

مطالعه الکتروشیمیائی کندکننده‌های فرار (Inhibitevsr. Volatils)

نوشته :

دکتر جعفری

استادیار دانشکده فنی

کندکننده‌های فرار مواد معدنی یا آلی هستند که بصورت مایع یا جامد یا محلول در ظرفهای دربسته و بدون منفذ برای جلوگیری از خوردگی شدید مصرف میشوند. این مواد هنگام بخارشدن روی فلز یا قطعه مورد نظر قرار میگیرد و مانع از خوردگی شدید آن میگردد مزیت این مواد این است که میتواند از فاصله زیاد سبب حفاظت فلز گردد.

اغلب این کندکننده‌ها را آمین‌ها تشکیل میدهند که بصورت نیتريت یا کربامات مصرف می‌شوند (مثلا نیتريت دی‌ایزوپیل آمین، دی‌سیکلو هگزیل آمین و کربامات سیکلوهگزیل آمین).

کندکننده‌های یادشده که بنام کندکننده‌های فاز بخار نیز خوانده میشوند برای اولین بار در سال ۱۹۴۰ در انگلستان بمنظور جلوگیری از خوردگی شدید در سوارد زیر بکار برده شده‌اند.

الف - برای حفاظت قطعات تیکه بسته بندی میشوند (آغشته کردن کاسه‌های بسته بندی با V. P. I).

ب - برای جلوگیری از خوردگی سولفو هیدروژن یا اشیدها (در محیط مرطوب) در پالایشگاهها.

ج - حفاظت قطعات پدکی هواپیما یا اتومبیل و یا سلاحهای جنگی (چه در هنگام حمل و نقل و چه در هنگام انبار کردن آنها).

در مورد اخیر کندکننده‌ها بصورت زیر مصرف میگردند:

۱ - کندکننده‌های جامد در پاکت‌های کوچکی ریخته شده و در داخل جعبه‌های بسته بندی

قرار میگیرد.

۲ - روی قطعات پاشیده می‌شود.

۳- وسائل بسته‌بندی با محلول این کندکننده‌ها که در الکل یا در استن و بنزن و غیره حل شده‌اند آغشته می‌گردد .

شرایط کاربرد :

کندکننده‌های عادی را معمولاً به محلولها یا محیط‌های خورنده اضافه میکنند بعبارت دیگر کندکننده معمولی مستقیماً با سطح فلز در تماس است در صورتیکه با این روش نمی‌توان مثلاً یک قطعه آهن را که در هوا زنگ می‌زد جفظ کرد ولی اگر چنین قطعه‌ای را در ظرفی که محتوی کندکننده فراری است قرار دهیم سهولت از زنگ زدگی حفظ خواهد شد .

یادآوری می‌کنیم که فشار بخار کندکننده‌ها نباید زیاد باشد زیرا ظرفی که قطعات در آن قرار می‌گیرند کاملاً آب‌بندی شده نیست و معمولاً منافذی در آن وجود دارد در نتیجه کندکننده بسرعت از بین خواهد رفت . مثلاً نیتریل آمین و سیکلوهاگزیل آمین که جزء کندکننده‌های بسیار خوب بشمار می‌آیند عملاً بعلت داشتن فشار بخار زیاد مصرف نمی‌شوند .

در مورد قطعاتیکه با کاغذهای V. P. I بسته‌بندی می‌شوند نیز میتوان گفت که فضای بین کاغذ و قطعه بسرعت از بخار کندکننده اشباع شده و سطح فلز را میپوشاند و مانع از فساد آن می‌گردد . یادآوری می‌کنیم که مقدار کمی از این مواد برای حفاظت قطعه کافی خواهد بود . مثلاً 35g نیتريت سیکلوهاگزیل آمین بازای مترمکعب ویا ۱۰g آن بازای مترمربع بخوبی مانع از زنگ‌زدن آهن خواهد شد .

روش مطالعه :

اصولاً برای مطالعه کندکننده‌های فرار دوروش زیر بکار رفته است :

۱- روش وزنی

۲- روش الکتروشیمیائی

موضوع بحث ما طریقه‌ا خیر میباشد زیرا این روش جدیدتر و درعین حال سریع‌تر میباشد و میتوان بکمک آن نحوه تأثیر و طرز عمل کندکننده فرار را دقیق‌تر مطالعه کرد .

طرز تأثیر کندکننده‌های فرار - برای توجیه مکانیسم حفاظت کندکننده‌های فرار دو فاز اساسی زیر در نظر گرفته شده است .

الف - انتقال کندکننده از فاز اصلی (جامد یا مایع یا محلول) به فاز بخار که خود نیز سه طریق امکان‌پذیر است .

۱- تبخیر بشکل مولکولی

۲- هیدرولیز با تفکیک کندکننده در بخار آب اتمسفر

۳- دیسوسیاسیون یا تفکیک حرارتی

ب- حفاظت سطح فلز - میدانیم که همواره سطح فلز از یک قشر بسیار نازک رطوبت پوشیده میشود (حتی در آتمسفری که فشار بخار آب کم باشد) و کند کننده یا محصولات حاصل از تفکیک آن در این قشر حل شده و یکی از صورت‌های زیر فلز را حفظ میکند .

۱- بین فلز و الکترولیت سدی ایجاد کرده که مانع از رسیدن یون‌های خورنده بسطح فلز میگردد .

۲- محیط را قلیائی میکند یعنی pH آنرا بحدی میرساند که اثر خورنده محیط بسیار کم شود .

۳- نحوه انجام واکنش‌های اولیه آندی یا کاتدی را تغییر میدهد .

لازم به تذکر است که برای بررسی اثر کند کننده‌های فرار از طریق وزنی و یا قرار دادن قطرات الکترولیت در سطح فلز نیز استفاده شده است ولی روش اخیر از نقطه نظر الکتروشیمیائی معایبی بشرح زیر دارا می‌باشد :

الف - محلول بهم زده نمیشود و نمیتوان از ایجاد پلاریزاسیون غلظتی در هنگام رسم منحنی‌ها اجتناب کرد .

ب - نمونه باید الزاماً بطور افقی قرار داده شود و بنابراین محصولات حاصل از خوردگی در سطح فلز باقی میماند .

بنابراین بهتر است در شرایطی کار کنیم که حجم الکترولیت زیاد باشد ولی اگر در چنین شرایطی کار کنیم مثل اینستکه تجربه را در فاز مایع انجام داده ایم پس برای اینکه در شرایط طبیعی و نزدیکه به واقعیت تجربه را انجام دهیم بهتر است که ابتدا نمونه را تحت تأثیر کند کننده فرار دهیم و آنگاه از طریق الکتروشیمیائی بمطالعه آن پردازیم .

پس از این گروه Talbot و همکارانش این روش را انتخاب کردند زیرا معتقد بودند که با انتخاب این روش در شرایطی نزدیک بواقعیت کار خواهند کرد .

Talbot تصور میکرد که اگر کند کننده بتواند سطح فلز را کاملاً بپوشاند پتانسیل خوردگی و منحنی‌های مربوط بان در مواقع آزمایش نسبت به نمونه‌ایکه در معرض کند کننده قرار نکرده است تغییر خواهد کرد و تغییر شکل منحنی‌ها سبب کیفیت و کمی برای تأثیر کند کننده بشمار خواهد آمد .

بعلاوه Talbot معتقد بود که عامل اصلی مدت زمانست که نمونه در معرض کند کننده قرار میگردد و اگر بتوانیم رابطه این زمان و تأثیر کند کننده را پیدا کنیم اطلاعات پرازشی در این مورد خواهیم داشت . براساس این تصورات و اعتقادات Talbot آهن آرسکو و کربامات سیکلو هکزیل آمین را بعنوان نمونه انتخاب نمود تا نحوه تأثیر کند کننده‌های فرار را روی آهن بررسی نماید و نتیجه کلی طرز تأثیر آنها را پیدا نماید .

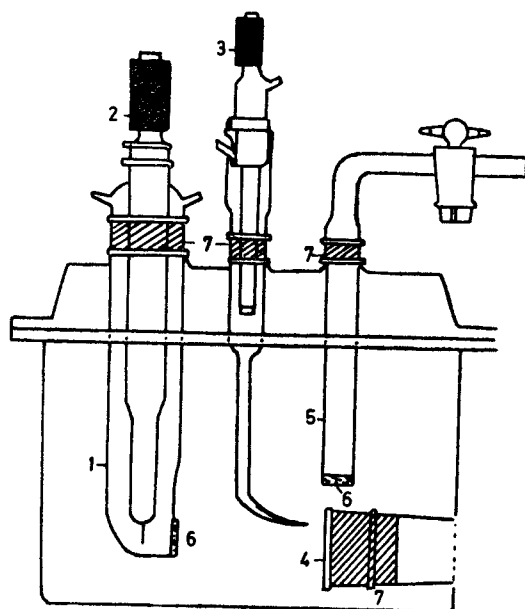
شرایط تجربی و طرز عمل - در این قسمت مختصراً طرز تهیه نمونه‌ها و سایر شرایط تجربی را ذکر میکنیم .

۱- تهیه نمونه‌ها - نمونه‌ها از آهن آرمکومی باشد که در خلاء (10^{-5} torr) بمدت ۲۴ ساعت بازپخت میشود این نمونه‌ها بشکل مربع‌های 1×1 cm میباشد. برای اینکه لبه‌ها و کناره‌های نمونه روی نتیجه آزمایش اثری نداشته باشد آنها را بارزین Rodaster میپوشانند. آنگاه نمونه‌ها را با کاغذهای سمباده 2'1'0'000 صیقل میدهیم.

پس از این مراحل نمونه را در آب مقطر قرارداده و بکمک امواج ماوراء صوت (فراصوت) Ultrason تمیز میکنند.

۲- کند کننده گی اولیه نمونه - برای این منظور هر یک از نمونه‌ها را قبلاً بمدت معین در ظرفی که حجم آن 200 cm^3 است و محتوی محلولی از کربامات سیکلو هگزیل آمین با غلظت 50 gr/Lit میباشد قرار میدهند محلول کربامات بخار شده و بسرعت تمام فضای ظرف را اشباع نموده و سطح نمونه‌ها را میپوشاند.

۳- آزمایش - پس از مراحل یاد شده نمونه را بلافاصله در سلول آزمایش (مطابق شکل ۱) که



شکل ۱- سلول آزمایش

- | | |
|--------------------|-------------------|
| ۱- ظرف Isolé | ۲- الکترود پلاتین |
| ۳- الکترود سولفات | ۴- نمونه |
| ۵- ورود گاز بی اثر | ۶- صافی شیشه‌ای |
| ۷- روداژ | |

محتوی محلول سولفات سدیم 0.1 Mol/Lit است و بان مقدار کمی از کند کننده مورد نظر اضافه شده است قرار میدهند (بعنوان محیط خورنده). و تغییرات پتانسیل نمونه را نسبت بالکترود سولفات مرکور و اندازه گیری مثبت مینماید (علت اینکه از الکترود کالومل استفاده نشده اینستکه از ورود Cl^- اجتناب شود.) و آنگاه

برسم منحنی های پلاریزاسیون نمونه میپردازند .

منحنی های پلاریزاسیون - همانطور که در بالا اشاره کردیم محلول خورنده سولفات سدیم نرمال (N) میباشد که بان مقداری کند کننده اضافه شده است . نمونه های مورد آزمایش نیز نمونه هائیسیت که قبلا بین صنر تا . . ۱ ساعت در معرض بخار کند کننده قرار گرفته است . پس از هر آزمایش منحنی های آندی مربوط را رسم میکنند . نتایج بدست آمده در شکل ۲ و جدول زیر نشان داده شده است .

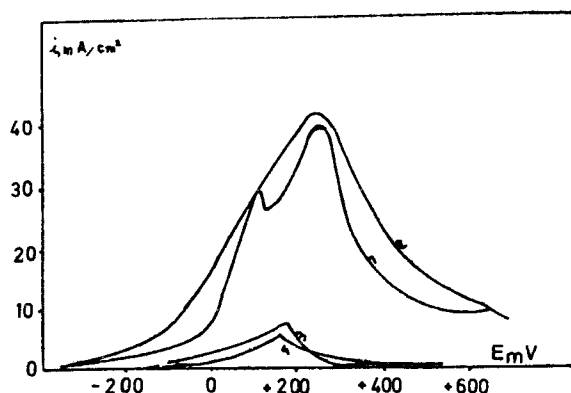
غلظت کند کننده در محلول	زمان نگهداری قبلی در بخار کند کننده	E آغازی mV	i diss . mV	i max mA	E در رأس پیک mV
0	0	-200	-350	> 75	
	10 h	-180	-350	> 75	
3 g/l	0	-160	-275	75	+050
	19 h	-50	-250	48	+400
	90 h	-120	-200	33	+250
4 g/l	0	-160	-260	40	+300
	16 h	-45	-305	18	+210
	48 h	-20	-220	5,1	+200
	60 h	-10	-170	0,6	+150
8 g/l	0	-160	-220	4,6	+200
	20 h	-110	-190	2,5	+200
	96 h	+20	-150	0,24	+250

بطوریکه ملاحظه میشود این منحنی ها دارای پیکهایی هستند که معرف استعداد نمونه ها در مقابل پاسیواسیون میباشد و مشاهده میشود که هرچه زمان نگهداری نمونه در بخار کند کننده افزایش یابد پاسیواسیون تشدید میگردد بعبارت دیگر دامنه پیکها معرف تأثیر کند کننده میباشد .

نکته ای که تذکر آن لازم بنظر میرسد اینست که بخار کرمات وقتی روی نمونه ، اثر میکند و باعث کاهش خوردگی آن در محلول سولفات میگردد که بمحلول سولفات مقداری کند کننده اضافه شود .

دلیل این مطلب اینست که کند کننده در سطح نمونه جذب میشود و ایجاد قشر پایدارتری میکند که در مقابل یونهای خورنده SO_4^{2-} مقاومت مینماید در صورتیکه اگر در محلول سولفات کند کننده اضافه نشود

پایداری قشر جذب شده بسیار کم خواهد بود و در نتیجه در مقابل خوردگی محیط چندان مقاومتی نخواهد داشت .



شکل ۲ - منحنی پلاریزاسیون آندی آهن در محلول 0,5M/Lit سولفات سدیم + 4gr/Lit کربامات سیکلوهگزیل آمین

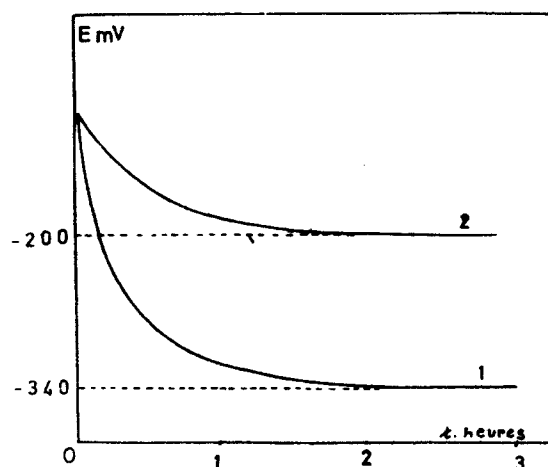
- ۱- منحنی بدون تأثیر قبلی کند کننده
- ۲- منحنی پس از اینکه نمونه را بمدت ۶ ساعت در معرض بخار کند کننده قرار داده ایم .
- ۳- منحنی پس از اینکه نمونه را بمدت ۸ ساعت در معرض بخار کند کننده قرار داده ایم .
- ۴- منحنی پس از اینکه نمونه را بمدت ۱۰ ساعت در معرض بخار کند کننده قرار داده ایم .

برای اثبات این نظریه دو نمونه را که قبلاً ۱۴ ساعت در معرض بخارهای سیکلوهگزیل آمین قرار گرفته اند انتخاب و یکی از آن دو را در محلول سولفات سدیم نرمال و دیگری را در محلول سولفات سدیم نرمال و کربامات سیکلوهگزیل آمین قرار میدهیم و پتانسیل خوردگی آنها را اندازه میگیریم (شکل ۳) .

بطوریکه مشاهده میشود پتانسیل آغازی هر دو نمونه یکسان میباشد ولی مقدار نهائی این پتانسیل در محلولیکه بدون کند کننده است به -240mV و در محلول دیگر به -200mV میرسد بنابراین وجود مقدار کمی از کند کننده در محیط خوردنده الزامی است بعلاوه از این تجربه میتوان تأثیر قابل توجه کند کننده را مشخص نمود (جدول ۱) بدین معنی که اگر مثلاً غلظت کربامات ۴ gr/Lit باشد و نمونه را ۸ ساعت در معرض بخار کند کننده قرار بدهیم و بخوایم همان شدت پیک را داشته باشیم باید غلظت کند کننده را در محلول خوردنده دو برابر انتخاب کنیم .

از نظر مقایسه فاز بخار و محلول کند کننده نیز آزمایشاتی بشرح زیر انجام شده است .

تعدادی از نمونه های تهیه شده را بمدت معین در محلول کربامات سیکلوهگزیل آمین در الکل قرار داده و سپس نمونه ها را از محلول خارج و منحنی آندی آنها را رسم میکنیم . مشاهده میشود که منحنی



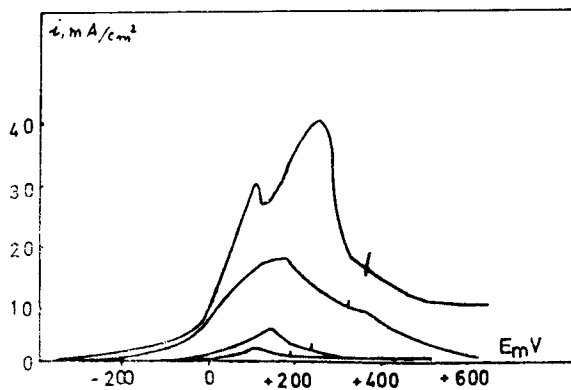
شکل ۳ - تغییر پتانسل خوردگی آهن پس از کندگی قبلی

منحنی ۱ - الکترولیت : محلول 5,0 M/Lit سولفات سدیم

منحنی ۲ - الکترولیت : محلول 5,0 M/Lit سولفات سدیم

و 4 gr/Lit کربامات سیکلوهگزیل آمین

پلاریزاسیون آندی این نمونه‌ها با نمونه‌هاییکه قبلا در معرض کند کننده قرار نگرفته یکسان است (شکل ۴) بنابراین اگر نمونه‌ای در محلول کند کننده قرار گیرد ، در مقابل خوردگی مقاومت نخواهد کرد .



شکل ۴ - منحنی آندی آهن در محلول 5,0 M/Lit سولفات سدیم

و 4 gr/Lit کربامات سیکلوهگزیل آمین

منحنی ۱ - بدون تأثیر قبلی کند کننده

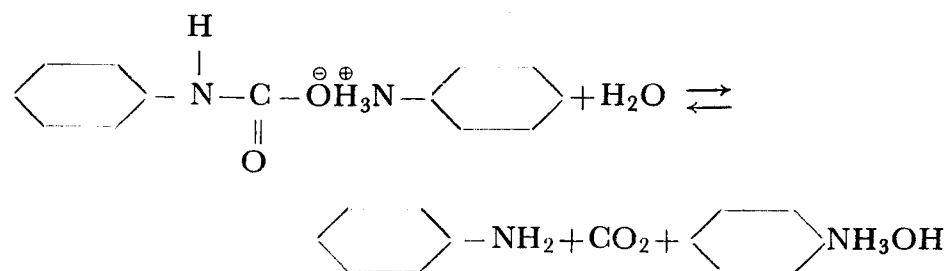
منحنی ۲ - پس از اینکه نمونه را ۸ ساعت در محلول کربامات سیکلوهگزیل آمین والکل قرار داده ایم

منحنی ۳ - پس از اینکه نمونه را ۸ ساعت در محلول سیکلوهگزیل آمین قرار داده ایم

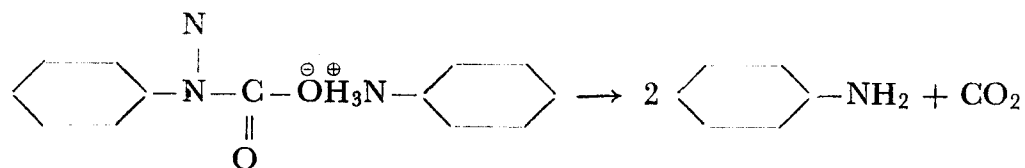
منحنی ۴ - پس از اینکه نمونه را ۸ ساعت در بخار کربامات قرار داده ایم

توجیه اثر کند کننده - برای توجیه مکانیسم اثر کند کننده نظریاتی ایراد شده است از جمله Talbot و Fiaud معتقدند که کربامات سیکلوهگزیل بتنهائی در عمل شرکت نمیکند بلکه محصولات دیسوسیاسیون آن نیز در عمل وارد می شود (مثلا سیکلوهگزیل آمین) تجربه نیز این مطلب را تأیید میکند زیرا اگر نمونه ای را در محلول سیکلوهگزیل آمین و نمونه دیگری را در معرض بخار کربامات این آمین قرار دهیم ملاحظه می کنیم که مقاومت این دو در مقابل خوردگی یکسانست (شکل ۴) همانطور که در این شکل ملاحظه میشود اختلاف بین دو سنجی (۳ و ۴) بسیار کم میباشد این اختلاف مربوط بطرز عمل کند کننده در قشر نازک الکترولیت و حجم زیاد آب میباشد همچنین نوع جذب این کند کننده ها از نظر ماهیت (فیزیکی - شیمیائی) با هم اختلاف دارد بعلاوه نفوذ کند کننده ها در الکترولیت یکسان نیست بعبارت دیگر کند کننده ها در قشر نازک الکترولیت بسرعت تجدید میشود .

دیسوسیاسیون کربامات سیکلوهگزیل آمین نیز در فاز بخار و محلول بکمک اسپکتروسکوپی با اشعه مادون قرمز و کروماتوگرافی و اثر بررسی شده و نشان داده اند که کربامات در فاز محلول بشکل زیر تفکیک می شود :



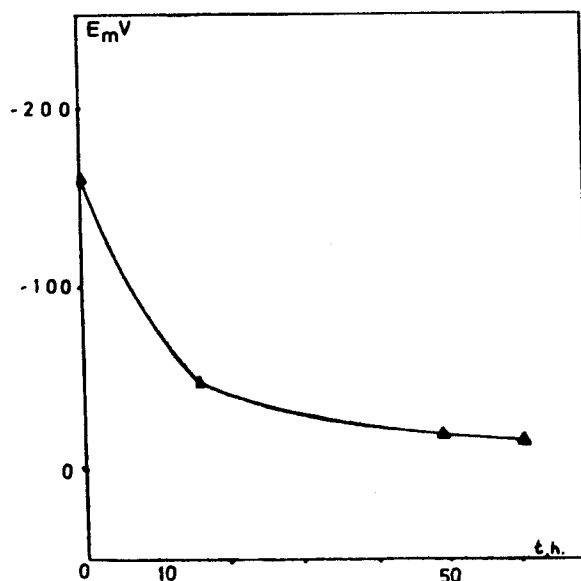
و در فاز بخار دو پیک کاملاً مشخص (در بین پیکهای حاصل از کروماتوگرافی آن) که مربوط بوجود CO₂ و سیکلوهگزیل آمین میباشد مشاهده شده است بنابراین واکنش دیسوسیاسیون آن در فاز بخار بصورت زیر می باشد :



بنابراین کربامات سیکلوهگزیل آمین در اثر هیدرولیز یا حرارت تفکیک شده و سیکلوهگزیل آمین آزاد میکند که میتواند بعنوان کند کننده ای فعال بر روی فلز اثر نماید .

در خاتمه یادآوری میکنیم که جذب کربامات بسیار آهسته میباشد بطوریکه اگر . . . ساعت نمونه را در معرض بخار کند کننده قرار دهیم باز هم پس از این مدت کاهش در شدت پاسیواسیون مشاهده میگردد .

تذکره - اندازه گیری پتانسیل نمونه در لحظه ای که در محلول فروبرده میشود نشان میدهد که این پتانسیل مستقل از غلظت کند کننده در محلول خورنده میباشد (160 mV) فقط بزمانیکه نمونه در معرض بخارهای کربامات قرار میگیرد بستگی دارد (شکل ۵) بعبارت دیگر جذب کند کننده در سطح فلز شیمیائی است .



شکل ۵ - تغییرات پتانسیل آغازی آهن بر حسب زمان نگهداری قبلی نمونه در معرض بخار کند کننده در محلول 4 gr/Lit کربامات سیکلو هگزیل آمین و $5,0\text{ M/Lit}$ سولفات سدیم

نتیجه - کند کننده گی قبلی سبب حفاظت فلز در محلولهای خورنده میشود .

شدت پیک پسیواسیون منحنی پلاریزاسیون آندی معیار خوبی برای سنجش شدت تأثیر کند کننده فرار میباشد . تأثیر ماگزیم کند کننده در ظرف چند روز کامل میشود و همین مسئله نشان میدهد که بین کند کننده و فلز واکنش شیمیائی صورت می گیرد .

بنظر میرسد که تنها کربامات سیکلو هگزیل آمین موجب حفاظت نمیشود بلکه محصولات دیسوسیاسیون

آن نیز سهمی در حفاظت فلز دارد .

منابع

- 1 - A° B° COX et E, C Kuster, Corr, Prev and Control, 1956 .
- 2 - I. D. G Berwick et B. H Levelton, Eng , journal, 1954 .
- 3 - H. B. Baker, Ind. Engeng. Chem, 1955, 46, 2592 .
- 4 - E. G. Stroud et N. H. I. Vernon, J. appl. Chem, 1954, 2, 166 .
- 5 - I. L. Rosenfeld, V. P. Persiantseva, M. N. Polteva et P. B. Terentyev, 1 er Symposium Européensur Les inhibiteurs de corrosion (Ferrare) 1960, P. 329.
- 6 - I. L. Rosenfeld, V. P. Persiantseva et P. B. Terentiev, corrosion , 1965, 2° 222 .
- 7 - C. Rhodns, corr, prev. and Control, 1957, 4, 37 .
- 8 - J. G. N. Thomas et T. J. Nurse; Brit. Corr. J, 1967, 2, 13 .
- 9 - Talbot et Fiaud Bull, S, Chimi, 1968 No. 2, p, 528 .
- 10 - Metallurgie Générale, BÉNARD, MICHEL, et 1969 .