

بررسی بازاریابی ۲ - مرکاپتوبنزواکسازول و ۲ - آمینوبنزواکسازول، روی فولاد API 5L X60 در محیط خوردگی شیرین

احمد زمانی قراقوشی^۱، ناصر اسماعیلی^{۲*}، اسماعیل اکبری نژاد^۳، جابر نشاطی^۴

^۱ دانشجوی دکترا، تهران

^۲ استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

^۳ استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

^۴ دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

* نویسنده مسئول: Esmailin@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۲۵

چکیده

در این تحقیق بررسی کنترل خوردگی شیرین فولاد API 5L X60 بوسیله مواد ۲ - مرکاپتوبنزواکسازول (2MBO) و ۲ - آمینوبنزواکسازول (2ABI) بعنوان بازدارنده خوردگی در محیط الکترولیت دارای کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی و اشباع از گاز دی اکسید کربن با استفاده از روش «پراب کلورین روبشی» بعنوان روش جدید در مطالعه عملکرد و تاثیر بازدارنده بر روی پتانسیل سطح فولاد و همچنین روش های کاهش وزن، پلاریزاسیون، طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. این بررسی در دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ سانتی گراد، مشابه شرایط دمایی فرایندهای پالایشی و در غلظت های ۴۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰ ppm از این بازدارنده ها و در حالت ساکن صورت پذیرفته است. ماده ۲ - مرکاپتوبنزواکسازول با تشکیل یک لایه بر روی سطح API 5L X60 بعنوان بازدارنده ای با بازدهی ۹۵، ۹۰ و ۸۳/۸ درصد به ترتیب در آزمایش های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون و کاهش وزن دارای نتایج رضایت بخشی در کنترل خوردگی شیرین در غلظت ۴۰۰ ppm و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد می باشد. ایزوترم ها، گویای جذب شیمیایی و فیزیکی همزمان این ماده و طی یک فرایند گرماگیر و خودبه خودی می باشد که از مدل جذب ایزوترم لانگمویر نیز تبعیت می نماید. مطابق با نتایج آزمایش ها، ماده ۲ - مرکاپتوبنزواکسازول بصورت مختلط (بازدارنده آندی و کاتدی) عمل می نماید. افزایش دمای محیط آزمایش موجب کاهش قدرت بازدارندگی این ماده می شود. براساس نتایج آزمایش «پراب کلورین روبشی» با جذب این ماده بر روی نمونه فلز API 5L X60، پتانسیل سطح و تبعاً تابع کار فرآیند جدایش الکترون از اتم های سطح فلز، افزایش می یابد. با افزایش تابع کار، روند خوردگی شدت کم می شود. نقشه پتانسیل سطح حاصل از روش SKP، در تعیین میزان پوشاندگی سطح توسط بازدارنده و بررسی وجود خوردگی های موضعی موثر می باشد. بر اساس نتایج آزمایش های کاهش وزن ماده ۲ - بنزواکسازول بدلیل وجود شاخه آمینی در ساختار مولکولی آن توان بازدارندگی مناسب بر روی خوردگی API 5L X60 در محیط خوردگی شیرین را دارا نمی باشد.

کلمات کلیدی: خوردگی شیرین، بازدارنده خوردگی، پلاریزاسیون، امپدانس، پراب کلورین روبشی، API 5L X60.

Investigation of Corrosion Inhibitive Effects of 2-Mercaptobenzoxazole and 2-Aminobenzimidazole on API-5L X60 in Sweet Corrosion Media

A. Zamani Gharaghooshi, N. Esmaeili*, E. Akbarinezhad, J. Neshati

Industrial Protection Division, Research Institute of Petroleum Industry(RIPI)

* Corresponding Author: Esmailin@ripi.ir

Submission: 2019, 05, 11 Acceptance: 2019, 09, 16

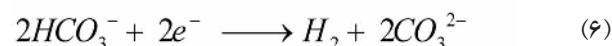
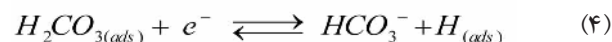
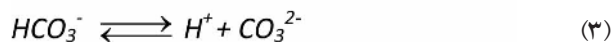
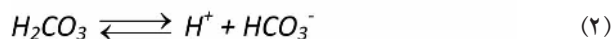
Abstract

CO₂ corrosion controlling was surveyed on carbon steel (API-5L X60) in NaCl 3.5 % (wt.) Solution saturated with CO₂ by 2-Mercaptobenzoxazole (2MBO) and 2-Aminobenzimidazole (2ABI). Inhibition effects of these compounds were investigated by Scanning Kelvin Probe (SKP) as a new method and other techniques include; Weight loss, Potentiodynamic polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in 50, 100, 200, 300 and 400 ppm concentration at 25, 40 and 60 °C in static condition. Weight loss results did not confirm effective efficiency for 2-Aminobenzimidazole as corrosion inhibitor on API-5L X60 in CO₂ media but all tests results revealed 2-Mercaptobenzoxazole acts as an effective inhibitor in this media on API-5L X60. The highest inhibition efficiency of 95%, 90% and 83.8% was obtained according to EIS, Potentiodynamic polarization and Weight loss tests, respectively at the concentration of 400ppm and 25°C. Adsorption isotherms of 2-Mercaptobenzoxazole showed physical and chemical adsorption process takes place on API-5LX60 surface. 2-Mercaptobenzoxazole adsorption obeys Langmuir isotherm model and affects on anodic and cathodic processes on metal surface so it's performance is known as a mixed type inhibitor. Increasing of media temperature has reductive effect on 2-Mercaptobenzoxazole efficiency. Results of Scanning Kelvin Probe tests revealed surface potential of API-5L X60 is increased by 2-Mercaptobenzoxazole molecules that form a film on metal surface. This phenomena confirms that adsorption of 2-Mercaptobenzoxazole, more over the cathodic reactions, limits the metal surface affinity for anodic reactions of Fe atoms. Local corrosion potential on specimen surface was surveyed by use of surface potential maps (SKP map).

Keywords: Sweet Corrosion, Corrosion Inhibitor, Potentiodynamic, Scanning Kelvin Probe, Electrochemical Impedance Spectroscopy, API 5L X60.

۱ - مقدمه

دی اکسیدکربن در فرآیندهای پالایشی نفت و گاز و انتقال مواد هیدروکربوری بعنوان محصول جانبی و همچنین در فرآیندهای جمع آوری و ذخیره کربن به عنوان ماده محوری حضور دارد [۴-۱]. حدود ۰/۲ درصد از مولکولهای دی اکسیدکربن محلول در آب از طریق واکنش (۱) به اسید کربنیک تبدیل می گردد [۵]. منطبق با واکنش های ۲ و ۳ اسید کربنیک تفکیک گردیده و اسیدپته الکترولیت را به محدود ۳/۵ تا ۴ کاهش می دهد [۶]. شکل هیدراته دی اکسیدکربن یا همان اسید کربنیک (H_2CO_3) بعنوان یک ماده خورنده شناخته شده و این نوع خوردگی بعنوان خوردگی شیرین معرفی می گردد اسید کربنیک از طریق واکنش های ۱، ۲ و ۳ با گونه های کربنات، بی کربنات و دی اکسید کربن در تعادل است و غالب بودن هر کدام از آنها به pH محلول بستگی دارد. اما در حضور آهن واکنش اکسیداسیون واحیا اتفاق می افتد و گاز هیدروژن آزاد و خوردگی (اتم آهن به یون های آهن تبدیل می شود) رخ می دهد [۲].



ثابت تفکیک واکنش های ۲ و ۳ بسیار کم بوده [۷] و تاثیر مخرب خوردگی این اسید را نمی توان تنها در اسیدپته حاصل از واکنش های ۲ و ۳ جستجو کرد. پژوهشگران در جهت فهم علت خوردگی های شدید حاصل از محیط دارای اسید کربنیک مکانیسم های مختلفی از قبیل؛ پاتس، نسج و ... پیشنهاد نموده اند. مکانیسم های مذکور در واکنش های پیشنهادی ۴ تا ۷ تجمع گردیده و بعنوان مکانیسم خوردگی شیرین معرفی می گردد [۸] و ۹. اسید کربنیک که دارای قدرت ضعیف اسیدی می باشد [۱۰] و ۱۱] با واکنش احیاء (واکنش ۴) به بیکربنات تبدیل گردیده و سپس با احیاء بی کربنات از طریق واکنش (۶) به بنیان اسید، یعنی کربنات تبدیل می شود. واکنش های معمول آهن در این خوردگی که منبع تامین الکترون های مورد نیاز واکنش های ۴، ۵ و ۶ می باشد

مطابق واکنش (۷) صورت می گیرد [۸، ۱۲]. در واقع در این مکانیسم ها اثرات مخرب این خوردگی علی رغم میزان کم تفکیک اسید کربنیک در آب (واکنش های ۲ و ۳)، به واکنش های ۴ و ۶ یعنی احیاء مستقیم اسید کربنیک و بی کربنات مربوط می گردد [۱۳]. این واکنش ها در صورت عدم تامین الکترون مورد نیاز جهت احیاء که معمولاً از سوی فرایند اکسیداسیون آهن می باشد کند خواهند شد. خوردگی شیرین دارای تاثیرات مخرب بر روی فولاد کربنی می باشد بنابراین با کنترل این خوردگی کلیه خطرهای مربوط به آن در تجهیزات و تاسیسات نیز کنترل و جلوگیری می گردد [۲، ۱۴]. برای این منظور، استفاده از بازدارنده ها بعنوان یک روش موثر برای مدیریت خطرهای مربوط به این خوردگی رایج و مورد استفاده در صنعت می باشد [۱۵ و ۱۶]. بازدارنده های تشکیل دهنده لایه محافظ بر روی سطح فلز، مانع دستیابی عوامل خورنده از جمله اسید کربنیک به سطح فلز غوطه ور در محلول گردیده و اکسیداسیون آهن که منبع تامین الکترون در واکنش های فوق می باشد بوسیله این لایه کنترل می گردد.

خوردگی شیرین بدلیل تشکیل پوسته کربنات آهن بر روی سطح فولاد، دارایی عملکرد متفاوت بر روی سطح فلز نسبت به محیط های اسیدی دیگر از جمله اسید کلریدریک، اسید سولفوریک و اسید فسفریک می باشد [۱۷ و ۱۸]. این پوسته در دمای حدود ۸۰ درجه سانتی گراد می تواند با رسوب بر روی سطح فولاد، خوردگی آنرا کاهش دهد [۱۹]. ولی در دماهایی که فرآیندهای پالایشی صورت می گیرد شروع تشکیل پوسته بر روی سطح فولاد، تراکم و چسبندگی پوسته تشکیل شده تابع عوامل مختلفی از جمله pH، دما، زمان، درصد عنصر کربن فولاد، فاز پرلیت و ... می باشد [۲۰-۲۳]. این پوسته بدلیل تفاوت پتانسیل الکتریکی آن در صورتی که یکپارچه و متراکم سطح را پوشانده باشد می تواند در بروز خوردگی موضعی، خود موثر باشد. در پژوهش های پیشین مشتقات مختلف از ماده ایمیدازول بعنوان بازدارنده خوردگی در محیط های مختلف اسیدی و بسترهای فلزی مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. مواد شامل مشتقات؛ آزول [۲۴ و ۲۵]، بنزوازول [۲۶]، بنزوایمیدازول [۱۵، ۳۱-۲۷]، آمینوتیوازول [۳۲]، تیزازول [۳۰]، ایمیدازول [۳۳] و اکسازول [۲۹] می باشد. همچنین آزمایش های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون و کاهش وزن بعنوان روش های مرسوم علمی در مطالعه اثرات و رفتار بازدارنده ها مورد استفاده قرار گرفته است [۲۸، ۳۶-۳۳]. علاوه بر روش های مذکور روش پراب کلون که جهت مطالعه پتانسیل سطح و تابع کار استفاده می گردد [۳۷ و ۳۸] می تواند بعنوان یک روش جدید جهت استفاده در مطالعه تاثیر جذب

جهت حصول اطمینان از تکرارپذیر بودن نتایج هر آزمایش حداقل سه مرتبه انجام گرفته است.

۲-۱ - کاهش وزن

در آزمایش کاهش وزن کوپن‌ها در محلول آزمایش به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر مطابق با استاندارد ASTM G31 [۴۰] بمدت ۷ روز در سه دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور گردیدند [۴۰]. کوپن‌ها قبل از غوطه‌وری وزن و بعد از مدت آزمایش شستشو و خشک گردیده و مجدداً مورد اندازه‌گیری وزن قرار گرفتند. ترازوی مورد استفاده جهت توزین دارای دقت ۰/۱ میلی گرم بود.

۲-۲ - آزمایش‌های الکتروشیمیایی

آزمایش‌های پلاریزاسیون و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه پتانسیو/گالوانواستات اتولب مدل 302N که مجهز به نسخه ۱/۱۱ از نرم‌افزار Nova و دارای سل الکتروشیمیایی سه الکتروده بود صورت گرفت. الکتروده کالومل اشباع بعنوان الکتروده مرجع، الکتروده گرافیت بعنوان الکتروده کمکی و نمونه فلزی تهیه شده از فولاد API 5L X60 بعنوان الکتروده کار مورد استفاده قرار گرفت.

بررسی پلاریزاسیون و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد در الکترولیت با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر که بصورت پیوسته گاز دی‌اکسیدکربن به آن دمیده می‌شد انجام گرفت. اندازه‌گیری‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱mHz تا ۱۰۰KHz و دامنه اغتشاش ۱۰ میلی‌ولت در حالت پتانسیل مدار باز انجام گرفت. آزمایش‌های پلاریزاسیون تافلی در محدوده پتانسیل ۲۵۰-۲۵ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت روبش ۰/۱ میلی‌ولت بر ثانیه انجام گرفت.

نمونه‌های فلزی در محلول آزمایش اشباع از گاز دی‌اکسیدکربن غوطه‌ور گردیده و سپس آزمایش امپدانس شروع و در مدت زمان ۴ ساعت داده‌های امپدانس تا تثبیت مقدار مقاومت‌ها بصورت منظم در هر نیم ساعت ثبت شد. بعد از تثبیت نتایج این روش که حاکی از تکمیل فرایند جذب ماده بازدارنده می‌باشد آزمایش پلاریزاسیون تافل نیز بر روی نمونه‌های غوطه‌ور صورت گرفت.

۲-۳ - پراب کلورین روبشی

نمونه‌های فلزی مورد نیاز جهت آزمایش پراب کلورین روبشی مشابه آزمایش طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی آماده‌سازی سطح گردیده و بمدت ۴ ساعت در محلول آزمایش غوطه‌ور شدند.

بازدارنده‌ها روی سطح فلز مد نظر قرار گیرد. در خوردگی شیرین تشکیل پوسته کربناتی بر روی سطح فلز (واکنش ۷) می‌تواند بر میزان جذب بازدارنده‌ها و عملکرد آنها در کاهش نرخ خوردگی تاثیر گذار باشد بعبارتی پژوهش در خصوص نحوه عملکرد بازدارنده‌ها (آزول‌ها) در محیط خوردگی شیرین روی فولاد کربنی ضروری می‌باشد. از طرفی بررسی عملکرد مواد با پایه آزول‌ها بعنوان بازدارنده خوردگی شیرین روی فولاد کربنی که مورد استفاده در ساخت تاسیسات پالایشی و خطوط انتقال مواد هیدروکربوری مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌تواند کمک شایانی بر کاهش خسارات مالی و خطرات ناشی از خوردگی شیرین در محدوده دمای فرایندهای پالایشی این تاسیسات نماید. [۳۹، ۳]. در این پژوهش تاثیر بازدارندگی دو ماده از مشتقات مولکول ایمیدازول بر روی فولاد API 5L X60 در خوردگی گاز دی اکسیدکربن در الکترولیت دارای کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی در دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از روش‌های کاهش وزن، پلاریزاسیون، طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و پراب کلورین روبشی مطالعه و بررسی شده است.

۲- مواد و روش‌ها

الکتروده آزمایش‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون به شکل استوانه با ابعاد ۵×۱۵ میلی‌متر و آزمایش‌های کاهش وزن به شکل کوپن‌های نواری به ابعاد ۲×۵×۱۰۰ میلی‌متر از لوله‌های فولادی API 5L X60 بدون درز با ترکیب درصد عناصر شامل؛ حداکثر درصد وزنی از تیتانیوم، گوگرد، فسفر، منگنز و کربن به ترتیب ۰/۰۴، ۰/۰۳۰، ۰/۰۳۰، ۰/۰۳۰ و ۰/۲۸ و بقیه که از عنصر آهن می‌باشد تهیه گردید. کوپن‌ها تا سطح Sa 3 مطابق با استاندارد SSPC VIS 1 با استفاده از روش سندبلاست و الکترودها با استفاده از سمباده کاربید سیلیکون در سه مرحله ۳۰۰، ۶۰۰ و ۱۲۰۰ تا حد سطح آینه‌ای شکل، آماده‌سازی گردیدند. نمونه‌های فلزی با آب مقطر شستشو و با محلول استون چربی‌زدایی و سپس با گاز نیتروژن خشک شده و بلافاصله در محلول جهت انجام آزمایش مربوطه غوطه‌ور گردیدند.

محلول آب مقطر دارای ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم (تهیه شده از شرکت مرک) که با دمش مداوم گاز دی اکسیدکربن (با خلوص ۹۹/۹۴ درصد) به آن در طول زمان آزمایش اسیدیته محلول به مقدار ۳/۷۵ کاهش می‌یابد جهت آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین دو ماده ۲ - مرکاپتوبنزواکسازول و ۲ - آمینوبنزواکسازول از محصولات شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

فلز آزمایش در محیط بدون بازدارنده و در حضور بازدارنده می‌باشد. نتایج آزمایش کاهش وزن و راندمان ماده بازدارنده‌ها در جدول (۱) ارایه شده است. براساس این نتایج راندمان ماده ۲ - مرکاپتوبنزاوکسازول به ترتیب ۸/۸۳، ۲/۷۸ و ۸/۶۴ درصد در دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد در غلظت ۴۰۰ ppm می‌باشد این نتایج گویای عملکرد مناسب بازدارندگی خوردگی برای این ماده در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. لازم به ذکر است که آزمایش‌ها در غلظت بالاتر از این بازدارنده نیز صورت پذیرفت ولی با توجه به اینکه تفاوت چندانی در عملکرد بازدارنده در غلظت بالاتر ۴۰۰ ppm مشاهده نگردید لذا مقدار ۴۰۰ ppm بعنوان غلظت بهینه تعیین گردید. نتایج راندمان بازدارنده ۲ - مرکاپتوبنزاوکسازول (جدول ۱) نشان می‌دهد با افزایش غلظت بازدارنده از ۵۰ ppm به ۴۰۰ ppm نرخ خوردگی فلز آزمایش در محیط خوردگی شیرین کاهش می‌یابد.

مقدار نرخ خوردگی فولاد API 5L X60 در محلول بدون بازدارنده و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دمای ۲۵ سانتی‌گراد صرفاً ۳ mpy رشد داشته است. فولاد مورد آزمایش دارای عنصر کربن به میزان ۰/۱ درصد وزنی می‌باشد. این مقدار می‌تواند در شبکه بلوری فولاد در زمان انجماد، فاز پرلیت (کاربید آهن) را تشکیل دهد [۴۲] این فاز بعنوان کاتد در فرآیند خوردگی سطح آهن در محیط‌های شیرین عمل می‌نماید و در اکسیداسیون آهن و تشدید تولید کربنات آهن در محلول موثر می‌باشد [۴۳]. علاوه بر نقش این فاز در روند خوردگی فولاد کربنی، این فاز بعنوان بستر در فرآیند رسوب‌دهی کربنات آهن بر روی سطح عمل می‌نماید. کربنات آهن موجود در محلول خوردگی شیرین در محدوده دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد شروع به رسوب بر روی سطح نمونه آهن در حال خورده شدن می‌نماید. با طی مراحل واکنش

نمونه بعد از خارج شدن از محلول جهت حذف اثرات احتمالی کلرید سدیم موجود در محلول بر روی نتایج، در آب مقطر که بمدت دو ساعت با گاز نیتروژن، اکسیژن‌زدایی شده بود شستشو و با گاز نیتروژن خشک شدند. سپس نقشه‌های ولتا پتانسیل سطح مستطیلی شکل در مرکز نمونه‌های فلزی، شامل ۲۳۱ نقطه با استفاده از روش پراب کلون روبشی ترسیم گردید. اندازه‌گیری پتانسیل و ترسیم این نقشه‌ها با استفاده از دستگاه KP Technology 5050 با پله ۷۵۰ و در دو جهت بر روی نمونه صورت گرفت. آزمایش مذکور در فرکانس ارتعاش سوزن دستگاه اندازه‌گیری معادل ۸۱۰ هرتز و ارتفاع موج به اندازه ۷۰ میکرومتر صورت گرفت. این آزمایش در محفظه دستگاه با رطوبت و دمای محیط انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ - آزمایش کاهش وزن

اختلاف وزن کوبین‌های خوردگی قبل و بعد از غوطه‌وری محاسبه و با استفاده از رابطه (۱) نرخ خوردگی API 5L X60 در محلول مورد آزمایش محاسبه گردید [۴۱].

$$C.R. = \frac{697.5 \Delta W}{T} \quad (1)$$

در این رابطه ΔW مقدار کاهش وزن صورت گرفته طی فرایند غوطه‌وری و T زمان غوطه‌وری در واحد روز می‌باشد. دانسته فلز آزمایش و سطح فلز غوطه‌ور شده در مقدار ثابت رابطه (۵/۶۹۷) لحاظ شده است. راندمان بازدارنده مورد استفاده در آزمایش کاهش وزن (η) با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شده است [۴۱].

$$\eta = \frac{C.R._1 - C.R._2}{C.R._1} \times 100\% \quad (2)$$

در رابطه مذکور $C.R._1$ و $C.R._2$ به ترتیب نرخ خوردگی

جدول ۱ - نتایج آزمایش کاهش وزن و راندمان عملکرد بازدارنده‌های ۲MBO و ۲ABI بر روی خوردگی فلز API-5L-X60 در الکترولیت دارای ۳/۵ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز دی اکسید کربن در حضور و عدم حضور بازدارنده در سه دما

بازدارنده	دما (°C)	غلظت بازدارنده (ppm)					راندمان (در غلظت ۴۰۰ppm)
		۰	۵۰	۱۰۰	۲۰۰	۴۰۰	(%η)
2MBO	۲۵	۲۴	۹/۲۰	۵/۴۰	۳/۹۰	۳/۹۰	۸۳/۸
	۴۰	۳۲	۱۱/۰۶	۸/۰۴	۷/۰۰	۶/۹۸	۷۸/۲
	۶۰	۲۷	۱۳/۶۳	۱۲/۷۸	۱۱/۴۴	۱۰/۵۷	۶۴/۸
2ABI	۲۵	۲۴	۲۱	۱۸/۲۵	۱۲/۰۸	۷/۲۰	۷۰
	۴۰	۳۲	۲۴/۷	۲۳/۵۲	۲۱/۱۳	۱۵/۳۰	۵۲

شده است. بر اساس رفتار الکتریکی حاصل در نمودار نایکویست از جمله بروز حلقه‌هایی معکوس القایی مدار معادل الکتریکی برای هر حالت آزمایش پیش‌بینی گردید. با استفاده از این مدارهای معادل الکتریکی (شکل ۲)، داده‌های حاصل از آزمایش مذکور تطبیق و منحنی‌های نایکویست آنها ترسیم گردید. در این مدارها به ترتیب L و R_L عنصر القایی و مقاومت القایی مدار، R_s و R_{ct} مقاومت انتقال بار و مقاومت محلول، Q_{dl} عنصر فاز ثابت لایه دوگانه، R_{inh} و Q_{inh} نیز مقاومت و عنصر فاز ثابت ناشی از لایه بازدارنده می‌باشد. پارامترهای فوق‌الذکر حاصل از تطبیق داده‌های آزمایش با مدار معادله‌ای [۴۶] ارایه شده در شکل ۱ و در جدول شماره ۲ گزارش شده است.

راندمان عملکرد بازدارنده (E_0) با استفاده از رابطه (۳) و پارامترهای حاصل از تطبیق داده‌های آزمایش امپدانس محاسبه و در جدول ۲ ارایه شده است [۴۶].

$$\theta_E = \frac{R_{(inhib.)} - R_{(uninhib.)}}{R_{(inhib.)}} \times 100\% \quad (3)$$

در این رابطه، $R_{(inhib.)}$ بعنوان مقاومت کل مدار در حالتی که محلول دارای بازدارنده می‌باشد و $R_{(uninhib.)}$ بعنوان مقاومت کل محلول بدون بازدارنده می‌باشد.

قسمت انتهایی منحنی ناکویست نمونه‌های شاهد در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد یک لوپ معکوس که بیان‌کننده وجود مقاومت القایی (R_L) می‌باشد ظاهر می‌گردد. براساس نتایج ارایه شده در جدول ۲ این مقاومت از مقدار $(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ ۱۵ در دمای ۲۵ درجه به $(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ ۸ در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یافته و در نتایج آزمایش در ۶۰ درجه سانتی‌گراد نیز از منحنی مذکور حذف می‌گردد. لوپ مذکور (و مقاومت مربوطه (R_L)) بیانگر وجود عنصر القاء‌گر در فرکانس‌های پائین رویش می‌باشد. در محیط‌های اسیدی از جمله اسید سولفوریک و اسید کلریدریک پدیده لوپ القایی ناشی از فرآیند آسایش (Relaxation) ترکیبات هیدروکسید آهن و یا هیدروژن اتمی که روی سطح فلز جذب شده است شناخته می‌شود [۴۷] ولی در محیط آزمایش این پژوهش، این فرایند می‌تواند ناشی از بی‌کربنات و اسید کربنیک جذب شده بر روی سطح API 5L X60 مطابق واکنش‌های ۴ و ۵ باشد. کربنات آهن حاصل از واکنش آهن با محیط خورنده (واکنش ۷) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد محلول در الکترولیت بوده و به این دلیل در منحنی نایکویست محلول شاهد نیز صرفاً یک لوپ در ناحیه مثبت نمودار (ناحیه مقاومت مجازی) بوجود می‌آید ولی با افزایش دما به ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد

۷ و تشکیل لایه پوشاننده بر روی سطح فلز آزمایش، دسترسی مواد خورنده به سطح فلز کم شده و بدنبال آن روند خوردگی این فلز کنترل و کند می‌گردد [۲۱ و ۲۲]. لذا نتایج بدست آمده در آزمایش این فولاد در سه دما منطبق با رفتار فولادهای کربنی که در سایر پژوهش‌ها گزارش شده بوده و قابل قبول می‌باشد.

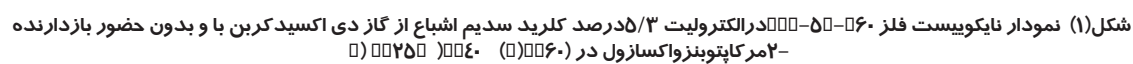
بر اساس نتایج آزمایش ارایه شده در جدول ۱ ماده ۲ABI در غلظت ۴۰۰ppm بازدهی عملکرد ۷۰ و ۵۰ درصد را به ترتیب در دمای ۲۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان داده است. این ماده در گزارش نتایج سایر پژوهشگران دارای عملکرد مناسب بازدارندگی در محیط‌های اسیدی غیر از اسید کربنیک (محلول آزمایش این پژوهش) می‌باشد. تفاوت این عملکرد را باید در نقش ایفایی شاخه آمینی موجود در مولکول این بازدارنده جستجو نمود. مواد آلی دارای شاخه‌های آمینی بعنوان جاذب گاز دی‌اکسید کربن در فرآیندهای پالایشی و همچنین صنایع جمع‌آوری و ذخیره کربن مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۴]. این فرآیند از طریق واکنش‌های ۸ و ۹ و تبدیل ماده آمینی (RNH_2) به کاربومات (RNHCOO^-) صورت می‌پذیرد [۴۵].



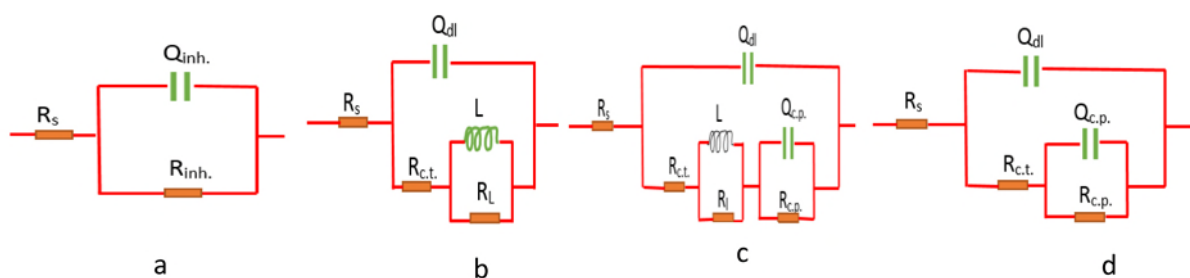
بنابر این قابل استنتاج است که بخشی از مولکولهای ماده ۲- آمینو بنزو ایمیدازول که دارای شاخه آمینی می‌باشد در محیط اشباع از گاز دی‌اکسید کربن با جذب مولکول‌های این گاز و تبدیل به کربومات مصرف گردیده و جذب آن بر روی سطح فلز به میزان مناسب جهت کنترل و کاهش موثر نرخ خوردگی صورت نپذیرد البته واضح است که بدلیل دمش پیوسته این گاز به محلول، ملکول‌های گاز دی‌اکسید کربن مصرف شده مجدداً از طریق دمش، جایگزین می‌گردد. به‌عبارتی می‌توان نتیجه گرفت که این ماده در محیط خوردگی شیرین دارای راندمان مناسب بازدارندگی خوردگی نمی‌باشد. با نتایج حاصله از آزمایش کاهش وزن برای ماده مذکور، این ماده از آزمایش‌های متعاقب در این مطالعه حذف گردید.

۳-۲- طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

نتایج اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های فلزی آزمایش در سه دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد در الکترولیت دارای کلرید سدیم ۳/۵ درصد اشباع از گاز دی‌اکسید کربن در حضور و عدم حضور بازدارنده ۲- مرکاپتوبنزواکسازول در شکل ۱ ارایه



شکل (۱) نمودار نایکوییست فلز ۵۰-۶۰ در آلکترولیت ۳/۵ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز دی اکسید کربن با و بدون حضور بازدارنده ۲-مرکابتوبنزواکسانول در (۰) ۶۰ (۰) ۴۰ (۰) ۲۵ (۰) ۱۰



جدول (۲) عناصر مختلف الکتروشیمیایی حاصل از تطبیق نتایج امپدانس با استفاده از مدارهای معادل در سه دما و چهار غلظت از ماده بازدارنده ۲-مرکاپتوبنزواکسازول

راندمان θ_E (%) (در غلظت ۴۰۰ ppm)	مقاومت کل ($R_T - \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	مقاومت حلقه القایی ($R_L - \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	مقاومت لایه بازدارنده ($R_{inh} - \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	مقاومت لایه کربنات ($R_{c.p} - \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	غلظت بازدارنده (ppm)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
--	۶۴/۶	۱۵	۴۹/۶	.	.	.
۷۳/۶	۲۴۴/۳	.	۲۴۴/۳	.	۵۰	۲۵
۸۹/۸	۶۳۵/۶	.	۶۳۵/۶	.	۱۰۰	۲۵
۹۲/۳	۸۳۹/۹	.	۸۳۹/۹	.	۲۰۰	۲۵
۹۴/۹	۱۲۶۳	.	۱۲۶۳	.	۴۰۰	۲۵
--	۶۵	۸	۴۲	۱۵	.	.
۴۶/۵	۱۲۱/۵	.	۱۲۱/۵	.	۵۰	۴۰
۵۹/۳	۱۵۹/۸	.	۱۵۹/۸	.	۱۰۰	۴۰
۷۳/۹	۲۴۹	.	۲۴۹	.	۲۰۰	۴۰
۷۷/۶	۲۸۹/۵	.	۲۸۹/۵	.	۴۰۰	۴۰
--	۴۸	.	۳۸	۱۰	.	.
۴۹/۵	۹۵	.	۹۵	.	۵۰	۶۰
۵۳/۶	۱۰۳/۵	.	۱۰۳/۵	.	۱۰۰	۶۰
۵۰/۱	۹۶/۲	.	۹۶/۲	.	۲۰۰	۶۰
۶۳/۹	۹۱۳۲	.	۱۳۲/۹	.	۴۰۰	۶۰

یک لایه محافظ بر روی سطح فولاد آزمایش، API 5L X60 بر اثر جذب ماده بازدارنده ۲-مرکاپتوبنزواکسازول می‌باشد. وجود این لایه، سطح مستعد از فلز آزمایش به خوردگی شیرین را از دسترس عوامل خورنده محیط خوردگی شیرین شامل؛ H^+ ، HCO_3^- ، H_2CO_3 خارج می‌نماید. لایه تشکیل شده بر روی سطح، مقاومت الکتریکی لایه دو گانه (R_{inh}) را نیز افزایش می‌دهد این افزایش‌ها، راندمان بازدارندگی خوردگی را در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تا مقدار ۹۵ درصد بدنبال دارد این میزان بازدهی، گویای کارآیی بازدارنده در غلظت ۴۰۰ PPM از این بازدارنده در این دما می‌باشد.

جهت بررسی نحوه تاثیر کاهشی بازدارنده، روی خوردگی شیرین بر روی سطح فلز آزمایش، تصاویر SEM از سطح نمونه غوطه‌ور در محلول دارای بازدارنده با غلظت ۴۰۰ PPM و سطح نمونه شاهد (Bare) تهیه گردید (شکل ۳). مقایسه دو تصویر مذکور بیانگر

لوپ دیگری نیز در این ناحیه با مقادیر مقاومت ۱۴ و ۸ اهم بر سانتیمتر مربع (جدول ۳) که بیانگر تشکیل یک پوسته ناشی از رسوب کربنات آهن روی سطح فلز می‌باشد تشکیل می‌گردد. با افزودن بازدارنده به محلول، لوپ‌های مذکور در هر سه دما در منحنی‌های نایکویست (شکل ۱ و جدول ۲) حذف می‌گردد عبارتی مولکول‌های بازدارنده مانع از واکنش فلز با محیط خورنده شده و جانشین مولکول‌های پوسته کربنات آهن و همچنین عوامل ایجاد پدیده آسایش روی سطح می‌گردد. بر اساس نتایج آزمایش‌های امپدانس در جدول ۲، مقاومت کل (R_T) حاصله از منحنی نایکویست در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در محلول دارای بازدارنده ۲MBO بتدریج با افزایش غلظت بازدارنده، نسبت به مقاومت (R_T) محلول شاهد ($64/6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) افزایش یافته و در غلظت بهینه به مقدار ($1263 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) می‌رسد. این افزایش چشمگیر موید تشکیل

بر اساس این نتایج افزودن ماده بازدارنده به محلول خورنده، پتانسیل خوردگی را به ترتیب به مقدار ۱۴۶، ۱۲۶ و ۴۱ میلی ولت در دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد به سمت مثبت تغییر داده است. مثبت تر شدن پتانسیل خوردگی نمونه فولاد API 5L X60 در حضور بازدارنده بیانگر کاهش تمایل ترمودینامیکی سطح فلز به انجام واکنش های خوردگی در تمام غلظت های بازدارنده در این آزمایش ها می باشد. راندمان بازدارندگی ماده ۲- مرکاپتوبنزاوکسازول بر روی فلز آزمایش به ترتیب ۹۰ و ۸۰ و ۷۲ درصد در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد در غلظت بهینه (۴۰۰ PPM) می باشد. این نتایج همانند نتایج آزمایش امیدانس و کاهش وزن، موید عملکرد موثر این ماده در کاهش خوردگی فولاد API 5L X60 در محیط خوردگی شیرین از طریق جذب بر سطح فلز و تشکیل لایه محافظ از بازدارنده می باشد. مقادیر پارامترهای شیب آندی (β_a) و کاتدی (β_c) مربوط به نمودارهای پلاریزاسیون در محلول دارای بازدارنده ۲۰۰۰ ppm که در جدول (۳) ارائه شده است، نسبت به محلول شاهد تغییر نموده است این تغییرات که با افزایش غلظت نسبت مستقیم دارد گویای این می باشد که بازدارنده ۲۰۰۰ ppm در مکانیسم عملکرد خود، همزمان واکنش های آندی و کاتدی فلز آزمایش با محیط را تحت تاثیر قرار داده است. براساس این یافته ماده ۲- مرکاپتوبنزاوکسازول بعنوان بازدارنده مختلط محسوب می گردد.

ساختار مولکول ماده ۲- مرکاپتوبنزاوکسازول (شکل (۵)) دارای مراکز موثر بر جذب این ماده بر سطح فولاد آزمایش و اشتراک گذاری الکترون از جمله گروه عاملی SH و اتم های هترو نیتروژن و گوگرد و همچنین حلقه آروماتیک می باشد. اربیتالهای π اتم های آهن می توانند با جفت الکترون های غیر پیوندی اتم های گوگرد

حضور مولکول های جذب شده روی سطح فلز نمونه غوطه در محلول دارای بازدارنده می باشد.

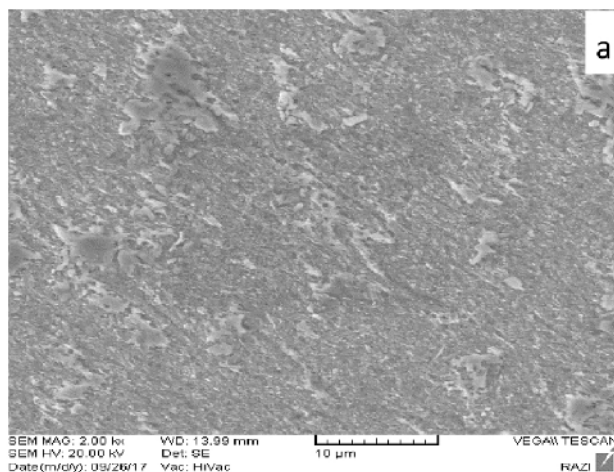
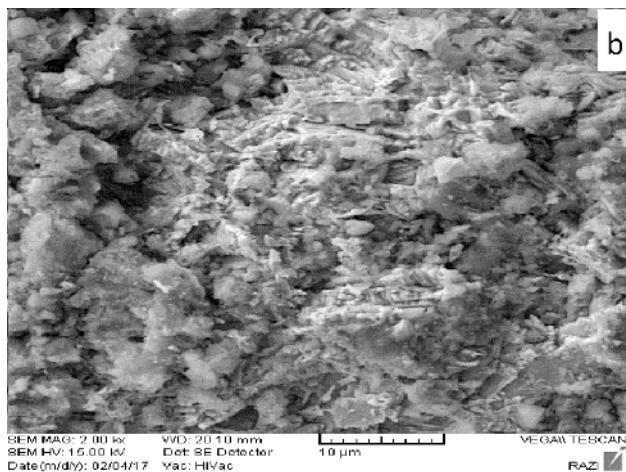
مولکول های بازدارنده ها می توانند از طریق برقراری پیوندهای فیزیکی و شیمیایی با اتم های آهن نمونه غوطه ور جذب سطح فلز گردند. در این پژوهش، اتم های نیتروژن و گوگرد موجود در ماده MBO ۲ با به اشتراک گذاری الکترون های غیر پیوندی لایه آخر اربیتال خود با اربیتال خالی d آهن موجب تشکیل پیوند گردیده و مولکول های بازدارنده جذب سطح فلز آزمایش می گردد. با تکمیل فرآیند جذب، یک لایه متشکل از مولکول های بازدارنده بر روی سطح شکل می گیرد. این لایه باعث حفاظت سطح آهن در برابر دسترسی عوامل خورنده محلول خواهد بود.

۳-۳- پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک

منحنی حاصل از آزمایش پلاریزاسیون نمونه های API 5L X60 در محلول، در سه دمای آزمایش و چهار غلظت از بازدارنده ۲- مرکاپتوبنزاوکسازول و بدون حضور بازدارنده مذکور در شکل (۴) ارائه شده است. پارامترهای خوردگی شامل شیب آندی و کاتدی تافل (β_a و β_c) پتانسیل خوردگی (E_{corr}) دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، مقاومت پلاریزاسیون (R_p) که از طریق برون یابی خطوط تافلی و محاسبات مربوطه بدست آمده است در جدول (۳) ارائه شده است براساس این نتایج راندمان بازدارنده در غلظت و دماهای مختلف با استفاده از رابطه (۴) محاسبه [۴۸] و در جدول مذکور گزارش گردیده است.

$$\theta_t = \frac{i_{corr(uninh.)} - i_{corr(inhib.)}}{i_{corr(uninh.)}} \times 100\% \quad (4)$$

در این رابطه پارامترهای $i_{corr(uninh.)}$ و $i_{corr(inhib.)}$ به ترتیب بیانگر دانسیته جریان خوردگی محلول در حضور و عدم حضور بازدارنده می باشد.



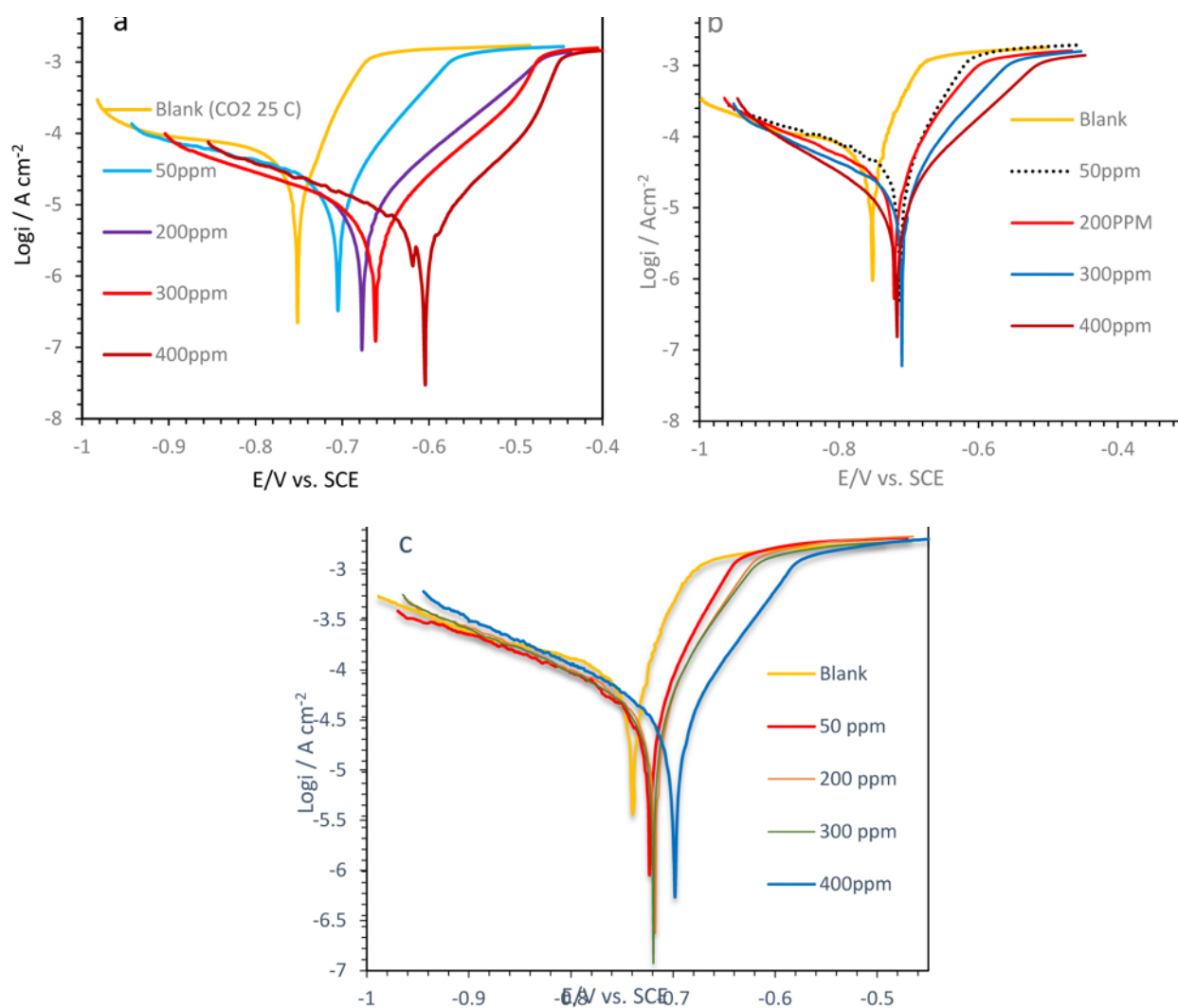
شکل (۳) تصویر SEM سطح نمونه فلز (بدون غوطه وری) غوطه ور شده در محلول دارای بازدارنده ۲۰۰۰ با غلظت ۴۰۰ و بمدت ۸ ساعت و در دمای ۲۵

در دو روش کاهش وزن و پلاریزاسیون در محلول شاهد دارای تفاوت چشمگیر می‌باشد. ریشه این اختلاف را باید در وابستگی رفتار فولاد کربنی نسبت به زمان غوطه‌وری در محیط خوردگی شیرین جستجو کرد. فولاد کربنی دارای سه مرحله زمانی شامل؛ خوردگی فعال که شروع آن بلافاصله بعد از غوطه‌وری نمونه فلزی می‌باشد، مرحله جوانه‌زنی و رشد کربنات آهن (۲۰ ساعت بعد از غوطه‌وری فلز) و در آخر مرحله روپین شدن سطح فولاد (حدود ۹۰ ساعت بعد از غوطه‌وری) می‌باشد. در این پژوهش نتایج آزمایش پلاریزاسیون با مدت زمان غوطه‌وری ۴ ساعته، در مرحله خوردگی فعال این فولاد قرار می‌گیرد در حالیکه در آزمایش کاهش وزن با مدت زمان غوطه‌وری ۷ روزه هر سه مرحله رفتاری ذکر شده فولاد کربنی در محیط خوردگی شیرین را می‌گذارند و طبیعتاً با وجود دو مرحله‌ی رشد کربنات آهن و روپین شدن، فولاد ۶۰ و ۵۵

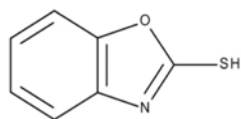
و نیتروژن موجود در مولکول بازدارنده پیوند برقرار نماید[۱۵]. پیوندهای مذکور می‌تواند تولید کمپلکسی با اجزاء اتم آهن و حلقه هتروسیکلیک نماید[۳۰، ۳۲]. با برقراری این پیوندها، یک لایه از ماده بازدارنده بر روی فلز آزمایش تشکیل می‌گردد. این لایه مانع دسترسی اجزاء خورنده محلول خوردگی شیرین به اتم‌های سطح فلز می‌شود. با این مکانیسم ماده بازدارنده، خوردگی شیرین را در فولاد ۰۰۰ ۰۶۰ ۵۰ کاهش داده و کنترل می‌نماید.

بازده عملکرد بازدارنده در نتایج حاصل از دو روش پلاریزاسیون و امپدانس در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد کمتر از ۵ درصد اختلاف دارند. این میزان اختلاف ناچیز بیانگر تطابق نتایج دو روش و تایید کننده عملکرد موفق این بازدارنده در کنترل خوردگی شیرین فولاد ۰۰۰۰ ۰۰۰۰ ۵۰۰۰ مم باشد.

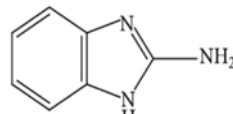
میزان خوردگی فولاد ۳۰۴، ۵۰ در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد



شکل (۴) نمودار پلاریزاسیون فلز ۶۰٪ در الکترولیت دارای ۳/۵ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز دی اکسید کربن در حضور و عدم حضور بازدارنده ۲-مرکابتوبنز و اکسازول در (۶۰٪) (۰٪) ۲۵۰٪



a) 2MBO



b) 2ABI

شکل (۵) ساختار مولکولی ماده (۲-) مرکاپتوبنزواکسازول (۲-) آمینوبنزواکسازول

جدول (۳) پارامترهای آزمایش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و راندمان بازدارنده برای خوردگی فلز ۶۰-۵۵-۳۳ در الکترولیت دارای ۵/۳ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز دی اکسید کربن در سه دما و در چهار غلظت از ماده بازدارنده ۲- مرکاپتوبنزواکسازول و نمونه شاهد

راندمان (θ _r) % (در غلظت ۴۰۰ ppm)	مقاومت پلاریزاسیون (Ω cm ²)	نرخ خوردگی (mm/year)	جریان خوردگی (j _{corr} - μA/cm ²)	پتانسیل خوردگی (E _{corr} -V vs. SCE)	شیب آندی (β _s -V/dec)	شیب کاتدی (β _c -V/dec)	غلظت بازدارنده (ppm)	دما (°C)
-	۱۱۱/۵۸	۰/۵۱	۴۳/۹	-۰/۷۵	۰/۰۵۲	۰/۴۱	۰	۲۵
۵۹/۷	۳۳۲/۵۶	۰/۲۱	۱۷/۷	-۰/۷۱	۰/۰۷۲	۰/۲۵	۵۰	۲۵
۸۲/۷	۸۴۰/۰۲	۰/۰۹	۶/۳۱	-۰/۶۹	۰/۰۹۵	۰/۱۱	۱۰۰	۲۵
۸۶/۱	۱۰۸۶	۰/۰۷	۶/۰۹	-۰/۶۶	۰/۰۹۳	۰/۱۹	۲۰۰	۲۵
۸۹/۷	۱۳۷۳	۰/۰۵	۴/۵۳	-۰/۶۱	۰/۰۸۸	۰/۱۸	۴۰۰	۲۵
--	۸۵/۸۶	۰/۷۶	۶۵/۸	-۰/۷۶	۰/۰۶۰	۰/۴۶	۰	۴۰
۴۵/۸	۱۵۸/۰۵	۰/۴۱	۳۵/۸	-۰/۷۱	۰/۰۶۲	۰/۲۵	۵۰	۴۰
۶۲/۸	۲۲۱/۹۶	۰/۲۸	۲۴/۵	-۰/۷۲	۰/۰۲۲	۰/۲۴	۱۰۰	۴۰
۷۳/۱	۳۶۹/۰۸	۰/۲۱	۱۷/۷	-۰/۷۲	۰/۰۸۸	۰/۲۱	۲۰۰	۴۰
۸۳/۷	۶۰۴/۴۱	۰/۱۲	۱۰/۷	-۰/۷۳	۰/۱۰۲	۰/۱۵	۴۰۰	۴۰
--	۵۸/۹۳	۱/۰۵	۹۰/۷	-۰/۷۵	۰/۰۵۹	۰/۳۷	۰	۶۰
۵۳/۱	۱۲۳/۲۱	۰/۴۹	۴۲/۵	-۰/۷۲	۰/۰۵۹	۰/۲۲	۵۰	۶۰
۵۵/۸	۱۴۶/۷۷	۰/۴۷	۴۰/۱	-۰/۷۲	۰/۰۶۵	۰/۲۱	۱۰۰	۶۰
۵۴/۷	۱۴۷/۲۸	۰/۴۸	۴۱	-۰/۷۳	۰/۰۷۴	۰/۲۰	۲۰۰	۶۰
۷۲/۲	۲۰۶/۵۸	۰/۲۹	۲۵/۱	-۰/۷۰	۰/۰۷۳	۰/۱۳	۴۰۰	۶۰

ماده با مدل مذکور گواه بر تشکیل تک لایه از مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح فلز می‌باشد [۴۹].

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = (aC_{inh}) + \left(1/K_{ads}\right) \quad (5)$$

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} e^{\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)} \quad (6)$$

در رابطه (۶)، K_{ads} ثابت جهانی گاز با مقدار ۵۵.۵۵۵۵۵۵ و ΔG_{ads}^0 انرژی آزاد مولی جذب (J/mol) می‌باشد.

مقدار انرژی آزاد جذب ماده بازدارنده ۲- مرکاپتوبنزواکسازول بر روی سطح فولاد ۶۰ ۵۵ ۳۳ برابر با ۳۱- کیلوژول بر مول می‌باشد. بدلیل علامت منفی این مقدار از انرژی آزاد جذب، می‌توان بیان نمود که این ماده طی یک فرآیند خودبه‌خودی جذب سطح فلز می‌گردد. چون انرژی آزاد جذب این بازدارنده در بازه ۲۰- تا ۴۰- کیلوژول بر مول می‌باشد بیانگر جذب همزمان فیزیکی و شیمیایی مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح فلز است [۳۲، ۵۰]. در بخش قبل توضیح داده شد که علت جذب بازدارنده به سطح فلز ناشی از تشکیل پیوند بین اتم‌های نیتروژن و گوگرد موجود در مولکول بازدارنده با اتم‌های آهن سطح می‌باشد. با توجه به نوع جذب این ماده (فیزیکی-شیمیایی) می‌توان پیش‌بینی نمود

نرخ خوردگی تحت تاثیر قرار گرفته و میزان نرخ ثبت شده در این روش از مقدار حاصله در آزمایش پلاریزاسیون کمتر می‌باشد [۲۲]. با افزایش غلظت بازدارنده از ۵۰ ppm به ۴۰۰ ppm، نرخ خوردگی فلز آزمایش در محیط خوردگی شیرین در هر سه دما و سه روش آزمایش «کاهش وزن، پلاریزاسیون و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی» کاهش می‌یابد. این نتایج بیان‌کننده تاثیر افزایش غلظت بازدارنده (تا حداکثر مقدار غلظت بهینه) بر کاهش نرخ خوردگی آهن در محیط خوردگی شیرین می‌باشد.

۳-۴- ایزوترم‌های جذب

جهت بررسی ایزوترم‌های جذب بر طبق مدل جذب لانگمویر نمودار نسبت غلظت بازدارنده به راندمان (۳۳) (۳۳) در برابر غلظت بازدارنده (۳۳) ترسیم و در شکل (۶) ارایه شده است. با استخراج ثابت جذب (۳۳) از رابطه (۵) و با استفاده از رابطه (۶) مقدار انرژی آزاد جذب محاسبه و مقادیر در جدول (۴) ارایه شده است. بر اساس مقادیر شاخص ۲۰ حاصل از تطبیق داده‌ها در منحنی که نزدیک به یک می‌باشد مکانیسم جذب ماده ۲- مرکاپتوبنزواکسازول بر روی فولاد از مدل لانگمویر تبعیت می‌نماید. با توجه به ماهیت مدل جذب لانگمویر که برای جذب‌های تک لایه طراحی شده است انطباق خوب جذب این

و انتروپی جذب ماده بازدارنده بر روی سطح فلز با بهره‌گیری از داده‌های حاصل از نتایج آزمایش‌های پلاریزاسیون محاسبه و به‌مراه نتایج محاسبه انرژی اکتیواسیون انحلال فلز در جدول (۵) و شکل ۷ و ۸ ارایه شده است.

$$I_{corr} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (7)$$

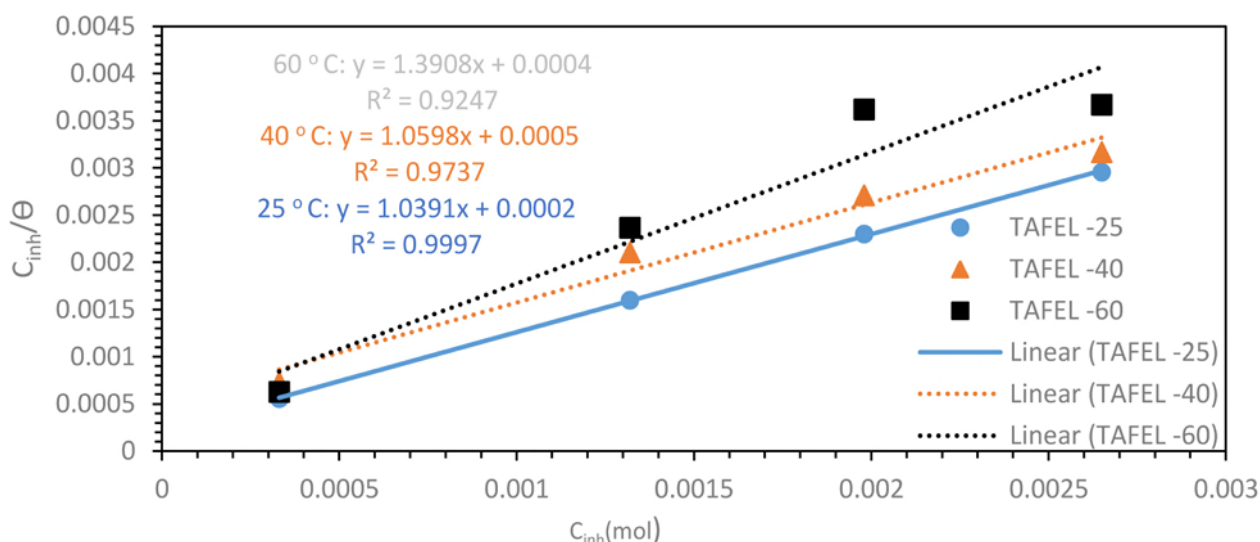
$$I_{corr} = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \times e^{\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right)} \times e^{\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right)} \quad (8)$$

در روابط مذکور ΔS_a ، ΔH_a ، E_a ، R ، T ، N ، h به ترتیب عدد آواگادرو، ثابت پلانک، ثابت جهانی گازها، آنتالپی جذب، انتروپی جذب، مقدار ثابت، جریان خوردگی، انرژی اکتیواسیون انحلال فلزی و دمای آزمایش می‌باشد. انرژی فعال‌سازی انحلال 60 ± 5 کیلوژول بر مول در محلول شاهد به مقدار 40 ± 5 کیلوژول بر مول در محلول دارای ماده بازدارنده 20 ± 5 افزایش یافته است. منطبق بر معادله آرنیوس (رابطه ۷) افزایش در انرژی فعال‌سازی واکنش خوردگی، باعث کاهش جریان (I_{corr}) و بالتبع کنترل واکنش‌های خوردگی خواهد

که جذب فیزیکی این ماده از طریق پیوندهای الکترواستاتیکی بین مولکول بازدارنده و اتم‌های آهن سطح بوده و همزمان جذب شیمیایی، از طریق پیوندهای کووالانسی که بین اتم‌های نیتروژن و گوگرد از مولکول بازدارنده و اتم‌های آهن ایجاد شده است می‌باشد. در عین حال بخشی از جذب شیمیایی نیز ناشی از پیوندهای مولکولی و اندروالس بین مولکول بازدارنده و اتم‌های آهن که موجب تولید کمپلکسی با اجزاء اتم آهن و حلقه هتروسیکلیک بازدارنده می‌گردد، صورت می‌پذیرد. عبارتی جذب شیمیایی از طریق انتقال الکترون از زوج الکترون‌های غیر پیوندی اتم‌های گوگرد و نیتروژن و پیوندهای غیر اشباع با اتم‌های آهن فلز و همچنین پیوند برگشتی از آهن به اوربیتال‌های خالی فلز صورت می‌گیرد.

۳-۵- پارامترهای ترمودینامیکی بازدارندگی

تأثیر دما بر رفتار خوردگی فولاد در محیط خوردگی شیرین در حضور و عدم حضور بازدارنده بوسیله آزمایش‌های پلاریزاسیون، طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و کاهش وزن مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از جریان خوردگی حاصله از آزمایش‌های پلاریزاسیون و رابطه (۷) انرژی فعال‌سازی انحلال فلزی (I_{corr}) محاسبه گردید [۵۱]. همچنین با استفاده از رابطه (۸) [۵۲] آنتالپی

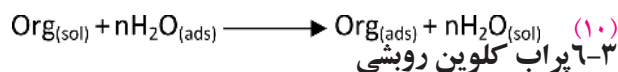


شکل (۶) ایزوترم جذب لانگمویر ماده ۲-مرکاپتوبنزواکسازول بر روی فلز ۵۰-۵۵-۶۰ در الکترولیت دارای ۵/۳ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز دی اکسید کربن

جدول (۴) انرژی آزاد جذب ماده ۲-مرکاپتوبنزواکسازول بر روی فلز ۵۰-۵۵-۶۰ در الکترولیت دارای ۵/۳ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز دی اکسید کربن

دما (°C)	۲۵	۴۰	۶۰
ΔG_{ads}° (KJ/mol)	-۳۱/۰۳	-۳۰/۷۸	-۳۰/۰۰

دیگر از علل افت راندمان بازدارنده قلمداد نمود [۵۳]. براساس نتایج حاصله (جدول ۵)، اتروپی در فرآیند جذب ماده بازدارنده نسبت به خوردگی نمونه نمونه شاهد افزایش یافته است. فرایند جذب بازدارنده مطابق با واکنش ۱۰ بر روی سطح فلز غوطه‌ور اتفاق می‌افتد [۵۲]. در این واکنش طی «فرایند جایگزینی» یک مولکول بازدارنده (□□□□□□□□) در محلول جایگزین چندین (□) مولکول آب (□□□□□□□□) که قبلاً بر روی سطح قرار داشته‌اند می‌گردد. مولکولهای آب واجذب شده از سطح فلز (به تعداد □) وارد محلول گردیده (□□□□□□□□) و موجب ایجاد بی نظمی و افزایش اتروپی محلول دارای بازدارنده نسبت به محلول شاهد به میزان (□□□□□□□□) می‌گردد.



پتانسیل ولتا (پتانسیل سطح فلز) بیانگر خصوصیات ترمودینامیکی اتم‌های سطح فلز مورد آزمایش و اثرات واکنش‌های احتمالی بوقوع پیوسته در آن می‌باشد [۵۴، ۵۵]. با استفاده از این پارامتر بررسی فعل و انفعالات سطح نمونه فلزی از بعد ترمودینامیکی قابل بررسی و پیش بینی می‌باشد [۵۶، ۵۷]. با استفاده از روش «پراب کلوین روبشی (□□□□□□□□)» پتانسیل ولتا سطح نمونه قابل اندازه‌گیری می‌باشد [۵۸]. تابع کار اتم‌های سطح که بیانگر میزان انرژی لازم برای جداسازی یک الکترون از سطح فلز می‌باشد با استفاده از نتایج آزمایش پراب کلوین روبشی و رابطه (۱۰) قابل محاسبه می‌باشد [۳۷، ۳۸].

$$V_{\text{CPD}} = \frac{\Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{sample}}}{e} \quad (۱۰)$$

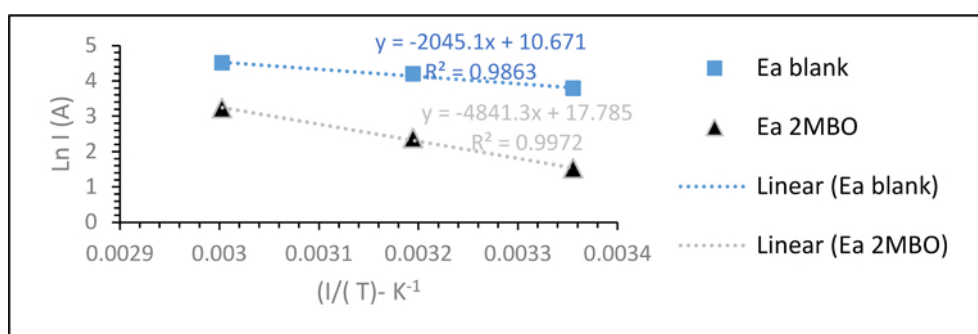
در رابطه مذکور □□□□□□□□ بیانگر بار یک □□□□□□□□ تابع کار فلز سوزن دستگاه روبش و همچنین تابع کار سطح مورد آزمایش می‌باشد. با استفاده از نتایج اندازه‌گیری پراب کلوین روبشی می‌توان تغییرات صورت گرفته بر روی سطح نمونه غوطه‌ور در محلول خوردگی شیرین و تاثیر حضور بازدارنده در محلول بر روند خوردگی و همچنین میزان جذب این ماده بر روی سطح را مورد مطالعه قرار داد. مقادیر پایین پتانسیل سطح فلز آزمایش گویای میزان تابع کار اندک مورد نیاز جهت جدا نمودن الکترون از فلز آهن سطح بوده و در واقع بیانگر آمادگی بیشتر سطح فلز آزمایش برای واکنش‌های خوردگی می‌باشد. با افزایش مقدار پتانسیل سطح، مقاومت نمونه به واکنش‌های خوردگی افزایش می‌یابد. جهت درک بهتر این موضوع مقایسه پتانسیل سطح نمونه فلز طلای خالص (مقدار ۵۱۰ میلی ولت) با

شد افزایش چشمگیر انرژی فعال‌سازی در محلول دارای بازدارنده، نشان از تاثیر قوی این ماده در جلوگیری از شروع واکنش‌های اکسیداسیون آهن و کنترل خوردگی فلز آزمایش دارد. نتایج حاصل از تغییر ایجاد شده در انرژی فعال‌سازی فلز بر اثر حضور بازدارنده در محلول، منطبق با نتایج راندمان عملکرد بازدارنده حاصل از آزمایش‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزا سیون Tafel و کاهش وزن بوده و تایید تاثیر بازدارندگی ماده مذکور در جلوگیری از شروع و فعال‌سازی واکنش‌های خوردگی فولاد آزمایش در محیط خوردگی شیرین می‌باشد. مقادیر مثبت آنتالپی جذب ماده بازدارنده بر روی سطح فولاد آزمایش در محلول خوردگی شیرین بیانگر فرآیند گرماگیر جذب می‌باشد [۵۲]. براین اساس می‌توان پیش بینی نمود که قسمت غالب واکنش‌های رخ داده در فرایند جذب، بصورت پیوندهای شیمیایی بوده است بر اساس تقسیم بندی صورت گرفته برای مقادیر انرژی آزاد بین ۲۰- تا ۴۰- کیلو ژول بر مول جذب از نوع شیمیایی و فیزیکی می‌باشد. این تقسیم بندی هیچ اشاره‌ای به درصد متعلقه به هر کدام از جذب‌های مورد اشاره در این محدود نمی‌نماید. لذا مطابق با مقادیر حاصل از انرژی آزاد جذب این بازدارنده (۱-۳۱۰۰۰۰۰۰۰-) اگرچه فرآیند جذب بعنوان جذب فیزیکی و شیمیایی قلمداد می‌گردد ولی براساس مقادیر مثبت آنتالپی حاصل از محاسبات صورت گرفته بر روی اطلاعات آزمایشگاهی بدست آمده از عملکرد این بازدارنده می‌توان پیش بینی نمود که بخش عمده جذب بصورت شیمیایی صورت می‌گیرد.

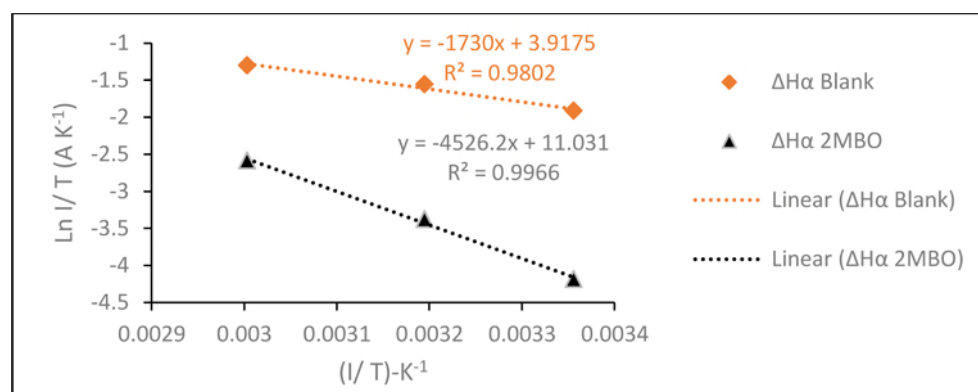
مطابق با نتایج آزمایش‌های امپدانس (شکل ۱)، مقاومت اهمی و مجازی نمونه‌های فلزی غوطه‌ور در محلول آزمایش در حضور و عدم حضور بازدارنده در محلول الکترولیت با افزایش دما کاهش یافته و همچنین بر اساس نتایج پلاریزاسیون با افزایش دما، جریان خوردگی نمونه فلزی غوطه‌ور در محلول آزمایش، افزایش می‌یابد اگرچه پتانسیل خوردگی تغییرات محسوسی ندارد. تاثیر دما بر افزایش خوردگی فلز آزمایش در محلول بازدارنده را می‌توان ناشی از آسیب دیدن بخشی از لایه بازدارنده که از طریق مکانیسم جذب فیزیکی بر روی سطح تشکیل شده است، قلمداد نمود. اگرچه در بعضی از نتایج یافته‌های سایر پژوهشگران، افزایش خوردگی فلز غوطه‌ور در محلول دارای بازدارنده با افزایش دما را به تجزیه مولکول‌های بازدارنده موجود روی سطح و یا تخریب کمپلکس‌های تشکیل شده بر روی سطح نیز مرتبط می‌دانند [۲۷]. علاوه بر موارد فوق در تاثیر افزایش دما بر عملکرد بازدارنده می‌توان افزایش سرعت نفوذ گونه‌های یونی خورنده در محیط خوردگی شیرین با افزایش دما را نیز یکی

مقدار متوسط پتانسیل سطح (E_a) نمونه غوطه‌ور شده در محلول الکترولیت دارای کلرید سدیم ۳/۵ درصد اشباع از گاز دی‌اکسید کربن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه غیر غوطه‌ور حدود ۲۰۰ میلی‌ولت افزایش را نشان می‌دهد. افزایش E_a بیانگر حضور اتم‌های غیر فلزی بر روی سطح فلز یعنی مولکول‌های بازدارنده موجود در محلول می‌باشد. با جذب ماده بازدارنده بر روی سطح فلز و افزایش پتانسیل سطح نمونه غوطه‌ور، تابع کار سطح نمونه جهت جدایش الکترون از اتم‌های آهن سطح افزایش یافته و با این افزایش روند اکسیداسیون اتم‌های آهن کند و واکنش‌های (۱ تا ۷) متعاقب خوردگی شیرین تحت تاثیر قرار

پتانسیل فلز سطح نمونه مورد مطالعه (۳۴۵- میلی‌ولت) که بوسیله روش E_a در این پژوهش اندازه‌گیری شده است می‌تواند تاثیر میزان تمایل فلز آزمایش و تاثیر بازدارنده بر روی پتانسیل سطح آنرا بهتر تبیین نماید. نمونه‌های فلز غوطه‌ور نشده در محلول (نمونه E_a) و همچنین نمونه غوطه‌ور شده در محلول دارای بازدارنده مورد آزمایش قرار گرفته و نقشه پتانسیل سطح در هر دو حالت از نمونه بصورت دو بعدی در شکل ۹، ۱۰ و سه بعدی در شکل ۹، ۱۰ منعکس شده است. بر اساس نقشه پتانسیل (E_a) سطح حاصله و همچنین اندازه‌گیری و محاسبات مربوطه که در جدول (۶) ارائه شده است



شکل (۷) تطبیق داده‌ها جهت استخراج انرژی آزاد جذب بازدارنده ۲-مرکاپتوبنزواکسازول بر روی فلز ۶۰-۵۰-۳۳ در الکترولیت دارای ۳/۵ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز دی‌اکسید کربن



شکل (۸) تطبیق داده‌ها جهت محاسبه آنتالپی و انتروپی جذب بازدارنده ۲-مرکاپتوبنزواکسازول بر روی فلز ۶۰-۵۰-۳۳ در الکترولیت دارای ۳/۵ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز دی‌اکسید کربن

جدول (۵) انرژی اکتیواسیون انحلال فلز ۶۰-۵۰-۳۳، آنتالپی و انتروپی جذب بازدارنده ۲-مرکاپتوبنزواکسازول در الکترولیت دارای ۳/۵ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز دی‌اکسید کربن

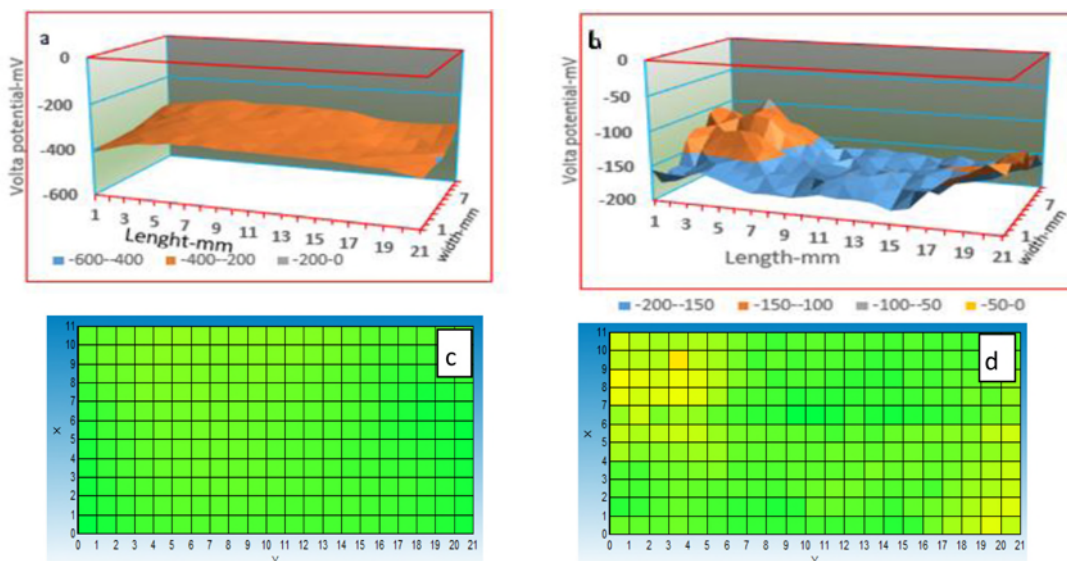
پارامترهای انحلال	محلول شاهد	محلول دارای بازدارنده
$E_a(\text{KJ mol}^{-1})$	۱۷/۰۰۳	۴۰/۲۵۱
$\Delta H_a(\text{KJ mol}^{-1})$	۱۴/۳۸۳	۳۷/۶۳۱
$\Delta S_a(\text{J K}^{-1})$	-۱۶۴/۱۶	-۱۰۵/۸۳

بازدارنده دارای توان بالای پوشانیدن سطح فلز نمونه می‌باشد. با توجه به عدم وجود نقاط دارای پتانسیل نزدیک به پتانسیل نمونه غیر غوطه‌ور (۴۰۰ میلی‌ولت) می‌توان پیش‌بینی نمود که در سطوح در معرض جذب بازدارنده، وقوع خوردگی حفره‌ای و موضعی متنفی می‌باشد. از نقشه ارایه شده در شکل ۹ می‌توان روین شدگی سطح فلز را بدلیل حضور مولکول‌های بازدارنده جذب شده استنتاج نمود در حالیکه شکل ۹ بیان کننده درصد بالای پوشیدگی سطح فلز توسط بازدارنده می‌باشد. میزان پوشیدگی قابل مشاهده سطح نمونه در شکل ۹ با میزان راندمان بدست آمده از آزمایش‌های امیدانس و پلاریزاسیون مطابق دارد. میزان افزایش پتانسیل سطح ناشی از حضور بازدارنده و همچنین پارامتر انحراف از معیار داده‌های حاصل و در نظر گرفتن عمق و ارتفاع دره و قله موجود در نقشه پتانسیل بدست آمده از روش ΔE_{corr} می‌تواند جهت ارزیابی کیفی راندمان بازدارنده مورد استفاده قرار گیرد.

نتیجہ گیری

گرفته و به مقدار زیادی کند می‌گردد. بر اساس نتایج آزمایش می‌توان پیش‌بینی نمود که مولکول‌های بازدارنده با تشکیل یک لایه بر روی سطح نمونه و پوشاندن اتم‌های فلزی، آنها را از دسترس عوامل خوردنده محیط خوردگی شیرین خارج می‌نمایند. میزان کم انحراف از معیار ($200/006$) = داده‌های حاصل از اندازه‌گیری پتانسیل 231 نقطه بر سطح فلز بیان کننده توزیع یکنواخت مولکول‌های بازدارنده 0002 بر روی سطح می‌باشد. داده‌های بدست آمده در ارتباط با تابع کار سطح فلز مورد آزمایش هم راستا با افزایش مقادیر انرژی فعال‌سازی انحلال فلز که از طریق رابطه 7 محاسبه گردید می‌باشد.

نقشه پتانسیل سطح نمونه غوطه‌ور شده در شکل ۹، نشان می‌دهد که سطح نمونه فلز بوسیله مولکول‌های بازدارنده با میزان زیادی پوشانده شده‌اند. بعبارتی یکنواختی رنگ قسمت‌های مختلف نقشه پتانسیل در شکل ۹ و همچنین عدم وجود فرورفتگی‌های عمیق در شکل ۹ نشان می‌دهد که مولکول‌های



شکل (۹) نقشه پتانسیل سطح فلز ۶۰-۵۰-۳۵ (□) نمونه غیر غوطه‌ور (□) در حضور بازدارنده -۴-امپروپیلپیریدین و اکسازول در الکترولیت دارای ۵/۳ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز اکسیژن (□) نمای دوبعدی غیر غوطه‌ور (□) نمای دوبعدی در حضور بازدارنده

جدول (۶) مقدار متوسط پتانسیل سطح فلز ۶۰-۵۰-۴۰ در الکترولیت دارای ۳/۵ درصد کلرید سدیم اشباع از گاز دی اکسید کربن در نمونه فلزی بدون غوطه‌وری و غوطه‌ور شده در حضور بازدارنده در دمای ۲۵±۰

نمونه پارامتر	غیر غوطه ور (Bare)	غوطه ور شده
$\bar{\nu}(\text{mV})$	-۳۴۵	-۱۵۳
$\sigma(\text{mV})$	۲۶	۲۰/۶

نتایج حاصله در بررسی خواص دو ماده ۲۰۰۰ و ۲۰۰۰ بعنوان بازدارنده خوردگی در کنترل خوردگی شیرین فولاد ۵۰ ۶۰ ۰۰۰۰ ارایه میگردد:

- ماده ۲۰۰۰ بدلیل وجود شاخه آمینی در ساختار مولکولی آن توان لازم در محافظت فولاد ۵۰ ۶۰ ۰۰۰۰ در برابر خوردگی شیرین را دارا نمی باشد. این ماده در حضور دی اکسید کربن کربومات تولید می نماید
- ماده ۲۰۰۰ براساس بازده عملکردی محاسبه شده از نتایج آزمایش های پلاریزاسیون، امپدانس و کاهش وزن دارای عملکرد قابل قبول در محافظت از فولاد ۵۰ ۶۰ ۰۰۰۰ در برابر خوردگی شیرین می باشد.
- و □ ماده ۲۰۰۰ طی یک فرایند گرماگیر، خودبخودی و با مکانیسم فیزیکی - شیمیایی بر سطح فولاد ۵۰ ۶۰ ۰۰۰۰ در محیط خوردگی شیرین جذب می شود.
- فرآیند جذب ماده ۲۰۰۰ بر سطح فولاد ۵۰ ۶۰ ۰۰۰۰ در محیط خوردگی شیرین از مدل جذب ایزوترم لانگمویر تبعیت نموده و تشکیل تک لایه بر روی سطح می دهد.
- ماده ۲۰۰۰ بدلیل تاثیرگذاری بر واکنش های آندی و کاتدی خوردگی بعنوان بازدارنده مختلط محسوب می شود.
- لایه تشکیل شده بوسیله ماده ۲۰۰۰ بر روی سطح فولاد ۵۰ ۶۰ ۰۰۰۰ در مقایسه با سطح فلز در حالت ۰۰۰۰ باعث افزایش تابع کار سطح نمونه و کاهش تمایل ترمودینامیکی فلز به واکنش خوردگی می گردد.

مراجع

1. A. Krzemień, et al., Assessing the risk of corrosion in amine-based CO₂ capture process. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2016. 43: Pp. 189-197.
2. A. Kahyarian, et al., Modeling of uniform CO₂ corrosion of mild steel in gas transportation systems: A review. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016. 29: Pp. 530-549.
3. A. S. Yaro, et al., Effect of CO₂ corrosion behavior of mild steel in oilfield produced water. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2015. 38: Pp. 24-38.
4. E. Akbarinezhad, Application of Polyaniline and Polyaniline Clay Nanocomposite Synthesized Under Supercritical CO₂ Condition as Corrosion Inhibitors in Hydrochloric Acid Solution. Corrosion science and engineering, Persian language, 2017:24:Pp. 43-53.
5. S. Nesic, et al., 2.25 - Corrosion in Acid Gas Solutions in Shreir's Corrosion, M. Graham, et al., Editors. 2010, Elsevier: Oxford. Pp. 1270-1298.
6. A. E. Norman Neill Greenwood, Chemistry of the Elements. 1996: Elsevier Science & Technology Books.
7. S. Daschakraborty, et al., Reaction Mechanism for Direct Proton Transfer from Carbonic Acid to a Strong Base in Aqueous Solution I: Acid and Base Coordinate and Charge Dynamics. The Journal of Physical Chemistry B, 2016. 120(9): Pp. 2271-2280
8. D. F. M. Pots Mechanistic Models for the prediction of CO₂ Corrosion Rates under multiphase flow condition, in Corrosion. 1995. p. 118-125.
9. S. Nesic, et al., An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solution CORROSION, 1996. 52: Pp. 280-294.
10. D. Pines, et al., How Acidic Is Carbonic Acid? The Journal of Physical Chemistry B, 2016. 120(9): Pp.

2440-2451.

11. B. J. Usman, et al., Inhibition of API 5L X60 steel corrosion in CO₂-saturated 3.5% NaCl solution by tannic acid and synergistic effect of KI additive. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. 237: Pp. 146-156.
12. E. S. Dalayan, Modeling CO₂ Corrosion of Carbon Steel in pipe flow. *Corrosion*, 1995. 95: Pp. 118-125.
13. R. Zvauya, et al., Electrochemical reduction of carbon dioxide and the effect of the enzyme carbonic anhydrase 11 on iron corrosion. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1994. 61(4): Pp. 319-324.
14. G. Koch, Cost of corrosion in *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*. 2017, Woodhead Publishing: Boston. Pp. 3-30.
15. I. B. Obot, et al., Benzimidazole: Small planar molecule with diverse anti-corrosion potentials. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. 246: Pp. 66-90.
16. A. H. Mustafa, et al., Inhibition of CO₂ Corrosion of X52 Steel by Imidazoline-Based Inhibitor in High Pressure CO₂-Water Environment. *Journal of Materials Engineering and Performance* 2013. 22(6): Pp. 1748-1758.
17. M. B. Kermani, et al., Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium. *CORROSION*, 2003. 59(8): Pp. 659-683.
18. S. Nešić, key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines- review. *Corrosion Science*, 2007. 49(12): Pp. 4308-4338.
19. A. Dugstad, Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of carbon steel, in *Corrosion*. 1998. p. Paper NO.31.
20. E. Gulbrandsen, et al., effect of precorrosion on the performance of inhibitor for CO₂ corrosion of mild steel, in *Corrosion*. 1998. p. Paper NO.13.
21. S. Sim, et al., A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical CO₂ via steel pipelines for CCS purposes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014. 29(0): Pp. 185-199.
22. F. Farelas, et al., Iron carbide and its influence on the formation of protective iron carbonate in CO₂ Corrosion of mild steel, in *Corrosion*. 2013. p. paper No.2291.
23. F. d. Moraes, et al., Characterization of CO₂ Corrosion Product Scales Related to environment Condition, in *Corrosion*. 2000. p. 27.
24. Q. Ma, et al., 1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and computational chemistry studies. *Corrosion Science*, 2017. 129: Pp. 91-101.
25. M. C. Ismail, et al., Antagonistic effect and performance of CO₂ corrosion inhibitors: Water chemistry and ionic response. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. 293: Pp. 111504.
26. Z. Moradi, et al., An investigation on the inhibitory action of benzazole derivatives as a consequence of sulfur atom induction. *Applied Surface Science*, 2014. 317(0): Pp. 657-665.
27. J. Aljourani, et al., Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. *Corrosion Science* 2009. 51 Pp. 1836-1843.
28. Lin Wang, et al., Corrosion inhibition of zinc in phosphoric acid solution by 2-mercaptobenzimidazole. *Corrosion Science*, 2003. 45: Pp. 677-683.

29. M. Mahdavian, et al., Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta*, 2010 55: Pp. 1720-1725.
30. H. Jafari, et al., Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1M HCl solution using benzothiazole derivatives. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014.
31. M. Scendo, et al., Inhibiting properties of benzimidazole films for Cu(II)/Cu(I) reduction in chloride media studied by RDE and EQCN techniques. *Corrosion Science*, 2007. 49(8): Pp. 3381-3407.
32. I. Danaee, et al., Quantum chemical and experimental investigations on inhibitory behavior of amino-imino tautomeric equilibrium of 2-aminobenzothiazole on steel corrosion in H₂SO₄ solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. 26: Pp. 81-94.
33. A. Singh, et al., Electrochemical, surface and quantum chemical studies of novel imidazole derivatives as corrosion inhibitors for J55 steel in sweet corrosive environment. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. 712: Pp. 121-133.
34. M. P. Desimone, et al., Amphiphilic amido-amine as an effective corrosion inhibitor for mild steel exposed to CO₂ saturated solution: Polarization, EIS and PM-IRRAS studies. *Electrochimica Acta*, 2011. 56(8): Pp. 2990-2998.
35. S. Ramachandran, 19 - Corrosion inhibitors—advancements in testing A2 - El-Sherik, A.M, in *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*. 2017, Woodhead Publishing: Boston. Pp. 455-469.
36. B. N. Popov, Chapter 5 - Basics of Corrosion Measurements, in *Corrosion Engineering*. 2015, Elsevier: Amsterdam. Pp. 181-237.
37. G. Ebrahimi, et al., Investigation on corrosion protection mechanism of polyaniline nanoparticles doped with phosphoric acid by scanning Kelvin probe and other electrochemical methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017. 70: Pp. 427-436.
38. G. Ebrahimi, et al., An investigation on the effect of H₃PO₄ and HCl-doped polyaniline nanoparticles on corrosion protection of carbon steel by means of scanning kelvin probe. *Progress in Organic Coatings*, 2017. 105: Pp. 1-8.
39. M. E. Olvera-Martínez, et al., CO₂ corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2015. 35: Pp. 19-28.
40. ASTM-G31-12a, Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. 2012, ASTM International.
41. NACE-SP0775, Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. 2013, NACE INTERNATIONAL.
42. S. Al-Hassan, et al., Effect of Microstructure on Corrosion of Steels in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide. *CORROSION*, 1998. 54(6): Pp. 480-491.
43. T. Berntsen, et al., Effect of FeCO₃ Supersaturation and Carbide Exposure on the CO₂ Corrosion Rate of Carbon Steel. *CORROSION*, 2013. 69(6): Pp. 601-613.
44. K. S. N. Kamarudin, et al., CO₂ removal using amine-functionalized kenaf in pressure swing adsorption system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018. 6(1): Pp. 549-559.

45. S. Kim, et al., CO₂ absorption mechanism in amine solvents and enhancement of CO₂ capture capability in blended amine solvent. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016. 45: Pp. 181-188.
46. C. Zhang, et al., Synergiſtic inhibition effect of imidazoline derivative and l-cysteine on carbon steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution. *Corrosion Science*, 2016. 112: Pp. 160-169.
47. G. Zhang, et al., Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO₂-containing aqueous solution. *Materials Chemistry and Physics*, 2007. 105(2): Pp. 331-340.
48. C. B P, et al., Environmentally benign green inhibitor to attenuate acid corrosion of 6061Aluminum-15%(v) SiC(P) composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018. 58: Pp. 357-368.
49. P. W. Atkins, Physisorption and chemisorption, in *Physical Chemistry*. 1990, Oxford University Press.
50. H.-h. Zhang, et al., Inhibition of the corrosion of X70 and Q235 steel in CO₂-saturated brine by imidazoline-based inhibitor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017. 791: Pp. 83-94.
51. R. Solmaz, et al., Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochimica Acta*, 2008. 53(20): Pp. 5941-5952.
52. H. Jafari, et al., Combined Computational and Experimental Study on the Adsorption and Inhibition Effects of N₂O₂ Schiff Base on the Corrosion of API 5L Grade B Steel in 1 mol/L HCl. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014. 30(3): Pp. 239-252.
53. V.Salarhoseini, et al., The Effect of concentration and Temperature on the Behavior of Vopper Corrosion Inhibition by 2-mercaptobenzothiazole. *Corrosion science and engineering*, Persian language, 2018. 28(18): Pp. 39-50.
54. W. Melitz, et al., Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 2011. 66(1): Pp. 1-27.
55. J. R. Xavier, et al., Investigation of the Surface Potential on Iron Nanoparticles During the Corrosion by Atomic Force Microscopy (AFM) and Kelvin Probe Force Microscopy (KFM). *International journal of electrochemical science*, 2013. 9: Pp. 2090-2100.
56. P. Marcus, *Analytical Methods In Corrosion Science and Engineering*. Vol. 1. 2005, New York, United States: Taylor & Francis Inc
57. C. Senöz, et al., SECM and SKPFM Studies of the Local Corrosion Mechanism of Al Alloys – A Pathway to an Integrated SKP-SECM System. *Electroanalysis*, 2012. 24(2): Pp. 239-245.
58. A. Q. Fu, et al., Characterization of corrosion of X65 pipeline steel under disbonded coating by scanning Kelvin probe. *Corrosion Science*, 2009. 51(4): Pp. 914-920.

