, "Electrochemical Investigation of Dynamic Interfacial Processes at 1-Octadecanethiol-Modified Copper Electrodes in Halide-Containing Solutions", Article in Press, 2003.
- 3- H. Shokry, M. Yuasa, I. Sekine, R.M. Issa, H.Y. El-Baradie, and G.K. Gomma, *Corrosion Science*, "Corrosion Inhibition of Mild Steel by Schiff Base Compounds in Various Aqueous Solutions", vol. 40, No. 12, 1998, pp. 2173-2186.
- 4- M.R. Arshadi, M.G. Hosseini, and M. Ghorbani, *British Corrosion Journal*, "Inhibition Effect of 3,5 Bis (2-Pyridil) 4-Amino 1,2,4 Triazole and 1-10 Phenantrolin on Corrosion of Mild Steel in Acid Solutions " vol.37, No. 1, 2002, pp. 76-80.
- 5- Y.K. Agrawal, J.D. Talati, M.D. Shah, and M.N. Desai, *Corrosion Science*, "Schiff Bases of Ethylenediamine as Corrosion Inhibitors of Zinc in Sulphuric Acid " 2004.
- 6- Y. Feng, et al, *Journal of Electrochemical Society*, "Corrosion Protection of Copper by a Self-Assembled Monolayer of Alkanethiol", vol.144, No.1, 1997, pp. 55-63.
- 7- Z. Quan, Ch, Shenhao. Li, Ying. Cui, Xuegui. *Corrosion Science*, "Adsorption Behaviour of Schiff Base and Corrosion Protection of Resulting Films to Copper Substrate "vol. 44, 2002, pp. 703-715.
- 8- Z. Quan, and S. Chen, *Corrosion Science*, "Protection of Copper Corrosion by Modification of Self-Assembled Films of Schiff Bases with Alkanethiol", vol. 43, 2001, pp. 1071-1080.
- 9- S.K. Shukla, A.K. Singh, I. Ahamad, and M.A. Quraishi, "Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", *Materials Letters*, vol. 63, Issues 9-10, 2009, pp. 819-822.
- 10- E. Bayol, K. Kayakırlmaz, and M. Erbil, "The Inhibitive Effect of hexamethylenetetramine on the Acid corrosion of Steel", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 104, Issue 1, 2007, pp. 74-82
- 11- M.G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, and T. Shahrabi, "Protection of Mild Steel Corrosion with Schiff Bases in 0.5 M H₂SO₄ Solution", *Electrochimica Acta*, vol. 52, Issue 11, 2007, pp. 3680-3685.
- ۱۲- م.حیدری و م.جاویدی، مطالعه الکتروشیمیایی بازدارندگی یکی از مشتقات ایمیدازولین بر خوردگی CO₂ فولاد ساده کربنی و اثر یون های ید بر عملکرد آن، مجله مواد نوین/جلد ۲/شماره ۲/زمستان ۱۳۹۰.
- 13- L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, and M. Lagrenée, "The Inhibition Action of 3,6-Bis(2-Methoxyphenyl)-1,2-Dihydro-1,2,4,5-Tetrazine on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media", *Corrosion Science*, vol. 42, Issue 4, 2000, pp. 703-719.

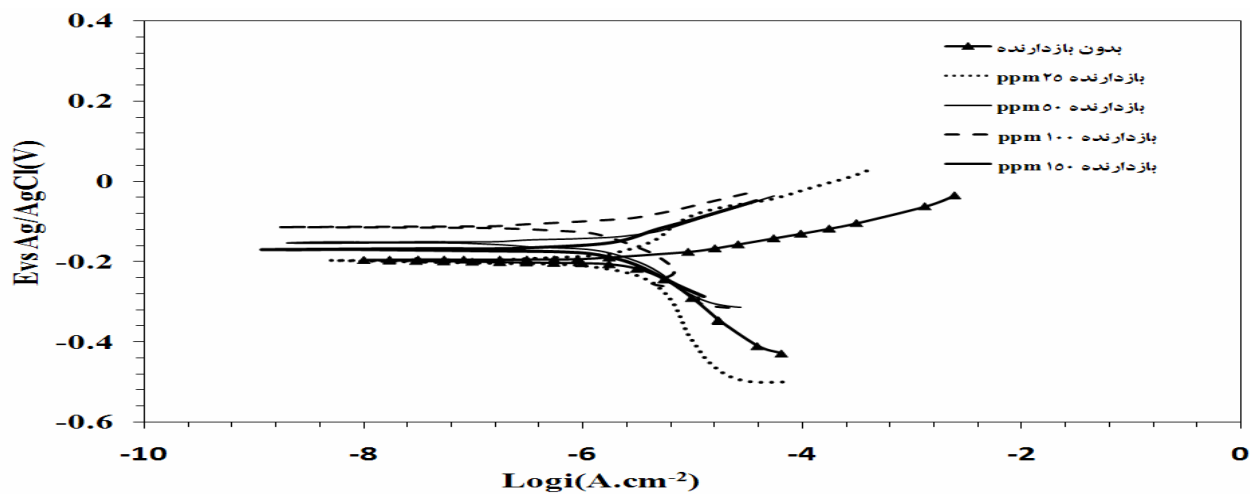
پیوست‌ها



شکل ۱- واکنش تهیه شیف باز ۱



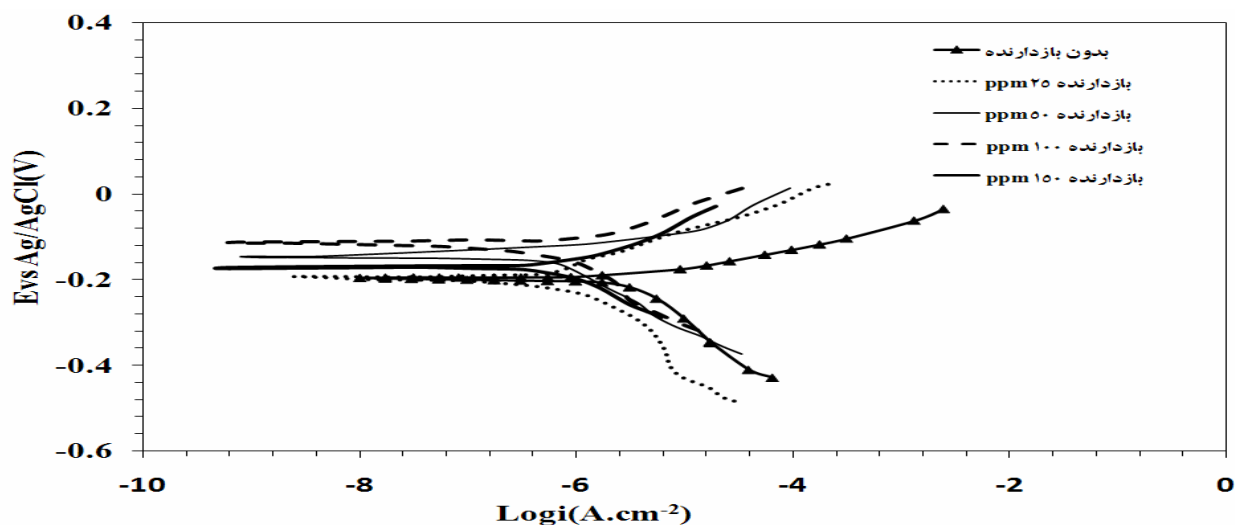
شکل ۲- واکنش تهیه شیف باز ۲



شکل ۳- منحنی تافل در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار در غیاب و حضور غلظت‌های گوناگون بازدارنده ۱

جدول ۱- پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی مانند پتانسیل خوردگی، شیب های آندی و کاتدی و دانسیته جریان خوردگی بدست آمده از برون یابی خطوط آندی و کاتدی تافل در پتانسیل خوردگی برای شیف باز ۱.

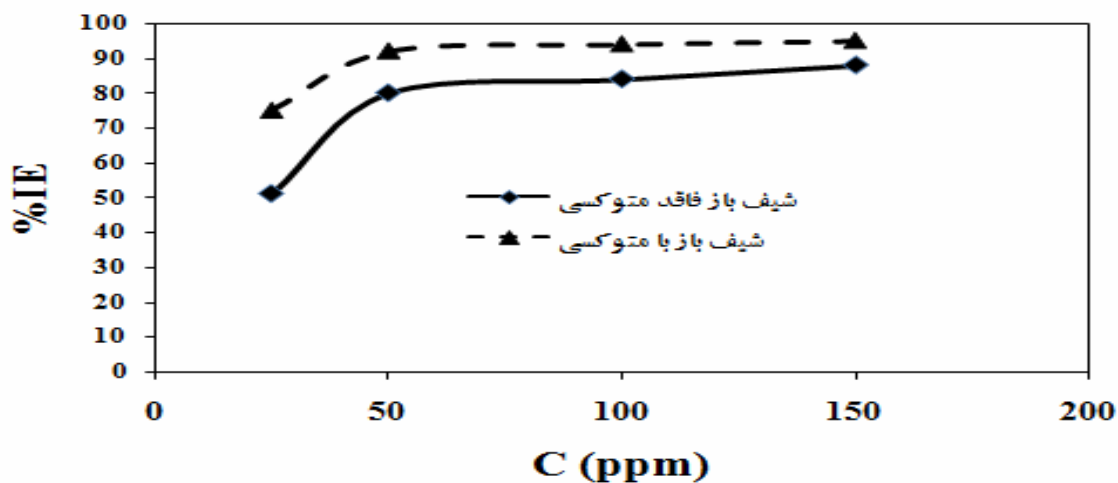
| | C(ppm) | i_{corr} (μA cm^{-2}) | $-E_{corr}$ (mV) | β_a (mV $decade^{-1}$) | β_c (mV $decade^{-1}$) | θ | η (%) |
|---|--------|--|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------|------------|
| نمونه شاهد(بدون بازدارنده) | ۰ | 0.01009 | 196 | 95 | 89 | | |
| شیفت باز N و N' - بیس (سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین | 25 | 0.00495 | 197 | 125 | 97 | 0.51 | 51 |
| | 50 | 0.00201 | 153 | 72 | 85 | 0.80 | 80 |
| | ۱۰۰ | 0.00166 | 114 | 98 | 102 | ۷۶۰. | ۴۸ |
| | 50۱ | 0.00118 | 170 | 57 | 65 | 0.88 | ۸۸ |



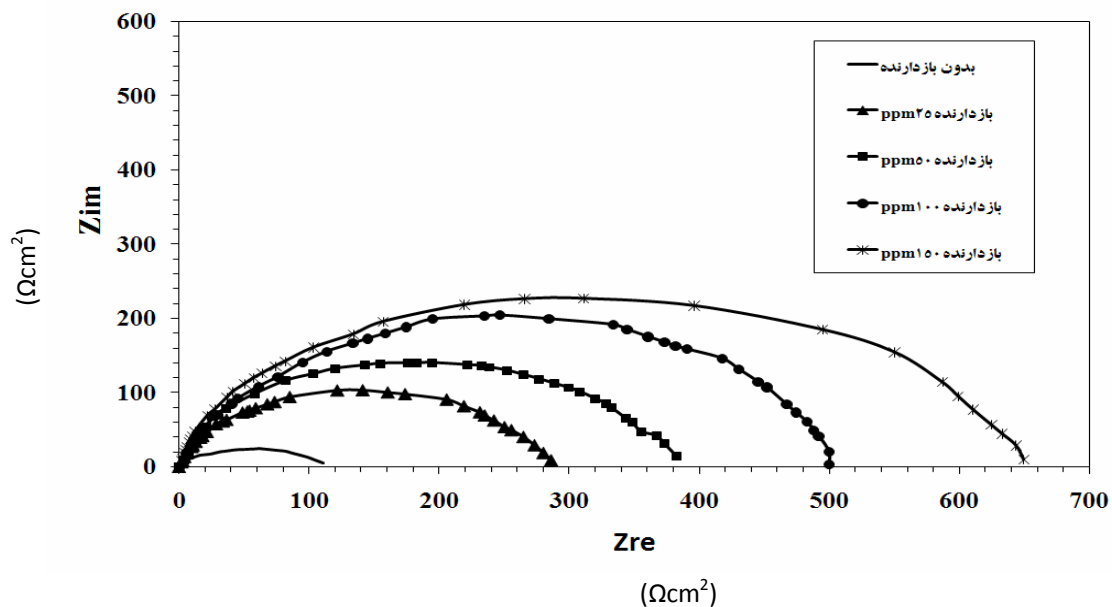
شکل ۴- منحنی تافل در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار در غیاب و حضور غلظت های گوناگون بازدارنده ۲

جدول ۲- پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی مانند پتانسیل خوردگی، شیب‌های آندی و کاتدی و دانسیته جریان خوردگی بدست آمده از برون یابی خطوط آندی و کاتدی تافل در پتانسیل خوردگی برای شیف باز ۲

| | C(ppm) | i_{corr} (μA cm^{-2}) | $-E_{corr}$ (mv) | β_a (mV $decade^{-1}$) | β_c (mV $decade^{-1}$) | θ | η (%) |
|---|--------|--|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------|------------|
| نمونه شاهد(بدون بازدارنده) | | 0.01009 | 196 | 95 | 89 | | |
| شیف باز N و N' - بیس (۴- متوکسی سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین | ۲۵ | 0.00248 | 192 | 104 | 76 | 0.75 | ۷۵ |
| | ۵۰ | 0.00079 | 146 | 66 | 95 | 0.92 | ۹۲ |
| | ۱۰۰ | 0.00060 | 110 | 40 | 68 | 0.94 | ۹۴ |
| | ۱۵۰ | 0.00048 | 173 | 85 | 124 | 0.95 | ۹۵ |



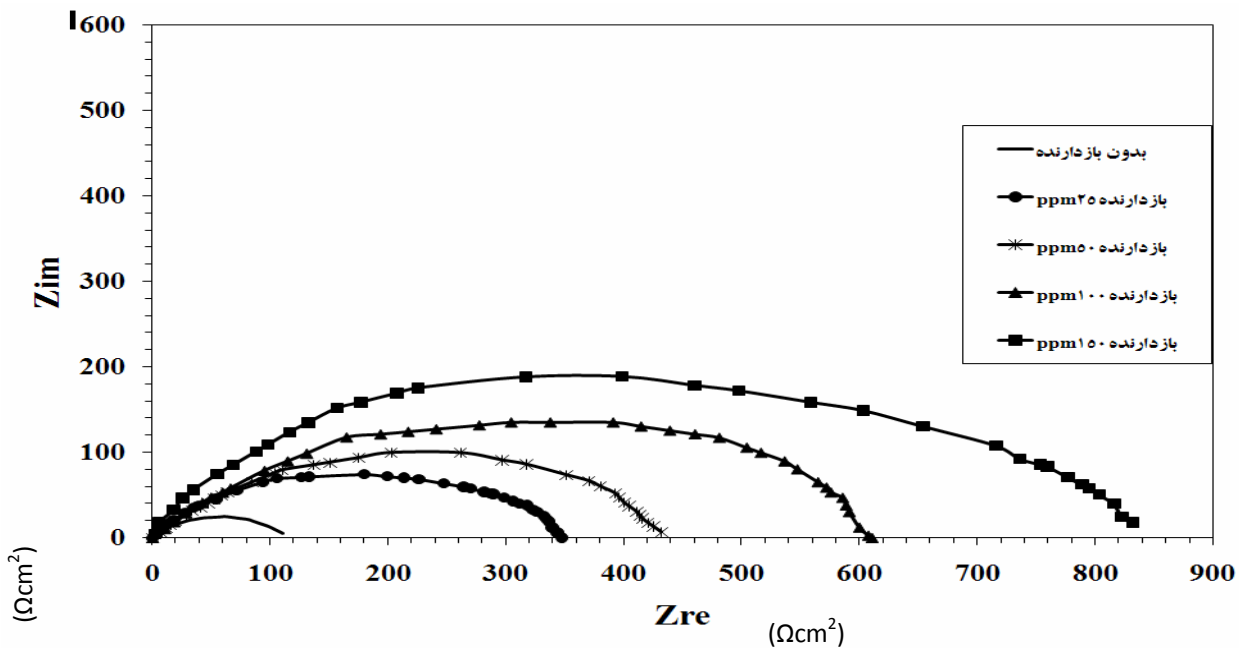
شکل ۵- تغییرات بازده بازدارندگی دو شیف باز ۲ بر حسب غلظت بازدارنده



شکل ۶- منحنی های نایکوئیست نمونه مس شاهد و مس پوشیده شده با فیلم لایه نازک خودمجموعه ساز از محلول در غلظت های گوناگون بازدارنده ۱.

جدول ۳- نتایج بدست آمده از منحنی های نایکوئیست نمونه مس شاهد و مس پوشیده شده با فیلم لایه نازک خودمجموعه ساز از محلول در غلظت های گوناگون بازدارنده ۱.

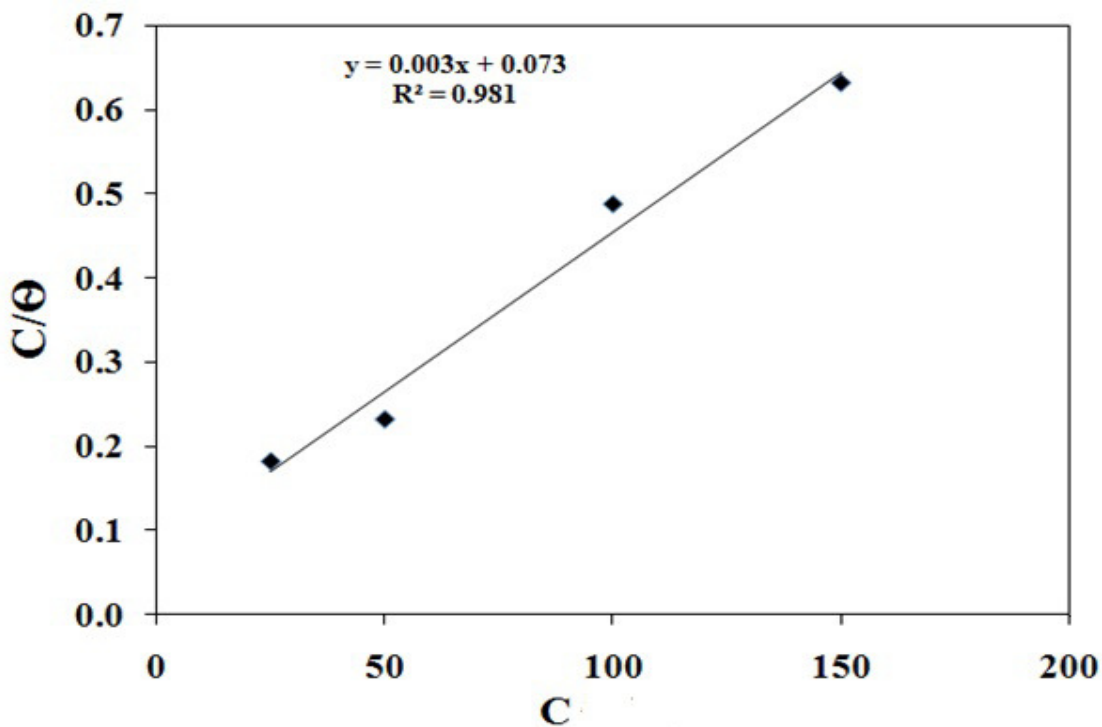
| | C(ppm) | R_0 (Ωcm^2) | R_t (Ωcm^2) | θ | $\eta_c(\%)$ |
|--|--------|-------------------------|-------------------------|----------|--------------|
| اسید | - | 118.63 | - | - | - |
| N و N'- بیس (سالیسیدین) ۱ و ۳- پروپان دی آمین | 25 | 118.63 | 285.69 | 0.58 | 58 |
| | 50 | 118.63 | 382.74 | 0.69 | 69 |
| | 100 | 118.63 | 499.62 | 0.76 | 76 |
| | 150 | 118.63 | 649.51 | 0.82 | 82 |



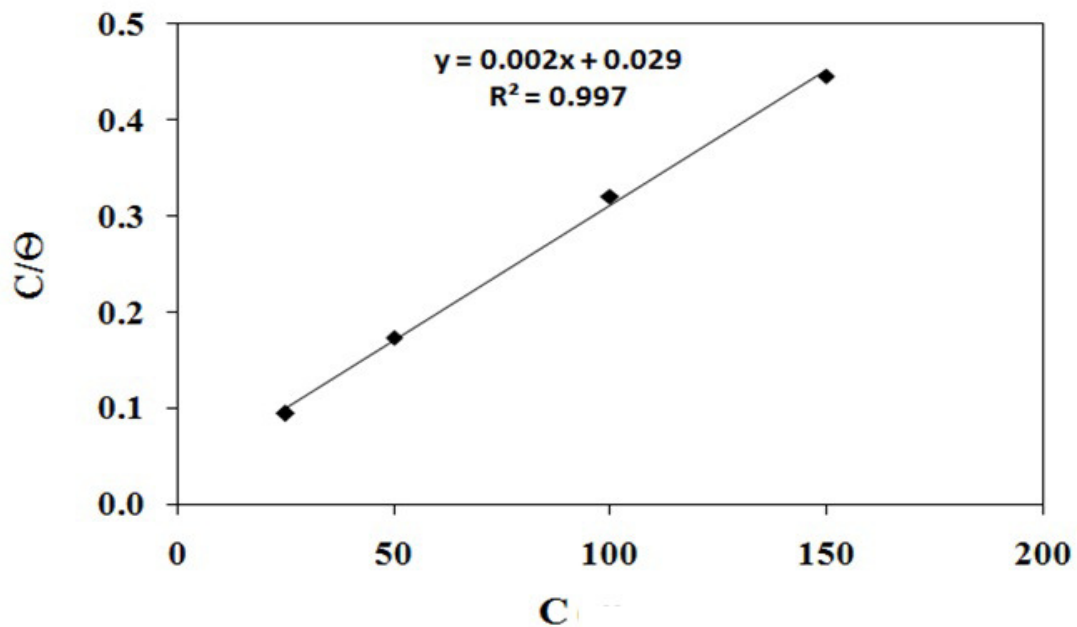
شکل ۷- منحنی‌های نایکوئیست نمونه مس شاهد و مس پوشیده شده با فیلم لایه نازک خودمجموعه ساز از محلول در غلظت‌های گوناگون بازدارنده ۲.

جدول ۴- نتایج بدست آمده از منحنی‌های نایکوئیست نمونه مس شاهد و مس پوشیده شده با فیلم لایه نازک خودمجموعه ساز از محلول در غلظت‌های گوناگون بازدارنده ۲.

| | C(ppm) | $R_0 (\Omega\text{cm}^2)$ | $R_t (\Omega\text{cm}^2)$ | θ | $\eta(\%)$ |
|---|--------|---------------------------|---------------------------|----------|------------|
| اسید | - | 118.63 | - | - | - |
| N و N' - بیس (۴- متوکسی سالیسین) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین | 25 | 118.63 | 346.89 | 0.66 | 66 |
| | 50 | 118.63 | 432.37 | 0.73 | 73 |
| | 100 | 118.63 | 610.45 | 0.81 | 81 |
| | 150 | 118.63 | 831.77 | 0.86 | 86 |



شکل ۸- ایزوترم لانگمویر برای جذب شیف باز ۱ روی سطح مس.



شکل ۹- ایزوترم لانگمویر برای جذب شیف باز ۲ بر روی سطح مس.

جدول ۵- ثابت جذب و انرژی آزاد استاندارد جذب برای دو شیفت بازو ۲

| انرژی آزاد استاندارد جذب (ΔG°_{ads} (kJ/mol) | ثابت جذب K_{ads} | بازدارنده |
|--|--------------------|--|
| -۲۸/۵۹۸ | ۱۸۵۶ | N' و N - بیس (سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین |
| -۲۹/۶۴۲ | ۲۸۲۹ | N' و N - بیس (۴- متوکسی سالیسیدن) ۱ و ۳ - پروپان دی آمین |

